

**BAZI YERLİ DOĞAL ZEOLİTLERİN
ISLANMA ISILARI
VE
KULLANIM ALANLARI**

**Gökçe SenemATALAN
Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Temmuz-2004**

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI YERLİ DOĞAL ZEOLİTLERİN ISLANMA ISILARI VE KULLANIM ALANLARI

Gökçe Senem ATALAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2004,78sayfa

Bu çalışmada Gördes, Bigadiç ve Sivas yörelerinden alınan bazı yerli doğal zeolitlerin ve modifiye (Na^+ , Ca^{++}) formlarının ıslanma ısıları ve sulu ortamlardaki davranışlarının çeşitli çözeltilerin (1 N Na^+ , Ca^{++} ve 2 N Na^+ , Ca^{++}) pH değeri üzerine etkisi incelenmiştir.

Yurdumuzun çeşitli yörelerinden alınan klinoptilolitler XRD, DTA ve TGA yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Isıtmalı yığın yöntemi ile 2 N 'lik Na^+ ve Ca^{++} iyonik formları hazırlanmıştır. Numunelerin % nem içerikleri tayin edildikten sonra yapılan deneylerle ıslanma ısıları (J/g) tayin edilmiştir. Deneyler sonucu, eğer doğal halde kullanılacaksa yüksek ıslanma ısı değeri sebebiyle en uygun zeolitin Gördes yöresine ait olduğu sonucuna varılmıştır. Ca^{++} modifiye formlar arasında da Gördes yöresinden alınan zeolit en yüksek ıslanma ısı değeri sahiptir. Na^+ formlar arasında ise Bigadiç yöresinden alınan zeolitin ıslanma ısı değeri daha iyi çıkmıştır.

Zeolitin çeşitli sulu ortamdaki davranışını incelemek için çeşitli çözeltiler (1 N Na^+ , Ca^{++} ve 2 N Na^+ , Ca^{++}) içine zeolit atılarak pH ölçümleri alınmıştır. Yapılan deneyler sonucu, zeolitin H^+ alıcısı ve H^+ vericisi olarak ikili davranış sergileyip, çözeltileri nötralleştirme eğiliminde olduğu sonucuna varılmıştır. Bütün deneylerde pH sonuçları üzerinde en etkili olan Gördes yöresine ait zeolitin aynı zamanda en hızlı etkiyi gösterdiği görülmüştür. Böylece doğal zeolitlerin buz çözücü olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Islanma Isısı, Doğal Zeolit, Modifiye Zeolit, Klinoptilolit, pH

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DETERMINATION OF IMMERSION HEATS OF SOME NATURAL ZEOLITES AND THEIR USAGES

Gökçe Senem ATALAN

Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Science
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2004, 78 pages

In this study, immersion heats of some natural zeolites obtained from Manisa-Gördes, Balıkesir-Bigadiç and Sivas region and also the effect of their behaviour in aqueous medium on pH values of some solutions (1 N Ca^{++} , 2 N Ca^{++} , 1 N Na^+ , 2 N Na^+) was investigated.

Clinoptilolite obtained from different regions from our country were characterized by XRD, DTA and TGA methods. 2 N of Ca^{++} and Na^+ of ionic forms of clinoptilolite were prepared by the heated batch method. After the determination of % moisture contents, immersion heats (J/g) were determined by the experiments made on natural zeolite and its ionic forms. At the end of the experiments, if the zeolite is used in natural form, it is found that the zeolite obtained from Gördes region gives the best results. It was seen that from the Ca^{++} forms of zeolites from the different regions, zeolite from Gördes region have the highest immersion heat value. But for Na^+ forms of zeolites, immersion heat of zeolite from Bigadiç region is the best.

To investigate the behaviour of natural zeolite in some aqueous medium, after the addition of zeolite into the solutions, pH values of solutions (1 N Na^+ and Ca^{++} ve 2 N Na^+ and Ca^{++}) were recorded. From the results of experiments it was seen that zeolite, acts either as a H^+ acceptor or as a H^+ donor, exhibiting an amphoteric character and tending to neutralize the solutions. It was obvious that the effect of the zeolite from Gördes region was faster than the others. In this way zeolites can be used as deicers.

Keywords: Immersion Heat, Natural Zeolite, Modified Zeolite, Clinoptilolite, pH

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, deneysel çalışmalarda gerekli bütün imkanları sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalar sırasında her zaman yardımlarını ve önerilerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Önder ORHUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları sırasında destek olan Hediye APAYDIN'a teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemi sağlayan, sevgilerini ve desteklerini hep yanımda hissettiğim AİLEME ve sevgisi , ilgisi ve sabrı ile her koşulda bana yardımcı olan hayat arkadaşım Seçkin SANLI' ya hep minnettar olacağım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. ISLANMA ve ÇEŞİTLERİ.....	3
2.1. Katı Yüzeyin Islanabilirliği	4
2.2. Temas Açısına Göre Islanabilirlik.....	5
2.3. Daldırma Enerjisine Göre Islanabilirlik Değerlendirmesi.....	6
2.4. Islanabilirliğin Gaz Adsorpsiyon İzotermelerinde Değerlendirilmesi.....	6
3. ADSORPSİYON ENTALPİLERİNİN ve ENERJİLERİNİN BELİRLENMESİ	8
3.1. Adsorpsiyon Entalpilerinin Belirlenmesi.....	8
3.1.1. Daldırma kalorimetresi yöntemi	8
3.1.2. Faz dengesi yöntemi	9
3.1.3. Ani sıcaklık düşürme kalorimetresi yöntemi	9
3.1.4. Gaz adsorpsiyon kalorimetresi yöntemi.....	10
3.1.5. Hidroflorik asit kalorimetresi yöntemi.....	10
3.2. Adsorpsiyon Diferansiyel Entalpilerinin Belirlenmesi	11
3.2.1. İzosterik yöntem	11
3.2.2. Kromatografik yöntem	12

4. KALORİMETRE ve ÇEŞİTLERİ.....	14
4.1. Adyabatik Kalorimetreler.....	15
4.2. Diatermal-İletim Kalorimetreler	15
4.2.1. Faz değişim kalorimetresi.....	15
4.2.2. Isı akışı kalorimetresi	16
4.3. Diatermal-Denge Kalorimetreler.....	16
4.4. İzoperibol Kalorimetreler	17
5. YÖNTEMDE KULLANILACAK DENEYSSEL DÜZENEGİN ÖZELLİKLERİ.....	18
5.1. İlkeler.....	18
5.2. Kalorimetre.....	21
5.3. Numune Kabı	21
5.4. Daldırma sıvısı	22
5.5. Numunenin Islatılması	23
6. ISLANMA ISISI VE UYGULAMA ALANLARI.....	25
7. ISLANMA ISISI İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	31
8. DOĞAL ZEOLİTLER.....	34
8.1. Doğal Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Yapıları.....	34
8.2. Dünyadaki ve Türkiye'deki Rezervler.....	39
8.3. Doğal Zeolitlerin Özellikleri.....	42
8.3.1. Gaz Adsorpsiyonu.....	43
8.3.2. Nem Adsorpsiyonu / Desorpsiyonu.....	45
8.3.3. İyon Değiştirme Özelliği.....	45
8.3.4. Doğal zeolitlerin katalizör özellikleri.....	47
8.4. Kullanım Alanları.....	48
8.5. Klinoptilolit.....	49

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
9.1. Doğal Zeolitlerin Karakterizasyonu.....	51
9.1.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	51
9.1.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	54
9.1.3. DTA-TGA verilerinin incelenmesi.....	55
9.1.4. X-Işını Kırınımı Analizi(XRD).....	56
a) X-Işını	56
b) X-Işınlarının oluşumu, üretilmesi ve özellikleri	57
c) X-ışınları kırınımı.....	58
d) Bragg Yasası.....	59
9.1.5. XRD verilerinin incelenmesi	60
9.2. Doğal Zeolitlerin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	60
9.3. Kalorimetre	62
9.3.1. Kalorimetre sabitinin tayini	63
9.4. Farklı Yörelere Ait Doğal Zeolitlerin ve İyon Değiştirilmiş Formlarının İslanma Isılarının Tayini.....	65
9.4.1. Numunelerin nem oranlarının belirlenmesi.....	65
9.4.2. Numunelerin ıslanma ısıları.....	67
9.5. pH Deneyleri	69
10. DENEY SONUÇLARI VE YORUM.....	71
KAYNAKLAR.....	74

EKLER

- EK-1 Doğal Zeolitlerin DTA-TGA Eğrileri
- EK-2 Doğal Zeolitlerin XRD Grafikleri
- EK-3 İçine Zeolit Atılan Tuz Çözeltilerinin pH Grafikleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Daldırma, adhezyonel ve yayılma ile ıslanmada kaybolan ve oluşan arayüzeyler.....	3
4.1. Bir kalorimetrenin şematik gösterimi	14
5.1. Beckmann termometresi	20
5.2. İstenmeyen su konsantrasyonunun daldırma entalpisine etkisi	23
6.1. Daldırma kalorimetresinin uygulama alanları.....	27
6.2. Çatı yükünün doygun haldeki su molekülü sayısına oranı ile hidrasyon entalpisi arasında ilişki.....	29
8.1. Temel zeolit yapısı.....	35
8.2. Oksijen iyonlarının Al ve Si ile dörtyüzlülerinin çeşitli gösterimleri.....	35
8.3. Zeolit iskelet yapıları.....	36
8.4. Zeolit kafesi.....	37
8.5. Sadolit birimlerinin bağlanması. (a) Sentetik zeolit A (b) Sentetik zeolit X,Y.....	37
8.6. Türkiye'nin Önemli Zeolit Yatakları Haritası.....	40
8.7. Zeolitlerin moleküler elek özellikleri.....	44
8.8. Klinoptilolit'in Şematik Görünümü.....	50
9.1. Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi.....	52
9.2. Bir x-ışını tüpü.....	57
9.3. Bir kristal tarafından x-ışınlarının kırınımı.....	59
9.4. İyon değişim sistemi.....	62
9.5. Kalorimetrenin şematik gösterimi.....	63
9.6. Nem analizörü.....	66
9.7. Kalorimetre.....	67
9.8. pH ölçümlerinin alındığı düzenek.....	70

- E1.1 Gördes yöresine ait zeolitin DTA-TGA eğrileri
- E1.2 Sivas yöresine ait zeolitin DTA-TGA eğrileri
- E1.3 Bigadiç yöresine ait zeolitin DTA-TGA eğrileri
- E2.1 Sivas yöresine ait zeolitin XRD grafiği
- E2.2 Gördes yöresine ait zeolitin XRD grafiği
- E3.1 50 ml deiyonize su içine atılan zeolit türlerinin etkisine bağlı oluşan pH değişimleri
- E3.2 1 N NaCl çözeltisi içine atılan zeolit türlerinin etkisine bağlı oluşan pH değişimleri
- E3.3 1 N CaCl₂ çözeltisi içine atılan zeolit türlerinin etkisine bağlı oluşan pH değişimleri
- E3.4 2 N NaCl çözeltisi içine atılan zeolit türlerinin etkisine bağlı oluşan pH değişimleri
- E3.5 2 N CaCl₂ çözeltisi içine atılan zeolit türlerinin etkisine bağlı oluşan pH değişimleri

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
8.1. Klinoptilolitin Fiziksel Özellikleri.....	39
8.2. Yörelere Göre Türkiye'deki Zeolit Minerali Bileşimleri.....	41
9.1. Hazırlanan normalitelerdeki çözeltiler ve çözeltideki tuzun madde miktarı.....	61
9.2. Kalorimetre sabiti değerleri.....	64
9.3. Numunelerin % nem oranları.....	67
9.4. Islanma ısısı tayini için sıcaklık farkı.....	68
9.5. Numunelerin ıslanma ısıları.....	68

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

θ	: Temas açısı
F	: Helmholtz serbest enerjisi
$\gamma(KO)$: Katı yüzey ile vakum arasındaki yüzey gerilimi
$\gamma(KS)$: Katı yüzey ile sıvı tabaka arasındaki yüzey gerilimi
$\Delta_{imm}\gamma$: Islanabilirlik
Γ	: Yüzey konsantrasyonu
$\gamma(KG)$: Katı yüzey ile gaz tabaka arasındaki yüzey gerilimi
$\gamma(SG)$: Sıvı tabaka ile gaz arasındaki yüzey gerilimi
$\Delta_{imm}U$: Daldırma enerjisi
u	: Sıvı gaz arayüzünde birim alan başına düşen yüzey enerjisi
T	: Sıcaklık
A	: Yüzey alanı
(Π)	: Yayılma basıncı
γ^s	: Temiz katının yüzey gerilimi
γ	: Sorpsiyondan sonra katının yüzey gerilimi
$[P]$: Denge basıncı
$\Delta_{ads}h$: Adsorpsiyon diferansiyel entalpisi
R	: İdeal gaz sabiti
k_H	: Henri sabiti
V_s	: Özgül ısı tutma hacmi
ΔH_{imm}	: Daldırma entalpisi
$-h_{imm}$: Yüzeysel daldırma entalpisi
d	: Ardışık iki düzlem arasındaki uzaklık
λ	: X-ışınlarının dalga boyu
m	: Çözünen madde miktarı
N	: Çözeltinin normalitesi
V	: Çözeltinin hacmi
e	: Çözünen maddenin eşdeğer gramı

C_C	: Kalorimetre sabiti
T_0	: Oda sıcaklığı
T_1	: Suyun ilk sıcaklığı
T_2	: Suyun son sıcaklığı
ΔT	: Sıcaklık farkı
C_1	: Na_2CO_3 'ın ortalama özgül ısısı
M_A	: Na_2CO_3 'ın moleküler ağırlığı

1. GİRİŞ

Sıvı-katı adsorpsiyonu endüstride (deterjan sanayi, yağ iyileştirilmesi vb.) ve günlük hayatta (suların arıtılması vb.) büyük önem taşımaktadır. Çözeltilerden adsorpsiyon ölçümleri çeşitli endüstriyel malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesi için uzun senelerden beri kullanılmaktadır. Bununla birlikte malzemelerin bu yolla tanımlanması oldukça yenidir. Daldırma mikrokaleorimetreleri de kil ve aktif karbonların tanımlanması için kullanılmaktadır. Daldırma mikrokaleorimetresinin uygulamaları 1822 yılında Poulet'in suda çözünmeyen bir katının suya daldırılmasının ölçülebilir egzotermik (ısı veren) bir olay olduğunu gözlemlemesine kadar uzanmaktadır [1]. Daldırma (ıslanma) ısı ölçümleri, katıların tanımlanmasında ilk olarak 1899 yılında Mitscherlich tarafından kullanılmıştır [2]. Daha sonra Janert 1934 yılında yeni bir teknik önermiş ve bu tekniği kullanarak çeşitli ölçümler yapmıştır [3]. Gözenekli ve gözenekli olmayan malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde daldırma mikrokaleorimetresi kullanarak birçok çözelti adsorpsiyonu çalışması yapılmıştır. Fakat çoğu araştırmacı tarafından kullanılan deneysel yöntemlerin gerektirdiği temel ilkelere gereken önem yakın tarihe kadar verilememiştir [1]. Birçok araştırmacı, gözenekli malzemelerin ıslanma ısılarını ölçmüşler ancak bu ölçümler, yüzey alanının belirlenmesi dışında, malzemenin bu yolla tanımlanmasında uygulanmamışlardır [4].

Zeolitlerin tanımlanması birçok teknik ile yapılabilir; fiziksel adsorpsiyon, X-ışını kırınımı (XRD), infrared spektroskopisi (IR), nükleer magnetik rezonans (NMR), adsorplanan moleküllerin sıcaklık programlı desorpsiyonu (TPD) vb. Edinilen bilgilere göre daldırma kalorimetresi kullanarak zeolitlerin tanımlanması ile ilgili yeteri kadar çalışma bulunmamaktadır. Oysa bu teknik, farklı sıvılar ile katı arasında gerek yüzey özelliklerinden gerekse gözenekli yapısından kaynaklanan etkileşmeler hakkında bilgi edinmede çok kullanışlıdır [5].

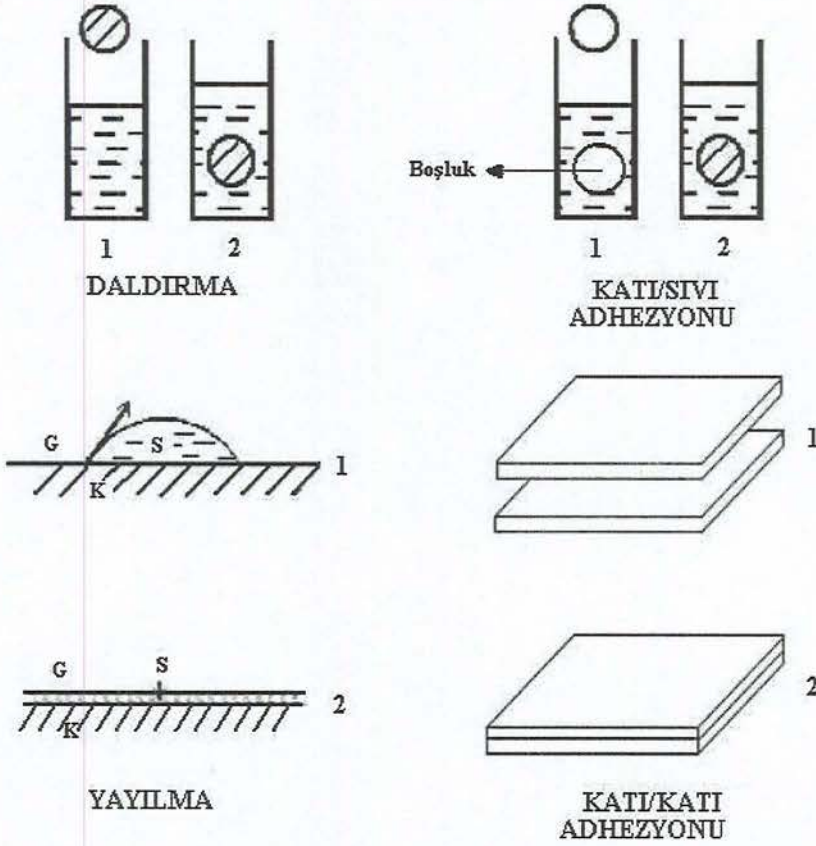
Bu çalışmada, yurdumuzda geniş yataklar halinde yaklaşık 50 milyar ton rezervi bulunan doğal zeolit kullanılmıştır. Gördes-Manisa yöresinden sağlanan doğal zeolitlerin, doğal ve modifiye haldeki ıslanma ısıları tayin edilmiştir. Daha sonra bu zeolitlerin çeşitli çözeltilerdeki pH'ları incelenerek zeolitlerin özellikle

kış aylarında buz çözücü olarak kullanılması durumunda önemli ve gerekli bir parametresi olan ıslanma ısı ve pH değerleri tayin edilmiştir.

Bu çalışma “Bazı Yerli Doğal Zeolitlerin Buz/Kar Çözücü Olarak Kullanılması” isimli projenin bir parçası olarak gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarının doğal zeolitlerin bir çözüm olarak kullanılması durumunda sağlayacağı katkı büyüktür.

2. ISLANMA ve ÇEŞİTLERİ

Bir katının kimyasal reaksiyona girmediği bir sıvı ile temasa geçmesine ıslanma denir. Islanmanın dört ana tipi vardır. Şekil 2.1’de ıslanmanın çeşitleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Daldırma, adhezyonel ve yayılma ile ıslanmada kaybolan ve oluşan arayüzeyler [1]

Islanmanın dört ana tipi şu şekildedir:

1) Daldırma ile ıslanma : Vakum veya gaz ile temasta olan bir katının ana yüzeyinin alanı değişmeden bir sıvı ile temasa geçmesine denir. Burada katı-gaz veya katı-vakum yüzeyi eşit alanlı katı-sıvı yüzeyine dönüşür. Daldırma ile ıslanma kısaca (imm) gösterimi ile ifade edilir.

2) Adhezyon yolu ile ıslanma : İki ayrı yüzey (biri katı, diğeri sıvı) arasında adhezyonel bileşim oluşturma işlemine denir. Burada ilk başta var olan

iki arayüz (katı-gaz ve sıvı-gaz) tek bir arayüz (katı-sıvı) ile yer değiştirir. Adhezyonel ıslanma kısaca (adh) terimi ile ifade edilir.

3) Yayılarak ıslanma : Bir damla sıvının daha önce buharla dengede olan bir katı üzerinde yayılması işlemidir. Burada aynı alanlı iki arayüz (katı-sıvı ve sıvı-buhar), katı-buhar arayüzünün yerini alır.

4) Yoğunlaşma yolu ile ıslanma : Temiz katı bir yüzeyin (önceden vakumlanan) bir buharı sürekli sıvı bir tabaka oluşan kadar adsorbe etme işlemidir. Burada, yayılarak ıslanmadaki gibi aynı alanın iki yeni arayüzü (katı-sıvı ve katı-buhar) katı-vakum arayüzünün yerini alır [1].

Yoğunlaşma ve yayılarak ıslanma arasındaki fark başlangıç durumudur. Yoğunlaşma ile ıslanmada sıvı tabaka buhardan oluşurken, yayılarak ıslanmada sıvı tabaka bir damladan oluşur.

Yukarıdaki ıslanma çeşitlerinin kararlı olabilmesi için temas açıları aynı değildir. Temas açısı θ ile ifade edilirse;

- Adhezyon ıslanmada $\theta < 180^\circ$ olmalıdır ki bu ıslanma için en genel durumdur.
- Daldırma ile ıslanmada $\theta < 90^\circ$ olmalıdır.
- Yayıma ve yoğunlaştırma ile ıslanmada $\theta = 0^\circ$ olmalıdır [1].

2.1. Katı Yüzeyin Islanabilirliği

Bir katının, bir sıvı tarafından ıslanabilirliği doğrudan ıslanma işlemi ile ilgilidir. Briant ve Cuiec, katı yüzeyin bir sıvı tarafından ıslanabilirliği konusunda deneysel değerlendirmeler yapmışlardır [6]. Bu araştırmacıların yaklaşımlarına göre, daldırma yöntemine göre temiz bir katı yüzeyde belirli bir alanın tersinir şekilde ıslanması sırasında, ıslanabilirlik daldırma sisteminin yaptığı işe eşitlenmektedir. Böylelikle;

$$\int_{imm} \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} dA = [\gamma[(KO) - \gamma(KS)]A \quad (2.1)$$

Burada $\gamma(KO)$ ve $\gamma(KS)$ sırasıyla A yüzeyalanlı katı yüzey ile vakum ve sıvı tabaka arasındaki yüzey gerilimleridir, F Helmholtz serbest enerjisidir.

$\Delta_{imm}\gamma$ ile gösterdiğimiz ıslanabilirlik, iki yüzey gerilimi arasındaki fark ile ölçülebilir. Aradaki fark Adamson tarafından “adhezyon gerilimi” ve Everett tarafından “daldırma ile yapılan birim alandaki ıslanma işi” olarak adlandırılmıştır. Buna “ıslanma gerilimi” de denebilir. Katının sıvı tarafından sürekli olarak ıslatılması durumunda bu fark sürekli olarak pozitif değerler alır [1].

Katının vakumla dengede olduğu durumda ıslanabilirlik $\Delta_{imm}\gamma^o$ ile gösterilir ve Eşitlik 2.1 şu şekli alır;

$$\Delta_{imm}\gamma^o = \gamma(KO) - \gamma(KS) \quad (2.2)$$

Katının gazla, Γ yüzey konsantrasyonunda dengede olduğu durumda ıslanabilirlik $\Delta_{imm}\gamma^\Gamma$ ile gösterilir ve Eşitlik 2.1 şu şekli alır;

$$\Delta_{imm}\gamma^\Gamma = \gamma(KG) - \gamma(KS) \quad (2.3)$$

Burada, $\gamma(KG)$ katı ile gaz tabaka arasındaki yüzey gerilimidir.

2.2. Temas Açısına Göre Islanabilirlik

En çok kabul gören durum, temas açısının (θ) buharla dengede olan katı ve sıvı arasında ölçülmesidir, dolayısıyla Young-Duprel eşitliği uygulanabilir.

1805 yılında Young yüzey gerilimleri arasındaki denge olasılığını ele almıştır, daha sonra 1869 yılında Dupre bu dengeyi kullanarak Young-Duprel eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitliği oluşturmuştur :

$$\gamma(KG) = \gamma(KS) - \gamma(SG) \cos\theta \quad (2.4)$$

ve böylece

$$\Delta_{imm}\gamma = \gamma(SG) \cos\theta \quad (2.5)$$

elde edilir. Burada, $\gamma(SG)$ sıvı tabaka ile gaz arasındaki yüzey gerilimidir.

Eşitlik 2.5 ıslanabilirliği basitçe temas açısından ve sıvının yüzey geriliminden elde etme imkanını sağlamaktadır. Ayrıca bu eşitlik Whalen ve Lai

tarafından camın modifiye edilmiş yüzeylerinin ıslatılması çalışmalarında kullanılmıştır [7].

2.3. Daldırma Enerjisine Göre Islanabilirlik Değerlendirmesi

Büyüklik bakımından birim alandaki daldırmanın Helmholtz serbest enerjisine eşit olduğundan ıslanabilirlik şu şekilde yazılabilir:

$$\Delta_{imm}\gamma = -\frac{\Delta_{imm}F}{A} \quad (2.6)$$

Burada A katının yüzey alanıdır. $\Delta_{imm}F$ ifadesi, Briant ve Cuiec'in [6] ortaya koyduğu yöntemle bulunabilir. Pek çok katı-sıvı sistemler için, aşağıdaki yaklaşık ifade kullanılır:

$$k = \frac{\Delta_{imm}F}{\Delta_{imm}U} = \frac{\gamma(SG)}{u(SG)} = \frac{\gamma(SG)}{\gamma(SG) - T(\partial\gamma(SG)/\partial T)} \quad (2.7)$$

Burada u , sıvı gaz arayüzünde birim alan başına düşen yüzey enerjisi, T sıcaklıktır.

Bu eşitlik ile $\Delta_{imm}F/\Delta_{imm}U$ oranı, sıvı-gaz oranı olan $\gamma(SG)/u(SG)$ den elde edilebilir.

Eşitlik 2.6 ve Eşitlik 2.7 birleştirilerek, şu eşitlik elde edilir:

$$\Delta_{imm}\gamma = -k \times \Delta_{imm}U \quad (2.8)$$

Eğer k değeri biliniyorsa, böylelikle bu eşitlik daldırma enerjisinin bulunmasına olanak sağlar. Briant ve Cuiec daldırma deneylerinde kullanılan bazı sıvıların k değerlerini saptamışlardır. Su, heptan ve benzen için sırası ile 0.58, 0.34, 0.40 bulmuşlardır [6].

2.4. Islanabilirliğin Gaz Adsorpsiyon İzotermlerinde Değerlendirilmesi

Eğer katı, p° doymuş buhar ile dengede olan bir sıvı tabaka ile kaplıysa, tabakanın yayılma basıncı (Π) aşağıdaki eşitlikten elde edilir.

$$\Pi = \gamma^s - \gamma \quad (2.9)$$

Burada Π , yayılma basıncı;

γ^s , temiz katının yüzey gerilimi;

γ , sorpsiyondan sonra yüzey gerilimini göstermektedir.

Böylelikle

$$\Pi(p^o) = \gamma(KO) - (\gamma(KS) + \gamma(SG)) \quad (2.10)$$

temiz bir yüzey için ıslanabilirliği veren aşağıdaki ifadeyi elde etmek için bu ifade Eşitlik 2.2 ile birleştirilirse;

$$\Delta_{imm}\gamma^o = \Pi(p^o) + \gamma(SG) \quad (2.11)$$

$\Pi(p^o)$ yayılma basıncı, Gibbs denkleminin $p/p^o = 0$ dan 1'e kadar integrasyonu ile hesaplanabilir. Fakat, düşük p/p^o değerlerindeki verilerin belirsizliği ile elde edilen yayılma basıncı değeri değişir. Briant ve Cuiec [6] bu belirsizliğin %10 a kadar çıkabileceğini göstermişlerdir [1].

