

# Zeolitler

SALDIRAY ILERİ

Hacettepe Üniversitesi, Yerbilimleri Enstitüsü, Ankara

Yirminci Yüzyıl teknolojisinin giderek artan hammadde gereksiniminin en çok yansıdığı alan endüstriyel hammaddeler olmuştur. Bunlar içinde ise yoğun araştırmaların yapıldığı ve en çok zincirleme buluşların birbirlerini izlediği hammaddelerden biri zeolitlerdir. Zeolitler kristal yapıları ve kimyasal özellikleri nedeni ile günümüz endüstrisinin yeri tutulmaz hammaddeleridir.

Doğal zeolitlerin mineral olarak tanınmaları 1976 yılına rastlar. Fakat kristal yapılarının çözümlenmesi ancak 1930 yılında olmuştur. Bir çok deneylerden sonra zeolitler, 1932 yılında Mc Bain (Breck, 1975 de) tarafından "moleküller elek" olarak adlandırılmışlardır. Bunun nedeni, zeolitlerin kristal kafesleri içindeki kanal genişliklerine bağlı olarak, gaz moleküllerinin boylarına ve yapılarına göre, bazı moleküllerin geçmelerine izin vermeleri, bazılarını geri çevirmeleri ve bazılarını da yüzeye soğurmalarıdır\* (adsorbe etmeleridir).

Ancak, gaz karışımlarının ilk başarılı deneysel ayrımı 1945 yılında olmuştur. İlk moleküller elek olarak da bir zeolit minerali olan çabazit (chabazite) kullanılmıştır. Zeolitlerin bu başarılı kullanımını, onların teknolojinin bir çok alanlarındaki gereçsel engellemeleri ortadan kaldıracağı ve bazı alanlarda yeni atılımların yapılabileceğini kanıtlamıştır. Ancak endüst-

riyel kullanımı bu kadar önemli olan zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluklarında, müzelerde saklanabilecek kadar az miktarlarda bulunduğu bilinmesi, araştırmacıları yapay zeolit üretme olanaklarını araştırmaya itmıştır. 1948 de Union Carbide Corporation'un başlattığı araştırmalar olumlu sonuçlanmış ve yapay zeolitler üretilmeye başlamıştır.

Yapay zeolitlerin ilk anda uygulamaya girdiği alanlar şöyle sıralanabilir; Normal parafin hidrokarbonlarının ayrılması veya kazanılması; hidrokarbon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması; havadaki oksijen dışındaki bileşenlerin tutulması ile oksijence zengin hava akımlarının elde edilmesi; radyoaktif artıklardaki radyoaktif iyonların tutulması ve kazanılması; doğal gazlar içinde bulunan zararlı karbondioksit ve kükürdün tutulması.

Yapay zeolitlerin birden bu kadar geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkması, fakat yapay üretimlerinin pahalı oluşu, büyük miktarlarda üretim yapılabilecek doğal zeolit yataklarının aranmasını hızlandırmıştır. Yine Union Carbide ilk aramalara öncülük etmiştir. 1957 de volkanik kayalar içinde başlatılan aramalarda boşluklarda zenginleşmiş zeolitler hedef tutulmuştur. Fakat bütün çabalar olumsuz sonuçlanmıştır.

(\*) Yüzeye soğurma (adsorbe etme): Yabancı moleküllerin kristal boşlukları içinde, çeperlerde tutulması.  
Öze soğurma (absorbe etme): Yabancı moleküllerin bir madde içinde çözülmesi.

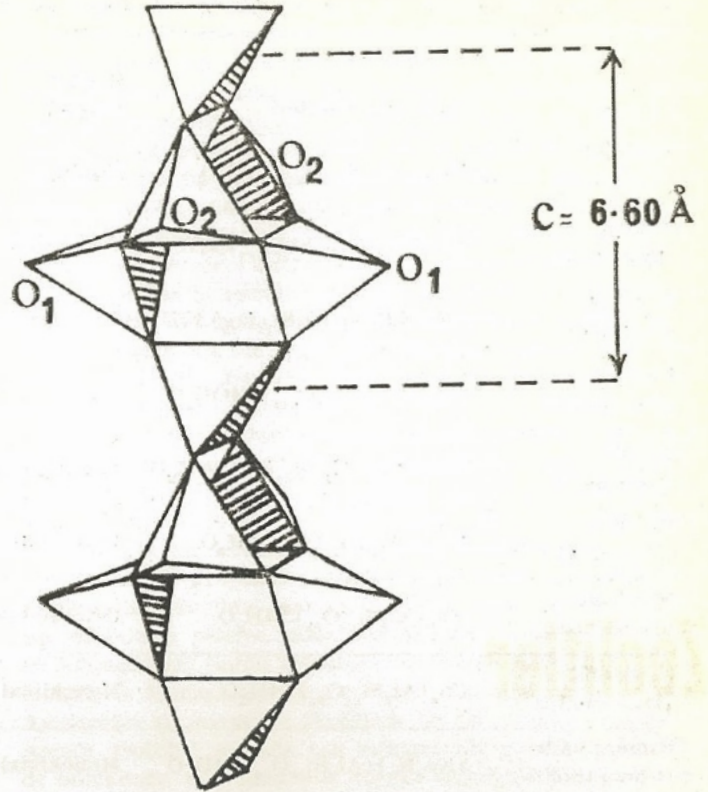
Bu arada sürdürülen yayın taraması sonucu, bir çok kaynakta tortul kayalar içinde de zeolitlerin varlığından söz edildiği görülmüştür. Örneğin, Albert Johansen (Mumpton, 1975 de) Colorado'daki Unita Baseni'ni oluşturan Esosen tüflerinin çok ince kristalli zeolitlerden oluşabileceğini ileri sürmüştür. 1933 de Bramlette ve Posnjak (Olson, 1975 de) A.B.D.'nin batısında, camlı tüflerin büyük bir kısmının klinoptilolit (clinoptilolite) olduğundan söz etmişlerdir. Bu ipuçlarını değerlendiren Union Carbide'li yerbilimciler, 1958 yılında ticari olarak üretim yapılabilecek ilk doğal zeolit yataklarını bulmuşlardır. Daha sonra sürdürülen araştırmalarla yeni yeni bir çok yataklar bulunmuş ve bunların hepsinin daha önce yapılmış jeoloji haritalarında "bozunmuş tüf" veya "cam-sıhğını yitirmiş riyolit" olarak tanımlandığı görülmüştür. Bugün bile bir çok yerbilimcinin zeolitleri tanımadan geçmesine karşılık kırk ülkede binden fazla tortul zeolit yataklarının varlığından söz edilmektedir. (Sheppard, 1975).

