

**ASİTLE AKTİFLENMİŞ ve AĞIR METAL
KATYONLARIYLA DEĞİŞTİRİLMİŞ ŞABAZİT
ZEOLİTİNİN ADSORPSİYON,
TERMAL ve YAPISAL ÖZELLİKLERİ**

Mehmet ÖZER

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Haziran-2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje 1404F203**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mehmet Özer' in “Asitle Aktiflenmiş ve Ağır Metal Katyonlarıyla Değiştirilmiş Şabazit Zeolitinin Adsorpsiyon, Termal ve Yapısal Özellikleri” başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim, Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<u>Adı-Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Meryem SAKIZCI	
Üye	: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Tefik ÜNALDI	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi
ASİTLE AKTİFLENMİŞ ve AĞIR METAL KATYONLARIYLA
DEĞİŞTİRİLMİŞ ŞABAZİT ZEOLİTİNİN ADSORPSİYON, TERMAL ve
YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Mehmet ÖZER
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Meryem SAKIZCI
2015, 78 sayfa

Bu çalışmada, Ankara-Bala yöresinden elde edilen doğal şabazit minerali ile 1 M ağır metal nitrat çözeltileri ile işleme tabi tutulmuş modifiye formlarının (DSAB, CuSAB, FeSAB ve AgSAB) ve 0.1, 0.5, 1, 2 ve 3 M HCl asit çözeltileri ile aktiflenmiş formlarının (01HSAB, 05HSAB, 1HSAB, 2HSAB ve 3HSAB) yapısal, ısıl ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Zeolit numuneleri x-ışını floresans spektroskopisi (XRF), x-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılım spektrometresi ilaveli taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDS), termogravimetrik/diferansiyel termal analiz (TGA/DTA) ve N₂ adsorpsiyonu yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Kantitatif XRD analizi sonucunda, doğal şabazit numunesinin ana mineral olarak şabazit ve buna ek olarak klinoptilolit ve erionit içerdiği belirlenmiştir. Şabazit numunelerinin 0 °C ve 25 °C'deki CH₄ (metan) adsorpsiyonu izotermeleri 100 kPa basınçlara kadar volumetrik cihaz kullanılarak elde edilmiştir. Şabazit zeolitlerinin CH₄' e karşı olan ilgisinin ve adsorpsiyon kapasitesinin esas olarak değişebilir katyonların türüne bağlı olduğu ve 100 kPa basınçlara kadar 25 °C'deki adsorplama kapasitelerinin AgSAB > DSAB > CuSAB > 01HSAB > FeSAB > 05HSAB > 1HSAB > 2HSAB > 3HSAB sırasında azaldığı belirlenmiştir. 0 °C ve 100 kPa basınçlara kadar olan metan adsorpsiyonu ise AgSAB > CuSAB > DSAB > 01HSAB > 05HSAB > FeSAB > 1HSAB > 2HSAB > 3HSAB sırasında azalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metan, XRD, SEM/EDS, TGA-DTA, N₂ Adsorpsiyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis
STRUCTURAL and THERMAL CHARACTERIZATION of
ACID ACTIVATED and Ag-, Cu-, and Fe-
EXCHANGED CHABAZITE ZEOLITE

Mehmet ÖZER
Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Meryem SAKIZCI
2015, 78 pages

In this study, the structural, thermal and adsorption properties of natural zeolite from Ankara-Bala region and those of forms treated with exchanged with 1 M heavy metal nitrate solutions (DSAB, CuSAB, FeSAB and AgSAB) and 0.1, 0.5, 1, 2, 3 M HCl solutions (01HSAB, 05HSAB, 1HSAB, 2HSAB and 3HSAB) was investigated. Zeolite samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy dispersion spectroscopy (SEM/EDS), thermogravimetric/differential thermal analysis (TGA/DTA) and nitrogen adsorption methods. Quantitative XRD analysis showed that the major component of the natural zeolite were chabazite and together with minor amounts of clinoptilolite and erionite. Adsorption isotherms of CH₄ (methane) by zeolite samples were obtained using volumetric apparatus at 0 °C and 25 °C up to 100 kPa. It was found out that the adsorption capacity and the affinity of CH₄ with chabazite zeolites depended mainly on the type of exchanged cations and decreased as AgSAB > DSAB > CuSAB > 01HSAB > FeSAB > 05HSAB > 1HSAB > 2HSAB > 3HSAB for 25 °C up to 100 kPa. The uptake of methane decreased as AgSAB > CuSAB > DSAB > 01HSAB > 05HSAB > FeSAB > 1HSAB > 2HSAB > 3HSAB for 0 °C up to 100 kPa.

Keywords: Methane, XRD, SEM / EDS, TGA-DTA, N₂ adsorption

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca her türlü teknik ve teorik bilgi desteği sağlayan, akademik çalışmalar konusunda deneyim kazanmama vesile olan ve deneysel çalışma disiplini bana aşılayan saygıdeğer Danışmanım Doç. Dr. Meryem SAKIZCI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Hayat yolunda olduğu gibi, tez sürecimde de maddi ve manevi desteğini daima hissettiğim Eşim Fazilet ÖZER' e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER.....	vi
ÇİZELGELER.....	ix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar.....	3
2. ZEOLİTLER	6
2.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri.....	6
2.2. Doğal Zeolitlerin Sınıflandırılması ve Karakterizasyonu.....	7
2.3. Doğal Zeolitlerin Modifikasyonları.....	11
2.3.1. İnorganik Tuz Çözeltileri ile Modifikasyon.....	11
2.3.2. Asit ve Baz ile Modifikasyon.....	13
2.4. Doğal Zeolitin Hidrotermal İşlemi.....	14
2.5. Adsorpsiyon ve İyon Değişim Süreci.....	15
2.6. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon İzotermi.....	17
2.6.1. Adsorpsiyon.....	17
2.6.2. Freundlich İzotermi.....	18
2.6.3. Langmuir İzotermi.....	19
2.6.4. Brunauer - Emmett - Teller (BET) İzotermi.....	20
3. ŞABAZİT	21
4. METAN (CH₄)	27
5. NUMUNE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	31

5.1. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD).....	31
5.2. X-Işını Floresans Analizi (XRF).....	33
5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA-DTG).....	34
5.3.1. TGA Eğrilerini Etkileyen Temel Faktörler.....	35
5.3.2. Ölçüm Sürecine Dair Önemli Noktalar.....	36
5.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	37
5.5. SEM/EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu / Enerji Dağılım Spektrometresi) Analizi.....	38
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
6.1. Şabazitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	41
6.2. Doğal ve Modifiye Şabazit	
Numunelerinin Kimyasal Bileşimlerinin Bulunması.....	41
6.2.1. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin XRF Analiz Sonuçları.....	42
6.3. Numunelerin XRD Verilerinin İncelenmesi.....	43
6.3.1. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin XRD Desenleri.....	43
6.4. Doğal ve Modifiye Şabazit	
Numunelerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	44
6.4.1. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin	
TG/DTG ve DTA Analizlerinin Yorumlanması.....	45
6.5. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin SEM/EDS Analizi.....	49
6.6. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin BET	
Yöntemi İle Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri.....	56
6.6.1. Numunelerin BET Yüzey Alanlarının Bulunması.....	56
6.7. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin CH ₄ Adsorpsiyonu.....	57
6.7.1. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin	
CH ₄ Adsorpsiyonu Verilerinin Yorumlanması.....	59
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	69

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Üç boyutlu klinoptilolit zeolitindeki yapı birimlerinin bağlanışı (PBU ve SBU).....	6
Şekil 2.2. Doğal zeolitin x-ışını toz difraksiyonu (XRD).....	10
Şekil 2.3. Doğal ve modifiye zeolitlerdeki zeolit parçacıkları (Sırbistan V. Banja yataklarından elde edilen klinoptilolit Na ve Fe atomları) ve kimyasal modifikasyon işleminden sonra zeolit yüzeyinin SEM görüntüleri.....	12
Şekil 2.4. Doğal zeolit, Fe ve Na katyonlarıyla iyon-değiştirilmiş zeolitler için difrensiyel termogravimetrik yöntemiyle elde edilmiş kütle kaybı.....	16
Şekil 3.1. Şabazit minerali.....	22
Şekil 3.2. Şabazit minerali kafes yapısı.....	22
Şekil 3.3. Rombohedral kristal yapısı.....	23
Şekil 3.4. Şabazit minerali PBU.....	23
Şekil 3.5. Şabazit minerali kanal yapısı.....	23
Şekil 3.6. Şabazit kanal katyon bölgeleri.....	23
Şekil 3.7. R^{+2} , R^{+} ve Si bileşimi.....	24
Şekil 3.8. Na, Ca ve K bileşimi.....	24
Şekil 4.1. (a), (b) ve (c) Metan' ın kimyasal formülü.....	27
Şekil 4.2. (a) enerji kaynaklarının % lik payı, (b) doğalgazın bileşenleri.....	28
Şekil 4.3. Coward üçgeni.....	28
Şekil 5.1. Kırınım deseni.....	31
Şekil 5.2. X ışınlarının yansıması.....	32
Şekil 5.3. TGA eğrilerinin anlamı.....	35
Şekil 5.4. Isıtma hızı etkisi.....	35
Şekil 5.5. Ekzotermik / Endotermik olay.....	38
Şekil 5.6. Elektron kabukları.....	39
Şekil 5.7. Pe, Se, Auger elektronu, geri saçılma. (a) şematik, (b) hacimsel gösterim.....	39
Şekil 5.8. Elektron mikroskobu temel bileşenleri.....	40
Şekil 5.9. (a) kontrast farkı, (b) Se ve geri saçılım	

elektronlarından elde edilen görüntüler.....	40
Şekil 6.1. Bruker D8 Analitik X-ışını Sistemi.....	43
Şekil 6.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin XRD desenleri.....	44
Şekil 6.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Cihazı.....	45
Şekil 6.4. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin DTA verileri.....	46
Şekil 6.5. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin TGA verileri.....	46
Şekil 6.6. Doğal ve ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit numunelerinin DTA verileri.....	47
Şekil 6.7. Doğal ve ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit numunelerinin TGA verileri.....	47
Şekil 6.8. Doğal ve asitle aktiflenmiş şabazit numunelerinin DTA verileri	48
Şekil 6.9. Doğal ve asitle aktiflenmiş şabazit numunelerinin TGA verileri	49
Şekil 6.10. Doğal Bala şabazit numunesinin SEM görüntüsü.....	51
Şekil 6.11. CuSAB numunesinin SEM görüntüleri.....	52
Şekil 6.12. FeSAB numunesinin SEM görüntüleri.....	53
Şekil 6.13. AgSAB numunesinin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 6.14. 1HSAB numunesinin SEM görüntüleri.....	55
Şekil 6.15 Doğal ve modifiye şabazit zeolitlerinin azot adsorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 6.16. Autosorb 1C volumetrik adsorpsiyon cihazı.....	58
Şekil 6.17. Doğal ve ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit numunelerinin 0 °C'deki CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	59
Şekil 6.18. Doğal ve ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit numunelerinin 25 °C'deki CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	60
Şekil 6.19. Doğal ve asitle aktiflenmiş şabazit numunelerinin 0 °C'deki CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 6.20. Doğal ve asitle aktiflenmiş şabazit numunelerinin 25 °C'deki CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	61
Şekil 6.21. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin 0 °C'deki CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	62
Şekil 6.22. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin 25 °C'deki CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	62
Şekil 6.23. Ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit	

numunelerinin 0 ve 25 °C'deki CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	63
Şekil 6.24. Asitle aktiflenmiş şabazit	
numunelerinin 0 ve 25 °C'deki CH ₄ adsorpsiyon izotermi.....	63

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Doğal zeolitlerin 7 ana grubunun sınıflandırılması ve yapısal özellikleri.....	8
Çizelge 2.2. Farklı yataklardan elde edilen doğal zeolitlerin kimyasal bileşimi...	10
Çizelge 2.3. Hırvatistan ve Sırbistan’ dan elde edilen doğal ve modifiye zeolitlerin (klinoptilolit ve mordenit) spesifik yüzey alanı (SYA)...	13
Çizelge 2.4. Bazı doğal zeolitlerin yapısal kararlılığı.....	15
Çizelge 2.5. Farklı zeolit malzemelerin katyon değişim kapasiteleri.....	16
Çizelge 2.6. Farklı metal iyonlarının sorpsiyonunun Gibbs serbest enerjisi.....	18
Çizelge 2.7. Sorpsiyon denge dağılımını tanımlayan bazı izotermi.....	19
Çizelge 3.1. Şabazitin bazı özellikleri.....	21
Çizelge 4.1. Metan’ ın bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	29
Çizelge 6.1. Doğal ve modifiye şabazit zeolitlerinin oksitleri (%) cinsinden kimyasal analizi.....	42
Çizelge 6.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin TGA ve DTA verileri....	48
Çizelge 6.3. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin ortalama element bileşimi.....	50
Çizelge 6.4 Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin azot adsorpsiyon verileri.	57
Çizelge 6.5. Metan ve azot moleküllerinin fiziksel karakteristikleri.....	58
Çizelge 6.6. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin metan adsorplama kapasiteleri.....	60

1. GİRİŞ VE AMAÇ

1800’lü yıllardan itibaren literatüre kazandırılmış olan zeolitler, geniş uygulama alanına sahip olması ve sağladığı pek çok avantaj ile günümüzde kimya, sanayi ve endüstri başta olmak üzere pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanım alanlarının hızla artması zeolitler üzerine yapılan çalışmaların da süreç içerisinde artmasına yol açmıştır.

Zeolit kavramı literatüre Axel Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında kazandırılmıştır. Zeolit kelimesinin kökeni ise yunanca ζειν (*kaynamak*) ve λίθος (*taş*) kelimelerinin birleştirilmesi ile oluşturulmuş ve “kaynayan taş” anlamına karşılık gelmektedir [1]. Bu isimlendirmede, ısıtıldıkları zaman kristal yapılarında bulunan suyun, yapıdan uzaklaşırken köpürmesinden esinlenilmiştir. Günümüzde 50’ye yakın çeşidi bulunan zeolitlerin temel yapılarını SiO_4 ve AlO_4 iyonları oluşturur. Kimyasal olarak sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkali elementlerinin, kristalize olmuş sulu alüminoslikatlarının oluşturdukları sonsuz üç boyutlu kristal yapılardır [2,3]. Gözenekli katılar grubunda olan zeolitlerin üç boyutlu gözenek yapıları, üstün iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi özellikleri uygulama alanını genişletmektedir. Kimyasal yapılarının inorganik tuzlar veya organik yüzey aktif maddeler ile değiştirilebilir olması öne çıkan özellikleri arasında yer alırken; söz konusu değişim kabiliyetlerinden dolayı katyonik değiştiriciler başlığı altında ele alınırlar. Öte yandan yapılarında barındırdıkları silikonun, alüminyum ile yer değiştirmesinden dolayı yüzeylerinde negatif yük fazlalığı bulunur. Bunlara ek olarak doğal zeolitlerin, ucuz olmaları, toksik olmayan değişebilir katyonlarının (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2}) çevreye zararlı olmaması, düşük sıcaklıkta yüksek seçiciliğe sahip olmaları, çeşitli avantajları arasında yer almaktadır [4]. Zeolitlerin sahip oldukları pek çok avantajlar, ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması, moleküler elek uygulaması, radyoaktif yalıtım, gıdalarda toksin bağlayıcı, tarımda toprak düzenleyici gibi alanlarda kullanılmalarını mümkün kılmaktadır [5].

İklim sistemi; içsel ve insan etkileri, güneş hareketleri, sera gazları vb. nedenlerden dolayı etkilenmektedir. Atmosfere verilen gazların sera etkisi yaratması nedeniyle dünya yüzeyindeki sıcaklığın artmasına küresel ısınma denir

ve önemli bir çevresel sorundur. Güneşten gelen ışınlar atmosferi geçerek dünyanın yüzeyini ısıtır. Dünya bu ışınları tekrar atmosfere yansıtırken bazı ışınlar su buharı, karbondioksit ve metan gibi sera gazları tarafından tutulur [6]. Dolayısıyla bu ışınların atmosferden tümüyle geçip uzaya kaçmalarına engel olunarak atmosferde hapsedilmesine sera etkisi denir [7]. Bu durum yeryüzünün yeterince sıcak kalmasına neden olur. Ama son dönemlerde fosil yakıtların yakılması, ormansızlaşma, hızlı nüfus artışı ve toplumlardaki tüketim eğiliminin artması gibi nedenlerle karbondioksit, metan ve diazot monoksit gazlarının atmosferdeki yığılmasındaki artış, küresel ısınmanın nedeni olarak kabul edilmektedir. Metan gazı, karbondioksit gazından sonra atmosferde sera etkisi oluşturan en önemli gazdır. Bu gaz organik artıkların oksijensiz ortamda ayrışması (anaerobik ayrışma) sonucunda meydana gelmektedir. Metan emisyonlarına, doğal ve insan kaynaklı olmak üzere iki temel faktör neden olmaktadır. Doğal kaynaklı metan emisyonlarını beyaz karıncalar, sulak alanlar ve okyanuslar meydana getirirken, insan kaynaklı emisyonlar ulaşım ve fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklanmaktadır [6-8].

1980 yılından itibaren metan gazının depolanmasında kullanılacak olan uygun bir adsorbanın geliştirilmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Bu araştırmadaki amaç, taşıtlardaki kullanımı için doğal gazın depolanmasında rekabet edilebilir bir depolama sisteminin (doğal gazın adsorplanmasının) geliştirilebilmesidir. Adsorptive Natural Gas Storage ya da genellikle Adsorbed Natural Gas (ANG) olarak bilinen teknoloji, doğal gazın çok sayıda gözeneklere sahip olan uygun bir adsorban materyali tarafından adsorplandığı bir teknolojidir. ANG depolama sistemlerinde adsorbanların geliştirilmesiyle ilgili yapılan ilk çalışmalarda zeolitler kullanılmıştır [9]. Adsorban yüzeyinin doğası, adsorpsiyon olayını belirleyen bir faktördür. Metan depolamada kullanılacak olan adsorbanın mikrogözenek hacmi ve paketleme yoğunluğu çok önemlidir. Optimum depolama, mikrogözenek hacmi maksimum olduğu zaman gerçekleşmektedir. Ancak hızlı kütle akışı oranları için bazen mezogözeneklere ve makrogözeneklere de takviye gözenekler olarak ihtiyaç duyulmaktadır [10]. Karbonlar metan depolama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmıştır. Ancak zeolitlerin karbonlara

kıyasla daha yüksek paketleme yoğunluğuna sahip olmalarından dolayı metan gazıyla daha fazla etkileştikleri belirtilmiştir [11,12].

Bu çalışmada, doğal şabazit minerali ile bu mineralin asit ve ağır metal nitrat çözeltileri ile işleme tabi tutulmuş modifiye formlarının yapısal ve termal özellikleri ile CH₄ adsorpsiyonu kapasiteleri incelenmiştir. Elde edilen bulguların literatüre kazandırılması ile ülkemizde de bol miktarda bulunan şabazit mineralinden sağlanan verimin artırılması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, ilgili çalışmalarda şabazitin daha yaygın olarak kullanılmasına zemin hazırlanmıştır.

1.1. Konuyla İlgili Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

CH₄ gaz adsorpsiyonuna ilişkin yapılan literatür taraması sonucunda çeşitli doğal adsorbanlar üzerine volumetrik ve gravimetrik ölçüm prensibine dayanan birçok çalışmanın yapıldığı tespit edilmiştir [13-22].

M. Ackley ve R.T. Yang tarafından çeşitli katyonlar ile değiştirilmiş klinoptilolit üzerindeki N₂ ve CH₄ adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Klinoptilolit N₂ ve CH₄ adsorpsiyonu üzerinde katyon tipinin, büyüklüğünün, konumlarının ve dağılımının etkisini incelemişlerdir. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin 27 °C'deki N₂ adsorplama kapasiteleri $Ca^{+2} < H^{+} < Mg^{+2} < K^{+} < Na^{+} < DOĞ.$ sırasında artarken, 27 °C'deki CH₄ adsorpsiyonunun $Ca^{+2} < Na^{+} < Mg^{+2} < DOĞ. < H^{+} < K^{+}$ sırasında arttığı belirlenmiştir [13,14].

Nagano ve arkadaşları, -22.5 ve 23 °C sıcaklıklardaki metan adsorpsiyonu kapasitelerini mordenitin Na- ve H-formları için volumetrik olarak ölçmüşlerdir. Alüminyumsuzlaştırılmış mordenit formunun (DH-MOR) metan adsorpsiyonunun tek tabaka kapasitesi ve izosterik ısı (67±5 cm³/g ve 22 kJ/mol), Na-MOR (55 cm³/g ve 26 kJ/mol) ile kıyaslandığı zaman önemli orandaki metan molekülünün DH-MOR'da daha gevşek olarak konumlandığını göstermektedir. Dolayısıyla alüminyumsuzlaştırma ve katyon değişimi sonucunda mordenitin kristal içi kristal hacminin ve etkin gözenek hacminin arttığı belirlenmiştir [15].

Dikmen, Manisa Göredes yöresinden elde ettiği klinoptilolit ve bunların iyon değiştirilmiş formlarıyla CH₄ adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir. Elde ettiği veriler en yüksek verimin 1N'lik Na⁺ ile modifiye edilmiş numune tarafından sağlandığını saptamıştır [16].

Jayaraman ve arkadaşları, katyon değiştirilmiş klinoptilolit numuneleri üzerindeki N₂ ve CH₄ için yüksek basınçlı adsorpsiyon izotermelerini ve difüzyon oranlarını ölçmüşler ve doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin 22 °C'deki metan adsorpsiyonu kapasitelerinin Na⁺ > H⁺ = K⁺ > Mg⁺² > DOĞ. > Li⁺ > Ca⁺² sırasında azaldığını belirlemişlerdir [17].

Delgado ve arkadaşları, Na- ve H-mordenitleri üzerindeki CO₂, CH₄ ve N₂ izotermelerini üç farklı sıcaklıkta (3, 20 ve 35 °C) 2 MPa basınçlara kadar tayin etmişlerdir. Numunelerin gazlara karşı olan seçicilik sırası CO₂ >> CH₄ > N₂ şeklinde bulunmuştur. Na-mordenitinin azot molekülüne kıyasla metana karşı olan ilgisinin biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir [18].

Kouvelos ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, tek değerlikli katyonlarla değiştirilmiş klinoptilolit (Li⁺ ve Na⁺) numunelerinin 0 ve 27 °C'lerdeki yüksek basınçlardaki metan adsorpsiyonu izotermelerini elde etmişlerdir. Klinoptilolitin 0 °C'deki N₂ ve CH₄ adsorpsiyonu, Li⁺ > DOĞ. > Na⁺ sırasında ve 25 °C'de ise DOĞ. > Li⁺ > Na⁺ sırasında azalmaktadır [19].

Faghihian ve arkadaşları, doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin 25 °C'de N₂, CH₄ ve C₂H₄ adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Klinoptilolit numunesinin katyonik formlarının N₂ adsorpsiyonunun Doğal > Na > K sırasında azaldığı ve H-formunun azota karşı ilgi göstermediği belirlenmiştir [20].

Sun ve arkadaşları, 3.5 MPa ve 25 °C'de 16 farklı materyal üzerinde adsorplanan metan miktarının spesifik yüzey alanı ile doğrusal bir ilişkiye sahip olduğunu ve bu doğrusal ilişki sonucunda da kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklardaki adsorpsiyonun adsorbanların yüzeyinde tek tabakalı olarak gerçekleştiğini göstermiştir [21].

Shang ve arkadaşları, 3 °C ve 1 MPa'da potasyum şabazit zeolit numunesinin (KCHA1) CH₄ adsorpsiyonu kapasitesini, 1.97 mmol/g olarak ölçmüştür [22].

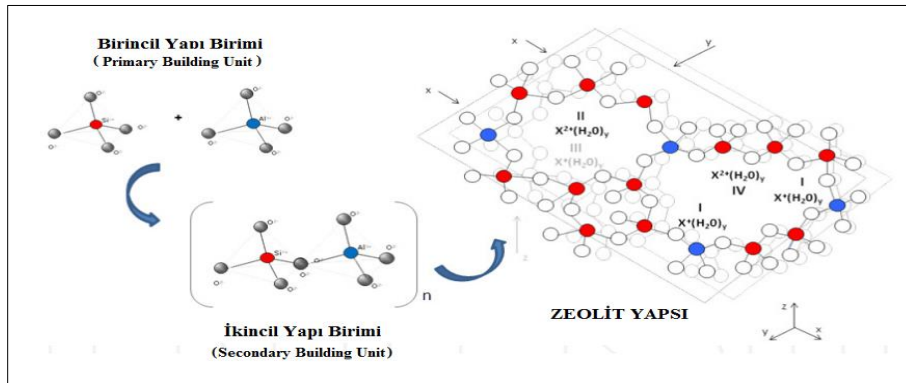
Literatürde CH₄ gazının adsorplanması amacıyla ülkemizde rezervleri bol olan ve tekrar tekrar kullanım olanağı sağlayan pahalı olmayan doğal zeolit absorbanların seçildiği ve standart volumetrik cihazların kullanıldığı çalışmaların sınırlı sayıda olduğu görülmüştür.

2. ZEOLİTLER

Üstün iyon değişimi ve adsorpsiyon özellikleri bulunan zeolitlerin üç boyutlu gözenek yapıları, çeşitli uygulamalarda kullanılmalarını mümkün kılmıştır. Kimyasal yapıları, inorganik tuzlar veya organik yüzey aktif maddeler ile değiştirilebilmektedir. Öte yandan yapılarında barındırdıkları silikonun, alüminyum ile yer değiştirmesinden dolayı yüzeylerinde negatif yük fazlalığı bulunur. Söz konusu değişim kabiliyetlerinden dolayı zeolitler *katyonik değiştiriciler* olarak ele alınırlar. Bunlara ek olarak doğal zeolitler, ucuz olmaları, toksik olmayan değişebilir katyonlarının (K^+ , Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2}) çevreye salıverilmesinin eşlik ettiği farklı katyonlar için düşük sıcaklıkta yüksek seçiciliğe sahip olmaları, zeolitlerin çeşitli avantajlarını oluşturmaktadır [4].

2.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri

- Zeolitlerin temel yapı birimleri (**PBU:primary building units**) SiO_4 ve AlO_4 tür (Şekil 2.1).
- Temel yapı birimleri, oksijen iyonları aracılığıyla ikincil yapı birimlerinin içine, ardından da zeolit üç boyutlu kristal yapısına bağlanırlar.
- Silisyum' un Alüminyum ile yer değiştirmesi, zeolit yapısının negatif yükü olarak tanımlanır ve alkali ve toprak alkali katyonlar ile dengelenir.



Şekil 2.1. Üç boyutlu klinoptilolit zeolitindeki yapı birimlerinin bağlantısı (PBU ve SBU) [23].