3. ADSORPSİYON ENTALPİLERİNİN ve ENERJİLERİNİN BELİRLENMESİ

Adsorpsiyon entalpilerini bulmak için literatürde kullanılan metodlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

3.1. Adsorpsiyon Entalpilerinin Belirlenmesi

Zeolitlerdeki hidrasyonun termodinamik özellikleri çeşitli yöntemler tarafından elde edilmiştir. Bu yöntemler; susuzlaştırılmış zeolitlerin su içine daldırılmaları (daldırma kalorimetresi), zeolitlerin hidroflorik asit içinde çözünmesi, ani sıcaklık düşürme kalorimetresi ve faz dengesi deneyleridir.

3.1.1. Daldırma kalorimetresi yöntemi

Bu yöntemde; hidrasyon derecesinin bir fonksiyonu olarak hidrasyon integral entalpilerinin ölçümleri yapılır. Bir numune susuzlaştırılarak, cam tüp içine kapatılır ve daha sonra tüp kırılarak numune kalorimetre içerisindeki suya maruz bırakılır. Bu yöntemi kontrol etmede karşılaşılan bazı güçlükler vardır. Su içine daldırılırken numune içinde bulunan su miktarı bilinmelidir. Yoksa numune tarafından adsorplanan su miktarı tam olarak belirlenemeyebilir. Numune susuzlaştırılırken yapısında oluşabilecek bazı değişiklikler nedeniyle numune daldırıldığında tam kapasitesinde suyu tekrar adsorplayamayabilir. Bu yöntemin avantajlarından biri ise hidrasyon entalpisinin doğrudan ölçülebilmesidir [8].

Daldırma kalorimetresi adsorpsiyon enerjilerinin ölçülmesinde dolaylı bir ölçüm sağlar. Adsorpsiyon net molar integral enerjisi kuru katının daldırma enerjisinden elde edilebilir fakat diferansiyel enerjilerin değerlendirilmesi çok daha zordur. Bu durumda, adsorplayıcı yüzeyinin farklı ön kaplamalarından sonra birbirinden bağımsız bir çok adsorpsiyon ısı ölçümü yapılmalıdır. Bu yöntemde her ön kaplama noktası için yeni bir numune kullanılması gerektiğinden numune tüketen, ayrıca numunelerin her nokta için tartılması, gazların uzaklaştırılması gibi işlemlere ihtiyaç duyulduğundan zaman harcayan bir yöntemdir [1]. Fakat bazı pratik avantajları vardır:

1) Deney sırasında gerekli özen gösterildiğinde, özellikle düşük yüzey kaplamasında, sonuçlar diğer yöntemlerle elde edilenlere göre çok daha doğru ve kesindir.

2) Bir bakıma bu teknik gaz adsorpsiyon kalorimetresine göre çok daha az işlem gerektirir ve cihazlar uygulama açısından daha kullanışlıdır.

3) Diğer metodlarda çabuk yoğunlaşan buharlar problem yaratırlar. Bu güçlükler daldırma enerjileri ölçümü ile önlenmektedir.

3.1.2. Faz dengesi yöntemi

Sabit bir hidrasyon durumunda $1/T$ ye karşı $\ln P$ verilerinin grafiğe geçirildiği izosterik yöntem ile yapılan faz dengesi ölçümlerinden hidrasyon entalpileri belirlenebilir. Bu doğrunun eğimi hidrasyon entalpisini verir. Gibbs serbest enerjisinden ve hidrasyon entropisinden aynı veriler termodinamik bir eşitliğe uygulanarak hidrasyon entalpileri elde edilebilir. 1996 yılında Carey ve Bish bu yolu kullanmışlardır [9]. İzosterik yaklaşımda denge sabitini belirlemek için yeterli miktarda veri olması gereklidir. Bu yöntemde karşılaşılan güçlüklerden bir tanesi hidrasyon entalpisini çıkarmak için verilerin yeterli olmasını gerektiren dolaylı ölçümlerdir. Bu yöntemin avantajları ise, bütün veriler için (yapılardaki tersinmez değişimlerden dolayı istenmeden oluşan ölçümler çıkartıldığında) dengeye gelebilme ihtimalinin artması, deney boyunca hidrasyon ölçümü yapabilme ve zeolit-su sisteminin termodinamik özelliklerinin belirlenebilmesidir [8].

3.1.3. Ani sıcaklık düşürme kalorimetresi yöntemi

Hidrasyon entalpisi verileri, oda sıcaklığında bulunan bir numunenin 700-800°C de bulundurulan bir kalorimetre içerisine bırakılması ile oluşan ısı değişimlerinin ölçülmesinden elde edilir. Bu ölçümlerde karşılaşılan güçlüklerden biri 700-800°C de oluşan tersinmez yapı değişikliklerinin entalpiye olan etkisidir. Bu etki yapı çökmesinin endotermik (ısı alan) veya egzotermik (ısı veren) olmasına bağlı olarak değişir. Bu yöntemin avantajlarından bazıları ise zeolit

başlangıç durumunun iyi belirlenebilmesi (örneğin 25°C de sabit bağıl nemlilik çevresinde) ve ölçümlerin yapının bütün dehidrasyonunu belirtmesidir [8].

3.1.4. Gaz adsorpsiyon kalorimetresi yöntemi

Hidrasyon entalpisi verileri, bir zeolit yatağını bir kalorimetre içinde değişik su buharı basınçlarına maruz bırakılarak elde edilir. Bu yöntemin bir dezavantajı dengeye ulaşmadaki kinetik sınırlamalardır (yavaş kinetik gelişmeler hassas ve kararlı bir kalorimetre gerektirir). Bu yöntemin avantajı hidrasyon kısmi molar entalpilerini ölçme kapasitesidir [8].

Doğrudan ölçüm yapmayı sağlayan yöntemin uygulanması için en önemli şartlar, duyarlı bir mikrokaleorimetre (tercihen ısı-akışı tipi) ve bununla uyumlu adsorplanan miktarın belirlenmesi için gerekli olan ekipmanlardır. Yapılan değişik araştırmalar sonucu kalorimetrenin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 1) İzosterik ve kromotografik metodların tersine, gaz sıkıştırmasında ve adsorpsiyonda denge sağlamak için deneyler yeteri kadar yavaş yapılırsa bu yöntem diferansiyel entalpinin elde edilmesinde herhangi bir belirsizlik içermez.
- 2) Çok düşük basınçlarda bile kesin termal veriler elde edilebilir. Bu yöntem bu yüzden yüksek enerjili konumlarda adsorpsiyon ve/veya mikrogözenek doldurulmasındaki enerji çalışmaları için tavsiye edilir.
- 3) İzotermin sürekli ölçümü ile birlikte kullanıldığı zaman kararlı ve sürekli yüzey konsantrasyonuna karşı $\Delta_{ads}h$ eğrisi elde edilir. Bu eğri faz değişimlerinin alt basamaklarının tanımlanmasına ve kontrol edilmesine olanak sağlar [1].

3.1.5. Hidroflorik asit kalorimetresi yöntemi

Hidrasyon entalpileri; sulu ve susuz iki numunenin 70°C civarında hidroflorik asit içinde çözelti entalpileri arasındaki fark ölçülerek bulunur. Bu yöntemin zorlukları şunlardır; susuzlaştırılan numunedeki potansiyel tersinmez değişimler ve hidrasyon entalpisinin ancak çözelti ısı etkisinin çok fazla olması

durumunda ölçülebilmesidir. Bir avantajı ise tamamen sulu numunenin ölçümlerini içermesidir [8].

3.2. Adsorpsiyon Diferansiyel Entalpilerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon diferansiyel entalpilerinin belirlenmesi için literatürde kullanılan bazı yöntemler şunlardır:

3.2.1. İzosterik yöntem

Fiziksel adsorpsiyon izotermal bilgilerinden, diferansiyel adsorpsiyon entalpi değerlerini elde etmek için değişik sıcaklıklarda bir seri adsorpsiyon izotermi ölçülmesi gereklidir. Helmholtz enerjisinden elde edilen adsorpsiyon diferansiyel entalpisini veren bir denklem aşağıdaki gibidir;

$$\Delta_{\text{ads}}h_{T,\Gamma} = R \left(\frac{\partial \ln[P]}{\partial (1/T)} \right)_{\Gamma} \quad (3.1)$$

Burada $[P]$; doygun yüzey konsantrasyonuna (Γ veya n) karşılık gelen denge basıncının sayısal değeridir. T sıcaklık, R ideal gaz sabitidir.

Bu denklem gaz sıvı sistemi için iyi bilinen Clausius-Clapeyron denkleminde eşittir. Eşitlik 3.1'de P_1 , P_2 ve T_1 , T_2 denge basınçları ve denge sıcaklıkları limitleri arasında integrasyonu şu şekildedir:

$$\Delta_{\text{ads}}h_{T,\Gamma} = - \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikleri kullanarak diferansiyel entalpi değerini hesaplama yöntemine izosterik yöntem denir. Pratikte izosterik yöntem birbirinden çok farklı sonuç vermemesi beklenen farklı sıcaklıklarda en az iki izoterme uygulanabilir. Örneğin 10 K değerinde bir sıcaklık aralığı iyi sonuç verebilmelidir. Bununla birlikte izosterik yöntem denge basıncında yapılabilecek bir hataya karşı çok hassastır ve yanlış sonuç verebilir. İzosterik ve kalorimetrik metodlarla belirlenen diferansiyel entalpi değerleri sistematik olarak karşılaştırıldığında, izosterik metodla elde edilen sonuçlarda düşük basınç ve düşük yüzey örtünmesi durumlarında ciddi belirsizlikler olduğu ortaya çıkar. İzosterik yöntem %50'den

düşük yüzey örtünmeleri için uygulanırken özellikle dikkat edilmelidir. Bu yüzden bu yöntem her zaman güvenilir değildir. Denge basınçları çok yüksek güvenilirlikte ölçülmediği durumda bu yöntem kullanılmamalıdır [1]. Bu kısıtlamalara rağmen izosterik yöntemin iki önemli özelliği şu şekildedir:

1) Diferansiyel adsorpsiyon entalpilerinin değerlendirilmesi için genel olarak basit ve uygulanabilen bir işlemdir.

2) Yüksek sıcaklıklarda daha az güvenilir olan kalorimetre yöntemlerinin tersine basınç arttıkça bu yöntemin güvenilirliği artar.

3.2.2. Kromatografik yöntem

Gaz kromatografik yöntemi hiç örtünme olmamışken adsorpsiyon diferansiyel entalpisi ile Henri Sabitinin (k_H) sıcaklığa bağlılığı arasındaki ilişkiye dayanır.

$$\Delta_{ads}h_o = RT^2 \partial(\ln k_H) / \partial T \quad (3.3)$$

Düşük basınç bölgesinde özgül ısı tutma hacmi (V_s), k_H ile lineer bir fonksiyondur. Bu bağıntı kromatografinin kullanılmasını sağlar.

$$\Delta_{ads}h_o = RT^2 [\partial(\ln V_s) / \partial T]_n \quad (3.4)$$

Bu yöntemin başarılı bir şekilde uygulanabilmesi bir dizi kurallara bağlıdır (Gravelle,1978). Keskin ve simetrik pikler vermesi için kromatografik kolonun ideal koşullar altında olması ve taşıyıcı gazın kesinlikle adsorplanmaması gerekir. İdeal gaz davranışı genellikle iyi bir yaklaşımdır fakat adsorplanacak gaz buharının ideal olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır [1]. Bu yöntemin avantajları ise şu şekildedir:

- 1) Prensipde düşük yüzey kaplamasında bile diferansiyel entalpi belirlenebilir.
- 2) Ölçümler hızlıdır ve standart cihazlarla çok geniş sıcaklık aralıklarında su tutma zamanı ölçümleri yapılabilir.
- 3) Düşük buhar basıncına sahip adsorbanlar çalışılabilir.

Değişik metodlarla elde edilen hidrasyon entalpisi verileri arasında önemli ölçüde değişiklikler olabilir. Bu farklılıkların sebeplerini Barrer ve Cram ve

Young ve çalışma arkadaşları tartışmışlardır [10, 11, 8]. Bu farklılıklar şöyle özetlenebilir:

- a) Farklı araştırmacılar hidrasyon entalpisi verilerini elde ederken hidrasyon sonucu olarak farklı doygunluk noktalarını kabul etmişlerdir. Örneğin Carey ve Bish [9, 12] 25°C de %100 bağıl nemlilik gibi bir doygunluk durumu kullanırken, Barrer ve Cram [10] 25°C de %80 bağıl nemlilik ve Kiseleva ve arkadaşları (1996) 25°C de %50 bağıl nemlilik kullanmıştır. Yüksek bağıl nemlilik daha düşük hidrasyon molar entalpisine sebep olur çünkü daha az su molekülü entalpik etkiye katılır.
- b) Dehidrasyon konumlarının farklılığı hidrasyon entalpisini etkiler. Sadece bazı çalışmalar tersinmez yapı çökmeleri pahasına da olsa, tamamen dehidrasyonu kullanmışlardır. Tam dehidrasyon olmaması ihtimalini gözönünde bulundurarak çoğu çalışmada daha az şiddetli dehidrasyon koşulları kullanılmıştır. Numunelerin tamamen susuzlaştırılması koşulu başarıyla gerçekleştirilmezse, hidrasyon integral entalpisi değerleri daha az egzotermik olur.
- c) Çoğu durumda katyon değiştirmiş numuneler tamamlanmamış değişimler nedeniyle alabilecekleri son denge durumunda değildir. Farklı yapıdaki farklı numuneler, farklı Al/(Al+Si) oranları ve farklı değişebilir katyon kompozisyonları hidrasyon entalpisi değerinin değişmesine sebep olur.
- d) Numunelerin su denge dağılımına sahip olmaması hidrasyon entalpisini etkiler. Düşük derecede hidrasyonda, kalan yüksek enerjili sorpsiyon konumları kalan su moleküllerinin denge dağılımı için hareket etmesini sınırlayabilirler. Bu durum hidrasyon entalpisi ölçümlerinin daha az egzotermik olmasına sebep olabilir.
- e) Bazı ölçümlerin hidrasyon kapasitesinde tersinmez değişimlere uğramış numuneler üzerinde yapılmasının hidrasyon integral entalpisi üzerine etkisi ölçülen metoda ve tersinmez değişimin entalpisine bağlıdır [8].

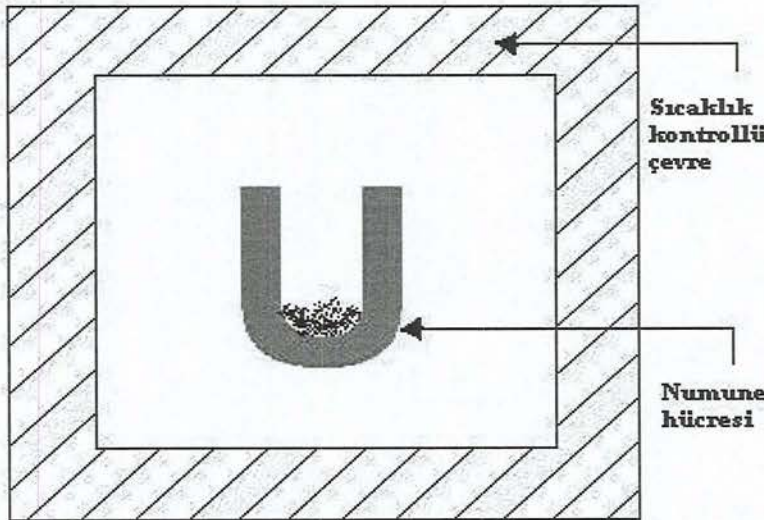
4. KALORİMETRE ve ÇEŞİTLERİ

Isı alış verişlerinin ölçülmesi için kullanılan cihazlara kalorimetre denir. Kalorimetrik ölçümler iki temel ilkeye dayanır:

1. Isı alış verişinde eşitlik ilkesi: İki cisim arasında yalnızca ısı alışverişi olduğu zaman, alınan ısı miktarı verilen ısı miktarına eşittir.
2. Tersinirlik ilkesi: Verilen koşullarda bir değişimi yapmak için gerekli olan ısı miktarı ters değişimdeki ısı miktarına eşittir [13].

Kalorimetreler, farklı deneysel işlemlerde ve geniş bir sıcaklık aralığında kullanıldıkları için çeşitlilik kazanmışlardır. Literatürde yer alan yüzü aşkın farklı kalorimetre arasından burada birkaç ana grup belirtilmiştir. Bunların hepsi bir çok kez adsorpsiyon sistemlerinde kullanılmıştır ve kullanılmaktadır. Kalorimetreler arasındaki farklar ise genellikle iç kısım ile dış kısmın birbirleriyle nasıl bağlantılı olduğu ve sıcaklık iletim yolu üzerinedir [1]. Birçok kalorimetre karıştırıldığında sıcaklık dağılımı daha rahat sağlanabildiği için ısı tutucu olarak bir sıvı kullanılmaktadır. Yaygın olarak, özellikle oda sıcaklığına yakın ölçümlerde su kullanılır. Fakat yüksek sıcaklıklarda farklı organik sıvılar da kullanılmıştır [14].

Şekil 4.1'den yararlanarak, numune hücresinin sıcaklığı, çevre sıcaklığı ve bunların birbirlerine nasıl bağlı oldukları göz önüne alındığında belirli bir gruplandırma yapılabilir.



Şekil 4.1. Bir kalorimetrenin şematik gösterimi [1]

4.1. Adyabatik Kalorimetreler

İdeal bir adyabatik kalorimetrede deney boyunca kalorimetre ve çevresi arasında ısı ve enerji alışverişi olmaz. Isının çevreye doğru akması dış tabakanın sıcaklığının dengede tutulması ile engellenir. Aralarındaki iletimin mümkün olduğu kadar az olması istenir. Sıcaklık artışı numune kabındaki direnç termometre yardımıyla ölçülür. Adyabatik kalorimetreler sıvıların ve katıların ısı kapasitelerinin ölçülmesi için oldukça yüksek sıcaklıklara kadar (yaklaşık 1500K) kullanılmaktadır. Genellikle radyasyon kayıplarının az olduğu, düşük sıcaklıklardaki kapalı adsorpsiyon sistemleri ve sıcaklık taraması deneyleri için uygundur [13,14,15].

4.2. Diatermal-İletim Kalorimetreler

Numune hücresi ile çevresi arasında basit bir iletim vardır ve sıcaklık, çevre sıcaklığı ölçülerek elde edilir. Numune sıcaklığının ardından çevre sıcaklığı basit bir iletim ile takip edilir. Bu iletim için ısı flowmetresi ya da faz değişim kontrol sistemi kullanılabilir [1]. Özellikle izotermal ölçümler için idealdir ve iki ana çeşidi vardır;

4.2.1. Faz değişim kalorimetresi

Diatermal iletim kalorimetrelerinin en eski çeşididir. İlk olarak 1783 yılında Lavosier ve Laplace tarafından oluşturulmuş ve Dewar (1904) tarafından geliştirilmiştir. Kalorimetrenin içi saf bir malzemenin kararlı kristal formu ile kaplanmıştır ve yine aynı malzemenin sıvı hali ile dengededir. Kalorimetre saf malzemenin erime noktası sıcaklığında dengededir. Egzotermik bir reaksiyon meydana geldiği zaman katının bir kısmı erir. Ölçülen hacim ve kütle değerlerinden açığa çıkan ısı hesaplanabilir. Genellikle sıvı olarak dipenil-oksit kullanılır çünkü suya göre 3-4 kat daha hassas ölçüm alınabilmesini sağlar. Fakat bu kalorimetreler geliştirilemedikleri, sadece iki fazın denge sıcaklığında

kullanılabildikleri ve otomatik olarak okunamadıkları için artık sık kullanılmamaktadır [1, 14, 15].

4.2.2. Isı akışı kalorimetresi

Şu anda kullanımda olan kalorimetreler arasında en önemli kalorimetre türüdür. Isı akışı prensibine göre çalışırlar. İlk defa Tian (1923) tarafından uygulanmış daha sonra Calvet (1963) tarafından geliştirilmiştir. Kalorimetre hücresi yüksek ısı kapasitesine sahip bir termostat ile çevrilmiştir. Numune kabı ve çevre tabaka birbirileri ile çok miktarda termoçiftler (1000 termoçifte kadar kullanılabılır) , yarı iletken elementler ile bağlıdır ve ısı akışı bunlar tarafından kontrol edilir. İki tabaka arasındaki yüzeyin termal iletkenliği oldukça yüksek seçilir, böylelikle ısı akışı kontrol edilebilecek ve ölçülebilecek şekilde çok hızlı bir şekilde yayılır. Isı akışı, sıcaklık farkı, ΔT , 10^{-6} dan çok daha düşük olsa bile ölçülebilir. Bu tip kalorimetreler özellikle açık sistemler için uygundur ve bu yüzden adsorpsiyon enerjilerinin ölçülmesinde oldukça çok tercih edilirler [1, 15].

4.3. Diathermal-Denge Kalorimetreler

Burada numune kabının sıcaklığı çevre sıcaklığı ile takip edilir. Fakat bu işlem numune kabı içerisinde bulunan güç dengeleyici yardımı ile yapılır. Numune ısı verdiği zaman, ΔT , sıcaklık farkı değişmeyecek şekilde ters bir etki yapılarak salınan ısı buradan hesaplanır. Bu işlem tepki zamanını azaltır. Isı flowmetrelerinden sinyal alıp kaydetmenin zor olduğu dönemlerde Tian tarafından önerilmiştir ve alınan sinyallerin kalitesi arttığından beri yaygın olarak kullanılmamaktadır [1].

4.4. İzoperibol Kalorimetreler

Numune sıcaklığı ile çevre sıcaklığı arasında özel bir bağlantı yoktur ve genellikle çevre sıcaklığı sabit tutulur. İki tabaka arasındaki yüzeyin termal iletkenliği olabildiğince küçük tutulmaya çalışılır. Bu geleneksel “sıcaklık artışı”

tipi , 'Thomsen' veya 'Berthelot' kalorimetredir. Buradaki izoperibol kelimesi 1962 yılında Kubachewski ve Hultgen tarafından yunanca "izotermal çevresi olan" anlamına gelen kelimedenden türetilmiştir. İlk adsorpsiyon kalorimetresi deneyleri Favre (1854) tarafından bu kalorimetreyle yapılmıştır fakat bu kalorimetreler küçük ısı değişimlerini takip etmek için uygun değildir [1, 15].

5. YÖNTEMDE KULLANILACAK DENEYSEL DÜZENEĞİN ÖZELLİKLERİ

5.1. İlkeler

Birçok kalorimetrik çalışma, çoğunlukla araştırmanın amacına bağlı olarak belirlenen özel yöntemler ve teknikler ister, fakat üç temel koşul aynıdır. Anlamli olabilmeleri için bütün termokimyasal çalışmalar şunları içermelidir:

- (i) Her zaman değil fakat genellikle bir ısı etkisinden ortaya çıkan enerjinin miktarının belirlenmesi
- (ii) Enerjinin ortaya çıkmasına sebep olan işlemin tanımlanması
- (iii) Ölçülen enerjiyle ilişkili işlemin boyutlarının belirlenmesi

Bir daldırma ısı ölçümünde, enerji, ısı etkisinin ölçülmesinden faydalanarak belirlenebilir. İkinci koşul deney düzeneğinin, daldırma ısısının diğer bütün ısı etkilerinden ayırt edilebilecek şekilde dizayn edilmesiyle sağlanabilir. Son koşul ise işlem esnasında ve işlemden daha önce numunenin kimyasal ve fiziksel koşullarının, su içeriğinin ve ağırlığının kontrol edilmesiyle gerçekleştirilir. Daldırma ısısının belirlenmesinde bütün bu koşullar sabit ve düzenli olarak ısının dağılmasını sağlayan bir ceket ile çevrelenmiş su (veya farklı bir sıvı) dolu bir kalorimetre ile gerçekleştirilebilir. Araştırmanın kalorimetrik kısmı katıya daldırmadan önce ve sonra sıcaklığın ölçülmesini içermektedir. Bir yöntem olarak yaklaşık aynı sıcaklık değişimini yaratan elektrik enerjisinin miktarı belirlenir ve numunenin daldırılmasıyla salınan enerjiye eşdeğer kabul edilir. Diğer bir yöntem ise sıcaklık değişimini doğrudan hassas bir yöntemle kontrol etmektir.

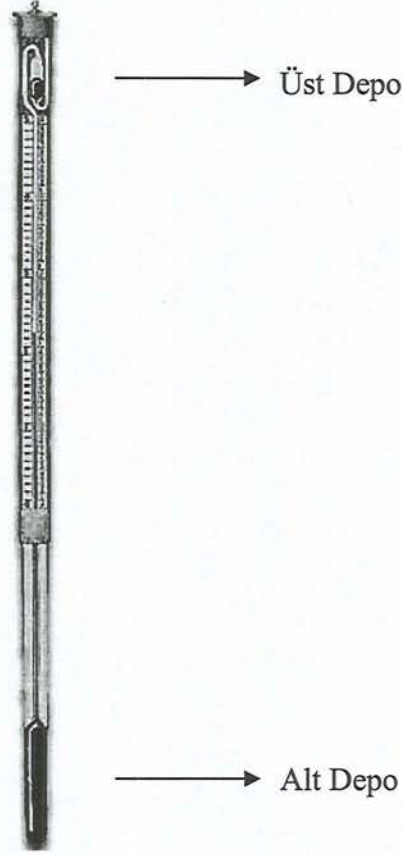
Kalorimetrenin önemli parçaları , kalorimetre kabı, termometre, ısı yalıtkanlığını sağlayan kalorimetrenin etrafını saran ceket ve bir karıştırıcıdır.

Karıştırıcı : Karıştırma işlemi parçacıkların dağılması, ıslanması ve sıcaklık dağılımının sağlanması için önemlidir. Kalorimetre içeriği, hızlı ve tam ıslanma sağlamak ve düzenli sıcaklık dağılımı sağlamak için karıştırılmalıdır. Fakat karıştırma işlemi önlenemeyecek şekilde kalorimetre içinde hesaba katılması gereken bir enerji oluşturur. Bu yüzden enerji değişimindeki belirsizliği

en aza indirgeyecek şekilde kalorimetre içeriğini etkili bir şekilde karıştıracak bir karıştırıcı seçilmelidir.

Termometre : Termometre hassas ve duyarlı olmalıdır. Son zamanlarda termistörlerin geliştirilmesi, istenilen hassasiyeti sağladıkları ve yeteri kadar kararlı oldukları için onların kalorimetre termometresi olarak kullanılmalarına olanak sağlamıştır [4].

Normalde kullanılan civa ve alkol termometreleri iyi veriler elde etmek için yeterli değildir çünkü 0°C ile 100°C aralığında yeterli hassasiyette ölçüm alınabilmesi için kullanılacak civa termometresinin metrelerce uzunlukta olması gerekir ki bu da kullanışlı değildir. Daha hassas ve küçük değişimlere duyarlı ölçüm alabilmek için genelde bir çeşit civa termometresi olan Beckmann termometresi kullanılır. Beckmann termometresi çok küçük sıcaklık aralıklarında çok hassas ölçümler alınabilmesini sağlar. Böylelikle 6°C gibi küçük sıcaklık aralıklarında yüksek duyarlılıkta sıcaklık değişimi tayin edilebilir. Ölçüm alınacak sıcaklık aralığını belirlemek için bir miktar civa ısıtılarak bir başka civa deposuna aktarılır ve ölçüm alınacak depoda sadece o sıcaklık için gerekli miktarda civa bırakılır. Buna bağlı olarak termometreden okunan değer gerçek sıcaklık değeri değil sadece bağlı bir sıcaklık değeridir. Beckmann termometresi sıcaklık değişimlerinin 0.001°C gibi bir doğrulukta belirlenebileceği bir termometre çeşididir [16]. Gerçek sıcaklık değeri standart bir termometre kullanılarak belirlenebilir. Bu termometre çeşidi Şekil 5.1.'de görülmektedir.