### KRİSTAL YAPILARI, FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin sulu alüminasilikatları olarak tanımlanabilirler.  $SiO_4$  ve  $AlO_4$  dörtyüzeylelerinin (tetrahedralarının) üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler. Yapıdaki her oksijen iki dörtyüzeyleli tarafından paylaşılır (şekil, 1). Böylece  $O/(Al + Si) = 2$  atomik oranı oluşur. Üç değerli alüminyumun dörtyüzeylelerde yer alması sonucu açığa çıkan eksi yükün Ca, Na, K gibi artı yüklü alkali metal veya toprak alkali iyonları tarafından dengelenmeleri gerekir. Tam dengeli bir yapıda silisyumun yerini alüminyum en fazla 1/1 oranında alabilir. Aynı temel silikat yapısına sahip feldispat grubu minerallerde de eksi yük Ca, Na, K katyonları tarafından dengelenir. Yalnız feldispatlarda artı yüklü katyonlar yapı içindeki küçük boşluklarda yer alırlar ve oksijen atomları ile çepeçevre sarıldıkları için yapı bozulmadan yer değiştiremezler. Aynı durum zeolitlerde çok farklıdır; Dörtyüzeylelerin oluşturduğu alüminasilikat temel yapısında Na, Ca, K katyonlarının yer aldığı boşluklar daha büyüktür ve tüm boşlukları dolduramadıkları için kolaylıkla yer değiştirebilirler.

Zeolitlerin benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayrılan en önemli özelliklerinden biri de yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Yapıda bu su moleküllerinin yer alabileceği birkaç olası boşluk vardır. Bu boşluklarda Na, Ca, K katyonları su molekülleri ile çevrilirler ve su molekülleri zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapısına bağlıdır. Genellikle kalsiyumlu zeolitler diğerlerinden daha fazla su içerirler şabazit (chabazite), höylantit (heulandite) ve stilbit (stilbite) yapısı içindeki su molekülleri potasyumundan daha çok kalsiyum katyonu ile bağlantılıdır.

Zeolitler ısıtıldıklarında, 100 - 350°C da su molekülleri yapıda değişiklik yapmadan, bir çok minerallerde görüldüğü gibi tersine, belli sıcaklıklarda kesik olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayrılırlar. Suyun yapıdan uzaklaşması sırasında, katyonlardan bazıları da dışarı atılırlar. Yapıda elektrik dengesini korumak için bazı katyonlar kanalların çeperlerinde veya kanal yakınlarındaki boşluklar içinde yer alırlar ve diğer katyonlarla her zaman yer değiştirebilirler. Su moleküllerinin ve katyonlardan bazılarının atılması kanallardaki tıkanıklıkların giderilmesini sağlar. Ancak tutulan katyonların



Şekil 1: Zeolit kristal yapısını oluşturan dörtyüzeylelerin zincir bağlanmaları, (Deer, v.d., 1966).

özellikleri kanal açıklığını büyük ölçüde etkiler. Örneğin elektrik yükünün dengelenmesi için bir  $Ca^{++}$  katyonu iki  $Na^+$  katyonunun yerini alabilir; böylece kanal genişliği artar,  $Na^+$  un yerini daha büyük yarı çaplı  $K^+$  alırsa kanal genişliği azalır. Yapıda katyonlar ne kadar az bulunurlarsa o denli doluşum özgürlüğüne sahip olurlar. Ayrıca tek yüklü katyonlar ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) daha zayıf elektrik yükleriyle bağlı olduklarından, çift yüklü katyonlardan ( $Ca^{++}$ ) daha hareketlidirler.

Bir çok zeolitlerin temel kristal yapısı, dörtyüzeylelerin birleşmesinden oluşmuş basit çokyüzeylelerin (polihedronların) üç yönlü bağlanması ile şekillenir. Bu çok yüzeylelerin birbirlerine bağlanma şekli çok değişik olabilir ve bu bağlanma zeolitlerin kanal özelliklerini belirler. Kanallar bir, iki veya üç yönde birbirleriyle ilişkili olarak oluşabilirler. Dört veya altı çok yüzeylelinin birleşmesinden oluşan tek veya çift sıralı halkaların birbirlerine bağlanması ile kübik yapı hegzagonal prizma yapısı ortaya çıkar. Şekil 2A da yapay zeolit "A" nın yapısını oluşturan çift sıralı çokyüzeyleli halkalar (veya kübik yapı), şekil 2B de ise foyasiti (faujasite) oluşturan çokyüzeylelerin bağlanması görülmektedir.