- Zeolitler, yüzeyleri negatif yükle kaplı olduğu için katyon değiştiriciler olarak adlandırılırlar
- Zeolit kafesinde sadece silisyum ve alüminyum değil; aynı zamanda demir, bor, krom, germanyum, titanyum atomları da silikon ile değiştirilebilir.
- Zeolit yapısındaki su molekülü sayısı genellikle oksijen atomu sayısından fazla olmaz. Yapıdaki (Si+Al):O oranı, 1:2 şeklindedir. Ayrıca dörtyüzlülerindeki alüminyum atomu sayısı; değiştirilebilir katyonların toplam pozitif yüklerine eşit olur.
- Zeolitlerdeki silisyum ve alüminyum atomlarının yer değiştirilmesi 1:5 ile 1:1 oranları arasında olur. 1:5 oranı mordenitlere aitken, 1:1 oranı eriyonitlere aittir [23].

Klinoptilolit, üzerinde en çok araştırma yapılan doğal zeolit türlerinden birisidir. Klinoptilolitlerin, birincil yapı birimine bağlanma türleri ve eşsiz yapı birimleri yüksek oranda gözenekli kanallara sahip olmasını sağlamıştır. Yapılarındaki kanallar 3 tiptir. Bu kanallardan ikisi 10 ve 8 kenarlı $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ halkalarından oluşmuş paralel kanallarken; diğer 8 kenarlı halkalar bu kanallara diktir. Bu kanallarda hidratlanmış katyonlar aşağıdaki şekillerde yer işgal edebilir:

I- katyon (Na- ve Ca-iyonları) Sodyum ve kalsiyum iyonları, 10 halkalı kanalda yer alabilir (serbest çapları 0.44 x 0.72 nm)

II- katyon (Na- ve Ca- iyonları) Sodyum ve kalsiyum iyonları, 8 halkalı kanalda yer alabilir (serbest çapları 0.41 x 0.47 nm)

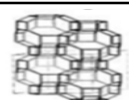
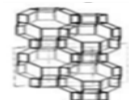
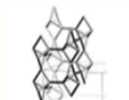
III- katyon (K- iyonu) Potasyum iyonu 8 halkalı dik kanal içerisinde bulunabilir (serbest çapları 0.40 x 0.55 nm)

IV- katyon (Mg-iyonu) Magnezyum iyonu 10 halkalı kanalda kanalın merkezinde yer alabilir.

2.2. Doğal Zeolitlerin Sınıflandırılması ve Karakterizasyonu

Çizelge 2.1’de gösterildiği gibi doğal zeolitler, kristal yapılarına göre 7 gruba ayrılırlar. Bu kristal yapılar, üç boyutlu çatı içerisindeki ikincil yapı birimlerinin bağlanma şekilleri, fiziksel özellikleri, ikincil yapı birimlerine farklı

Çizelge 2.1 Doğal zeolitlerin 7 ana grubunun sınıflandırılması ve yapısal özellikleri [23,24].

Zeolit	Birincil hücre formu	Yapı ve Kristal sist.	Kanal boyutu ¹	Serbest hacim ²	Değiştirilebilir iyon
GRUP 1	 Analsim (ANA)	 Kübik	0.16x0.42	0.18	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺² , Rb ⁺ , Cs ⁺
	 Lamonit (LAU)	 Monoklinik	0.40x0.53	-	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ⁺²
	 Flipsit (PHI)	 Monoklinik	0.38x0.38	0.31	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺²
	 Eriyonit (ERI)	 Hegzagonal	0.36x0.52	0.35	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ⁺² , Mg ⁺²
GRUP 2					
GRUP 3	Zeolit A		-	0.47	-
GRUP 4	 Şabazit (CHA)	 Hegzagonal	0.38x0.38	0.47	Na ⁺ , Ca ⁺² , K ⁺
GRUP 5	 Natrolit (NAT)	 Ortorombik	0.25x0.41	0.23	Na ⁺ , Ca ⁺² , K ⁺
GRUP 6	 Mordenit (MOR)	 Ortorombik	0.65x0.70	0.28	Na ⁺ , Ca ⁺² , K ⁺
GRUP 7	 Höyländit (HEU)	 Monoklinik	0.44x0.72	0.39	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺²
	 Klinoptilolit (CLI)	 Monoklinik	0.44x0.72	0.34	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺² , Sr ⁺² , Ba ⁺²

¹ En büyük kanalın kanal boyutu (nm)

² mL H₂O / mL zeolit

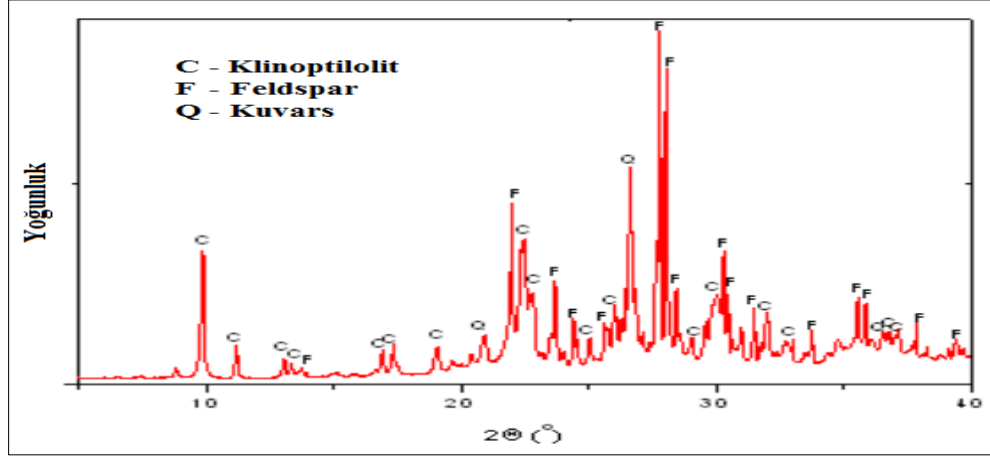
bağlanma yöntemleri, serbest gözenek hacmi, değişken katyonların tipleri gibi kısımları içerir.

Zaman içinde yeni zeolit çatı yapıları bulunmaktadır. Bu konu Uluslararası Zeolit Birliğinin Yapı Komisyonu (Structure Commission of the International Zeolite Association, IZA-SC) tarafından araştırılır ve her yeni tip, CLI, MOR, ANA gibi 3 harfli kod ile simgelenir. Bu kod mikrogözenekli malzemeler için resmi IUPAC isimlendirme sisteminin bir parçasıdır [25].

Doğal zeolitlerin karakterizasyonu, numunelerin kimyasal ve aletli analizlerini içerir. Kimyasal bileşim genellikle birçok yöntem ile tanımlanır. Bunlardan bazıları; gravimetrik metot, atomik absorpsiyon spektroskopisi ya da x-ışını floresans spektroskopisi gibi metotlardır. Ayrıca bu analizler SiO_2 ve Al_2O_3 temel oksit bileşenleri, Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} ve Sr^{+2} gibi değiştirilebilir iyonlar ve Ti gibi diğer düşük konsantrasyonlarda bulunan elementler hakkında bilgi verir. Bazen değişebilir katyonların oranına göre, zeolit tipine karar verebiliriz. Doğal zeolit malzemelerdeki oksit bileşiklerinin oranı, malzemenin çıkarıldığı yatlara göre değişir (Çizelge 2.2’de bunlara örnekler verilmiştir).

Doğal zeolitlerin kompleks minerolojik bileşimlerinden ve bunun sonucunda zeolit tüfü içerisindeki farklı tozların ve elementlerin düzgün olmayan dağılımından dolayı, materyalin tam bir karakterizasyonu için mikroskobik, spektroskopik ve diğer enstrümental teknikler kullanılmalıdır. Farklı iyonlar ve moleküller için gözeneklere erişilebilirlik ile ilgili temel bilgiler, nitrojene dayalı BET analizleri ile elde edilir. BET değerleri genellikle $15\text{-}40 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında değişir [26]. X-ışını toz difraksiyonu (XRD) analizi, zeolitik tüflerdeki mineralojik bileşimin miktarının belirlenmesini sağlar. Buna ait örnek grafik analizi Şekil 2.2’de gösterilmiştir

Zeolit örneklerindeki kristallerin boyut ve şekillerine dair veriler genellikle taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilir ve Enerji Ayrımlı X-ışını Spektroskopisi (EDXS: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) analiz sistemi kullanılmaktadır. EDXS’ in avantajı sadece bulk malzemenin değil, tüff içerisindeki seçilen fazın bileşimine dair bilgiler vermesidir. Genellikle EDX kullanılarak numunenin ortalama elementel bileşimi, numune yüzeyindeki üç ve



Şekil 2.2. Doğal zeolitin x-ışını toz difraksiyonu (XRD) [27].

Çizelge 2.2. Farklı yataklardan elde edilen doğal zeolitlerin kimyasal bileşim [26-38].

Zeolit	Bileşikler, wt(%) (wt: Kütile ağırlık kaybı)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Kızdırma Kaybı
Hırvatistan (CLI)	64.93	13.39	2.07	2.40	1.30	2.00	1.08	9.63
Sırbistan (CLI)	65.63	12.97	1.48	1.20	1.33	3.21	1.41	12.96
Avustralya (CLI)	68.26	12.99	1.37	0.64	4.11	2.09	0.83	8.87
Meksika (CLI)	70.17	11.07	1.12	0.83	4.90	1.73	0.35	-
Çin (CLI)	65.72	13.50	1.30	1.16	3.14	3.10	0.63	11.12
Türkiye (CLI)	64.28	12.07	0.84	5.62	0.83	2.47	2.07	-
Küba (CLI)	64.30	11.00	1.4	1.40	1.20	3.70	0.50	-
Bulgaristan (CLI)	64.20	11.67	1.03	2.36	3.84	7.42	0.35	8.66
Yunanistan (HEU)	68.62	11.80	0.07	1.13	2.92	2.14	0.75	12.34
Ukrayna (CLI)	68.64	11.50	1.57	0.29	3.12	2.38	0.89	-
Ekvador (CLI)	65.80	11.32	3.42	4.10	0.45	1.23	0.96	12.29
Brezilya (STI)	68.79	11.71	5.25	2.75	0.62	3.34	1.31	5.84
İtalya (PHI)	52.57	17.57	3.70	0.92	7.47	4.99	1.50	9.48
Arjantin (CLI)	64.51	11.25	0.97	3.60	1.21	4.38	0.60	13.14

daha fazla mm² boyutlu pencerelerde toplanan veriler yoluyla elde edilmektedir. Zeolit tüflerinin tipik SEM fotoğrafları Şekil 2.3'te verilmiştir.

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS ya da ESCA) analizi doğal zeolitın yüzeyindeki elementin tipi ve oksidasyon durumuna dair bilgiler verir.

X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS), metal yüklenmiş zeolitlerin karakterizasyonu için çok kullanışlı bir yöntemdir.

Doğal zeolitlerdeki bakır, çinko, krom, arsenik ve diğer metallerin oksidasyon durumuna ait bilgiler XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) ile elde edilir. Metal atomlarıyla ilgili daha geniş bilgiler ise EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) analizleriyle elde edilir.

2.3. Doğal Zeolitlerin Modifikasyonları

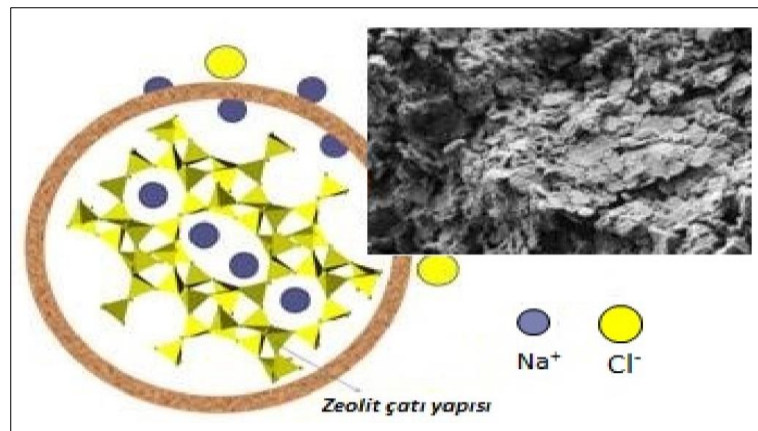
Doğal zeolitler ısıtma ve kimyasal modifikasyon (asitler, bazlar ve inorganik tuzlar) gibi tek ya da kombine işlemler yolu ile modifiye edilebilirler. Zeolitın kimyasal ve ısıl işlemi, katyon göçüne neden olabilir ve bu nedenle katyon konumunu ve gözenek açıklığını etkiler. “Gözenek mühendisliği” zeolit modifikasyonunda kullanılan popüler bir terimdir.

2.3.1. İnorganik tuz çözeltileri ile modifikasyon

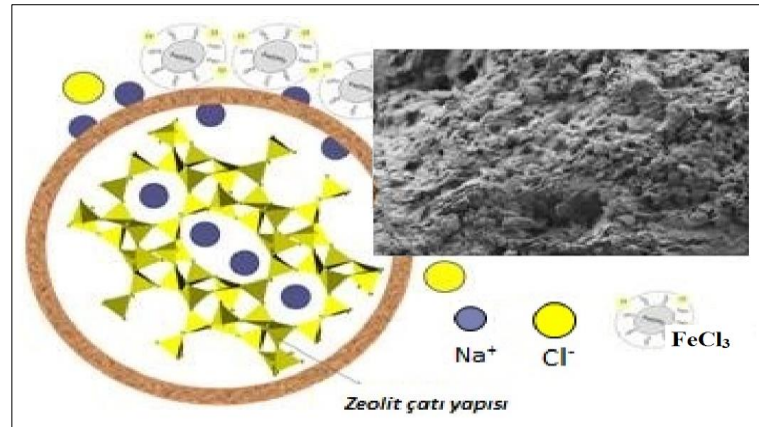
Başarılı bir modifikasyon için zeolit yüzeyi üzerinde inorganik tuzların yüksek konsantrasyonlu çözeltileri Şekil 2.3'te görüldüğü gibi çok önemlidir. Normal koşullar altında, zeolit yapısındaki kanallarda bulunan büyük boşluklar ve girişler; değiştirilebilir katyonlar etrafında oluşan su molekülleri ile doldurulur (Şekil 2.3.a). Zeolit, NaCl gibi inorganik bir tuz ile temas ettiğinde iyon değişimi meydana gelir. Bu değişim çözeltiden H⁺ veya Na⁺ ile; zeolit yapısından Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² gibi değişebilir iyonlar arasında meydana gelir (Şekil 2.3.b).



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.3. (a), (b), (c) Doğal ve modifiye zeolitlerdeki zeolit parçacıkları (Sırbistan V. Banja yataklarından elde edilen klinoptilolitin Na ve Fe atomları) ve kimyasal modifikasyon işleminden sonra zeolit yüzeyinin SEM görüntüleri [39,40].

Çizelge 2.3. Hırvatistan ve Sırbistan’ dan elde edilen doğal ve modifiye zeolitlerin (klinoptilolit ve mordenit) spesifik yüzey alanı (SYA) [23].

Zeolit	SYA (m²/g)	Referans
Doğal CLI	24	[41]
Doğal CLI	16	[41]
Ca-CLI	20	[26]
Na-CLI	23	[26]
H-CLI	40	[27]
H-CLI	42	[27]
NaOH-CLI	19	[27]
NaFe-CLI	91	[41]
NaFe-CLI	51	[41]
Doğal MOR	42	[42]
HDTMA- (0,25 mmol/g)-MOR	6	[42]
HDTMA- (0,85 mmol/g)-MOR	5	[42]

İnorganik tuzlarla ön işlemden sonra doğal ve modifiye zeolitlerin spesifik yüzey alanları (BET) Çizelge 2.3’te gösterilmiştir.

FeCl₃ çözeltilerinin zeolit kimyasal modifikasyonu, şu parametre sistemi ile tanımlanır; pH çözeltisi, çözeltinin iyonik gücü, oksitlenmenin indirgenme durumları, demir konsantrasyonu ve kullanılan tuzların türleri (klorid, sülfat, nitrat, perklorat vb.). Fe⁺² ve Fe⁺³ oranı, klinoptilolit yüzeyinde ve gözenekler içerisinde demir iyonlarının ve oksidantlarının sorpsiyonunu meydana getirir.

2.3.2. Asit ve baz ile modifikasyon

Zeolit yapı, ve kimyasal ve fiziksel özellikleri, inorganik bazik (NaOH, Ca(OH)₂) veya asidik (HCl, HNO₃) çözeltileri ile modifiye edilebilir. Zeolit modifikasyonunda kullanılan en yaygın yöntem asit işlemidir. Bu yöntemin tesirliliği kimyasal bileşime, yapıya, mineralin saflığına ve çalışılan ortamın koşullarına bağlıdır. Doğal zeolit gözeneklerinin tıkanmasına neden olan birtakım amorf materyallerin çözünmesi, asit modifikasyonunun bir diğer sonucudur. Brønsted-Lewis teorisine göre, asit çözeltisinde bulunan doğal

zeolitlerin çözünmesi, çözeltideki H^+ veya OH^- iyonlarının var olduğu alüminosilikat yapısının asidik/bazik davranışlarının sonucudur.

Klinoptilolit, höylandit, mordenit, erionit ve ferrierit, yüksek silika içerikli doğal zeolitlerin örnekleridir. Ayrıca asit ve baz çözeltileri ile etkileşimleri genellikle düşük çözünme oranlarını verir ve aside karşı yeterince dirençlidirler. Alüminyumsuzlaştırma işlemi ile Al^{+3} iyonları, alüminosilikat yapıdan dereceli olarak uzaklaştırılırlar. Reaksiyonlar, yüzey protonlaşmalarının yüksek derecesinden dolayı, daha düşük pH değerlerinin ve oluşan $AlOH_2^+$ türlerinin lehine ayrılır [43]. Hidroklorik asit çözeltisi işlemi, katyonsuzlaştırma, alüminyumsuzlaştırma ve bazen de kristal kafesin yıkımına yol açmaktadır. Etkileri zeolit çeşitlerine göre farklılık gösterir. Örneğin, aynı koşullar altındaki mordenit ve erionit için HCl modifikasyonunda, erionit için alkali, toprak alkali metaller ile alüminyumsuzlaştırma % 90'dan fazlayken; mordenit için katyonsuzlaştırma zayıf ve alüminyumsuzlaştırma neredeyse yoktur [31].

Katyonsuzlaştırma ve alüminyumsuzlaştırma adımlarının sonucu olarak zeolit kimyasal bileşimindeki ve yapısındaki değişiklikler, minerallerin özelliklerinin değişmesine neden olur. Zeolit-çözelti temas süresi, modifikasyon öncesi ve sonrası ısıtma, su veya NH_4Cl gibi başka çözeltilerle ön işlemler de modifikasyonun verimini etkiler. Düşük silika içerikli zeolitler, asit içinde kararsızdır. Analizleri farklı metodlarla yapılır. Daha fazla çözünebilir amonyum tuzları (genellikle NH_4Cl) ile iyon değiştirme başlangıç adımıdır. Bunun ardından amonyum bakımından zengin örneklerin ısıtılmasıyla amonyum ve hidrojen yapıdan ayrılır. Bu yöntem yüksek silika içeren zeolitlere uygulanır.

2.4. Doğal Zeolit Hidrotermal İşlemi

Yüksek sıcaklıktaki ısıtma işlemi, katı numuneye ve sıcaklığa bağlı olarak gözenek kanallarından su moleküllerinin ve organik maddelerin uzaklaştırılarak gözenek hacminin artırılması için kullanılabilir. İşlemlerde zeolit yapısının kararlılığı önemlidir. Bazı doğal zeolitlerin yapısal kararlılıkları Çizelge 2.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı doğal zeolitlerin yapısal kararlılığı.

Doğal Zeolit	Yapısal kararlılık
Analsim	700 °C' ye kadar
Laumontit	500 °C' ye kadar
Erionit	750 °C' ye kadar
Mordenit	800 °C' ye kadar
Höyländit	300 °C' ye kadar
Klinoptilolit	750 °C' ye kadar

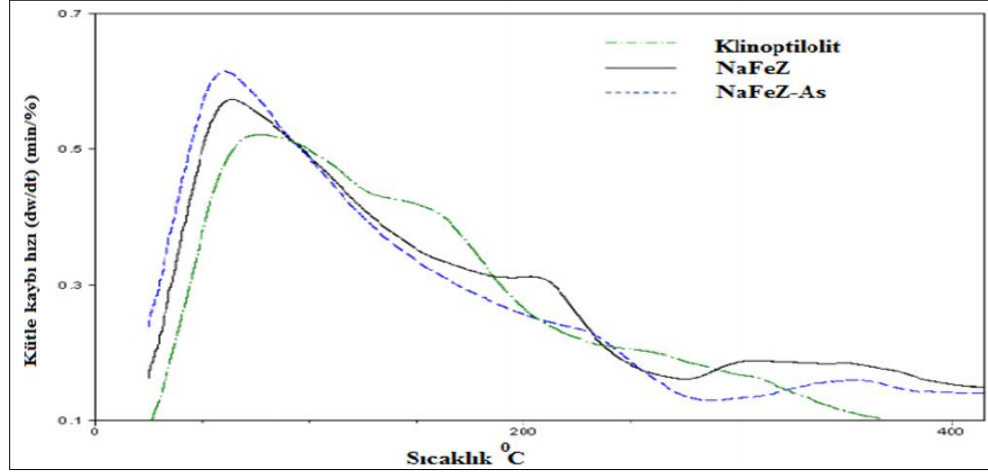
Zeolit kanallarında ve kafesinde bulunan su, zeolitin toplam kütlesinin % 10 ila % 25'ini oluşturur. Kütle kaybı değişimi ve adsorpsiyon ya da kristalizasyon hakkında bilgi sahibi olmak için, Termogravimetrik / Difrensiyel Termogravimetrik Analizler (TG/DTG) ve Difrensiyel Termal Analiz (DTA) gibi metotlar kullanılmaktadır.

Klinoptilolit gibi kararlı bir zeolit yapısı, sürekli ancak tersinir bir su kaybına sahiptir. Şekil 2.4'te gösterildiği gibi zeolitlerdeki kütle kaybı sıcaklık ile doğru orantılıdır. Zeolit suyu, yaklaşık 400 °C'ye kadar ısıtmayla uzaklaştırılabilir. Demirle modifiye edilmiş zeolitin hidrasyonu, Na ile modifiye edilmiş zeolit ve doğal zeolitten % 17 daha fazladır.

2.5. Adsorpsiyon ve İyon Değişim Süreci

Adsorpsiyon ve iyon değişim sürecinde iletkenlik, pH, işlenen suyun sıcaklığı, iyonik kuvvet, çözeltideki anyon ve katyonların başlangıç yoğunluğu, zeolitin kütlesi, zeolitin partikül boyutu gibi kriterler son derece önemlidir. Aynı iyon değişim sistemi için farklı araştırmacıların elde ettiği değişim izotermi arasındaki farklar, zeolitik malzemelerin katyon değişim kapasitelerinden kaynaklanır. Çizelge 2.5'te zeolitik malzemelerin katyon değişim kapasiteleri gösterilmiştir.

Seçicilik, değiştiricinin belirli iyonlar için farklı tercihlerini gösterme özelliğidir ve zeolit gözenegindeki alanın gücüne bağlıdır. Klinoptilolit gibi düşük



Şekil 2.4. Doğal zeolit, Fe ve Na katyonlarıyla iyon-değiştirilmiş zeolitler için difrensiyel termogravimetrik yöntemiyle elde edilmiş kütle kaybı [44].

Çizelge 2.5. Farklı zeolit malzemelerin katyon değişim kapasiteleri [23].

Zeolit	Si/Al oranı	Katyon değişim kapasitesi (Meq/g zeolit)
Analsim	1.4 – 3.0	4.5
Şabazit	1.4 – 4.3	3.7
Klinoptilolit	2.7 – 5.7	2.2
Erionit	2.3- 3.4	3.1
Höylandit	4.0 – 6.1	3.2
Laumontit	1.3 – 3.3	4.3
Mordenit	4.17 – 5.0	2.3
Filipsit	1.73 – 3.3	3.9
Natrolit	1.5	5.2

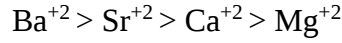
alan güçlü ve yüksek silisyum içerikli zeolitler, K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Cs^+ gibi düşük yük yoğunluğuna sahip katyonlar için daha seçicidir. Yüksek alan güçlü daha fazla Al^{+3} içerikli zeolitler, Na^+ , Li^+ gibi yüksek yük yoğunluklu katyonlara karşı daha seçicidir.

Klinoptilolitin;

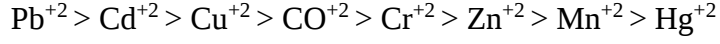
- Alkali metallere karşı seçiciliği:



- Toprak alkali metallere karşı seçiciliği:



- Ağır metal iyonlara (katyonlar) karşı seçiciliği:



- Anyonlara karşı seçiciliği:



şeklindedir [45,46].

2.6. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon İzotermi

2.6.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi sürecidir. Yüzeyde tutunan madde adsorbat, tutunulan madde ise adsorban olarak adlandırılmaktadır. Yüzeydeki yoğunlaşma artışı; adsorbat ve adsorban arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşme kuvvetlerinden kaynaklanır. Bu etkileşim sonucunda kurulan adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Bu bağıntılar sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ifade etmektedir. Gaz maddeler için söz konusu konsantrasyon, mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak ifade edilmektedir ve sadece basınca bağlıdır. Dolayısıyla adsorpsiyon izotermi, adsorplanan madde miktarının basınca göre değişimini veren grafikler olarak da ifade edilmektedir ve $f(P)=\text{mol/g}$ veya $f(P/P_0)=\text{mol/g}$ fonksiyonlarının çizdirilmesi ile elde edilirler. Eşitliklerde P , denge basıncı; P_0 , adsorpsiyonun gerçekleştiği sıcaklıktaki doymuş buhar basıncı; P/P_0 , bağıl denge basıncıdır ve değeri 0 ile 1 arasındadır. Bağıl denge basıncının 1'e ulaşması, adsorpsiyonun tamamlandığı anlamına gelmektedir.

Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi ile Gibbs serbest enerjisi (ΔG_0) arasında ilişki bulunmaktadır. Eğer sürece dair Gibbs serbest enerjisi negatif ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir. Bu negatif işaret, belirli sıcaklıklarda doğal zeolit üzerine metal iyonu adsorpsiyonunun doğası gereğidir. Her zeolit türü için

Çizelge 2.6. Farklı metal iyonlarının sorpsiyonunun Gibbs serbest enerjisi (ΔG_0).