Şekil 5.1. Beckmann termometresi [16]

Beckmann termometresini istenilen sıcaklık aralığına ayarlamak için;

- Civa ölçüm kısmının üst tarafında yer alan depoya doğru gönderilir.
- Termometrenin alt kısmındaki depo ile üst kısmındaki depo birleştirilir.
- Alt kısımdaki depo ölçüm alınacak sıcaklıktan bir kaç derece daha düşük sıcaklıktaki suya daldırılır ve sıcaklık dengesine ulaşması için bir süre beklenir.
- Üst kısımda kalan civayı ayırıp başka bir depoya almak için termometre hızlı bir şekilde ters çevrilir. Civanın alttaki depo ile bağlantısı kesildiğinde hafifçe çalkalanarak civanın üst depoya geçtiğinden tam olarak emin olunur.
- Termometre tekrar düz haline çevrilir. Böylelikle fazla olan civa üst kısımdaki “U” şeklindeki depoda kalır [17].

5.2. Kalorimetre

4. Bölümde listelenen kalorimetre çeşitlerinden “sıcaklık yükselmesi ” tipi kalorimetreler, diatermal iletim mikrok calorimetreleri, izoperibol mikrok calorimetreler kolay kurulabilmelerinden ve oda sıcaklığındaki işlemler için uygun olduklarından daldırma deneyleri için 1960 lara kadar kullanılan tek tip kalorimetrelerdir. Daha sonra kalorimetreyi saran izotermal levhanın sıcaklık kararlılığı ve sıcaklık dedektörünün hassaslığı geliştirilmiştir. İlk kullanımlarda sıcaklık dedektörü tek bir termociftiden ibaretken, daha sonra 104 bağlantıya kadar olan multiçiftler ve son olarak termistörler kullanılmıştır. Fakat bu tip kalorimetrenin yetersizlikleri şunlardır:

- 1) Hızlı deney yapılması gereklidir. Soğuma hatalarını en aza indirmek için ısı etkileri birkaç dakikadan daha az sürmelidir.
- 2) Numune şişesi tamamen kırılarak, numune etkili bir şekilde karıştırılmalıdır.
- 3) İşlemin tekrarındaki dış ısı etkilerine bağlı belirsizlikler oluşmamalıdır.

Daldırma yöntemi, 1960’lardan itibaren kalorimetrelerde flowmetrelerin kullanılmasıyla geliştirildi. Gelişmeler şu yenilikleri ekledi:

- a) Çok daha fazla hassasiyet
- b) Islanma olayının daha uzun saatler çalışabilmesi için uzun dönem kararlılık
- c) Islanma olayı için daha çok zaman
- d) Karıştırma gereksiniminin azalması [1]

5.3. Numune Kabı

Bu kısım deneyin en kritik kısmıdır. Kapatılmış cam balon veya başka bir numune kabı arasında tercih yapılır. Daha sonra uygulama biraz daha kolaydır. Bazı numune kapları bir tıkaç ile kolayca kapatılır veya civa mühür ile kaplanarak sıvı altına yerleştirilir. Deney daha sonra tıkaçı çekerek kabı tersdüz edip boşaltarak [18] veya bütün kalorimetreyi çevirerek [19, 20] başlatılır. Başka bir yol pelet halindeki numuneyi alttan ve üstten polimer film ile koruyarak sıvının

üzerinde bir tüpe yerleştirmektedir. Daha sonra bir çubuk yardımı ile peleti tüpten dışarı iterek deney başlatılabilir [21]. Bir başka yöntemde, bir kalorimetre içine konulan paslanmaz çelik bir kap içindeki numunenin gazı uzaklaştırıldıktan sonra kap civa ile kapatılır [22]. Daldırma sıvısı civanın üzerinden püskürtülür, hücre kapatılır ve civa mühür yardımı ile sızdırmayacak şekilde ayarlanır ve mikrokalerimetre içine konur. Termal dengeye ulaşıldığında, kabı daldırma sıvısı içine iterek deney başlatılır. Numune ve sıvıyı ayırmak için ince metal levha kullanmak da mümkündür [23] ya da basit olarak vakum altında tutulan numunenin üzerine sıvının bir vana kullanılarak akıtılması da mümkündür.

Bütün bu sistemlerde karşılaşılan güçlükler, numuneden gaz uzaklaştırılması ve kalorimetrenin termal olarak dengeye gelmesi boyunca numunenin hava sızdırmayan bir ortamda muhafaza edilmesidir. İstenmeden oluşan bir ön adsorpsiyon daldırma enerjisinde çok büyük değişimlere yol açabilir. Bu güçlükler güvenli bir deney sağlayan mühürlenmiş cam balonlar sayesinde engellenebilir. Bu cam balonlar tamamen kırılabilir ya da sadece uç tarafı kırılacak şekilde tasarlanabilir. Numune sıvının içine daha iyi karışacağından tamamen kırma iyi bir ıslanma sağlar. Fakat, kırma enerjisinin 57 mJ'den 3050 mJ'e kadar değişebileceği belirtilmiştir. Kırılma enerjisi değerlerindeki bu belirsizlik, karıştırma ile oluşan enerjiyle birleştirilerek hesaba katılmalıdır. Saf sıvılarda daldırma için kırılma uçlu cam balonlar ya da kılcal borular kullanılabilir [1].

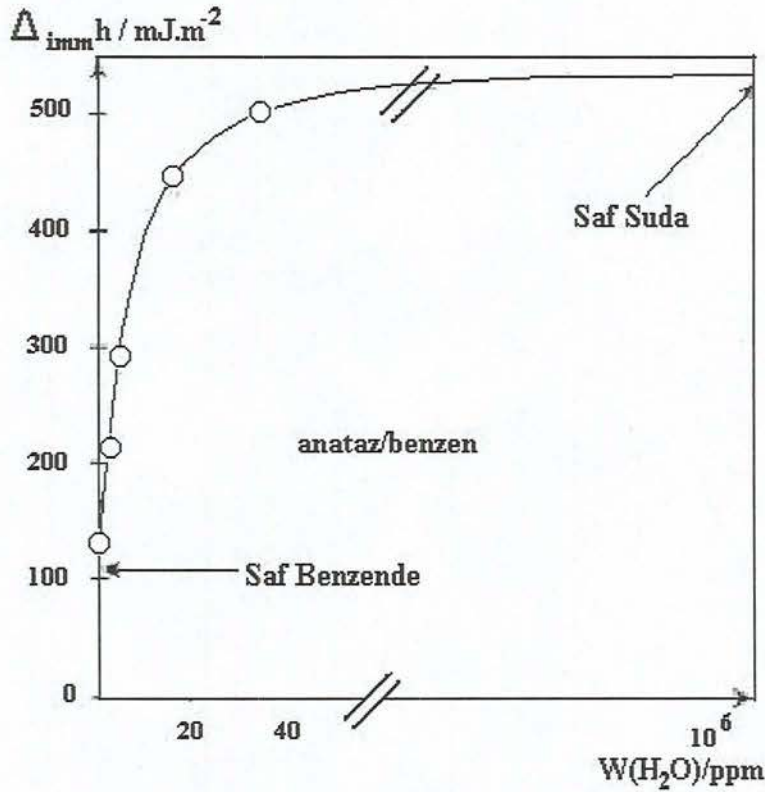
5.4. Daldırma sıvısı

Numunenin yüzeyini incelemek için, sıvı katıyı çözmemelidir ve herhangi bir kimyasal etkileşme meydana gelmemelidir. Daldırılacak sıvıyı seçerken göz önünde bulundurulması gereken noktalar amaca göre değişecek şekilde şunlardır;

- a) Çalışılacak katı ile ıslanma özellikleri
- b) Polarlık, moleküler boyut ve şekil
- c) Daldırma sıcaklığındaki doyumluk buhar basıncı
- d) Buharlaşma entalpisi

Son iki niceliğin küçük olması tercih edilmelidir. Böylelikle balon içindeki boşluktaki buharlaşma sonuçlarının kalitesini etkilemez. Daldırma sıvısının saflığı çok önemlidir; eğer numune polar değilse ise (örneğin bir alkan) herhangi bir polar safsızlık (alkol, su) daldırma kalorimetresinin sonuçlarını önemli ölçüde etkiler. Bu etki iki haftadan daha uzun süre daldırmak için kullanacakları cam ve benzeri malzemeleri sülfirik asit ve fosfor pentaoksit ile kurutmak için uğraşan Harkins ve Dahistrom [24] tarafından gösterilmiştir [1].

Şekil 5.2’de, daldırma sıvısı olarak kullanılan benzen içerisindeki atık suyun daldırma entalpisine etkisini göstermektedir. 20 ppm su ölçülen entalpi değerinin üç katına çıkması için yeterlidir.



Şekil 5.2. İstenmeyen su konsantrasyonunun daldırma entalpisine etkisi [1]

5.5. Numunenin Islatılması

Ağzını kapatmadan önce numune kabı içindeki suyun buharlaştırılması ve kabın kurutulması numune atıldıktan sonra istenilen ıslanmayı başarmak için

önemli etkilerden biridir. Yinede bazen numune kolay ıslanabilir özellikle olmayabilir. Böyle bir durum tekrarlanabilirliği ve güvenilirliği azaltır. Genellikle problemin numune atıldıktan sonra etkili bir karıştırma ile halledilebileceği düşünülür fakat yeterli değildir. Ek olarak, 30 dakikaya kadar süren periyotlarda ısı değişiminin ölçülebileceği bir kalorimetre kullanılmalıdır. Aynı zamanda merkezinde akıtma yeri olan bir numune kabı kullanılmalıdır [1].

Chessick ve arkadaşları sıvı azot içine daldırılan çeşitli katıların daldırma entalpilerini belirlemek için çeşitli deneyler yapmışlardır. Bu deneyler basit olarak, deney boyunca buharlaşan gaz haldeki azot miktarı ölçülerek yapılmıştır. Deneylerdeki amaç, katı yüzeyinde herhangi bir fonksiyonel grup ile etkileşmeyen bir sıvının yardımı ile bir katının yüzey alanının belirlenmesidir. Fakat böyle bir kalorimetreyi kullanmak kolay değildir çünkü kaynamada sabit bir oran yakalamak zordur ve kalorimetrenin atmosferik basınç değişiminin en azda tutulması gereklidir. Örneğin 200 cm^3 sıvı azot kullanılırken, 1 mbar lık basınç değişimi 8 J ' lük ısı değişimi yaratır [1, 25].

6. ISLANMA ISISI VE UYGULAMA ALANLARI

Bir katı reaksiyona girmediği bir sıvı içine daldırıldığı zaman belirli miktarda ısı açığa çıkar. Bu “ıslanma ısısı” veya “daldırma ısısı” katı yüzeyi üzerinde sıvı moleküllerinin adsorplanmış bir katman oluşturmasıyla ilgilidir. Bir katının farklı sıvılara daldırma ısıları genelde farklıdır. Çünkü daldırma ısısı, hem katının sıvı için uygun yüzey alanına hem de katı yüzeyi ile daldırma sıvısı arasındaki özel etkileşmelere bağlıdır [5].

Islanma ısısının meydana geliş sebebi üzerine çeşitli görüşler öne sürülmüştür. Fakat bunlardan hangisinin esas etken olduğu tam olarak açıklanamamıştır. İleri sürülen görüşlere göre;

- a) Sıvı moleküllerin katı yüzeylerinde adsorbe edilmesi sonucu adsorbe olan moleküllerin hareketlerinin azalması, bunun sonucu adsorbe olmayan ve çözültide kalan moleküllerin enerjilerinin artması,
- b) Kılcal borularda sıvının adsorbe edilmesi sonucu meydana gelen sıkışma,
- c) Adsorbe eden yüzey ile adsorblanan sıvı arasında meydana gelen reaksiyon,
- d) Adsorbe edilen iyonların hidrasyona uğramaları,

ıslanma ısısının meydana gelmesine sebep olan en önemli faktörlerdir [26].

Daldırma entalpisi, ΔH_{imm} , bir katının içinde çözünmediği ya da reaksiyona girmediği bir ıslanma sıvısı içine atıldığı zaman, sabit sıcaklıkta oluşan entalpi değişimi olarak tanımlanır.

Daldırma deneylerinden önce, katının yüzeyinden vakumla gaz uzaklaştırılmış ise, daldırma entalpisi temel olarak aşağıdaki etkenler ile değişir :

1. *Katı yüzeyinin büyüklüğü* : Belirli bir sıvı-katı sistemi için daldırma entalpisi uygun olan yüzey alanı ile artar.
2. *Sıvı ve katı yüzeyinin kimyasal doğası* : Katı yüzeyi ile sıvı arasındaki özel etkileşmeler daldırma entalpisinin artmasına sebep olur. Örneğin, polar bir yüzey polar bir sıvı ile ıslatıldığı zaman daldırma entalpisini arttırır.
3. *Katının gözenek özelliği* : Daldırma sıvısının moleküler boyutu, gözeneklerin boyutlarına yakın olduğu zaman, artan etkileşme daldırma entalpisinin artmasına sebep olur. Fakat gözeneklerden daha büyük

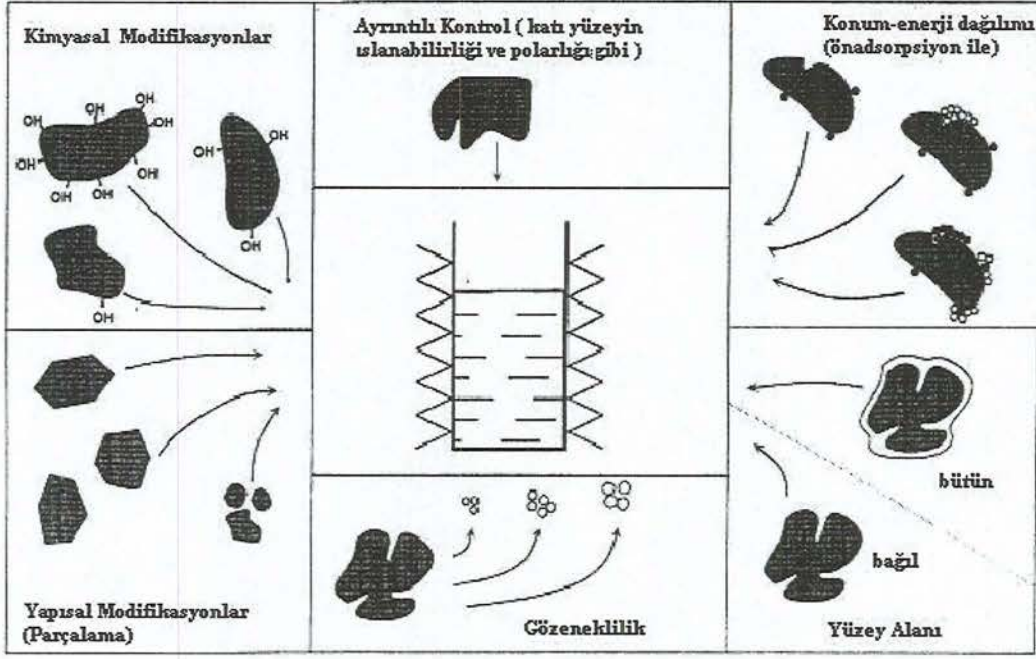
boyutlarda olan moleküller istenilen miktarda yüzeye ulaşamayacaktır ve azalan etkileşme daldırma entalpisinin azalmasına neden olur. Bu nedenle farklı moleküler boyutlardaki daldırma sıvılarının kullanımı katının gözenek boyut dağılımının belirlenmesine olanak sağlar. Moleküllerin ve gözeneklerin şekilleri de önemlidir [5]. Benzen gibi düzlemsel bir molekül 0,37 nm genişliği civarındaki yassı gözenekleri ıslatabilir fakat aynı boyutlardaki silindirik gözeneklere giriş yapamaz.

Herhangi bir gelişmiş yüzey özelliğine sahip olmayan karbon moleküler elekler ve aktif karbonlar gibi benzer yüzey kimyasına sahip katıların, çeşitli moleküler boyuttaki sıvılar içinde daldırma ısı ölçümleri bu maddelerin gözenek boyut dağılımı hakkında bilgi verir. Polar yüzeyler analiz edilirken, hem daldırılacak sıvının yüzey ulaşılabilirliği hem de katı yüzeyi ile sıvı molekülleri arasındaki özel etkileşmeler daldırma ısısının toplam değerinde etkili olurlar. Bu sistemlerde daldırma ısı değerlerinin kesin olarak belirlenme ihtimali daha azdır ve bu yüzden ölçümler için kullanılan sıvının seçiminde özen gösterilmelidir.

Bir katının daldırma entalpisini, kişiye özel değişebilecek şekilde farklı ilk durumlardan başlayarak ölçülebilir. Deney boyunca sıvı-katı arayüzeyi oluşturularak ölçüm alınır, en yüksek değer katı yüzeyi tamamen serbest iken elde edilir. Ölçümlerden önce yüzey bir sıvı tarafından kısmen ya da tamamen ön kaplama yapılmış olabilir. Bu işlem, katı yüzeyinin konum enerjisi dağılımının belirlenmesinde kullanılabilir. Numune (daldırma sıvısının) farklı kısmi basınçlardaki daldırma sıvısının gazı (*buharı*) ile ön kaplama yapılabilir ve daha sonra sıvının içine daldırılabilir. Düşük kısmi basınçlarda gaz (*buhar*) yüksek enerji konumlarında adsorbe edilir ve tamamen gazı uzaklaştırılmış numuneyle kıyaslandığında daldırma entalpisini daha düşük olacaktır. Kaplama tamamlanmaya başlandıkça (bu durum numuneye uygulanan gazın kısmi basıncı artırılarak sağlanır) daldırma entalpisini düşmeye devam eder. Bu noktada elde edilen daldırma entalpisini, adsorplanan film ile sıvı arayüzeyinin oluşması için gereken değeri verir [5].

Eğer doğru kullanılırsa, daldırma kalorimetresi çok yönlü, hassas, kesin; ve gözenekli katıların, tozların karakterizasyonu için bir çok avantajı olan bir yöntemdir. Bu seçenekler şematik olarak Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Yüzey

alanında , yüzey kimyasında ve gözeneklerde oluşacak herhangi bir değişim daldırma enerjisindeki değişim ile sonuçlanmaktadır. Daldırma kalorimetresi hassas ve nicel olduğundan ve de teknik uygulama açısından çok zor bir yöntem olmadığından bütün analizler için kullanılabilir. Fakat daldırma enerjisi ölçümleri genellikle gaz absorpsiyon ölçümlerine göre daha az kullanılmaktadır [1].



Şekil 6.1. Daldırma kalorimetresinin uygulama alanları [1]

Belirli bir sıvı- katı sisteminin daldırma entalpisi ile katının yüzey alanı arasında ilişki kurmaya dayalı ilk girişimler Harkins ve arkadaşları [3] tarafından başarılmıştır. Bu yaklaşıma göre daldırma entalpisi sıvının içindeki elverişli yüzey alanı ile doğrudan orantılıdır [5].

$$-\Delta H_{imm} = A (-h_{imm}) \quad (6.1)$$

Burada $-h_{imm}$ ($J.m^{-2}$), sıvı-katı sisteminin karakteristiği olan yüzeysel daldırma entalpidir, A katının yüzey alanıdır. Böylelikle, eğer sıvı-katı sistem için daha önceden Δh_{imm} hesaplanırsa bir sıvıya daldırma entalpisinde , bir katının yüzey alanı hesaplanabilir. Dolayısıyla çalışılacak numuneninkine yakın yüzey kimyasına sahip bir referans maddesi kullanılmalıdır. Fakat yüzey kimyası bilinmeyen katılar kullanıldığında ve bu yüzey kimyası daldırma entalpisinin

şiddetini büyük oranda etkileyecek ise herhangi bir referans maddesi seçilmesi doğru olmaz [1, 5].

Denoyel ve arkadaşları (1993) daldırma kalorimetresi yardımıyla mikrogözenekli katıların toplam alanını belirlemek için bu yöntemi kullanmışlardır. Karbon içeren bir yüzeyin çeşitli sıvılardaki yüzeysel daldırma entalpisini, Δh_{imm} , bir referans madde kullanarak belirlemişlerdir. Bu yolla, daldırma sıvısı için elverişli yüzey alanı ile daldırma entalpisinin basit olarak orantılı olduğu göz önüne alınırsa, mikrogözeneklerin ve dışyüzeyin karakteri, mikrogözeneklerin şekli ve büyüklüğü hesaba alınmaksızın farklı sıvılar için elverişli yüzey alanlarını Eşitlik 6.1 yardımıyla elde etmişlerdir [5].

Polar sıvılarda daldırma kalorimetresi çalışmaları katı yüzeylerin tanımlanmasına farklı bir bakış açısı getirmektedir. Burada katı yüzeyindeki aktif merkezler ile sıvı molekülleri arasındaki özel etkileşmeler önemli rol oynamaktadır. Farklı polaritelere sahip daldırma sıvılarında oluşan daldırma entalpilerinin karşılaştırılması ile katıların yüzey özellikleri hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Daldırma kalorimetresi zeolit ile su arasındaki etkileşmenin derecesini ölçmeye olanak sağlar ve bu değer zeolit ile farklı polaritedeki moleküller arasındaki etkileşmeler ile karşılaştırılabilir.

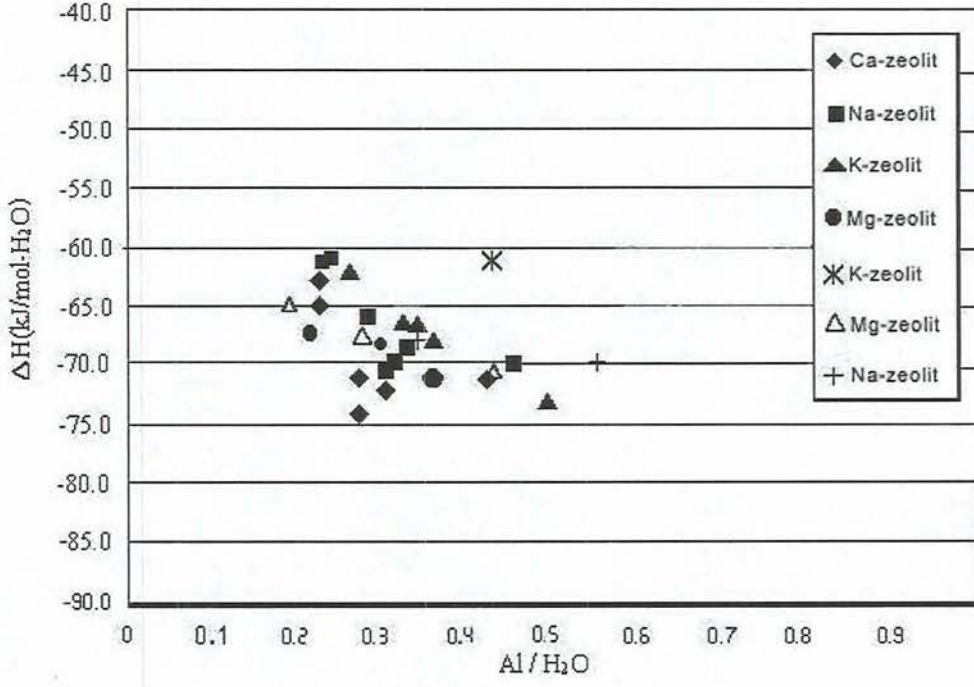
Barton ve arkadaşları 1972 yılında, yüzey oksijen grupları ile kaplı yüzeylerin polaritesini çalışmak için farklı polaritedeki bütül türevlerinde (n-bütanol, n-bütrik asit, n-bütiklorit, n-bütraldehit, n-bütril nitril ve n-bütilamin) daldırma kalorimetresi kullanmışlardır. n-hekzan gibi polar olmayan bir sıvı içine yüzey oksijen grubu bulunduran numune ile oksijen içermeyen bir numunenin daldırma entalpileri benzerdir bu da yüzey polaritesinin n-hekzan ile etkileşmeyi çok az etkilemekte olduğunu gösterir. Fakat bütül türevleri ile birçok farklı değer elde edilmiştir. Bunun sebebidir ıslanma sıvısı moleküllerinin dipol momentleri ile yüzeydeki elektrostatik alan arasındaki etkileşmelerdir [5].

Yüzey oksijen gruplarının rolü, su kullanılması durumunda daha açık bir şekilde görülmektedir. Grafit ve aktif karbonun su içine daldırma entalpileri benzen ve metanol ile elde edilenlere göre daha düşüktür. Bu da karbon yüzeyinin hidrofobik (su sevmeyen) karakterini göstermektedir. Karbon yüzeyinde oksijen

merkezlerinin olmaması durumunda suyun karbon konumları ile etkileşmesi, karbon yapısındaki pozisyonundan bağımsız olacak şekilde aynıdır [5].

Zeolitlerin farklı sıvılara (diklorometan 0.33 nm; n-pentan 0.43 nm; n-hekzan 0.43 nm; siklohekzan 0.48 nm; 2-metil pentan 0.50 nm; 2,2 dimetilbütan 0.56 nm; benzen 0.57 nm; karbontetraklorür 0.60 nm) daldırma entalpileri sıvıların molekül boyutlarının bir fonksiyonu olarak gösterilebilir. Böylelikle zeolitlerin uygulamalarına yönelik iki ana özelliği bu teknik ile değerlendirilebilir. İlk olarak benzer kimyasal etkileşmelere sahip fakat farklı moleküler boyuttaki sıvılar kullanılarak mikrogözenek ağına ulaşılabilirlik bulunabilir. İkinci olarak, zeolit yüzeyler farklı özel etkileşmelere sahip fakat farklı polarlık, asit-baz özelliğinde olan sıvılar kullanılarak yüzey kimyası belirlenebilir [5].

Birim su molekülü başına düşen hidrasyon entalpisi ile kation tipi doğrudan ilişkili değildir. Carey ve Navrotsky (1992), Na-zeolitlerinde çatı yükünün doygun haldeki su molekülü sayısına oranı (birim formüldeki Al ile H₂O oranı veya Al / H₂O olarak ifade edilir) ile hidrasyon entalpisi arasında ilişki geliştirilebileceğini gözlemlemişlerdir. Bu oran küçük çaplı kationlarla zeolitlerde artan sorpsiyon kapasitesini açıklamaktadır. Bu analizler Şekil 6.2'de K-, Ca- ve Mg- zeolitler için genişletilmiştir. K-zeolitlerde Al / H₂O ile hidrasyon entalpisi arasında çok düzenli bir ilişki sergilenir. Fakat Ca ve Mg verileri aynı düzenlilikte değildirler. Genelde Al / H₂O oranı daha yüksek olduğunda H₂O molekülleri kationlara daha fazla maruz kalırlar ve bu da hidrasyon enerjisinin daha egzotermik olmasına sebep olur. H₂O molekülü başına düşen hidrasyon enerjisi Mg⁺² ≈ Ca⁺² > Na⁺ > K⁺ sırasında azalır [8].



Şekil 6.2. Çatı yükünün doymun haldeki su molekülü sayısına oranı ile hidrasyon entalpisi arasında ilişki [8]

7. ISLANMA ISISI İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Daldırmanın enerjetik uygulamaları 1822'de Pouillet'in suda çözünmeyen bir katının suya daldırılmasının ölçülebilir egzotermik bir olay olduğunu gözlemlemesine dayanmaktadır. Islanma (daldırma) ısı ölçümleri, katıların çalışılmasında ilk olarak Mitscherlich [2] tarafından 1899 yılında uygulanmıştır. Daha sonra 1934 yılında Janert [3] yeni bir teknik ve aletler önermiş ve bir dizi ölçümler yapmıştır. Gözenekli ve gözenekli olmayan malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesi için adsorpsiyon ölçümleri ve daldırma kalorimetresi kullanımı ile birçok çalışma yapılmıştır.

Harman ve Fraulini 1940 yılında kaolinitin özelliklerini parçacık boyutunun bir fonksiyonu olarak belirleme çalışmasında Janert [3] tarafından 1934 yılında önerilen yöntemi kullanarak ıslanma ısını belirlemişlerdir [27].