Bir çok zeolitlerin kanal genişlikleri bir kaç aagstrom boyundaki moleküllerin geçmesine uygundur. Zeolitlerin kristal yapısında yabancı iyonların veya moleküllerin barınabileceği boşluk miktarı toplam hacmin % 20 - 50 sine ulaşabilir.\* Bu nedenle de zeolitlerin birçoğu ticari yüzeysoğurucu (adsorbant) olarak kullanılırlar.

Doğal ve yapay zeolitlerinin çoğunun temel kristal yapısı bilinmektedir. Çizelge 1 de bilinen ve kullanılan bazı zeolite-

(\*) Bu boşluk zeolit minerallerinden oluşmuş bir tortul kayacın taneleri arasındaki boşlukla karıştırılmamalıdır.

Çizelge 1, Doğal zeolit mineralleri ve özellikleri

Mineral	Kimyasal bileşimi	Kristal sistemi	Kristal öz. ağı. gm cm. <sup>3</sup>	Kristal boşluğu %	Kanal yönü sayısı	Kanal genişliği	ısı dayanımı
Analimsim (Analcime)	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> ).16H <sub>2</sub> O	Kübik	1,85	18	1	2,6	yüksek
Filipsit (Phillipsite)	(Na,K) <sub>10</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>64</sub> ).20H <sub>2</sub> O	Ortorombik	1,58	31	2	4,2-4,4	düşük
Eriyonit (Erionite)	(Na,K,Ca) <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> ).27H <sub>2</sub> O	Hekzagonal	1,51	35	3	3,6-5,2	yüksek
Foyasit (Faujasite)	Na <sub>58</sub> (Al <sub>58</sub> Si <sub>134</sub> O <sub>348</sub> ).24OH <sub>2</sub> O	Kübik	1,27	47	3	7,4	yüksek
Şabazit (Chabazite)	(Ca,Na) <sub>6</sub> (Al <sub>12</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>72</sub> ).4OH <sub>2</sub> O	Hekzagonal	1,45	47	3	3,7-4,2	yüksek
Natrolit (Natrolite)	Na <sub>16</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> ).12H <sub>2</sub> O	Ortorombik	1,76	23	2	2,6-3,9	düşük
Mordenit (Mordenite)	Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ).24H <sub>2</sub> O	Ortorombik	1,70	28	2	6,7-7,8	yüksek
Höyländit (Heulandite)	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> ).24H <sub>2</sub> O	Monoklinal	1,69	39	2	4,0-5,5	düşük
Klinoptilolite (Clinoptilolite)	(Na,K) <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ).24H <sub>2</sub> O	Monoklinal	—	39	—	—	yüksek
Stilbite (Stilbite)	Ca <sub>6</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>20</sub> O <sub>72</sub> ).28H <sub>2</sub> O	Monoklinal	1,64	39	2	4,1-6,2	düşük

rin özellikleri görülmektedir. Zeolitlerin sınıflandırılması çok-yüzeylemlerinin dizilimlerine göre yapılmaktadır. Bugün 90 değişik yapıda yapay zeolit üretilmiştir. Bunlardan bazılarının kristal yapıları bilinen doğal zeolitlere benzemektedir. Fakat birçoklarının kristal yapısı henüz çözümlenmemiştir.

#### ZEOLİTLERİN OLUŞUM ORTAMLARI

1950 yılından önce, çoğu zeolit oluşumlarının volkanik kayaların, özellikle bazaltların, boşluklarında ikincil olarak oluştuğu belirtiliyordu. Son yıllarda ise zeolitlerin düşük dereceli metamorfik ve Üçüncü Zaman tortul kayalarının önemli mineralleri oldukları anlaşılmıştır. Tortul kayalar içindeki zeolitler çok ince kristalli olduklarından, tortul kayaları oluşturan diğer minerallerden ayırt edilemezler ve kaya görünümüne de önemli bir değişiklik getirmezler. Bu nedenle zeolitce zengin kayaların görünümleri ile tanımları olanaksız hale gelir. Ancak son yıllarda X-ışınları difraksiyonu ile tortul kayaları oluşturan ince kristalli minerallerin tanınması kolaylaştığı için sayısız zeolit yataklarının bulunması olanağı ortaya çıkmıştır.

Zeolitler, diğer bütün silikat mineralleri gibi, değişik ortamlarda değişik koşullarda tortul kayaları oluşturabilirler. Tortul zeolit kayaların oluşturan belli başlı zeolit mineralleri; analimsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, höyländit, mordenit ve filipsittir. Bu minerallerden tortul kayalar içinde en çok bulunanlar ise analimsim ve klinoptilolittir.