Doğal Zeolit	İyonlar	ΔG^0	Ref.
Klinoptilolit	Fe^{+3}	-16.98	[28]
Modifiye klinoptilolit	As (V)	-18.14	[29]
Klinoptilolit	NH_4^+	-19.52	[30]
Modifiye klinoptilolit	Cu^{+2}	-29.3	[31]
Klinoptilolit	Pb^{+2}	-6.86	[32]
Modifiye klinoptilolit	Mn^{+2}	-9.8	[33]

değişen bu enerji değeri (Çizelge 2.6), doğal ya da modifiye zeolitin iyon adsorpsiyonu için,

$$\Delta G_0 = -RT \ln K \quad (2.1)$$

eşitliği ile hesaplanır. Eşitlikte T, mutlak sıcaklık; R, gaz sabiti (8,314 J/mol°K) ve K, denge sabiti anlamına gelmektedir.

Sabit sıcaklık altında, P basıncına karşılık gelen W (adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan gazın ağırlığı) grafiği; tutunmanın gerçekleştiği ara yüzeye ilişkin sorpsiyon izotermi vermektedir. Maksimum sorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde, doğal ya da modifiye zeolitler ve çözeltiler arasındaki metal iyonlarının denge dağılımı son derece önemlidir. Sorpsiyon denge dağılımını tanımlayan bazı izotermier Çizelge 2.7’de gösterilmiştir.

Elde edilen adsorpsiyon izotermierini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok çeşitli eşitlikler bulunmaktadır. Bir adsorpsiyon olayını en iyi açıklayacak izoterm şekline karar verilirken; veriler tüm izotermiere uygulanır. Çıktısı doğrusala en yakın, yani korelasyon katsayısı 0.95’ten büyük olan izoterm; o adsorpsiyon olayını en iyi açıklayan izoterm türüdür. Günümüzde denge verileri, yaygın olarak aşağıdaki modellere uygulanmaktadır [28].

2.6.2. Freundlich izotermi

Adsorbat miktarı, gazlarda adsorbatın basıncı ile, çözeltilerde ise adsorbatın konsantrasyonu ile önce hızla artar. Yüzey adsorbat molekülleriyle

Çizelge 2.7. Sorpsiyon denge dağılımını tanımlayan bazı izotermi [22-27].

İzoterm modelleri	Eşitlik
Sips	$q_e = \frac{q_m(a_s C_e)^{n_s}}{1 + (a_s C_e)^{n_s}}$
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + (a_{LF} C_e)^{n_{LF}}}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{b_R}}$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_D \exp(-B_D [RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2)$

doldukça bu hız artışı yavaşlar. Tamamen deneysel verilere dayanarak üretilmiş olan Freundlich izotermi, bu süreci açıklar.

Düşük basınç değerlerinde;

$$V = kP^{1/n} \quad (2.2)$$

$$\log V = \log k + 1/n \log P \quad (2.3)$$

Denklem (2.2)'de yer alan n ve k terimleri eşitlik sabitleri; V, 1 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı; P ise çözünmüş maddenin denge konsantrasyonudur. n ve k sabitleri, Denklem (2.3)'ün grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ile bulunur.

2.6.3. Langmuir izotermi

Kimyasal adsorpsiyon için üretilen bu izoterm, adsorpsiyonun tek tabakada olduğu ve moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını kabul eder. Adsorpsiyonu tek tabakada kabul ettiği için, yüzey dolduktan sonra, adsorbat konsantrasyonunda artış gözlenmez.

$$P/V = 1/bV_m + P/V_m \quad (2.4)$$

Denklem (2.4)'te yer alan V, P basıncında adsorplanan gazın hacmi; V_m , tek tabaka oluşumu için istenen gazın hacmi; b, deneysel sabit ve P, adsorbat basıncıdır.

2.6.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

Katı malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan BET izotermi, Langmuir izoterminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanması şeklindedir.

Matematiksel olarak BET eşitliği;

$$\frac{1}{v\left[\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right]} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (2.5)'te yer alan C, BET sabiti olarak adlandırılır ve birinci tabakanın adsorpsiyon ısısına, adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısına, gaz sabitine ve mutlak sıcaklığa bağlıdır. Bu değer adsorban-adsorbat etkileşim enerjisinin büyüklüğünü ifade eder. C'nin yüksek değerde olması (≈ 100), izoterm eğrisinde keskin bir köşenin olacağına; düşük değerde olması ise keskin köşenin tek nokta olarak belirlenememesi anlamına gelmektedir.

P/P_0 değerine karşılık, $\frac{1}{v\left[\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right]}$ değerinin çizdirilmesi ile elde edilen doğru, BET doğrusu olarak adlandırılır ve çok düşük basınçlarda ($P/P_0 \leq 0.05$) lineerlikten uzaklaşır.

Elde edilen BET doğrusunun eğiminden yola çıkılarak tek tabaka oluşumu için istenen hacim değeri; bu hacim değerini kullanılarak da numunenin yüzey alanı hesaplanabilmektedir. Gözenek yapıları fark etmeksizin tüm katıların özgül yüzey alanları, azotun 77 °K'deki adsorpsiyon izoterminden hesaplanabilmektedir.

3. ŞABAZİT

En önemli zeolit grubu mineralleri arasında yer alan şabazitin temel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. İlk kez 1772 yılında von Born tarafından zeolithus crystallisatus cubicus Islandiae ismi ile tanımlanmıştır. 1783 yılında Romé de l’Isle tarafından zéolite en cube ismi ile kullanılırken; günümüzdeki ismi 1792 yılında Bosc d’Antic tarafından literatüre kazandırılmıştır [47].

Çizelge 3.1. Şabazitin bazı özellikleri [48-50].

ÖZELLİK	AÇIKLAMA
Kısaltma	CHA
Kimyasal bileşim	$(Ca,K_2,Na_2)_2[Al_2Si_4O_{12}]_2 \cdot 12H_2O$. (Sulu kalsiyum alüminosilikat)
Sınıf	Silikatlar
Alt sınıf	Tektosilikatlar
Grup	Zeolit
Kristal yapı	Rombohedral
İkizlenme	{0001} yüzeyinde yaygın penetrasyon ikizleri
Genel form	{101} ve {0001}.
Halka sayısı	6
Çift eksenli	a 1.460 – 1.517, b 1.460 – 1.516, g 1.461 – 1.515, d 0.001 – 0.005, $2V_{x,z}$ 0° - 40°
Değişken iyonlar	Na^+ , K^+ , Ag^{+1} , Cs^{+1} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Cd^{+2} , $Mn^{+2,+3}$, Co^{+3} , $Cu^{+1,+2}$
Sertlik	4-5
Yoğunluk	2.05 – 2.2 g/cm ³ (örnek olarak CHA-Mg’un yoğunluğu 1.98 g/cm ³)
Dilininim	{10-11}
Renk	Beyaz, pembe, kırmızı, sarı, turuncu
Çizgi rengi	Renksiz
Parlaklık	Camsı
Asit ile etkileşim	Yok
Türler	Chabazite-Ca: $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6(H_2O)$ Chabazite-Na: $(Na_2,Ca)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6(H_2O)$ Chabazite-K: $(K_2,Ca,Na_2)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6(H_2O)$ Chabazite-Sr: $(Sr,Ca)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6(H_2O)$

SBU (Secondary building units) kodu CHA olan şabazit (Şekil 3.1), kimyasal olarak silikat sınıfı, tektosilikat alt sınıfı içerisinde zeolit grubunda yer almaktadır. Genel kimyasal bileşimi $(Ca,K_2,Na_2)_2[Al_2Si_4O_{12}]_2 \cdot 12H_2O$ olarak ifade edilmektedir [51].

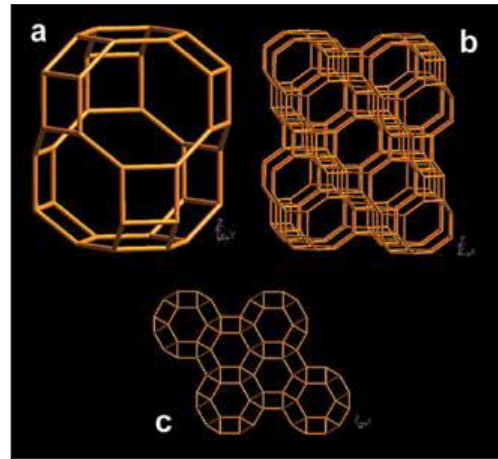
Yapısındaki Si/Al oranı 1.6 ile 3 arasında değişmekte ve sulu kalsiyum alüminosilikat olarak nitelendirilmektedir [52]. Gottardi ve Galli' nin literatüre kazandırdığı sınıflandırma türüne göre de, 6 halkalı zeolit grubuna dahildir (Şekil 3.2).

Rombohedral kristal sistemine sahip olan şabazitin (Şekil 3.3), iki boyutlu periyodik yapı birimi (PBU: periodic building unit), birbirine bağlı olmayan düzlemsel 6 halkadan oluşmakta ve hegzagonal dizilim göstermektedir. Bununla birlikte A konumu, ab katmanındaki (0,0) düzleminde merkezlenmiş şekildedir (Şekil 3.4).

Şabazitin kanal yapısı incelendiğinde, yapıdaki boşluklarda su molekülleri ve Na^+ , K^+ , Ag^{+1} , Cs^{+1} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Cd^{+2} , $Mn^{+2,+3}$, Co^{+3} , $Cu^{+1,+2}$ gibi değişebilir katyonların yer aldığı görülmektedir. Söz konusu boşluklar, ortak 8'li halkalar boyunca bağlanmakta, üç boyutlu bir kanal sistemi oluşturmaktadır (Şekil 3.5). 8 halkalı kanal genişliği $3.7 \times 4.2 \text{ Å}$ iken 6 halkalı kanal genişliği 2.6 Å 'dur [52].

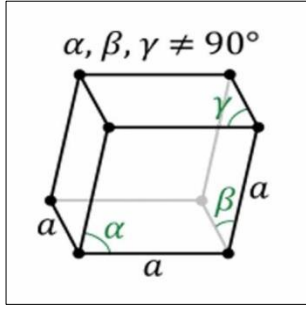


Şekil 3.1. Şabazit minerali.

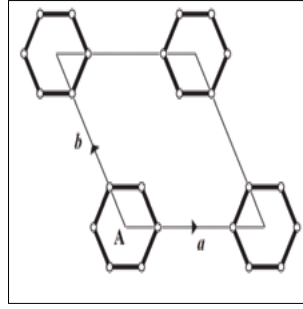


Şekil 3.2. Şabazit minerali kafes yapısı¹ [53].

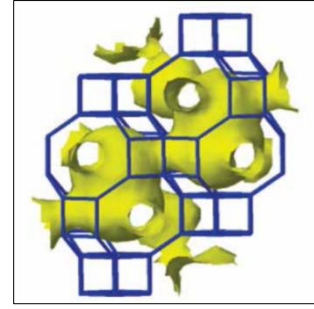
¹ [001]'e dik yöndeki kafes, [010] boyunca, [001] boyunca projeksiyon



Şekil 3.3. Rombohedral kristal yapısı.

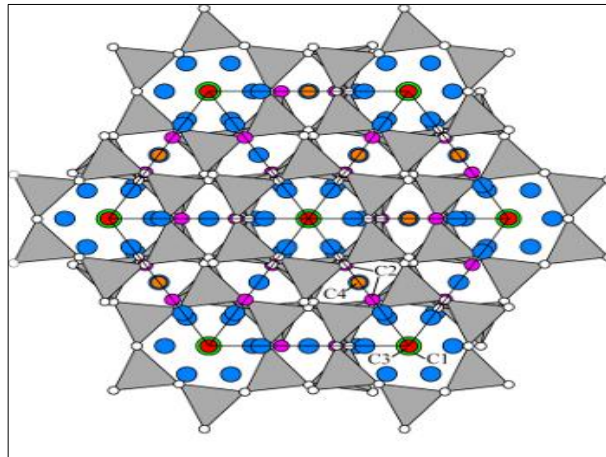


Şekil 3.4. Şabazit minerali PBU [54].



Şekil 3.5. Şabazit minerali kanal yapısı [55].

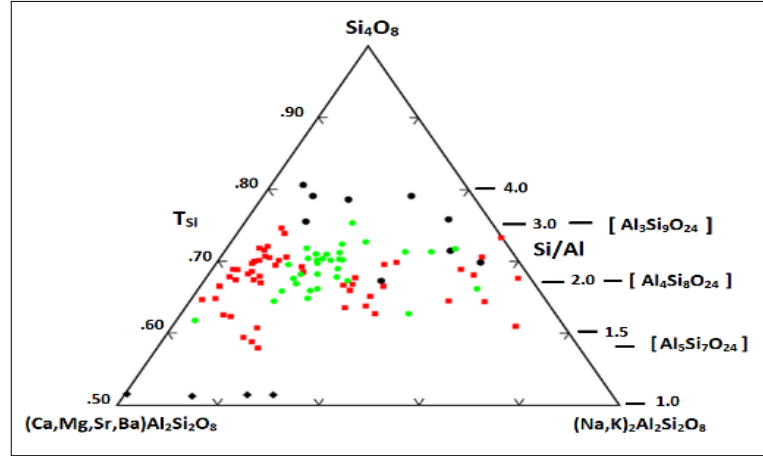
Alberti ve arkadaşlarının 1982 yılında gerçekleştirdiği çalışmaları kapsamında, şabazit minerali kanal yapısında, C1, C2, C3 ve C4 olarak isimlendirilen 4 adet kanal katyon bölgesi belirlenmiştir (Şekil 3.6) [56].



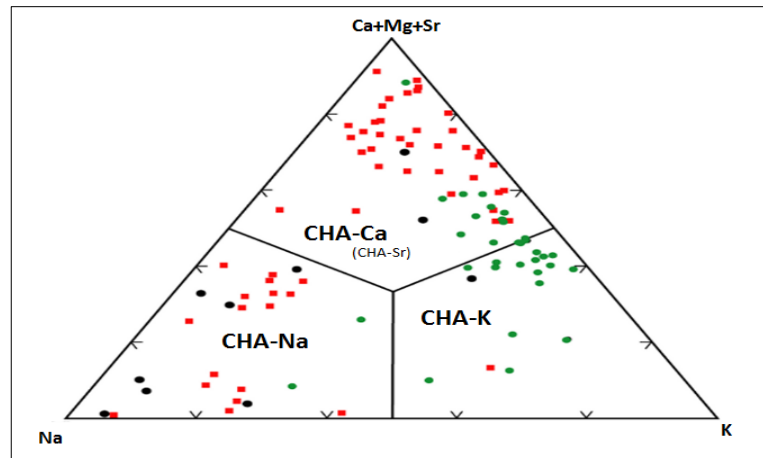
Şekil 3.6. Şabazit kanal katyon bölgeleri [56].

- | | |
|---------------------------|--|
| C1 (yeşil halka) | : Çift 6-halka dışında, halkanın 3 oksijen atomuna bağlı olarak bulunur |
| C2 (pembe halka) | : 3 çatı oksijen atomuna bağlı şekilde, kafesin 8-halka kısmı yakınında yer alır |
| C3 (kırmızı halka) | : Çatıdan bağımsız olarak kafes merkezinde yer alır |
| C4 (turuncu halka) | : 8-halka merkezinde yer alır |
| Mavi halka | : H ₂ O molekülü |

Öte yandan literatürde yer alan çalışmalar, şabazitin Si/Al oranının ve boşluklarındaki katyon içeriğinin geniş yelpazede değiştiğini göstermektedir (Şekil 3.7) [57-59].



Şekil 3.7. R^{+2} , R^{+} ve Si bileşimi [57-59].



Şekil 3.8. Na, Ca ve K bileşimi [57-59].

- Kırmızı kare** : Bazaltik kayalardaki oyuklardan elde edilmiş numuneler
- Siyah daire** : Riyolitik tüflerden elde edilmiş ve diyogenetik olarak değiştirilmiş numuneler
- Yeşil daire** : Potasyum piroklastik kayaçlarından elde edilmiş ve diyogenetik olarak değiştirilmiş numuneler

Şabazit gibi zeolitik malzemelerde iyon değiştirme, absorpsiyon, adsorpsiyon, yzey seçiciliği, katalitik karakteristikler gibi ne çıkan bazı temel özellikler, çeşitli yapı özellikleri ile ilişkilidir. İyon değiştirmede, değiştirilebilir katyonlar; soğurma kapasitesinde, gözenek açıklığı ve boşluk hacmi; katalitik özelliklerde ise, kanal sistemi boyutları ile gözenek açıklığı baskın olan yapı özellikleridir [60]. Bu doğrultuda, şabazitin diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, mevcut yapı özelliklerinin son derece uygun olmasından kaynaklanmaktadır.

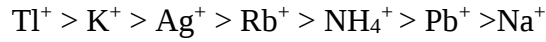
Doğada beyaz, pembe, kırmızı, sarı, turuncu gibi renklerine rastlanan şabazit, genel olarak derinlik kayalarının (granit, ranodiyorit) boşluklarında, volkanik (andezit, toleyitik) ve metamorfik kayalarda (gnays, metabazit) eşitli safsızlıklarla bir arada bulunurlar. Bu zeolitlerin başlıcaları kuvars, florit, kalsit, pirit ve apofit şeklinde sıralanabilir [61,62].

Şabazit türleri incelendiğinde temel olarak Ca, Na ve K olmak üzere üç türünün bulunduğu görülmektedir. Bunlara ek olarak Sr ve Mg şabazit türlerinin de varlığı bilinmektedir [63-65]. İsimlendirilmelerinde, yapıda en bol bulunan tekil katyonun ismi kullanılmıştır. 1970 yılında Passaglia tarafından, Ca-CHA' in kimyasal bileşimi pseudohegzagonal hücre için $(Ca_{1.86}Na_{0.03}K_{0.20}Mg_{0.02}Sr_{0.03})-[Al_{3.94}Fe_{0.01}Si_{8.03}O_{24}]13.16H_2O$ şeklinde; Na-CHA' ninki hegzagonal hücre için $(Na_{3.11}K_{1.05}Ca_{0.19}Mg_{0.06}Sr_{0.05})-[Al_{4.53}Fe_{0.01}Si_{7.40}O_{24}]11.47H_2O$ şeklinde belirlenmiştir [57]. Öte yandan 1976 yılında De Gennaro ve Franco K-CHA' in bileşimini $(K_{2.06}Na_{0.98}Ca_{0.46}Mg_{0.10}Sr_{0.01})-[Fe_{0.08}Al_{4.37}Si_{7.60}O_{24}]11.42H_2O$ şeklinde literatüre kazandırmıştır [66].

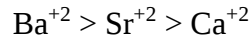
Yapıda en bol bulunan tekil katyon, şabazitin ısıł eğrileri üzerinde çeşitli etkilere sahiptir. Gottardi ve Galli 1985 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, deneylerinde kullandıkları Na-CHA' in DTG çıktılarında 170 C ve 250 C sıcaklık değerlerinde iki adet geniş pik; Ca-CHA' in DTG çıktılarında 100 C, 150 C, 220 C ve 280 C sıcaklık değerlerinde 4 adet pik gözlemlemişlerdir. Öte yandan Sr-CHA' in 80 C ve 200 C'deki geçirdiği aşamada, suyunu kaybettiğini; numunelerin 400 C sıcaklık değerinde dehidrasyonunu tamamladığını ve bu dehidrasyonun 800 C'ye kadar düşük hızlarda devam ettiğini literatüre kazandırmışlardır [67].

Şabazit, yapısında su ile hidrojen bağı kurabilecek bileşen barındırmamasından dolayı bilinen en hidrofobik maddeler arasında yer almaktadır. Bu grup dışında kalan şabazitler ise tamamıyla silis yapıdadırlar [68]. Şabazit, katyon seçiciliği yönünden incelendiğinde seçiciliğinin tek/çift değerlikli katyonlar ve alkali/toprak alkali metaller için farklılık gösterdiği görülmektedir. Söz konusu seçicilik;

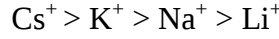
- Tek değerlikli katyonlar için,



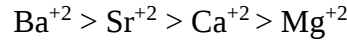
- Çift değerlikli katyonlar için,



- Alkali metaller için,



- Toprak alkaliler için,



şeklinde belirlenmiştir. Bunlara ek olarak standart serbest enerjiler baz alındığında seçicilik sıralaması, $\text{Ti}^+ > \text{K}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^+ > \text{Na}^+ = \text{Ba}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Li}^+$ şeklinde ifade edilmektedir [67,69,70].

Gerek şabazitin mükemmel doğası gerekse günümüzde var olan tekniklerle verimliliğinin arttırılması, şabazitin pek çok farklı alanda kullanılmasını mümkün kılmaktadır. 25 °C’de % 10 relatif nemlilikte suyun ağırlıkça minimum % 15’ini adsorbe etme özelliğinden dolayı nesnelerin kurutulmasında; soğurma ve salıverme kapasitesinin yüksek oranlarda olmasından dolayı, akışkanı su olan ısıtma-soğutma sistemlerinde; çeşitli radyoaktif maddelere (Cs-137, Sr-90) karşı seçiciliğinin yüksek olmasından dolayı, radyoaktif atıkların arıtılmasında; amonyum nitratı uzaklaştırabilme ile çeşitli metalleri tutabilme özellikleri sayesinde iyon değiştirme uygulamalarında; moleküler elek olarak metan gazından CO₂’nin uzaklaştırılması gibi uygulamalarda sıklıkla kullanıldığı görülmektedir [50,61]. Bunlara ek olarak Gualtieri ve Passaglia 2006 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında, doğal şabazit içerisinde yer alan amonyum iyonlarının değiştirilmesinin ve emilmiş durumdaki amonyum iyonlarının salıverilmesinin kolay bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır [71].

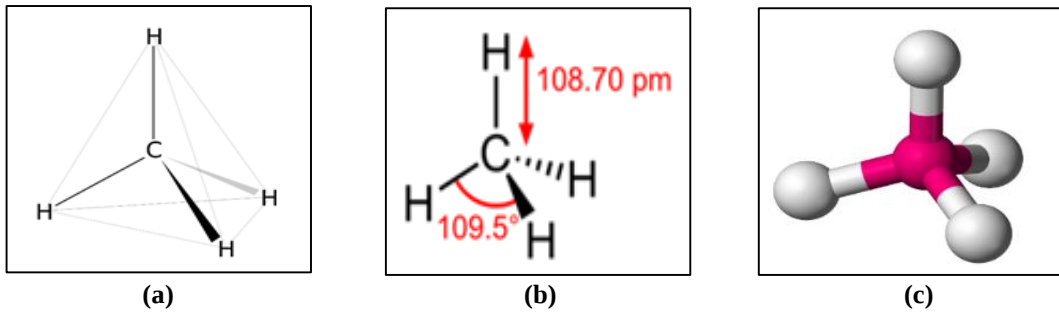
4. METAN (CH₄)

Normal koşullarda gaz halinde bulunan metan, 1776’da CH₄ kimyasal formülü ile Volta Alessandro tarafından literatüre kazandırılmıştır (şekil 4.1).

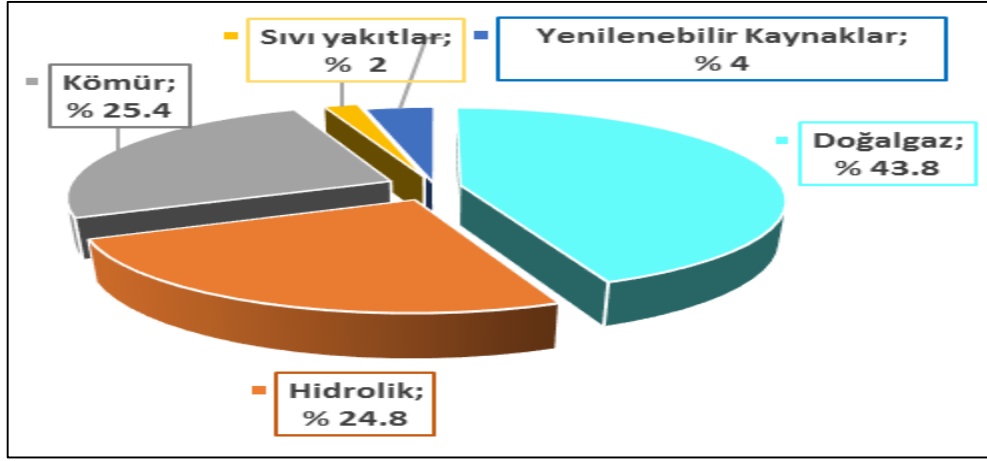
Renksiz, kokusuz ve yanıcı olan metan gazı, sanayide önemli bir yakıt türü; enerji kaynakları arasında ise yüzdelik payı yüksek olan doğalgazın en temel bileşenidir (şekil 4.2).

Son derece yaygın olarak kullanılan doğalgaz (metan), sıvı halde iken hacmi yaklaşık 650 kat kadar azalmaktadır. Bu nedenle de kriyojenik sıcaklıklarda sıvılaştırılarak özel tanklarda depolanmaktadır. Sıvılaştırma yöntemleri en genel çerçevede kaskad, türbinle genleşme esaslı ve stirling çevrimli soğutma sistemleri olmak üzere üç grupta gerçekleştirilmektedir. Sıvılaştırma için en uygun sisteme karar verilirken, sistemin depolama ünitesine ya da taşıma hattına olan uzaklığı, debi, bölgenin iklimsel koşulları gibi parametreler değerlendirilmektedir.

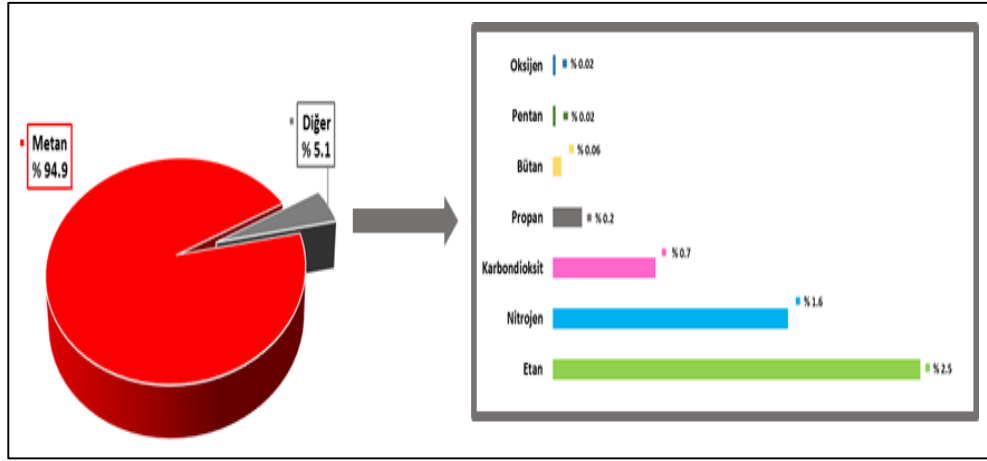
Oksijen ile yer değiştirebilme özelliğine sahip olan metan gazı, yoğunluğu belirli limitleri aştığında ortamdaki oksijen miktarının azalmasına, buna bağlı olarak da boğulmaya neden olabilmektedir. Bununla birlikte bilinen en yaygın patlayıcı gazlardan biridir ve patlama olayından sonra ortam basıncı yaklaşık 9 kat artmaktadır [74]. Hava içerisinde de düşük oranlarda bulunan metan gazının, hava içerisindeki yoğunluğu ile patlama riski arasındaki ilişki “*Coward Üçgeni*” adı verilen grafik ile ifade edilmektedir (şekil 4.3).



