

101252 . 6

**KARBONMONOKSİTİN
DOĞAL ZEOLİTLERDE
ADSORPSİYONU**

ZAFER DİKMEN
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı
HAZİRAN 1998

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

Zafer Dikmen'in Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı "Karbonmonoksitin Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu" başlıklı tez **20.07.1998**..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Önder ORHUN

Üye : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tevfik ÜNALDI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **27.08.1998** tarih ve **13/3**.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim süresince yapıcı yaklaşımı ile her aşamada destek olan, tez çalışmamda öncelikle bilgi ve tecrübelerini esirgemediği ve deneysel çalışmalarımı yürütebilmem için tüm imkanları zorlayarak sağladığı laboratuvar ortamı için değerli hocam Sayın Prof. Dr. Önder Orhun'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın bir kısmını oluşturan "Doğal Zeolitlerle Baca Gazı Filtresi Geliştirilmesi" başlıklı projeyi destekleyen Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu Saymanlığı'na ve deneysel çalışmalarımda kullandığım zeolit numunelerini sağlayan proje yürütücüleri Prof. Dr. Önder Orhun ile Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları'na teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Zeolit numunelerinin DTA çekimlerini yapan Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Öğretim Üyesi Yrd.Doç.Dr. Münevver Çakı'ya, ETİBANK Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nde XRD çekimlerini yapan Teknisyen Dursun Ali Uz ve Ömer Uçkaç'a, çalışmalarımın her aşamasında gösterdiği maddi ve manevi yardımlarından dolayı sevgili eşim Sedef Dikmen'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

KARBONMONOKSİTİN DOĞAL ZEOLİTLERDE ADSORPSİYONU

ZAFER DİKMEN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder Orhun

1998, Sayfa 63

Isınma, ulaşım ve endüstri tesisleri tarafından çevreye atılan kirleticiler, toz, kükürtdioksit, azotoksitler, karbonmonoksit, hidrokarbonlar vb... gibidir. Genellikle yakma sistemlerinin baca ve egsozlarından çevreye atılan bu kirleticiler, insan sağlığını, tarımsal üretimi, ormanları ve yapıları olumsuz yönde etkilemektedir. Sera gazlarının etkin derişiminin iki kat artmasıyla global ısınmanın 1,5-4,5⁰C artacağı tahmin edilmektedir. Bu artışın dünya ikliminde olumsuz değişmelere ve felaketlere neden olacağı düşünölmektedir. Sera gazları içinde en fazla yer alanlardan biri karbonmonoksittir. Bu nedenle karbonmonoksitin doğaı zeolit olan klinoptilolitte adsorpsiyonu bu çalışmanın amacını oluşturmuştur.

Bu çalışmada Gördes-Manisa yöresinden alınan doğaı zeolitın İyon Değişim Kolonu yöntemi ile 0,1N; 0,5N ve 1N'lik iyonik formları hazırlanmıştır. Bu formların yoğunlukları, özgül yüzey alanları ve gözenek çapları N₂ adsorpsiyonu ile bulunmuştur. Her bir formun X ışını kırınım diyagramları ve DTA eğrileri elde edilmiştir.

Son olarak bütün iyonik formların CO adsorpsiyon ve desorpsiyonuna bakılmıştır. Sonuçta, Manisa-Gördes yöresi doğaı klinoptilolitinin Na⁺ formunun CO adsorpsiyonunda en iyi sonucu verdiği görölmüştür.

Anahtar Kelimeler: Doğaı Zeolit, Modifiye Zeolit, Karbonmonoksit, İyon Değişimi, Adsorpsiyon

ABSTRACT
Master of Science Thesis

ADSORPTION OF CARBONMONOXIDE
ON
NATURAL ZEOLITES

ZAFER DİKMEN

Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Science
Physics Program

Supervisor: Prof. Dr. Önder Orhun
1998, Page 63

The main pollutants created by transportation, heating and industry are sulphur dioxide, nitrogenoxides, carbonmonoxide,...etc. These pollutants emitted, in general, through funnel and exhaust system to the environment have a damaging effect on human health, farm production, forest and the buildings. It is estimated that a two fold increase in the effective concentration of green house-gases would cause a 1,5 to 4,5 °C temperature increasement of global warming. This, in turn, would result in natural disasters and many other negative developments. One of the most dominant gas in green house-gas is CO. That is why we studied the adsorption of CO in clinoptilolite, which is a natural zeolite.

In our study, we prepared 0,1N;0,5N and 1N ionic forms of natural zeolite obtained from Gördes-Manisa by the column process. We found their density, specific surface area and pore diameter by using N₂ adsorption methods. We also got the X-Ray diffraction on DTA's of the samples.

We then did experiments of carbonmonoxide adsorption and desorption on them. As a result, we found out that Na⁺ forms of clinoptilolite obtained from Gördes-Manisa exhibit best result in adsorption of CO.

Keywords: Natural Zeolite, Modified Zeolite, Carbonmonoxide, Ion Exchange, Adsorption

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KLİNOPTİLOLİT.....	3
2.1. Tarihçe.....	3
2.2. Uygulamalar ve Kullanım Alanları.....	3
2.3. Temel Zeolit Yapı Birimleri.....	5
3. BUHAR VE GAZLARIN KATI YÜZEYİNDE ADSORPSİYONU.....	13
3.1. Adsorplanan Madde.....	14
3.1.1. Karbonmonoksit.....	17
3.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	18
3.3. Adsorpsiyon Denklemleri.....	20
3.3.1. Langmuir Adsorpsiyon Denklemi.....	20
3.3.2. BET Adsorpsiyon Denklemi.....	22
3.3.3. Freundlich Denklemi.....	23
3.3.4. Diğer Adsorpsiyon Denklemleri.....	24

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
4. İYON DEĞİŞİMİ.....	27
4.1. Tarihçe.....	27
4.2. İlkeler.....	27
4.3. İyon Değişim İşlemleri.....	29
4.3.1. Batch İşlemi.....	29
4.3.2. Kolon İşlemi.....	30
5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	33
5.1. Diferansiyel Termal Analiz.....	34
6. X IŞINLARININ KIRINIMI.....	37
6.1. X Işınlarının Keşfi.....	37
6.2. X Işınlarının Elde Edilmesi.....	37
6.3. X Işınlarının Özellikleri.....	38
6.4. X Işınlarının Kırınımı.....	38
6.5. X Işını Kırınım Metodları.....	42
6.5.1. Laue Metodu.....	42
6.5.2. Döner Kristal Metodu.....	43
6.5.3. Toz Kristal Metodu.....	44
6.6. X Işınları Absorpsiyon Spektrometreleri.....	44
6.6.1. Dalgaboyu Ayırmalı Sistemler.....	45
6.6.2. Enerji Ayırmalı Sistemler.....	46

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
6.6.2.1. Sintilasyon Dedektörleri.....	47
7. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	49
7.1. Doğal Zeolitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması....	49
7.2. İyon Değiştirilmiş Formların Yoğunluk Tayini.....	51
7.3. X Işını Kırınım Diyagramları ve Birim Hücre Parametrelerinin Hesap- ması.....	51
7.4. DTA Eğrilerinin Elde Edilmesi ve Yorumlanması.....	53
7.4.1. 1N Na ⁺ Formunun DTA Yorumlaması.....	53
7.4.2. 1N K ⁺ Formunun DTA Yorumlaması.....	54
7.4.3. 1N Ca ²⁺ Formunun DTA Yorumlaması.....	54
7.4.4. 1N Li ⁺ Formunun DTA Yorumlaması.....	55
7.4.5. 1N Ca ²⁺ Formunun DTA Yorumlaması.....	56
7.4.6. 0,5N Ca ²⁺ Formunun DTA Yorumlaması.....	56
7.4.7. 0,1N Ca ²⁺ Formunun DTA Yorumlaması.....	57
7.4.8. DTA Eğrilerinin Karşılaştırılması.....	57
7.5. Yüzey Alanlarının Bulunması ve Langmuir İzoterm Eğrilerinin Çizilmesi	58
8. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	59
9. KAYNAKLAR.....	61
EKLER	

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	5
Şekil 2.2. Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri a) Tek dörtlü halka (S4R) b)Tek altılı halka (S6R) c) Tek sekizli halka (S8R) d) Çift dörtlü halka (D4R) e) Çift altılı halka (D6R) f) Kompleks 4-1 g) Kompleks 5-1 h) Kompleks 4-4-1.....	6
Şekil 2.3. Küre ve bağlantı çubukları modeli.....	7
Şekil 2.4. Dörtyüzlülerde a) S4R ve b) S6R iyb düzenlenmeleri.....	7
Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi.....	14
Şekil 3.2. Adsorpsiyon izotermi.....	18
Şekil 4.1. Paketlenmiş iyon değişim kolonu.....	30
Şekil 4.2. İyon değiştirici kolonun verimi.....	31
Şekil 4.3. Çözeltideki karışt iyonun sızıp geçme (breakthrough) eğrisi.....	32
Şekil 5.1. Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi.....	34
Şekil 5.2. Diferansiyel termal analiz sistemi.....	38
Şekil 6.1. Coolidge tüpü.....	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.2. Sodyum klorür kristalinde atomların dizilişleri.....	39
Şekil 6.3. Sodyum klorür kristalinden elde edilebilen üç ayrı ağ aralığı.....	40
Şekil 6.4. Bir X ışını demetinin kristal ağ düzleminde yansımaları.....	40
Şekil 6.5. Paralel bir X ışını demetinin ardışık iki kristal ağ düzleminde yansımaları.....	41
Şekil 6.6. Laue kırınım desenlerinin gözlenmesi.....	43
Şekil 6.7. Döner kristalli X ışınları spektrometresi.....	43
Şekil 6.8. Toz kristalli X ışınları spektrometresi. (a) düzeneğin yapısı (b) fotoğraf filmi üzerinde gözlenen girişim deseni.....	44
Şekil 6.9. Tipik bir X ışınları absorpsiyon spektrumu.....	45
Şekil 6.10. Enerji ayırmalı dedektör ile elde edilen tipik bir spektrum.....	47
Şekil 6.11. Sintilasyon dedektörü.....	48
Şekil 7.1. İyon değişim kolonu.....	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Tek oksijen halka iyb'li zeolit yapıları.....	9
Çizelge 2.2. Çift oksijen halka iyb'li zeolit yapıları.....	10
Çizelge 2.3. 4-1 iyb'li zeolit yapıları.....	10
Çizelge 2.4. 5-1 iyb'li zeolit yapıları.....	10
Çizelge 2.5. 4-4-1 iyb'li zeolit yapıları.....	11
Çizelge 7.1. Doğal zeolitin iyonik formlarının yoğunlukları.....	51
Çizelge 7.2. Gördes Klinoptilolitinin X ışınları kırınım desenlerinden hesaplanan birim hücre parametreleri ve birim hücre hacimleri.....	53
Çizelge 7.3. Bazı Atomların Atom ve İyon Yarıçapları ile İyonlaşma Potansiyelleri..	58

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve sanayileşmeye bağlı olarak enerji tüketimi buna bağlı olarak da çevreye atılan kirleticiler sürekli artmakta, bazı bölgelerde hava kirliliği doğal çevreyi tahrip eden boyutlara ulaşmaktadır. Dünyamızda her yıl milyonlarca ton hava kirletici, toz, kükürtdioksit, azotoksitler, karbonmonoksit, hidrokarbonlar vb.. biçiminde atmosfere atılmaktadır. Bunların içersinde baca gazı emisyonları olan karbondioksit, kükürtdioksit ve azot oksitler yer alır. Genellikle yakma sistemlerinin baca ve egzozlarından çevreye yayılan bu kirleticiler, insan sağlığını, tarımsal üretimi, ormanları ve yapıları olumsuz yönde etkilemektedir. Sera gazlarının etkin derişimlerinin iki kat artmasıyla global ısınmanın 1,5-4,5⁰C arasında artacağı tahmin edilmektedir. Bu artış sonucunda kara buzlarının erimesi, okyanusların termal genişlemesi gibi nedenlerle deniz seviyelerinde 20-140 cm'lik artışlar sözkonusu olabilecektir. İklim değışiklikleri bir ülkeden diğerine göre veya bir coğrafik alandan diğerine göre farklılık gösterecek, ekvatora yakın bölgeler kuraklaşırken, daha yüksek paralellere düşen bölgelerde yağış artacaktır. Diğer taraftan, atmosferin yeryüzünden 15-35 km yüksekğinde bulunan bir kuşak içinde yer alan ozon tabakası, canlılar için zararlı olan kızıl ötesi güneş ışınlarını tutarak önemli bir işlevi yerine getirmekte iken, bilim adamları ilk kez 1926 yılı yaz aylarında kuzey kutup bölgesinde yapılan çalışmalarla başlanan ozon gözlemleri ile bu kuşağın kloroflorokarbonlar, azot türevleri, brom ve klor türevleri ile halojenli bileşikler nedeniyle yer yer delinmiş olduğu sonucuna vardılar. Bilimsel çevreler ozon tabakasının kısmi olarak bile tahribinin, insan sağlığı ve çevre üzerinde çok olumsuz etkiler yaratacağı konusunda hem fikirdirler. Bu durumun sonucu olarak deri kanserleri ve kataraktlarda artış, bağışıklık sisteminde düzensizlik, deniz organizmalarının yaşam döngülerinde ve iklimde önemli ölçüde değışiklikler olacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca 1960'lı yıllardan bu yana bilim adamları tarafından görüşülen önemli bir konu da asit yağmurlarıdır. Asit yağmuru deyimi, ilk kez İngiliz kimyacı Robert Smith tarafından 1872 yılında Manchester bölgesindeki fabrikalardan çıkan asitlerin tarifinde kullanılmış, bilinçli olarak ise ancak 100 yıl sonra kullanılmaya başlanmıştır. Asit yağmurları, toprakta bulunan

alüminyumun çözünerek içme sularına karışmasına ve bu yolla insanların zehirlenmesine neden olmakta, göl ve akarsulardaki asit dengesini bozarak; önce hassas canlılar olmak üzere tüm canlıları etkilemekte, hatta bazı türlerin ölümüne yolaçmakta, tarihsel kalıntıların, çelik köprülerin, demiryollarının aşınmasına neden olmakta ve ormanlar üzerinde çok büyük tahribatlarda bulunmaktadır. İşte atık gazların burada sayılanların dışında da çevreye çok büyük zararları vardır. Bu çalışmada, Gördes yöresinden alınmış doğal klinoptilolitle önce çeşitli normalitelerdeki iyonik formlar hazırlanmış daha sonra herbir numunenin azot ve karbonmonoksit adsorpsiyonuna bakılmıştır.

2.KLİNOPTİLOLİT

2.1. Tarihçe

Stilbite aynı özellikleri taşıdığı düşünülen ve önceden bilinen minerallere Brooke (1822) tarafından Hoylandit adı verildi. Bu ismi bir İngiliz mineralog olan H. Heuland'ın ismine ithaf etmiştir. Bu numune öyle monoklinik ki; hatta stilbite göre çok monoklinik fakat hoylandite göre daha fazla ortorombiktir. Almanca konuşan pek çok yazar uzun bir süre hoylandit dediğimiz minerale stilbit adını vermişler, stilbite de kendi dillerinde desmine adını vermişlerdir. Wyoming'de Hoodoo dağlarında bulunan bir minerale Schaller (1932) klinoptilolit adını vermiştir. Bu minerale daha önce Pirsson (1890) ptilolit (mordenit) adını vermiştir. Yeni ismin doğruluğu bu mineralin monoklinik yapısıyla ispatlanmıştır. Mason ve Sand'den sonra klinoptilolit'in iki tanımı önerildi. Mason ve Sand'e göre klinoptilolit, $(Na+K) > Ca$ olan hoylandit grubu bir zeolittir. Mumpton'a göre ise, hoylandit grubu zeolitlerden kristal yapısının sürekliliği bir gece boyunca $450^{\circ}C$ sıcaklık karşısında bozulmuyorsa klinoptilolit, bozuluyorsa hoylandittir. Mineralojik literatürdeki terimlendirmeye göre ilk tanım daha uygun olmasına rağmen günümüzde çoğu yazar Mumpton'ın tanımını kabul etmektedir. Alietti ve Boles (1972) klinoptilolit'in kimyasal bileşimini ve termal özelliklerini inceliyerek iki farklı tanımın ortak yönlerini bulmaya çalıştılar. Sonuçta $Si/Al > 4$ olan zeolitlere klinoptilolit $Si/Al < 4$ olan zeolitlere hoylandit adını verdiler (Galli ve Gottardi 1985).

2.2. Uygulamalar ve Kullanım Alanları

Klinoptilolit büyük kütleler halinde çıkarılması kolay ve ucuz olduğu için pek çok uygulama alanında kullanılmıştır. Bunlardan bazıları yapı malzemesi, kum düzenleyici, kağıt dolgusu, yem katkısı, atık su arıtma, dehidrasyon, gaz ayrıştırma vb...dir. Klinoptilolit tufünün yapı taşı olarak kullanıldığına ilişkin bir makaleyle karşılaşılmalıdır ama böyle bir uygulamanın mutlaka yapılmış olması gerekir, zira klinoptilolit bu iş için çok uygun bir

materyaldir. Torii'nin (1978) raporuna göre Japonya'da klinoptilolit katkılamının zirai üretimi arttırdığı gözlenmiştir. Buna sebep amonyum ve potasyumun üzerinde tutulmasının olumlu etkileri olabilir. Torii'nin raporunda klinoptilolit, tarımda aynı zamanda kimyasal taşıyıcı olarak hem gübre hem de haşerelere karşı kullanıldığı yer alır. Japonyada her ay 3300-4000 ton kağıt dolgusu olarak klinoptilolit kullanıldığı saptanmıştır (Torii 1978).

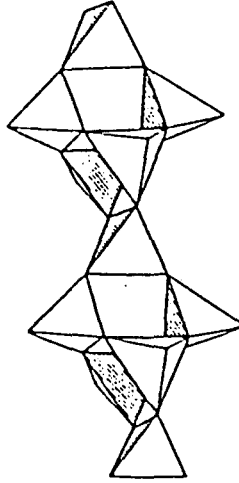
Klinoptilolit besin katkı maddesi olarak kullanılmasına ilişkin pek çok yayın vardır. Burada sadece iki tanesine değineceğiz. 1978'deki Torii raporunda domuzların beslenmesinde %6 oranında zeolit katkısının özellikle ilk aylarda çok yararlı olduğu söylenmektedir. Hayhurst ve Willard (1980) kümes hayvanlarının beslenmesinde %7.5'lük klinoptilolit katkısının 7 haftalık süre içerisinde kilo artışına neden olduğunu gözlemlemişlerdir ve klinoptilolit hayvanlar üzerinde hiçbir olumsuz etkisine rastlamamışlardır. Olver (1983) böyle bir beslenmenin hayvanlar üzerindeki etkisini incelemiş, ilk yumurtlama için geçen süre, tavuk başına yumurtada, yumurta büyüklüğü ve de tavuk başına tüketilen yem ve yem etkinliğinde (kg yumurta/kg yem) önemli etkiler gözlemlemişlerdir. Mercer ve Ames (1978) radyoaktif atık sudan Sezyumun uzaklaştırılmasında klinoptilolit yataklarının kullanıldığını ve şehir atık sularından amonyumun uzaklaştırılmasında da klinoptilolit kullanıldığını gözlemlemişlerdir. Atık suların amonyum uzaklaştırılmasıyla ilgili Murphy ve arkadaşları (1978) , Torii (1978), Sheppard ve arkadaşları (1983) da çalışmışlardır.

Klinoptilolit en yaygın endüstriyel kullanımı, katalitik bir reaksiyondan önce sıvı ve gazların dehidrasyonunda kurutma yataklarının doldurulmasıdır. Klopp ve arkadaşları, Macar klinoptilolitlerinin bu tür uygulamalardaki kullanımlarını ve Torii'de Japonyadaki zeolitlerin bu tür uygulamalarını rapor etmişlerdir. Her iki yazar da kompresyon tipi buzdolapları için kurutma kartuşlarının doldurulmasında klinoptilolit kullanılabileceğini söylemişlerdir. Zeolitlerin su adsorplama özelliğinin bir kullanım alanı da güneş enerjisine dayalı buzdolapları yapmaktır (Tchernev 1980). Zeolit günün güneşli kısmında özel bir hücrede ısıtılır ve dehidre edilir. Çıkan su bir depoda toplanır, akşam zeolit hücredeki su tekrar adsorbe edilir. Sıvı halden buharlaşma olayı ile açıklanabilen buzdolabı işlevini görür.

Galabova ve arkadaşları klinoptilolit kullanarak havadaki oksijeni zenginleştirmeye çalışmışlardır (1978). Minato ve Tamura (1978) bu uygulama için mordenitin daha iyi sonuç verdiğini söylemişlerdir (Galli ve Gottardi 1985).

2.3. Temel Zeolit Yapı Birimleri

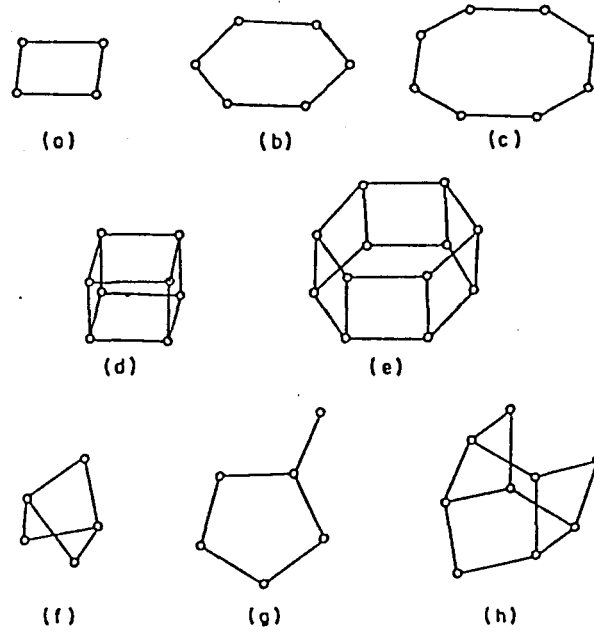
Bütün zeolitlerin üç boyutlu yapıları $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dörtyüzlülerin birleşmesiyle oluşan iskeletlere sahiptir. Her bir dörtyüzlü köşesindeki oksijen özdeş Si yada Al içeren dörtyüzlüler tarafından paylaşılacak şekilde dörtyüzlüler biraraya gelirler.



Şekil 2.1. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları

Tıpkı kristal maddelerde olduğu gibi sonsuz ağ ya da örgü oluşturacak şekilde bu diziliş gerçekleşir.