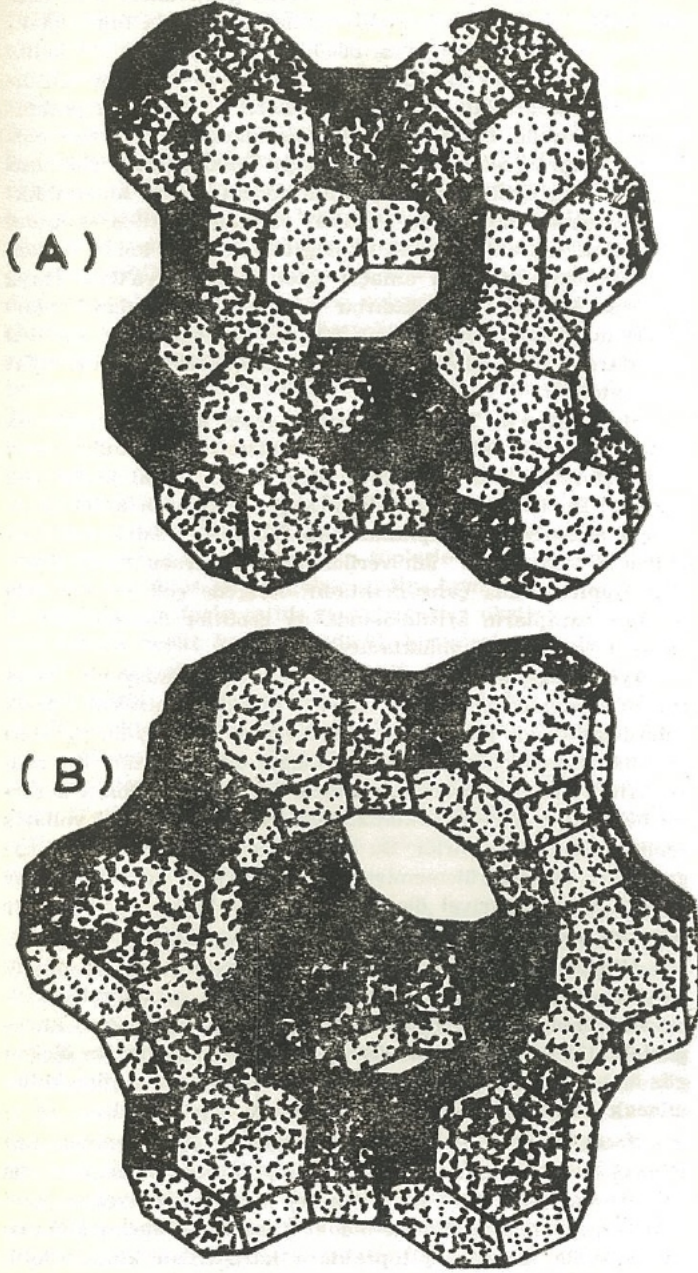
Tortul kayalardaki zeolitlerin çoğu, tortulların gömülmesinden sonra, alüminasilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların çoğu zeolitlerin oluşmasına en uygun alüminasilikatlardır. Bunun dışında kıl mine-

ralleri, feldispatlar, feldispatoidler ve Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler.

Oluşum ortamlarına göre Mumpton (1973) zeolitleri altı grupta toplamıştır:

1. Kapalı tuzlu sulu göllerde biriken volkanik malzemenin göl suyu ile kimyasal tepkimesi sonucu oluşan zeolit yatakları.
2. Açık tatlı veya az tuzlu göllerde biriken volkanik malzemenin göl suyu ile kimyasal tepkimesi sonucu oluşan zeolit yatakları.
3. Kıyı veya derin denizel ortamlarda biriken volkanik malzemenin deniz suyu ile kimyasal tepkimesi sonucu oluşan zeolit yatakları.
4. Düşük ısı gömülme metamorfizması ile volkanik malzemenin veya kahn tortul dizilim içindeki diğer Al-Si lu malzemenin oluşan zeolit yatakları.
5. Hidrotermal suların veya sıcak kaynak sularının etkisi ile Al-Si lu malzemenin bozunması sonucu oluşan zeolit yatakları.
6. Gösel veya denizel ortamlarda oluşmuş fakat köken kayacın volkanik malzemenin olduğunu belirleyici kanıtları izlenemeyen zeolit yatakları.

Birinci gruptaki zeolit yatakları Batı A.B.D. ve Doğu Afrika'daki Büyük Rift Vadisi'nde, eski ve yeni tuzlu göl yataklarında geniş alanlar kaplarlar. Buralarda havadan göl ortamına gelen volkanik küller alkali tuzlu göl suları ile tepkimeye girerek hemen tümüyle zeolitlere dönüşürler. Geniş kanal yapısına sahip zeolitlerden şabazit ve eriyonit hemen hemen yalnız bu tip yataklarda bulunurlar. Bu yataklarda bulunan diğer zeolitler ise filipsit, analimsim ve klinoptilolittir.



Sekil 2:  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{AlO}_2$  dörtyüzeylilerinden oluşan çokyüzeylilerin "A" yapay zeolitlerde, "B" foyasitte yapıyı oluşturmak için bağlanışları (Mumpton, 1973).

Bu tip yatakların kalınlık birkaç santimetreden birkaç metreye kadar değişebilir.

İkinci grup zeolit yatakları tatlı su göllerine düşen volkanik küllerin göl suları ile veya tatlı su göllerinde biriken volkanik tortulların yeraltı suları ile tepkimeye girmesi sonucu oluşurlar. Bu tip yatakların oluşumları birinci gruptakiler kadar iyi anlaşılmasılarsa da Kuzey ve Güney Amerika'da geniş alanlar kapladıkları bilinmektedir. Bu tip yatakların özgün mineralleri klinopitilolit ve mordenittir. Şabazit ve eriyonitin bulunmaması bu yatakların diğer bir özelliğidir. Zeolit içeren tortulların kalınlığı, volkanik kül birikimine bağlı olarak birkaç santimetreden birkaç yüz metreye kadar değişebilir.