şekil 4.1. (a), (b) ve (c) Metan’ ın kimyasal formülü.

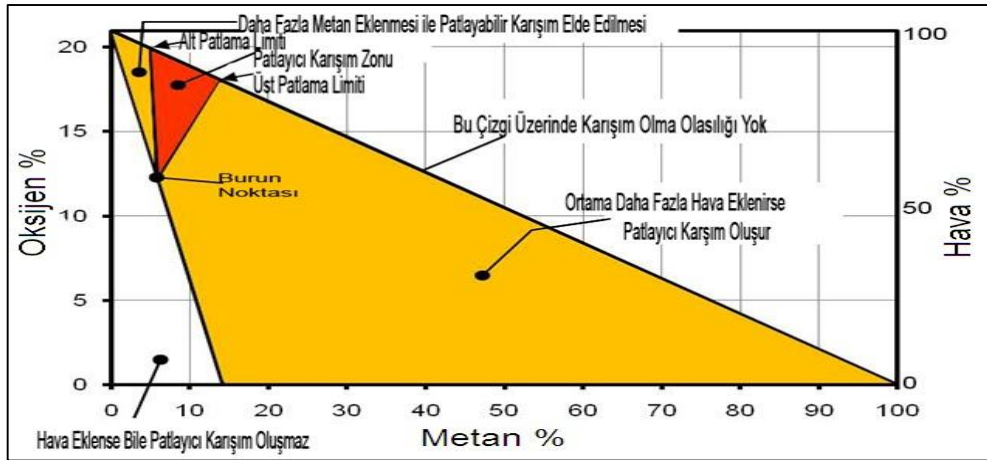


(a)



(b)

Şekil 4.2. (a) enerji kaynaklarının % lik payı, (b) doğalgazın bileşenleri [72,73].



Şekil 4.3. Coward üçgeni [75].

Çizelge 4.1’de bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilen metan gazı, yandığında petrol türevli ya da çeşitli fosil kaynaklı yakıtlara göre daha az kirlilik meydana getirdiğinden binalarda ısıtma ve aydınlatmada, ulaşım sektöründe yakıt olarak; argon ile birlikte Geiger sayaçları ve XRF dedektörlerinde; çeşitli

Çizelge 4.1. Metan’ ın bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri [76-78].

KİMYASAL ÖZELLİKLER	Kimyasal formül	CH ₄
	CAS numarası	74-82-8
	UN Numarası	UN1971 (gaz için); UN1972 (soğutulmuş sıvı için)
	Kimyasal sınıf	Alkan
	Mol kütle	16.043 M (kg/mol)
	25 °C Sıcaklıkta ve 1 atm Basınçta	Oluşum entalpisi ($\bar{h}_f$) : -74.85 kJ/kmol Oluşum Gibbs fonksiyonu ($\bar{g}_f$) : -50.79 kJ/kmol Mutlak entropi : 186.16 kJ/kmol.K
	Mükemmel Gaz Özgül Isıları	300°K’de; R : 0.5182 kJ/kg.K c _p : 2.2537 kJ/kg.K c _v : 1.7354 kJ/kg.K k : 1.299 273-1500 °K aralığında sıcaklığın fonksiyonu olarak; c _p = 19.89 + 5.024x10 ⁻² .T + 1.269x10 ⁻⁵ .T ² - 11.01x10 ⁻⁹ .T ³
	Yanma denklemi	CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O + 55.5 MJ/kg $ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O}=\text{O} \\ \text{O}=\text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O}=\text{C}=\text{O} \\ \text{O}=\text{C}=\text{O} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \end{array} $
	Patlama sınırları	%5 – 15
FİZİKSEL ÖZELLİKLER	Görünüm	Renksiz gaz
	Yoğunluk	Gaz : 0.717 kg/m ³ Sıvı : 415 kg/m ³
	Donma Verileri	Donma noktası : -182.2 °C Füzyon gizli ısı : 58.4 kJ/kg
	Sıvı Özellikleri	Sıcaklık : -161.5 °C Yoğunluk : 423 kg/m ³ Özgül ısı (c _p) : 3.49 kJ/kg.K
	1 atm Basınçta Kaynama Verileri	Normal kaynama noktası : -161.5 °C Buharlaştırma gizli ısı : 510.4 kJ/kg
	Erime noktası	91 °K
	Kaynama noktası	112 °K
	Çözünürlük (su içinde)	35 mg/L (17 °C’de)
	R (Gaz sabiti)	0.5182 kJ/kg.K
	Kritik Nokta Özellikleri	Sıcaklık : 191.1°K Basınç : 4.64 MPa Hacim : 0.0993 m ³ /kmol
	Üçlü nokta	Üçlü nokta sıcaklığı : -182.46 °C Üçlü nokta basıncı : 0.117 bar
	Sıkıştırılabilirlik faktörü (Z)	1.013 bar and 15 °C : 0.99802
	Viskozite	1.013 bar and 0 °C : 1.0245E-04 Pa.s
	Termal iletkenlik	1.013 bar and 0 °C : 30.57 mW/(m.K)

hidrokarbonlar ile birlikte hidrokarbonların PCI (premixed compression ignition) ölçümlerinde; petrokimya sanayisinde gaz karışımlarının ayarlanmasında; safsızlık analizlerinde; çeşitli organik bileşiklerin üretilmesinde kullanılmaktadır.

Literatüre bakıldığında şabazit üzerine metan adsorpsiyonu ile ilgili çalışmaların sınırlı sayıda olduğu görülmektedir. Aşağıda yer verilen makaleler, söz konusu çalışmalara örnek teşkil etmektedir.

Shang ve arkadaşları 2014 yılında şabazitin gaz seçicilik özelliği ile ilgili “moleküler tuzak (molecular trapdoor)” ismini verdikleri bir mekanizma geliştirmişlerdir. Bu çalışmaları ile şabazit zeolitinin genel doğasından farklı olarak 253 °K’de CH₄’ e kıyasla N₂’ ye karşı daha fazla seçiciliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ancak sıcaklığın artmasıyla bu seçiciliğin azaldığını ve 293 °K’de N₂’ ye kıyasla CH₄’ e karşı daha seçici olduğunu açıklamışlardır. Genel olarak CH₄ adsorpsiyon kapasitesinin N₂ kapasitesinden yüksek olmasına karşın, kullandıkları bir moleküler tuzak olan şabazit numunesi ile bu durumun tersine döndüğünü belirtmişlerdir. Elde ettikleri bu sonucun doğalgaz ayırıştırma süreci açısından oldukça önemli olduğunu vurgulamışlardır [79].

Görtl ve Hafner 2012 yılında literatüre kazandırdıkları çalışmalarında, yapısı protonla zenginleştirilmiş zeolit (Na-değiştirilmiş şabazit) üzerine farklı teoriler eşliğinde adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca ölçülebilir sıcaklık eğrilerinin adsorpsiyon özelliklerine etkilerini araştırmış ve oda sıcaklığında molekülün asit bölgesine bağlanması, alkan ve zeolit arasındaki van der Waals etkileşimlerinin bozulduğu, artan sıcaklığın da durumu olumsuz etkilediği sonucuna varmışlardır [80].

Grey ve arkadaşları 2001 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında şabazit ve höylandit üzerine nitrojen ve metan adsorpsiyonu konusunu ele almıştır. Genel olarak, izotermeler, adsorpsiyon ısısı ve seçicilik konuları ele alınmıştır. Adsorbat yapı etkileşimleri Kiselev ve PN potansiyelleri ile modellenmiştir. Elde ettikleri veriler, iki modeldeki seçiciliğin farklı olduğunu ortaya koymuştur. Söz konusu farklılığın, silika-alümina yapıdaki katyonların varlığından kaynaklandığı öne sürülmüş ve temel faktörün ise yapıdaki dar gözeneklere ulaşmak olduğu sonucuna varılmıştır [81].

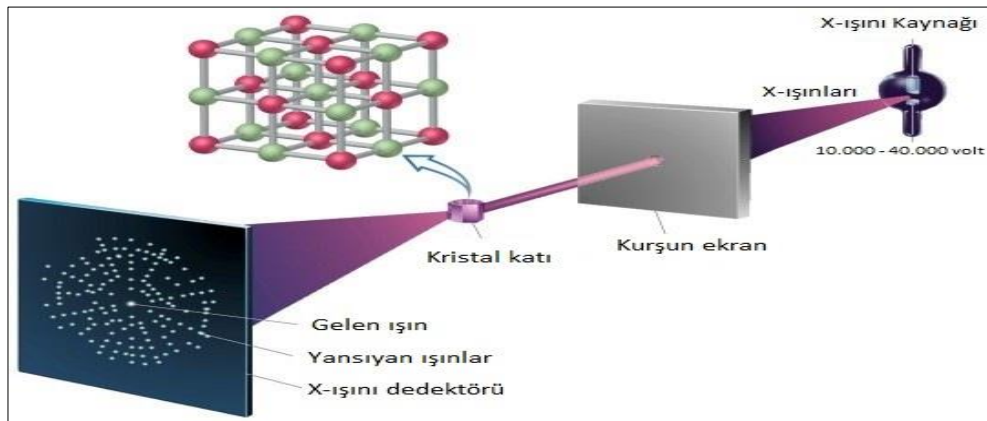
5. NUMUNE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

5.1. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), kristal fazlarının atomik dizilimlerine bağlı olarak x-ışınlarını belirli şekillerde kırması esasına dayanır. 1912 yılında Laue tarafından literatüre kazandırılan bu karakteristik kırınım olayı ile maddelerin nitel ve nicel analizleri son derece yüksek hassasiyetlerde yapılabilmektedir.

XRD yönteminde temel olarak, x-ışını demeti numune üzerine gönderilir. Numune ile temas eden ışınların bir kısmı saçılır, bir kısmı kırınıma uğrar, bir kısmı iletilir, bir kısmı ise absorplanır. Kırınıma uğrayan ışınlar, belirli doğrultularda yoğunlaşarak bir kırınım deseni oluştururlar. Bu kırınım deseninin bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilmesiyle elde edilen veriler, standart referans desenlerle karşılaştırılarak numunenin içeriği ile kristal yapısı yani a, b, c ve alfa (α), beta (β), gama (γ) birim hücre parametreleri yardımıyla, birim hücrede kaç tane atom veya molekül olduğu belirlenir.

X-ışını kırınım desenleri kullanılarak, kristal yapı ve içerisindeki atomların dizilişleri ilk kez Max Van Laue tarafından incelenmiştir. İncelemeler, kırınım desenlerinde Laue desenleri olarak anılan aydınlık nokta dizilerinin parlaklıkları ve aralarındaki mesafelerden yola çıkılarak yapılmaktadır (Şekil 5.1).



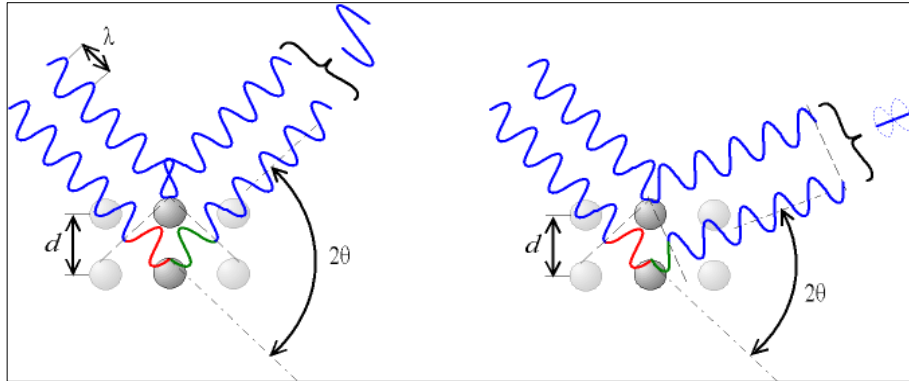
Şekil 5.1. Kırınım deseni [82].

XRD analizlerinde kullanılan referans desenler, saf kristal fazlara ait deneysel XRD profil değerlerinin yer aldığı verilerden oluşmaktadır ve Toz Kırınım Standartları Ortak Komisyonu (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) dosyalarında arşivlenmiştir.

XRD analizlerindeki kırınım olayı, kristallerin paralel atom düzlemlerinden oluştuğunu göz önüne alan, Bragg yasasına dayanmaktadır. Gönderilen x-ışını demeti her bir düzlemden ayrı ayrı yansımaya uğrar. Yansıma öncesinde ve sonrasında aynı fazda olan ışınlar, pozitif girişim oluşturarak aydınlık noktalar kümesi meydana getirirler. Söz konusu pozitif girişim, farklı ışın demetlerinin kat ettikleri yollar arasındaki farkın, dalgaboyunun tam katı olduğu durumlarda meydana gelir ve Denklem (5.1) ile ifade edilir. Burada d , bitişik düzlemler arası mesafe; n , kırınım mertebesi; λ , dalgaboyu; Θ , demetin geliş açısına karşılık gelmektedir (Şekil 5.2).

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

XRD analizlerini gerçekleştiren cihazlar, temel olarak x-ışını tüpü, ışık kaynağından gelen ışıktan tek dalgaboylu ışık elde edilmesini sağlayan monokromatörler (dalga boyu seçicileri), istenmeyen dalga boylarının absorbe edilmesini sağlayan filtreler, x-ışını demetinin saçılmasını engelleyen yönlendiriciler ve radyasyon enerjisinin tamamını veya bir kısmını elektrik sinyaline çeviren detektörlerden oluşmaktadır. Gelişen teknolojiye paralel olarak, XRD cihazları ile kristalin malzemelerin, kayaçların, polimerlerin ve ince filmlerin nitel ve nicel incelemelerinin parmak izi hassasiyetinde yapılmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 5.2. X ışınlarının yansıması [83].

Yapılan bu analizlerin arka planında; Laue, döner kristal ve toz kırınımı olmak üzere üç temel teknik yer almaktadır. Laue yöntemi büyük tek kristallerin yöneliminin ve simetrisinin belirlenmesinde tercih edilir. Bu yöntemde, sabit kristalden yansıyan radyasyon ölçülür. Elde edilen kırınım deseninin simetrisi, gelen ışın doğrultusunda bakıldığında kristal simetrisini ortaya koyar. Döner kristal yönteminde ise tek kristal, monokromatik x-ışını demetine dik bir eksen üzerine yerleştirilir ve döndürülür. Döndürme işleminin temel nedeni, uygun Bragg açısının elde edilebilmesidir. Bu yöntem ile birim hücrenin büyüklüğü ve atomların hücre içindeki dizilimleri belirlenebilmektedir. Tek kristal haline getirilemeyen örnekler için toz kristal yöntemi tercih edilir. Bu yöntemde, kristal yerine toz kristal kullanılır böylece döndürme işlemine gerek kalmaz.

5.2. X-Işını Floresans Analizi (XRF)

Numune üzerine gönderilen x-ışınlarının absorplanan kısmının tüm enerjisi iç kabuktaki elektrona aktarılır ve bu süreçte, dışa elektron aktarımı olur. Bu aktarım ile oluşan boşluk, atomu kararsız bir yapıya dönüştürür. Etki tamamlanıp atom tekrar kararlı yapıya dönüşeceği zaman, dıştan içeriye elektron transferi meydana gelir. Söz konusu transfer sırasında salınan karakteristik x-ışınları, x-ışını floresans (XRF) olarak adlandırılırlar.

XRF yöntemi, numunelerdeki elementel yüzde bileşimlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemin hızlı, ucuz, güvenilir ve numune tahribatına yol açmıyor olması, tercih edilme nedenlerini oluşturmaktadır. Yöntemin kullanıldığı XRF spektrometreleri incelendiğinde temel olarak dalgaboyu dağılımlı (WDXRF), enerji dağılımlı (EDXRF) ve toplam yansıma (TXRF) olmak üzere üç temel tekniğin var olduğu görülmektedir. WDXRF spektrometresinde floresans x-ışınları, bir kristal üzerine düşürülür ve Bragg yasası ile dalgaboyu ölçülür. Bu teknikte tüm açılar farklı birkaç kristal kullanılarak gerçekleştirilir. Her ne kadar zaman alan bir teknik olsa da Sodyum'dan Uranyum'a kadar tüm elementler saptanabilir. EDXRF tekniğinde x-ışınlarının enerjisi doğrudan ölçülür ve genellikle kısa dalgaboylu x-ışınları yayan

elementlerin analizleri için tercih edilir. TXRF tekniğinde numune miktarı mikrogram mertebeleri ile sınırlıdır.

5.3. Termogravimetrik Analiz (TGA-DTG)

Numune karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden olan termo-analitik metotların temeli Le Chateleier' in 1987 yılındaki çalışmalarına dayanmaktadır [84]. Sıcaklık artışına bağlı olarak numune bünyesinde enerji değişimleri ve ağırlık kaybı gibi termal ve gravimetrik değişimler meydana gelmektedir. Termal analiz (TA) olarak ifade edilen bu süreç, International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry tarafından, numuneye kontrollü bir şekilde sıcaklık uygulandığında numunenin veya reaksiyon çıktılarının fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu şeklinde belirlendiği bir grup teknik olarak tanımlanmaktadır [68]. Ölçümlerde ağırlık değişimi % değişim cinsinden verilmekte ve “w” harfi ile simgelenmektedir ve bu değişim TGA eğrilerinde basamak şeklinde görülmektedir.

Termogravimetrik analiz cihazı; termobalans, terazi, fırın, kütle-sıcaklık değişimi kayıt ünitesi ve inert gazlı temizleyici sistem bileşenlerinden oluşur. Ağırlık değişimi izlenecek olan numune, cihaz içerisinde galvanometreye bağlı kol üzerine konulur. Numune kütleindeki değişim, fotodiyotlar içeren sistem tarafından elektrik akımı cinsinden hesaplanır. Elde edilen bilgiler, hesaplamalarda kullanılacak formlara dönüştürülür [85].

Analizler sonucunda elde edilen spesifik eğriler, numunenin çeşitli durumları hakkında bilgi edinilmesini sağlar. Şekil 5.3'te yer alan bu eğrilerin yorumları aşağıdaki gibidir:

(a) bozunma yok, (b) başlangıçta hızlı ağırlık kaybı (adsorplanan sıvının geri verilmesi veya kuruma), (c) tek aşamalı bozunma (numunenin kararlı olduğu aralık), (d) çoklu bozunum (ara basamaklardaki bozunum ürünlerinin kararlı olduğu sıcaklık aralıkları), (e) çoklu bozunum (ara basamaklardaki bozunum ürünleri kararlı değil), (f) ağırlık artışı (oksidasyon vb. kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşmuş), (g) ağırlık artışı akabinde ağırlık azalışı (çok sık rastlanmaz).

Tane boyutu: Numunenin tane boyutunun azalması, ayrışma hızını artırır, ayrışma sıcaklığını ise azaltır.

Numune miktarı: Numune miktarı arttıkça ayrışma olayı zorlaşır, ısıtmanın homojenliği bozulur. Bu durum da eğrilerde her basamağın net bir şekilde görülememesine neden olabilir.

5.3.2. Ölçüm sürecine dair önemli noktalar

Numune hazırlama: Numune hazırlanırken, numune miktarı, içeriğinin teste uygunluğu, termal özellikleri, yapısal kararlılığı, temizliği göz önüne alınması gereken noktalardır.

Ölçüm yapma: Ölçüm yapılırken ölçümü etkileyen ısıtma hızı, ısıtma atmosferi, numune boyutu, tane yapısı, numune taşıyıcının kimyasal yapısının uygunluğu, numunenin hareket etmemesi gibi noktalara dikkat edilmelidir.

Tava etkisi: Ölçümlerde kullanılan plakaların etkisidir. Genellikle alümina tavalar tercih edilir ve bu tavalar 1600 °C'ye kadar dayanabilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda bu plakalarda kısmi erime gerçekleşebilir ki bu durum da numuneyi kirletebilir. Alümina tavalara göre daha yüksek sıcaklığa dayanan plakalar da bulunmaktadır. Dolayısıyla tava etkisinin ortadan kaldırılabilmesi için, test sıcaklığına uygun tavanın kullanılması gerekir.

Fırın atmosferi etkisi: Ölçüm yapılırken, numune ve ortaya çıkabilecek bozunma ürünleriyle, fırın atmosferi olarak etkileşime girmeyecek olan inert gazlar seçilmelidir. Test sıcaklığı da göz önüne alınarak atmosfer ortamında patlamaya neden olabilecek durumlar çeşitli seyreltme süreçleriyle ortadan kaldırılmalıdır. Bununla birlikte atmosfer ortamı akış hızı genel olarak 30 ml/dk olarak kullanılmaktadır.

Basınç azaltımının etkisi: Ölçüm sürecinde basıncın azaltılması, ölçüm sürecinde sık sık meydana gelen kütle kayıplarının birbirinden ayrıştırılmasını kolaylaştırırken, ayrışmaların gözlemlenmesini de kolaylaştırır.

TGA sonuçları, kullanıcının isteğine göre birinci türevi alınarak da kaydedilebilir. Bu şekilde gerçekleştirilen analiz DTG olarak bilinir. Bu analiz, ağırlık kaybı hızının sıcaklığa göre değişimini belirtir ve matematiksel olarak

dw/dt olarak ifade edilir. Bu analizin kullanılmasındaki temel fayda, ağırlık kaybının maksimum seviyede olduğu sıcaklık aralığının görsel olarak belirlenmesidir.

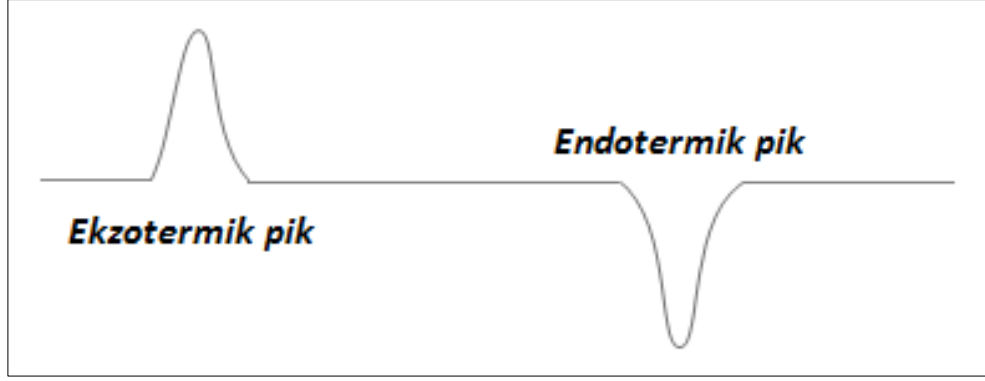
Günümüzde DTG analizleri, TGA cihazları ile bütünleşik sistemlerle gerçekleştirilir. Aynı bir düzeneğe gereksinim duyulmamaktadır.

5.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz, kontrollü sıcaklığa maruz bırakılan numune ve inert referans madde arasındaki sıcaklık farkının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemdir [85]. TGA'dan farklı olarak, numunede ağırlık kaybı olmaksızın gerçekleşen ısı değişimleri dikkate alınır. Elde edilen veriler diferansiyel termogram adı verilen bu grafiklerle görüntülenir. Bu grafiklerde numunede meydana gelen endotermik ve ekzotermik olaylar +y ve -y yönünde pikler olarak gözlemlenir (Şekil 5.5).

Diferansiyel termal analiz cihazı temel olarak fırın, örnek ve numune taşıyıcı, program kontrolü, yükseltici, veri toplama/depolama/işleme ünitesi bileşenlerinden oluşmaktadır. Fırın bileşeni, numune ve referans, malzemenin aynı koşullarda ısıtıldığı bileşendir. Fırının atmosferi hava ya da H_2 ve N_2 gibi inert gazlar da olabilmektedir. Fırın sıcaklığı yüksek sıcaklık çalışmaları için 2400 °C'ye kadar çıkabilmektedir [85]. Düşük sıcaklık çalışmaları için sıvı azot ile gerekli soğutma sağlanabilmektedir. Malzemelerin konuldukları aparatlar genellikle alüminyum yapıdadır. Malzemelerin sıcaklıkları termal çift adı verilen elektronik devre elemanları ile ölçülür. Bu aparatlar ile termal çiftleri taşıyan bileşen, örnek veya numune taşıyıcı olarak adlandırılmaktadır.

Program kontrolü bileşeni, numune sıcaklığını kontrollü şekilde arttırırken, fırın akımını düzenler. Bununla birlikte ısıtma/soğutma hızlarının kontrolünü de gerçekleştirir. Elde edilen tüm verilerin toplandığı, voltaj değerlerinin sıcaklık farklarına dönüştürüldüğü ve elde edilen sonuçların kayıt altına alındığı bileşen ise veri toplama/depolama/işleme ünitesi olarak isimlendirilir.



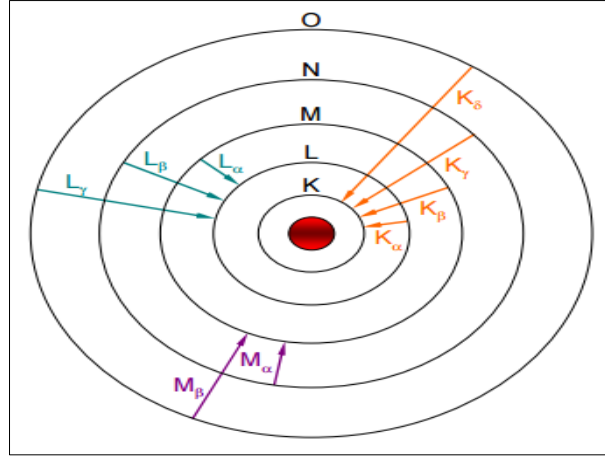
Şekil 5.5. Ekzotermik / Endotermik olay.

5.5. SEM/EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu / Enerji Dağılım Spektrometresi) Analizi

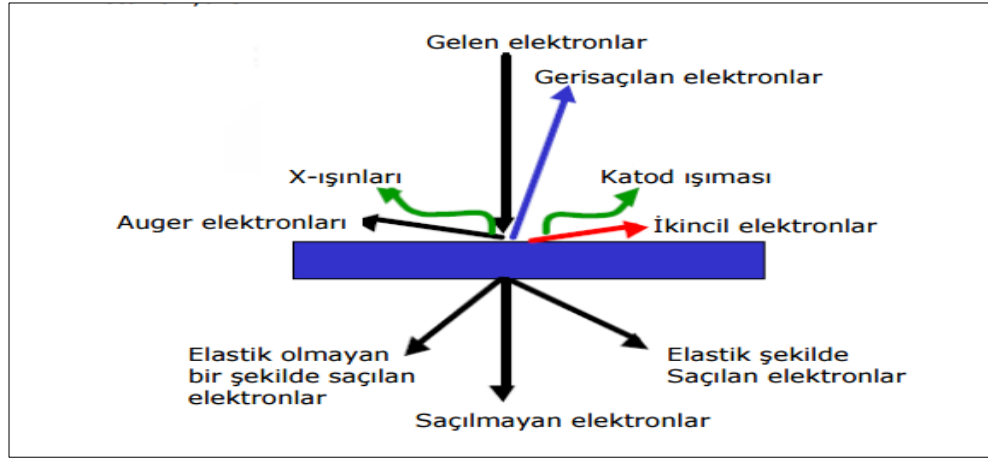
SEM/EDS (Scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy) yüzey analiz, elementel analiz ve kimyasal karakterizasyon süreçlerinde yaygın olarak kullanılan tekniklerden birisidir. Yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilebilen yöntem ile yüzeye dair detaylı bilgiler elde edilebilmektedir [88]. Öte yandan çapı nanometre seviyelerinde olan alanlarda dahi elementel analizler yapılmasına imkân sağlar [89].