Mitscherlich ve çalışma arkadaşları (1956) toprak nem miktarı ile ıslanma ısı arasındaki ilişkileri incelemek için yaptıkları araştırmalarda topraktaki su miktarı arttıkça ıslanma ısısının arttığını bulmuşlardır. Yine aynı araştırmacılar yüzey alanı ile ıslanma ısı arasında çok yakın bir ilişki bulunduğunu belirtmişlerdir [26].

Barrer ve Cram [10] ve Coughlan ve Carroll [28], değişen katyon tipi, yapı tipi, Al/Si oranı gibi hidrasyon enerjisini etkileyen faktörlerin daldırma kalorimetresi çalışmalarını geniş çaplı yürütmüşlerdir. Barrer ve Cram [10] katyon yarıçapının artması ile zeolitin birim gramı başına düşen hidrasyon entalpisinin daha az egzotermik olduğunu göstermişlerdir. Katyon cinsine göre sonuçlar $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ ve $Mg^{+2} > Ca^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2}$ şeklinde sıralanmıştır. İki değerlikli sıra, tek değerlikli sıraya göre daha egzotermik daldırma entalpsi sonuçları verir. Aynı zamanda; aynı fajasit yapıya sahip olan fakat Al/ (Al+Si) oranları farklı olan numuneler için çatı polaritesinin artması ile (Al/(Al+Si) oranının artması) hidrasyon entalpisinin daha egzotermik olduğunu göstermişlerdir. Coughlan ve Carroll [28], verilen bir yapı için katyon başına düşen hidrasyon enerjisi ile katyon yarıçapının tersi arasında lineer bir ilişki olduğunu göstermişlerdir.

1978 yılında Partyka ve çalışma arkadaşları [29] farklı kimyasal doğalara sahip ve yüzey alanları 0.6 ile 129 m²g⁻¹ arasında değişen 11 adet tozdan elde ettikleri sonuçların ışığı altında tozların yüzey alanlarının belirlenmesinde Harkins ve Jura yöntemini uygulamak için daldırma kalorimetresi yöntemini ve daldırma sıvısı olarak da su kullanmışlardır. Ardından Takasaka (1980) ve çalışma arkadaşları sıcaklık sensörü kullanarak aynı deneyi tekrarlamışlardır [30].

Yoshida ve arkadaşları (1982) zeolit yüzeylerinde alüminyum oranını azaltarak yüzey asidik kuvvetinde artış olduğunu diferansiyel daldırma ısısını belirlemek sureti ile göstermişlerdir [31].

Adsorbsiyon kalorimetresi ile mineral tozların yüzey alanlarının belirlenmesi için yaptıkları çalışmada Tickner ve çalışma arkadaşları (1990) 0.095 ile 81 m²g⁻¹ gibi bir aralıkta çalıştıkları BET yüzey alanı ile adsorbsiyon entalpisi arasında empirik bir ilişki belirlemişlerdir ve teknik işlem görmemiş kaya ve mineral tozların yüzey alanlarını belirlemede kullanmışlardır [32].

Yörükoğulları, Orhun ve İnel 1990 yılında yaptıkları çalışmada Bigadiç yöresine ait zeolitik tüfün yanı sıra bazı yöresel killerin ıslanma ısılarını incelemişlerdir. Numunelerin ıslanma ısıları ile katyon değişim kapasiteleri arasında doğrusal bir ilişki bulunduğunu saptamışlardır.

1991 yılında Gal ve çalışma arkadaşları zeolitlerde adsorblyıcı-adsorblanan etkileşmelerini incelemek için daldırma ısısı ile geniş çaplı bir araştırma yapmışlardır ve modifiye zeolitlerin 1-bütanol, propiyonik asit, su, benzaldehit ve nitrobenzen içinde daldırma ısılarını kalorimetrik olarak ölçerek zeolit yüzeyle adsorblanan polar moleküller arasındaki etkileşme enerjilerinin yorumlanmasında kullanmışlardır. Sonuç olarak daldırma ısısının adsorbentlerin karakterizasyonunda kullanılmasının yararlı olacağına karar vermişlerdir [33].

Kawai ve çalışma arkadaşları (1992) zeolitlerin hidrofilik-hidrofobik karakterlerine temas açısını da gözönünde bulundurarak daldırma ısısıyla değerlendirmişlerdir. Sudaki daldırma ısısının zeolitlerin Si/Al oranı ile yakın ilişkili olduğunu bulmuşlardır [34].

1997 yılında Carey ve Bish Ca⁺², Na⁺, K⁺ ile iyon değiştirmiş doğal klinoptilolitlerin ıslanma ısılarını %2'den %85'e kadar değişen aralıkta su içeren numuneler üzerinde izotermal daldırma kalorimetresi kullanarak ölçmüşlerdir

Islanma ısısı değerleri Ca-klinoptilolit > Na-klinoptilolit > K-klinoptilolit şeklindedir. Islanma ısısı ölçümleri 1996 yılında Carey ve Bish'in [9] aynı numunelerle termogravimetrik çalışmaları ile belirledikleri hidrasyon entalpisi sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Islanma ısısı verileri hidrasyon entalpisi değerlerine benzerdir fakat daha küçük genliktedir ve termodinamik özelliğin doğrudan ölçülmesini temsil ettiğinden dolayı daha doğru ve daha kesin sonuç verdiği düşünülmektedir [12].

Petrova ve arkadaşları (2001) Bulgaristan, Beli Plast bölgesinden aldıkları saflaştırılmış klinoptilolitleri ısı değiştirici olarak kullanmak için Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyon değiştirilmiş klinoptilolitlerinin adyabatik su-buhar absorpsiyon kalorimetresi ile hidrasyon entalpilerini ölçmüşlerdir. Değişen katyonların K^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} sırasına göre hidrasyon entalpilerinin daha egzotermik olduğunu bulmuşlardır [35].

Mikrogözenekli katıların daldırma kalorimetresi ile karakterizasyonu ile ilgili geniş bir araştırma 2001 yılında Silvestre Albero ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çalışmalarında karbon moleküler elekler ve mikrogözenekli zeolitler dahil olmak üzere çeşitli adsorbentlerin karakterizasyonunda daldırma kalorimetresinin temel uygulamalarını özetlemişlerdir. Çeşitli moleküler boyutlardaki sıvılarda daldırma kalorimetresi çalışmalarının mikrogözenek boyut dağılımının belirlenmesine olanak sağladığı gösterilmiştir ve farklı polariteye sahip sıvıların; bu malzemelerin değişik iyileştirilmelerden sonraki yüzey kimyasının gelişimi çalışmalarında kullanılabileceği gösterilmiştir [5].

Yörükoğulları ve Çelik'in 2001 yılında yaptıkları çalışmada doğal ve modifiye zeolitlerin ıslanma ısılarının tayini üzerinde durulmuştur. Çeşitli normalitelerde K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonik formları hazırlanan doğal klinoptilolit ıslanma ısısının zeolit yapıya giren katyon cinsine bağlı olarak $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ şeklinde değiştiği ve normalitelerin artması ile ıslanma ısısının arttığı belirlenmiştir [36].

2002 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada çeşitli tozların Denoyel ve arkadaşları tozların ıslanmasını incelemek için iki ayrı yöntem kullanmışlar ve tozların su ve organik buharlarla ıslanmasına örnekler vermişlerdir [37].

8. DOĞAL ZEOLİTLER

Zeolitler, sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum gibi alkali ve toprak alkali elementlerin kristalize olmuş sulu aluminosilikatlarının oluşturdukları sonsuz üç-boyutlu kristal yapılardır [1, 38].

İlk zeolit minerali 1756 yılında İsveç’li mineralog Baron Cronstedt tarafından bulunmuştur. Bu kristaller, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı yunanca “Kaynayan Taş” anlamına gelen zeolit adını almışlardır [39].

Zeolitlere, iki yüzyıl boyunca yalnız volkanik kayalarda bulunan aksesuar mineral olarak bakılmış ve kristal analizi yapılmamıştır. Kristal yapıları XRD, IR, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesi sonucu araştırılmıştır. Zeolitler üzerinde ilk çalışmalar Domour A. tarafından 1857 yılında zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858 yılında Erchon E. tarafından gerçekleştirilen iyon değiştirme özelliklerinin incelenmesidir. Friedel G., 1896 yılında susuz zeolitler üzerinde gazların, alkolün ve bazı maddelerin adsorplandığını göstermiştir. Susuz zeolitlere gazların adsorpsiyonu Grandjean F. tarafından 1909 yılında gerçekleştirilmiştir. Zeolitler 1932 yılında McBain tarafından molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden ötürü “Moleküler Elek” olarak adlandırılmıştır [39, 40].

Günümüze dek yaklaşık 50 doğal zeolit türü tanımlanmıştır ve laboratuvarlarda sentezlenen 100’ü aşkın sentetik türün doğal karşılığı yoktur. Doğal sedimenter zeolitlerin yüzeye yakın konumları ve saflıkları büyük ticari ilgi uyandırmıştır [41].

8.1. Doğal Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Yapıları

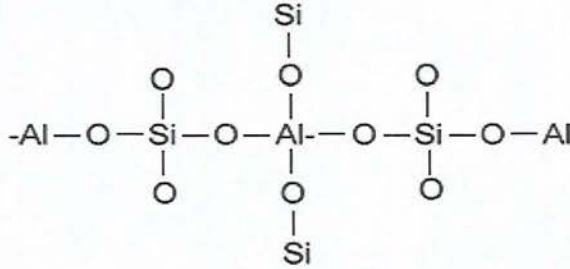
İlk bulunan zeolit numuneleri volkanik olanlardır. Daha sonra hidrotermal ve çökeltme yolu ile “sedimenter zeolit” oluşumlar da bulunmuştur. Ülkemizde ise varlıkları ilk defa 1971 yılında tespit edilmiştir. Zeolitler dünyada ancak, 1960’lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlanmıştır [42].

Belli bir kristal yapıya sahip, saf ve düzgün yapıli sentetik zeolitler ilk defa 1930 yılında sentezlenmiştir. Üretimleri ise 1948 yılında gerçekleştirilmiştir.

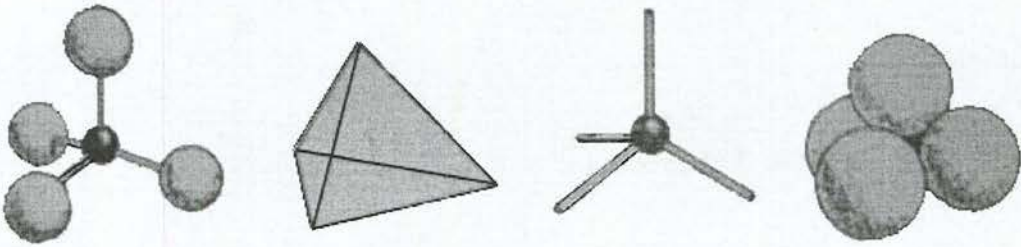
Bunların doğal zeolitlerle eş değerleri yoktur. Sentetik zeolitlerin 150'den fazla türü vardır [42]. Bu zeolitler 0.3 ile 0.8 nm arasında değişen gözenek boyutu; 0.10 ile 0.35 cc/g arasında değişen gözenek hacmi dağılımına sahiptirler [38]

Zeolitlerin yapıları boşluklar içermekte olup, bal peteği veya kafes görünümündedirler. Bu boşluklarda çeşitli katyonlar ve su bulunabilmektedir. Zeolitlerin bal peteği veya kafes yapısı, 2-12 Å arasında kanal veya boşluk boyutuna sahiptir. Katyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından iyonlarını kolaylıkla değiştirebilmektedirler. Gözeneklerin içindeki su molekülleri de ısıtılarak kolaylıkla zeolitik yapıyı terketmekte veya tekrar adsorblanabilmektedir [42].

Zeolit yapısında "temel yapı birimi" SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüdür. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al atomları, köşelerde ise oksijen atomları vardır [42]. Şekil 8.1'de zeolitın temel yapısı gösterilmiştir. Şekil 8.2'de ise temel yapı birimi olan SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlülerinin çeşitli gösterim şekilleri verilmiştir [40].

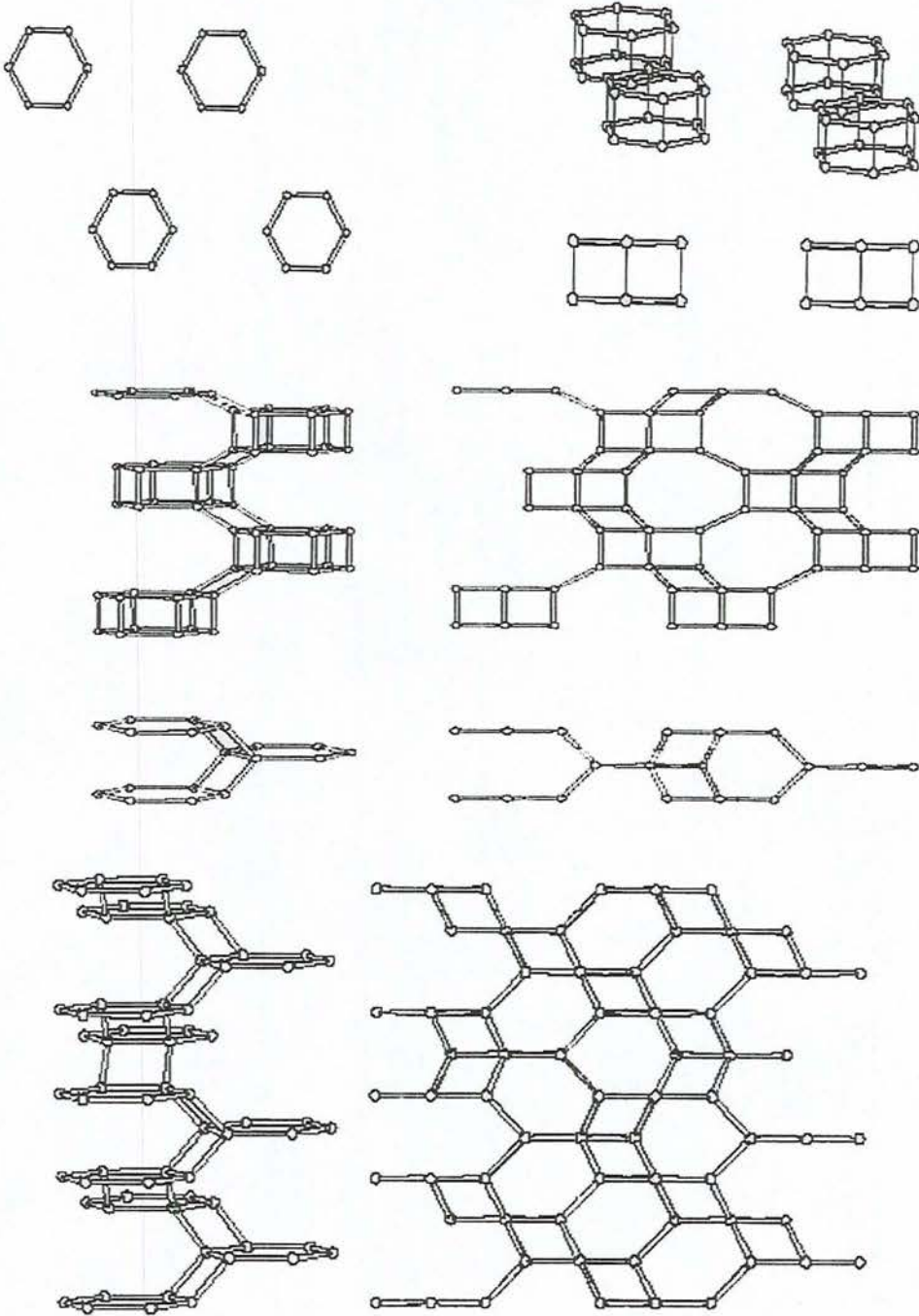


Şekil 8.1. Temel zeolit yapısı [43]



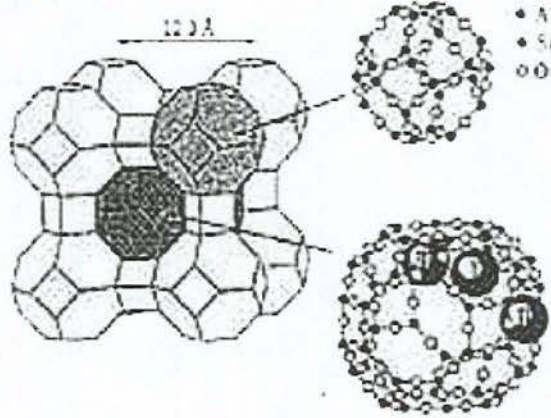
Şekil 8.2. Oksijen iyonlarının Al ve Si ile dörtyüzlülerinin çeşitli gösterimleri [40]

Bu dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzlemlenmeleri sonucu “ikincil yapı birimi” denilen tek veya çift-dörtlü, beşli ve altılı dörtyüzlülerden meydana gelmiş birimler oluşur. Zeolit minerallerinin sınıflandırılmasında bu birimler esas alınmaktadır [42]. Şekil 8.3’de bu ikincil yapı birimleri ve oluşturdukları iskelet yapıları gösterilmiştir.



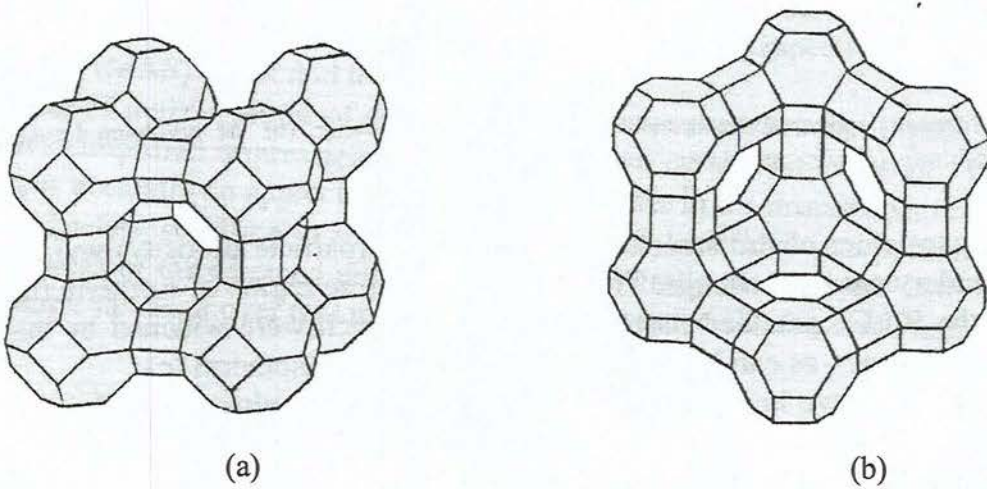
Şekil 8.3. Zeolit iskelet yapıları [42]

İkincil yapı birimlerinin biraraya gelmesi ile çeşitli çokyüzlüler ve sonuçta bu çok yüzlülerin bileşimi ile, zeolitlerin üç boyutlu boşluklu, iskelet yapıları ortaya çıkar [42]. Şekil 8.4’de oluşan polihedral form “kesik yüzlü kübo-oktahedran” veya “sodalit birim” olarak bilinir [41]



Şekil 8.4. Zeolit kafesi [44]

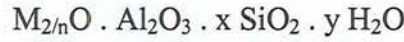
Sodalit birimler çeşitli yollar ile birbirlerine bağlanabilirler. Çift dört halkalı oksijenler ile bağlantısı Şekil 8.5 (a)’da ; çift sekiz halkalı oksijenler ile bağlantısı Şekil 8.5. (b)’de gösterilmiştir. Bunlar sırası ile sentetik zeolit A ve sentetik zeolit X ve Y yi oluşturmaktadır.



Şekil 8.5. Sodalit birimlerinin bağlanması.(a) Sentetik zeolit A (b) Sentetik zeolit X,Y [41]

Yapı içerisinde tek tip kanal olabileceği gibi, farklı boyutlu birkaç tip kanal da bulunabilir. Katyonların zeolit yapısındaki yerleri bellidir. Ancak, zeolit mineral türleri arasında farklılık gösterirler. Bazı katyonlar ise kolay değiştirilemeyen yerlerde, yani çok yüzlü yapı içindedir ve bunlar iyon değişiminde rol almazlar. Yapıdaki su molekülleri ise genellikle 100-400 °C arasındaki dehidrasyon sonucunda yapıyı terkederler. Ancak, bu sıcaklıkta suyunu kaybeden zeolitik yapı iskeleti bozulmaz. Su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmesi mümkündür [42].

Zeolitlerin genel olarak kimyasal formülleri aşağıdaki gibidir:



Bu formülde M çatı dışındaki değişebilir katyondur ve n ise bu katyonun değerliğidir. x genellikle ikiye eşittir veya daha büyüktür, çünkü saf silisyum zeolit elde edilebilmesine rağmen saf alüminyum zeolit elde edilmesi mümkün olmamaktadır. Zeolitlerdeki Si/Al oranı bu koşulla en az bir olabilmektedir. Çatıdaki her AlO_4 dörtyüzlüsü bir adet katyon ile dengelenmesi gereken negatif yüküdür [1]. Yapıda Si ile değişebilen Al kadar katyon bulunur. İskelet yapıda genellikle Al'nin 2-5 katı değişebilen Si vardır. Si ve Al'nin toplamının iki katı kadar oksijen atomu yer alır. Dolayısı ile Si/Al oranları farklı olan ve değişik katyonlar içeren doğal zeolit mineralleri vardır [42, 1].

Zeolit yataklarının oluşumları, ortamlarına göre şu gruplarda toplanabilir.

- Suyu tuzlu göllerde, volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- Tatlı veya tuzlu göllerde volkanik malzemenin birikip, göl içindeki kimyasallarla reaksiyona girmesi sonucu oluşan yataklar.
- Kıyıda veya deniz derinliklerinde volkanik malzemenin reaksiyonu ile oluşan yataklar.
- Al-Si'li malzemelerden çökeltme yolu ile oluşan zeolitler.
- Hidrotermal sıcak su kaynaklarının Al-Si'li malzemeye etkisi ile oluşan zeolitler.

Doğal zeolitler sıvı taşıyıcı, atık su ürünleri, oksijen eldesi, kağıtçılık, tarım ve besicilik alanlarında adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kullanımında mineral tipi, kimyası, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, tane boyutu ve bunlara bağlı olarak iyon değişimi ve adsorbsiyon kapasiteleri gibi nitelikler önemlidir. Örneğin klinoptilolit fiziksel özellikleri Çizelge 8.1’ de verilmektedir [42].

Çizelge 8.1. Klinoptilolit Fiziksel Özellikleri [42].

Klinoptilolit	
Formül	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Boşluk Kısım (%)	18
Ana Kanalların Serbest Açıklıkları (A°)	2.6
Isıl Kararlılık	Yüksek
İyon Değiştirme Kapasitesi (meq/g)	4.54

8.2. Dünyadaki ve Türkiye’deki Rezervler

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950’lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır [42].

Dünyada tespit edilen zeolit oluşumları, en kaba tahminler ile ve tüm sınır değerleri en düşük seviyelerde tutulsa bile milyar tonlar ile ifade edilebilen yayımlara sahiptir. Bu değerlendirmeler çerçevesinde önemli zeolit üreticisi olan Küba, Eski SSCB, ABD, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan’ın önemli rezervlere de sahip olduğu söylenebilir [42].

Dünyadaki doğal zeolit üretimi 1997 yılında 3.6 milyon ton olmuştur. Bu üretimin 2.5 milyon tonu Çin’de gerçekleşmiştir. Çin’de günümüzde bilinen doğal

Çizelge 8.2. Yörelere Göre Türkiye'deki Zeolit Minerali Bileşimleri [42]

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

Türkiye’de bilinen zeolit yöreleri ve bileşimleri ile ilgili detaylı bir çalışma “Türkiye’nin Doğal Zeolit Kaynaklarının Teknolojik Değerlendirilmesi” başlığı altında TÜBİTAK-DPT desteği ile yapılmıştır. Bu çalışmada 1995 yılına kadar olan yayınlar incelenmiştir. Genellikle, yerbilimleri ağırlıklı çalışmalarda, zeolit karakterizasyonu ve uygulamaya yönelik araştırmalar derlenmiştir. Kullanımı ve potansiyel kullanımları ile ilgili önerilerde bulunulmuştur [42, 46].

8.3. Doğal Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitik bir yapı çeşitli kristalografik terimler ile ifade edilebilir. Böylelikle birçok zeoliti tanımlamak bu ifadeler ile kolaylaşır. Bunlardan bazıları; ikincil yapı birimlerinin özellikleri, çatı yoğunluğu, birim hücre boyutları, birim hücre kompozisyonu, kanalların yönelimleri, kanal ve gözenek boyutları gibi parametrelerdir (çatı yoğunluğu yapının 1 nm^3 biriminde bulunan dört yüzlü merkez atomlarının sayısıdır) [1].

Zeolitlerin yapıları ile ilgili bazı fiziksel özellikleri şu şekilde sıralanabilir [42]:

- Yapılarında zayıf bağlı bulunan “zeolitik su”yun davranışı ve yüksek miktarda hidrasyon
- Susuzlaştırıldıklarında oluşan büyük gözenek hacmi ve düşük yoğunluk
- Susuzlaştırıldıklarında gösterdikleri kararlılık
- Katyon değişim özellikleri
- Susuz kristallerin moleküler boyuttaki düzenli kanalları
- Elektriksel iletkenlik
- Gaz ve buharların adsorpsiyonu
- Katalitik özellikler

Doğal zeolitlerin başlıca dört özelliğinden yararlanılarak çeşitli alanlarda kullanılmaları sağlanmaktadır [42]. Bunlar;

Gaz Adsorpsiyonu: Koku giderme ve kontrol, endüstriyel gaz ayrımları

Su Adsorpsiyonu/Desorpsiyonu : Isı depolama ve soğutma, kurutma uygulamaları, tarım ve hayvancılık

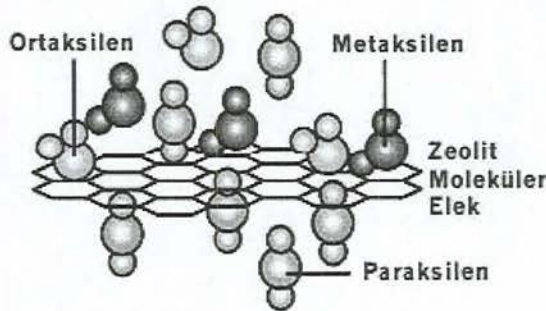
İyon Değişirme Özellikleri : Su arıtma ve hazırlama, su işletmeciliği, tarım ve hayvancılık

Katalitik Özellikleri : Üretim ve arıtım

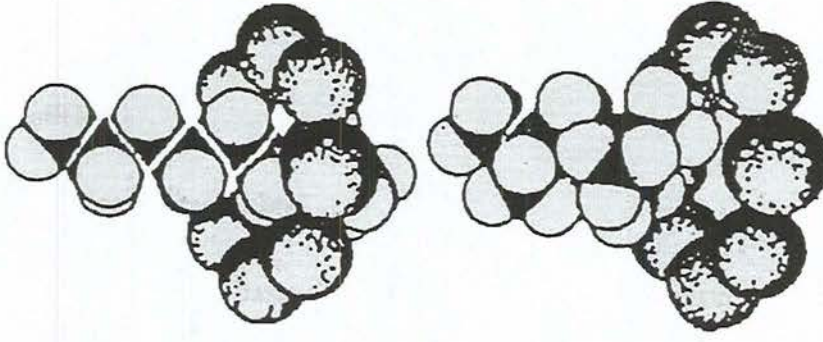
8.3.1. Gaz Adsorpsiyonu

Aktive edilmiş doğal zeolitlerin çeşitli gazları adsorplayabilme özellikleri, büyüklükleri zeolit türüne göre 2.5-4.3 Å arasında değişen, yapılarındaki kanallardan kaynaklanmaktadır [43]. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin bazılarında, zeolit %47'sini bu kanallardan oluşan gözenekler oluşturabilmekte ve bu zeolitlerin yüzey alanları 500 m²/g değerine kadar ulaşabilmektedir. Böylece oldukça yüksek gaz adsorplama değerleri elde edilebilmektedir. Doğal zeolitlerce adsorplanabilen gazlara örnekler şunlardır: CO, CO₂, SO₂, H₂S, NH₃, HCHO, Ar, O₂, N₂, H₂O, He, H₂, Kr, Xe, CH₃OH ve Freon [42].