Denizel ortamlarda oluşan üçüncü gruptaki zeolit yatakları, ikinci grup yataklarından oluşum olarak pek farklı değildir. Volkanik kül sağlayan kaynaklara yakın denizel ortamlarda alümina silikatlarca zengin volkanik malzemenin deniz suyu ile tepkimesi sonucu oluşan bu yatakların en önemli mineralleri klinopitilolit, mordenit ve az miktarlarda montmorillonittir. Bu tip yatakların en yaygın olarak bulunduğu ülke Japonya'dır. Ada yayı kuşağı üzerindeki bütün ülkelerde bu tip zeolit yataklarının bulunma olasılığı çoktur. Japonya'daki yataklar derinlere doğru gömülme metamorfizması etkisi ile analsim-höylendit içeren yataklara geçerler. Bu gruptaki yataklar çoğu kez homojen ve tıksız bir yapıya sahiptirler ve % 95 e kadar tek bir zeolit mineralinden oluşmuş olabilirler. Çeşitli amaçlarla Japonya, Bulgaristan ve Yugoslavya'da büyük ölçüde işletilmektedirler.

Son yıllarda Atlantik Okyanusunda yapılan derin deniz sondajlarında zengin filipsit ve klinopitilolit içeren çamurlar elde edilmiştir. Pasifik Okyanusunda yapılan bir sondajda ise (Guam yakınlarında) deniz dibinden 348 m. derinde eriyonite zengin bir katmanın varlığı saptanmıştır.

Dördüncü gruptaki yataklar kalın tortul malzemesinin düşük ısıda gömülme metamorfizması sonucu oluşurlar. Bu tip yatakların yüzeye yakın kısımlarında analsim, höylendit ve klinopitilolit özgün minerallerdir. Daha derinlerde ise lamontit ve feldispatlar egemen olur. Japonya, Yeni Zelanda, Avustralya ve Sovyetler Birliğinde bu tip yataklar yaygındır. Ancak, zeolitler yanında çok miktarlarda yabancı mineraller de bulunduğu için ekonomik olarak değerlendirilmeleri düşünülmemektedir.

Beşinci gruptaki yataklar, hidrotermal suların tıflar ve diğer tortullarda neden oldukları hidrotermal bozunma sonucu ile oluşurlar. Şabazit ve filipsit özgün minerallerdir. Bunların yanında diğer bazı zeolit mineralleri ile birlikte, hidrotermal olarak oluşan karbonat ve silikat mineralleri de bulunur. Saf olmadıkları gibi süreklilikleri de yoktur. Ekonomik olarak değerlendirilmeleri güçtür.

Yukarıda belirli özellikleri tanımlanan yatakların dışında, denizel ve gölsel ortamlarda oluşmuş fakat köken kayaların volkanizma ile ilgisi saptanmamış bazı yataklar vardır. Bu zeolit oluşumları çoğunlukla İkinci Zaman tortulları içinde görülmüşlerdir. New Jersey (A.B.D.) de Triyas tortulları içinde gözlenen analsim katmanları, Sovyetler Birliğinde Permian ve Kretase yaşlı kayalar içinde gözlenen analsim ve klinopitilolite zengin katmanlar bu tip yataklara örnek olarak gösterilebilirler.

#### YAPAY ZEOLİT ÜRETİMİ :

1940 yılından önce yapay mineral üretimi için doğal koşulların gerçekleştirilmesi gerekliliğine inanılıyor ve deneyler başarısızlıkla sonuçlanıyordu, 1940 yılından sonra Union Carbide kuruluşunun bilim adamları düşük sıcaklıklarda reaktifler kullanarak yapay minerallerin kolaylıkla büyütülebileceğini ortaya koydular. Bunu izleyen çalışmalarda ise birçok yapay zeolit minerali üretilmeye başlandı.

Bu yöntemlerle zeolit üretiminin temel ilkesi, taze hazırlanmış yüksek ölçüde reaktif olan alümina silikat jeli veya hidrojelieri kullanılmaktadır. Burada "jel" reaktif katı fazlardan veya çözeltilerden hazırlanmış "sulu metal alümina silikatları"dır. Tipik jel sodyum alüminat, sodyum silikat, sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit gibi diğer alkali metal hidroksitlerinin çözeltilerinden hazırlanır. Zeolitler bu jel oda sıcaklığından 200°C ye kadar olan sıcaklıklarda atmosfer basıncı veya kapalı sistemin otojen basıncında kristallenme-

siyle oluurlar. Çeşitli parametrelerin denetimi ile çok değişik sayıda zeolit mineralleri üretilebilir. Bu yapay zeolitlerin bir kısmı doğal zeolitlerin kristal yapılarına benzerlik gösterirler. Fakat birçok yapay zeolitlerin doğada bilinen örnekleri yoktur.

## ZEOLİTLERİN KULLANIM ALANLARI

Doğal ve yapay zeolitlerin endüstride geniş kullanım alanları bulmalarının belli başlı nedenleri, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bir çok kullanım alanına uygun olmasındandır. Bunlar, yüksek iyon değişim kapasitesi, yüze soğurma ve moleküler elek olma özelliği, kristal yapısının bozulmadan dehidrasyona ve rehidrasyona uygunluğu, düşük yoğunluk, silis bileşimine sahip oluşu gibi özelliklerdir.

Tortul zeolitlerin açık renkli, hafif, çok ince kristalli ve silikat bileşiminde oluşları zeolit oldukları bilinmeden de tarih boyunca yapı taşı, çimento malzemesi olarak ve tarım alanında kullanılmalarını sağlamıştır.