SEM/EDS analizlerinde; ilk olarak numune, elektron demeti (Pe: Primary electron) ile bombardımana tutulur. Pe' ler, numune yüzeyini oluşturan atomların çekideğine yakın olan elektron kabuklarına (K,L,M,N) etki ederek bu bölgelerden elektron kopmasına sebebiyet verirler (Se: Secondary electron) (Şekil 5.6).

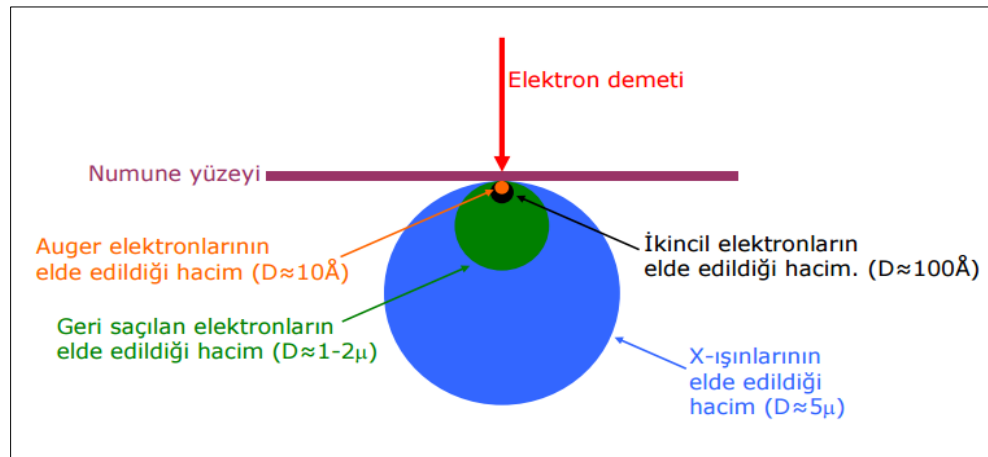
En iç kabuktan (K) kopan elektron, burada elektron boşluğu oluşturur ve bu boşluk dış yörünge elektronları ile doldurulur. Bu esnada x-ışını salınımı ve Auger elektron saçılımı gerçekleşir. K kabuğundaki boşluğun üst kabuklardaki elektron ile doldurulması sonucu salınan enerjinin fazlası, elektron kopmasına neden olabilir. Kopan bu elektron ise Auger elektronu olarak adlandırılır. Salınan enerjiler, atomlara özgü olduğundan karakterizasyon süreçlerinde ayırt edici olarak kullanılırlar. Öte yandan Pe' ye ait elektronların bir kısmı da geri saçılır (Şekil 5.7). Geri saçılım (back-scatter) elektronları olarak adlandırılan bu



Şekil 5.6. Elektron kabukları [90].

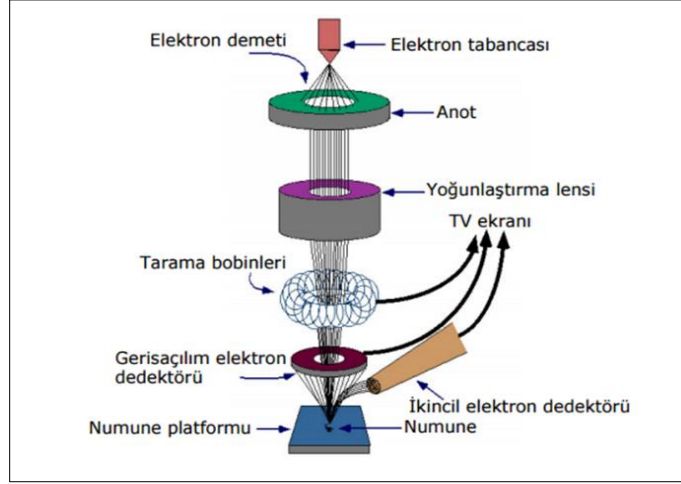


(a)



(b)

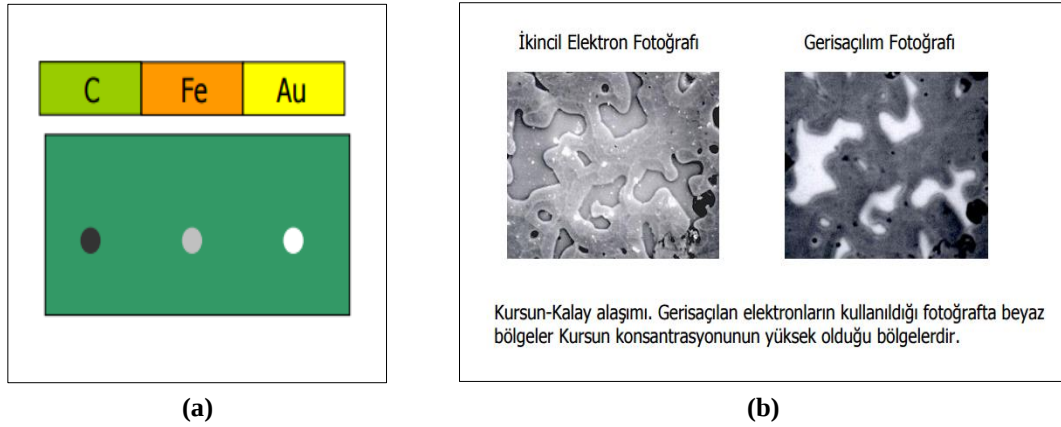
Şekil 5.7. Pe, Se, Auger elektronu, geri saçılma. (a) şematik, (b) hacimsel gösterim [90].



Şekil 5.8. Elektron mikroskobu temel bileşenleri [90].

elektronların sayısı, numunenin atom numarası ile doğru orantılıdır. Bahsi geçen Pe, Se, Auger elektronları ve x-ışınları kullanılarak, donanımı Şekil 5.8’de verilen mikroskop üzerinde resimler oluşturulur.

Geri saçılan elektronlardan elde edilen görüntüler temel olarak numunenin atom numarasıyla ilgili bilgi verir. Atom numarası ile parlaklık arasında doğru orantı bulunmaktadır ve bu durum SEM görüntülerinde konsantrasyon farkı olarak gözlemlenir (Şekil 5.9) [91,92].



Şekil 5.9. (a) kontrast farkı, (b) Se ve geri saçılım elektronlarından elde edilen görüntüler [90].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Şabazitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Bu çalışmada Ankara-Bala yöresinden elde edilen doğal şabazit zeoliti kullanılmıştır. Numune öğütülmüş ve ASTM standart elekleri kullanılarak 45 µm < boyuta elenmiştir. Her bir zeolit formu, 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 1 M'lık gümüş, bakır ve demir nitrat çözeltileri (CuSAB, FeSAB ve AgSAB) ve 0.1, 0.5, 1, 2 ve 3 M HCl asit çözeltileri (01HSAB, 05HSAB, 1HSAB, 2HSAB ve 3HSAB) ile 5'er gr şabazit numunesinin geri soğutmalı manyetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı sistemde 80 °C'de 6 saat işleme tabii tutulmasıyla hazırlanmıştır. Bu işlem sonucunda çözeltiler süzülerek numune yaklaşık olarak kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan numuneler süzülerek 110 °C'de 16 saat etüvde kurutulmuştur. HCl, Fe(NO₃)₃.9H₂O, AgNO₃ ve Cu(NO₃)₂.3H₂O gibi inorganik kimyasallar Merck firmasından (Darmstadt, Almanya) sağlanmış olup, tüm çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

Şabazit numunelerinin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için normalitesi 1 N olan tuz ve asit çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltideki madde miktarı,

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

formülü ile hesaplandı. Burada; m, gram cinsinden çözünen madde miktarını; N, çözeltinin normalitesini; V, cm³ cinsinden çözeltinin hacmini; e, çözünen maddenin eşdeğer gramını göstermektedir. Bir tuz için eşdeğer gram, tuzun molekül ağırlığının toplam katyon değerliliğine bölümüdür [92].

6.2. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin Kimyasal Bileşimlerinin Bulunması

Şabazit numunelerinin kimyasal bileşimleri Rigaku ZSX Primus model x-ışını floresans spektroskopi (XRF) cihazı ile incelenmiştir. Numunelerin analiz sonuçları eritiş (fusion) yöntemi kullanılarak oluşturulan pelletler yardımıyla elde edilmiştir.

6.2.1. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin XRF analiz sonuçları

X-Işını Floresans Analizleri (XRF) sonucunda doğal şabazit numunesinin esas olarak SiO_2 , Al_2O_3 , MgO ve CaO oksit içeriklerine sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6.1). Ayrıca doğal şabazit numunesinin az miktarlarda K_2O ve Na_2O oksit içerdikleri görülmüştür. Buna ilaveten, numunelerde demir içeriği de bulunmaktadır. Ağır metal katyonları ile değiştirilmiş şabazit zeolitlerinde Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} katyonlarının azaldığı belirlenmiştir. Asitle işlem görmüş zeolitlerde ise bu katyonların azalması yanında Al^{+3} katyonlarının da önemli

Çizelge 6.1 Doğal ve modifiye şabazit zeolitlerinin oksitleri (%) cinsinden kimyasal analizi.

Bileşen (%)	Doğal	01HSAB	05HSAB	1HSAB	2HSAB	3HSAB	AgSAB	CuSAB	FeSAB
SiO_2	59.36	62.75	78.40	81.22	84.04	84.68	58.46	59.18	74.98
Al_2O_3	14.61	13.95	6.44	4.70	3.53	2.95	14.19	14.34	6.90
MgO	3.65	3.02	1.49	0.92	0.54	0.34	2.31	2.23	2.10
CaO	2.64	1.94	0.66	0.54	0.49	0.45	0.51	0.79	0.69
Fe_2O_3	0.91	0.97	0.90	0.80	0.30	0.22	0.88	0.91	3.67
K_2O	1.48	1.49	0.60	0.33	0.25	0.20	0.58	1.29	0.44
Na_2O	1.19	0.27	0.21	0.23	0.20	0.16	-	0.39	-
BaO	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO_2	0.10	0.12	0.14	0.13	0.08	-	0.11	0.11	0.13
Ag_2O	-	-	-	-	-	-	10.84	-	-
CuO	-	-	-	-	-	-	-	5.73	-
Cr_2O_3	-	-	-	-	-	-	0.04	-	-
P_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	0.020	-
SO_3	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-
A.Z.	15.86	15.50	11.16	11.15	10.58	10.99	12.09	15.01	11.84
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.06	4.49	12.17	17.29	23.82	28.73	4.12	4.12	10.87

ölçüde azaldığı tespit edilmiştir. Asit işlemi sonucunda alüminyumun yapıdan uzaklaşmasıyla $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranı 4.06'dan 28.73'e yükselmiştir. Şabazit numunesinin HCl ile işleme tabii tutulmasıyla beraber Al^{+3} 'un önemli ölçüde azalması, literatürdeki birçok çalışma ile uyumludur [93,94].

6.3. Numunelerin XRD Verilerinin İncelenmesi

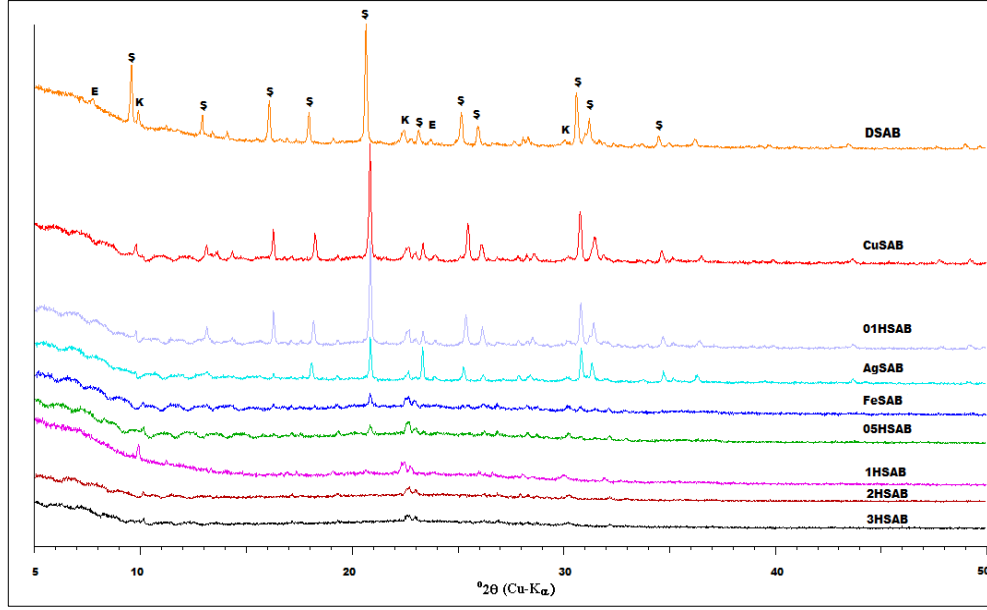
X-ışını toz kırınımı (XRD) analizi BRUKER-AXS D8 ADVANCE cihazında $\text{CuK}\alpha$ ışınımı ($1.5418 \text{ \AA}$) kullanılarak 40 kV ve çalışma akımı 30 mA'de 5° ile 50° (2θ) aralığında çalışılarak yapılmıştır (Şekil 6.1).

6.3.1 Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin XRD desenleri

Ankara-Bala, bölgesinden elde edilen doğal şabazit ve katyon değiştirilmiş formlarının, XRD desenleri elde edilmiştir (Şekil 6.2). Doğal şabazit numunesinin ana mineral olarak şabazit ve buna ek olarak klinoptilolit ve erionit içerdiği belirlenmiştir. Asit ile işlem görmüş zeolit numunesinin yapısında önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Numunelerin XRD deseninde asit konsantrasyonunun artmasıyla, zeolit numunesindeki fazlara ilişkin pik şiddetlerinin önemli ölçüde azalması veya tamamen yok olması, zeolit yapısının



Şekil 6.1 Bruker D8 Analitik X-ışını Sistemi.



Şekil 6.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin XRD desenleri.

bozulduğunu göstermektedir. Ancak klinoptilolitin, şabazit ve erionite kıyasla daha yüksek Si/Al oranına (≥ 4) sahip olduğu için, daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Doğal zeolit numunesinin 3 M HCl ile işleme tabii tutulması, klinoptilolit, şabazit ve erionitin karakteristik piklerinin büyük çoğunluğunun kaybolmasına neden olmuştur. Bununla birlikte en düşük asit konsantrasyonunda (0.1 M HCl) da, zeolit numunesinin XRD deseninde önemli değişiklikler gözlenmiştir. Aynı durum Fe- ve Ag-değiştirilmiş zeolit numunelerinde de tespit edilmiştir [95-97].

6.4. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

TGA ve DTA analizleri, 10 °C/dk ısıtma hızında ve 30-1000 °C aralığında, Setsys Evolution Setaram termal analiz cihazında eş zamanlı olarak yapılmıştır. Yaklaşık olarak 40 mg numune ve Al₂O₃ referans maddesi kullanılmıştır (Şekil 6.3).



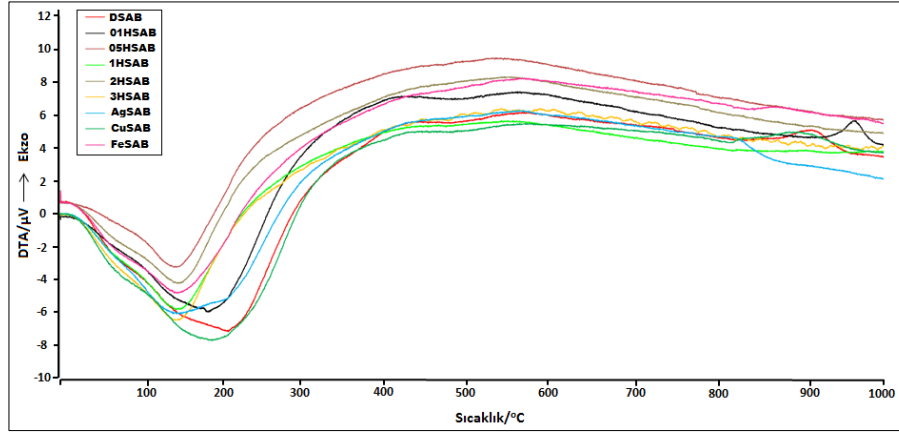
Şekil 6.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Cihazı.

6.4.1. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin TG/DTG ve DTA analizlerinin yorumlanması

Termal analiz sonuçlarının literatür ile uyumlu olduğu ve zeolit numuneleri için elde edilen DTA eğrilerinin temelde birbirine benzediği belirlenmiştir (Şekil 6.4) [98-101]. Şabazit zeolitlerinin ısı karakterizasyonları incelendiğinde, fiziksel olarak adsorplanmış suyun uzaklaştırılması (1. aşama), tabakalar arası suyun dehidrasyonu (2. aşama) ve dehidroksilasyon (3. aşama) aşamaları olmak üzere üç temel aşamanın gerçekleşmesi beklenir. Tez kapsamında çalışılan DSAB, 01HSAB, AgSAB ve CuSAB numunelerine ait DTA eğrileri incelendiğinde, söz konusu aşamaların net bir şekilde gözlemlendiği görülmektedir. Bu aşamaların gerçekleştiği sıcaklık aralıklarında, 1. aşama için 135-208 °C’de endotermik pik; 2. aşama için 486-540 °C’de endotermik pik ve 3. aşama için ise 827-913 °C’de ekzotermik bir pik gözlenmiştir (Şekil 6.4).

Şabazit numunelerinde görülen ekzotermik pikler kristal yapının bozulduğunu göstermektedir. Birinci endotermik pik sıcaklıkları AgSAB (135 °C) → 01HSAB (182 °C) → CuSAB (187 °C) → DSAB (208 °C) sırasında artmaktadır.

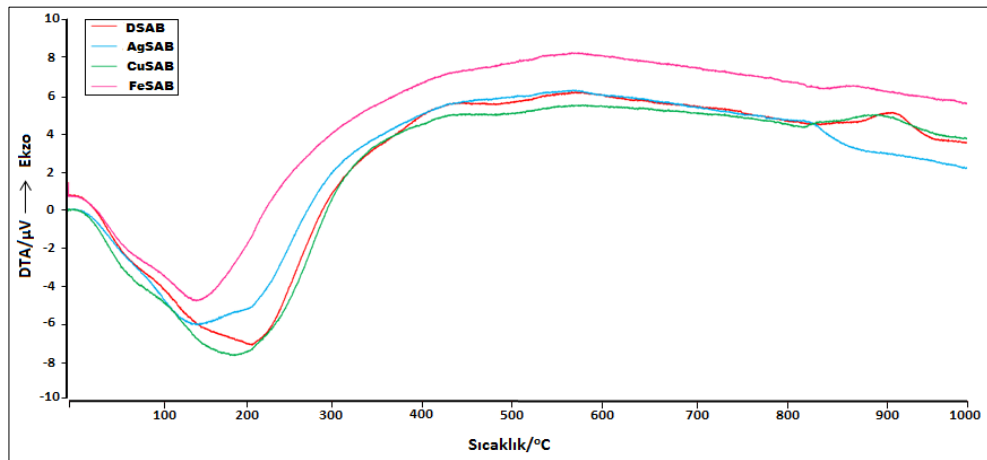
İkinci endotermik pik 486 °C (CuSAB), 490 °C (DSAB), 494 °C (01HSAB) ve 540 °C (AgSAB) sıcaklıklarında gözlenmiştir. 3. Aşama için ise AgSAB, CuSAB, DSAB, 01HSAB, numuneleri sırasıyla 827, 900, 913 ve 963 °C’de ekzotermik pik belirlenmiştir. Şabazit numunelerinin tümünde 30 °C’de



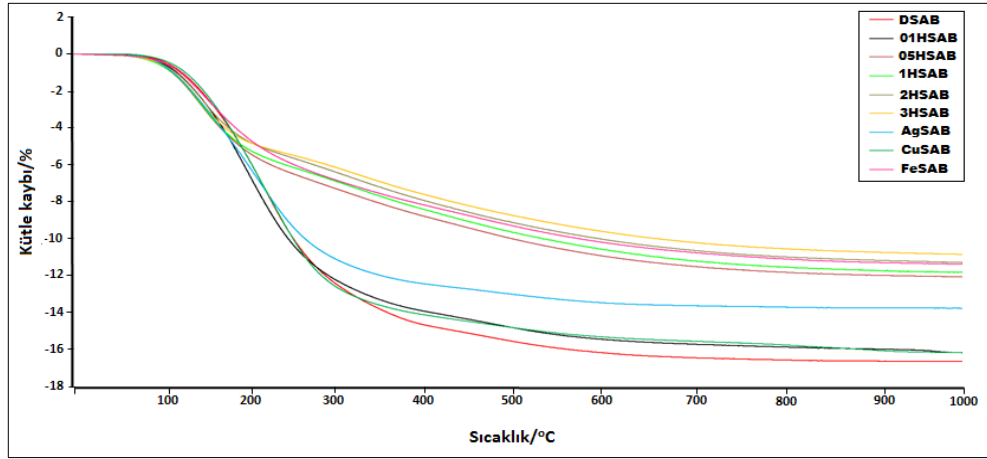
Şekil 6.4. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin DTA verileri.

başlayıp 400 °C civarında tamamlanan geniş bir endotermik pik gözlenmiştir (Şekil 6.4) [98, 99].

Ağır metal katyonları ile değiştirilmiş zeolitlerin yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı oldukları görülmüştür (Şekil 6.5). Ancak Ag-değiştirilmiş zeolit daha düşük pik sıcaklıklarına sahip olduğu belirlenmiştir. Doğal zeolit numunesinin maksimum endotermik piki 208 °C’de gözlemlenirken, AgSAB zeolitinin maksimum endotermik piki 135 °C’de gözlenmiştir. Bu bize AgSAB zeolitinin daha az ısıl kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. FeSAB numunesinde ise ikinci aşamadaki endotermik pik gözlenmemiştir. Bu numunede 141 °C’de endotermik bir pik ve 870 °C’de ekzotermik bir pik gözlenmiştir (Şekil 6.5).

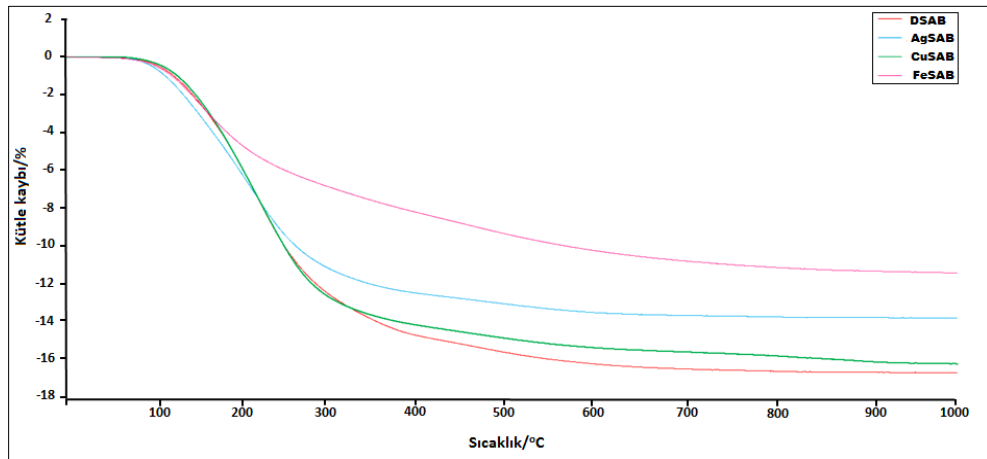


Şekil 6.5. Doğal ve ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit numunelerinin DTA verileri.

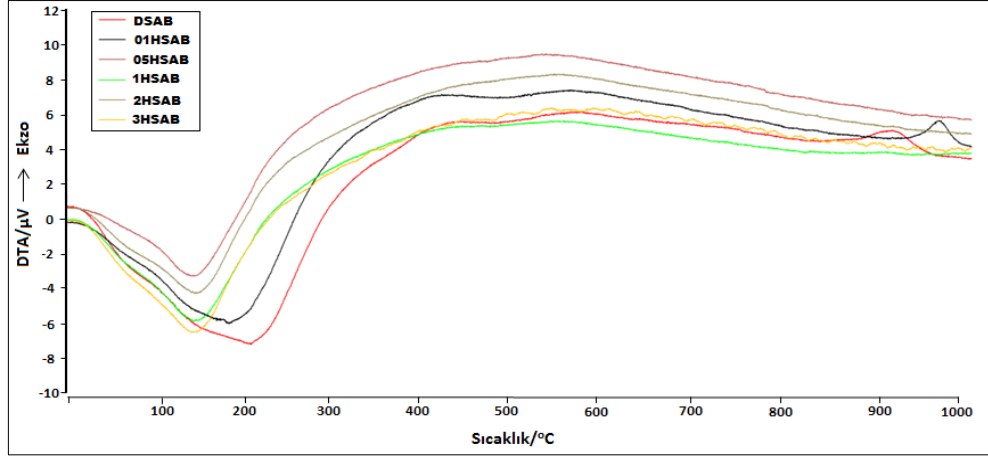


Şekil 6.6. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin TGA verileri.

Ağır metal katyonları ile değiştirilmiş şabazit numunelerinin TGA eğrileri incelendiğinde (Şekil 6.6 ve 6.7), FeSAB numunesinin kütle kaybının 30-350 °C sıcaklık aralığında, diğer sıcaklık aralıklarına göre daha hızlı gerçekleştiği ve eğimin azaldığı görülmektedir. Ayrıca bu eğriler, FeSAB numunesindeki kütle kaybının AgSAB, CuSAB ve DSAB numunelerine göre daha düşük oranlarda olduğunu ortaya koymaktadır. FeSAB numunesinin 30-350 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı % 6.79 iken, DSAB numunesinin kütle kaybı % 13.77



Şekil 6.7. Doğal ve ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit numunelerinin TGA verileri.