Bu kanallar genellikle su ile kaplıdır. Eğer zeolit 350°-400° C civarında ısıtılıp su molekülleri uzaklaştırılırsa kanallara girebilecek boyutta olan moleküller iç yüzeylerde adsorbe olurlar. Bir zeolit türünden diğerine değişen bu kanal boyutu, zeolitlerin moleküler elek gibi davranarak çeşitli gazları seçici olarak adsorplamasına yol açmaktadır çünkü parçacık boyutları kanallara girmeye elverişli olmayan moleküller dışarıda kalarak elenirler [41]. Şekil 8.7 (a)'da moleküler elek zeolitinin para-ksileni adsorplarken; orta- ve meta-ksilene karşı gösterdiği moleküler elek özelliği gösterilmiştir. Şekil 8.7. (b)'de ise zincir hidro karbonların sekiz-halkalı Ca-zeolit A yapısına girişi, zeolitinin kanal açıklığından daha büyük moleküler boyuta sahip dallı yapıya sahip hidrokarbonların yapı içerisine giremedikleri görülmektedir [41, 38].



(a)



(b)

Şekil 8.7. Zeolitlerin moleküler elek özellikleri [41, 47]

Tuvaletlerde, hayvan barınaklarında, çöp tenekelerinde ve çöp döküm sahalarında, ev hayvanlarının tuvalet ihtiyacını giderdiği bölgelerde meydana gelen istenmeyen kokuların başlıca nedeni, bozunmadan kaynaklanan amonyak ve hidrojen sülfür gazlarıdır. Bu gazların kötü kokuların yanında, gözler ve solunum sistemi üzerinde de olumsuz etkileri bulunmaktadır. Gıda atıklarının bozunmasından ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan başka bazı gazlar da istenmeyen kokuların oluşumuna yol açabilmektedir. Aktive edilmiş doğal zeolitler bu tür kokuların giderilmesinde etkin bir biçimde kullanılabilir. Ayrıca hayvan ağıllarında kullanılan zeolitlerin adsorpladığı gaz esas olarak amonyak olduğundan, koku giderme amacı ile kullanıldıktan sonra amonyak ile doymuş hale gelmiş olan zeolit, kontrollü NH_4^+ salımı veren etkin bir gübre olarak yeni bir kullanım alanı da bulunabilmektedir. Gıda depolama mekanları gibi yerlerde oluşabilecek istenmeyen kokuların giderilmesi için ise havalandırma hattına yerleştirilen aktive edilmiş zeolitler aracılığı ile istenmeyen kokular tutulabilmektedir [42].

Gaz karışımlarından belirli bir gazın seçici olarak adsorplanması işlemi iyi tasarlanmış özel sistemler aracılığı ile yapılmaktadır. Yukarıda belirtilen gazların gaz karışımlarından seçici olarak ayrılması en yaygın uygulamalar arasında yer almaktadır. Uygun ekipmanlar ve uygun zeolit türü kullanılarak gerçekleştirilen sistemlerde seçici olarak ayırma işlemleri başarı ile gerçekleştirilmektedir [42].

Gaz moleküllerini boyutlarına göre ayırma özelliklerinin yanı sıra, susuz boşluklardaki düzensiz yük dağılımı, bazı polar moleküllerin seçici olarak

adsorplanabilmesini sağlamaktadır. Bu özellik diğer moleküler eleklerde bulunmamaktadır [41].

8.3.2. Nem Adsorpsiyonu / Desorpsiyonu

Doğal zeolitlerin önemli boyutlarda bir nem tutma eğilimi bulunmaktadır. Bu nedenle kolaylıkla su adsorplayabilmektedirler. Ayrıca, kristal yapıları ve nem tutma özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu geri verebilmektedirler. Bu özellikleri nedeni ile aktive edilmiş doğal zeolitler nem tutucu olarak yaygın olarak kullanılabilir. Ayrıca; zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem tutma özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere has çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır [42]

Doğal zeolitler, kristal yapılarını bozmadan su adsorplamaları ve su vermeleri ve su adsorplama ısılarının yüksek olması nedeni ile, daha sonra kullanılmak üzere ısının etkin ve yüksek verimli bir biçimde depolanmasında da kullanılabilir. Zeolitler dışında bu amaçla kullanılma potansiyeli olan maddelerin verimlerinin düşük olması ve pahalı olmaları, zeolitlerin bu alandaki önemini daha da arttırmaktadır [42].

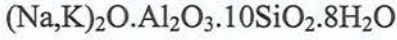
8.3.3. İyon Değişirme Özelliği

Zeolitler, kristal yapılı, hidrate olmuş alkali ve toprak alkali aluminosilikatlarıdır. Kristal yapıları üç boyutlu atomik yapılardan oluşmaktadır. Zeolitler kristal yapılarını bozmadan su adsorplayıp desorplayabilirler ve yapıdaki bazı atomları değiştirebilirler. Zeolitler SiO_4 dörtyüzlüsünün üç boyutlu yapılanmasıdır ve bu yapılanmanın dört köşesindeki herbirindeki oksijen atomu, bitişik dörtyüzlünün köşesi ile paylaşılmaktadır [42].

Bütün dörtyüzlüler silisyum atomu içerseydi, kristal örgü nötr olurdu. Silisyum yerine alüminyumun alması bir yük dengesizliğine neden olur ve yapıdaki büyük boşluklarda başka metal katyonlarının bulunmasını gerektirir. Doğal zeolitlerde bu metal iyonlarını, Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} ve Ba^{++} gibi katyonlardır [48].

Katyon değişim özelliği çatıdaki alüminyumun silisyuma oranına bağlıdır. Bu oran ne kadar büyük olursa pozitif yükün etkinliği o kadar fazla olur ve nötrleşmek için gerekli olan alkali ve toprak alkali katyonların sayısı o kadar fazla olur [41].

En çok bilinen doğal zeolit olan klinoptilolit empirik ve birim hücre formülü şu şekildedir:



ve



Birim hücre formülünde ilk parantez içindeki iyonlar değişebilir iyonlar olarak bilinir. Bu iyonlar dörtyüzlü çatıya sıkıca bağlı değildir ve farklı bir katyon içeren çözelti ile yıkandıklarında kolaylıkla değiştirilebilirler veya sökülebilirler. İkinci parantez içindekiler ise dörtyüzlü çatı yapısında oksijenlerle birleştiği için yapısal katyonlar olarak bilinir. (Al + Si)/O oranı her zaman ½ ye eşittir ve katyon/Alüminyum oranı da her zaman 1'e eşittir. Hiçbir zeolit Si atomundan daha fazla Al atomu içermez [41].

İyon değiştirmede, zeolitteki tek değerli atom sulu çözeltilerdeki tek değerlikli atomla değiştirilir veya zeolitteki çift değerlikli bir atom, sulu çözeltilerden iki adet tek değerli atom ile yer değiştirir [42].

Bütün zeolitlerin yapısında bulunan zayıf bağlı su molekülleri yapının içindeki gözeneklerde değişebilir katyonların çevresini sarmaktadır. Bu yapılardan ağrılıkça %10 ile %20 arasında su, 350°-400° C civarında ısıtılarak uzaklaştırılabilir. Su molekülleri uzaklaştırıldığında, değişebilir katyonlar, kanal ve boşluklarda daha fazla ilerleyerek çatı içinde bulunan yüklere daha yakın konumlara yerleşebilirler [41].

Aktive edilmiş doğal zeolitlerin yüksek katyon değiştirme kapasiteleri ve bazı iyonları daha seçici olarak değiştirebilme özellikleri nedeniyle, bu tür zeolitler su arıtma ve hazırlama uygulamalarında başarı ile kullanılabilir. Aktive edilmiş doğal zeolitlerin uygun koşullarda kullanımı ile sulardan ve atık sulardan temizlenebilecek olan katyonlar şunlardır: Rb^+ , Li^+ , K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ag^+ , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Cu^{+2} , Ca^{+2} , Hg^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Al^{+3} ve Cr^{+3} .

Bu konudaki tipik bir örnek, evsel atıklardan NH_4^+ iyonunun aktive edilmiş doğal zeolitler kullanılarak uzaklaştırılmasıdır. Bu uygulama içme suları ve endüstriyel atıklar için de kullanılmaktadır. Böylelikle atık sulardan istenmeyen katyonlar uzaklaştırıldığı gibi, bazı kıymetli metaller geri kazanılmaktadır. Radyoaktif atıkların temizlenmesi de bu yolla yapılmaktadır. Bir diğer kullanım alanında balıkçılıktır. Balıkların içinde buldukları ortamdaki amonyum iyonlarını uzaklaştırarak bu iyonların toksik özelliklerinin ortadan kaldırılması başarı ile gerçekleştirilmektedir [42].

Iyon değiştirme özelliğinden yararlanarak tarım alanında da uygulamalar gerçekleştirilmektedir. Zeolit kullanımı, topraktan besin maddelerinin kaybını önleyerek, bu maddelerinin kontrollü olarak salınımı ile en etkin biçimde kullanımı sağlanmaktadır [42].

8.3.4. Doğal zeolitlerin katalizör özellikleri

Doğal zeolitler, bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu zeolitler, doğal veya modifiye edilerek, özelliklerinin geliştirilmesi yolu ile kullanılabilirler [42].

Zeolitler Brönsted ve Lewis asit özelliğini gösterirler. Asit yerlerin kuvveti ve yoğunluğu zeolitin yapısına, bileşimine ve katyon türüne bağlıdır. Katalitik etkinlik gösteren merkezler yapıdaki katyonların bulunduğu yerler olarak gösterilir.

Zeolitlerin kendilerine özgü katalitik özelliklerinden söz eden ilk yayınlar, 1960'ın ilk yarısında literatürde yer almıştır.

Zeolitler, heterojen katalizör olarak veya heterojen katalizör taşıyıcısı olarak, petrol rafinerileri ve petrokimya komplekslerinde, polimerizasyondan hidrojenasyona kadar çok sayıda reaksiyonda başarı ile kullanılmıştır.

Zeolitik katalizörlerin belli başlı üstünlükleri şu şekildedir.

- Uygulanacakları reaksiyona göre “ısmarlama” hazırlanabilirler (yüzey alanı, gözenek açıklığı, asiditesi, silika/ alumina oranı, aktif katyon cins ve miktarı, vs.) ve bu nedenle daha aktif ve daha selektif katalizörler olarak kullanılabilirler.

- Klasik katalizörleri zehirleyen kükürt ve /veya azot içeren bileşiklere karşı çok daha dayanıklıdır.
- Değiştirilebilen katyonları, katalitik aktivite gösteren metallerin çok iyi disperse olmalarına olanak sağlar
- Klasik katalizörlere kıyasla iyonik aktiviteleri çok daha fazladır ve iyonik yüzeyleri kuvvetli bir karbonyum iyonu aktivitesi sağlar.
- Klasik katalizörlere kıyasla, yapıları bozulmadan, çok daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler [49].

8.4. Kullanım Alanları

Doğal zeolitlerin belli başlı kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir:

- çimento ve yapı malzemeleri
- toksik atıkların tutulması
- hayvan barınaklarının temiz ve sağlıklı tutulması (koku ve nem kontrolü)
- endüstri tipi adsorplayıcılar
- spor sahalarının oluşturulması, ve üstün kaliteli olmasının sağlanması
- park vb. alanların temizlenmesi
- balıkçılık ve havuzların işletilmesi
- atık ve kullanım suyu arıtımı
- ağır metallerin toprak ve sudan uzaklaştırılması
- hava ve su filtrasyonu
- radyo aktif atıkların temizlenmesi
- seçici gaz adsorpsiyonu ile doğal gaz ve metanın istenmeyen gazlardan temizlenmesi
- havadan azot tutarak oksijence zengin hava elde edilmesi
- koku kontrolü ve giderilmesi
- hayvan yemi katkısı

Ambarlarda nem ve haşare kontrolü: Özel olarak hazırlanan klinoptilolit toprak karışımları nem ve haşare kontrolü amacı ile pazarlanmaktadır. Zeolit nem adsorplayarak ortamdaki nem kontrol edilmektedir böylece haşare üremesi için

gerekli olan nem ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Doğal ve insan sağlığına zararsız olduklarından herhangi bir tarım ilacı veya başka bir zararlı kimyasal madde kullanmadan istenilen sonuçlar elde edilmiş olmaktadır. Bunun yanında küf, mantar vb. oluşumları ve bunlardan kaynaklanan kokularıda gidermektedir.

Hayvan barınaklarında koku ve nem kontrolü: Doğal olduklarından ve zehirli zararlı kimyasallar içermediklerinden zeolitler, hayvan barınaklarında nem ve koku kontrolü için başarı ile kullanılmaktadır.hayvanların buldukları ortamlardan amonyak kokusunu yok etmektedir. Uçucu haşarelerin üremesini önlemektedir [42].

Hayvan yemi katkısı olarak kullanımı: Yapılan çalışmalarda hayvan yemi içerisine klinoptilolit katılması hayvanların büyümesine ve kilo almasına olumlu etkide bulunmaktadır [42].

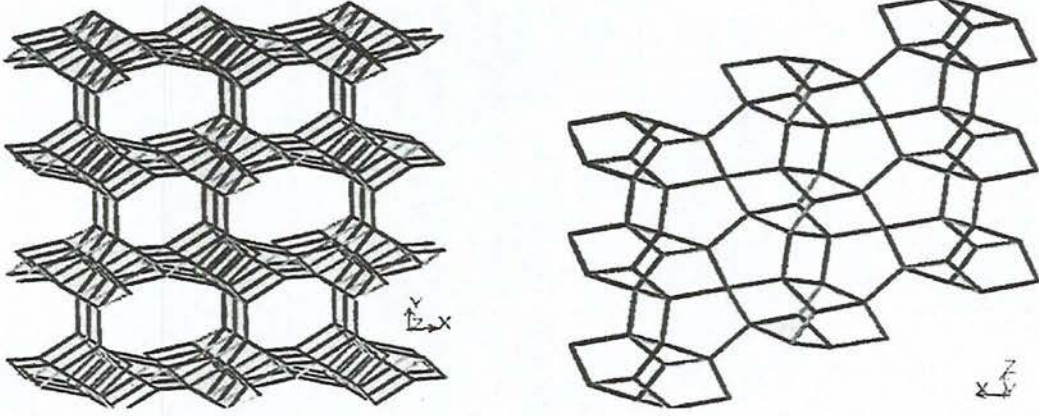
İnşaat sektöründe kullanımı: Doğal zeolitlerin çimento üretiminde kullanımları pek çok ülkede gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda ortaya konulan bir gelişme doğal zeolitlerden yararlanılarak betondan hafif inşaat bloklarının üretimidir [42]. Yörükoğulları ve çalışma arkadaşları 'anafoam' adı verilen bir inşaat malzemesi geliştirmişlerdir [39].

8.5. Klinoptilolit

Basitleştirilmiş formülü $(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72}).nH_2O$ olan klinoptilolit en çok bilinen değil ama en yararlı olan doğal zeolittir. Volkanik sedimenter kayalarda bol miktarda bulunduğu ve kolay teknikler ile çıkartılabildiğinden ticari olarak oldukça merak uyandırmıştır [50]. Klinoptilolit, moleküler elek, gaz adsorplayıcı, yem katkı maddesi, koku kontrol malzemesi ve içme ve akvaryum sularında su filtresi olarak kullanılmaktadır. Klinoptilolit, büyük gözenek hacmi, uçtaki sıcaklıklara dayanıklılığı, kimyasal olarak nötral anayapısı nedeni ile yukardaki uygulama alanlarına uymaktadır. Klinoptilolit uzun yıllardan beri yem katkısı olarak, büyükbaş, at ve kümes hayvanlarında kullanılmaktadır. Yem içindeki mikroplar, küller ve mikroskopik parazitler tarafından üretilen toksinleri adsorplayarak yemlerin daha verimli olmasını sağlar [42].

Klinoptilolit, amonyak ve diğer toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplamaktadır. Bu nedenle sağlık nedenleri veya kokudan kurtulmak amacıyla filtre görevi görmektedir.

Klinoptilolit'in latince anlamı "eğik hafif taş" tır. Çünkü eğik düzlemler halinde kristallenmektedir. Klinoptilolit'in şematik görünümü Şekil 8.8'de gösterilmektedir.



Şekil 8.8. Klinoptilolit'in Şematik Görünümü [42]

Klinoptilolit, höylandit ile çok yakın iki mineral türüdür ve birbirlerine karıştırılmaktadır. Farklılıkları, klinoptilolit'in potasyum miktarının bir miktar daha yüksek, silisyum miktarının ise çok az fazla olmasıdır [42]. Höylanditde Si/Al oranı dörtten küçük, klinoptilolit ise aynı çatı yapısına sahiptir fakat Si/Al oranı 4 den büyük yada eşittir [50]. Bazı mineraloglar bu ikisinin aynı mineral olarak değerlendirilmesi gerektiğini savunmaktadır.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından sağlanan Gördes, Bigadiç ve Sivas gibi farklı yörelere ait doğal klinoptilolit kullanılmıştır. Deneylein ilk aşamasında kullanılacak numuneler karakterize edilmiştir. Karakterize edilen parçacık halindeki numunelerin ısıtmalı yığın yöntemi ile iyon değiştirilmiş formları hazırlanmıştır. Bu numunelerin ıslanma ısılarının belirlenebilmesi için Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından hazırlanan kalorimetre düzeneği kullanılmıştır. Numunelerin ıslanma ısılarının tayini için kalorimetre sabiti sodyum karbonatın çözünme ısısından yararlanılarak bulunmuştur. Bu kalorimetre sabiti kullanılarak numunelerin ıslanma ısıları belirlenmiştir.

Elde edilen ıslanma ısılarının kullanım alanları; Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından yürütölen Anadolu Üniversitesi proje fonu tarafından desteklenen “Bazı Yerli Doğal Zeolitlerin Buz/Kar Çözücü Olarak Kullanılması” isimli proje kapsamında araştırılmaktadır. Bu proje kapsamında doğal zeolitlerin ıslanma ısısından yararlanılarak karayollarında, buz ve kar çözmede kullanılabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda günümüzde buz ve kar çözücü olarak kullanılan ve araçlara, yollara ve karayolları etrafındaki doğal ortama zararlı olduğu bilinen tuzun; doğal zeolit kullanarak bu zararlı etkisini en aza indirmek amaçlanmaktadır. Ancak, zeolitlerin sulu ortamlardaki davranışlarının da araştırılması gerekmektedir. Deneysel çalışmalarda, zeolitinin özellikle tuzlu sudaki etkisini görmek amacı ile pH ölçümleri de yapılmıştır. Bu çalışmalar zeolitlerin ıslanma ısısının bu amaçla kullanımını destekleyici niteliktedir.

9.1 Doğal Zeolitlerin Karakterizasyonu

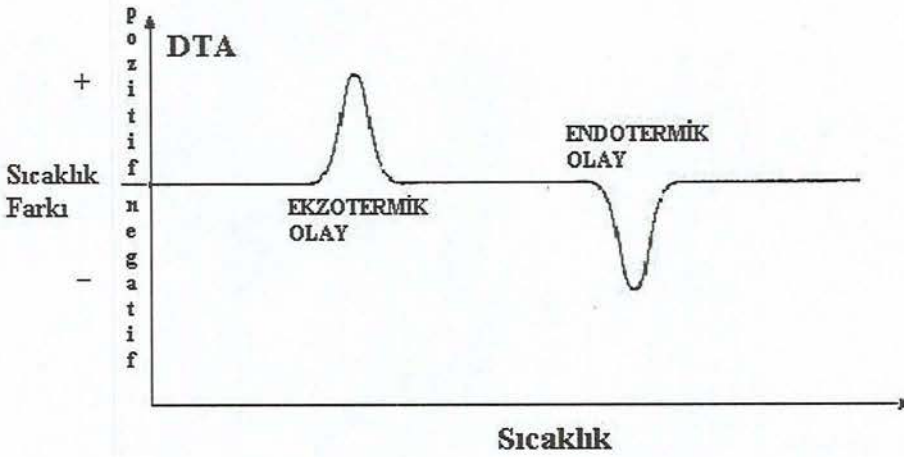
Çalışmalarda kullanılacak zeolit numuneleri DTA, TGA ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir.

9.1.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Kontrollü sıcaklık programına tabii tutulan bir madde ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkının, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir analiz

yöntemidir. Normalde sıcaklık farkı, referans malzemesinin sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir [51]. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Numune ile referans maddesi arasındaki bir sıcaklık farkı, numunede bir kimyasal tepkime, faz değişimi ve yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenir [52].

DTA ile elde edilen eğriler, numune sıcaklığının referans malzemesinin sıcaklığıyla ilişkili olarak azalması yada artması sonucunda oluşan pikleri göstermektedir [51]. Diferansiyel termal analiz pikleri, sıcaklık değişimi sonucunda numunede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin her ikisinden de kaynaklanmaktadır [53]. DTA yöntemi, özellikle yüksek sıcaklıklarda bir katının yapısal değişimleriyle ilgili çalışmalarda kullanılır. Sıcaklığın artması sonucunda DTA eğrilerinde meydana gelen değişimler, maddenin içindeki bazı oluşumları ve bozulmaları göstermektedir[54]. Yukarıya doğru olan pikler egzotermik reaksiyonlara, aşağıya doğru olan pikler endotermik reaksiyonlara karşılık gelmektedir [51]. Numune maddesinde meydana gelen olaylar sırasında sistemin entalpisi ΔH pozitif ise (endotermik tepkime), numune sıcaklığı referans malzemesinininkinin gerisinde kalacak, eğer ΔH değeri negatif ise (egzotermik tepkime), numune sıcaklığı referansınıninkini aşacaktır (Şekil 9.1) [52]. Endotermik olaylara örnek olarak erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon sayılabilir.



Şekil 9.1. Egzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi [52]

Adsorpsiyon olayı, genellikle egzotermik bir değişimdir. Buna karşılık kristal faz değişimleri, egzotermik veya endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler ise hem endotermik hem de egzotermik pikler oluşturur [52]. Bu piklerin sivri olması kil ve zeolit numunesinin iyi bir kristal yapıya sahip olduğunun, piklerin yayvan olması ise numunenin iyibir kristal yapıya sahip olmadığını bir göstergesidir [54]. Minerallerin belirlenmesi, DTA eğrisinde oluşan piklerin sıcaklıklarına ve şekline bakılarak yapılır. Her pik altındaki bölge, faz geçişleri ve madde miktarı ile orantılıdır.

Termal analiz cihazında, fırın içindeki numune taşıyıcısında iki ayrı termoçift üzerine oturan iki tane kroze vardır. Bunlardan bir tanesi numune için diğeri ise referans malzemesi içindir. Kroze, malzemesinin seçimi önemlidir. Krozelerin aynı malzemedenden ve aynı boyutta olması gereklidir. Genelde numune kapları platinden yapılmaktadır ve aynı sıcaklığa sahip olabilmeleri için birbirlerine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilir. İki termoçift birbirlerine numune ve referans malzemesi arasındaki sıcaklık farkını ölçecek şekilde bağlanmıştır. Referans malzemesi genellikle çalışmada kullanılan sıcaklık aralığı boyunca termal olarak inert bir malzemedir [51]. Referans malzemesi olarak saf korund (α -Al₂O₃) veya kızdırılmış kaolin kullanılır. Ancak tane şekli, tane boyutu bakımından ve termal difuzivite açısından benzerliği dolayısı ile killi hammaddelerin analizinde inert madde olarak kızdırılmış kaolinit kullanılması uygundur.

TG'daki gibi numune ile referans miktarının benzer olması ve benzer şartlar altında hazırlanması gerekir. Referans ne kadar doğruysa ölçüm o kadar iyi olacaktır. Alınan madde miktarı, tanecik büyüklüğü ve ısıtma hızı pik şeklini ve pik alanını etkiler. Numune tane boyutu 250 μ m'den düşük olmalıdır. Bunun için numune 60 mesh ASTM elekten tamamen geçinceye kadar öğütülür. Genellikle sıcaklık, dakikada 5 ile 20 derece arasında arttırılır. Standart numunelerle hangi ısıtma hızında çalışılmışsa, analiz edilecek numuneler de aynı hızda ısıtılmalıdır [55].

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. DTA'da anlamlı bir bilgi elde edebilmek için TG'nin aksine numune kütlesinde bir değişim meydana gelmesi gereklidir. Kimyasal suyu, farklı malzemeler farklı sıcaklıklarda

ve farklı miktarlarda kaybederler (300-500 °C). Sıcaklık ve miktar gözönünde bulundurularak malzemeler tanımlanabilir. Kristal suyun yapıdan uzaklaştırılması DTA analizinde büyük bir endotermik pik verir ve bu pik killerin tanımlanmasında kullanılır. Termogravimetre (TG/TGA) ve diferansiyel termal analizin (DTA) her ikisi de aynı cihazda yapılabilir. Çeşitli DTA eğrileri literatürde mevcuttur. Elde edilen eğrilerin değerlendirilmesinde bunlardan yararlanılabilir. DTA eğrilerinin piklerinin başlangıç ve bitim noktaları arası bir doğru ile birleştirilip pikin alanı ölçülürse, bu alanın reaksiyon alanı ile orantılı olduğu görülür. Bunlardan yararlanılarak DTA ile kantitatif tayinler yapılabilir.

9.1.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu yöntemde, kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir maddenin ağırlık kaybı, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Ağırlık kaybı, bir karışım içindeki mevcut mineral cinsini ve miktarını belirlemekte kullanılmaktadır. TG ile ısıtma veya soğutma periyodunda buharlaşma, sublimasyon, ayrışma, oksidasyon, redüksiyon ve gazların absorpsiyon ve desorpsiyonu sonucu oluşan kütle değişimi ölçülmektedir.

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak başlangıçtaki kütlede yüzdesi ya da kütle grafiği, termal bir eğridir. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay, TG ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenemez. Kütledeki değişim, kantitatif analiz için kullanılabilir. TG, 1200 °C'den düşük sıcaklıklarda buharlaşabilen bileşenlerin kaybına sahip olan malzemelerin kantitatif analizi için kullanışlıdır.

Bu cihaz, malzemeyi ısıtmak için fırın, ısıtma işleminin sıcaklığını ölçmek için termoçift, ağırlık değişimini ölçmek için terazi ve malzemeyi içine yerleştirmek için de bir krozedden oluşmaktadır. Terazinin hassasiyeti ve krozenin davranışı çok önemlidir. Krozenin ağırlık kaybı vermemesi gerekir. Bu nedenle, hem oksitlenmemeli hem de yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı olmalıdır. Kroze malzemesi, alümina veya platin olmalıdır. Teraziler, 1 mg ölçüm hassasiyetinde olmalıdır. Numunenin toz olması tercih edilir.

Termogravimetrik yöntemler kullanılarak elde edilen bilgi, diğer termal yöntemler (DTA, DSC) ile elde edilenlerden daha sınırlıdır. Çünkü buradaki sıcaklık değişimi, kütledeki değişime neden olduğu için sadece gaz çıkışı yada absorpsiyonu olan reaksiyonlarda kullanılabilir. TG eğrisini daha da belirginleştirmek için genellikle zamana bağlı olarak türevi alınır. TG'nin türev eğrisi olan diferansiyel termogravimetrik analizde (DTG), sıcaklığa ve zamana karşı ağırlık kaybı hızları geçirilir. Böylece TG'da saptanamayan birbirine çok yakın değişimler, DTG'da kolayca saptanmaktadır [58].

9.1.3. DTA-TGA verilerinin incelenmesi

Numunelerin DTA-TGA eğrileri Linseis marka L81 model cihazla çekilmiştir. Kimyasal işleme tabi tutulmayan saf zeolit numunelerinin DTA-TGA eğrileri Ek-1'de sunulmuştur. Bu numunelerin DTA eğrilerinde endotermik pikler yukarı doğru, egzotermik pikler ise aşağı doğrudur.