**Yapı Taşı:** Zeolitler 2000 yıldan beri yapı taşı olarak kullanılmışlardır. Zeoitli tüflerin hafif oluşu kadar dayanıklı oluşları ve kolaylıkla kesilip işlenebilmeleri de yapı taşı olarak kullanılmalarının en önemli nedenleridir. Güney Meksika'da bir çok binalar % 90 mordenit ve klinopitilolit içeren zeolitik tüflerden kesilmiş taşlardan yapılmıştır. Aynı şekilde Japonya'nın Otsunomiyo kenti yakınlarında yüzlerce yıldır yapı taşı olarak işletilen yeşil tuff bölgesindeki zeolitler 100 metreden fazla kalınlığa sahiptirler, % 80 - 85 klinopitilolit yanında az miktarlarda montmorillonit, kaledonit ve volkanik cam içerirler. Orta İtalya'daki ünlü Napoli kentinin hemen tüm binaları büyük miktarlarda şabazit ve filipsit içeren sarı tüflerden yapılmıştır. Orta Avrupa'dak bir çok katedrallerde ve büyük binalarda Almanya'daki Leacher bölgesindeki zeolitik tüflerden kesilmiş yapı taşları kullanılmıştır. Günümüzde Japonya, Bulgaristan Almanya ve daha bir çok ülkede yapı taşı olarak kullanılmak üzere elli ile yüz bin ton arasında zeolit tüketilmektedir.

**Pozzolan Çimentosu:** İlk pozzolan çimentosu yol, su geçidi ve kamu binalarının yapılması için Napoli yakınlarındaki zeolitik tüfler kullanılarak Romalılar tarafından üretilmiştir. Zeolit minerallerinin pozzolan çimentosu içindeki olumlu davranışlarının nedeni kesinlikle bilinmemekle birlikte, yüksek nilis içeriğinin, betonun katılaşması sırasında açığa çıkan kirecin nötrleşmesine yardımcı olduğu sanılmaktadır. Zeolitik pozzolan çimentoları sürekli su ile dokanakta olan yapılarda etkin bir biçimde kullanılmaktadır.

Büyük bir olasılıkla zeolitik tüfler dünyanın bir çok yerinde içlerinde zeolit olduğu bilinmeden yalnız silis bileşimlerinden yararlanılmak amacıyla kullanılmaktadırlar. Örneğin, Yugoslavya, Bulgaristan ve Almanya'da yüzbinlerce ton zeolitik tuff pozzolan çimentosu üretimi için işletilmektedir. Bu tüflerin zeolit içerdikleri son yıllarda yapılan araştırmalarla ortaya çıkarılmıştır.

**Hafif Yapı Malzemesi:** Bugün Avrupa'da zeolitlerin yapı endüstrisinde değişik biçimlerde kullanılmaları da araştırılmaktadır. Klinopitilolit, perlit gibi, 1200 - 1400°C ye kadar ısıtıldığında, içerdiği suyun ani olarak buhar fazına geçmesi ile genişmekte ve bu anda soğuma sağlarsa hafif ve gözenekli bir silikat malzemesi oluşmaktadır. Böyle geliştirilmiş zeolitlerde özgül ağırlık 0,8 gm/cm<sup>3</sup>e düşmekte, gözeneklilik de % 65 e kadar çıkabilmektedir. Genleştirilmiş zeolitlerin ısı ve ses yalıtımı hafif yapı malzemelerinin yapılmasında kullanılması beklenmektedir.

**Kağıt Endüstrisi:** Beyaz ve parlak görünümde olan zeolitler kağıt endüstrisinde günden güne daha fazla tüketilmektedirler. Her yıl Japonya'da 3000 ton klinopitilolit iyi kalite beyaz kağıt yapımı için kullanılmaktadır. -10 mikrona öğütüldüğünde klinopitilolit, aşındırma endeksi % 3 den az, parlaklığı 80 civarında, kağıt endüstrisi için oldukça uygun bir malzeme özelliği kazanır. Zeolitlerin kağıt endüstrisinde tüketimlerinin artma eğiliminde oluşlarının nedeni, yerine kullanıldıkları kaolenden daha ucuz olmaları yanında üretilen kağıdın daha tıksız, mürekkebi daha az dağıtan ve daha kolay kesilen özellikte olmasıdır. Bu amaçla işletilen Japonya'daki İtaya yatakları 100 m. kalınlıktadırlar ve 5 km.<sup>2</sup>lik bir alan kaplarlar. Hem yer altı hem de açık işletme yöntemleri ile işletilen yataklardan elde edilen ürünün tonu 150 dolar civarında fiyat bulmaktadır.

Macaristan'ın Tokaj bölgesinde geniş alanlar kaplayan klinopitilolit yatakları da kağıt endüstrisinde kullanılmak üzere işletilmektedir. Ancak üretim Japonya'daki kadar çok değildir. Bu bölgedeki zeolitlerin başka alanlarda kullanılması için araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle, asitle aktifleştirilen ve "klinosorb" adı verilen yüze soğurucu ticari ürünlerin yapılmasında çalışılmaktadır. Bölgede çok miktarlarda üretilen şarapların arıtılmasında da zeolitler denenmekte ve başarılı sonuçlar alınmaktadır.

**İyon Değişimi:** A.B.D. Atomik Enerji Komisyonu tarafından desteklenen araştırmalarda, nükleer tesislerin artık sulardaki kaçak radyoaktif stronsiyum ve cesiyum iyonları zeolitler tarafından tutulmuş ve izole edilmişlerdir. Bu radyoaktif iyonlar, zeolitler tarafından tutulduktan sonra zararsız bir şekilde sürekli saklanabildikleri gibi, kimyasal yollarla zeolitlerden arıtılabilirler. Bu denemeler henüz endüstriyel uygulamaya dönüştürülememiştir. Bunun başlıca nedeni, deneme ölçeğinden endüstriyel ölçeğe geçişteki teknik güçlükler ve istenilen saflık ve miktarlarda zeolitlerin sağlanamamasıdır.