Zeolit yapıyı sınıflandırabilmenin bir yolu da onların birim hücrelerinin simetrisiyle yapı arasındaki bağıntıyı kurmaktır. Bu oldukça karmaşık birşeydir. Ancak zeolitlerin çoğunlukla özdeş yapısal alt birimlerinin tekrarıyla oluştuğunu gözlemlemek olayı kolaylaştırır. Tekrarlanan yapılara da “ikincil yapı birimi” (iyb) adı verilir. En basit ve en geçerli tanımlama, bütün zeolitlerin yapısının Şekil 2.2’de görüldüğü gibi sekiz alt yapı biriminin birleşmesiyle oluştuğu şeklindedir.

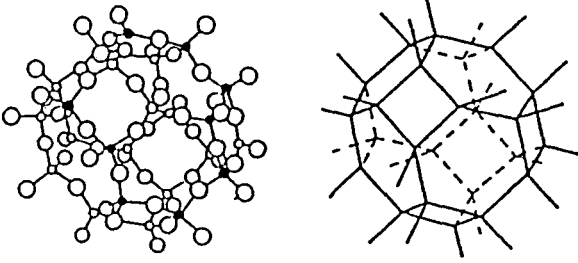


Şekil 2.2. Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri a) Tek dörtlü halka (S4R), b) Tek altılı halka (S6R), c) Tek sekizli halka (S8R), d) Çift dörtlü halka (D4R), e) Çift altılı halka (D6R), f) Kompleks 4-1, g) Kompleks 5-1, h) Kompleks 4-4-1

Şekildeki çizimler sadece aluminosilikat iskeletini yani Si, Al, ve O'nin uzayda birbirlerine göre konumlarını göstermektedir. Fakat yapıdaki kanal ve oyuklarda bulunan su zerrecikleri ve katyonları göstermemektedir. Katyonlar ve suyun yer aldığı bölgeler oldukça karmaşıktır ve ancak bazı zeolitlerde tanımlanmıştır. Bir zeolit yapısında bulunan katyonların sayısı bu çerçevedeki $[AlO_4]^{5-}$ dörtyüzlülerinin sayısı ile hesaplanmaktadır. Bunun nedeni dörtyüzlüde Si^{4+} ile Al^{3+} 'nin karşılıklı yer değiştirmesidir. Buda yapıda negatif bir yük kalmasına neden olur. Bu negatif yük yapıya giren katyonlar tarafından dengelenir ve bu katyonlar yapıdaki ara bölgelerde tutunurlar. Su moleküllerinin kazandıkları konumların yeri;

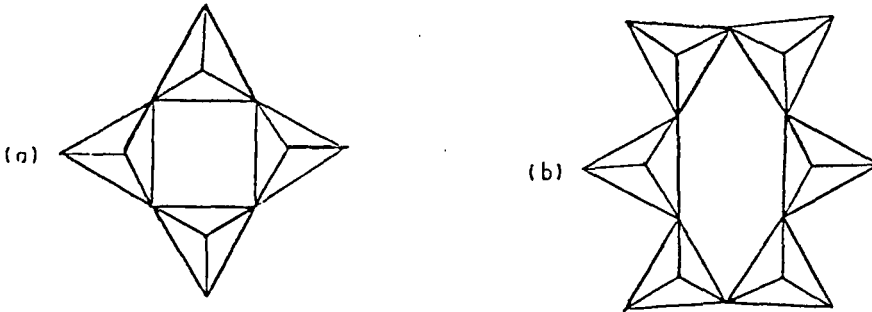
i) zeolitin moleküler yapısının mimarisine yani bulunan kanal ve boşlukların biçimine,

ii) yapıdaki katyonların doğasına ve sayısına bağlıdır. Aluminosilikat iskeleti birçok şekilde temsil edilebilir. Sözelimi geleneksel küre ve bağlantı çubukları modeli (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Küre ve bağlantı çubukları modeli

En çok tercih edilen dörtyüzlü dizilerinin kullanımınıdır. Burada sadece dörtyüzlü merkezinde bulunan Si veya Al'leri birleştiren çizgileri çizerek oksijenleri göstermeksizin oluşturulan çizgilerle yapıyı temsil etmek şekli basitleştirecektir. Bu metod Şekil 2.2'de kullanılan metoddur. Şekil 2.2 daha fazla incelenirse görüleceği gibi her bir "iyb" dörtyüzlü halkaları içerir. Bunlarda oksijen atomlarının halkalarına eşdeğerdir. Bunlar tek dörtlü halka, tek altılı halka vb. olarak tanımlanır(Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Dörtyüzlülerde a) S4R ve b) S6R iyb düzenlenmeleri

Bu iyb'ler sonsuz ağ ya da yapıyı oluşturacak şekilde birleştirildiklerinde bunlar 8-10 ya da 12 birleştirilmiş dörtyüzlüleri içeren daha büyük halkaları kapsar. Bu büyük halkalar, doğal olarak önemli yapı özelliklerine sahiptir ve oksijen pencereleri olarak adlandırılır (Dyer 1988).

İyb İçeriklerine Göre Zeolit Yapıların Sınıflandırılması

Çizelge 2.1-2.5.'de bilinen zeolit yapılarının listesi,

- i) iyb içerikleri
- ii) yapı tipleri
- iii) isim (zeolit öneki materyalin sentetik bir materyal olduğu anlamına gelir)
- iv) tipik birim hücre içeriğine

göre hazırlanmıştır.

Çizelge 2.1. Tek oksijen halka iyb'li zeolit yapıları

İkincil yapı birimi (iyb)	Yapı tipi	İsim	Tipik birim hücre içeriği
S4R	ANA	Analsim	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}10\text{H}_2\text{O}$
S4R	ANA	Wayrakit	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}16\text{H}_2\text{O}$
S4R	GIS	Jismondin	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}16\text{H}_2\text{O}$
S4R	GIS	Amisit	$\text{K}_4\text{Na}_4\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}10\text{H}_2\text{O}$
S4R	GIS	Garronit	$\text{NaCa}_{2.5}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}14\text{H}_2\text{O}$
S4R	GIS	Gobbinsit	$\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}11\text{H}_2\text{O}$
S4R	GIS	Zeolit NaP-1	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}12\text{H}_2\text{O}$
S4R	LAU	Lomontit	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{46}16\text{H}_2\text{O}$
S4R	MER	Merlionit	$\text{K}_5\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}24\text{H}_2\text{O}$
S4R	PAU	Paulingit	$(\text{K}_2,\text{Na}_2,\text{Ca},\text{Ba})_{76}\text{Al}_{152}\text{Si}_{520}\text{O}_{1344}700\text{H}_2\text{O}$
S4R	PHI	Flipsit	$\text{K}_2\text{Ca}_{1.5}\text{NaAl}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}12\text{H}_2\text{O}$
S4R	PHI	Harmotom	$\text{Ba}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}12\text{H}_2\text{O}$
S4R	YUG	Yugawaralit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}8\text{H}_2\text{O}$
S6R	CAN	Kansirinit	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}8\text{H}_2\text{O}$
S6R	ERI	Eriyonit	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}27\text{H}_2\text{O}$
S6R	LEV	Levinit	$\text{NaCa}_3\text{Al}_7\text{Si}_{11}\text{O}_{36}18\text{H}_2\text{O}$
S6R	LTL	Zeolit L	$\text{K}_6\text{Na}_3\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}21\text{H}_2\text{O}$
S6R	LOS	Zeolit Losod	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}19\text{H}_2\text{O}$
S6R	MAZ	Mazzit (zeolit omega)	$\text{Mg}_2\text{K}_3\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}28\text{H}_2\text{O}$
S6R	OFF	Offretit	$\text{KCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}15\text{H}_2\text{O}$
S6R	SOD	Sodalit hidrat (HS)	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}8\text{H}_2\text{O}$
S8R	Diğer iyb'lerden hariç pek çok yapıda bulunur.		

30/10/2017 10:00:00
M. S. K. 10/10/2017

Çizelge 2.2. Çift oksijen halka iyb'li zeolit yapıları

İkincil yapı birimi (iyb)	Yapı tipi	İsim	Tipik birim hücre içeriği
D4R	LTA	Zeolit A	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}27\text{H}_2\text{O}$
D6R	CHA	Şabazit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}13\text{H}_2\text{O}$
D6R	CHA	Wilhendersonit	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}10\text{H}_2\text{O}$
D6R	FAU	Fajozit	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}235\text{H}_2\text{O}$
D6R	FAU	Zeolit X	$\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}220\text{H}_2\text{O}$
D6R	GME	Jimelinit	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}24\text{H}_2\text{O}$
D6R	KFI	Zeolit ZK-5	$\text{Na}_{30}\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}98\text{H}_2\text{O}$
D6R	RHO	Zeolit Rho	$(\text{Na}, \text{Cs})_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{96}46\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.3. 4-1 iyb'li zeolit yapıları

İkincil yapı birimi (iyb)	Yapı tipi	İsim	Tipik birim hücre içeriği
4-1	EDI	Edingtonit	$\text{Ba}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}8\text{H}_2\text{O}$
4-1	NAT	Natrolit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}16\text{H}_2\text{O}$
4-1	NAT	Tetranatrolit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}16\text{H}_2\text{O}$
4-1	NAT	Paranatrolit	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}24\text{H}_2\text{O}$
4-1	NAT	Mezolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}64\text{H}_2\text{O}$
4-1	NAT	Skolesit	$\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}24\text{H}_2\text{O}$
4-1	THO	Thomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}24\text{H}_2\text{O}$
4-1	THO	Gonnardit	$\text{Na}_5\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}14\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.4. 5-1 iyb'li zeolit yapıları

İkincil yapı birimi (iyb)	Yapı tipi	İsim	Tipik birim hücre içeriği
5-1	BIK	Bikitait	$\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}2\text{H}_2\text{O}$
5-1	DAC	Dakiardit	$\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{19}\text{O}_{48}12\text{H}_2\text{O}$
5-1	EPI	Epistilbit	$\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}16\text{H}_2\text{O}$
5-1	FER	Ferrierit	$\text{NaCa}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}20\text{H}_2\text{O}$
5-1	MFI	Zeolit ZSM-5	$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \sim 16\text{H}_2\text{O} (n \sim 3)$
5-1	MOR	Mordenit	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}24\text{H}_2\text{O}$

Çizelge 2.5. 4-4-1 iyb'li zeolit yapıları

İkincil yapı birimi (iyb)	Yapı birimi	İsim	Tipik birim hücre içeriği
4-4-1	BRE	Brewsiterit	$Sr_2Al_4Si_{12}O_{32}10H_2O$
4-4-1	HEU	Hoylandit	$Ca_4Al_8Si_{28}O_{72}24H_2O$
4-4-1	HEU	Klinoptilolit	$Na_6Al_6Si_{30}O_{72}24H_2O$
4-4-1	STI	Stilbit	$Na_2Ca_4Al_{10}Si_{26}O_{72}34H_2O$
4-4-1	STI	Stellerit	$Ca_4Al_8Si_{28}O_{72}28H_2O$
4-4-1	STI	Barrerit	$Na_8Al_8Si_{28}O_{72}26H_2O$

Çizelge 2.1-2.5 İle İlgili Yorumlar

Bütün yapı sınıflandırmalarının verildiği bu tablolarla ilgili bazı sorular ve anormallikler olabilir. Çizelge 2.5’de barrerit’e baktığımızda, stelleritin sodyum formuna benzediğini ve aynı iskelete sahip olduklarını görürüz. Bunun benzeri örnekleri sıkça görebiliriz. Bu tablolarda yer almayan zeolitler

- ticari bir değeri olmayan sentetik zeolitler,
- yapısı henüz saptanamamış yeni zeolitler
- zeolit benzeri mineraller ve
- zeotipler

Dikkate değer diğer noktalar şunlardır:

- (1) Zeolit Y, zeolit X ile eşyapılıdır (ve fajozit). Zeolit Y zeolit X’den Si \ Al oranının yüksek olmasıyla ayrılır. Ve bu da iskeletinde bulunan katyon sayısında azalmaya, su moleküllerinin sayısının artmasının nedenidir.
- (2) Zeolit A ZK 4 olarak tanımlanan yapısal izotiptir.
- (3) Mazzit bilinen ilk zeolit örneğidir. Başlangıçta sentetik olduğu (zeolit omega) sanılıyordu fakat doğal olarak bulundu.
- (4) Mordenit çeşitli yayınlarda “büyük ve küçük boşluk” olarak tanımlanmıştır. Bu farklılık mordenitin farklı iki moleküler elek özelliğine sahip olmasındandır. Bu bilinen iki özellik arasında herhangi bir iskelet yapısı değişikliği olduğuna dair kesin kanıt yoktur.

- (5) Sodalit ve kansirinit minerolojik olarak zeolit olmamalarına felspathoid olmalarına rağmen listeye konulmuştur. Çünkü bunların kafes yapıları bazı zeolit iskeletlerinde önemli rol oynar. Bahsedilen birim hücre kompozisyonlarıyla sentez edildiklerinde zeolit özelliği kazanırlar. Doğal olarak kafesleri içinde hapsolünmüş tuz molekülleri içerirler. Yani minerolojik olarak farklıdırlar. Bu tuz yıkanarak yapıdan uzaklaştırılır ve geriye zeolit tipi materyal kalır. Sodalit hidrat genellikle hidroksi sodalit (HS) olarak tanımlanır.
- (6) İki farklı gösterim genellikle ortaya çıkar. Bu analsime genellikle analsit ve levynitin de levyne denilmesi gibidir (Dyer 1988).

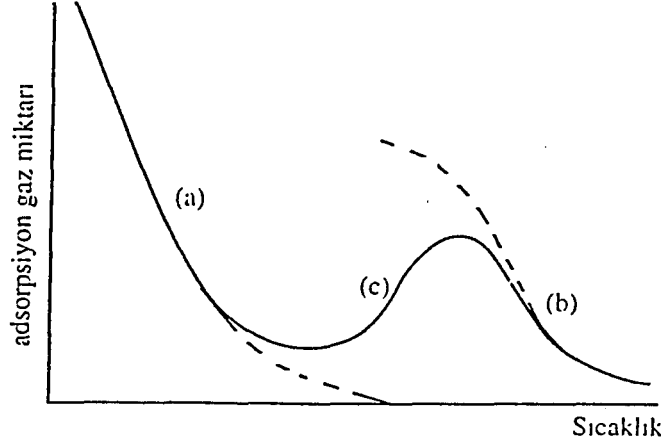
3. BUHAR VE GAZLARIN KATI YÜZEYİNDE ADSORPSİYONU

Gaz veya sıvı buharı, temiz bir katı yüzeyi ile temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kesimi, yüzey üzerinde adsorbe edilmiş tabaka durumuna geçer. Bu olayda katı “adsorplayıcı”, yüzeyde tutulan gaz veya buhar ise “adsorplanan” olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon, sadece katının yüzeyinde toplanma olayı olup absorpsiyonun özel bir durumudur. Bu nedenle iki fiziksel olayı karıştırmamak gerekir. Katı yüzeyinde belirli miktar gazın adsorplanması, gaz ve katı yüzeyine bağımlı olmakla birlikte ortamın sıcaklığı ve gaz basıncıyla da değişmektedir. Porozitesi yüksek katıların adsorpsiyon yeteneği de yüksektir. Çeşitli şekillerde ortaya çıkan çekim kuvvetleri adsorpsiyonu oluşturan fiziksel kuvvetlerdir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon genelde birlikte gerçekleşmektedir. Etkin fiziksel çekim kuvvetleri kimyasal adsorpsiyonda çok daha yüksektir. Gaz molekülleri adsorplandığında katı yüzeyinde hareketlerin serbestlik derecelerinde azalma olduğundan entropi de düşer. Diğer taraftan adsorpsiyon olayında ΔG serbest enerjisi de azalacağından daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (3-1)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir (Yörükoğulları 1997). Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon entalpisi 20 kJ mol^{-1} civarında, kimyasal adsorpsiyonda 200 kJ mol^{-1} civarındadır. Kimyasal adsorpsiyon tabakalı ve tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilir ve tersinirdir. Bir adsorpsiyon olayında her iki tür adsorpsiyon olayı varsa önce fiziksel adsorpsiyon gerçekleşir, daha sonra da fiziksel adsorpsiyon eğrisi ile kimyasal adsorpsiyon eğrisi kesişir. Kesim noktasına karşılık gelen potansiyel enerji, kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine karşılık gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyona ilişkin aktivasyon enerjisi yüksekse

düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon oldukça düşük olacak ve pratikte yalnız fiziksel adsorpsiyon gözlenecektir. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi

Şekilde a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu, b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük fakat gözardı edilemeyeceği durumlarda dengeye ulaşılmayan bölgeye ilişkin kesimi de c eğrisi ile gösterilmektedir (Cebe 1987).

3.1. Adsorplanan Madde

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı; kütle, mol ya da adsorplayıcının gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarı için x/m oranı kullanılmaktadır. Burada m deneylerde kullanılan adsorplayıcının kütlesini, x ise bu kütlede adsorplanan maddenin kütlesini, molar miktarını ya da normal koşullara indirgenmiş gaz hacmini göstermektedir. Madde miktarlarından birinden diğerine, m ve M kütle ve molar kütle v ve V aynı koşullardaki hacim ve molar hacim olmak üzere $n=m/M=v/V$ formülü yardımıyla kolaylıkla geçilebilir.

Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da azalma ölçülerek buradan adsorplanan madde miktarına geçilebilir. Çözeltilen adsorpsiyon sırasında çözeltilenin derişimindeki düşmeden,

gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan ya da sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan adsorplanan madde miktarına rahatlıkla geçilebilir. Adsorplayıcıda adsorplanan maddenin özellikleri yığın haldeki durumuna göre oldukça farklılıklar göstermektedir.

Biz genellikle bir gram katıda tutunan maddenin molar miktarı ya da normal koşullara indirgenmiş hacmini adsorplanan madde miktarı olarak alacağız ve sırayla $n/\text{mol g}^{-1}$ ve $v/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ şeklinde göstereceğiz. Büyük oranda adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorplanan madde miktarı, gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağımlıdır. Çözeltiden adsorpsiyonda ise adsorplanan madde miktarı çözeltinin derişimine bağlıdır.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere “adsorpsiyon izotermi” denir. Gaz fazından ve çözeltiden adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları denel yoldan belirlenerek sırayla

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(P) \text{ ya da } n/\text{mol g}^{-1} = f(P/P_0) \quad (3-2)$$

$$n/\text{mol g}^{-1} = f(c) \text{ ya da } n/\text{mol g}^{-1} = f(c/c_0) \quad (3-3)$$

adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki P denge basıncını, P_0 adsorplanan madde sıvısının sabit tutulan adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncını, P/P_0 değeri sıfır ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını, c çözeltiden adsorpsiyon olayında denge derişimini, c_0 ise aynı çözeltinin doygunluk derişimini göstermektedir. Gaz adsorpsiyonunda yalnızca n - p izotermi çizilebildiği halde buhar adsorpsiyonunda n - p izotermi yanında n - p/p_0 izotermi de çizilebilmektedir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olmaktadır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının

sıcaklıkla değişimini veren çizgilere “adsorpsiyon izobarı” denir. Deney sonuçlarından yola çıkılarak $n/\text{mol g}^{-1} = f(T)$ adsorpsiyon izobarları çizilebilir.

Adsorplayıcı ve adsorplananla birlikte hacim de sabit tutulduğunda adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olur. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere “adsorpsiyon izokoru” denir. Deney sonuçlarından yola çıkılarak adsorpsiyon izokorları rahatlıkla çizilebilir.

Bir gram adsorplayıcı yüzeyinin bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına “tek tabaka kapasitesi” denir ve genellikle $n_m/\text{mol g}^{-1}$ ya da $v_m/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olarak verilir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşit alınır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a_M olduğuna göre tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram katının sahip olduğu yüzeyin alanı,

$$A = (v_m/22400)Na_M = n_mNa_M \quad (3-4)$$

eşitliğinden bulunur. Bulunan değere “ölgül yüzey alanı” denir. Molekül alanları literatürden bulunabildiği gibi kinetik gaz kuramından türetilen bağıntılar yardımıyla da hesaplanabilir. Örneğin bir azot molekülünün kapladığı alan için

$$a_M = 1.096 (M/N\rho)^{2/3} \quad (3-5)$$

eşitliği türetilmiştir. Buradaki M molar kütleyi, N Avagadro sabitini, ρ ise sıvı azotun yoğunluğunu göstermektedir.

Adsorplayıcının “örtülü yüzey kesri”

$$\theta = n/n_m = v/v_m \quad (3-6)$$

olarak ifade edildiğinden “çıplak yüzey kesri” $(1-\theta)$ olur. Eğer yüzey tek tabaka ile kaplanmışsa $\theta = 1$ olacağı açıktır.

Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak n/n_m oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin σ çarpışma çapına eşit kabul edilerek adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı ise

$$t = (n/n_m) \sigma \quad (3-7)$$

eşitliğinden bulunur.

3.1.1. Karbonmonoksit

Renksiz, kokusuz, yamıca, çok zehirli ve polar bir gazdır.

1 atm'de ergime sıcaklığı: -207°C

1 atm'de kaynama sıcaklığı: -192°C

Molekül Ağırlığı: 28,01 g/mol

Normal koşullarda (0°C , 1 atm) yoğunluğu: 1,25g/l

Molekül Çapı (vizkoziteden): $3,8\text{\AA}$ Molekül Çapı (Van der Waals denk.'den): $3,16\text{\AA}$

Dipol Momenti: $0,4 \cdot 10^{-30}$ C m/molekül C \rightarrow O

Karbonla oksijen arasındaki bağın türü: Üçlü bağ C \equiv O

Karbonla oksijen arasındaki bağ uzunluğu: $1,128\text{\AA}$

Karbonla oksijen arasındaki bağ enerjisi: 256 kcal/mol

Kritik Sıcaklığı: -139°C

Kritik Basıncı: 35 atm

Kritik Hacmi: $90 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Molekülün oluşma ısısı (25°C , 1 atm'de): $-26,41 \text{ kcal/mol}$

Molekülün oluşma serbest enerjisi (25°C , 1 atm'de): $-32,81 \text{ kcal/mol}$

Sabit basınçtaki ısı sığası (C_p): $6,97 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}$

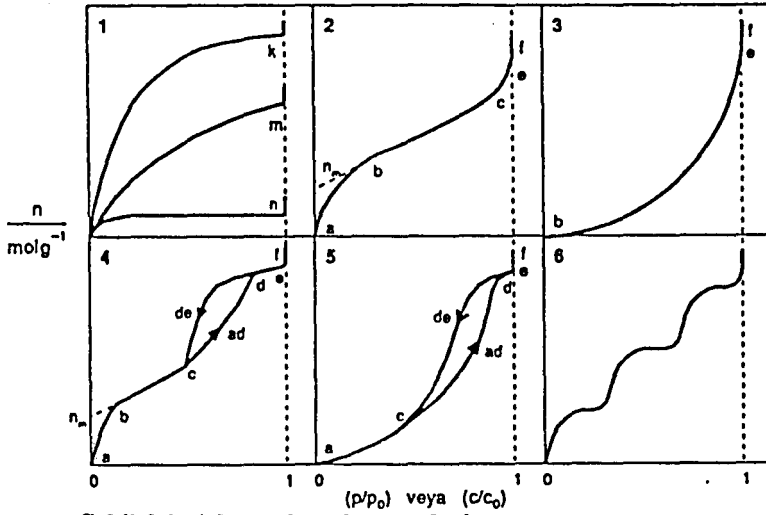
Sabit hacimdeki ısı sığası (C_v): $4,97 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}$

$C_p/C_v=1,40$

(Şenvar ve Edgüer 1972; Pekin 1979; Güler ve Sarıkahya 1989).