Gördes yöresinden alınan numunelerin DTA eğrisinde 69,2 °C'de tek bir endotermik pik gözlenmiştir. Daha sonra 1000 °C'ye kadar herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim bulunmamaktadır. Oluşan ufak şiddetli pikler gürültü pikleridir. Görülen tek endotermik pikin sivri olması zeolitin iyi bir kristal yapıya sahip olduğunu gösterir. 20 °C ile 200 °C arasında gözlenen bu endotermik yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanır.

TGA eğrisinde desorpsiyondan kaynaklanan esas su kaybı 40 °C de başlar ve 500 °C civarında tamamlanır. Numune bu arada %13,67 kütle kaybı göstermektedir.

Sivas yöresinden alınan numunelerin DTA eğrisinde 80 °C civarında tek bir endotermik pik gözlenmiştir. Daha sonra 1000 °C'ye kadar herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim bulunmamaktadır. Bu endotermik pikin yayvan olması zeolitin iyi bir kristal yapıya sahip olmadığını gösterir. 20 °C ile 120 °C arasında gözlenen bu endotermik yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanır.

TGA eğrisinde desorpsiyondan kaynaklanan esas su kaybı 40 °C de başlar ve 700 °C civarında tamamlanır. Numune bu arada %13,64 kütle kaybı göstermektedir.

Bigadiç yöresinden alınan numunelerin DTA eğrisinde 80 °C civarında tek bir endotermik pik gözlenmiştir. Daha sonra 1000 °C'ye kadar herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişim bulunmamaktadır. Bu endotermik pikin yayvan olması zeolitin iyi bir kristal yapıya sahip olmadığını gösterir. 20 °C ile 200 °C arasında gözlenen bu endotermik yapıdaki adsorplanmış suyun atılmasından kaynaklanır.

TGA eğrisinde desorpsiyondan kaynaklanan esas su kaybı 40 °C de başlar ve 420 °C civarında tamamlanır. Numune bu arada %11,20 kütle kaybı göstermektedir.

9.1.4. X-ışını kırınımı analizi(XRD)

a) X-ışını

X-ışınları, 1985 yılında Alman fizikçisi Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiştir. O zamanki koşullarda ne oldukları tam olarak anlaşılmadığından bu isim uygun görülmüştür. X-ışınları daha ne oldukları anlaşılmadan birçok alanda kullanılmışlardır [51].

Alman fizikçisi Von Laue 1912 yılında X-ışınlarının kristaller tarafından kırınımına (difraksiyona) uğratıldığını keşfetmiştir. X-ışınlarının dalgasal doğaya sahip olduğunu ve atomların kristaller içinde periyodik olarak yerleştiklerini ispatladı. Bir bakır sülfat (CuSO_4) kristali dar bir X-ışını demetinin yolu üzerine koyarak difraksiyona uğrayan demeti kaydetmek için bir fotoğraf filmi kullandı. Bu deney sonucunda X-ışınlarının kristaller tarafından difraksiyona uğratıldığını ve fotoğraf filmi üzerinde bir merkezi benek etrafında beneklerden oluşan düzenli bir örnek elde etmiştir. Sonraki deneylerde sfalerit (ZnS) kristali kullanıldığında beneklerin oluştuğu örneğin doğrudan doğruya kristalin yönelimi ile oluştuğu ortaya çıkmıştır [56]. Bu keşifle maddelerde çok daha ince detayların incelenmesi sağlanmıştır. Difraksiyon tekniği ile 10^{-7} mm (Å) boyutundaki detaylar dolaylı olarak ortaya çıkarılabilir.

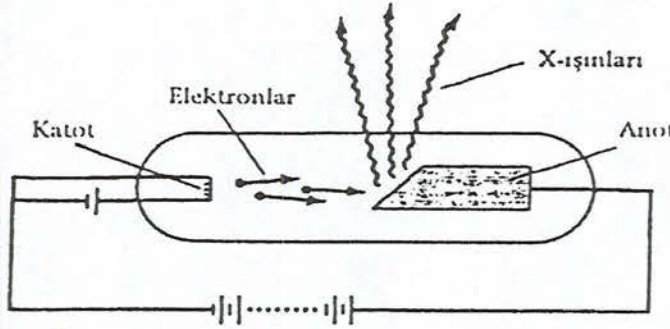
X-ışınları kırınımında kristallerin kullanımı İngiliz fizikçiler W.L. Bragg ve babası W.H. Bragg tarafından geliştirilmiştir. Bu nedenle bu kırınım Bragg

kırınımı (Bragg yanasması veya Bragg saçılması) adı da verilir. W.L. Bragg, kırınım için gerekli olan şartları kendi adıyla anılan bir yasayla ifade etmiştir [56].

b) X-ışınlarının oluşumu, üretilmesi ve özellikleri

X-ışınları temelde belli enerjiye sahip olan elektrik yüklü partiküllerin (genellikle elektronların) hedef bir metale çok hızlı bir şekilde çarpmaları sonucu elde edilirler. Çarpma sonucunda hedef metal atomlarının iç kabuğundaki elektronlar dışarı atılır ve bu dışarı atılan elektronların yeri daha dış kabuklardaki elektronlar tarafından doldurulur. Değişik kabuklardaki elektronların enerjileri birbirinden farklı olduğu için, elektronların bu geçişi sırasında bir enerji açığa çıkar. Bu enerji, belirli bir dalga boyuna karşılık gelen X-ışınlarıdır.

X-ışınları, X-ışınları tüpünde elde edilir ve bu tüp esas olarak elektron kaynağı ve iki metal elektrottan meydana gelir (Şekil 9.2).



Şekil 9.2. Bir X-ışını tüpü [57]

X-ışınları tüpü, şunları içermelidir; (1) Bir elektron kaynağı (tungsten filament) (2) Hızlandırıcı voltaj kaynağı (3) Hedef metal (4) Elektronların kinetik enerjileri ısıya dönüştüğünden hedef metalin erimemesi için bir soğutma sistemi. X-ışınları, yüksek hızla hareket eden elektronların bir metalik hedefin atomlarına (numune tozları veya kristal yüzeyine) çarptığı zaman meydana gelir. X-ışını tüpü, bu çarpışmayı sağlar. Filamentten çıkan elektronları hızlandırmak için tüp boyunca yüksek voltaj verilir. Elektrotlar arasındaki binlerce voltluk yüksek gerilim, elektronları hızlı bir şekilde anoda yani hedef metale doğru çeker ve bunun sonucunda elektronlar hedefe çok yüksek bir hızla çarparlar. X-ışınları, anotta elektronların çarptığı noktada meydana gelir ve her yöne ışınlar. Büyük bir

kısmı pencereden çıkar. Çıkan enerjinin ancak %1'i X-ışınına dönüşür. Geriye kalanı ısı olarak tüpün soğutulması ile kaybolur. Çünkü elektron bombardımanı ile X-ışınlarının oluşturulması, oldukça etkisiz bir işlemdir. Çok yakın bir zamana kadar X-ışını tiplerinde soğutucuya ihtiyaç duyulmaktaydı. Ancak modern cihazlar ile tüpler öncekilerden daha az bir güçle çalışılabildiklerinden çoğunlukla soğutucu gerekmemektedir. Pencere genellikle berilyumlu camdır. Camın kalınlığı kullanılan anot metaline bağlı olarak değişmektedir [53]. Hedef metal anot görevini yapar, katot ise yüksek negatif potansiyele sahiptir. X-ışınları tüpleri, elektron kaynağı bakımından iki gruba ayrılırlar: (1) Filamentli Tüpler; Elektron kaynağı ısıtılan bir filamenttir. Coolidge tarafından 1913 yılında yapılmışlardır. Bu tip tüplere Coolidge tüpleri adı da verilir [53]. (2) Gaz Tüpleri; Tüp içerisinde bulunan az miktardaki havanın iyonlaşmasından meydana gelir. Roentgen'in orijinal tüpüne benzer.

İlk çarpışma sonunda duran elektronların enerjilerinin tümü, foton enerjisine çevrilir. Böylece minimum dalga boyuna sahip olan X-ışınları oluşur. Dalga boyu küçüldükçe enerjisi artar ve etkinlik gücü artar. X-ışınları, dalga boyları 0.1-0.001 nm aralığında, yani görünür ışıktan 1000 kat daha kısa dalga boylu, elektromagnetik dalgalardır. Dalga boyları kısa olduğundan foton enerjileri görünür ışığa göre daha büyük (binlerce elektron-volt mertebesinde) olur. Hızları ışık hızı (3×10^{10} cm/s) kadardır. Yüklü tanecik olmadıklarından elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler. Yansıma özellikleri vardır. Kullanılan akım 25-55 KV arasında olduğundan herhangi bir temas öldürücüdür. Görünür ışık gibi doğrusal ışınlar halinde hareket etmelerine ve fotoğraf filmini karartmalarına rağmen, X-ışınları gözle görülmez [58].

c) X-ışınları kırınımı

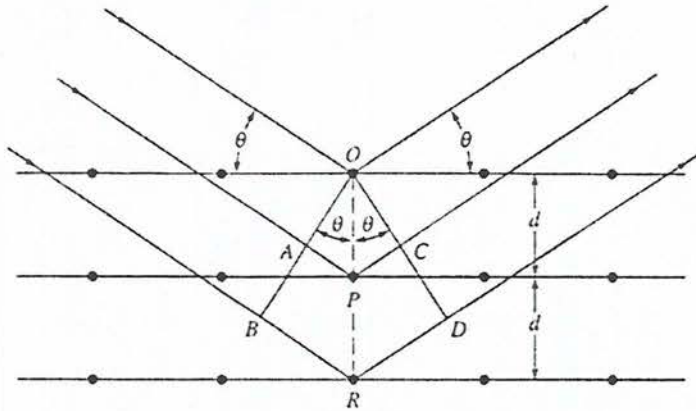
Kırınım, iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağıntılarından kaynaklanır. X-ışınlarının difraksiyona uğramaları için kristallerdeki atomlar arasındaki uzaklığa eşit bir dalga boyuna sahip olmaları ve kristalin bu saçılmaya uğrayan merkezleri eşit aralıklı atomlardan oluşmalıdır. Yani saçılan bu merkezlerdeki atomlar, çok düzenli konumlarda sıralanmalıdır. X-ışınları

kristaldeki düzenli bir bölge tarafından saçılmaya uğratıldığı zaman, saçılan merkezler arasındaki mesafeler radyasyonun dalga boyuyla aynı büyüklükte ise saçılan ışınlar arasında belirli faz bağıntıları olduğu için girişim (yapıcı veya bozucu) meydana gelir. Bu olaya X-ışınlarının kırınımı denir. Kırınımına uğrayan bir demet, birbirini kuvvetlendiren çok sayıda saçılmış ışınlardan oluşmaktadır. Bu nedenle kırınım esas olarak çok sayıda atomun katıldığı bir saçılma olayıdır [53, 58].

X-ışınları kırınımını 1912’de Von Laue tarafından keşfedildiğinden beri, bilim ve endüstri alanında önemli bir bilgi zenginliği sağlamıştır. Örneğin, kristal malzemelerinde atomların konumları ve dizilişleri hakkındaki daha fazla bilgi, doğrudan kırınım çalışmalarlarıyla elde edilmiştir. Ayrıca malzemelerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha açık olarak anlaşılabilmesi için yol gösterici olmuştur [53].

d) Bragg Yasası

Bu teknik, günümüzde kristal yapıların incelenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. 1912’de Bragg Şekil 9.3’de görüldüğü gibi bir kristali X-ışınları kırınımını işlemine tabi tutulmuştur. Işınımın dar demeti, θ açısıyla kristal yüzeyine çarpmıştır; Işınımın O, P ve R noktalarındaki atomlar ile etkileşmesi sonucunda saçılma meydana gelmiştir [53].



Şekil 9.3. Bir kristal tarafından X-ışınlarının kırınımı [53]

θ açısıyla kristal yüzeyine çarpan bir demetin yapıcı bir girişim oluşturması için,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9.1)$$

şartını sağlaması gereklidir. Bu denklem, büyük bir öneme sahip olan Bragg yasasıdır. Bütün diğer açılarda ise bozucu girişim meydana gelecektir. Burada d , ardışık iki düzlem arasındaki uzaklıktır. Eğer d uzaklığı biliniyorsa, X-ışınlarının dalga boyu λ hesaplanabilir [53, 58]

9.1.5. XRD verilerinin incelenmesi

Rigaku marka RINT 2200 model X-ışınları cihazı ile elde edilmiştir. Kullanılan cihaz, 40 kV ve çalışma akımı 30 mA olan Cu-Alfa 1 X-ışınları tüpü sintilasyon sayıcısı, RINT 2200 geniş açıölçer ve standart bir numune tutucusundan oluşur. Kullanılan X-ışınlarının dalga boyu $1,5418 \text{ \AA}$ 'dur. Tarama sıcaklığı 5-40 derece arasında alınmıştır. Tarama sıcaklığının bu aralıkta alınmasının nedeni numunenin bu aralıkta kristal yapı özelliği göstermesidir. Numune 40-90 derece aralığında ise amorf yapı göstermektedir.

Farklı yörelerden alınan numunelerin XRD verilerinden, numunelerin büyük oranda klinoptilolitten oluştuğu görülmektedir. Numuneler eser miktarda kuvars, sodyum alüminyum hidrat (AlH_6Na_3) içermektedir. Özellikle Gördes yöresine ait zeolit numunesinin safsızlıklardan daha fazla arınmış olduğu, diğer yörelere oranla daha büyük miktarda klinoptilolit içerdiği anlaşılmaktadır.

Kimyasal işleme tabi tutulmamış doğal numunelerin XRD analizleri Ek-1 'de verilmiştir.

9.2 Doğal Zeolitlerin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Farklı yörelere ait doğal zeolitlerin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için 2 N'lik Na^+ ve Ca^{++} çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerdeki madde miktarı,

$$m = \frac{NeV}{100} \quad (9.2)$$

formülü ile hesaplanmıştır. Burada;

m, gram cinsinden çözünen madde miktarı

N, çözeltinin normalitesi

V, cm³ cinsinden çözeltinin hacmi

e, çözünen maddenin eşdeğer gramıdır.

Tuzlar için eşdeğer gram, tuzun molekül ağırlığının toplam katyon değerliğine bölümüdür [58].

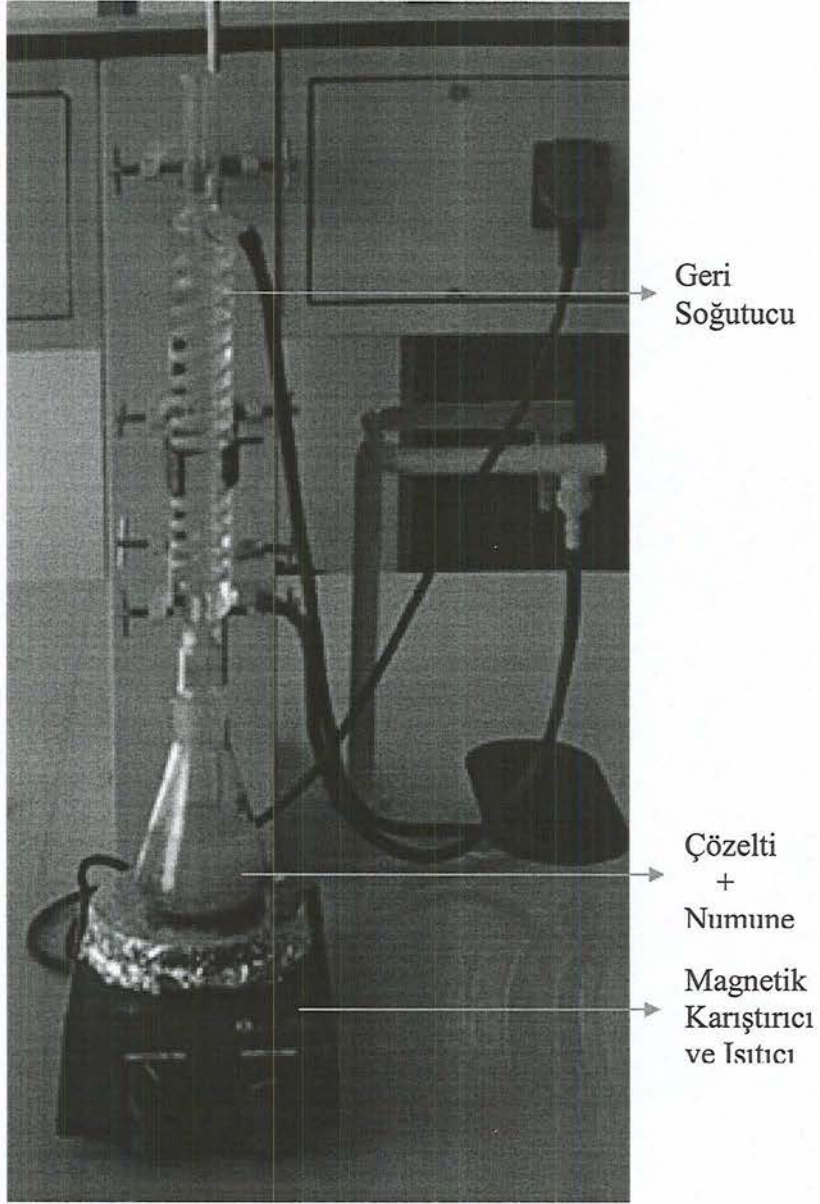
Hazırlanan çözeltilerdeki madde miktarı Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Hazırlanan normalitelerdeki çözeltiler ve çözeltideki tuzun madde miktarı

100 ml lik Çöz. Normalitesi	Madde miktarı m(g)	
	CaCl ₂	NaCl
1 N	7,351	5,844
2 N	14,702	11,688

Gördes, Bigadiç ve Sivas yörelerine ait doğal zeolitlerin iyon değiştirilmiş formları ısıtmalı yığın yöntemi ile yapılmıştır. İyonik formların hazırlanmasında Merck marka NaCl ve CaCl₂ tuzları kullanılmıştır. Bu yöntemde NaCl ve CaCl₂ tuzlarının 100 ml’lik deiyonize su ile hazırlanan 2N’lik çözeltileri içine, 10 gr’lık zeolit numuneleri konulmuştur. Zeolit numuneleri, safsızlıklarından arındırılmak için 100 ml 1 N HCl çözeltisi ile daha sonra da 5 defa kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile yıkanıp süzildikten sonra kullanılmıştır.

Çözelti içine atılan numuneler Şekil 9.4’de görülen geri soğutmalı magnetik karıştırıcı ve ısıtıcı sistemde 98 °C de 24 saat karıştırılmıştır. Bu işlem sonucunda çözeltiler süzülerek elde edilen numuneler, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 5 defa yıkandıktan sonra 110 °C sıcaklıktaki etüvde 16 saat boyunca kurutulmuştur.

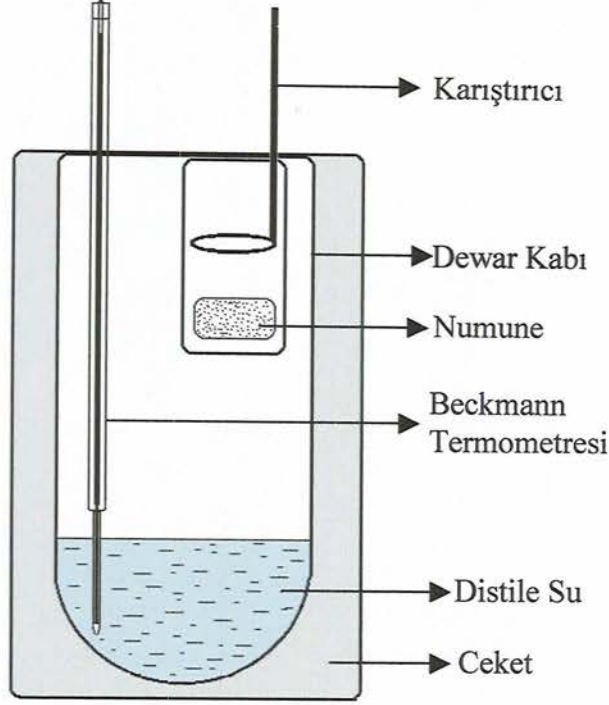


Şekil 9.4. İyon değişim sistemi

9.3 Kalorimetre

Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından geliştirilen kalorimetre düzeneğinde amaç, aktiflenmiş numunelerin su ile teması ile oluşan egzotermik reaksiyon sonucu ortaya çıkan ısılanma ısı miktarını belirlemektir.

Şekil 9.5’de görülen kalorimetre; Dewar kabı, ısı yalıtımını sağlayan ceket, karıştırıcı ve hassas ölçüm yapılabilmesini sağlayan Beckmann Termometresinden oluşmaktadır.



Şekil 9.5. Kalorimetrenin şematik gösterimi

9.3.1. Kalorimetre sabitinin tayini

Su ve numune arasında oluşan ısı veren tepkime sonucu açığa çıkan ısı, kalorimetre ve suya dağılır. Suyun sıcaklığının 1 °C yükselmesi için gerekli olan ısı miktarı belli olup, kalorimetrenin sıcaklığının 1 °C yükseltecek kalori miktarının belirlenmesi gerekir [26].

Kalorimetre sabitini belirlemek için cam bir kaptaki 15 gram kadar Na_2CO_3 ısıtılarak susuz Na_2CO_3 elde edilir. İçinde silika jel bulunan bir desikatörde bir gün oda sıcaklığına gelmesi için bekletilir. Na_2CO_3 'nın kristal dönüşümlerinin olmadığı bir sıcaklıkta çalışmak için Dewar kabına 47 °C civarında 200 ml distile su konur. Ön periyot sıcaklığı ve numune daldırıldıktan sonra son periyot sıcaklığı okunur. Çizilen grafik yardımı ile sıcaklık yükselmesi belirlenir.

Katı Na_2CO_3 'nün oda sıcaklığı ile Dewar kabındaki suyun sıcaklığı arasındaki ortalama özgül ısı $0.25 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ dir. Deneyde kullanılan maddeye göre;



Reaksiyonunun entalpisi $\Delta\text{H} = -28,842 \text{ kJ/mol}$ dür.

$$28842 \frac{m}{M_A} = m(T_2 - T_0)C_1 + C_C \Delta T \quad (9.4)$$

$$28842 \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ miktarı})}{106} = m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ miktarı})(T_2 - T_0)C_1 + C_C \Delta T \quad (9.5)$$

Burada, C_C ; $\text{J}/^\circ\text{C}$ cinsinden kalorimetre sabiti, m ; g cinsinden Na_2CO_3 miktarı, T_0 ; $^\circ\text{C}$ cinsinden oda sıcaklığı, T_1 ; $^\circ\text{C}$ cinsinden suyun ilk sıcaklığı, T_2 ; $^\circ\text{C}$ cinsinden suyun son sıcaklığı, ΔT ; $(T_2 - T_1)$ sıcaklık farkı, C_1 ; Na_2CO_3 ortalama özgül ısı, M_A ; Na_2CO_3 molekül ağırlığıdır.

Eşitlik 9.4 ve çizilen grafik yardımı ile kalorimetre sabiti C_C tayin edilir (Yörükoğulları 1985).

Kalorimetre sabitini belirlemek amacı ile yapmış olduğumuz çalışmada elde edilen değerler;

$$m = 8.8 \text{ g}$$

$$T_0 = 21.4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$M_A = 106$$

$$C_1 = 1.04 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$$

Kalorimetredeki suyun kütlesi = 200 ml alınmıştır.

Numune atılmadan önce Dewar kabı içindeki suyun sıcaklığı belli bir değerde sabitleşinceye kadar ölçülerek bu sıcaklık değerleri kaydedilmiştir. Daha sonra $m=8.8 \text{ g}$ karbonat atılarak 5 s aralıklar ile sıcaklık ölçümü alınmaya devam edilmiştir. Bu zaman dilimindeki en yüksek sıcaklık değeri alınarak son periyot sıcaklığı belirlenmiştir. İlk periyot ve son periyot sıcaklıkları arasındaki fark ile ΔT değeri bulunmuştur. Bu değer Eşitlik 9.4' de yerine konarak kalorimetre sabiti hesaplanmıştır. Bu işlem 6 kez tekrarlanıp, elde edilen değerlerin aritmetik

ortalaması kullanılan gerçek kalorimetre sabiti değerini vermiştir. Böylelikle kalorimetre sabitinin güvenilirliği sağlanmıştır.

Elde edilen kalorimetre sabiti değerleri sırasıyla Çizelge 9.2. de verilmiştir:

Çizelge 9.2. Kalorimetre sabiti değerleri

$C_{c1} = 1026,458 \text{ J/}^\circ\text{C}$	$C_c \text{ ortalama} = 1095,907 \text{ J/}^\circ\text{C}$
$C_{c2} = 1177,930 \text{ J/}^\circ\text{C}$	
$C_{c3} = 1007,487 \text{ J/}^\circ\text{C}$	
$C_{c4} = 1059,788 \text{ J/}^\circ\text{C}$	
$C_{c5} = 1117,922 \text{ J/}^\circ\text{C}$	
$C_{c6} = 1185,862 \text{ J/}^\circ\text{C}$	

9.4. Farklı Yörelere Ait Doğal Zeolitlerin ve İyon Değiştirilmiş Formlarının İslanma Isılarının Tayini

İslanma ısısı deneyleri yapılmadan önce deney sonuçlarını etkileyebileceği düşünülerek numunelerin % nem analizleri yapılmıştır. Numuneler etüvde kurutulduktan sonra mümkün olduğunca nem kapması engellenmiştir.

9.4.1. Numunelerin nem oranlarının belirlenmesi

Numunelerin ıslanma ısıları ölçülmeden önce numunelerin % nem içerikleri, Ohaus Marka MB45b model nem analizöründe yapılmıştır. (Şekil 9.6) Ohaus halojen nem analizörü, herhangi bir malzemenin içindeki nem miktarını yaklaşık olarak tayin etmek için kullanılmaktadır. Cihaz termogravimetrik yöntemle çalışmaktadır. Numunedeki nem oranı, ısıtılarak kurutulan numunenin ağırlık kaybından tanımlanır. Öncelikle nem tayini yapılacak numunenin ilk ağırlığı belirlenir. Daha sonra numune, halojen kurutucu ile hızlı bir şekilde ısıtılır. Kurutma işlemi tamamlandığında numunenin % nem içeriği ekranda görülür. Nem analizörü cihazında, önemli olan ısıtma oranıdır. Nem

analizöründe bulunan halojen kurutucu birimi, bu cihazı diğer termogravimetrik yöntemlerden (etüv, infrared, mikrodalga) farklı kılmaktadır. Halojen kurutucu daha kısa sürede en büyük ısıtma gücüne ulaşmayı sağlamaktadır. Böylece numunenin ısıtılma hızı arttığında, kurutma işlemi daha kısa sürede tamamlanmaktadır [58].



Şekil 9.6. Nem analizörü

Bu cihaz ile bütün numunelerin ıslanma ısıları belirlenmeden önce % nem analizleri yapılmıştır. Nem oranının ıslanma ısını etkilediği bilindiğinden nem oranı yüksek olan numuneler ile çalışılmamıştır.

Her bir numuneden 1 g alınarak 110 °C de yapılan % nem analizi verileri, Çizelge 9.3’de verilmiştir.

Çizelge 9.3. Numunelerin % nem oranları

Nem Oranı	Gördes Zeolit	Sivas Zeolit	Bigadiç Zeolit
Saf	% 1.49	% 1.18	% 1.01
2N Na Modifiye	% 3.47	% 3.67	% 2.00
2N Ca Modifiye	% 3.65	% 3.26	% 3.49

9.4.2. Numunelerin ıslanma ısıları

Zeolit numunelerinin ıslanma ısılarının tayini Şekil 9.7'deki düzenek kullanılarak yapılmıştır. 110 °C de etüvde kurutulan numuneler 10 g'lık paketler haline getirilmiştir ve nem kapmaması için içinde silikajel bulunan bir desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Dewar kabı içine 200 ml distile su konulmuştur. Bütün sistemin sıcaklık dengesine ulaşması için 8 saat beklenmiştir.