Nükleer enerji santrallerinin kurulmasındaki en büyük sorunlardan biri olan radyoaktif artıkların ortadan kaldırılmasında zeolitlerden yararlanılabilir. Örneğin 100 gm. klinopitilolit 150 miliequivalent Cs<sup>137</sup>yi yüze soğurabilir. Bu ölçüler göz önüne alınarak kurulacak tesisin kapasitesine göre kullanılacak zeolitlerin miktarı ve özellikleri saptanabilir.

Zeolitlerin bu alanda kullanılmaları ile ilgili araştırmalar Fransa, İtalya, İngiltere, Macaristan, Kanada ve Japonya'da sürdürülmektedir. Sr<sup>90</sup> ile kirlenmiş, bir tarım arazisinde zeolitlerle yapılan denemelerde oldukça başarılı sonuçlar alınmıştır. Sr<sup>90</sup> ile kirlenmiş topraklara karıştırılan klinopitilolit, Sr<sup>90</sup> m büyük bir kısmını yüze soğurmakta, böylece bitkilerin emdiği Sr<sup>90</sup> miktarı büyük ölçüde azalmaktadır. Bu uygulamanın gelecekte radyoaktif olarak kirlenmiş topraklardan sağlıklı ürün almada yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Bu denemeler yapılırken zeolitlerin kanalizasyon sularındaki amonyum iyonlarını da büyük ölçüde yüze soğurduğu görülmüştür. Tahoe gölünde (A.B.D.) gezici bir iyon değişim gereci ile göle gelen kanalizasyon sularındaki amonyumun % 97 si kolaylıkla tutulabilmektedir. Daha sonra doymuş zeolitler ısıtarak amonyum atmosfere verilmiş ve zeolitler tekrar kullanılmışlardır. Bu denemelerden sonra A.B.D. de kanalizasyon artıklarının temizlenmesi için büyük ölçüde tesislerin kurulmasına başlanmıştır. Şubat 1974 de Minnepolis'de kurulan bir tesis, 10 m<sup>3</sup>. hacminde altı kolonda 20 - 50 mesh boyutlarında öğütülmüş klinopitilolit kullanılarak günde 2.10<sup>6</sup> litre kanalizasyon suyunu temizleyebilmektedir. Virjinya'da biri 200.10<sup>6</sup> litre gün, diğeri 35.10<sup>6</sup> litre gün kanalizasyon suyunu

temizleyecek iki tesis kurulmuştur. Bu tesisler için yaklaşık 10.000 ton zeolit gerekliliği olduğu ve zeolitlerin ton maliyetinin 450 - 500 dolar civarında olacağı hesaplanmıştır.

**Oksijen Ayırımı:** Zeolitlerin 1960 larda Japonya'da geliştirilen en önemli kullanım alanlarından biri de havanın oksijeninin ayrılması ve demir çelik endüstrisinde ikincil eritmede kullanılmasıdır. 1968 den bu yana Osaka'da küçük bir tesisde mordenit kullanılarak saatte 500 m.<sup>3</sup> % 90 saflıkta oksijen üretilmektedir. Tesis her biri asitle yıkanmış 13 ton mordenit ile doldurulmuş üç kuleden oluşmaktadır, ve her bir kule dokuzar dakikalık yüze soğurma-dışa soğurma (adsorbsiyon-desorbsiyon) duraklamaları ile çalışmaktadır. Aynı tesisde, oksijen ayırımı sırasında yüzesoğurulan azot dışa soğurma sırasında sıvılaştırılarak değerlendirilebilmektedir. Bu yöntemle elde edilen azotun saflığı % 99,95 e kadar çıkabilmektedir.

Bu ölçekte oksijen-nitrojen sıvılaştırma tesislerinin kurulması gerekmeyen yerlerde, küçük ölçekte üretim için, zeolit kullanılarak yapılan oksijen-nitrojen üretimi daha ekonomik olmaktadır. Özellikle, şarap ve bira üretimi için gerekli nitrojenin bu yolla sağlanması, tüplerle sıvı nitrojen kullanmaktan çok daha ucuza gelmektedir. Aynı nedenlerle, küçük miktarlarda ve fazla saflık gerektirmeden oksijen tüketen bir çok alanda zeolit kullanan küçük birimlerin kurulması gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Örneğin, Japonya'da durgun gölet ve nehirlerin oksijenlenerek temizlenmesinde, hastanelerde % 60 saflıkta oksijen üretmede, balık üreten havuzlara oksijen sağlamada, hava kirliliğinin azaltılmasında oksijen, küçük birimlerde üretilerek sağlanmaktadır. Bu yöntemle oksijen üretilmesine en uygun zeolitler mordenit ve klinopitilolittir. Fakat bazı araştırmalarda şabazit ve eriyonitin de kullanılabilirliği görülmüştür.