3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltilen adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Denel yoldan elde edilen adsorpsiyon izotermi, Şekil 3.2’de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözeltilen adsorpsiyon içinde geçerlidir. Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, c/c_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon izotermi

Burada P_0 doymuş buhar basıncı, c_0 ise doymuş çözeltilenin derişimini göstermektedir. Şekilde $P/P_0=1$ ya da $c/c_0=1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlar. Dikey yükselmenin başladığı anda adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm tiplerini daha yakından inceleyelim:

1. k ve n eğrileri tek tabakalı(monomoleküler) kimyasal adsorpsiyon izotermine benzemektedir. Mikrogözenekli katılarda adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi n eğrisine yakındır. Mikrogözeneklerin adsorplama yeteneği yüksektir ve yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında

gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Öte yandan düşük adsorplama yeteneği olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon tamamlanır. Bundan dolayı, makro ve mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi yükseklik farkları dışında şeklen birbirlerine benzemektedir.

2. Kılcal yoğunlaşmanın az olduğu ve ilk tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzerler. İzotermde ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermde b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten tespit edilebilir. Doygunluk noktasına geldiği için ef boyunca adsorplanan madde, sıvı ya da katı olarak yığın halinde ayrılır.
3. İlk tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Çok düşük adsorplama yeteneği olan katıların adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.
4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekildeki gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine “adsorpsiyon histeresi” denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanabilir. İzotermde ab parçasında tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçasında çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçasında kılcal yoğunlaşma görülmektedir. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler ‘de’ yolu boyunca dolmakta ve ‘ef’ boyunca adsorplanan madde yığın halinde ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. İzotermde n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.
5. İlk tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermde ‘ac’ parçasında yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra ‘cd’

boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Düşük adsorplama yeteneği olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Farklı boyutlarda mezogözenek grupları ve mikrogözenekleri içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Sarıkaya 1978).

3.3. Adsorpsiyon Denklemleri

3.3.1. Langmuir Adsorpsiyon Denklemi

1916 yılına kadar katı yüzeyinde gaz adsorpsiyonu olgusuna ilişkin olarak, yüzeyden uzaklaştıkça sıvı ya da gaz fazın yoğunluğunun düştüğü görüşü önerilmekteydi. Doyma olayında katı yüzeyini kaplayan adsorplanmış gaz moleküllerinin tabaka oluşumu bu düşünceyle açıklanamamaktaydı. Langmuir 1916 yılında ortaya atmış olduğu teoriyle bu olayı açıklayabilmiştir. Langmuir'e göre adsorpsiyon ilk başladığında, yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutunabilir ama adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller tutunabilir. Başta adsorpsiyon hızı büyük olmasına rağmen adsorpsiyona elverişli kısmın yüzeyi küçüldükçe azalır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin temelini oluşturur. Adsorpsiyon hızı örtülen yüzeyin büyümesiyle küçülürken, aynı zamanda ısı hareketlerinden dolayı yüzeye tutunmuş moleküller gaz fazına geri dönebileceklerinden örtünmüş yüzey ne kadar büyük ise desorpsiyon hızı da o kadar büyük olacaktır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenerek Langmuir denkleminde kolaylıkla geçilebilmektedir. Adsorpsiyon hızı;

$$r_a = k_a(1-\theta)p = s_0Z = s_0(2\pi mkT)^{-1/2}(1-\theta)p = A_a \exp(-E_a/RT) \quad (3-8)$$

ve desorpsiyon hızı;

$$r_d = k_d\theta = [(\ln 2)/t_{1/2}]\theta = [A_d \exp(-E_d/RT)]\theta = (\ln 2/\tau_0)[\exp(-E_d/RT)]\theta \quad (3-9)$$

şeklinde yazılabilir. Adsorpsiyon hızındaki k_a adsorpsiyon hız sabitini, $(1-\theta)$ çıplak yüzey kesrini, s_0 çıplak ve temiz yüzeye çarpan moleküllerin yüzeyde tutunma olasılığını, Z moleküllerin birim zamanda birim yüzeye çarpma sayısını, k Boltzmann sabitini, m moleküllerin kütlesini, p gazın basıncını, A_a adsorpsiyondaki Arrhenius sabitini, E_a adsorpsiyon için aktivasyon enerjisini, R evrensel gaz sabitini, T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir. Desorpsiyon hızındaki k_d desorpsiyon hız sabitini, θ örtülü yüzey kesrini, A_d desorpsiyon için Arrhenius sabitini, $E_d = -\Delta H_a$ desorpsiyon için aktivasyon enerjisini, $t_{1/2} = \ln 2/k_d$ birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi yürüyen desorpsiyon için yarılanma süresini, $1/\tau_0$ ise adsorplanan tanecik ile katı yüzeyi arasında kurulmuş olan bağların titreşim frekansı ile hemen hemen aynı olan bir niceliği göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonlar için τ_0 , 10^{-14} s boyutundadır. Buna göre, adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Bir başka deyişle, çıplak yüzeye çarpan moleküllerin E_a aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlarından yüzeyde tutunabilenlerin sayısı adsorpsiyon hızını vermektedir. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Birinci dereceden bir kimyasal tepkime gibi ilerleyen desorpsiyon sırasında yüzeyde titreşen adsorplanan-adsorplayıcı bağlarının E_d aktivasyon enerjisi ya da daha fazlasına sahip olanlarından kopabilenlerinin sayısı desorpsiyon hızını verir. Denge konumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan sırayla aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$k_a(1-\theta)p = k_d\theta \quad (3-10)$$

$$\theta/(1-\theta) = (k_a/k_d)p = kp \quad (3-11)$$

$$\theta = kp/(1+kp) = n/n_m = V/V_m \quad (3-12)$$

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{kn_m} + \frac{P}{n_m} \text{ veya } \frac{P/P_0}{n} = \frac{1}{kn_m} + \frac{P/P_0}{n_m} \quad (3-13)$$

Çözeltiden adsorpsiyon için p denge basıncı yerine c denge derişimi alınır. Deney verilerinden son eşitliğe göre çizilen p/n-p ya da c/n-c doğrusunun eğim ve kaymasından sırayla $1/n_m$ ve $1/kn_m$ niceliklerinin değerleri bulunur. Bu şekilde elde edilen iki basit denklemin ortak çözümünden k sabiti ve n_m tek tabaka kapasitesi bulunur. Tek tabaka kapasitesi kullanılarak,

$$A=(V_m/22400)N.a_m=n_m.N.a_m \quad (3-14)$$

eşitliği ile adsorplayıcının özgül yüzey alanına geçilir. Burada a_m adsorplanan bir molekülün kapladığı alan, N Avagadro sabiti, V_m katının bütün yüzeyini kaplayan gaz tabakasının hacmidir (Sarıkaya 1978).

3.3.2. BET Adsorpsiyon Denklemi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{P}{P_0} \quad (3-15)$$

şeklinde yazılabilir. Bağlı denge basıncı P/P_0 yerine bağlı denge derişimi c/c_0 alınarak çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğim ve kayması sırasıyla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümünden n_m tek tabaka kapasitesi ile c sabiti bulunur. Tek tabaka kapasitesi,

$$A=(V_m/22400).N.a_m \quad (3-16)$$

eşitliğinde yerine konularak özgül yüzey alanına geçilir. Adsorplama yeteneğinin bir ölçüsü olan c sabiti,

$$c = \exp\left[\frac{q_1 - q_L}{RT}\right] \quad (3-17)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısını, $q_1 - q_L = q$ net adsorpsiyon ısısını göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan c sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama yeteneği yüksek olduğunda q_1 çok büyük olacak ve q_L sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca c sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denkleminde göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/n_m$ olur (Sarıkaya 1978).

3.3.3. Freundlich Denklemleri

Herbert Max Finlay Freundlich tarafından,

$$n = a \cdot c^b \quad (3-18)$$

eşitliği verilmiştir. Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden sırayla a ve b sabitleri bulunur. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklem derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için de kullanılabilir. İyonik katılardaki adsorpsiyonlarda gözlemlendiği gibi, fiziksel adsorpsiyon nicel olarak tamamlanan iyon değişimi gibi bir kimyasal olaydan sonra başlar. Çözeltinin derişimini sıfırlayarak yürüyen ve nicel olarak tamamlanan kimyasal adsorpsiyonda tutunan madde miktarını n_k , çözeltinin derişimine paralel olarak artan fiziksel adsorpsiyonda tutunan madde miktarını ise n_f ile gösterdiğimizde adsorpsiyonun herhangi bir anında tutunan toplam madde miktarı $n = n_k + n_f$ olacaktır. Bu durumda Freundlich denklemleri,

$$\ln(n-n_k)=\ln a+b \cdot \ln c \quad (3-19)$$

şeklinde yazılır. Adsorpsiyon izoterminin $c=0$ iken sahip olduğu maksimum yükseklik n_k kimyasal adsorpsiyon, daha sonraki artmalar n_f fiziksel adsorpsiyon olarak alınır. Kimyasal adsorpsiyondan katyon değiştirme kapasitesi gibi bazı kimyasal özelliklere, fiziksel adsorpsiyondan ise özgül yüzey alanına geçilebilmektedir (Sarıkaya 1978).

3.3.4. Diğer Adsorpsiyon Denklemleri

HJ denklemleri olarakta bilinen Harkins-Jura denklemleri,

$$\log(P/P_0)=B-(A/V^2) \quad (3-20)$$

şeklinde verilmiş olup $0,05 < P/P_0 < 0,70$ bağıl basınç aralığında titandioksit üzerinde azot adsorpsiyonu için iyi sonuç verdiği gösterilmiştir. Denklemdaki A ve B sabitleri $1/V^2$ 'nin $\log(P/P_0)$ 'a karşılık çizilen grafiğin verdiği doğrunun eğimi ve kesim noktasından bulunabilir (Ceylan ve Sarıkaya 1988).

de Boer ise, adsorpsiyon tabaka kalınlığının,

$$t=3,54 \left[-5 / \ln(P/P_0) \right]^{1/3} \quad (3-21)$$

şeklinde olduğunu, aynı zamanda her P/P_0 bağıl denge basıncı için bu kalınlığın A cinsinden,

$$t=V^S \cdot 10^{-4} / A_{\text{BET}} \quad (3-22)$$

olduğunu ileri sürmüştür. Burada V^S , P / P_0 denge basıncında adsorplanmış olan azotun, -196°C 'deki cm^3 cinsinden sıvı hacmi, A_{BET} ise BET yöntemine göre bulunan m^2/g cinsinden yüzey alanıdır. Eğer denklem herhangi bir bağıl basınçta adsorplanan azotun gaz hacminden

sıvı hacmine, V^g ; gazın normal koşullardaki hacmi, $(V_{N_2})^g$; bir mol azotun sıvı haldeki hacmi olmak üzere,

$$V^s = [V^g/22400] (V_{N_2})^g \quad (3-23)$$

bağıntısıyla geçirilirse, t tabaka kalınlığı genel olarak,

$$t = 15,47 [V^g/A_{BET}] = 3,54 [V^g/V_m] (A) \quad (3-24)$$

şeklinde olacaktır (Lippens and de Boer 1965).

Polonyi adsorpsiyon izoterminde çok küçük gözenekleri içeren gözenekli katılar ele alınmıştır. Bu tür adsorplayıcıların düşük P/P_0 basınçlarında bile buharları büyük ölçüde ve hızlı bir şekilde adsorpladıkları denel olarak ispatlanmıştır. Polonyi'nin kendi adı ile anılan potansiyel kuramına göre gözenekleri dolduran buharın sıvı hale geldiği ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki normal sıvının P_0 buhar basıncına eşit olduğu kabul edilmiştir. Gözenekler içindeki sıvı ile dengede olan buharın basıncı ise adsorpsiyonun P denge basıncına eşit alınmaktadır. Polonyi adsorpsiyon potansiyeli,

$$\varepsilon = -\Delta G = -\int V dP = -RT \int_{P_0}^P dP/P = RT \ln(P/P_0) \quad (3-25)$$

şeklinde verilmiş olup, bu potansiyel herhangi bir adsorpsiyon izoterminden hesaplanabilir. Bu potansiyele göre basınç arttıkça adsorpsiyon potansiyelinin daha düşük olduğu gözenekler sırayla dolar. Öyleyse dolan gözeneklerin hacmi ε potansiyeline bağlıdır.

DRK izotermi ise Dubinin, Radushkevich ve Kogener tarafından ileri sürülmüş olup Polonyi karakteristik eğrisini mikro gözeneklerin ($r < 15\text{\AA}$) hacim dağılımı gösteren bir Gauss eğrisi olarak kabul etmişler ve dolayısıyla,

$$V=V_G \exp(-k \varepsilon^2/\beta^2) \quad (3-26)$$

dağılım denklemini yazmışlardır. Burada k ve β birer sabit, V_G ise özgül gözenek hacmidir. Eğer Polonyi potansiyeli ε , (3-26) eşitliğinde yerine konulup düzenlenirse,

$$\log V = \log V_G - (B/\beta^2) T^2 \log^2(P_0/P) \quad (3-27)$$

şeklinde DRK denklemi elde edilir. $\log V$ 'ye göre $\log^2(P_0/P)$ grafiğe çizilecek olursa, doğrunun eğimi (B/β^2) niceliğini, ordinatı kestiği nokta ise $\log V_G$ 'yi verir (Flood 1967). Bu yöntemin uygulanabilirliği herşeyden önce bir doğru elde edilmesine bağlıdır. Eğer bir doğru elde edilemiyorsa adsorplayıcının mikrogözenekli olmadığı sonucuna varılır. Bu durumda daha kaba gözenekli katılar için DRK denklemi,

$$\log V = \log V_G - (A/\beta) \log(P_0/P) \quad (3-28)$$

şeklinde verilir. Burada A , adsorplayıcıya bağlı bir sabit, β ise adsorplanana bağlı bir sabittir.

Mikrogözenekli katılar için ortaya atılan D-A (Dubinin-Astakhov) denklemi, adsorpsiyonun mikrogözenek duvarlarını çevreleyen çekim kuvvetleri yardımıyla gerçekleştiğini ve gözeneklerin kılcal yoğunlaşmaya benzer bir şekilde dolduğunu kabul ederek,

$$q=q_0 \exp[-(\varepsilon/E)^n] \quad (3-29)$$

şeklinde verilir. Burada q , P basıncında mol/g cinsinden adsorplanan gaz miktarını, q_0 ; mol/g cinsinden adsorplanabilecek maksimum gaz miktarını, E ; j/mol cinsinden karakteristik adsorpsiyon enerjisini, n , 1-6 arası değişebilen tam sayıyı ve ε , Polonyi adsorpsiyon potansiyelini gösterir (Dubinin 1967,1975).

4. İYON DEĞİŞİMİ

4.1. Tarihçe

İyon değişimiyle ilgili ilk çalışmalar 19. yüzyılın ikinci yarısında Thompson ve Way tarafından yapılmıştır. Thompson ve Way, 1850’de , işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum veya magnezyum iyonlarıyla yerdeğiştirebildiklerini gözlemler ve bu gözlemlerini yayınladılar. Daha sonra Thompson’un çalışmasından faydalanarak Spence, bir cam kolonda, amonyum sülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırladı ve yataktan suyu geçirdi. Yatakta amonyum sülfat yerine alçı bulunduğunu gördü. Laboratuvarında oluşturulan bu ilk iyon değişimi olayını Henneberg ve Stohmann kimyasal süreç olarak yorumladılar ve bu süreçlerin tersinir olduğunu buldular. Önce Lenberg sonra da Wiegner, bu olayların killer ve zeolitlerde de meydana geldiğini gösterdiler. 1903’te ilk sentetik iyon değiştiriciler Harm ve Rümpler tarafından 1905’te Gans tarafından hazırlanmıştır. Fakat iyon değişimi tarihindeki en önemli olaylardan biri, 1935’te Adams ve Holmes’un iyon değişimi özelliklerine sahip sentetik reçineleri keşfetmeleridir.

Polycondensation yöntemiyle elde edilen ilk iyon değiştiricilerin yerini 1945’ten sonra d’Alelio’nun sulfonik asit gruplarının çapraz bağlanmış polistren reçineye girdirilmesinde izlediği yöntem kullanılarak elde edilen polimerizasyon ürünleri almıştır. 1945’lerden bugüne kadar iyon değiştiricilerle ilgili araştırmalar, çevre sorunlarının önem kazanmasıyla giderek artan bir ilgiyle devam etmektedir (Orhun 1997).

4.2. İnkeler

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir elektrolit çözelti ile temasta iken, bu iyonlar, aynı işaretli diğer iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer miktarıyla yerdeğiştirebilir. Değişebilir katyonların taşıyıcıları “katyon değiştiriciler”, değişebilir anyonların taşıyıcıları “anyon

değiştiriciler” adını alır. Hem anyon hem de kation değişimi yeteneğine sahip olan maddelerde “amfoterik iyon değiştiriciler” adını alır. Tipik bir kation değişimi;



olup, tipik bir anyon değişimi ise,



şeklindedir. Burada X iyon değiştiricinin yapısal birimini temsil etmektedir. Katı fazlar altı çizilerek gösterilmiştir. Eşitlik (3.1) iyon değişimiyle suyun sertliğinin giderilmesi işlemini ifade eder. Burada CaCl_2 çözeltisi (sert su) Na^+ formundaki katı iyon değiştirici ile işleme tabi tutuluyor. İyon değiştirici, çözeltiden Ca^{2+} iyonlarını uzaklaştırır ve Na^+ iyonlarıyla Ca^{2+} iyonlarının yerdeğiştirmesini sağlar. Bu işlem sonunda Na^+ formundaki kation değiştirici Ca^{2+} formuna dönüşür. Fakat tam bir dönüşüm olabilmesi için, kalsiyum tuzu çözeltisinin yeterli miktarıyla iyon değiştiricinin işleme girmesi gerekir.

İyon değişimi, genelde tersinir bir işlemdir. İyon değişimi, sorpsiyonu kapsar. Her iki olayda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. Fakat aralarındaki en önemli fark şudur: Sorpsiyonun tersine iyon değişimi olayı stokiyometrik bir işlemdir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yerdeğiştirir. Sorpsiyon olayında ise, elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen, diğer iyon türleriyle yerdeğiştirmeksizin tutulur.

İyon değiştiriciler, kimyasal bağlarla veya örgü enerjisiyle biraraya getirilmiş çatiya sahiptir. Bu çati, karşıt iyon adı verilen zıt işaretli iyonlarla dengelenen pozitif veya negatif elektriksel yük fazlalığını taşır. “Karşıt iyonlar” çati içerisinde serbestçe hareket ederler ve aynı işaretli diğer iyonlarla yerdeğiştirebilirler. İyon değiştiriciyi, gözeneklerinde karşıt iyonların yüzdüğü bir süngere benzetebiliriz. Sünger bir çözeltiliye batırıldığında, karşıt iyonlar gözenekleri terkedebilirler. Burada elektriksel nötrlüğün korunması gerekir. Süngerin elektriksel yük fazlalığı, her an, gözeneklerdeki karşıt iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer

sayısıyla dengelenmelidir. Böylece , anlık olarak, diğer bir karşıt iyon girdiğinde ve çatıdaki yükün dengelenmesi koşuluyla, karşıt iyon süngerini terkedebilir.

İlke olarak, iyon değiştirici çözeltiyle temasta olduğunda, gözenekler yalnızca karşıt iyonlar tarafından değil, çözücü ve çözünen tarafında işgal edilir. Giren çözücünün artışı iyon değiştiricinin şişmesine yol açar. Giren çözünenin artışı sorpsiyon adı verilen bir olguya neden olur. Yani gözenek sıvısı ve değiştiricinin dışındaki çözelti şeklindeki iki sıvı faz arasında çözünenin dağılımı değişir.

Elektrolitin sorpsiyonu, iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriğini artırır. Çatıdaki yükü dengeleyen yüklere ilaveten sorplanan karşıt iyonlar, eş-iyonların eşdeğer miktarı ile birarada bulunurlar. “Eş-iyon” terimi, değiştirici çatısıyla aynı yük işaretli bütün hareketli iyonik türler anlamına gelmektedir. Bu nedenle, bir iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği yalnızca, çatıdaki yükün büyüklüğüne değil, eş-iyon içeriğine de bağlıdır (Orhun 1997).

4.3. İyon Değişim İşlemleri

İyon değişimi uygulamalarında yararlanılan başlıca işlemler;

- i) Batch işlemi
- ii) Kolon işlemi

şeklindedir.

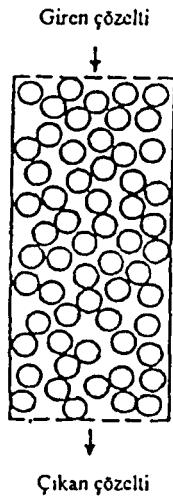
4.3.1. Batch İşlemi



C_1 karşıt iyonlu formdan, C_2 karşıt iyonlu forma bir iyon değişiminde, iyon değiştiricinin karşıt iyonları ve elektrolitin eşit yüklü iyonları arasındaki değişim dengesi kuruluncaya kadar, iyon değiştirici, istenen türde bir kapta, elektrolit çözeltisiyle temas ettirilir. Denge kurulduktan sonra iyon değiştirici filtre edilir. Değiştirici tarafından elektrolit çözeltisinden normalden çok sayıda iyon değiştirilirse, taze iyon değiştirici ilavesi yapılmalı ve denge oluşumunu izleyen filtrasyon işlemi gerçekleştirilmelidir.