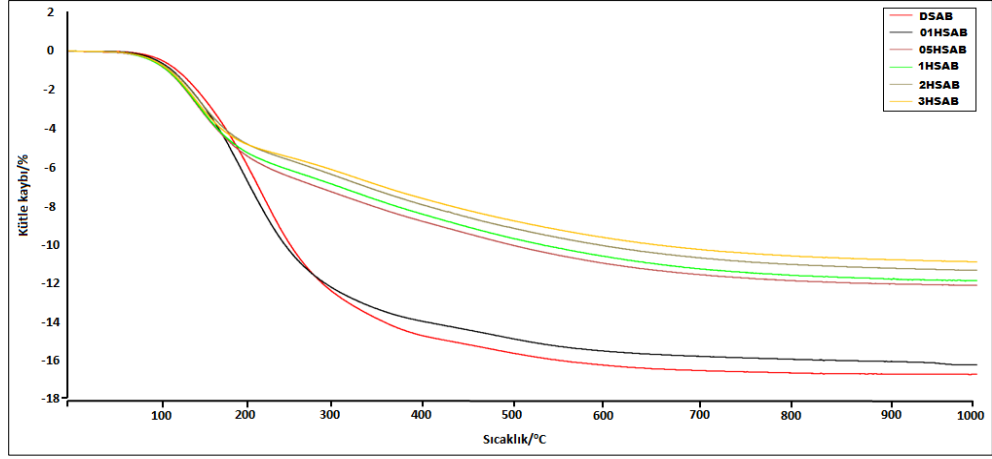
Şekil 6.8. Doğal ve asitle aktiflenmiş şabazit numunelerinin DTA verileri.

olarak tayin edilmiştir. FeSAB, AgSAB, CuSAB ve DSAB numunelerinin toplam kütle kayıpları sırasıyla % 11.42, % 13.80, % 16.23 ve % 16.70 olarak elde edilmiştir (Çizelge 6.2).

05HSAB, 1HSAB, 2HSAB ve 3HSAB numunelerinin DTA analizlerinde 1.aşama için sırasıyla 136, 140, 141 ve 140 °C’de endotermik pik gözlemlenmiştir. Bu pik sıcaklıklarının doğal şabazit numunesinin ana pik sıcaklığına oranla daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 6.8). Ayrıca bu numunelerde 2. aşamaya ait pik gözlemlenmemiştir. Bu durumun temel nedeni,

Çizelge 6.2 Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin TGA ve DTA verileri.

Numune	1. Aşama (°C)	Kütle Kaybı (%)	2. Aşama (°C)	Kütle Kaybı (%)	3. Aşama (°C)	Kütle Kaybı (%)	Toplam Kütle Kaybı (%)
DSAB	208	13.77	490	2.73	913	0.20	16.70
AgSAB	135	11.97	540	1.70	827	0.13	13.80
CuSAB	187	13.59	486	2.01	900	0.63	16.23
FeSAB	141	7.52	-	3.26	870	0.64	11.42
01HSAB	182	13.28	494	2.48	963	0.45	16.21
05HSAB	136	8.04	-	3.50	-	0.56	12.10
1HSAB	140	7.65	-	3.59	-	0.62	11.86
2HSAB	141	7.16	-	3.51	-	0.65	11.32
3HSAB	140	6.86	-	3.37	-	0.66	10.89



Şekil 6.9. Doğal ve asitle aktiflenmiş şabazit numunelerinin TGA verileri.

zeolitin yapısındaki alüminyumla birlikte Mg^{+2} , Ca^{+2} , K^{+} , ve Na^{+} katyonlarının büyük çoğunluğunun yapıdan ayrılmasıdır (Çizelge 6.1). Bu durum yapıdaki su moleküllerinin ayrılması sonucunda zeolitin hidrofilik doğasının azalmasına neden olmaktadır.

Asitle işlem görmüş şabazit zeolitlerinin TGA eğrileri incelendiğinde (Şekil 6.9), 30-350 °C sıcaklık aralıklarındaki kütle kayıplarının diğer sıcaklık aralıklarına göre daha hızlı gerçekleştiği ve eğimin azaldığı görülmektedir. Ayrıca TGA analizi bu sıcaklık aralığında 05HSAB, 1HSAB, 2HSAB ve 3HSAB numunelerindeki kütle kaybının, 01HSAB ve DSAB numunelerine göre daha düşük oranlarda olduğunu ortaya koymaktadır. Asit çözeltisinin konsantrasyonu arttıkça numunelerdeki kütle kaybının azaldığı görülmektedir. DSAB numunesinin 30-350 °C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı % 13.77 iken, 3HSAB numunesinin kütle kaybı % 6.86 olarak tayin edilmiştir. 01HSAB, 05HSAB, 1HSAB, 2HSAB, 3HSAB ve numunelerinin toplam kütle kayıpları ise sırasıyla % 16.21, % 12.10, % 11.86, % 11.32 ve % 10.89 olarak elde edilmiştir.

6.5. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin SEM/EDS Analizi

Doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait SEM görüntüleri ZEISS ULTRAPLUS model taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile çekilmiştir. Şabazit numuneleri elektriksel iletkenliği sağlamak için 1 dakika süre ile 50

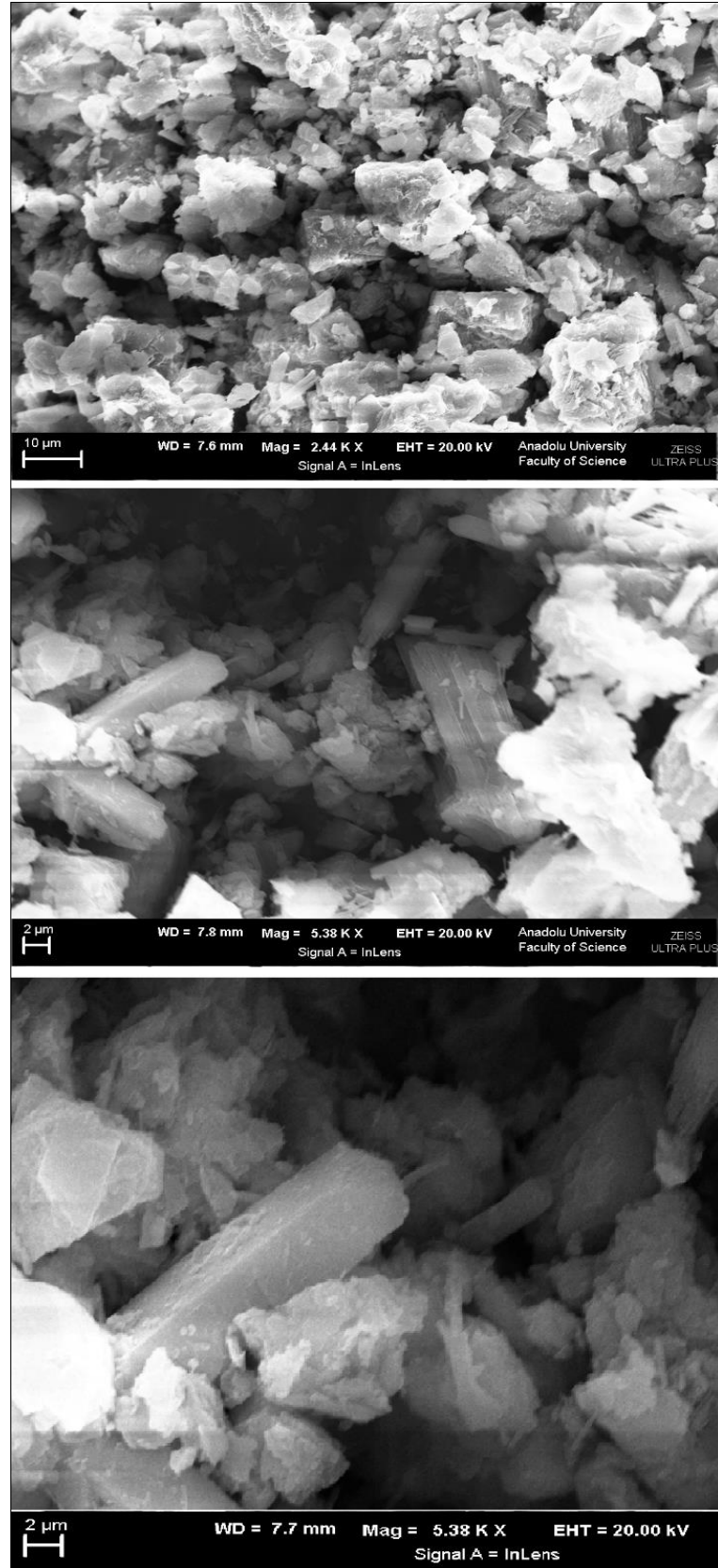
mA’de altınla kaplanmıştır. Elektron mikroskopunda (SEM) bulunan Enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDS) ile numunelerin seçilen alandaki elementel bileşimi tayin edilmiştir.

Şabazit zeolitlerine ait olan SEM görüntüleri Şekil 6.10-6.14’te verilmiştir. Ankara-Bala yöresinden elde edilen doğal şabazit zeolitinin SEM incelemelerinde, esas olarak şabazitten oluştuğu ve çok az miktarlarda erionit ve klinoptilolit minerallerinin şabazite eşlik ettiği belirlenmiştir. Şabazit minerali gözeneklerde ve boşluklarda gelişmiş romboedrik kristaller halinde gözlenmiştir. Literatürde sedimanter şabazit minerali “küp” ya da “romboeder” kristaller halinde tespit edilmiştir [102]. Numunelerin SEM incelemelerinde erionit mineralinin, çoğunlukla iğnemsî kristallerden oluşan demetlerin yanısıra iğne ya da lif şekilli kristaller halinde şabazit mineraline eşlik ettiği gözlenmiştir. Ayrıca klinoptilolit mineralinin, iyi gelişmiş levhamsı kristaller halinde şabazit mineraline, eşlik ettiği belirlenmiştir.

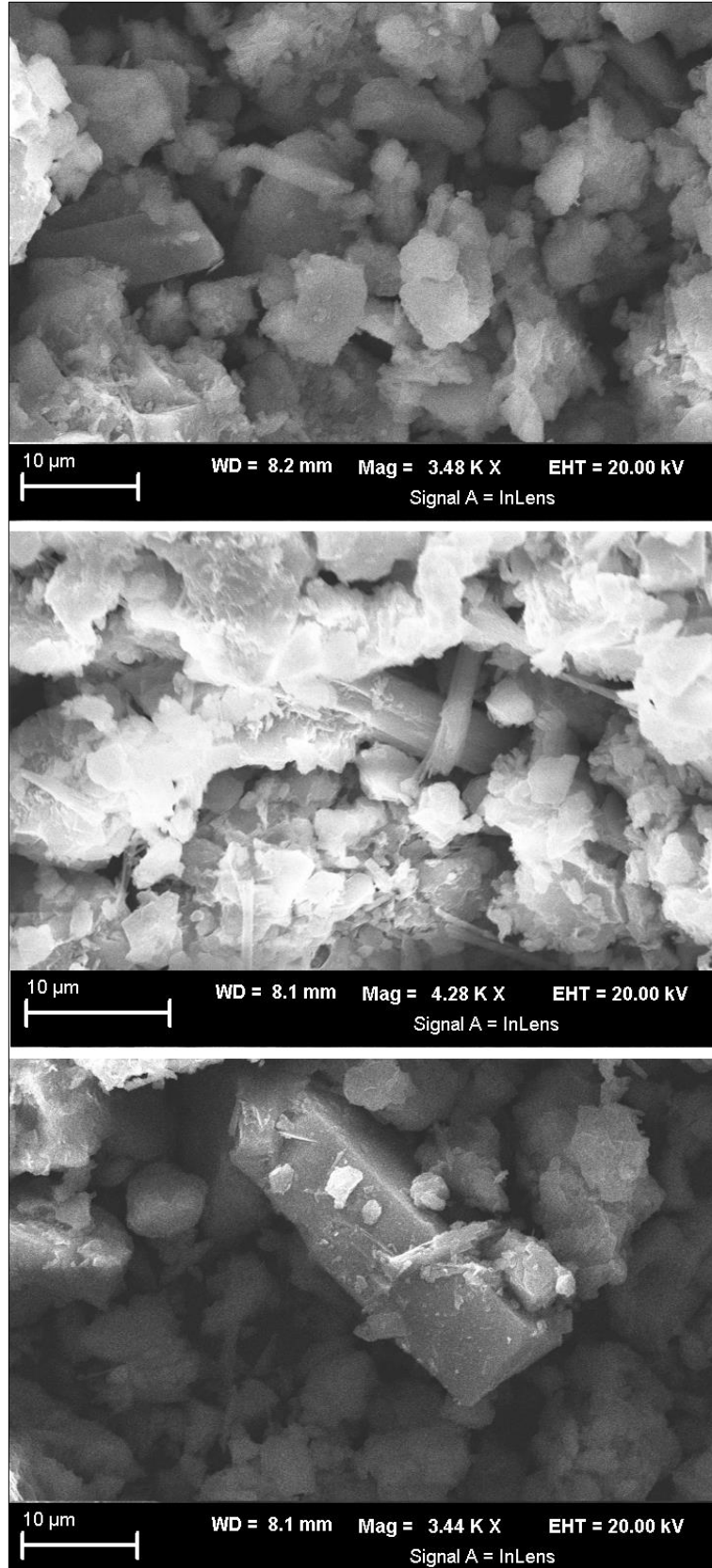
Şabazit numunesinin element bileşimi EDS analizi ile belirlendi. Çizelge 6.3’ten de görüldüğü gibi şabazit zeolitinin esas olarak Si, Al, Mg, Ca, K ve Na katyonlarını içerdiği belirlenmiştir ve çok az miktarda görülen Fe tabloda belirtilmemiştir. Şabazitin katyon değişimi sonucunda Ca, K, Na ve Mg katyonlarında azalma gözlenmiştir. Asit işlemi sonucunda bu katyonların yanında Al katyonlarında önemli azalma belirlenmiştir. Şabazitin ağır metal katyonları ile değişimi sonucunda Cu, Ag ve Fe katyonlarının yapıya girdikleri tespit edilmiştir.

Çizelge 6.3 Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin ortalama element bileşimi.

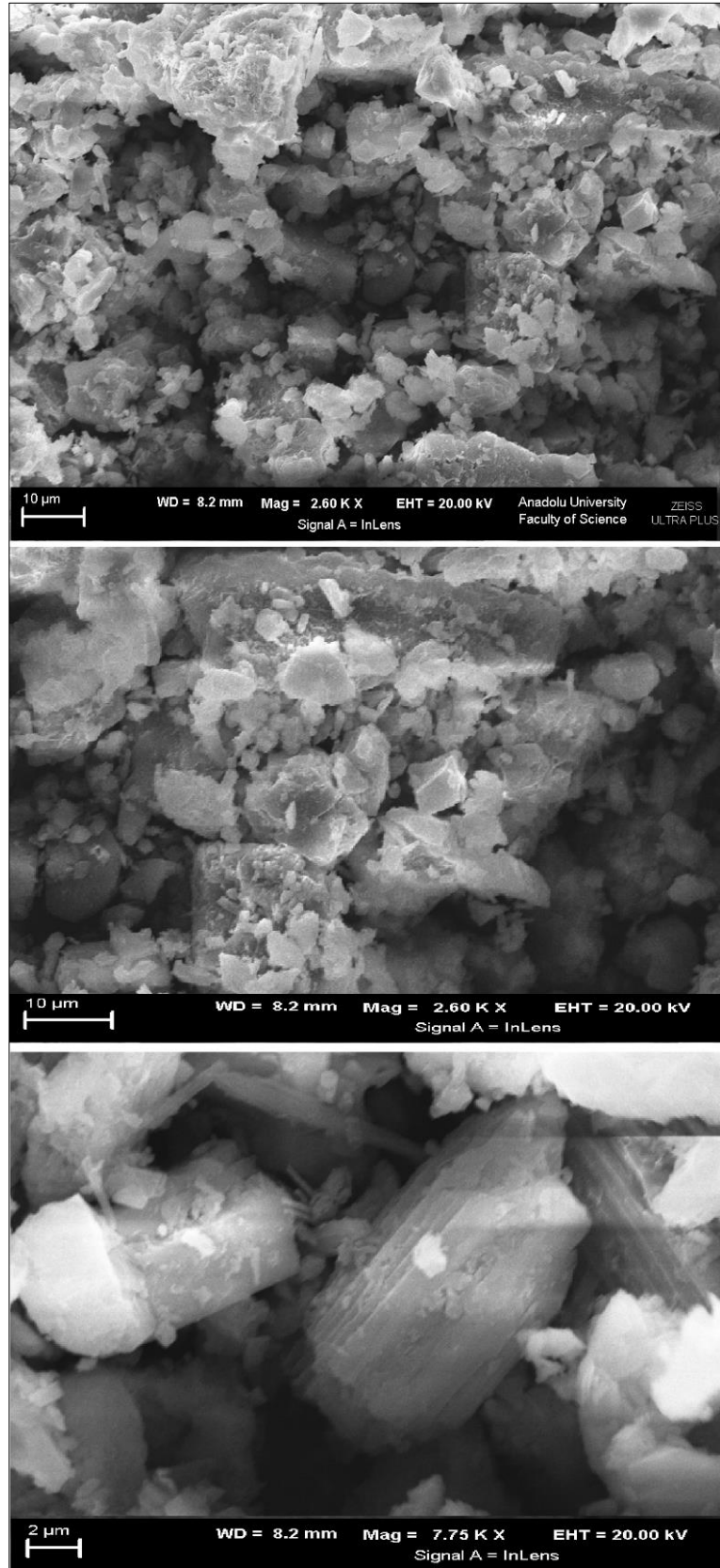
Element, %	DSAB	CuSAB	FeSAB	AgSAB	1HSAB
O	56.62	57.11	59.24	56.39	60.21
Si	29.16	28.78	31.73	26.79	35.91
Al	8.66	8.70	4.43	8.37	2.70
Mg	2.23	1.65	1.80	1.84	0.68
Ca	1.35	0.32	0.29	0.26	0.29
K	1.08	0.72	0.32	0.68	0.21
Na	0.90	-	-	-	-
Cu	-	2.71	-	-	-
Fe	-	-	2.19	-	-
Ag	-	-	-	5.67	-



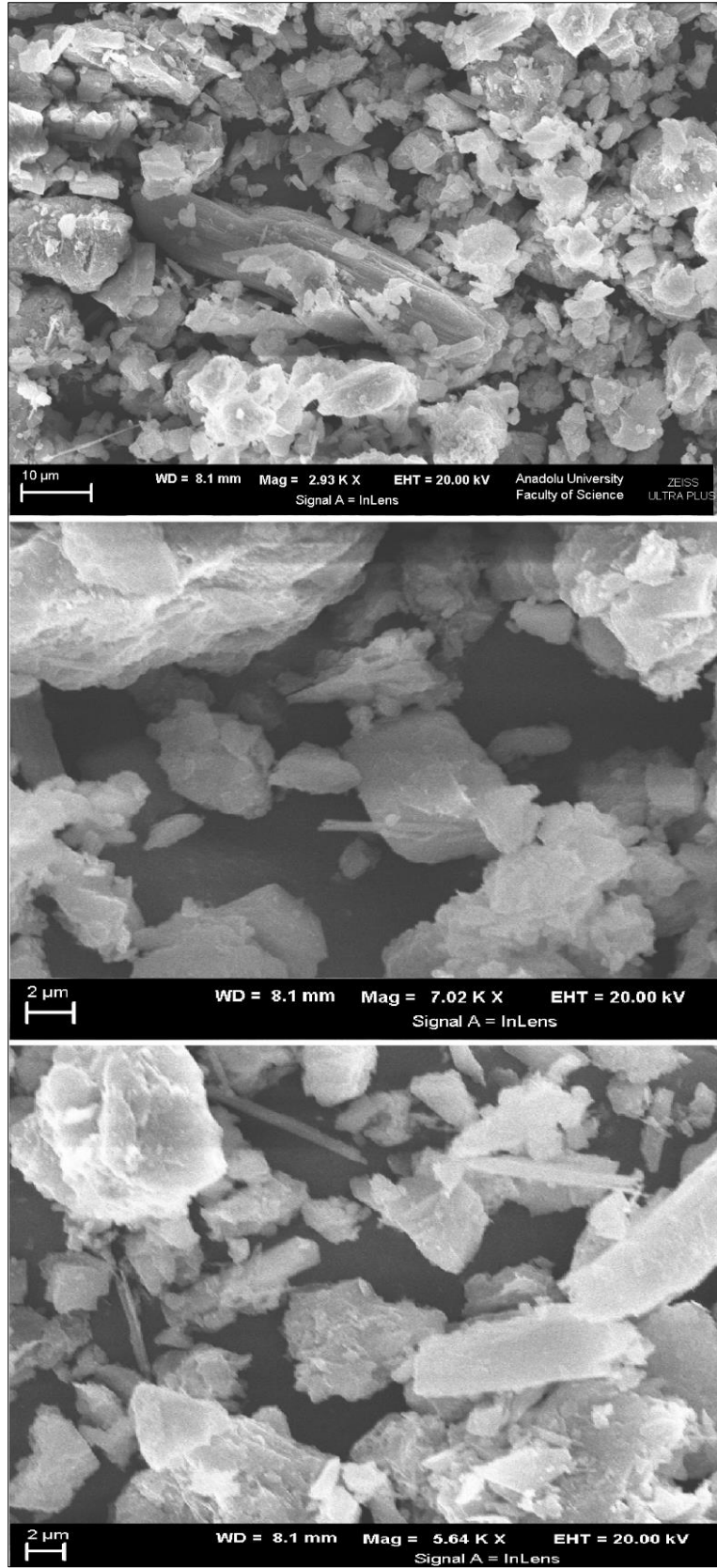
Şekil 6.10. Doğal Bala şabazit (DSAB) numunesinin SEM görüntüleri.



Şekil 6.11. CuSAB numunesinin SEM görüntüleri.



Şekil 6.12. FeSAB numunesinin SEM görüntüleri.



Şekil 6.13. AgSAB numunesinin SEM görüntüleri.



Şekil 6.14. 1HSAB numunesinin SEM görüntüleri.

6.6. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin BET Yöntemi İle Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri

Bu tez kapsamındaki doğal ve modifiye numunelerin B.E.T. yüzey alanları 250 °C sıcaklıkta 15 saat degaz işleminin ardından, sıvı azot sıcaklığındaki azot (N₂) gazıyla Autosorb-1 cihazı kullanılarak ($0.05 < P/P_0 < 0.30$) belirlenmiştir. N₂ adsorpsiyon deneylerinde yüksek saflıkta (99.99%) azot kullanılmıştır.

6.6.1 Numunelerin BET yüzey alanlarının bulunması

Şabazit türü zeolitlerin spesifik yüzey alanı azot adsorpsiyon izotermi yardımıyla elde edilmiş olup (Şekil 6.15), yüzey alanı verileri Çizelge 6.4'te liste halinde verilmiştir. Doğal ve asit işlemine tabii tutulan şabazit numunelerinin BET yüzey alanlarının ise,

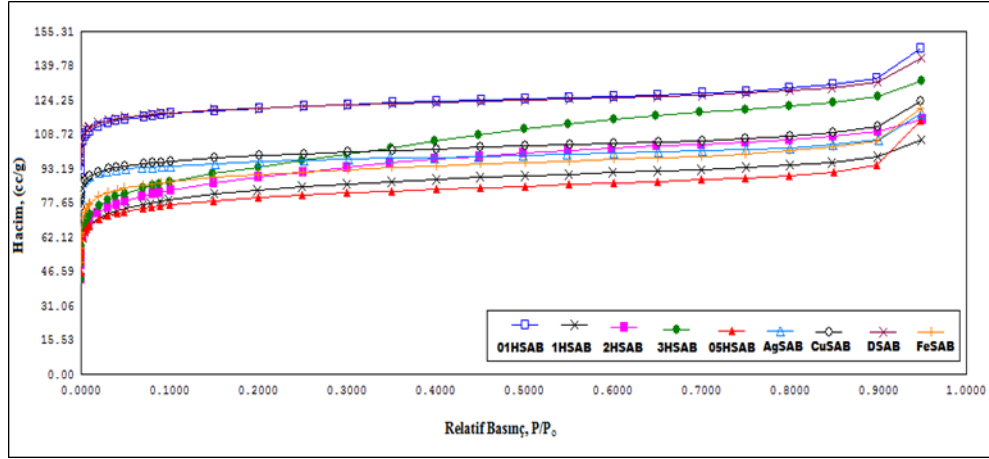
$$01\text{HSAB} > \text{DSAB} > 3\text{HSAB} > 2\text{HSAB} > 1\text{HSAB} > 05\text{HSAB}$$

sırasında azaldığı görülmektedir. En büyük yüzey alanına 0.1 M HCl ile işleme tabii tutulan şabazit numunesinin sahip olduğu görülmektedir. Doğal şabazit numunesinin yüzey alanı 438 m²/g iken, 01HSAB numunesinin yüzey alanı 458 m²/g'a yükselmiştir. Yüzey alanındaki artış zeolit numunesinin kanallarında bulunan amorf materyalin yapıdan uzaklaşmasına ve yeni gözeneklerin oluşmasına atfedilebilir [103]. 0.5 M HCl'den 3 M HCl'ye kadar olan asit konsantrasyonu artışında, şabazitin yüzey alanında artış gözlenmesine rağmen, bu değerler 01HSAB ve DSAB numunesinin yüzey alanından daha düşük değere sahip olurlar. Bu da bize en uygun hidroklorik asit konsantrasyonun 0.1 M olduğunu göstermektedir. Şabazit numuneleri arasında ise en düşük yüzey alanına 05HSAB (298 m²/g) zeolitinin sahip olduğu belirlenmiştir. Asit etkisi sonucunda zeolit yapısının çökmesine bağlı olarak, gözenek yapısındaki değişme sonucunda şabazitin yüzey alanı azalmıştır.

Ağır metal katyonları ile değiştirilmiş şabazit zeolitinin yüzey alanları,

$$\text{DSAB} > \text{CuSAB} > \text{AgSAB} > \text{FeSAB}$$

sırasında azaldığı görülmektedir. FeSAB, AgSAB ve CuSAB zeolitlerinin



Şekil 6.15. Doğal ve modifiye şabazit zeolitlerinin azot adsorpsiyon izotermi.

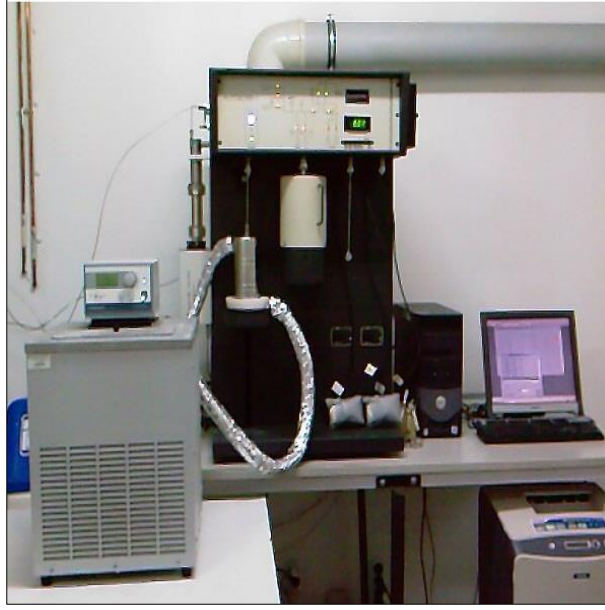
Çizelge 6.4 Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin azot adsorpsiyon verileri.