Şekil 9.7. Kalorimetre

Numune atılmadan önce ve numune atıldıktan sonraki sıcaklıklar Beckmann termometresi yardımı ile hassas olarak okunmuştur. Zeolit numunesinin su ile teması ile oluşan sıcaklık yükselmesi belirlenerek daha önce bulunan kalorimetre sabiti de kullanılarak Eşitlik 9.6 yardımı ile ıslanma ısısı bulunmuştur.

$$\Delta H_{imm} = \frac{C_c \Delta T}{m} \quad (9.6)$$

Burada m, numunenin kütlesi olup her zaman 10 g alınmıştır, C_c; kalorimetre sabiti ise;

C_c = 1095,907 J/°C olarak belirlenmiştir.

Bu şekilde tayin edilen ΔT (°C) sıcaklık farkları ve hesaplanan ıslanma ısısı (J/g) verileri sırası ile Çizelge 9.4 ve Çizelge 9.5 'de verilmiştir.

Çizelge 9.4. Islanma ısısı tayini için sıcaklık farkı

ΔT (°C)	Gördes Zeolit	Sivas Zeolit	Bigadiç Zeolit
Saf	0,63	0,48	0,34
2N Na Modifiye	0,50	0,53	0,57
2N Ca Modifiye	0,87	0,55	0,41

Çizelge 9.5. Numunelerin ıslanma ısıları

Islanma Isısı (J/g)	Gördes Zeolit	Sivas Zeolit	Bigadiç Zeolit
Saf	69,029	52,593	37,254
2N Na Modifiye	54,785	58,072	62,455
2N Ca Modifiye	95,326	60,811	44,923

9.5. pH Deneyleri

Sulu çözeltilerde H^+ ve OH^- iyonlarının konsantrasyonları genellikle çok küçük sayılar olup uğraşması zor olduğundan, Soren Sorenson 1909'da pH adı verilen daha pratik bir terim önermiştir. Bir çözeltinin pH'ı hidrojen iyonu konsantrasyonunun (mol/L cinsinden) negatif logaritmasıdır:

$$pH = -\log[H^+] \quad (9.7)$$

Eşitlik 9.7 çalışması kolay ve uygun sayıları sağlamak amacıyla ortaya atılmış bir terimdir. Negatif logaritma alınması pH için pozitif değerler bulunmasını sağlar; aksi takdirde $[H^+]$ un küçük değerleri nedeniyle negatif değerler bulunmaktadır. Ayrıca birimlerin logaritması alınmadığından, Eşitlik 9.7'deki $[H^+]$ terimi hidrojen iyonu konsantrasyonu için sadece sayısal olarak ifade eder. Bu nedenle denge sabiti gibi bir çözeltinin pH birimsiz bir büyüklüktür [59].

pH ölçümlerinin yapıldığı düzenek Şekil 9.8' de gösterilmiştir. Ölçümler "Sartorius marka model 50 pH/iyonmetre" kullanılarak yapılmıştır. pH ölçümleri için kullanılan 2N NaCl ve 2N $CaCl_2$ çözeltileri Kesim 9.2'de anlatılan şekilde deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Bütün ölçümler oda sıcaklığında yapılmış olup sıcaklık, pHmetrenin kendi düzenğinde olan sıcaklık ölçer yardımı ile sürekli kontrol edilmiştir. Deney koşullarını etkileyebileceği düşünüldüğünden sıcaklığın değişmemesi sağlanmıştır.

Hazırlanan çözeltilerden 25 ml cam beher içine konularak, çözeltiler magnetik karıştırıcı üzerinde dengeye gelene kadar karıştırılmıştır. Dengeye gelen çözeltiler üzerine 0.20 g zeolit numunesi konularak dakikada bir pH ölçümü alınmıştır. Ölçümler alınırken çözeltinin buharlaşmaması için beherin ağzı parafilm ile kaplanmıştır. İki saat süre ile ölçümler devam etmiştir (Şekil 9.8).



Şekil 9.8. pH ölçümlerinin alındığı düzenek

Zeolit ile sulu ortam arasında oluşan etkileşmelere bağlı olarak meydana gelen pH değişimlerinin deneysel sonuçları Ek 1’de verilmiştir. Bütün durumlarda zeolit eklendikten sonra hızlı bir pH artışı gözlenmiştir. Fakat eklendikten belirli bir süre sonra grafiklerde, artış durmuş ve belirli değerlerde sabitlenmişlerdir. Bazik bölgeye geçen grafiklerde buradan sonra nötr pH bölgesine doğru bir düşüş gözlenmiştir.

Bu sonuçlar klinoptilolitin sulu ortamda H^+ alıcısı ve H^+ sağlayıcısı olarak davranarak ortamı nötralize ettiğini ve zeolitın bazik ve asidik ortamı nötre yaklaştırarak ikili karakter gösterdiğini belirtmektedir. Bu durum literatür ile de uyuşmaktadır [60].

10. DENEY SONUÇLARI VE YORUM

Gördes, Sivas ve Bigadiç gibi farklı yörelerden alınan doğal zeolit (klinoptilolit) ve bu zeolitlerin iyon değiştirilmiş formları üzerinde yapılan çalışmalarda şu sonuçlara varılmıştır.

Doğal zeolitlerin su ile temas ettiğinde gösterdikleri davranış incelendiğinde, doğal zeolitlerin ıslandıkları zaman ısı veren bir reaksiyon oluşturdukları gözlenmiştir. Bu sıcaklık yükselmesi ölçülerek doğal zeolitlerin ıslanma ısıları bulunmuştur.

Farklı yörelerden alınan doğal zeolitlerin saf hallerinin ıslanma ısıları karşılaştırıldığında en büyük değeri 69,029 J/g ile Gördes yöresinden alınan numune vermiştir. Bu değeri sırası ile Sivas ve Bigadiç yörelerinden alınan numuneler takip etmiştir. Bu durum numunelerin DTA-TGA analizleri ile de doğrulanmaktadır. Gördes yöresinden alınan zeolit numunesi %13,67 ile en çok su kaybına sahiptir. Numuneler arasında en az su kaybı ise %11,20 ile Bigadiç yöresine ait numunede gözlenmiştir. Bu numunenin su kaybı değerinin az olması, numune su içine daldırıldığı zaman daha az su ile reaksiyona girdiğini ve ıslanma ısısının bu sebeple daha az olduğunu gösterir.

Gördes yöresine ait numunelerin DTA eğrisinde görülen endotermik pikin sivri olması bu numunenin iyi bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

XRD analizlerinden de görüleceği gibi numunelerde klinoptilolit ile birlikte kuvars, sodyum alüminyum hidrat vb. minerallerde bulunmaktadır. Bu numunelerin ıslanma ısıları değerine katkıda bulunduğu düşünülebilir.

Bigadiç ve Sivas yöresine ait numunelerin DTA eğrilerinde görülen yayvan endotermik pikler bu numunelerin kristal örgülerinin iyi olmadığı anlaşılmaktadır. Bu da ıslanma ısısını istenmeyen yönde etkilemektedir.

Aynı sıralama numunelerin Ca^{++} formları için de gözlenmiştir. 2 N Ca^{++} modifiye Gördes zeolit 95,326 J/g ıslanma ısıları ile en büyük değeri almıştır. Numunelerin Na^{+} formlarında ise sıralama büyükten küçüğe Bigadiç, Sivas ve Gördes zeolitleri şeklini almıştır.

Bu verilere dayanarak Gördes yöresinden alınan Ca^{++} modifiye doğal zeolitinin ıslanma ısısının çeşitli uygulama alanlarında kullanmak için daha uygun

olduğu anlaşılmaktadır. Eğer numuneler modifiye edilmeden kullanılacaksa yine Gördes yöresinden alınan zeolitin uygun olduğu görülmektedir. Bu da Gördes zeolitinin (Ca^{++}, K^+) bakımından zengin olmasından kaynaklanmaktadır [61].

Numunelerin ıslanma ısıları belirlenmeden önceki nem analizlerinde her bir form için % nem oranlarının, sonuçları etkilemeyecek şekilde birbirine yakın olduğu görülmüş bir tek 2N Na^+ modifiye Bigadiç zeolit için % nem oranının diğer yörelere göre daha düşük olduğu, bunun da bu formun ıslanma ısı değeri büyük çıkmasını etkilediği düşünülmektedir.

Çalışmalarda aynı zamanda zeolitin çeşitli sulu ortamlardaki davranışını incelemek için yapılan pH ölçümlerinden alınan sonuçlar kıyaslandığında, zeolitin asidik ortamlardaki dengeleyici etkisi açıkça görülmektedir. 1 N $NaCl$, 2 N $NaCl$, 1 N $CaCl_2$, 2 N $CaCl_2$ çözeltileri ve deiyonize su içinde doğal zeolitin davranışına bakıldığında pH değerini bütün durumlarda yükselttiği gözlenmiştir. Bu durumda zeolitin H^+ alıcısı olarak davrandığı görülmektedir. pH değerinin bazik ortama geçtiği durumlarda ise çözeltinin pH değerlerinin dengeye ulaşip daha sonra yavaş yavaş tekrar nötr bölgeye doğru azalmaktadır. Asidik bölgede denge konumuna ulaşma bazik bölgeye göre daha hızlı olmaktadır. Bu durumda ise zeolitin H^+ vericisi olarak davrandığı anlaşılmaktadır. Bu deneyler sonuç olarak zeolitin tuzlu su içinde H^+ alıcısı ve vericisi olmak üzere ikili karakter sergilediğini ve böylelikle çözeltinin pH'nın her zaman nötral duruma dengelediği söylenebilir. Bu durum literatürde klinoptilolit ile yapılan çalışmalar ile de uyusmaktadır [60, 62, 63, 64].

Çözeltiler içine zeolit atıldığı zaman çözeltinin pH'nın hızlı bir artış göstererek daha sonra pH değerlerinin dengelendiği grafiklerden anlaşılmaktadır. Yapılan bütün deneylerde Gördes yöresinden alınan zeolit numunesinde en yüksek artış olmuştur ve Sivas yöresinden alınan numune artışta ikinci sırada yer almıştır. Bigadiç yöresinden alınan numunenin ise pH değeri üzerinde etkiyi çok yavaş gösterdiği ve gösterilen etkinin diğer numuneler ile kıyaslandığında az olduğu söylenebilir.

Literatürde zeolitin pH değerine etkisi üzerine olan az sayıdaki çalışmada, bu etkinin içme sularının ve atık suların pH dengesini sağlamada [62], insanlarda ve hayvanlarda midenin asidik ortamını düzenleyerek ilaçların etkinliğini

arttırmada [60] kullanılabilceği gösterilmiştir. Fakat pH etkisinin bitkiler, hayvanlar, insanlar ve tabiat için ne kadar önemli olduğu düşünülürse daha birçok uygulama alanı bulunabilir. Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları başkanlığında yrtlen çalışmada bu şekilde karayollarında buz/kar çözücü olarak kullanılan tuzun araçlara, karayollarına ve çevreye verdiği zarar azaltılmak istenmektedir. Bu proje doğal zeolitlerin ıslanma ısılarının kullanımı açısından çok önemli bir çalışma olacaktır. Özellikle Gördes yöresinden alınan doğal zeolitin bu kullanım alanları için uygun olduğu anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. ve SING, K., *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, UK (1999).
- [2] MITSCHERLICH, E.A., Dissertation, Kiel, H. Janert, J. Agric. Sci., **24**, 136 (1899)
- [3] JANERT, H., *The application of wetting measurements to soil research problems*, J. Agric. Sci., **24**, 136-150 (1934)
- [4] ANDERSON, D.M., *Heat of Immersion*, Methods of Soil Analysis Part –1 Physical and Mineralogical Methods Second Edition (Ed: Klute, A.), Wisconsin, Amer. Soc. Agronomy Inc., 969-984, USA (1986).
- [5] SILVESTRE-ALBERO, J., GOMEZ DE SALAZAR, C., SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. ve RODRIGUEZ-REINOSO, F., *Characterization of microporous solids by immersion calorimetry*, Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects, 151-165 (2001).
- [6] BRIANT, J. ve CUIEC, L., *Comptes-Rendus du 4e'me Colloque ARTER*, Rueil-Malmaison, Technip, Paris, Fransa (1971)
- [7] WHALEN, J.W. ve LAI, K.Y., *Colloid Interface Science*, **59**, **3**, 483 (1977)
- [8] BISH, D.L. ve CAREY, J.W., *Thermal Behavior of Natural Zeolites*, Natural Zeolites'93 (Ed: Ming D.W. ve Mumpton, F.A.), Brockport, New York, 259-269 (1995)
- [9] CAREY, J.W. ve BISH, D.L., *Equilibrium in the clinoptilolite-H₂O system*, American Mineralogists, **81**, 952-962 (1996)
- [10] BARRER, R.M. ve CRAM, P.J., *Heats of immersion of outgassed and ion exchanged zeolites*, EM Flanigen, B Sand (eds'), Molecular sieve zeolites-II, American Chemical Society, Washington, 105-131 (1971)
- [11] YANG, S., NAVIOTSKY, A. ve WILKIN, R., *Thermodynamics of ion-exchanged and natural clinoptilolite*, American Mineralogists, **86**, 438-447 (2001)
- [12] CAREY, J.W. ve BISH, D.L., *Calorimetric measurement of the enthalpy of hydration of clinoptilolite*, Clays and Clay Minerals, **45**, **6**, 826-833 (1997).

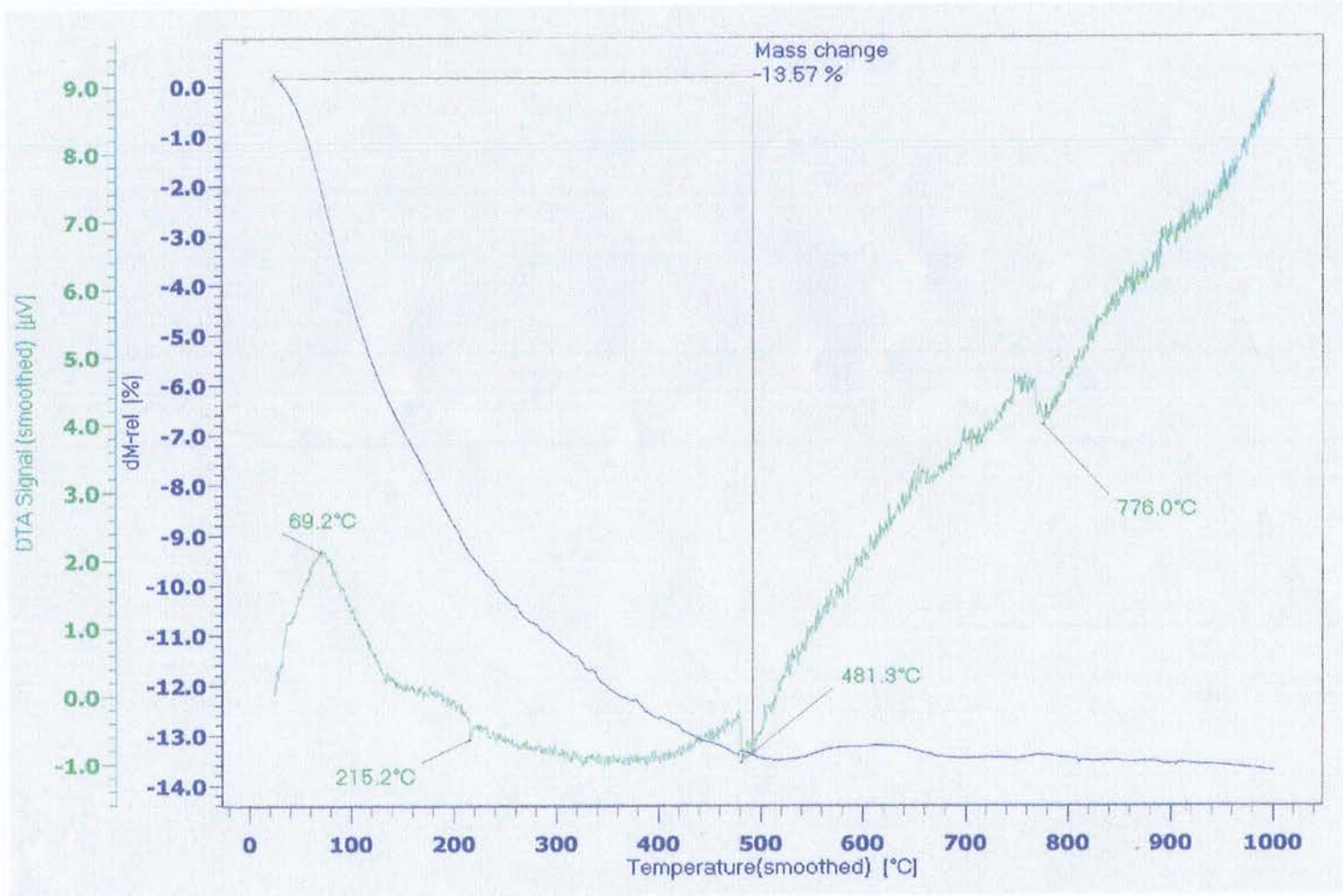
- [13] BERKAN, A.R. ve BAYKUT, S., *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye (1980)
- [14] HILL, M., *Encyclopedia of Science & Technology*, Philippines Copyright, USA (1982)
- [15] SUNNER, S., *Basic Principles of Combustion Calorimetry*, Experimental Chemical Thermodynamics Vol:1 Combustion Calorimetry (Ed: Sunner, S. ve Masson, M.), Pergamon Press, Sweden, 13-17 (1979)
- [16] http://ostwald.naruto-u.ac.jp/~takeda/class/gr_labwork1/fpdpress/fpdpress_e.pdf
- [17] http://humboldt.edu/~scimus/Inst_index.html
- [18] GONZALEZ-GARCIA, S. ve DIOS CANCELA, G., *Studia Chemica I*, Salamanca University, Salamanca, 37 (1965)
- [19] VANDERDEELEN, J., ROUQUEROL, J. ve BAERT, L., *Thermochimie*, Colloques Internationaux du CNRS, 201, Editions du CNRS, Paris (1972)
- [20] NOWELL, D. ve POWELL, M.W., *Journal of Thermal Analysis*, **37**, 2109 (1999)
- [21] MAGNAN, R., American Ceramic Society, Bull, 49, **3**, 314 (1970)
- [22] JEHLAR, P., ROMANOV, A. ve BIROS, P., *Thermochim Acta*, **28**, 188 (1979)
- [23] EVERETT, D.H. ve FINDENEGG, G.H., *Journal of Chemical Thermodynamics*, **1**, 573 (1969)
- [24] HARKINS, W.D. ve DAHISTROM, R., Ind. Eng. Chem., **22**, 897, (1930)
- [25] CHESSICK, J.J., YOUNG, G.J. ve ZETTLEMAYER, A.C., Trans. Faraday Society, **50**, 587 (1954)
- [26] MUNSUZ, N., *Toprakların Islanma Isıları Üzerinde Bir Araştırma*, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, Türkiye (1970)
- [27] HARMAN, C.G. ve FRAULINI, F., *Properties of kaolinite as a function of its particle size*, Journal of The American Ceramic Society, **23**, **9**, 252-259 (1940).
- [28] COUGHAN, B. ve CARROLL, L., *Water in ion-exchanged L,A, X and Y zeolite; A heat of immersion and thermogravimetric study*, **72**, 2016-2030 (1976)

- [29] PARTYKA, S., ROUQUEROL, F. ve ROUQUEROL, J., *Calorimetric determination of surface areas: possibilities of a modified harkins and jura procedure*, Journal of Colloid and Interface Science, 68, 1, 21-31 (1979).
- [30] TAKASAKA, A., ENDOH, M. ve MATSUDA, Y. , *Measurement of heat of immersion of zeolites against water by use of quartz temperature sensor*, Journal of the Society of Materials Science, 29, 324, 868-872 (1980).
- [31] YOSHIDA, A., NAKAMOTO, H., OKANISHI, K., TSURU, T. ve TAKAHASHI, H., *Preparation and properties of dealuminated Y type zeolite*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 55, 2, 581-586 (1982).
- [32] TICKNOR, V. K. ve SALUJA, P.S., *Determination of surface areas of mineral powders by adsorption calorimetry*, Clays and Clay Minerals, 38, 4, 437-441 (1990).
- [33] GAL, I., RADAK, V. ve HERCIGONJA, R., *Heats of immerison of NaX and NaY zeolites and adsorbent-adsorbate interactions*, Proceeding of the Fifth International Zeolites (Ed: REES, L.V.), 507-516 (1991).
- [34] KAWAI, T. ve TSUTSUMI, K., *Evaluation of hydrophilic-hydrophobic character of zeolites by measurement of their immersional heats in water*, Colloid and Polymer Science, 270, 7, 711-715 (1992).
- [35] PETROVA, N., MIZOTA, T. ve FUJIWARA, K., *Hydration heats of zeolites for evaluation of heat exchangers*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 64, 157-166 (2001).
- [36] ÇELİK, E., *Bazı modifiye zeolitlerin ıslanma ısılarının belirlenmesi*, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2001).
- [37] DENOYEL, R., BEURROISES, I. ve VINCENT, D., *Microcalorimetric methods for studying vapour adsorption and wetting of powders*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 70, 483-492 (2002).
- [38] BEKKUM, H., FLANIGEN, E. ve JANSEN, J., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58, Oxford (1991)
- [39] YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).
- [40] BRECK, D., W., *Zeolite Molecular Sieves*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1984)

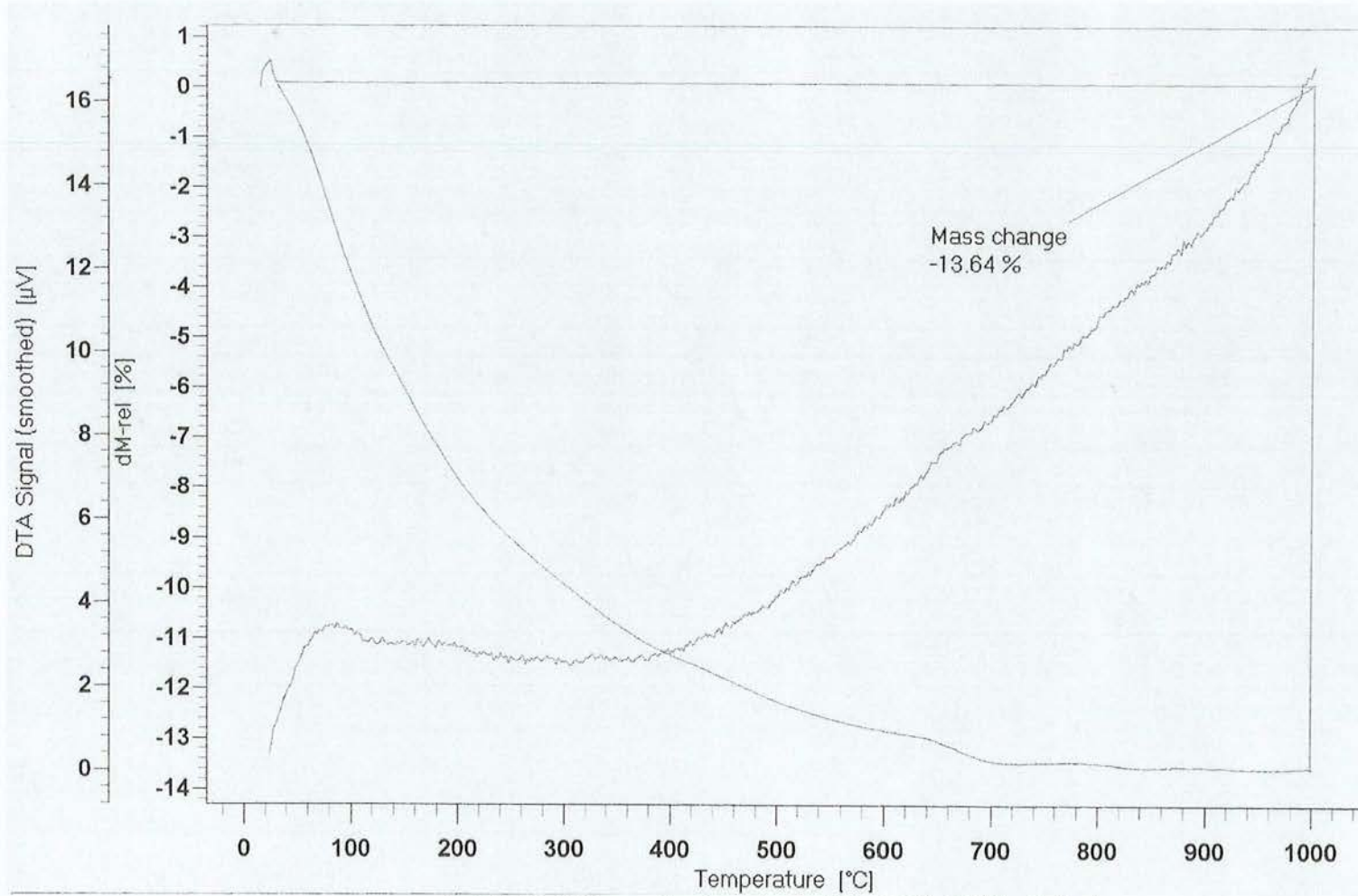
- [41] BISH, D., L., ve MING, D., W., Natural Zeolites: Occurance, Properties and Applications, Vol 45, Mineralogical Society of America, Washington (2001)
- [42] Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T., Ayok, T., Proje No. 5015202, 2001, "Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları" GebzeTUBİTAK
- [43] www.zeolyst.com
- [44] http://481nts01.phys.metro-u.ac.jp
- [45] www.mta.gov.tr
- [46] Çulfaz, A., Yücel, H., Ural A.T., Abusefa, A., "Türkiye'nin Doğal Zeolit Kaynaklarının Değerlendirilmesi", Proje No. KTÇAG-DPT 3, Ankara, 1995
- [47] www.ngk.co.jp/infor/develop/topics
- [48] ORHUN, Ö., *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).
- [49] DOĞAN, H., *Zeolitin nanoteknolojideki yeri*, Konferans notları, 2004
- [50] GALARNEAU, A., DI RENZO, F. ve FAJULA, F., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Proceedings of the 13th International zeolite conference, Montpellier, France, 135, (2001)
- [51] BRAUN, R. D., *Introduction to Instrumental Analysis*, Mc. Graw Hill Pub, New York, (1987)
- [52] YILDIZ, A. ve GENÇ, Ö., *Enstrümental Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 439-451 (1993)
- [53] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. ve NIEMAN, J.A., *Principles of Instrumental Analysis* 5. Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, 799-809, 278-280 (1998)
- [54] ÜNALDI, T., Bigadiç yöresi doğal zeolitin iyon değiştirilmiş formlarının CO₂ adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1995).
- [55] MACKENZIE, R. C., *The Differential Thermal Investigations of Clays*, Mineral Soc. (Clay Mineral Group), London, (1957)
- [56] CULLITY, B. D., X- Işınlının Difraksiyonu, Çev. Prof. Dr. Ali Sümer, İstanbul, 83-102 (1966).
- [57] TAYLOR, J. R. ve ZAFERITOS, C., *Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik*, Çev. B. Karaoğlu, İTÜ Yayınları, İstanbul, 77-80 (1996)

- [58] SAKIZCI, M., *Doğal ve modifiye zeolitlerde su buharı adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2004).
- [59] SOYDAN, B. ve AROĞUZ, Z., *Fen ve Mühendislik Bölümleri için Kimya*, Beta Basım A.Ş., İstanbul (2000)
- [60] RIVERA, A., RODRIGUEZ-FUENTES, G. ve ALTSHULER, E., *Time evolution of a natural clinoptilolite in aqueous medium: conductivity and pH experiments*, Microporous and Mesoporous Materials, 40, 173-179 (2000).
- [61] ESENLİ, F., *Gördes çevresindeki zeolitli tüflerde höyllandit-klinoptilolit miktarlarının X-ışınları difraksiyonu ile kantitatif tayini*, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Maslak, İstanbul, 42-49 (1993).
- [62] CHARISTOS, D., GODELITSAS, C., SOFONIOU, M., FILIPPIDIS, A. ve TRIANTAFYLLIDIS, C., *Interaction of natrolite and thomsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25°C in presence of KCl*, Applied Geochemistry, 12, 693-703 (1997).
- [63] RAGNARSDOTTIR, K., V., *Dissolution kinetics of heulandite at pH 2-12 and 25°C*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 2439-2449 (1993).
- [64] FILIPPIDIS, A., GODELITSAS, A., CHARISTOS, D., MISEALIDES, P. ve KASSOLI-FOURNARAKI, A., *The chemical behaviour of natural zeolites in aqueous environments: Interactions between low-silica zeolites and 1 M NaCl solutions of different initial pH-values*