4.3.2. Kolon İşlemi

Kolon işlemi, sık kullanılan bir laboratuvar tekniğidir. İyon değiştirici bir cam kolona paketlenir ve bütün işlemler bu yatakta meydana gelir. BY elektrolitinden B iyonunun iyon değiştiricideki A iyonu ile yer değiştirdiğini kabul edelim. İlke olarak B ile A'nın yer değiştirmesi, A formundaki iyon değiştiriciyle çözeltinin birbiriyle temas ettiği batch işleminde de uygulanabilir. Bununla beraber B, çözülden tamamen uzaklaştırılmadan önce, iyon değişim dengesine ulaşılır. B'nin tamamen uzaklaştırılması ya oldukça uzun bir iyon değiştirici kolonu bulunması ya da çözeltinin kolondan tekrar tekrar geçirilerek, değiştiricinin tamamen A formundaki parçacıklarından oluşan katmanlarıyla temas etmesi halinde mümkündür.

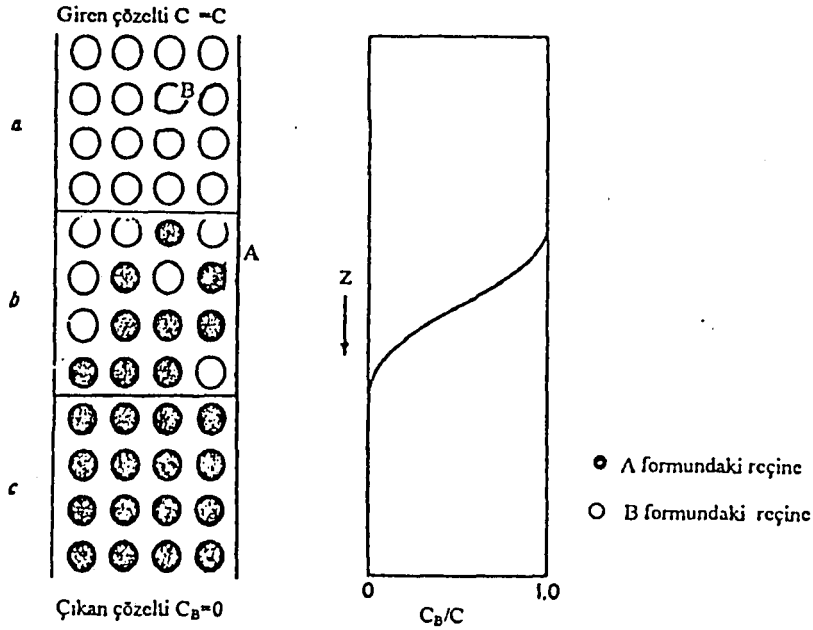


Şekil 4.1. Paketlenmiş iyon değişim kolonu

Böylece B iyonlarının hepsi, çözelti kolonu terketmeden önce yer değiştirir. Çözelti kolona ilk kez gönderildiğinde, yatağın tepesindeki dar bir bölgede B iyonlarının tümü A'larla yer değiştirecektir. Şimdi AY elektrolitini içeren çözelti, kolonun alt kısmından değişim yapmaksızın geçecektir. Kolondan çözelti geçişi sürerken, yatağın üst tabakaları, yeni BY çözeltisiyle karşılaşacak, belki de tamamen B formuna dönüşecek ve böylece B iyonu içermeyen çözelti dışarı atılacaktır. İyon değişiminin meydana geldiği bölge, böylece aşağı doğru genişleyecektir. Sonunda bu bölge kolonun tabanına ulaşacaktır. Bu ise B'nin

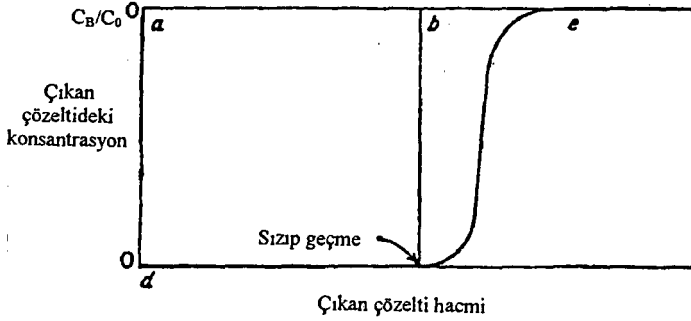
kolondaki değiştiriciden sızıp geçmesi (breakthrough) demektir. Bunu izleyen durumda, kolondan çıkan çözeltide, B iyonları görölmeye başlayacaktır.

Değişim işlemi, sızıp geçmeden önce veya sızıp geçme anında, kesilecektir ve kolon AY çözeltisiyle rejenere olacaktır. Sızıp geçmenin ötesinde süren işlem, kolondaki B ile A'nın yerdeğiştirmesine neden olacaktır. Daha sonra, herhangi bir değişme yapmaksızın kolondan geçen BY çözeltisiyle bütün yatak, dengede olacaktır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. İyon değiştirici kolonunun verimi. a, b ve c sırasıyla, iyon değişimini tamamlamış bölge, kısmen değişim yapılmış bölge ve değişim yapılmamış bölgedir. Belirli bir anda giren çözeltinin karşıt iyonuna ait C_B konsantrasyon profili sağdaki şekilde gösterilmektedir.

Sızıp geçmede (breakthrough) dip tabakaları B formuna henüz tamamen dönüşmemiştir. Sızıp geçme kapasitesi (yani, sızıp geçmeden önce tutulan B iyonlarının miktarı) böylece, kolondaki tüm değişim kapasitesinden küçük olacaktır. Kolonun sızıp geçme ve tüm kapasiteleri çıkan çözeltinin başından geçenlerden yararlanarak tayin edilebilir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Çözeltideki karışık iyonun sızıp geçme (breakthrough) eğrisi. Sızıp geçme kapasitesi abcd alanıyla orantılıdır.

Tüm değişim kapasitesi, iyon değiştiricinin hacimsel kapasitesi ve yatağın boyutuyla verilir. Bunun tersine, sızıp geçme kapasitesi, işlemin doğası ve koşullarına bağlıdır ve bunlar belli değilse bir anlam taşımaz.

Kolondan yararlanma derecesi, sızıp geçme kapasitesinin tüm değişim kapasitesine oranıdır. Sızıp geçme eğrisi keskin ise yani A ve B bölgelerinin birarada buldukları bölge ne kadar küçükse, yararlanma derecesi o kadar yüksektir. A ve B arasındaki sınırın keskinliği, iyon değişim dengesine, hızına ve çalışma koşullarına bağlıdır.

Giren çözeltideki karışık iyonu iyon değiştirici ne kadar güçlü şekilde tercih ederse, A ile B'nin sınırı o kadar keskin olacaktır. Kolondan yararlanma derecesinin yüksek olması,

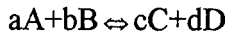
- i) giren çözeltideki karışık iyonun iyon değiştiricinin göstereceği tercihin yüksek olması,
- ii) parçacık boyutunun küçük ve düzgün olması,
- iii) hacimsel değişim kapasitesinin yüksek olması,
- iv) çapraz bağlanma derecesinin düşük olması,
- v) sıcaklığın yükseltilmesi,
- vi) çözelti akış hızının düşük olması,
- vii) giren çözeltideki karışık iyon konsantrasyonunun düşük olması,
- viii) kolon uzunluğunun fazla olması gerekir (Orhun 1997).

5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Termal analiz, örneğe ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan ya da açığa çıkan ısının izlendiği yöntemlerin tümüdür. Bu yöntemler termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termometrik titrasyon ve doğrudan enjeksiyon entalpimetresidir. Termal analizler, genellikle sabit basınçta yürütüldüğünden,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5-1)$$

termodinamik eşitliği geçerlidir. Gibbs-Helmholtz eşitliğinde, G sistemin enerjisi, H sistemin entalpisi, S sistemin entropisi ve T Kelvin sıcaklığıdır.



gibi genel bir kimyasal tepkime için:

$\Delta G < 0$ ise tepkime olur,

$\Delta G = 0$ ise sistem dengededir,

$\Delta G > 0$ ise tepkime olmayacaktır.

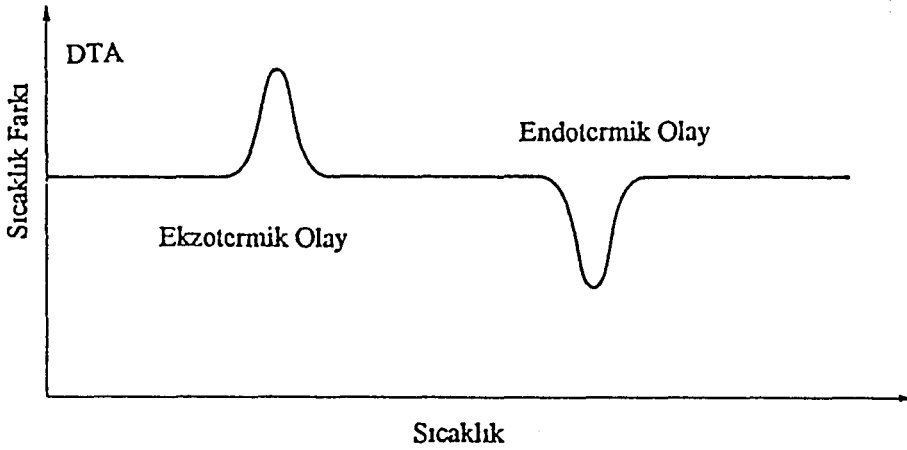
Termal analiz, kendiliğinden olan ($\Delta G < 0$) tepkimelerin incelenmesini kapsar. Sıcaklığın bağımsız değişken olduğu yöntemler (TG, DTA, DSC) için, (5-1) eşitliğindeki $T\Delta S$ terimi önemlidir. Gibbs-Helmholtz denkleminin sıcaklığa göre türevi alınır,

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad (5-2)$$

elde edilir. Denklemden, $\Delta S > 0$ ise, sıcaklığın artmasıyla sonuçta $\Delta G < 0$ olacaktır, eğer $\Delta S < 0$ ise, sıcaklığın azalması ile istenilen kendiliğinden olan tepkime elde edilecektir. Tepkime bir kere başladıktan sonra, olayı izlemek için bu üç yöntemden uygun olan biri kullanılabilir (Yıldız ve Genç 1993).

5.1. Diferansiyel Termal Analiz

Bu yöntemde, örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilen termal eğri çizilir.



Şekil 5.1. Ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi

Örnek ile referans maddesi arasında bir sıcaklık farkı, örnekte kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal değişim gibi bir olay gerçekleşince gözlenecektir. Bu olaylarda $\Delta H > 0$ iken (endotermik tepkime) örneğin sıcaklığı referans maddesinininkinin gerisinde kalacak, $\Delta H < 0$ iken (ekzotermik tepkime) örnek sıcaklığı referans maddesinininkini aşacaktır. DTA sadece kütle değişimi içeren tepkimelerle sınırlı değildir, ısının absorplandığı veya verildiği her olaya uygulanabilir. DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli örneğin bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ilk sıcaklığı, ısıtma hızı, tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Ayrıca eğrinin şekli tepkime kinetiğinin değerlendirilmesine yardımcı olur.

DTA pik alanları (A), madde miktarına, tepkime ısısına ve örnekten veya örneğe ısı akışına bağlıdır. Bunlar aşağıdaki denklemde birleştirilmiştir:

$$A = -\frac{m\Delta H}{gk} \quad (5-3)$$

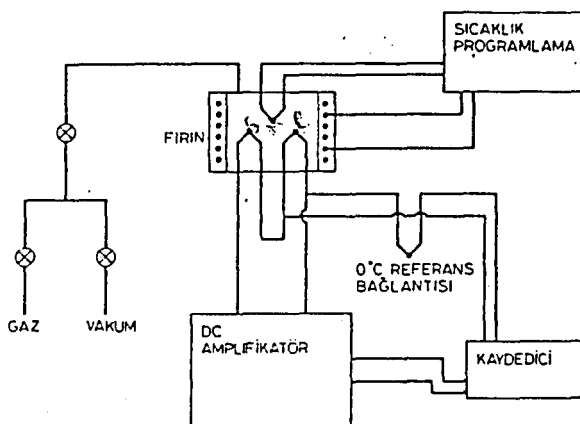
Burada g , örneğin geometrisine ilişkin bir sabit; k , ısı iletkenliğe ait bir sabit; m , örnekteki aktif bileşenin mol sayısıdır. g ve k sabitlerinin değerleri deneysel olarak saptanabilir. Genellikle, bu sabitler birleştirilerek basit bir ampirik çevirme faktörü k' ile ifade edilir. Buna göre:

$$A = k' m(\Delta H) \quad (5-4)$$

olur. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi pik alanı ile kütle arasında doğru orantı vardır. Böylece nicel analiz için, kütlesi (m) bilinen bir örneğin pik alanı (A), aynı koşullarda bilinmeyen örneğinki ile karşılaştırılır.

$$m_{\text{bilinmeyen}} = m \left(\frac{A_{\text{bilinmeyen}}}{A} \right) \quad (5-5)$$

Örnek ve referans maddeleri aynı fırında ayrı kaplara yerleştirilir. Kaplar genellikle platinden yapılmıştır ve birbirlerine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilir. Sıcaklıklar ise örnek kaplarına yakın yerleştirilmiş termočiftler ile izlenir. Şekil 5.2'de tipik bir DTA aleti şematik olarak görülmektedir.



Şekil 5.2. Diferansiyel termal analiz sistemi.

Buradaki fırın, ıstma programları, atmosfer kontrolü ve kaydediciler termogravimetride kullanılan ile aynıdır. Referans maddesi olarak genelde alumina, silisyum karbür veya cam boncuklar kullanılır. DTA'nın en sık kullanıldığı alanlar, alaşım, seramik, cam ve mineral örneklerinin yüksek sıcaklıklarda incelenmesine ihtiyaç duyulan çalışma alanlarıdır.

Termal yöntemler, doğal veya üretilmiş maddelerin bileşimlerinin tayin edilmesinde çok yaygın olarak kullanılır. Diferansiyel termal ölçümler silikatlar, ferritler, oksitler, seramikler ve camlar gibi inorganik maddelerin termal davranışlarının incelenmesinde kullanılmaktadır (Yıldız ve Genç 1993).

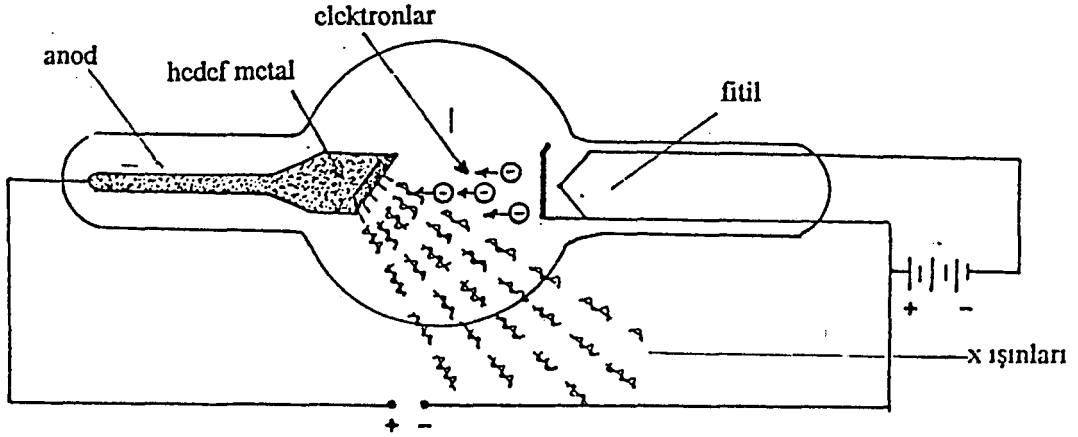
6. X IŞINLARININ KIRINIMI

6.1. X Işınlarının Keşfi

Dalgaboyları 0.01-10nm arasında değişen X ışınları, W.C.Röntgen tarafından boşalım tüpleri ile çalışmaları sırasında bulunmuş ve özellikleri henüz bilinmediği için X ışınları olarak adlandırılmıştır. Röntgen, bu ışınların tüp camının çeperlerine çarptıkları yerde çok girici ışınlar olduklarını gözlemiştir. Röntgen daha sonra yaptığı deneylerde, bu ışınların sadece camın çeperlerinde değil katodun karşısına konulan herhangi bir metal (antikatod) üzerinde de meydana geldiğini görmüştür (Gündüz 1988, Yıldız 1993).

6.2. X Işınlarının Elde Edilmesi

X ışınları, içersinde yüksek vakum yapılmış cam bir tüpte bir katotdan çıkan ve bir elektrik alanda hızlandırılan elektronlar demetinin “antikatod” adı verilen bir engel üzerinde birdenbire durdurulmasıyla elde edilir. X ışınlarının elde edilmesinde, bugün en çok Coolidge (1913) tarafından geliştirilen “sıcak katodlu röntgen tüpleri” ‘nden yararlanılmaktadır. Basıncı 10^{-3} mmHg’ya kadar düşürülmüş cam bir tüpün içine yerleştirilmiş anod ve katod levhaları arasına çok yüksek elektrik potansiyeli (10^6 - 10^8 volt) uygulanır. Termo elektrik etkinin başlamasıyla katodu terkeden serbest elektronlar, anod-katod arasındaki yüksek gerilim nedeniyle, çok yüksek hızlarla anod üzerine yerleştirilen erime sıcaklığı yüksek bir metal hedef üzerine düşürülür ve burada frenlenmeleri sonucunda X ışınları oluşmasına yolaçarlar. Anod-katod arasına uygulanan gerilime göre farklı dalgaboylarında, fitil akımının değerine bağlı olarak çeşitli şiddetlerde X ışınlarının elde edilebilmesi mümkündür (Gündüz 1988).



Şekil 6.1. Coolidge tüpü

6.3. X Işınlarnn Özellikleri

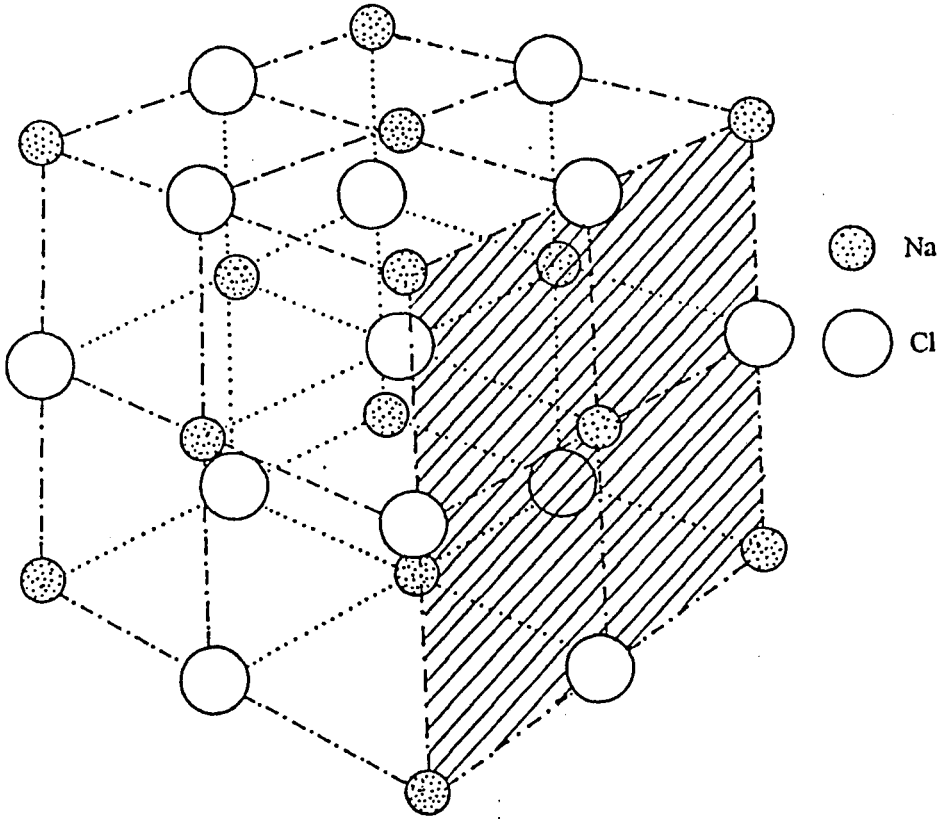
- i) X ışınları, dalgaboyları çok küçük ($0.1-100\text{\AA}$), enerjileri ve dolayısıyla giricilikleri çok büyük elektromagnetik dalgalardır.
- ii) Normal ışıpta olduğu gibi kırınım, girişim, kutuplanma özellikleri vardır.
- iii) X ışınları gazları iyonlaştırabilirler.
- iv) X ışınları fluoresans ve fotoelektrik olay oluşturur.
- v) X ışınları fotoğraf plağı üzerine etkiler.
- vi) X ışınları, oldukça kalın ve sıvı ortamlardan geçebilirler.
- vii) Yüksüz olmaları sonucu elektrik ve magnetik alandan etkilenmezler.
- viii) X ışınları canlı hücrelerde mutasyonlara ve doku yapısının bozulmasına neden olabilirler.

6.4. X Işınlarnn Kırınımı

Bir X ışınları tüpünde, hızlı elektronların anod (antikatod) metaline çarparak frenlenmeleri sonucu ortaya çıkan X ışınlarının dalga karakterinde olduklarını, kırınım deneyleri ile kanıtlayabiliriz. X ışınları ile kırınım deneylerinin yapılmasında bazı doğal güçlükler vardır. Kırınım olayının etkin olarak gözlenebilmesi için, kullanılacak kırınım

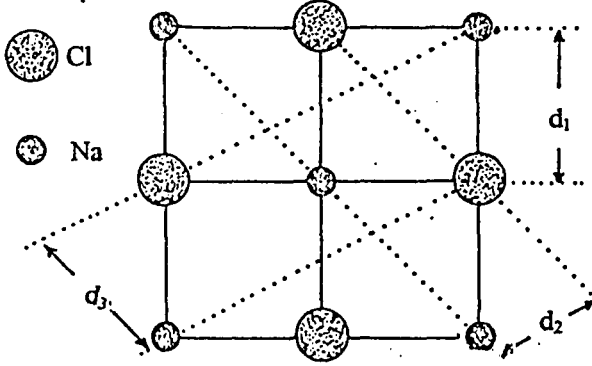
ağlarının çizgi aralıklarının (ağ sabitlerinin) mertebesi X ışınlarının dalgaboyları ile kıyaslanabilir bir düzeyde (örneğin 1\AA) olmalıdır ki bunun da teknik açıdan gerçekleşmesi olanaksızdır. Bu güçlük M. Von LAUE (1912) tarafından çözümlenmiştir.