Numune	BET Yüzey Alanı, m ² /g	Toplam Gözenek Hacmi, cm ³ /g	Ortalama Gözenek Çapı, Å
DSAB	438	2.22	20.27
AgSAB	365	1.84	20.52
CuSAB	372	1.92	20.66
FeSAB	342	1.87	21.88
01HSAB	458	2.29	20.02
05HSAB	298	1.79	24.02
1HSAB	312	1.64	21.12
2HSAB	328	1.79	21.79
3HSAB	345	2.06	23.94

yüzey alanları sırasıyla 342 m²/g, 365 m²/g ve 372 m²/g değerlerini almaktadır. Şabazit numunelerinin yüzey alanlarındaki azalma, ağır metal çözeltileri ile kation değişimi sırasında gözeneklerin oksitlenme sonucunda tıkanmasına atfedilebilir [104].

6.7. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin CH₄ Adsorpsiyonu

Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin CH₄ adsorpsiyonu deneyleri 0 °C ve 25 °C sıcaklıkta Autosorb 1C volumetrik adsorpsiyon cihazı kullanılarak



Şekil 6.16. Autosorb 1C volumetrik adsorpsiyon cihazı

yapılmıştır (Şekil 6.16). Şabazit numuneleri adsorpsiyon deneyleri öncesinde 110 °C’de 16 saat etüvde tutulduktan sonra Autosorb 1C cihazı kullanılarak 300 °C’de 7 saat degaz işlemine tabi tutulmuştur. Adsorplayıcı olarak yüksek saflıkta CH₄ gazı kullanılmıştır.

Asitle aktiflenmiş ve ağır metal katyonları ile değiştirilmiş şabazit zeolitlerinin 0 °C ve 25 °C’deki CH₄ (metan) adsorpsiyonu izotermeleri 100 kPa basınçlara kadar elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan her iki sıcaklıkta, metan gazının kritik sıcaklığının ($T_c = -82$ °C) üzerindedir. Zeolit numunelerinin metan adsorpsiyonu kapasiteleri ile BET yüzey alanları tayin edilmiştir. Gaz adsorpsiyonu deneylerinde incelenen moleküllere ait karakteristik özellikler Çizelge 6.5’de verilmiştir [22].

Çizelge 6.5 Metan ve azot moleküllerinin fiziksel karakteristikleri.

Gaz Molekülü	Moleküler ağırlık	Kinetik çap (Å)	Kutuplanabilirlik ($\times 10^{-25}$ cm ³)	Dipol moment ($\times 10^{18}$ esu cm)	Kuadrapol moment ($\times 10^{-26}$ esu cm ²)
CH ₄	16	3.80	26.0	0.00	0.00
N ₂	28	3.64	17.6	0.00	1.52

6.7.1. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin CH₄ adsorpsiyonu verilerinin yorumlanması

Doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait 0 °C ve 25 °C'deki CH₄ adsorpsiyon izotermi verilerinden hesaplanan basınca (kPa) karşılık adsorplanan CH₄ miktarı (mmol/g) grafikleri ve yorumları verilmiştir. Şabazit zeolitlerinin iki farklı sıcaklıkta (0 ve 25 °C) ölçülen metan gazı adsorpsiyon kapasitelerinin, sıcaklığın artmasıyla azaldığı görülmüştür (Çizelge 6.6).

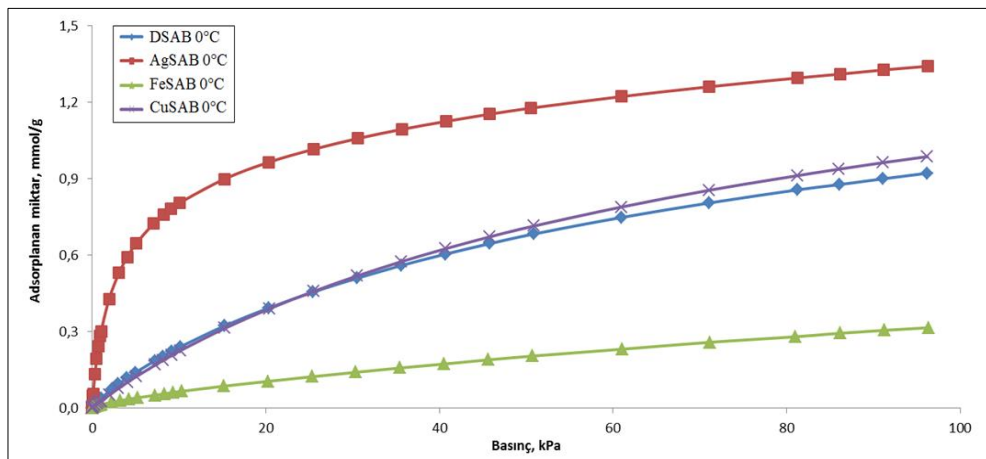
Ağır metal katyonları ile değiştirilmiş şabazit zeolitlerinin 0 °C'de gerçekleştirilmiş olan adsorpsiyon sürecine dair veriler Şekil 6.17'de gösterilmektedir. Şekil 6.17'den açıkça görüleceği üzere zeolit numunelerinin 0 °C'deki adsorplama kapasiteleri,

$$\text{FeSAB} < \text{DSAB} < \text{CuSAB} < \text{AgSAB}$$

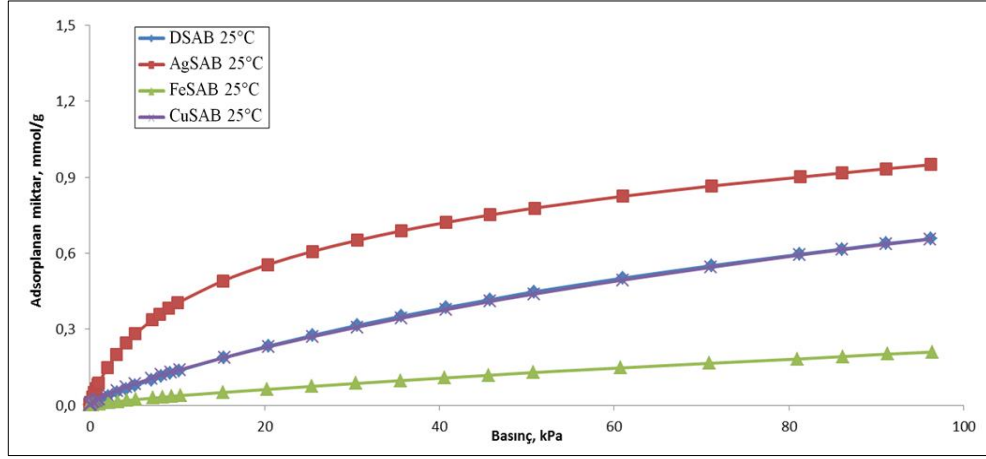
sırasında artmaktadır. Diğer taraftan bu zeolitlerin 25 °C'deki adsorplama kapasiteleri ise,

$$\text{FeSAB} < \text{CuSAB} < \text{DSAB} < \text{AgSAB}$$

sırasında artmaktadır (Şekil 6.18). Doğal şabazit numunesinin (DSAB) metan adsorpsiyonu kapasitesi, 0 ve 25 °C'de sırasıyla 0.921 mmol/g ve 0.657 mmol/g olarak elde edilmiştir. AgSAB numunesinin 25 °C'deki metan adsorpsiyonu kapasitesi 0.949 mmol/g iken, 0 °C'de 1.341 mmol/g' a artmıştır (Çizelge 6.6).



Şekil 6.17 Doğal ve ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit numunelerinin 0 °C'deki CH₄ adsorpsiyon izotermi.



Şekil 6.18 Doğal ve ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit numunelerinin 25 °C'deki CH₄ adsorpsiyon izotermi.

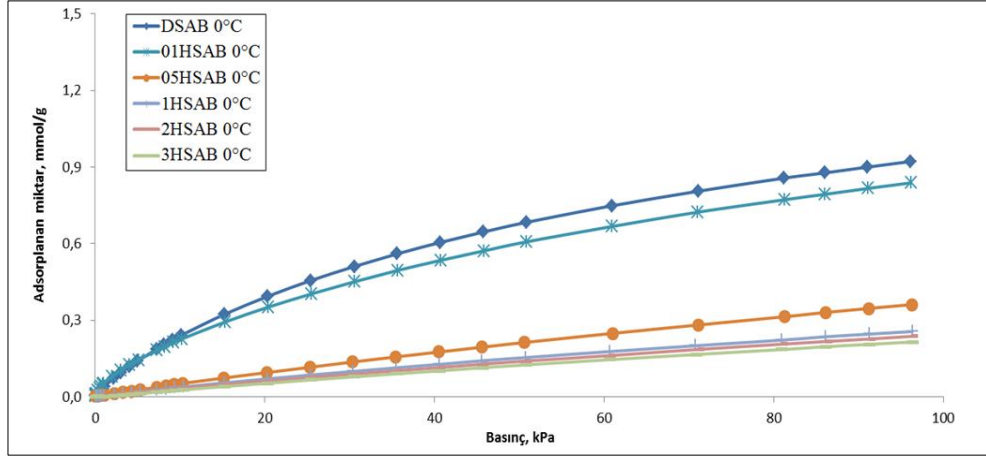
Hidroklorik asitle işlem görmüş zeolitlerin 0 °C'de gerçekleştirilmiş olan adsorpsiyon sürecine dair veriler Şekil 6.19'de görülmektedir. Grafikten de açıkça görüleceği üzere bu numunelerin 0 °C'deki adsorplama kapasiteleri,

$$3\text{HSAB} < 2\text{HSAB} < 1\text{HSAB} < 05\text{HSAB} < 01\text{HSAB} < \text{DSAB}$$

sırasında artmaktadır. Bu veriler ışığında, asit çözeltisinin molaritesi ile asitle aktiflenmiş formun adsorplama kapasitesi arasında ters orantı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca 01HSAB numunesinin adsorplama kapasitesi, doğal şabazite çok yakın iken; asit çözeltisinin molaritesi özellikle 0.1 M değerini aştıktan sonra,

Çizelge 6.6 Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin metan adsorplama kapasiteleri.

Numune	25 °C'deki CH ₄ adsorplama kapasitesi, mmol/g	0 °C'deki CH ₄ adsorplama kapasitesi, mmol/g
DSAB	0.657	0.921
AgSAB	0.949	1.341
CuSAB	0.656	0.986
FeSAB	0.210	0.316
01HSAB	0.564	0.838
05HSAB	0.172	0.361
1HSAB	0.168	0.255
2HSAB	0.165	0.237
3HSAB	0.132	0.214



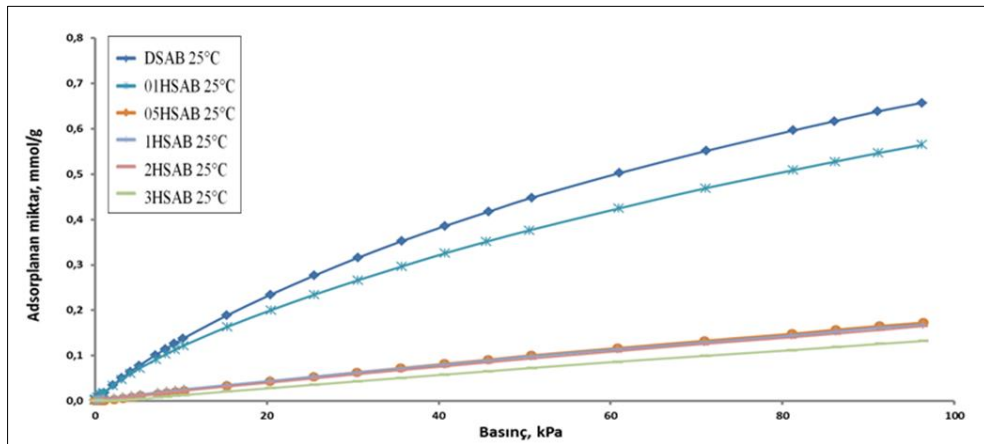
Şekil 6.19 Doğal ve asitle aktiflenmiş şabazit numunelerinin 0 °C'deki CH₄ adsorpsiyon izotermi.

adsorplama kapasitesi hızla azalmıştır. Bu hızlı azalmanın nedeni; asit çözeltisinin artan konsantrasyonunun numunenin gözenek yapısını tahrip etmesidir.

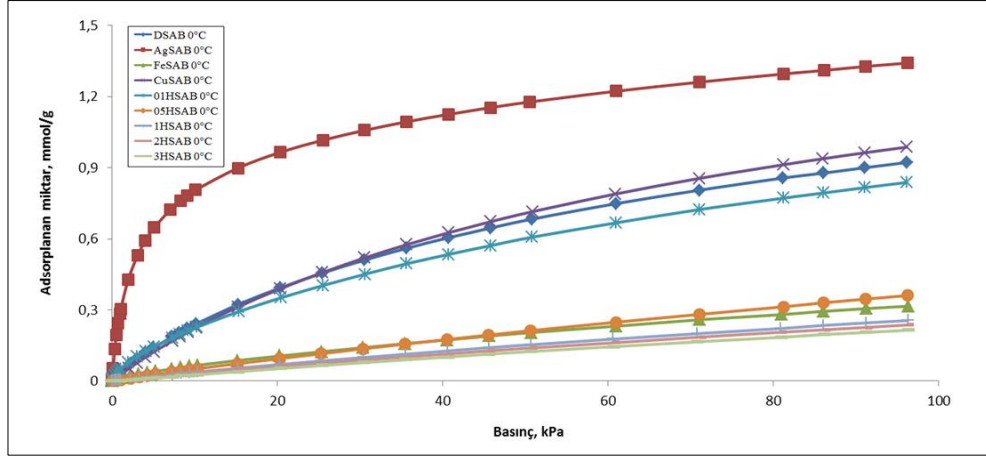
Hidroklorik asitle işlem görmüş zeolitlerin 25 °C'de gerçekleştirilmiş olan adsorpsiyon sürecine ait veriler Şekil 6.20'de gösterilmektedir. Grafikten de anlaşılacağı üzere; 25 °C'deki adsorplama kapasiteleri,

$$3\text{HSAB} < 2\text{HSAB} < 1\text{HSAB} < 05\text{HSAB} < 01\text{HSAB} < \text{DSAB}$$

şeklinde sıralanmaktadır. Bu veriler, 0 °C'deki adsorpsiyon verileri ile paralellik göstermektedir. Dolayısıyla asit çözeltisinin molaritesi ile modifiye formun



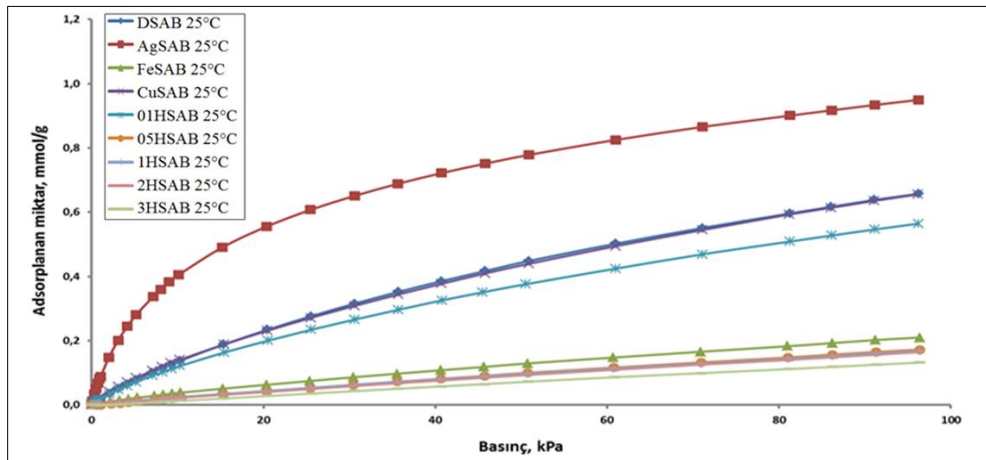
Şekil 6.20 Doğal ve asitle aktiflenmiş şabazit numunelerinin 25 °C'deki CH₄ adsorpsiyon izotermi.



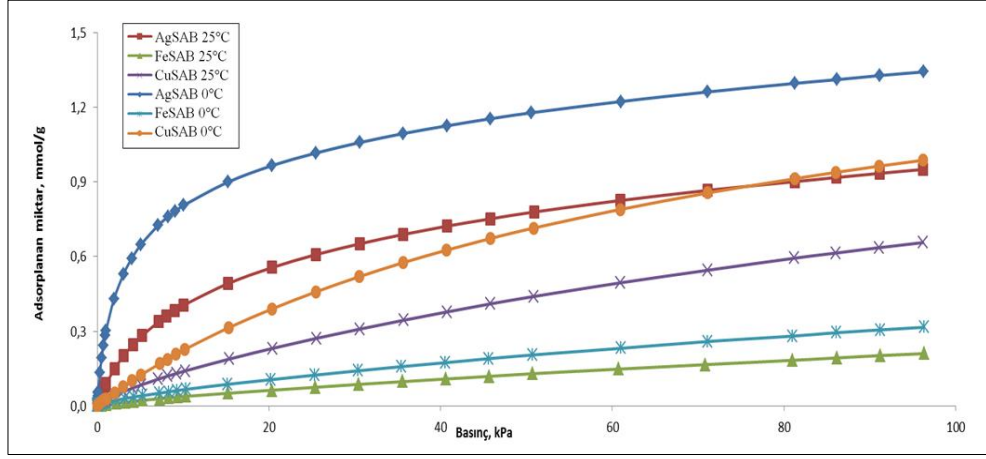
Şekil 6.21 Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin 0 °C'deki CH₄ adsorpsiyon izotermi.

adsorplama kapasitesi arasındaki ters orantı, sıcaklık artışından etkilenmemiştir. 01HSAB numunesinin adsorplama kapasitesi, doğal şabazite çok yakın iken; asit çözeltisinin molaritesi özellikle 0.1 M değerini aştıktan sonra, 0 °C'dekine benzer şekilde adsorplama kapasitesi hızla azalmıştır.

Doğal ve modifiye zeolitlerin 0 ve 25 °C'de yapılan tüm adsorpsiyon ölçümlerine ait grafikler Şekil 6.21 ve 6.22'de gösterilmektedir. Zeolit numunelerinin 0 °C'deki adsorplama kapasiteleri, AgSAB > CuSAB > DSAB > 01HSAB > 05HSAB > FeSAB > 1HSAB > 2HSAB > 3HSAB sırasında azalırken, 25 °C'deki adsorplama kapasiteleri AgSAB > DSAB ≥ CuSAB > 01HSAB > FeSAB > 05HSAB > 1HSAB > 2HSAB > 3HSAB sırasında azalmaktadır.

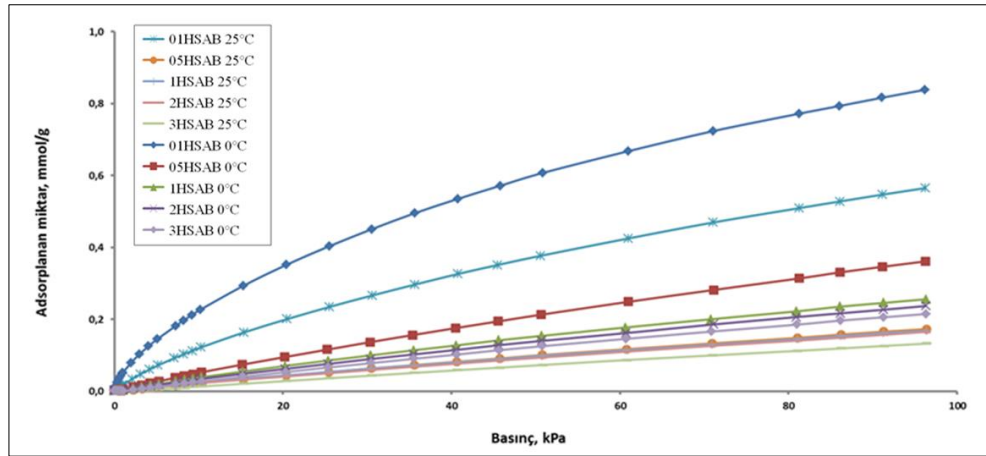


Şekil 6.22 Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin 25 °C'deki CH₄ adsorpsiyon izotermi.



Şekil 6.23 Ağır metal katyonlarıyla değiştirilmiş şabazit numunelerinin 0 ve 25 °C'deki CH₄ adsorpsiyon izotermi.

Benzer kristal yapıya sahip olan şabazitlerin izoterm eğrilerindeki farklılık, katyon büyüklüğüne, katyon konumuna ve katyon yoğunluğuna bağlı olabilmektedir [22]. Zeolit numunelerinin CH₄ adsorplama kapasiteleri 0.132 mmol/g'dan 0.949 mmol/g'a değişmektedir (Çizelge 6.6). Buradan da açıkça görüleceği üzere, 0 °C'de doğal şabazit numunesine en yakın adsorpsiyon grafiği CuSAB numunesinden elde edilirken; en uzak form ise 3HSAB'dan elde edilmiştir (Şekil 6.23 ve 6.24). Diğer taraftan en yüksek metan adsorplama kapasitesi AgSAB (1.341 mmol/g); en düşük ise 3HSAB (0.214 mmol/g) numunesine ait olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.24 Asitle aktiflenmiş şabazit numunelerinin 0 ve 25 °C'deki CH₄ adsorpsiyon izotermi.

Buradan da açıkça görüleceği üzere, 25 °C’de doğal şabazit numunesine en yakın adsorpsiyon grafiği 0 °C’dekine benzer şekilde CuSAB numunesinden; en uzak form ise 3HSAB’dan elde edilmiştir. Diğer taraftan en yüksek adsorplama kapasitesinin yine 0 °C’dekine benzer şekilde AgSAB (0.949 mmol/g); en düşük olanın ise 3HSAB (0.132 mmol/g) numunesine ait olduğu anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak Ag- ve Cu-değiştirilmiş şabazit zeolitinin CH₄ adsorpsiyonu kapasitesi, doğal zeolite kıyasla önemli oranda iyileştirilmiştir. AgSAB zeolitinde görülen metan adsorpsiyon kapasitesindeki artış, daha kuvvetli olan elektrostatik ve kutuplanma etkileşmelerinden kaynaklanabilir. Zeolitlerdeki elektrostatik alan, değişebilir katyonların varlığından dolayı etkilenebilmektedir. FeSAB numunesinin metan adsorpsiyonu kapasitesindeki önemli orandaki azalma ise, şabazitin demir nitrat çözeltisi ile işleme maruz kalması sırasında safsızlıkların zeolit kanallarını tıkamasına yada kalsinasyondan dolayı zeolit çatısının yeniden düzenlenmesine atfedilebilir. Hidroklorik asit konsantrasyonunun artması ile şabazitin metan adsorplama kapasitesindeki önemli orandaki azalma, zeolit yüzeyinin amorflaşmasının yanında, zeolit yüzeyi ile CH₄ molekülü arasındaki elektrostatik ve Van der waals etkileşme davranışının değişmesinden kaynaklanabilir [18, 105]. HCl ile işleme maruz kalan zeolitlerin metalik iyonlarının değişmesi, silanol hidroksil gruplarının oluşmasına neden olur. Bu gruplar polar olmasına rağmen, katyonların elektrik alanından daha düşük bir değere sahiptirler. H-formundaki kristalin iç bölgesi, diğer katyonik formlara kıyasla daha az polardır. Dolayısıyla CH₄ adsorpsiyonu kapasitesindeki azalma, şabazitin H-formunun daha düşük olan elektrik alanı nedeniyle, daha zayıf olan elektrostatik ve kutuplanma etkileşmelerine atfedilebilir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Ankara-Bala yöresinden elde edilen doğal şabazit minerali ile 1M ağır metal nitrat çözeltileri ile işleme tabi tutulmuş modifiye formlarının (CuSAB, FeSAB ve AgSAB) ve 0.1, 0.5, 1, 2 ve 3M HCl asit çözeltileri ile aktiflenmiş formlarının (01HSAB, 05HSAB, 1HSAB, 2HSAB ve 3HSAB) yapısal, ısı ve adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Zeolit numuneleri x-ışını floresans spektroskopisi (XRF), x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılım spektrometresi (SEM/EDS), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) ve N₂ adsorpsiyonu yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Şabazit numunelerinin 0 °C ve 25 °C'deki CH₄ (metan) adsorpsiyonu izotermi 100 kPa basınçlara kadar volumetrik cihaz kullanılarak elde edilmiştir.

Ankara-Bala yöresinden elde edilen doğal şabazit ve modifiye edilmiş formları ile öncelikle XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, şabazit içeriğinin ağırlıklı olarak SiO₂, Al₂O₃, MgO ve CaO bileşiklerinden oluştuğunu ve az miktarda K₂O ve Na₂O içerdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca tüm numunelerde demir bileşeninin olması dikkat çekicidir. Bunlara ek olarak modifiye numunelerde Na, K, Ca ve Mg bileşenleri yapıdan uzaklaşmıştır. Özellikle asit ile modifiye edilmiş numunelerde yapıdaki Al' un önemli ölçüde azaldığı görülmektedir ki bu durum literatür ile de uyum içerisindedir [93,94]. Bu numunelerde asit konsantrasyonunun artması, SiO₂/Al₂O₃ oranının 4.06'dan 28.73 değerine kadar yükselmesini sağlamıştır.

Numuneler ile ikinci olarak XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçları numunenin şabazitin yanı sıra klinoptilolit ve erionit zeolitlerini de içerdiğini ortaya koymaktadır. XRD desenleri incelendiğinde, asit konsantrasyonunun artmasıyla, pik şiddetlerinin azaldığı veya tamamen yok olduğu tespit edilmiştir. Bu azalma veya yok oluş ise, zeolit yapısının tamamen bozulduğunun açık bir ifadesidir. Özellikle CuSAB ve 01HSAB numunelerinin XRD desenlerinin, doğal şabazit deseni ile büyük oranda uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Öte yandan FeSAB deseninde, şabazit desenine ait karakteristik piklerin birçoğu gözlemlenememiştir.