**Hayvan Yemi:** 1965 den bu yana Japonya'da zeolitlerin hayvan yemlerine katkı olarak kullanılması araştırılmaktadır. Uygulamada bir çok ülkelerde, yemin nemini almak için katkı olarak % 10 oranında bentonit kullanılmaktadır. Zeolitlerin de aynı amaçla kullanılabilirliği araştırılırken, zeolit katılarak beslenen hayvanların daha kısa sürede daha fazla ağırlık kazandıkları görülmüştür. Örneğin, bir çiftlikte yemlerine % 55 oranında zeolit katılarak büyütülen domuzların 11 haftada normal olarak beslenen domuzlardan % 16 oranında daha fazla ağırlık kazandığı saptanmıştır. Tavuklar ve diğer kanatlılar üzerinde yapılan denemeler de aynı sonucu vermişlerdir. Diğer taraftan yemlerine zeolit katılan hayvanların gerek etleri ve gerekse dışkıları, zeolitlerin amonyağı soğurmaları sonucu daha az kokmakta, hayvanlar daha sağlıklı büyümektedirler. Bazı araştırmacılar, hayvanlardaki ağırlık artışı, zeolitler tarafından soğurulmuş besleyici moleküllerin sindirim sisteminde daha uzun süre tutulması ile açıklamaktadırlar. Diğer taraftan, bazı araştırmacılar zeolitli yemlerle beslenmiş

hayvanların yenmesinin uzun gelecekte insan sağlığı açısından zararlı olacağını savunmaktadırlar. Buna da neden eriyonit ve mordenit minerallerinin iğne yapısında oluşudur. Bu minerallerin insanlar üzerinde asbest ve benzeri minerallerin yaptıkları zararlı etkileri yapabilecekleri sanılmaktadır.

**Tarım:** Japonya'da yüzlerce yıldır zeolitler çiftçiler tarafından asit volkanik toprakları nütürleştirmek üzere kullanılmaktadır. Son yıllarda aynı amaçla Güney Asya ülkelerine büyük miktarlarda zeolit satılmaktadır. Zeolitler tarım yapılan topraklarda gübre ile birlikte kullanıldığında, amonyumu ve diğer iyonları soğurarak bitkilere yavaş yavaş verdiği, bu nedenle de gübrelerin daha etkin bir biçimde kullanıldığı sanılmaktadır. Yakın gelecekte zeolitlerin tarım alanında tüketiminin büyük ölçüde artması beklenmektedir.

**Gaz Soğurucu ve Katalizör:** Yapay zeolitlerin moleküller elek olarak iki önemli kullanım alanı vardır; Gaz hidrokarbonların denetlenmiş koşullar altında yüze soğurma-dışa soğurma ile arıtılması; petrol rafinesinde kullanılmak üzere katalizörlerin hazırlanması. Bu alanda doğal zeolitlerin yapay zeolitlerin yerini alması beklenemez. Bunun nedeni, doğal zeolitlerin düşük soğurma kapasitesi ve az miktarlarda da olsa demir ve diğer kirletici katyonların kristal boşluklarında yer almış olmasıdır. Her ne kadar yapay zeolitlerin ton maliyeti 40 - 50 bin TL. yi buluyorsa da, pahalı işlemlerden geçirecek doğal zeolitleri bu alanda kullanmak bugün için olası değildir. Fakat mordenit ve bazı diğer zeolitler doğal gazlar içindeki karbondioksit ve suların temizlenmesinde kullanılmaktadır. Union Carbide Arizona'daki yataklardan ürettiği şabazit-eriyonit karışımı zeolitleri AW-500 ticari adı altında pazarlamakta, pH 2,5 a kadar olan ortamlarda hidrojen gazından HCl in, suların klorun, kaçak gazlardan CO<sub>2</sub> in temizlenmesine kullanılabilirliğini belirtmektedir.

Diğer taraftan gerek A.B.D. gerek Japonya'da bir çok kuruluşlar doğal zeolitleri değişik uygulamalarla çeşitli gazların ayrılmasında ve arıtılmasında kullanılmaktadırlar. Bir çok petrol şirketleri de çeşitli şekillerde temizlenmiş, asitle aktive edilmiş doğal zeolitleri petrol rafinesinde katalizör olarak kullanmayı denemektedirler.

## TÜRKİYE AÇISINDAN ZEOLİTLER:

Bugüne kadar Türkiye'de bilinçli bir şekilde zeolit aramaları yalnızca Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Enstitüsü tarafından yapılmış ve geniş zeolit yataklarının varlığı ortaya konulmuştur (Ataman, 1977). Ancak örnekte de sözü edildiği gibi zeolitlerin çeşitli alanlarda kullanılmaları için araştırmalar henüz tamamlanmış değildir. Ülkemizdeki zeolitlerin ilk yapılan denemelerde bir çok alanda kullanılabilir özellikte oldukları saptanmıştır. Bu konuda etkin araştırmaların yapılması gerekmektedir.

## DEĞİNİLEN BELGELER

- Ataman, G., 1977, Batı Anadolu (Ege Bölgesi) zeolit oluşumlarının saptanması; TBTA, TBAG-197 projesi, 72 s.  
Breck, D. W., 1975, Synthetic zeolites: Properties and applications; Industrial Minerals and Rocks da, Leford, S. J. editör; A.I.M.E. yayını, New York, s. 1243-1257.  
Deer, W. A., Howie, R. A. ve Zussman, J., 1966, An introduction to the rock forming minerals, Wiley, N.Y. s. 393-401.  
Mumpton, A. F., 1973, Worldwide deposits and utilisation of natural zeolites, Industrial Minerals, Ekim sayı.

- Mumpton, A. F., 1975, Commercial utilization of natural zeolites, Industrial Minerals and Rocks da, Leford, S. J., editör; A.I.M.E. yayını, New York, s. 1262-1270.  
Olson, H. R., 1975, Zeolites, Industrial Minerals and Rocks da, Leford S. J., editör, A.I.M.E. yayını, New York, s. 1239-1243.  
Sheppard, A. R., 1975, Zeolites in sedimentary rocks, Industrial Minerals and Rocks da, Leford, S. J., editör; A.I.M.E. yayını, New York, s. 1257-1262.