Laue kristaller içindeki atomların dizilme aralıklarının yaklaşık 1\AA mertebesinde olduğuna dikkat çekmiş ve düzgün kristal düzlemlerinden X ışınları için kırınım ağları yapmakta yararlanılabileceğini ileri sürmüştür. Bu "kristal ağ"ın optik ağdan olan tek farkı, düzlemsel olacak yerde uzaysal bir dizilme şekli göstermesidir. Örnek olarak, kayatuzu (NaCl) kristalinden elde edilen bir kristal ağı Şekil 6.2'deki görünümündedir.



Şekil 6.2. Sodyum klorür kristalinde atomların dizilişleri

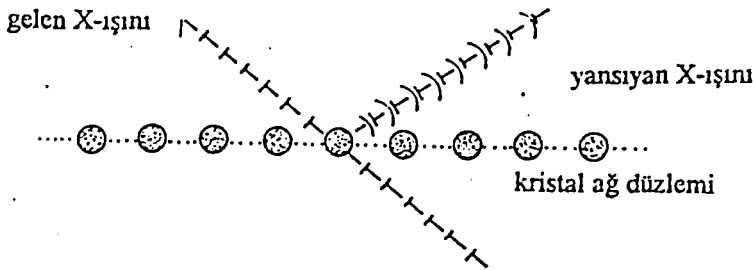
Aynı kristalden ağ düzlemleri arasındaki uzaklıklar birbirinden farklı olan çeşitli kristal ağlar elde edilebilir. Şekil 6.3 ağ sabitleri d_1 , d_2 ve d_3 olan üç ayrı kristal ağ konumunu göstermektedir.



Şekil 6.3. Sodyum klorür kristalinden elde edilebilen üç ayrı ağ aralığı

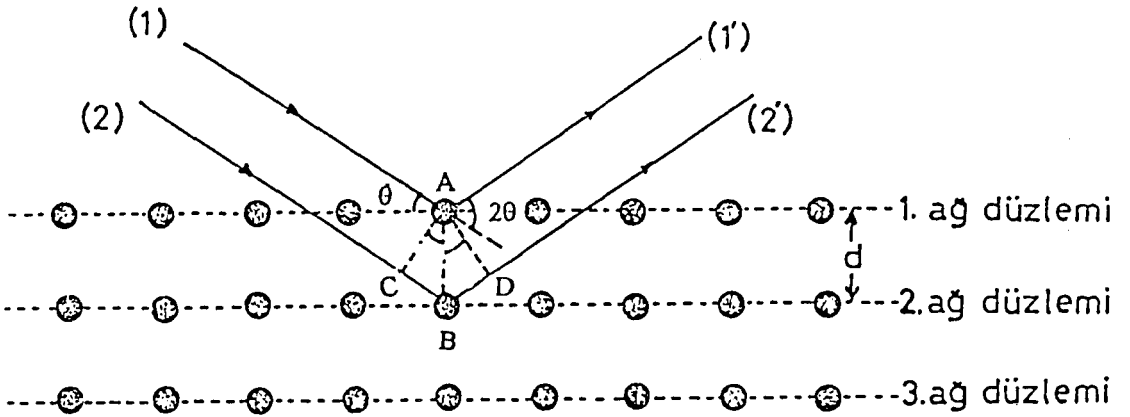
X ışınları demeti Şekil 6.4'deki gibi bir kristal ağdan geçirilirse, atomların herbiri bir kırınım merkezi halini alır. Kristalden geçen ışınlar bir fotoğraf plağı üzerine düşürülürse, burada kristal yapıya özgü ve X ışınlarının dalgalı boylarına bağlı karakteristik bir kırınım deseni ortaya çıkar (Gündüz 1988).

İngiliz fizikçi W.L. Bragg (1913), X ışınları kırınımını basit bir yöntemle incelemiş, kırınım olayının ışınların dalgalı boylarına ve kristaldeki atomların diziliş düzenine bağlı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bragg yöntemi ile elde edilen desenler, ışınların birbirine paralel çeşitli ağ düzlemlerinde yansımaları sonucu oluşmakta, dolayısıyla yorumlanmaları da kolay yapılabilmektedir. Bragg tarafından yapılan X ışınları kırınım deneyine bakalım.



Şekil 6.4. Bir X ışını demetinin kristal ağ düzleminde yansması

Şekil 6.4'de olduğu gibi, sayfa düzlemine dik konumdaki bir kristalin ağ düzlemi üzerine düzlem bir X ışını demetinin kristal düzlemiyle bir θ açısı yaparak düşürülmüş olduğunu kabul edersek, Huygens ilkesi uyarınca, ağ düzleminin her atomunun bir dalga merkezi olarak görev yaptığı ve ancak sayfa düzlemi içinde gelme açısına eşit açılarla yansıyan ışınların birbirini kuvvetlendirdiklerini (aynı fazda olduklarını) söyleyebiliriz. X ışınlarında görülen bu tür bir yansımaya "Bragg Yansıması" denir. Birbirine paralel ve ardışık ağ düzlemlerinde yansıyan ışınların birbirini kuvvetlendirmesi için, aralarındaki yol farklarının dalgaboyunun tam katlarına eşit olması gerekir. Bu koşulun gerçekleştiği bir durum Şekil 6.5'de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Paralel bir X ışını demetinin ardışık iki kristal ağ düzleminde yansıması. (1') ve (2') ışınları arasındaki yol farkı $CB+BD$ 'dir.

Kristal düzlemi ile θ açısı yapacak biçimde ardışık iki ağ düzlemi üzerine düştükten sonra yansımaya uğrayan (1) ve (2) ışınları arasındaki yol farkı, d ağ sabiti olmak üzere $2d\sin\theta$, bu iki ışının birbirini kuvvetlendirme koşulu ise

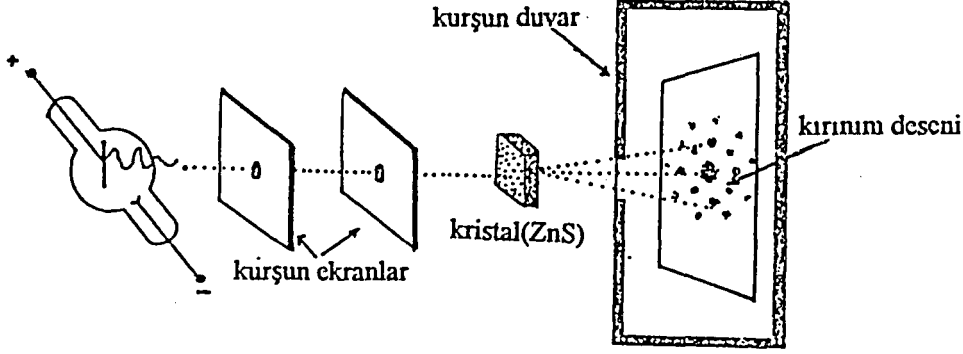
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6-1)$$

dır. Burada, $n = 1, 2, 3, \dots$ gibi tam sayıları, λ ise X ışınlarının dalgaboyunu göstermektedir. “Bragg Eşitliği” denilen (6-1) eşitliğinden faydalanarak, d ağ sabitinin bilinmesi halinde λ dalgaboyunun tayin edilmesi mümkündür. λ biliniyorsa kristal ağ sabitinin (d) değerini de yine bu eşitlikten bulmak mümkündür (Gündüz 1988, Yıldız ve Genç 1993).

6.5. X Işını Kırınım Metodları

6.5.1. Laue Metodu

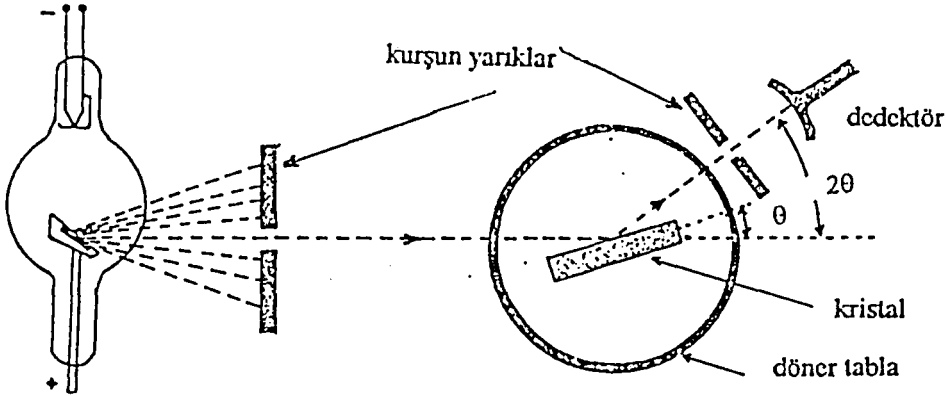
Bu metodda bir X ışınları tüpünden çıkan dar bir ışın demeti, üzerinde ince dairesel delikler bulunan kurşun levhalardan geçirildikten sonra ince bir çinko sülfür (ZnS) kristal levhası üzerine gönderilir. Kristali geçen ışınların oluşturduğu kırınım deseni bir fotoğraf plağı aracılığıyla görünür hale getirilir (Şekil 6.6). Elde edilen kırınım deseni, kristali doğrudan geçen sıfıncı mertebeden ışınların oluşturdukları bir merkez lekesinin etrafında, konumları simetrik ve dağılımları kristal için belirgin olarak daha zayıf şiddette ışık lekelerinden oluşmaktadır. Laue kırınım desenlerinden yararlanarak maddenin yapısı hakkında önemli bilgiler sağlanabilir. Dalgaboyları bilinen X ışınları ile yapılan deneyler, kristal yapıların aydınlatılmasında (X ışınları kristalografisi) kullanılabildiği gibi bunun tersine, yapısı bilinen bir kristal yardımıyla çeşitli kaynakların yaydığı X ışınlarının niteliklerini belirlemek de (X ışınları spektroskopisi) mümkündür.



Şekil 6.6. Laue kırınım desenlerinin gözlenmesi

6.5.2. Döner Kristal Metodu

Kristal kırınımında, belirli bir λ , d ve n değeri için tek ve yine belirli bir θ kırınım açısı vardır. Kristalin konumuna bağlı olarak Şekil 6.7'deki gibi bir kristal spektrometresi ile yapılan deneylerde, fotoğraf plağı üzerinde belirli bir spektrum çizgisinin daima belirli bir θ açısına karşı geldiği görülür.

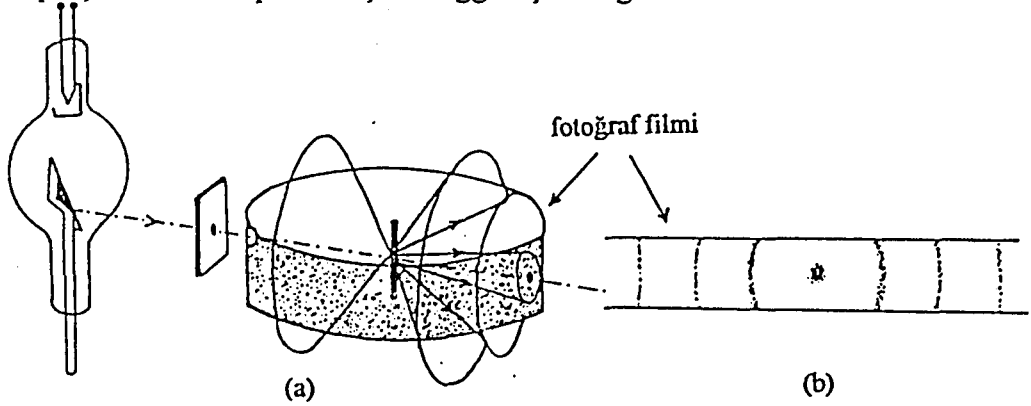


Şekil 6.7. Döner kristalli X ışınları spektrometresi

Diğer çizgilerin gözlenebilmesi için kristalin üzerine konulduğu döner tablanın çevrilmesi gerekir. Bu yoldan istenilen dalgaboyunda ve tabii frekansta “tek renk X ışınları”nın elde edilmesi mümkün olmaktadır. Döner kristalli spektrometrenin yalnızca tek kristallere gereksinim göstermesi, çoğu zaman ise, yeterli büyüklükte düzgün ve eksiksiz bir kristal elde edilmesinin oldukça güç olması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır.

6.5.3. Toz Kristal Metodu

Debye, Scherrer ve Hull (1916) tarafından geliştirilen bu yöntemde, dar bir X ışınları demeti ince toz haline getirildikten sonra preslenmek suretiyle hazırlanmış çok kristalli bir levha üzerine gönderilmektedir (Şekil 6.8). Böyle bir sistemde gelişigüzel biçimde yönelmiş kristal parçacıklarından pek azı için Bragg koşulu sağlanabilir.



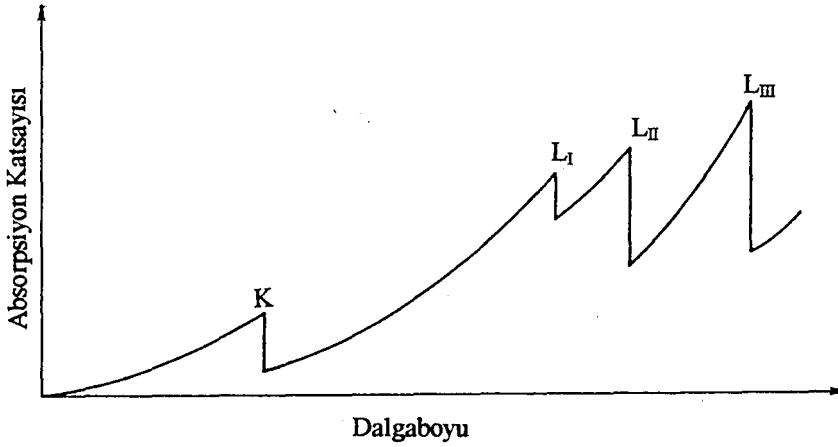
Şekil 6.8. Toz kristalli X ışınları spektrometresi. (a) düzeneğin yapısı, (b) fotoğraf filmi üzerinde gözlenen girişim deseni.

Bragg koşulu λ dalgaboyu ve θ geliş açısına bağlı olarak sağlanabilir. λ ve θ 'ya bağlı olarak Bragg koşulunu sağlayan parçacıklar üzerindeki yansımalar sonucu, aletin yapısı ve mevcut silindirik simetri düzeninden dolayı film üzerinde, merkezde sıfıncı mertebeden bir maksimum ve bunun etrafında merkeze uzaklıkları sırasıyla 2θ , 4θ , 6θ ,....olan ve şiddetleri giderek azalan eş-merkezli daireler şeklindeki birinci, ikinci, üçüncü... mertebeden maksimumlardan oluşan karakteristik bir girişim deseninin meydana geldiği görülür. Daire yarıçaplarını ölçerek ve düzeneğin geometrik konumunu dikkate alarak deneyde kullanılan X ışınlarının dalgaboylarını veya kristal sabitlerini kolayca bulmak mümkündür (Gündüz 1988).

6.6. X Işınları Absorpsiyon Spektrometreleri

X ışınları analizlerinde ışık kaynağı olarak genellikle, tungsten veya krom hedefli x ışını tüpleri kullanılır. Günümüzde kullanılan tüplerin hızlandırma gerilimleri 50-75 kV, güçleri ise 2-3 kW arasındadır. X ışını tüplerinden başka, absorpsiyon ve floresans ölçümleri için

radioaktif kaynaklar da kullanılabilir. Beta yayıcıları, elektron (β taneciği) yayarak bozulan radioaktif maddelerdir. Yayılan bu taneciklerle, herhangi bir hızlandırmaya gerek kalmaksızın, bir elementin bombardıman edilmesi ile de x ışınları elde edilebilir. Şekil 6.9’da, tipik bir x ışını absorpsiyon spektrumu görülmektedir. Şekilde görülen absorpsiyon katsayısındaki herbir keskin düşüş, belirli bir iç kabuktan elektronun uzaklaştırılması için gerekli minimum enerjiye karşı gelen dalgaboyunda gözlenir. Herbir keskin düşüşün gözlendiği dalgaboyuna “absorpsiyon kenarı” adı verilir.



Şekil 6.9. Tipik bir x ışınları absorpsiyon spektrumu

Yayılan x ışınları hem sürekli hem de çizgi spektrumu içerirler. Radyoaktif kaynakların ayrı bir güç kaynağı gerektirmemeleri önemli bir üstünlük olmakla beraber, bu kaynaklarla elde edilen x ışınlarının şiddeti, x ışını tüplerinden elde edilen ışınların şiddetinden çok düşüktür (Genç ve Yıldız 1993).

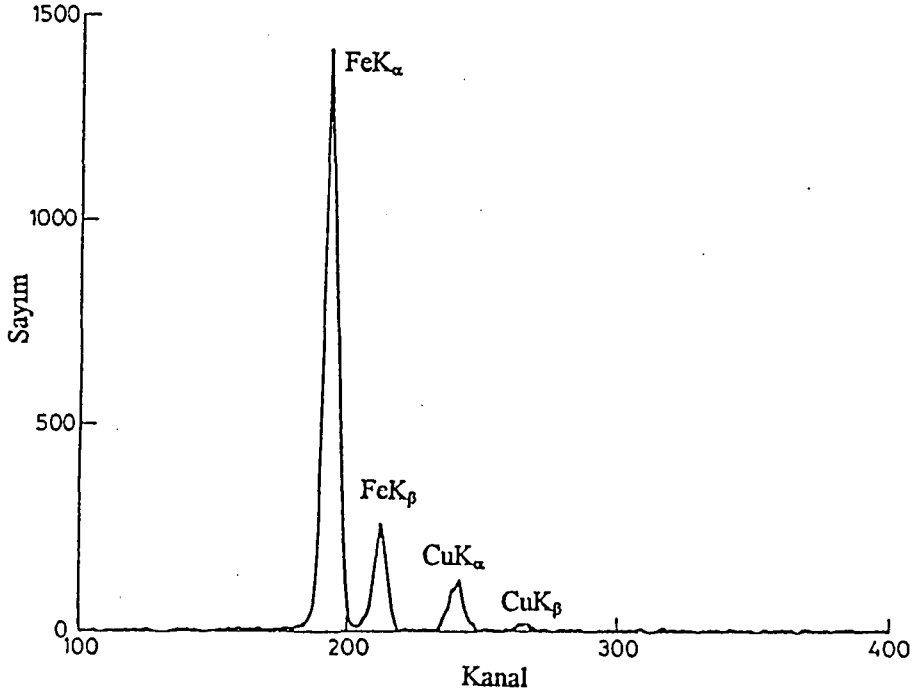
6.6.1. Dalgaboyu Ayırmalı Sistemler

Absorpsiyon ve floresans ölçümleri için ışımının monokromatik olması gerekir. Örnek hücresinden çıkan ışımının dedektöre ulaşmadan önce monokromatik hale getirilmesi için filtreler veya monokromatörler kullanılır. Bu filtreler ince metal levhalardır. Metalik filtrelerin kullanılması iki farklı yolla gerçekleştirilir. Birinci yolda, istenilen dalgaboyunun ayrılması için iki filtre kullanılır.

Birinci filtrenin absorpsiyon kenarı, ölçümün yapılacağı dalgaboyundan daha uzun bir dalgaboyundadır. Ölçüm genellikle, analiz elementinin absorpsiyon kenarının dalgaboyu değerinde veya bu değere yakın dalgaboylarında yapılır. Birinci filtre ile absorbands ölçümü yapıldıktan sonra, absorpsiyon kenarı analiz elementi absorpsiyon kenarından biraz daha kısa dalgaboyunda olan ikinci bir filtre kullanılarak tekrar absorbands ölçümü yapılır. İki filtre ile elde edilen absorbands arasındaki fark, analiz elementinin derişimi ile orantılıdır. İkinci yöntemde, tek bir filtrenin iki farklı dalgaboyundaki kütle absorpsiyon katsayılarının farklı olmasından yararlanır. Bu yöntem, özellikle x ışınlarının floresansı ve difraksiyonunda kullanılır. Örneğin, bakır hedefli x ışını tüpünün kullanıldığı kristalografik çalışmalarda uygulanan nikel filtre, bakırın K_{α} çizgisini K_{β} çizgisinden ayırabilir. Bakırın K_{α} ve K_{β} çizgilerinin dalgaboyları 0,154 ve 0,139 nm olup, bu dalgaboylarında nikelin absorpsiyon katsayıları 4,57 m²/kg ve 27,5 m²/kg'dır. Katsayılar arasındaki bu fark nedeniyle, 20µm kalınlığındaki bir nikel levha K_{α} ışımalarının %44'ünü geçirirken, K_{β} ışımalarının sadece %0,75'ini geçirir ve böylece bu iki çizgi birbirinden ayrılır (Genç ve Yıldız 1993).

6.6.2. Enerji Ayırmalı Sistemler

Bu dedektörlerde çıkış gerilimi veya akımı, dedektör üzerine düşen ışımının enerjisi veya frekansı ile orantılıdır. Dedektörün çıkış devresine yerleştirilen uygun elektronik kanallar ile monokromatör kullanılmasına gerek kalmaksızın ayırma yapılabilir. Çok kanallı analizleyici adı da verilen bu düzenek, üzerine düşen ışımın enerjisini 100-1000 gruba ayırabilir. Monokromatör yerine, ışımayı frekansın fonksiyonu olarak ayıran dedektörlerin kullanıldığı aletlere "enerji ayırmalı" adı verilir. Enerji ayırmalı aletlerin ayırıcılığı, dalgaboyu ayırmalı aletlerin ayırıcılığından daha düşüktür fakat geniş bir aralıktaki frekansları aynı anda kaydetme üstünlüğü nedeniyle özellikle rutin analizlerde enerji ayırmalı spektrometreler tercih edilmektedir. Enerji ayırmalı dedektör kullanılarak kaydedilen bir spektrum Şekil 6.10'da görülmektedir.



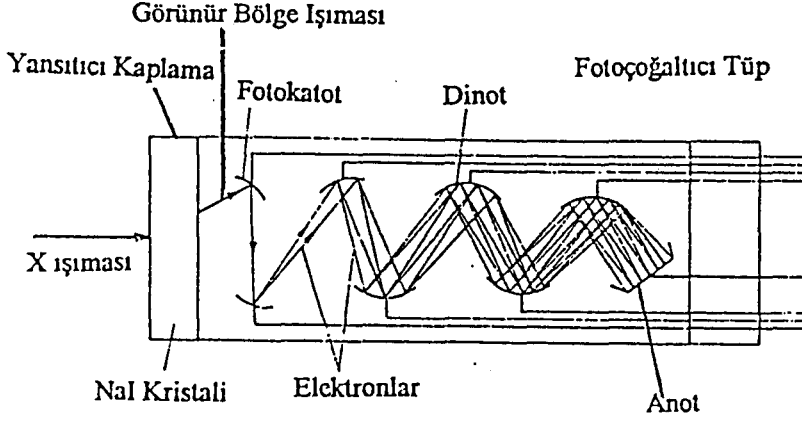
Şekil 6.10. Enerji ayırmalı dedektör ile elde edilen tipik bir spektrum

X ışınlarının absorpsiyonu, floresansı ve emisyonu tekniklerinde kullanılan dedektörler gaz iyonlaşma dedektörleri, sintilasyon dedektörleri ve yarıiletken dedektörler olarak sınıflandırılabilir. Herbir tür dedektörün belirli üstünlükleri gözönünde tutularak, yapılan analizde hangisinin kullanılacağına karar verilir.