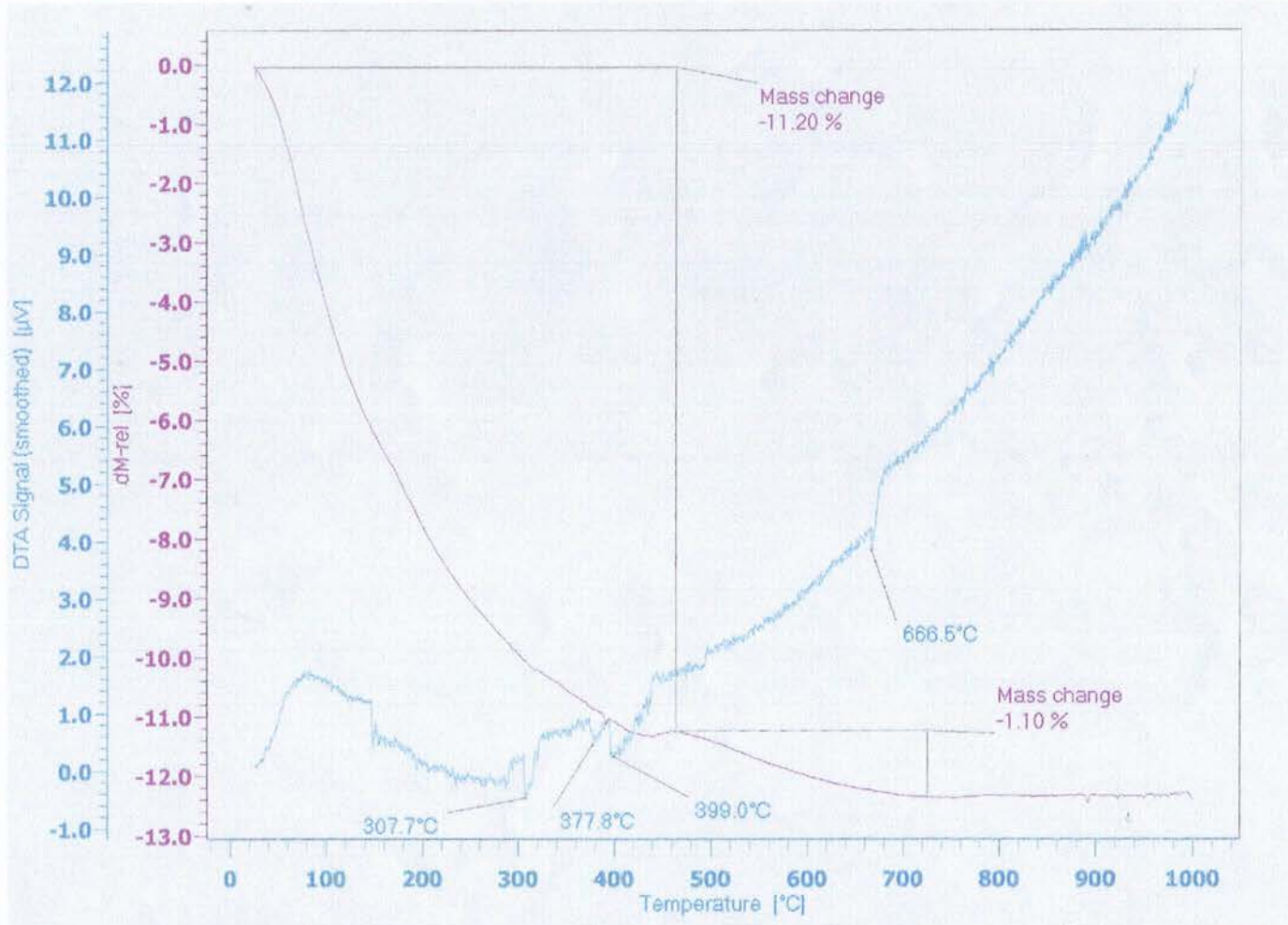
EK.1
DOĞAL ZEOLİTLERİN
DTA-TGA
EĞRİLERİ



Şekil E1.1 Gördes yöresine ait zeolitin DTA-TGA eğrileri

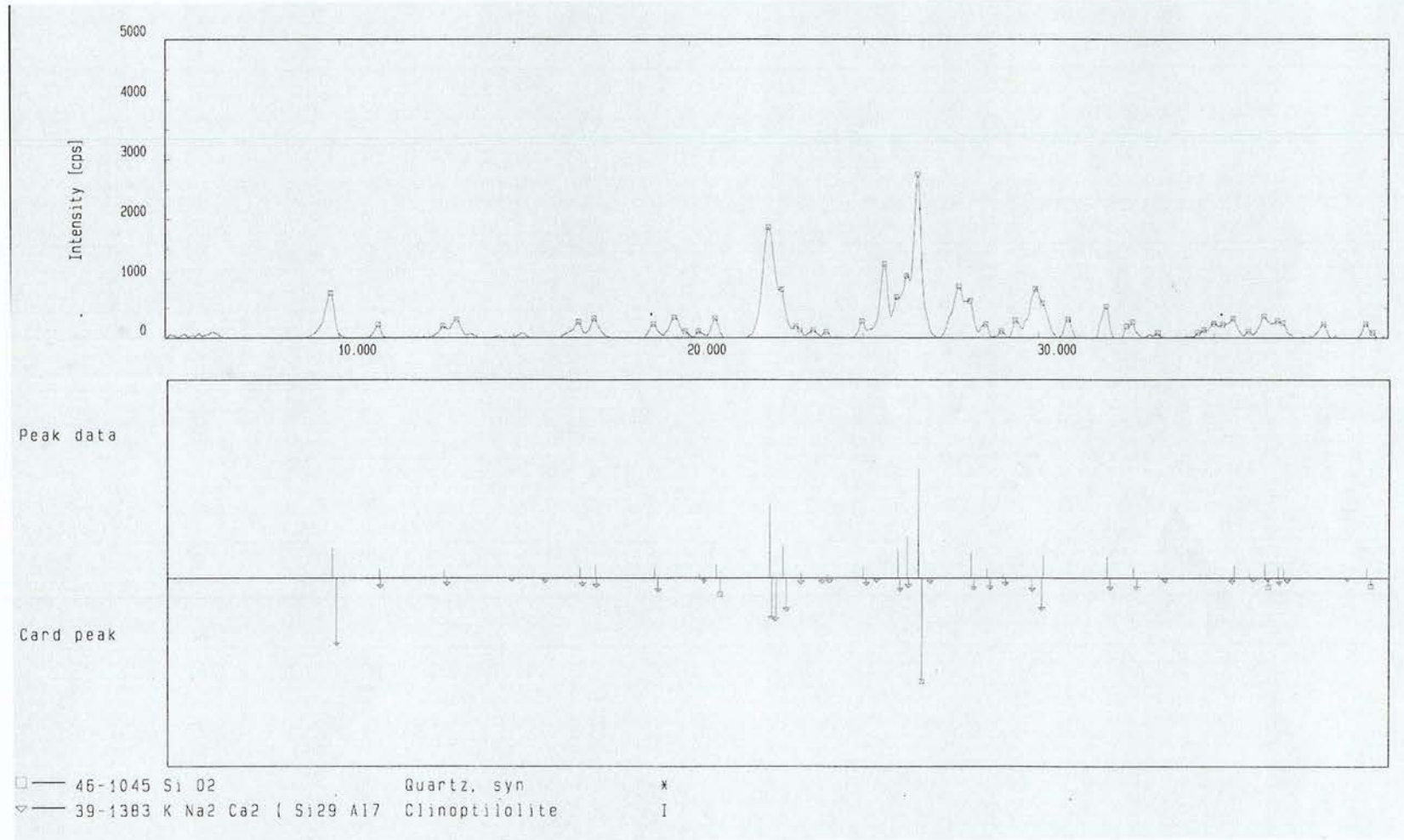


Şekil E1.2 Sivaz yöresine ait zeolitin DTA-TGA eğrileri

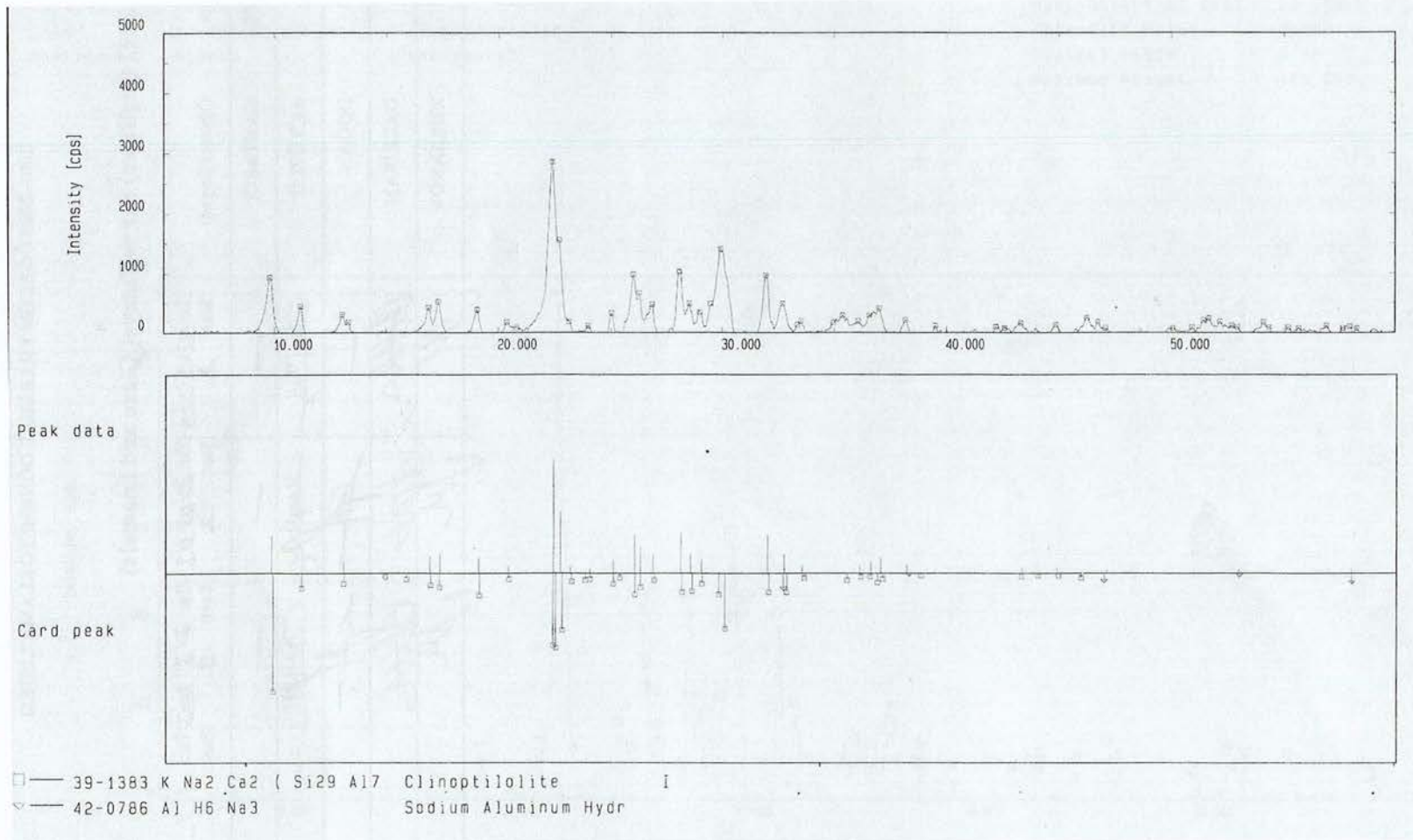


Şekil E1.3 Bigadiç yöresine ait zeolitin DTA-TGA eğrileri

EK.2
DOĞAL ZEOLİTLERİN
XRD
GRAFİKLERİ

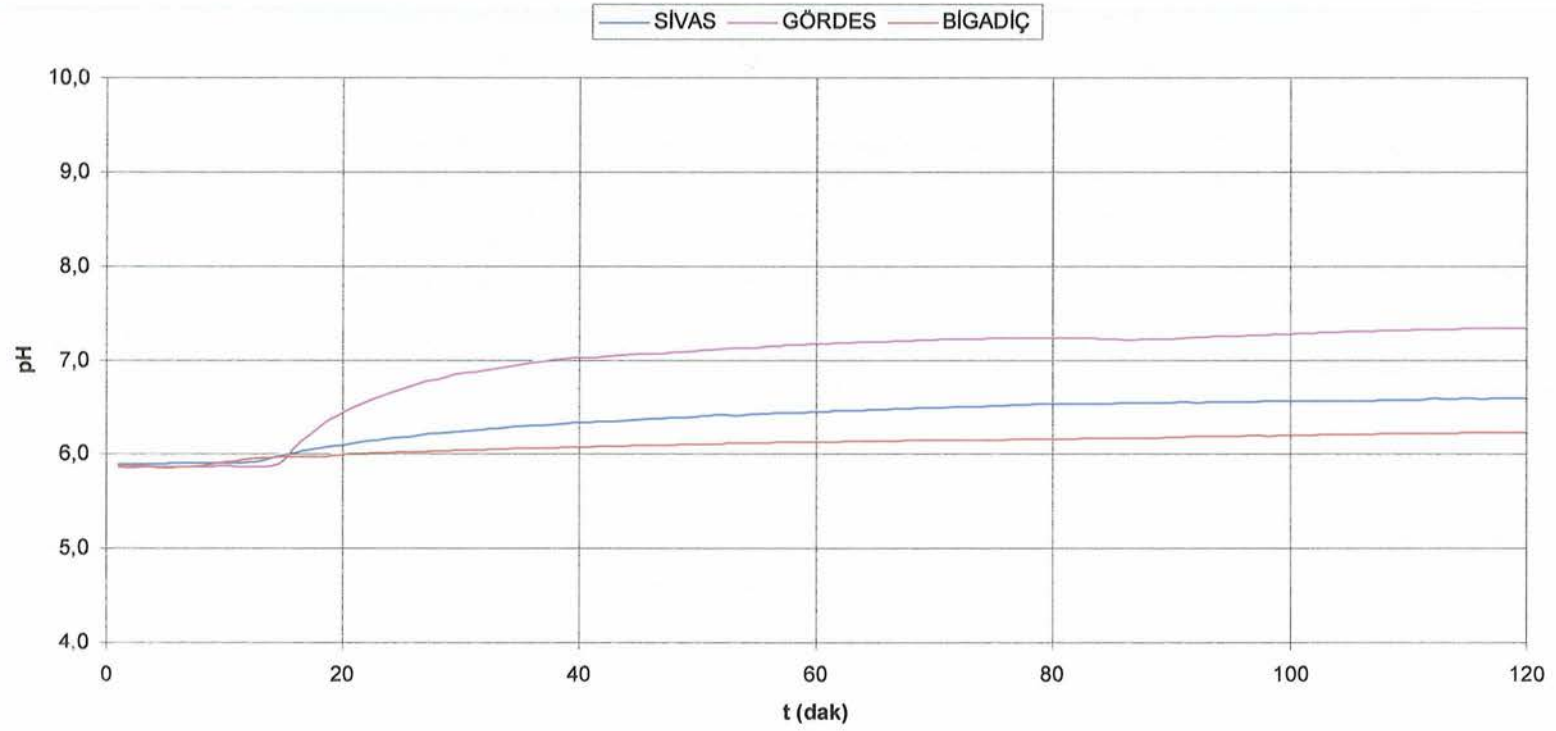


Şekil E2.1 Sivas yöresine ait zeolitin XRD grafiği

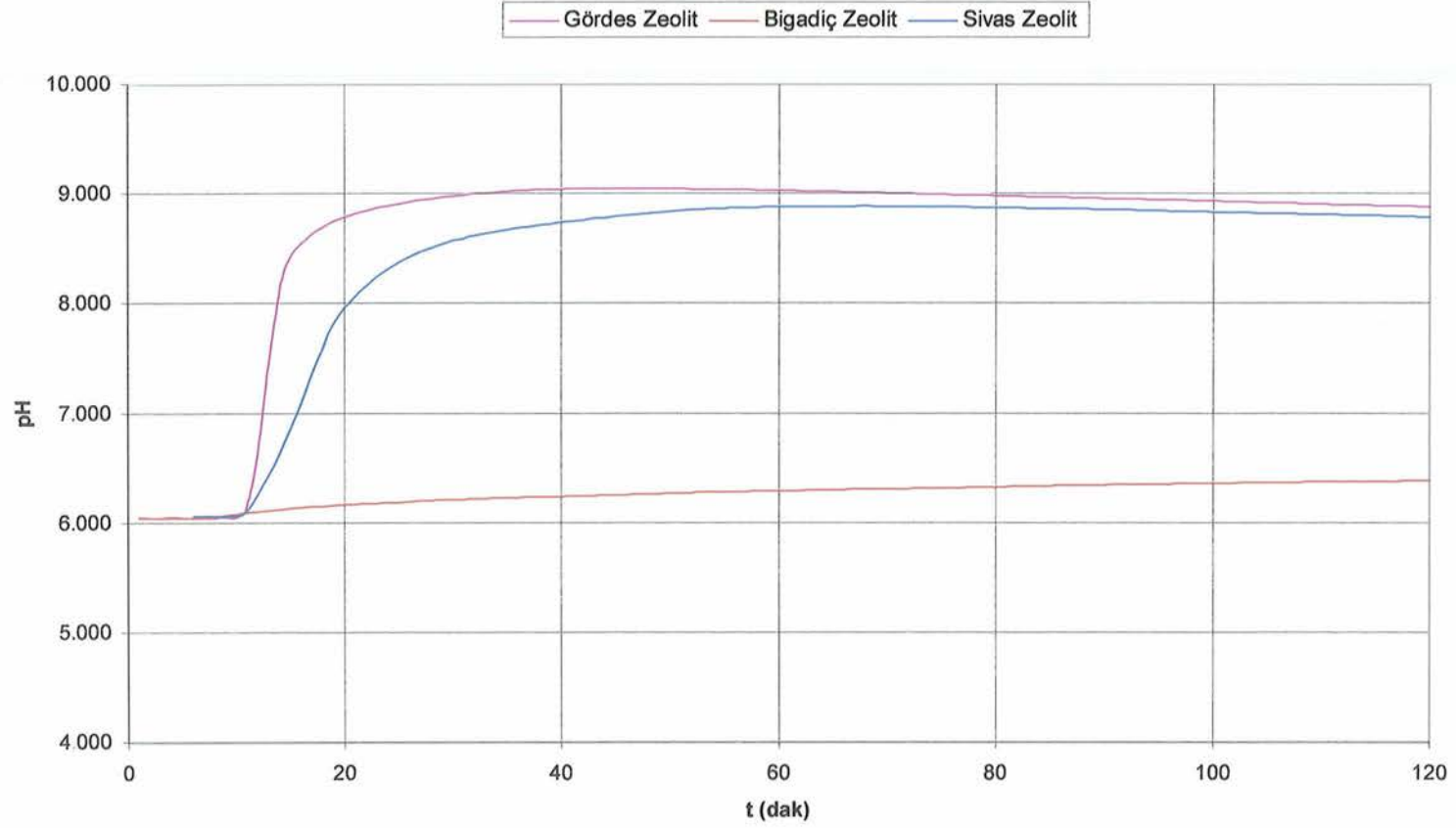


Şekil E2.2 Gördes yöresine ait zeolitin XRD grafiği

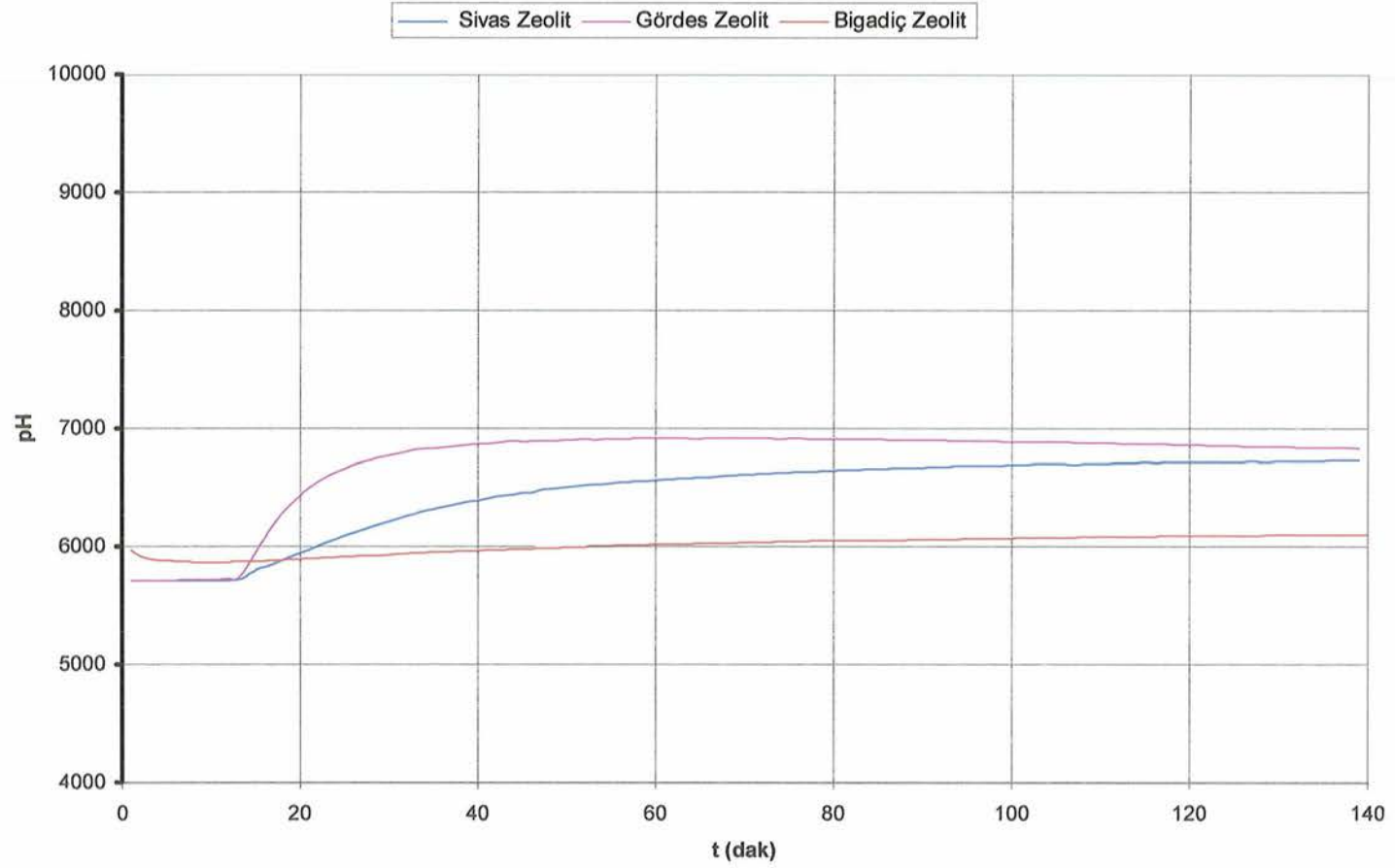
EK.3
İÇİNE ZEOLİT ATILAN
TUZ ÇÖZELTİLERİNİN
pH GRAFİKLERİ



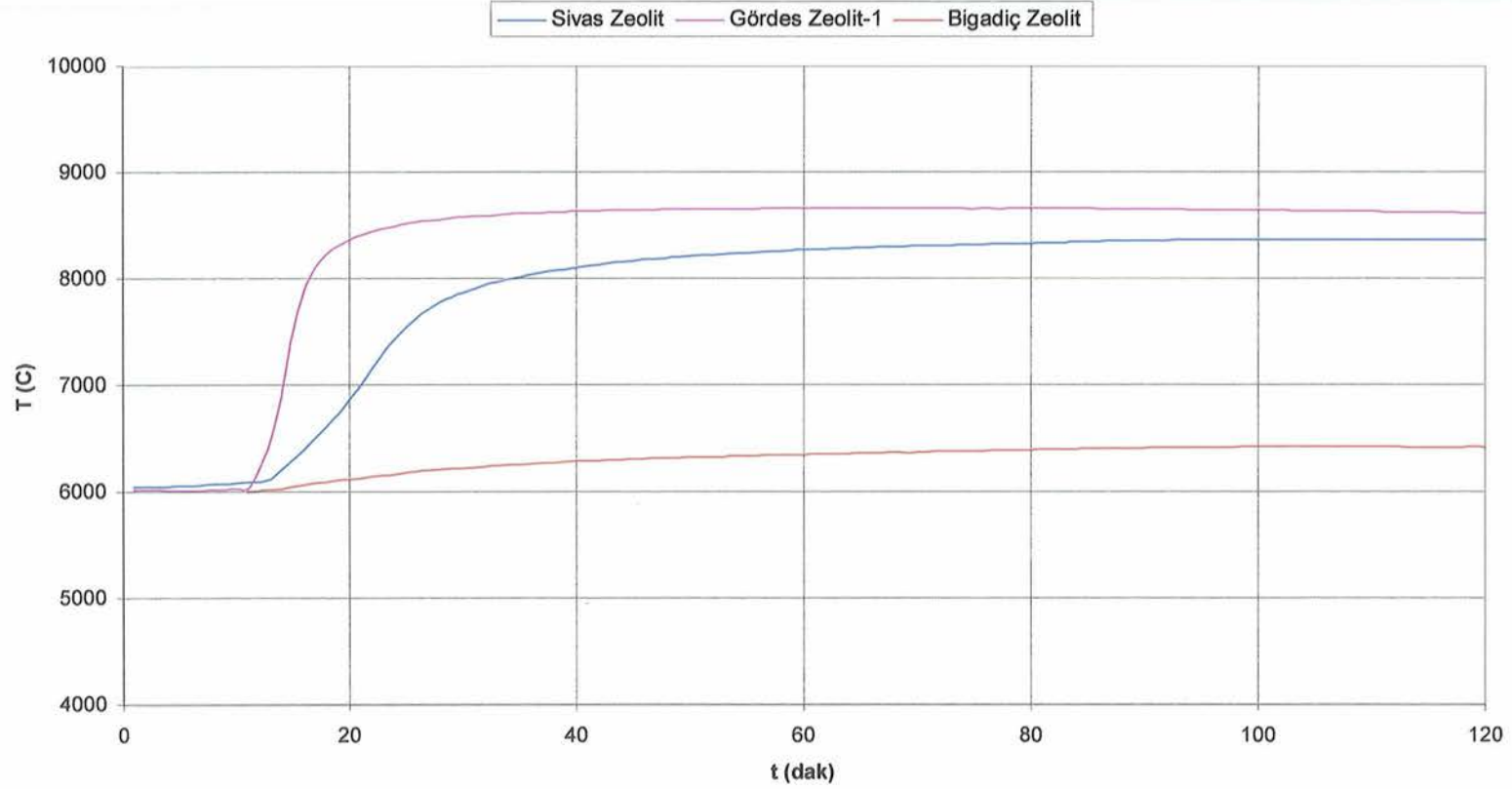
Şekil E3.1. 50 ml deiyonize su içine atılan zeolit türlerinin etkisine bağlı oluşan pH değişimleri



Şekil E3.2 1 N NaCl Çözeltisi içine atılan zeolit türlerinin etkisine bağlı oluşan pH değişimi



Şekil E3. 3. 1 N CaCl₂ Çözeltisi içine atılan zeolit türlerinin etkisine bağlı oluşan pH değişimleri



Şekil E3.4. 2 N NaCl çözeltisi içine ztılan zeolit türlerinin etkisine bağlı oluşan pH değişimleri