Doğal şabazit ile gerçekleştirilen DTA analizleri incelendiğinde, 3 temel aşamanın gerçekleşmiş olduğu görülmektedir. Fiziksel adsorplanmış suyun uzaklaşması olan 1. Aşama, 135-208 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak; tabakalar arası suyun dehidrasyonu olan 2. Aşama 486-540 °C sıcaklık aralığında endotermik olarak; dehidroksilasyon olan 3. Aşama ise 827-913 °C sıcaklık aralığında egzotermik olarak gerçekleşmiştir. İlk iki aşamadan farklı olarak 3. Aşama sürecindeki egzotermik olay, yapının bozulduğu anlamına gelmektedir. Söz konusu aşamaların meydana gelmesi, numuneler için farklılık göstermektedir. Örneğin 01SAB, AgSAB ve CuSAB her üç aşamanın da gözlemlendiği numunelerdir. FeSAB, 05HSAB, 1HSAB, 2HSAB ve 3HSAB numunelerinde olduğu gibi 2. Aşama' nın oluşmaması, Al ile birlikte Mg, Ca, K ve Na katyonlarının büyük çoğunluğunun yapıdan ayrılmasıdır.

TGA analizleri incelendiğinde, CuSAB, 01HSAB ve AgSAB numuneleri toplam kütle kayıplarının, doğal şabazitinkine son derece yakın oldukları tespit edilmiştir. Diğer taraftan ağır metal katyonları ile değiştirilmiş zeolitler dikkate alındığında, FeSAB numunesinin en düşük kütle kaybına sahip olduğu görülmüştür. Bunlara ek olarak asit ile modifiye işleminin kütle kaybı hızını arttırdığı ve asit konsantrasyonu ile kütle kaybı arasında ters orantı olduğu anlaşılmıştır.

SEM analizleri ile zeolit numunelerinin morfolojik ve elemental analizleri gerçekleştirilmiştir. Zeolit numunesinin SEM incelemelerinde, numune içeriğinde, büyük oranda şabazit bulunurken; az miktarda klinoptilolit ve erionite de rastlanmıştır. Bu durum XRD analiz sonuçlarını da doğrulamaktadır. Şabazit minerali, gözeneklerde ve boşluklarda gelişmiş romboedrik kristaller; eriyonit, iğnemsî ya da lif şekilli kristaller; klinoptilolit ise iyi gelişmiş levhamsı kristaller şeklinde görüntülenmiştir. EDS analizi ile elde edilen elemental analiz sonuçları, şabazit mineralinin temel olarak Si, Al ve Mg, Ca, K, ve Na elementlerini içerdiğini ortaya koymaktadır. İçeriğe dair bu durum XRF sonuçlarını doğrular niteliktedir. Bunlara ek olarak, asit ile modifiye işlemi, Al' un uzaklaştırılması yönünde olumlu etki yapmış; metal ile modifiye işlemi ise Cu, Ag ve Fe' in yapıya girmesine imkan sağlamıştır.

Tez kapsamında gerçekleştirilen bir diğer işlem, N₂ adsorpsiyonu izotermi ile gerçekleştirilen BET yüzey alanı tayinidir. Asit ile modifiye işlemi sonucu elde edilen numunelerin yüzey alanları 01HSAB > DSAB > 3HSAB > 2HSAB > 1HSAB > 05HSAB şeklinde sıralanmıştır. 01HSAB numunesi yüzey alanının DSAB'den büyük olması; kanallarda bulunan amorf malzemenin yapıdan uzaklaşmasına ve yeni gözeneklerin oluşmasına atfedilebilir. Asit konsantrasyonunun artması her ne kadar 05HSAB' tan 3HSAB' a kadar yüzey alanını arttırıcı yönde etki yapsa da, bu artış DSAB numunesinin yüzey alanının altında kalmıştır. Bu durum, en uygun asit molaritesinin 0.1M olduğunu ortaya koymaktadır. Ağır metal katyonları ile modifiye işlemi sonucu elde edilen numunelerin yüzey alanları DSAB > CuSAB > AgSAB > FeSAB şeklinde sıralanmaktadır. Söz konusu azalma, katyon değişimi sırasında meydana gelen oksitlenmeden dolayı gözeneklerin tıkanmasına atfedilebilir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen son süreç 0 °C ve 25 °C' de, kritik sıcaklığın (-82 °C) üzerinde gerçekleştirilen metan adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon verileri incelendiğinde sıcaklık artışının, genel olarak adsorpsiyon kapasitesini azalttığı görülmektedir. Örneğin DSAB adsorplama kapasitesi 0 °C için 0.921 g/mmol iken 25 °C'de 0.657 g/mmol değerine düşmüştür.

Asit ile modifiye edilmiş numuneler için adsorpsiyon kapasiteleri 0 °C'de ve 25 °C'de;

$$3HSAB < 2HSAB < 1HSAB < 05HSAB < 01HSAB < DSAB$$

sırasında artmaktadır. Bu sonuçlar, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi sıralamasının değişmediğini göstermektedir. Ayrıca asit konsantrasyonu ile adsorplama kapasite arasında negatif ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısı ile DSAB' a en yakın veriler, en düşük asitliğe sahip olan 01HSAB verilerine aittir.

Ağır metal katyonları ile değiştirilmiş numuneler için adsorpsiyon kapasiteleri; 0 °C'de, FeSAB < DSAB < CuSAB < AgSAB; 25 °C'de, FeSAB < CuSAB < DSAB < AgSAB şeklinde sıralanmaktadır. Bu sonuçlar, CuSAB numunesinin sıcaklık artışından, DSAB numunesine göre daha fazla etkilendiğini ortaya koymaktadır.

Tüm numunelere ait adsorplama kapasitesi sıralamasının sıcaklığa göre değişimi; 0 °C’ de, AgSAB > CuSAB > DSAB > 01HSAB > 05HSAB > FeSAB > 1HSAB > 2HSAB > 3HSAB ve 25 °C’ de, AgSAB > DSAB ≥ CuSAB > 01HSAB > FeSAB > 05HSAB > 1HSAB > 2HSAB > 3HSAB şeklinde sıralanmaktadır.

Adsorplama kapasiteleri genel olarak incelendiğinde her iki sıcaklık değeri için AgSAB numunesi (0 °C, 1.341 g/mmol; 25 °C, 0.949 g/mmol) en yüksek değerlere sahipken, 3HSAB (0 °C, 0.214 g/mmol; 25 °C, 0.132 g/mmol) en düşük değerlere sahiptir.

Metan adsorpsiyonu süreci dahilinde gerçekleştirilen bir diğer hesaplama spesifik yüzey alanı ve toplam gözenek hacmine aittir. Bu hesaplamalar sonucu elde edilen veriler, bu iki değer yüksek olduğu durumlarda adsorplama kapasitesinin de yüksek olduğunu göstermektedir.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen tüm analiz ve hesaplamalar dikkate alındığında, bu çalışma metan’ ın ortamdan uzaklaştırılması sürecinde tercih edilecek malzemelerin ve modifiye formlarının seçiminde alternatif sunmaktadır. Dolayısıyla yurdumuzda yaklaşık 100.000 ton civarında rezervi tahmin edilen şabazit zeolitinin metan adsorplama özelliklerinin tayin edilmesi büyük önem taşımaktadır [106].

KAYNAKLAR

- [1] Demontis, P. ve Suffritti, G.B., “Structure and Dynamics of Zeolites Investigated by Molecular Dynamics,” *Chem. Rev.*, **97**, 2845–2878, 1997.
- [2] Özkirim, İ. ve Yörükoğulları, E., “Characterisation of Bet Isotherm From Manisa-Gördes Natural Zeolite (Clinoptilolite),” *Dumlupınar Üniv. Fen Bilimleri Ens. Dergisi*, **9**, 2005.
- [3] Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q. ve Chen, J., *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia), Singapore, 2007.
- [4] Caputo, D. ve Pepe, F., “Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **105**, 222-231, 2007.
- [5] Toprak, R. ve Girgin, İ., “Aktifleştirilmiş Klinoptilolit ile Deri Sanayii Atık Sularından Kromun Giderilmesi”, *Turk. J. Engin. Environ. Sci.*, **24**, 343-351, 2000.
- [6] Fuhrer, J., “Agroecosystem Responses to Combinations of Elevated CO₂, Ozone, and Global Climate Change,” *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **97**, 1-20, 2003.
- [7] Evans, K., Fegan, Mein-Lein, Sam, R., “Global Warming and Biodiversity”, *The Taprock*, **3**, 11-15, 2004.
- [8] Adams, R. M., Hurd, B.H., Lenhart, S. ve Neil, L., “Effects of Climate Change on Agriculture: an Interpretive Review,” *Climate Research*, **11**, 19-30, 1998.
- [9] Menon, V.C. ve Komarneni, S., “Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review,” *Journal of Porous Materials*, **5**, 43-58, 1998.
- [10] Mullhaupt, J. T., BeVier, W. E., McMahon, K. C., Van Slooten, R. A., Lewis, I. C., Grienke, R. A., Strong, S. L., Ball, D. R. ve Steele, W. E., “Carbon adsorbents for natural gas storage,” In *Proc. Carbon Conference*, Essen, 367–369, 1992.

- [11] Zhang, S.Y., Talu, O. ve Hayhurst, D. T. J., “High pressure adsorption of methane in zeolites NaX, MgX, CaX, SrX and BaX,” *Phys. Chem.*, **95** (4), 1722-1726, 1991.
- [12] Tan, Z. ve Gubbins, K. E., “Adsorption in carbon micropores at supercritical temperatures,” *J. Phys. Chem.*, **94**, 6061-6069, 1990.
- [13] Ackley, M.W. ve Yang, R.T., “Adsorption Characteristics of High Exchange Clinoptilolites,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2523-2530, 1991.
- [14] Ackley, M.W. ve Yang, R.T. “Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolites,” *AIChE J.*, **37** (11), 1645-1656, 1991.
- [15] Nagano, J., Eguchi, T., Asanuma, T., Masui, H., Nakayama, H., Nakamura, N. ve Derouane, E.G., “ ^1H and ^{129}Xe NMR investigation of the microporous structure of dealuminated H-mordenite probed by methane and xenon,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **33** (1-3), 249-256, 1999.
- [16] Dikmen, S., Doğal gazın (metan) doğal zeolitlerde adsorpsiyonu, Tez (Yüksek Lisans), Anadolu Üniversitesi, 1998.
- [17] Jayaraman, A., Hernandez-Maldonado, A., Yang, R.T., Chinn, D., Munson, C.L., ve Mohr, D.H., “Clinoptilolites for Nitrogen/Methane Separation,” *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2407, 2004.
- [18] Delgado, J.A., Uguina, M.A., Gómez, J.M., Ortega, L., “Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures,” *Sep. Purif. Technol.*, **48** (3), 223-228, 2006.
- [19] Kouvelos, E., Kesore, K., Steriotis, T., Grigoropoulou, H., Bouloubasi, D., Theophilou, N., Tzintzos, S. ve Kanelopoulos, N., “High pressure N_2/CH_4 adsorption measurements in clinoptilolites,” *Microporous and Mesoporous Materials*, **99** (1-2), 106-111, 2007.
- [20] Faghihian, H., Talebi, M. ve Pirouzi, M., “Adsorption of Nitrogen from Natural Gas by Clinoptilolite,” *J. Iran. Chem. Soc.*, **5** (3), 394-399, 2008.
- [21] Sun, Y., Liu, C., Su, W., Zhou, Y. ve Zhou, L., “Principles of Methane Adsorption and Natural Gas Storage,” *Adsorption*, **15** (2), 133-137, 2009.
- [22] Shang, J., Li, G., Singh, R., Xiao, P., Liu, J. Z., ve Paul, A.W., “Potassium Chabazite: A Potential Nanocontainer for Gas Encapsulation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, **114** (50), 22025-220310, 2010.

- [23] Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John.Wiley&Sons, New York, 1974.
- [24] Anonim, *The Zeolite Groups of Minerals*, 2015.
http://www.galleries.com/Zeolite_Group)
- [25] Baerlocher, Ch., McCusker, L.B. ve Olson, D.H., *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Paris, Shannon, Toky, 2007.
- [26] Cerjan-Stefanović, Š., Zabukovec Logar N., Margeta, K., Novak Tušar N., Arčon, I., Maver, K., Kovač, J., Kaučič, V. , “Structural investigation of Zn^{2+} sorption on clinoptilolite tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **105** (3), 251-259, 2007.
- [27] Farkas, A., Rozić, M. ve Barbarić-Mikočević, Z., “Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia,” *J. Hazard. Mater.*, **117** (1), 25-33, 2005.
- [28] Wang, S., and Z. H. Zhu., “Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution,” *Journal of Hazardous Materials* **136**, 946-952, 2006.
- [29] Davila-Jimenez, M.M., Elizalde-Gonzalez, M.P., Mattusch, J., Morgenstern, P., Perez-Cruz, M.A., Reyes-Ortega, Y., Wennrich, R., Yee-Madeira, H., “In situ and ex situ study of the enhanced modification with iron of clinoptilolite-rich zeolitic tuff for arsenic sorption from aqueous solutions,” *J.Colloid.Interf.Sci.*, **322**, 527-536, 2008.
- [30] Liang, Z., ve Ni, J, “Improving the ammonium uptake onto natural zeolite by using as integrated modification process,” *J. Hazard. Mater.*, **166**, 52-60, 2009.
- [31] Coruh, S., Senel, G. ve Nuri Ergun, O. “A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal,” *J. Hazard. Mater.*, **180**, 486-492, 2010.
- [32] Farías, T., Ruiz-Salvador, A.R., Velazco, L., Charles de Ménorval, L. ve Rivera, A, “Preparation of natural zeolitic supports for potential biomedical applications,” *Mater.Chem.Phy.*, **118**, 322-328, 2009.

- [33] Allen, S.J., Ivanova, E. ve Koumanova, B., “Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification,” *Chem. Engin. J.*, **152**, 389-395, 2009.
- [34] Filippidis, A., Kantiranis, N., “Experimental neutralization of lake and stream waters from N. Greece using domestic HEU-type rich natural zeolitic material,” *Desalination*, **213**, 47–55, 2007.
- [35] Sprynsky, M., Golembiewski, R., Trykowski, G. ve Buszewski, B., “Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity,” *J. Phy. Chem. Solids*, **71**, 1269-1277, 2010.
- [36] Calvo, B., Canoira, L., Morante, F., Martínez-Bedia, J.M., Vinagre, C., García-González, J.E., Elsen, J. ve Alcantara, R., “Continuous elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^{+} and NH_4^{+} from acidic waters by ionic exchange on natural zeolite,” *J. Hazard. Mater.*, **166** (2-3), 619-627, 2009.
- [37] Ruggieri, F., Marín, V., Gimeno, D., Fernandez-Turiel, J.L., García-Valles, M. ve Gutierrez, L., “Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water,” *Engineering Geology*, **101** (3-4), 245-250, 2008.
- [38] Camachoa, L.M., Parrab, R.R., Denga, S., “Arsenic removal from groundwater by MnO_2 -modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration,” *J. Hazard. Mater.*, **189**, 286–293, 2011.
- [39] Stefanakis, A.I., Akratos, C.S., Gikas, G.D., Tsihrintzis, V.A., “Effluent quality improvement of two pilot-scale, horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **124** (1-3), 131-143, 2009.
- [40] Bosinceanu, R. ve Sulitanu, N., “Synthesis and characterization of $FeO(OH)/Fe_3O_4$ nanoparticles encapsulated in zeolite matrix,” *J. Optoelectron. Advanc. Mater.*, **10**, 3482-3486, 2008.
- [41] Li, Z., Jean, J.S., Jiang, W.T., Chang, P.H., Chen, C.J. ve Liao, L., “Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite,” *J. Hazard. Mater.*, **187**, 318-323, 2011.
- [42] Rožić, M. Ve Miljanic, S. “Sorption of HDTMA cations on Croatian natural mordenite tuff,” *J.Hazard.Mater.*, **185** (1), 423-429, 2001.

- [43] Rozić, M., Cerjan-Stefanović, Š., Kurajica, S., Mačefat, M., Margeta, K. ve Farkaš, A., “Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff,” *J. Colloid Interf. Sci.*, **284** (1), 48-56, 2005.
- [44] Margeta, K., Logar, N.Z., Šiljeg, M. ve Farkas, A., “Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use,” *Water Treatment* (Ed: Elshorbagy, W. ve Chowdhury, R.K.), In Tech., Chapter 5, 2013.
- [45] Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., de Gennaro, B., de Gennaro M. Ve Colella, C., “ NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy,” *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37**, 337-343, 2000.
- [46] Armbruster, T., “Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, 13-27, 2001.
- [47] Anonim, *Chabazite*, 2015.
<http://www.mindat.org/min-956.html>
- [48] Anonim, *Chabazite* ($\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8)\text{O}_{24} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), 2013.
<https://wwwf.imperial.ac.uk/earthscienceandengineering/rocklibrary/viewminrecord.php?mineral=chabazite>
- [49] Anonim, *The Mineral Chabazite*, 2015. <http://www.galleries.com/Chabazite>
- [50] Anonim, *Maden Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı Orta Anadolu EHM Aramaları Projesi Ankara-Bala Akvirañarsak K. Şabazit (Chabazite) Sahası*, 2015.
<http://www.mta.gov.tr/v2.0/daire-baskanliklari/metut/index.php?id=sabazit>
- [51] Şahin, B., *ŞABAZİT Doğadan Bir Zeolit*, 2013.
<http://www.madencilik-turkiye.com/pdfler/mak-1379075185.pdf>
- [52] Baran, E., *Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması*, Doktora tezi, T.C. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, 2012.
- [53] Armbruster, T. ve Gunter, M.E. “Crystal structures of natural zeolites,” *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications* (Bish, D.L. ve Ming, D.W.), Rev. in Mineral. and Geochem., Vol. 45, Washington, D.C., 1-67, 2001.

- [54] Koningsveld, van H., *Compendium of Zeolite Framework Types. Building Schemes and Type Characteristics*, Elsevier, London, 2007.
- [55] Broach, R. W., "Zeolite Types and Structures," *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis* (Ed Kulprathipanja, S.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 27-55, 2010.
- [56] Alberti, A., Galli, E., Vezzalini, G., Passaglia, E., Zanazzi, P.F., "Positions of cations and water molecules in hydrated chabazite. Natural and Na-, Ca-, Sr- and K- exchanged chabazites," *Zeolites*, **2**, 303-309, 1982.
- [57] Passaglia, E., "The crystal chemistry of chabazites," *Am. Mineral.*, **55**, 1278-1301, 1970.
- [58] Passaglia, E., Vezzalini, G., ve Carnevali, R., "Diagenetic chabazites and phillipsites in Italy: crystal chemistry and genesis," *Eur. J. Mineral.*, **2**, 827-839, 1990.
- [59] Deer, W.A. ve Howie, R.A., *Rock Forming Minerals*, The Geological Society, London, 2004.
- [60] Cejka, J., van Bekkum, H., Corma, A. ve Schüth, F., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- [61] Deer, W.A., Howie, R.A., Wise, W.S. and Zussman, J., "Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites," *Rock-Forming Minerals*, **68** (5), 831-832, 2004.
- [62] Passaglia, E. ve Sheppard, R.A., "The Crystal Chemistry of Zeolites," *Reviews in Min. and Geochem.*, **45**, 69-116, 2007.
- [63] Pekov, I.V., Turchkova, A.G., Chukanov, N.V., Zadov, A.E. ve Grishin, V.G., "Chabazite-Sr, (Sr,Ca)[Al₂Si₄O₁₂]•6H₂O, a new zeolite mineral from Lovozero massif, Kola Peninsula," *Russian Min. Soc.*, **129**, 54-58, 2000.
- [64] Montagna, G., Bigi, S., Kónya, P., Szakáll, S. ve Vezzalini, G., "Chabazite-Mg: a new natural zeolite of the chabazite series," *Amer. Mineral.*, **95**, 939-945, 2010.
- [65] Anonim, *Chabazite-Sr*, 2015.
<http://www.mineralogicalassociation.ca/doc/Chabazite-Sr.pdf>

- [66] Coombs ,D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E. ve Vezzalini, G., “Recommended nomenclature for zeolite minerals; report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names,” *Mineralogical Magazine*, **62** (4), 533–571., 1998.
- [67] Gottardi, G. and Galli, E., “Natural Zeolites,” *Minerals and Rocks Series*, **18**, 409, 1985.
- [68] Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, New York, 2003.
- [69] Ames, L.L., “The cation sieve properties of clinoptilolite,” *Am. Mineral.*, **45**, 689-700, 1960.
- [70] Barer, R.M., Davies, J.A. ve Rees, L.V.C., “Thermodynamics and therm Chemistry of cation exchange in chabazite,” *J. Inorg., Nucl. Chem.*, **31**, 219-232, 1969.
- [71] Gualtieri, A. ve Passaglia, E., “Rietveld structure refinement of NH₄-exchanged natural chabazite”, *Eur. J. Mineral.*, **18**, 351-359, 2006.
- [72] Anonim, *T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2010-2014 Stratejik Planı*, 2010.
- [73] North American Energy Standards Board (“NAESB”).
- [74] Durucan, S., Edwards, J.S., “The effects of stress and fracturing on permeability of coal,” *Mining Science and Technology*, **3** (3), 205-216, 1986.
- [75] Jianwei Cheng, J. ve Luo, Y., “Modified explosive diagram for determining gas-mixture explosibility,” *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **26**,714-722, 2013.
- [76] Çengel, Y. A ve Boles, M.A., "*Thermodynamics an Engineering Approach*, McGraw Hill Book Co., Singapore, 1989,
- [77] Graham Solamons, T.W., Fryhle, C.B., “*Organik Kimya (Organik Chemsty)*”, Literatür Yayıncılık, 136, 2002.
- [78] Anonim, *Material Safety Data Sheet*, 1999.

<http://avogadro.chem.iastate.edu/MSDS/methane.pdf>

- [79] Shang, J., Li, G., Gu, O., Singh, R., Xiao, P., Liu, J.Z. ve Webley, P.A., “Temperature controlled invertible selectivity for adsorption of N₂ and CH₄ by molecular trapdoor chabazites,” *Chem. Commun.*, **50**, 4544-4546, 2014.
- [80] Göltl, F. ve Hafner, J., “Modelling the adsorption of short alkanes in protonated chabazite: The impact of dispersion forces and temperature,” *Microporous and Mesoporous Materials*, **166**, 176–184, 2013.
- [81] Grey, T.J., Travis, K.P., Gale, J.D. ve Nicholson, D., “A comparative simulation study of the adsorption of nitrogen and methane in siliceous heulandite and chabazite” *Microporous and Mesoporous Materials*, **48**, 203-209, 2001.
- [82] Anonim, *Introduction to Structures and Solids*, 2015.
<http://www.scienceiscool.org/solids/intro.html>.
- [83] Anonim, *Loi de bragg*, 2004.
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:loi_de_bragg.png
- [84] Biryol, İ., *Analitik Kimya Ders Kitabı*, 1987.
<http://kitaplar.ankara.edu.tr/dosyalar/pdf/310.pdf>
- [85] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., *Principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning, Wilmington, DE, U.S.A, 2006.
- [86] Anonim, *TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ*, 2015.
<http://www.ogunhoca.com/oedevhane/sunular.html?download=105%3Atermogravimetrik-analiz-yontem-tga>
- [87] Çetin, B., Gültekin, N., Tihminlioğlu, F., Çiftçioğlu, M. ve Harsa, Ş., *Biyopolimer / biyoseramik kompozitlerin termal ve hidrolitik bozunma kinetiği*, 2005.
<http://ukmk11.ogu.edu.tr/arsiv/ukmk5/Html/Poster/ileritek/ITMP-09.htm>
- [88] Anonim, *SEM/EDX*, 2015.
<http://www.surfacesciencewestern.com/analytical-services/scanning-electron-microscopy-coupled-with-energy-dispersive-x-ray-semedx-spectroscopy/>
- [89] Anonim, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS Analysis*, 2015.
<http://www.eag.com/mc/energy-dispersive-x-ray-spectroscopy.html>

- [90] Anonim, *Taramalı Elektron Mikroskobu*, 2010.
[http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU\[6\].pdf](http://www2.aku.edu.tr/~hitit/DERSLER/BAHAR/MALZEME%20KARAKTERIZASYON%20TEKNIKLERI/TARAMALI%20ELEKTRON%20MIKROSKOBU[6].pdf)
- [91] Anonim, *EDS SEM*, 2015. <http://www.vcbio.science.ru.nl/en/fesem/eds/>
- [92] Sarıkaya, Y., *Fizikokimya ve Uygulamaları*, Türk Tarih Kurumu Basımevi, Ankara, 1979.
- [93] Yucel, H. ve Culfaz, A., “Characterization of clinoptilolites of western Anatolia,” *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites* (Ed: Kallo, D. ve Sherry, H.), Akademiai Kiado, Budapest, 99-108, 1988.
- [94] Ates, A. ve Hardacre, C., “The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments,” *J. Colloid Interf. Sci.*, **372**(1), 130-140, 2012.
- [95] de' Gennaro, M., Colella, C., Franco, E. ve Aiello, R., “Italian zeolites 1. Mineralogical and technical features of Neapolitan yellow tuff,” *Ind. Miner.*, **186**, 47-53, 1983.
- [96] de' Gennaro, M., Colella, C., Aiello, R. ve Franco, E., “Italian zeolites 2. Mineralogical and technical features of Campanian tuff,” *Ind. Miner.*, **204**, 97-109, 1984.
- [97] Salvestrini, S., Sagliano, P., Iovino, P., Capasso, S. ve Colella, C., “Atrazine adsorption by acid-activated zeolite-rich tuffs,” *Applied Clay Science*, **49**, 330-335, 2010.
- [98] Stakebake, J.L., “Characterization of natural chabazite and 5A synthetic zeolites: Part I. Thermal and outgassing,” *Journal of Colloid and Interface Science*, **99** (1), 41-49, 1984
- [99] Barrer, R.M. ve Langley, D.A., “Reactions and stability of chabazite-like phases. Part I. Ion-exchanged forms of natural chabazite,” *J. Chem. Soc.*, 3804-3811, 1958.
- [100] Bish D.L. and Carey J.W. “Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications,” *Mineral. Geochem, Mineral. Soc. Am.*, **45**, 403-452, 2001.

- [101] Fialips, C.I., Carey, J.W. ve Bish, D.L., “Hydration-dehydration behavior and thermodynamics of chabazite,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (9), 2293-2308, 2005.
- [102] Mumpton, F.M., ve Ormsby, W.C., “Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy,” *Clays and Clay Miner.*, **24**, 1-23, (1976).
- [103] Barrer, R. M., Makki M.B., “Molecular sieve sorbents from clinoptilolite,” *Can. J. Chemistry*, **42** (6), 1481-1487, 1964.
- [104] Munakata, K., “Adsorption of Nobeles Gases on Siver-mordenite,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, **40** (9), 695-697, 2003.
- [105] Michelena, J.A., Vansant, E.F., De Bikvre P. “Interaction energy calculations in zeolites, Part II. The interaction energy of Ar, CO and CO₂ molecules adsorbed in the zeolites NaY and CaY,” *Rec. Trav. Chim.*, **97** (6), 170-174, 1978.
- [106] Kayan, T., Ağrılı H., Şanver, S., Kırbaş, H., “20054708 No’lu Ruhsat Sahasının Buluculuğa Esas Maden Jeolojisi Raporu. MTA Genel Mudurluğu,” 2010.