6.6.2.1. Sintilasyon Dedektörleri

X ışınları, çinko sülfür veya kalsiyum tungstat gibi fosforesans özelliği olan maddelerle etkileştiğinde, bunların temel düzey elektronlarının uyarılmış enerji düzeylerine çıkmalarına neden olurlar. Bu elektronlar temel enerji düzeylerine dönerlerken görünür bölgede ışık yayarlar. Bu görünür bölge ışımalarını ölçen dedektörlere “sintilasyon dedektörleri” veya “sintilasyon sayıcıları” adı verilir. Modern sintilasyon dedektörlerinde x ışınları, talyum katkılandırılmış sodyum iyodür kristaline çarparak iyot atomları tarafından absorblanır.

Uyarılmış enerji düzeyine çıkan iyot, fazla enerjisinin bir kısmını talyum atomlarına aktarır. Böylece uyarılan talyum atomları, temel enerji düzeyine dönerken 410 nm’de ışık yayarlar (Şekil 6.11).



Şekil 6.11. Sintilasyon dedektörü

Sintilasyon sayıcılarının duyarlığı yüksek ve ölü zamanları $0,25 \mu\text{s}$ civarındadır. Dalgaboyları $0,2 \text{ nm}$ 'den daha kısa x ışınları için sintilasyon sayıcılarının çıkış sinyali (sayım/dak veya akım), x ışını fotonunun enerjisi ile orantılıdır. Bu dedektörler genellikle enerji ayırmalı sistemlerde kullanılırlar (Genç ve Yıldız 1993).

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'ndan temin edilen Gördes-Manisa doğal zeoliti üzerinde yapılan deneysel çalışmalar beş aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama toz haline getirilen zeolit, 1 N'lik HCl asitle yıkanarak iyon değişim kolonu yöntemiyle farklı iyonik formları hazırlanmıştır. İkinci aşamada bu numunelerin Nova 2200 marka "Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizörü" ile yoğunlukları tayin edilmiştir. Üçüncü aşama iyonik formların X ışını kırınım diyagramları ile DTA eğrileri elde edilmesidir. Dördüncü aşama ise N₂ gazının adsorpsiyonu ile özgül yüzey alanlarının elde edilmesidir. Son aşamada N₂ adsorpsiyonu sonucu elde edilen parametreler gözönüne alınarak her bir iyonik formun CO adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bunun sonucunda da bütün iyonik formlar için adsorpsiyon-desorpsiyon ve Langmuir izotermi çizilmiştir.

7.1. Doğal Zeolitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Zeolit numunelerinin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için üç farklı normalitede 0,1 N; 0,5 N ve 1 N olmak üzere çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltideki madde miktarları,

$$m = \frac{NeV}{1000} \quad (7.1)$$

formülü ile hesaplanmıştır. Burada;

m: Gram cinsinden çözünen madde miktarı,

N: Çözeltinin normalitesi

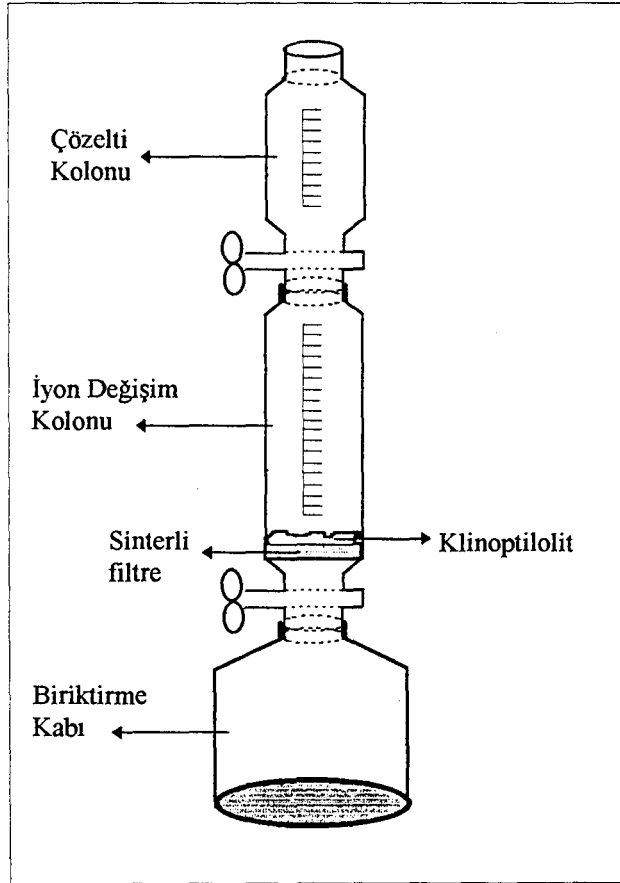
V: cm³ cinsinden çözeltinin hacmi,

e: Çözünen maddenin eşdeğer gramıdır.

Bir tuz için eşdeğer gram sayısı, tuzun molekül ağırlığının toplam katyon değerine bölümü olarak tanımlanır (Mortimer 1984).

Zeolit numunelerinin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması İyon Değişim Kolonu Yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kimyasal maddeler ise Merck marka NaCl, LiCl, CaCl₂, KCl'dür.

Bu yöntemde, herbir kimyasal maddenin 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 0,1 N; 0,5 N ve 1 N'lik çözeltileri, içine önceden 1 N'lik HCl asitle yıkanmış ve etüvde kurutulmuş 20 g klinoptilolitın konuğu iyon değişim kolonundan, giren çözeltilerin deşişiminin çıkan çözeltilininkine eşit olana kadar birkaç kere geçirilmiştir. Bu işlem sonunda, kolondan çıkarılan numuneler deiyonize suyla 8 defa yıkanarak süzölmüşlerdir. Daha sonra bu numuneler etüvde 110 °C'de 16 saat boyunca aktiflenmişlerdir.



şekil 7.1. İyon Değişim Kolonu

7.2. İyon Değiştirilmiş Formların Yoğunluk Tayini

Birim hacim başına düşen kütle miktarı maddenin yoğunluğu olarak tanımlanır.

$$d = \frac{m}{V} \quad (7.2)$$

Nova 2200'de yoğunluk tayin ederken sağlıklı sonuç almak için numunenin mutlaka aktiflenmiş olması gerekmektedir. Aktiflenen numuneden bir miktarın kütlesi ölçülerek hücre içerisinde cihazın istasyonlarından birine yerleştirilir. Yoğunluk tayinin başlaması için komut verildiğinde önceden iç hacmi bilinen hücreye N₂ gönderilerek önce numunenin hacmi bulunur. Artık kütlesi ve hacmi bilinen numunenin yoğunluğu Eş.(7.2)'den hesaplanarak ekrana gelir.

Çizelge 7.1. Doğal zeolitın iyonik formlarının yoğunlukları

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm ³)
Asitle yıkanmamış 1N NaCl	2,73
0.1N NaCl	2,49
0.5N NaCl	2,59
1N NaCl	2,67
0.1N LiCl	2,65
0.5N LiCl	2,72
1N LiCl	2,84
0.1N CaCl ₂	2,36
0.5N CaCl ₂	2,44
1N CaCl ₂	2,54
0.1N KCl	2,65
0.5N KCl	2,77
1N KCl	2,84

7.3. X Işını Kırınım Diyagramları ve Birim Hücre Parametrelerinin Hesaplanması

Zeolit örneklerinin X ışını kırınım tekniği ile elde edilmiş kırınım desenleri Etibank Seydişehir Alüminyum Tesisleri'nde bulunan Siemens D-5000 model XRD cihazı ile

incelenmiştir. Doğal zeolitin iyon değişim kolonu yöntemi ile hazırlanmış iyonik formların X ışını kırınım diyagramları Ek-2’de verilmiştir.

Ek-2’deki doğal klinoptilolitin iyonik formlarının X ışını kırınım desenlerindeki piklere karşılık gelen 2θ ’lardan hareketle $\lambda=1,5418\text{\AA}$ alınarak,

$$d=n\lambda/2\sin\theta \quad (7.3)$$

ifadesi yardımıyla d ’ler bulunur. Bu “ d ” mesafelerine karşılık gelen $h k l$ Miller indisleri ise ASTM kartlarından bulunarak (Galli and Gottardi 1985) yazılabilir. Monoklinik yapıya sahip olan klinoptilolitin d mesafesi ve hkl Miller indisleri ile a, b, c, β birim hücre parametreleri arasındaki genel bağıntı,

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (7.4)$$

şeklindedir. Bu bağıntı yardımıyla ilk dört pik için elde edilen denklemlerin ortak çözümlenmesiyle birim hücre parametreleri a, b, c ve β bulunur. Bulunan bu birim hücre parametrelerini,

$$V=abcsin\beta \quad (7.5)$$

formülünde yerine koyarak monoklinik yapı için birim hücre hacimleri hesaplanır (Ünaldı 1995). Hesaplanan birim hücre parametreleri ve birim hücre hacimleri Çizelge 7.1’de verilmiştir. Asitle yıkanmamış 1N’lik Na^+ formu için çekilen XRD deseninden θ ’lar elde edilemediğinden birim hücre parametreleri hesaplanamamıştır.

Çizelge 7.2. Gördes klinoptilolitinin X ışınları kırınım desenlerinden hesaplanan birim hücre parametreleri ve birim hücre hacimleri

İyonik Form	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V (Å ³)
0.1N Na ⁺	16,7351	16,8762	7,5448	112,24	1972
0.5N Na ⁺	17,1928	16,9972	7,2156	113,89	1928
1N Na ⁺	17,0146	16,8370	7,4785	112,18	1984
0.1N K ⁺	17,0354	17,1693	7,7128	111,93	2093
0.5N K ⁺	19,1582	17,2035	7,2337	111,57	2217
1N K ⁺	18,9984	17,2218	7,4157	113,17	2230
0.1N Ca ²⁺	17,1586	17,9523	7,0103	112,04	2002
0.5N Ca ²⁺	17,6213	17,0052	7,3541	113,92	2014
1N Ca ²⁺	17,7039	17,9125	7,3102	114,15	2115
0.1N Li ⁺	18,2374	17,3748	7,1324	113,51	2072
0.5N Li ⁺	17,8153	17,5239	7,1249	113,14	2045
1N Li ⁺	18,1987	17,8975	7,2741	114,36	2158

7.4. DTA Eğrilerinin Elde Edilmesi ve Yorumlanması

Zeolitlerin bazı iyonik formlarının DTA eğrileri, Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi'nde bulunan Netzsch D-8672 model DTA cihazında çizilmiştir.

Doğal zeolitin İyon Değişim Kolonu Yöntemi ile hazırlanmış bazı iyonik formlarının DTA eğrileri Ek-1'de verilmiştir.

7.4.1. 1N Na⁺ Formunun DTA Yorumlaması (Şekil E1.3.)

i) 150⁰C'de görülen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir.

ii) 460⁰C'deki pik zeolitik suyun yapıdan uzaklaşmaya başlamasının sonucudur.

iii) 575-600°C arasında ve 775°C'de görülen küçük endotermik pikler, kristal yapıdaki deformasyonlardan kaynaklanmaktadır.

iv) 925°C'de görülen endotermik pik, kristal suyunun atılarak bir kristal deformasyonunun olduğunu göstermekte olup soğutma halinde atılan suyun tekrar geri kazanılması halinde bu pik 880°C'de görülmektedir. Öyleyse kristal suyunun atılması ve tekrar geri kazanılması işleminin bu aralıkta tersinir olmadığı söylenebilir.

v) 950-1000°C civarında görülen iki egzotermik pik, yapıdaki kristalleşmeleri göstermektedir. Soğutma halinde aynı sıcaklıklarda endotermik bir pike rastlanmayışı değişimin tersinir olmadığını göstermektedir.

7.4.2. 1N K⁺ Formunun DTA Yorumlaması (Şekil E1.12.)

i) 150°C'de görülen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir.

ii) 475°C'deki pik zeolitik suyun yapıdan uzaklaşmaya başlamasının sonucudur.

iii) 600°C ve 775°C'de görülen küçük endotermik pikler, kristal yapıdaki deformasyonlardan kaynaklanmaktadır.

iv) 925°C'de görülen endotermik pik, kristal suyunun atılarak bir kristal deformasyonunun olduğunu göstermekte olup soğutma halinde atılan suyun tekrar geri kazanılması halinde bu pik 880°C'de görülmektedir. Öyleyse kristal suyunun atılması ve tekrar geri kazanılması işleminin bu aralıkta tersinir olmadığı söylenebilir.

v) 950-1000°C civarında görülen iki egzotermik pik, yapıdaki kristalleşmeleri göstermektedir. Soğutma halinde aynı sıcaklıklarda endotermik bir pike rastlanmayışı değişimin tersinir olmadığını göstermektedir.

7.4.3. 1N Ca²⁺ Formunun DTA Yorumlaması (Şekil E1.9.)

i) 150°C'de görülen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir.

ii) 460°C'deki pik zeolitik suyun yapıdan uzaklaşmaya başlamasının sonucudur.

iii) 600°C ve 775°Cde görülen küçük endotermik pikler, kristal yapıdaki deformasyonlardan kaynaklanmaktadır.

iv) 925°Cde görülen endotermik pik, kristal suyunun atılarak bir kristal deformasyonunun olduğunu göstermekte olup soğutma halinde atılan suyun tekrar geri kazanılması halinde bu pik 880°C'de görülmektedir. Öyleyse kristal suyunun atılması ve tekrar geri kazanılması işleminin bu aralıkta tersinir olmadığı söylenebilir.

v) 945 ve 975°C civarında görülen iki egzotermik pik, yapıdaki kristalleşmeleri göstermektedir. Soğutma halinde aynı sıcaklıklarda endotermik bir pike rastlanmayışı değişimin tersinir olmadığını göstermektedir.

7.4.4. 1N Li⁺ Formunun DTA Yorumlaması (Şekil E1.6.)

i) 150°C'de görülen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir.

ii) 475°C'deki pik zeolitik suyun yapıdan uzaklaşmaya başlamasının sonucudur.

iii) 600°C, 700°C ve 790°Cde görülen küçük endotermik pikler, kristal yapıdaki deformasyonlardan kaynaklanmaktadır.

iv) 925°Cde görülen endotermik pik, kristal suyunun atılarak bir kristal deformasyonunun olduğunu göstermekte olup soğutma halinde atılan suyun tekrar geri kazanılması halinde bu pik 880°C'de görülmektedir. Öyleyse kristal suyunun atılması ve tekrar geri kazanılması işleminin bu aralıkta tersinir olmadığı söylenebilir.

v) 950-1000°C civarında görülen iki egzotermik pik, yapıdaki kristalleşmeleri göstermektedir. Soğutma halinde aynı sıcaklıklarda endotermik bir pike rastlanmayışı değişimin tersinir olmadığını göstermektedir.

7.4.5. 1N Ca²⁺ Formunun DTA Yorumlaması (Şekil E1.9.)

i) 150°C'de görülen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir.

ii) 460°C'deki pik zeolitik suyun yapıdan uzaklaşmaya başlamasının sonucudur.

iii) 600°C ve 775°C'de görülen küçük endotermik pikler, kristal yapıdaki deformasyonlardan kaynaklanmaktadır.

iv) 925°C'de görülen endotermik pik, kristal suyunun atılarak bir kristal deformasyonunun olduğunu göstermekte olup soğutma halinde atılan suyun tekrar geri kazanılması halinde bu pik 880°C'de görülmektedir. Öyleyse kristal suyunun atılması ve tekrar geri kazanılması işleminin bu aralıkta tersinir olmadığı söylenebilir.

v) 945 ve 975°C civarında görülen iki egzotermik pik, yapıdaki kristalleşmeleri göstermektedir. Soğutma halinde aynı sıcaklıklarda endotermik bir pike rastlanmayışı değişimin tersinir olmadığını göstermektedir.

7.4.6. 0.5N Ca²⁺ Formunun DTA Yorumlaması (Şekil E1.8.)

i) 150°C'de görülen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir.

ii) 460°C'deki pik zeolitik suyun yapıdan uzaklaşmaya başlamasının sonucudur.

iii) 600°C ve 790°C'de görülen küçük endotermik pikler, kristal yapıdaki deformasyonlardan kaynaklanmaktadır.

iv) 925°C'de görülen endotermik pik, kristal suyunun atılarak bir kristal deformasyonunun olduğunu göstermekte olup soğutma halinde atılan suyun tekrar geri kazanılması halinde bu pik 880°C'de görülmektedir. Öyleyse kristal suyunun atılması ve tekrar geri kazanılması işleminin bu aralıkta tersinir olmadığı söylenebilir.

v) 950 ve 975°C civarında görülen iki egzotermik pik, yapıdaki kristalleşmeleri göstermektedir. Soğutma halinde aynı sıcaklıklarda endotermik bir pike rastlanmayışı değişimin tersinir olmadığını göstermektedir.

7.4.7. 0.1N Ca²⁺ Formunun DTA Yorumlaması (Şekil E1.7.)

i) 150°C'de görülen büyük ve yayvan endotermik pik, yapıdaki adsorplanmış suyun atıldığını göstermektedir.

ii) 460°C'deki pik zeolitik suyun yapıdan uzaklaşmaya başlamasının sonucudur.

iii) 610°C ve 795°C'de görülen küçük endotermik pikler, kristal yapıdaki deformasyonlardan kaynaklanmaktadır.

iv) 945°C'de görülen endotermik pik, kristal suyunun atılarak bir kristal deformasyonunun olduğunu göstermekte olup soğutma halinde atılan suyun tekrar geri kazanılması halinde bu pik 880°C'de görülmektedir. Öyleyse kristal suyunun atılması ve tekrar geri kazanılması işleminin bu aralıkta tersinir olmadığı söylenebilir.

v) 960 ve 985°C civarında görülen iki egzotermik pik, yapıdaki kristalleşmeleri göstermektedir. Soğutma halinde aynı sıcaklıklarda endotermik bir pike rastlanmayışı değişimin tersinir olmadığını göstermektedir.

7.4.8. DTA Eğrilerinin Karşılaştırılması

Yukarıda ayrıntılı olarak açıklanan DTA eğrilerinin karşılaştırılmasından aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

i) Bütün iyonik formlarda 150°C'de görülen endotermik piklerin karşılaştırılması sonucunda pik derinliklerinin normalite büyüdükçe azaldığı görülmüştür. Bu durum adsorplanmış suyun yapıdan uzaklaştırılması için gerekli ısının normalite arttıkça azaldığını göstermektedir.

ii) 460°C civarındaki endotermik pikin bütün iyonik formlarda ve bunların bütün normalitelerinde oluştuğu, zeolitik suyun yapıdan uzaklaşmasının başlangıcının bu sıcaklık olduğu sonucuna varılmıştır.

iii) 600°C ve 775°C civarında görülen endotermik pikler bütün iyonik formlarda karşılaştırıldığında Li⁺ formunun bu sıcaklıktaki piklerinin diğerlerine göre daha keskin olduğu, diğerlerinin ise pik derinliklerinin birbirine benzediği gözlenmiştir.

iv) 925⁰C'de bütün iyonik formların farklı normaliteli hallerinde endotermik pik görülmüştür. Pik derinliği açısından belirgin bir fark yoktur.

v) 950-1000⁰C arasındaki küçük egzotermik pikler bütün iyonik formların bütün normalitelerinde gözlenmiştir fakat Ca²⁺ formunda bu piklerin birbirlerine göre olan konum ve yüksekliklerinin değiştiği görülmüştür.

7.5. Yüzey Alanlarının Bulunması ve Langmuir İzoterm Eğrilerinin Çizilmesi

Numunelerin analizine başlamadan önce cihazın analiz kurgusunun yapılması gerekmektedir. Adsorpsiyon için artan 12 ve desorpsiyon için azalan 9 bağıl basınç değeri girilir. Girilen noktalar arasındaki minimum bağıl basınç 0,025 olmalıdır. İkinci aşama ise adsorplanan gaza uygun olarak gaz parametrelerinin girilmesidir. Analiz kurgusu tamamlandığında Nova 2200 artık ölçüm yapmaya hazırdır. Bunun için kütlesi ve yoğunluğu bilinen numune uygun çap ve boyutta hücreye konularak cihazın analiz istasyonuna yerleştirilir. Soğutucu olarak kullanılan Dewar kabındaki -195,8 °C (77,4K) sıcaklığındaki sıvı azotun seviyesi de kontrol edildikten sonra analiz işlemi başlar. Analiz işlemleri tamamlandıktan sonra Nova 2200'den "Nova Data Reduction Program" yüklü bilgisayara veri aktarımı yapılarak analizi yapılan numunenin bu program tarafından yüzey alanı hesaplanır ve Langmuir izoterm eğrisi çizilir (bakınız Ek-3).

Çizelge 7.3. Bazı atomların atom ve iyon yarıçapları ile iyonlaşma potansiyelleri (Vainshtein, 1982)

Atom Türü	İyon Yarıçapı(Å)	Atom Yarıçapı(Å)	İyonlaşma Potansiyelleri (eV)
Na	0.98	1.89	5.14
K	1.33	2.36	4.34
Ca	1.04	1.97	7.09
Li	0.68	1.55	5.39

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gördes yöresi doğal klinoptiloliti üzerinde yaptığım deneysel çalışmalar sonucunda aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır:

Doğal klinoptilolitin önce değişebilir katyonlar olan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ formları hazırlanmıştır. Her bir formun iyon değişim kolonu yöntemiyle 1N; 0,5N; 0,1N'lik formları hazırlanmıştır. Hazırlanan bütün iyonik formların DTA ve XRD'leri çekilerek her bir formun CO adsorpsiyonuna bakılmıştır. Her bir formun adsorpsiyon-desorpsiyon ve Langmuir izotermi çizilerek yüzey alanlarına bakılmıştır. XRD'lerden birim hücre parametreleri ve birim hücre hacimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde;

i) Na^+ ve K^+ 'un adsorpsiyon izotermelerinin birbirinin aynı olduğu görülmüştür (bakınız Ek-4). Bu benzerliğin nedenlerine bakıldığında her iki formunda iyon yarıçaplarının, iyonlaşma potansiyellerinin birbirine çok yakın olduğu (bakınız çizelge 7.3) ve DTA'larında çok benzer olduğu (bakınız Ek-1) görülmüştür. Bu nedenle her iki formun ısı ve adsorpsiyon özelliklerinin birbirinin aynı olduğu sonucuna varılmıştır.

ii) İyonik formların CO adsorpsiyonunda normalite farkının bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Fakat normalitenin değişmesi, birim hücre parametrelerinin, yoğunlukların ve yüzey alanlarının değişiminde önemli bir etkidir.

iii) Birim hücre hacimlerinin $1928-2230\text{\AA}^3$ arasında değerler aldığı görülmüştür. Küçük iyon yarıçapına sahip Na ve Li'nin daha küçük, büyük iyon yarıçapına sahip Ca ve K'nın daha büyük birim hücre hacimlerine sahip olduğu gözlenmiştir.

iv) İyonik formlara ait yüzey alanlarının $116-137\text{ m}^2/\text{g}$ arasında olduğu tespit edilmiştir. Yüzey alanlarındaki bu sonuç CO adsorpsiyonuyla uyumludur. Yüzey alanı büyük olan numunelerde daha iyi adsorpsiyon, küçük olan numunelerde daha düşük derecede adsorpsiyon görülür (bakınız Ek-4).

Bütün bu sonuçlara dayanarak, çevreye zararlı ve zehirli atık gazlardan biri olan CO adsorpsiyonu uygulamalarında bu gazı en iyi adsorplayan iyonik formun Na^+ formu olduğu görülmüştür. Na^+ formunun bütün normaliteleri için sonucun aynı olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Gottardi, G. and Galli, E. , Natural Zeolites, Mineral and Rock, Springer Verlag, 18, 409p, 1985.
2. Torii, K. , Utilization of natural zeolites in Japan. In: Sand, I. B. , Mumpton, F. A. (eds) Natural zeolites. Pergamon, Oxford, pp 441-450, 1978.
3. Hayhurst, D. T.; Willard, J. M. , Effects of feeding clinoptilolite to roosters. In: Rees, L. V. C. (eds), Proc 5th Int Conf Zeolites. Heyden, London, pp 805-812, 1980.
4. Olver, M. D. , The effect of feeding clinoptilolite (zeolite) to laying hens. S Afr J Anim Sci 13: 107-110, 1983.
5. Mercer, B. W. ; Ames, L. L. Jr, Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. In: Sand, L. B. ; Mumpton, F. A. (eds) Natural Zeolites. Pergamon, Oxford, pp 451-462, 1978.
6. Murphy, C. O. ; Hrycyk, O. ; Gleason, W. T. , Natural zeolites: novel uses and regeneration in wastewater treatment. In: Sand, L. B. ; Mumpton, F. A. (eds) Natural zeolites. Pergamon, Oxford, pp 471-478, 1978.
7. Sheppard, R. A. ; Gude, A. J.^{3rd}; Mumpton, F. A. , Zeo trip '83. Int Committee on Natural Zeolites, Brocport, 1983.
8. Brooke, H. J. , On the comptonite of Vesivius, the brewsterite of Scotland, the stilbite and the heulandite. Edinb Phill J 6: 112-115, 1822.
9. Schaller, W. T. , Ptilolite from Utah. Am Miner 17:125-127, 1932.
10. Schaller, W. T. , The mordenite-ptilolite group; clinoptilolite a new species. Am Miner 17:128-134, 1932.
11. Mason, B. ; Sand, L. B. , Clinoptilolite from Patagonia. The relationship between clinoptilolite and heulandite. Am Miner 45: 341-350, 1960.

KAYNAKLAR (DEVAM)

12. Alietti, A. , Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. *Am Miner* 57:1448-1462, 1972.
13. Klopp, G. ; Suto, J. ; Szebenji, I. , Molecular sieve sorbents from Hungarian clinoptilolite. In: Rees, L. V. C. (eds) *Proc 5th Int Conf Zeolites*. Heyden, London, pp 841-849, 1980.
14. Tchernev, D. I. , The use of zeolites for solar cooling. In: Rees, L. V. C. (eds) *Proc 5th Int Conf Zeolites*. Heyden, London, pp 788-794, 1980.
15. Galabova, I. M. ; Haralampiev, G. A. ; Aleksiev, B. , Oxygen enrichment of air using Bulgarian clinoptilolite. In: Sand, L. B. ; Mumpton, F. A. (eds) *Natural Zeolites*. Pergamon, Oxford, pp 431-437, 1978.
16. Minato, H. ; Tamura, T. , Production of oxygen and nitrogen with natural zeolites. In: Sand, L. B. ; Mumpton, F. A. (eds) *Natural Zeolites*. Pergamon, Oxford, pp 509-516, 1978.
17. Sarıkaya, Y. , *Fizikokimya ve Uygulamaları, Türk Tarih Kurumu Basımevi, Ankara, 549s., 1978.*
18. Cebe, M. , *Fizikokimya (2), Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 684s. , 1987.*
19. Ceylan, H. ve Sarıkaya, Y. , Isıl Olarak İşlenmiş Bazı Silikajellerin Özgül Yüzey Alanlarının Tayini, *Doğa Türk Kimya Dergisi*, 12, 2, 147-156, 1988.
20. Lippens, B. C. and de Boer, J. H. , Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The t Method, *J. Catal.* , 4, 319-323, 1965.
21. Dubinin, M. M. , Adsorption in Micropores, *J. Colloid Interface Sci*, 23, 487-495, 1967.
22. Dubinin, M. M. , Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, in *Progress in Surface and Membrane Science*, 1-70, 1975.
23. Orhun, Ö. , Zeolitlerde İyon Değişimi, *Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 53s. , 1997.*

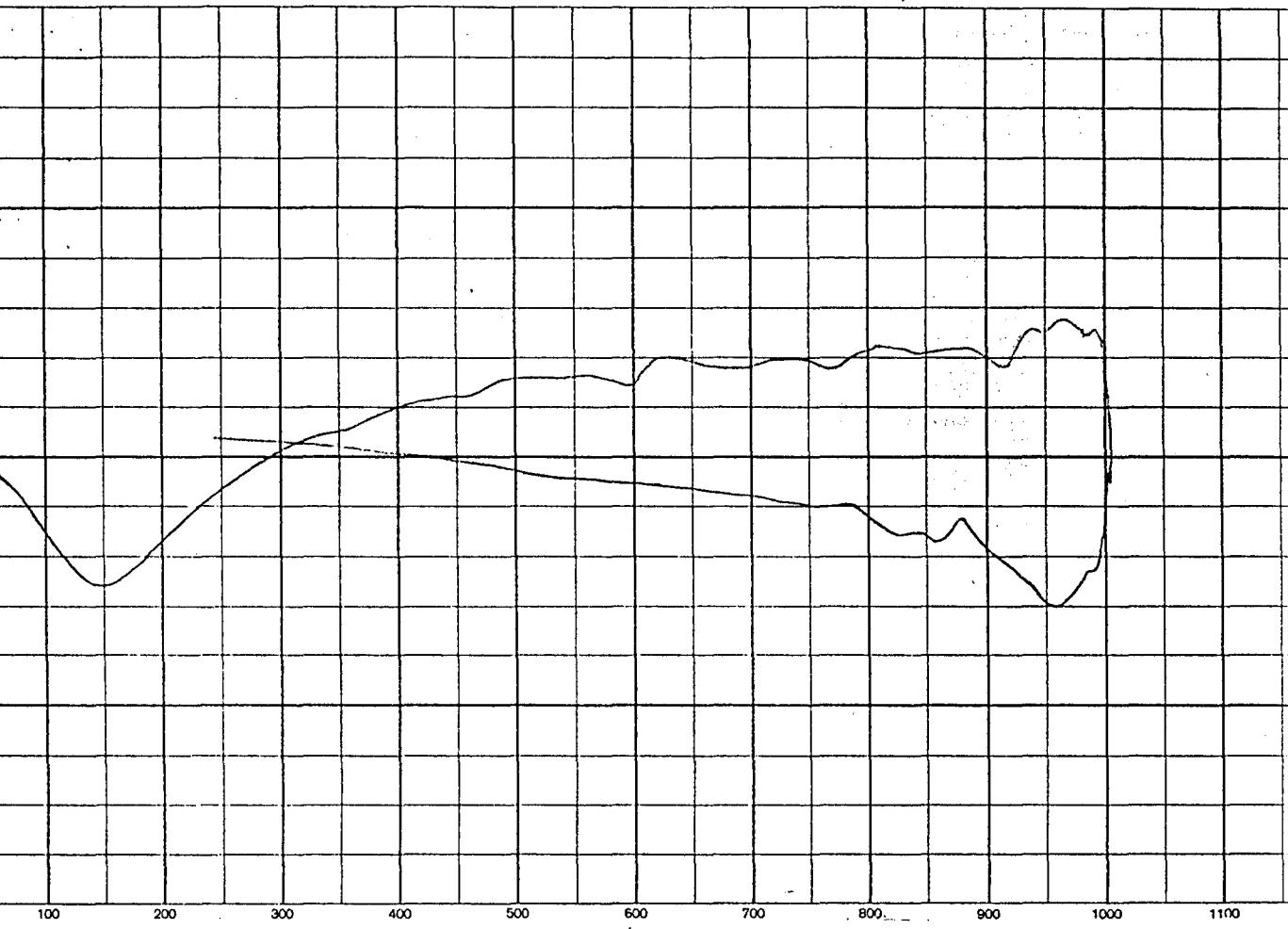
KAYNAKLAR (DEVAM)

24. Yörükoğulları, E. , Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 56s., 1997
25. Yıldız, A. ve Genç, Ö. , Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 480s. , 1993.
26. Gündüz, E. , Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 110, 594s. , 1988.
27. Gündüz, E. , Modern Fiziğe Giriş, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 319-327, 594s. , 1988.
28. Dyer, A. , An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons Ltd. , p149,1988
29. Ünaldı, T. , 1995, Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitinin İyon Değiştirilmiş Formlarının CO₂ Adsorpsiyonu, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 128s.
30. Vainshtein, B. K. , Modern Crystallography-II, Springer-Verlag, p433, 1982
31. Şenvar, C. Ve Edgüer, E. , Üniversite Kimyası Cilt-II, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 404s. , 1972.
32. Pekin, B. , Fizikokimya Dersleri Cilt-I, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 411s. , 1979.
33. Sarıkahya, Y. , Güler, Ç. , Sarıkahya, F. , Genel Kimya Cilt-I, Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, 408s. , 1989.

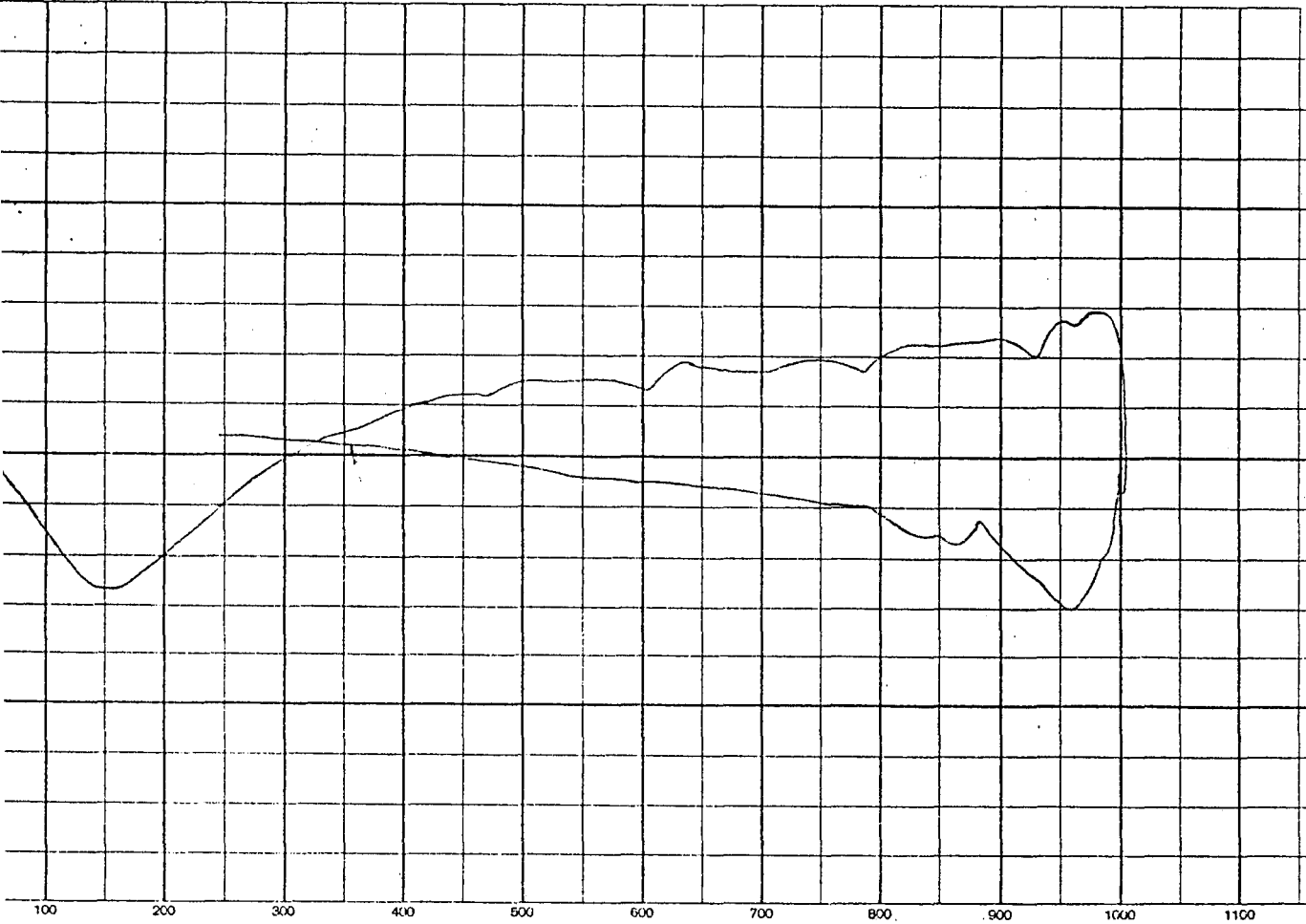
EKLER

EK 1.

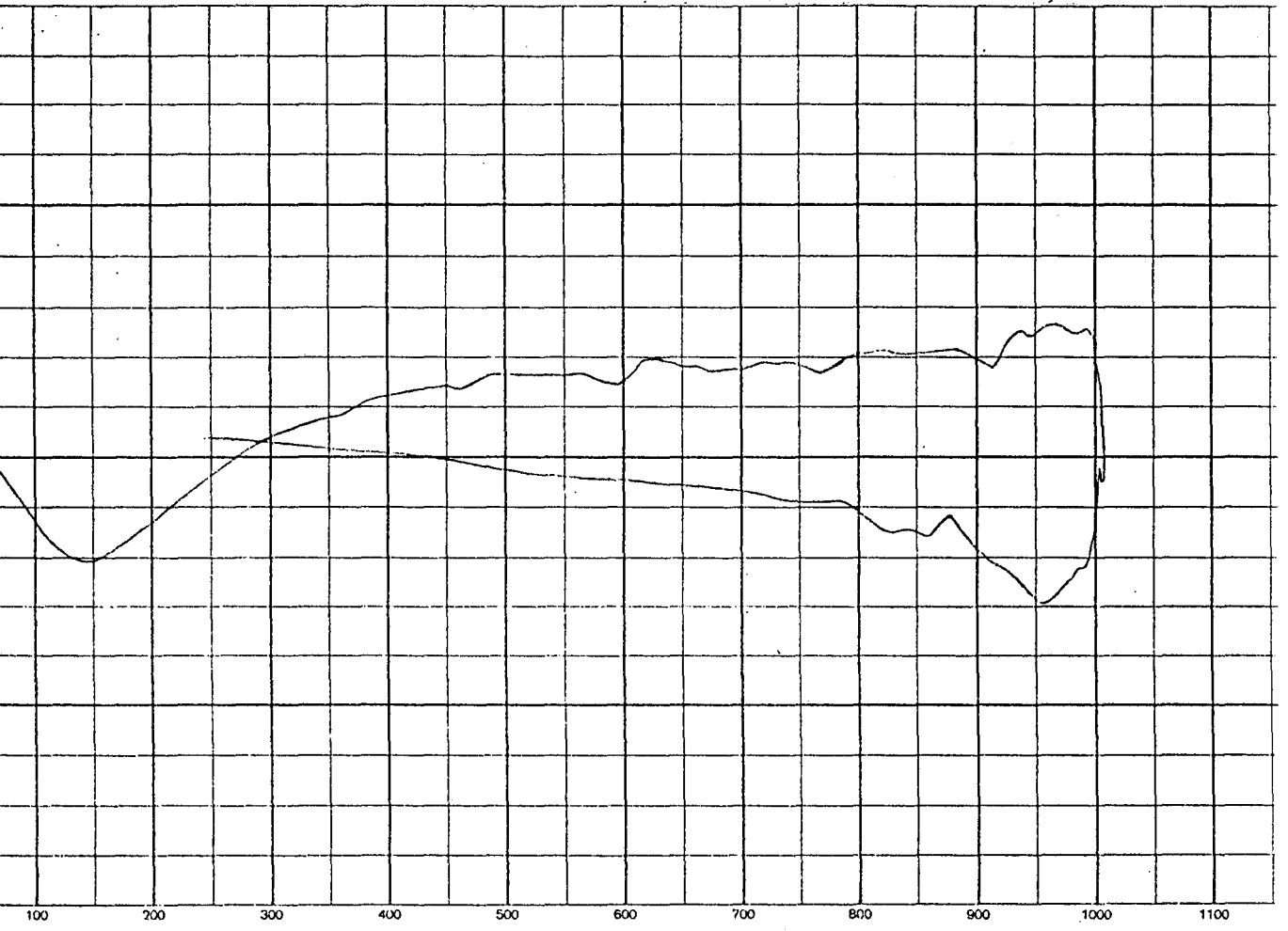
**DOĞAL ZEOLİTİN
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
DTA EĞRİLERİ**



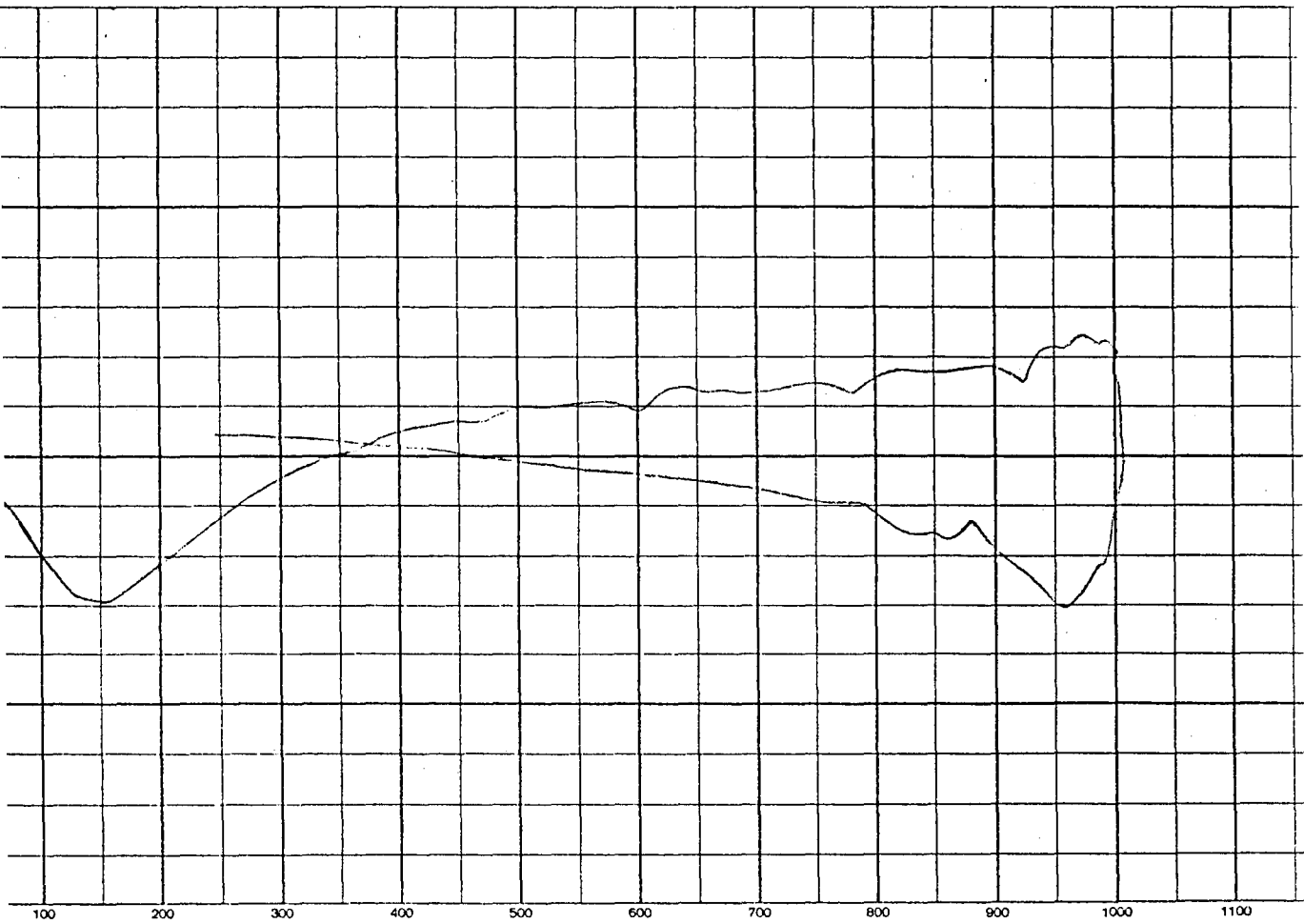
Şekil E1.1. 0,1N Na⁺ formunun DTA eğrisi



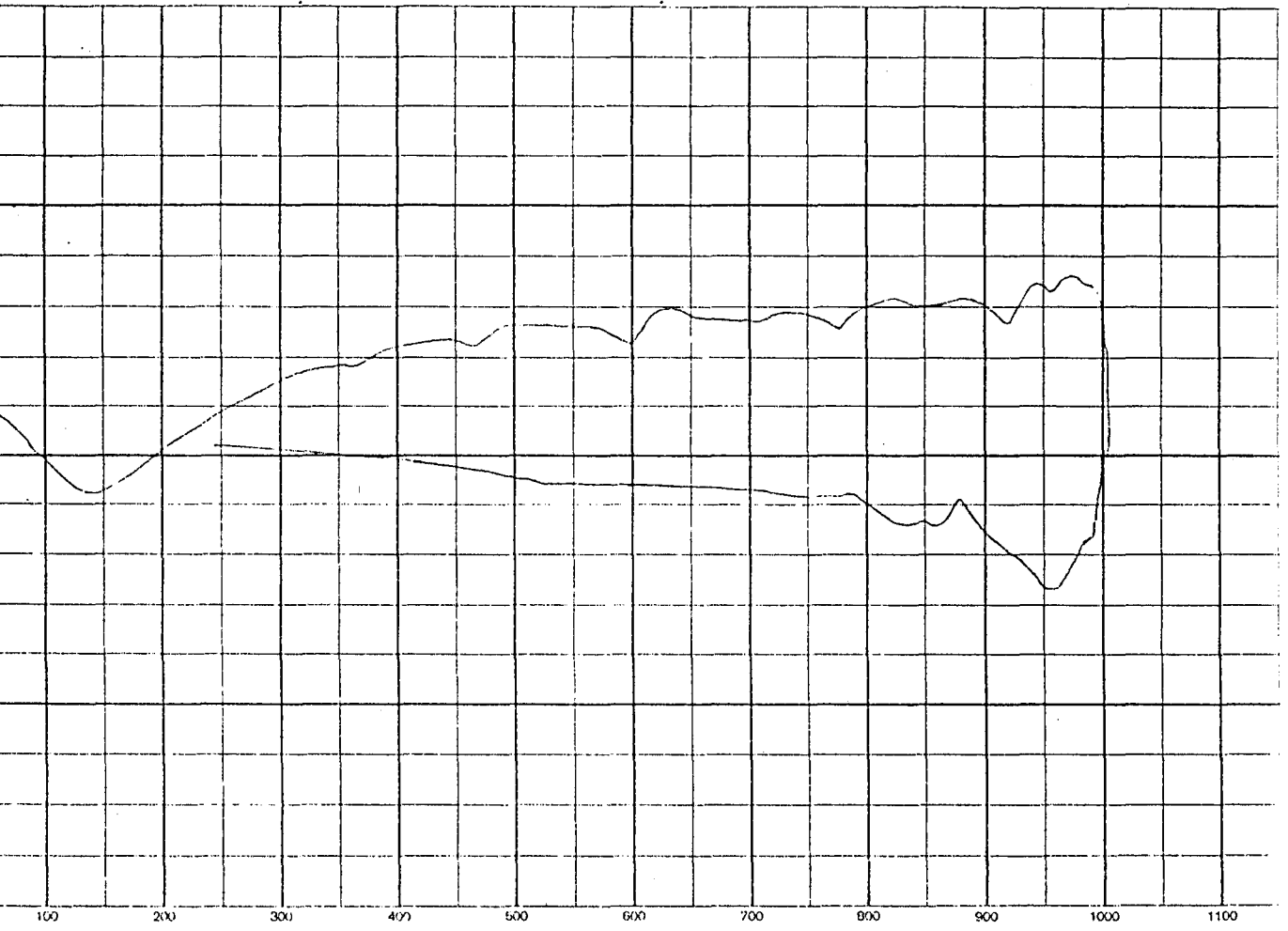
Şekil E1.2. 0,5N Na⁺ formunun DTA eğrisi



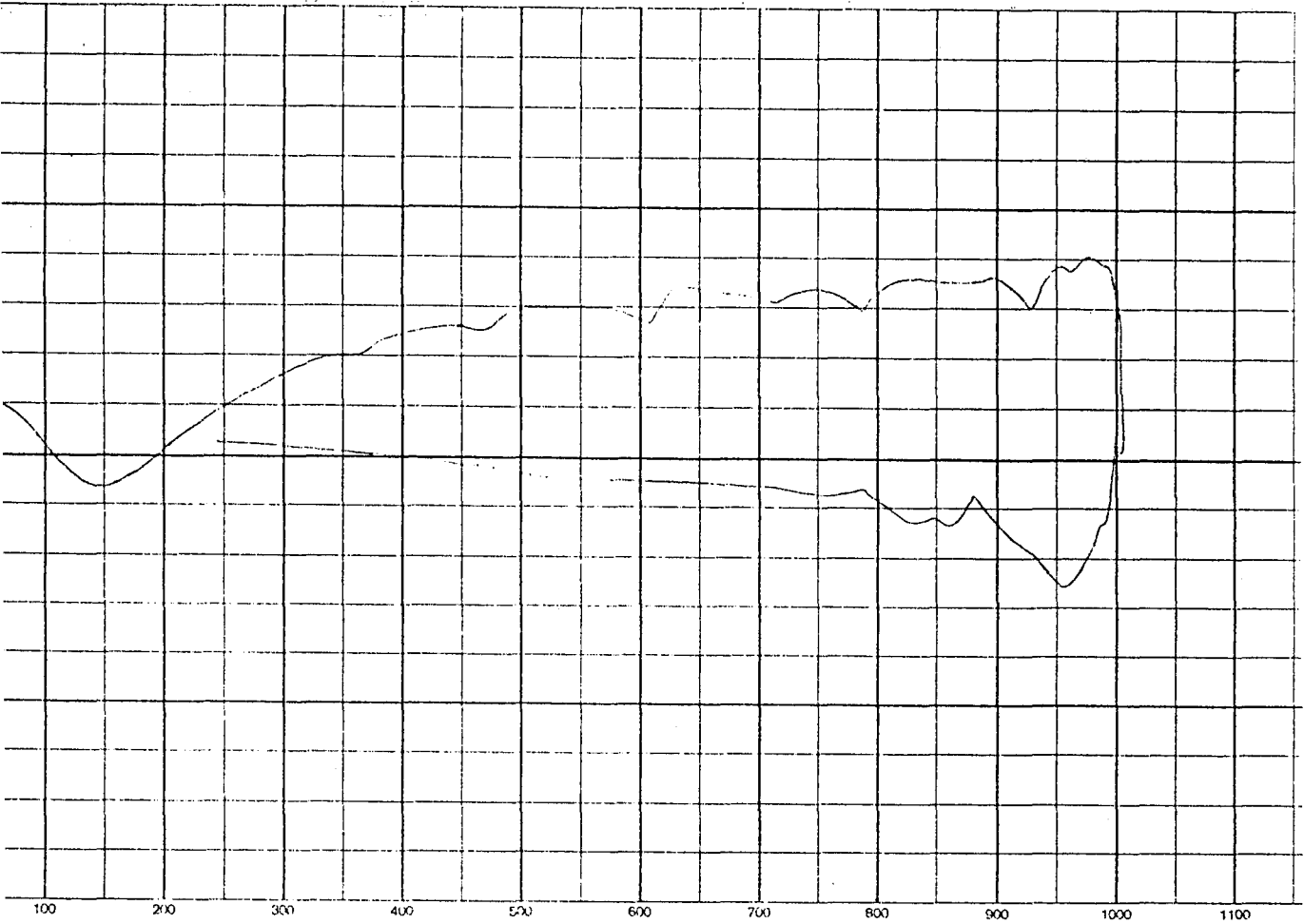
Şekil E1.3. 1N Na⁺ formunun DTA eğrisi



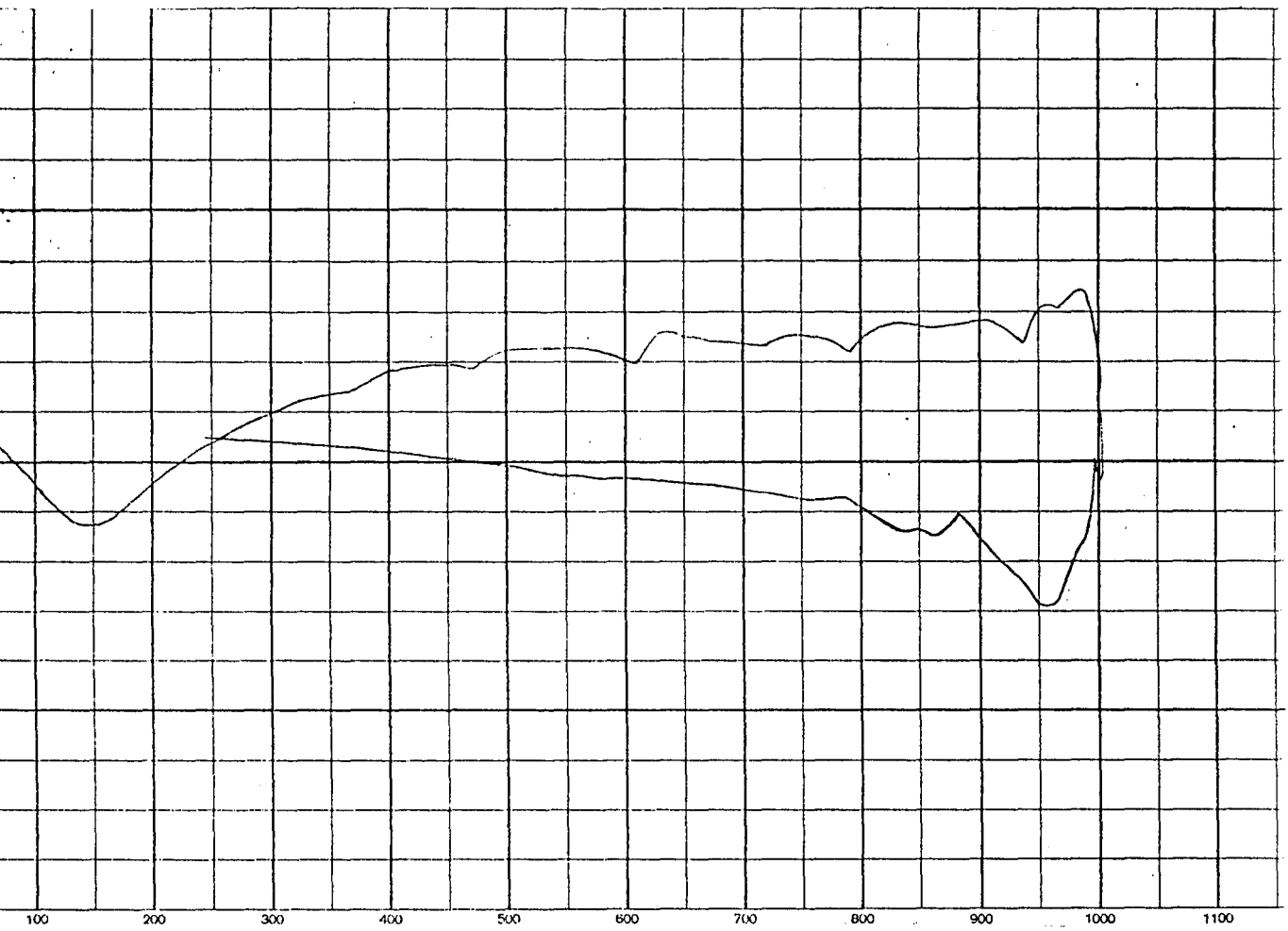
Şekil E1.4. 0.1N Li⁺ formunun DTA eğrisi



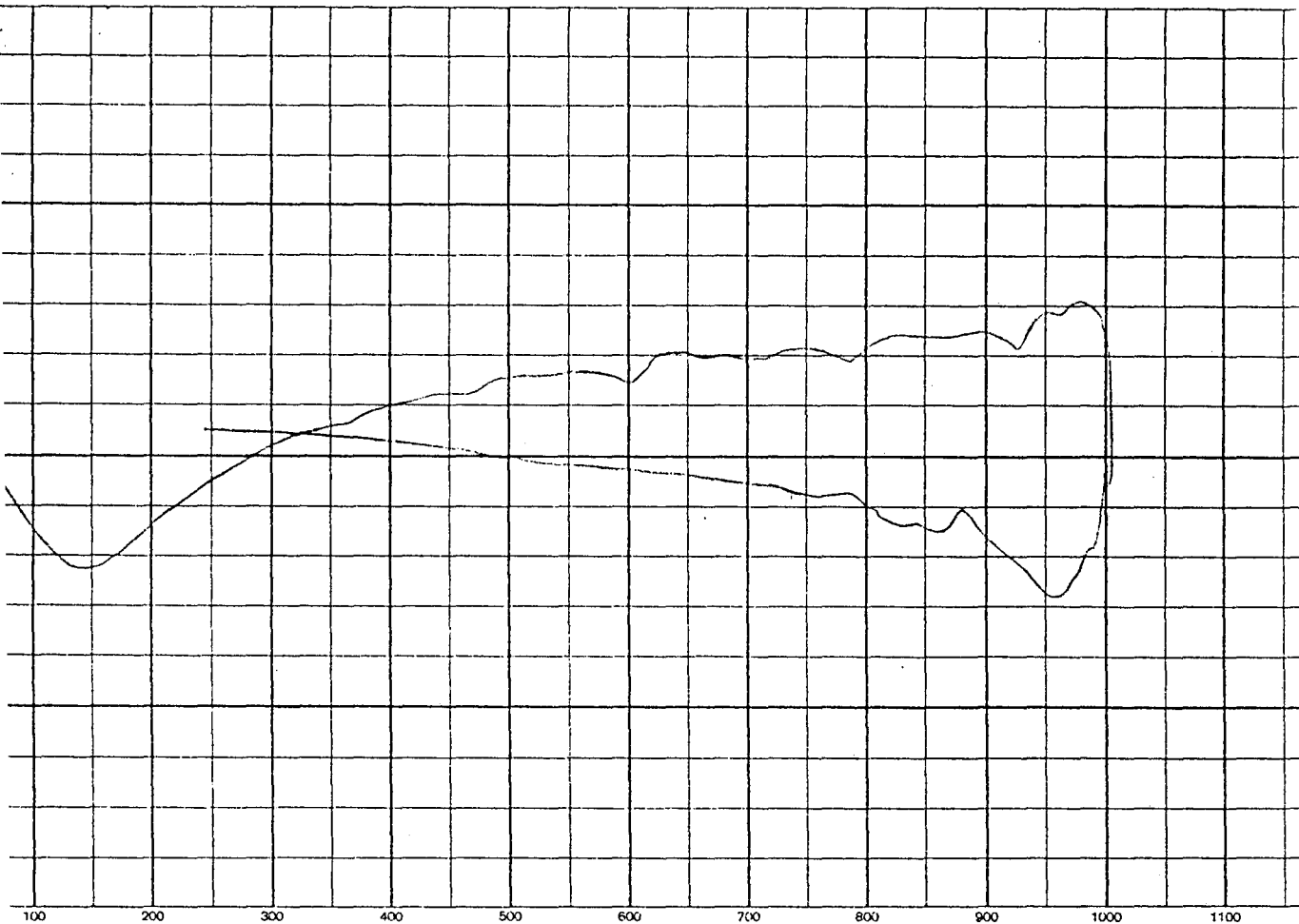
Şekil E1.5. 0,5N Li⁺ formunun DTA eğrisi



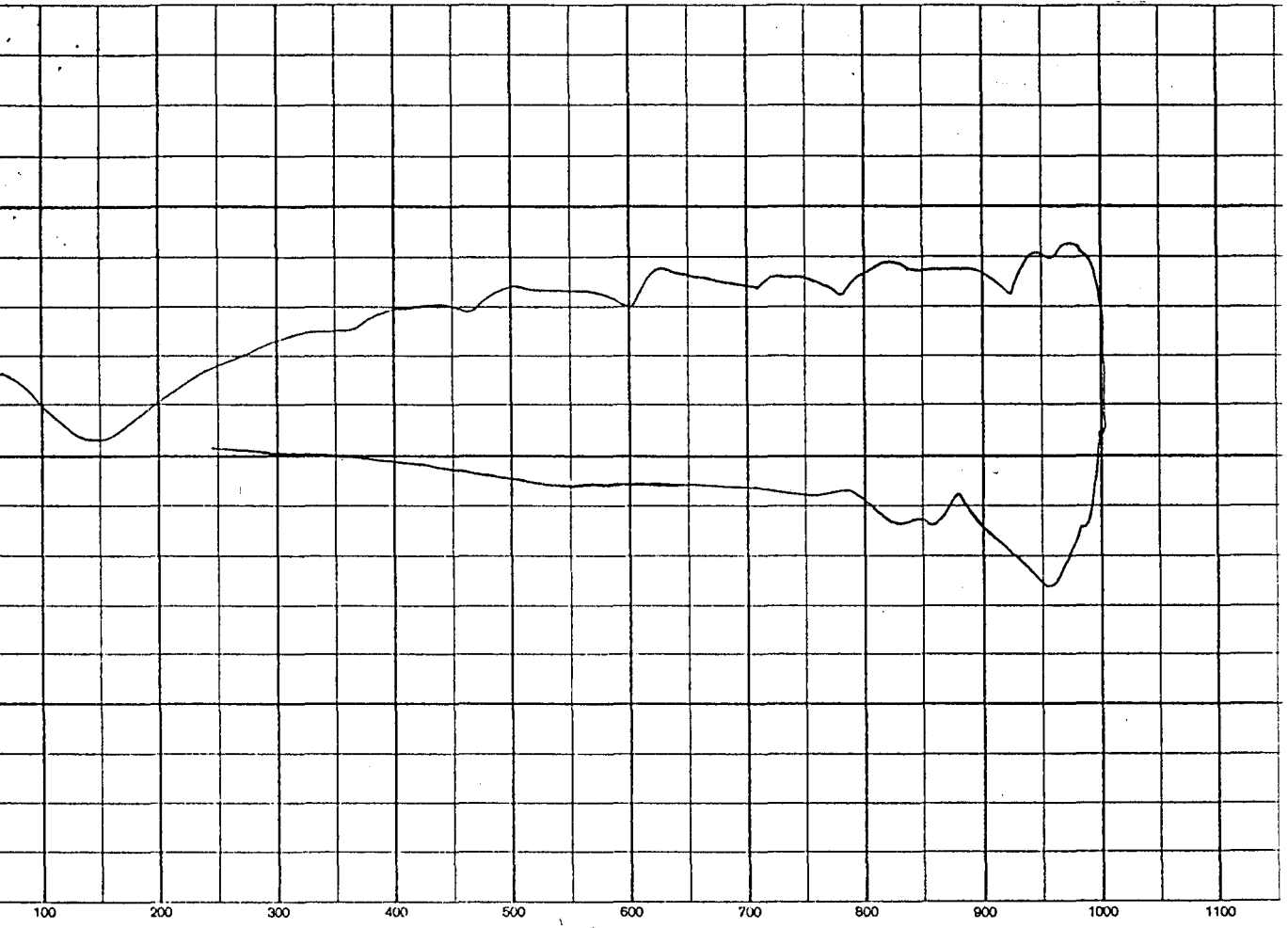
Şekil E1.6. 1N Li⁺ formunun DTA eğrisi



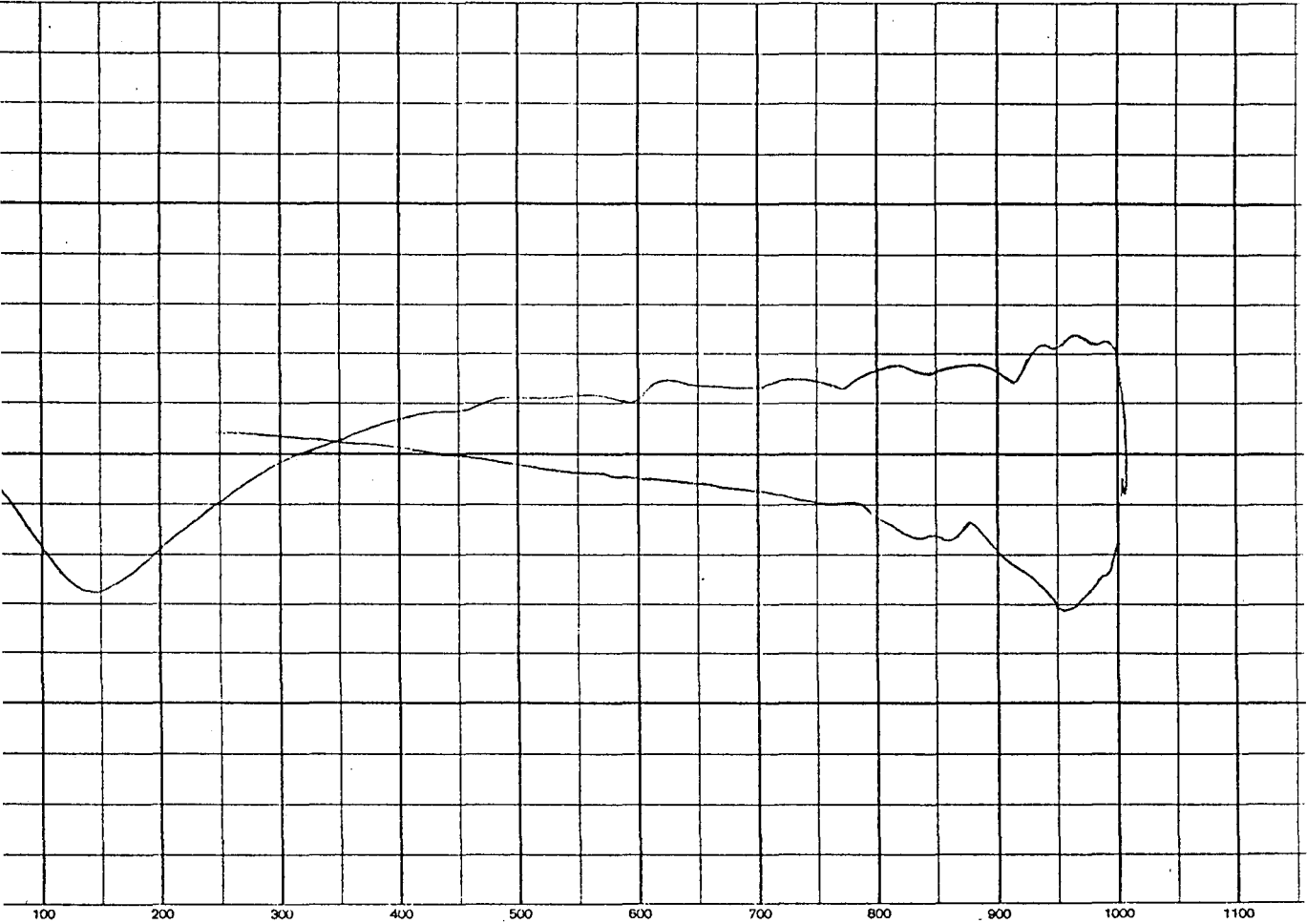
Şekil E1.7. 0,1N Ca²⁺ formunun DTA eğrisi



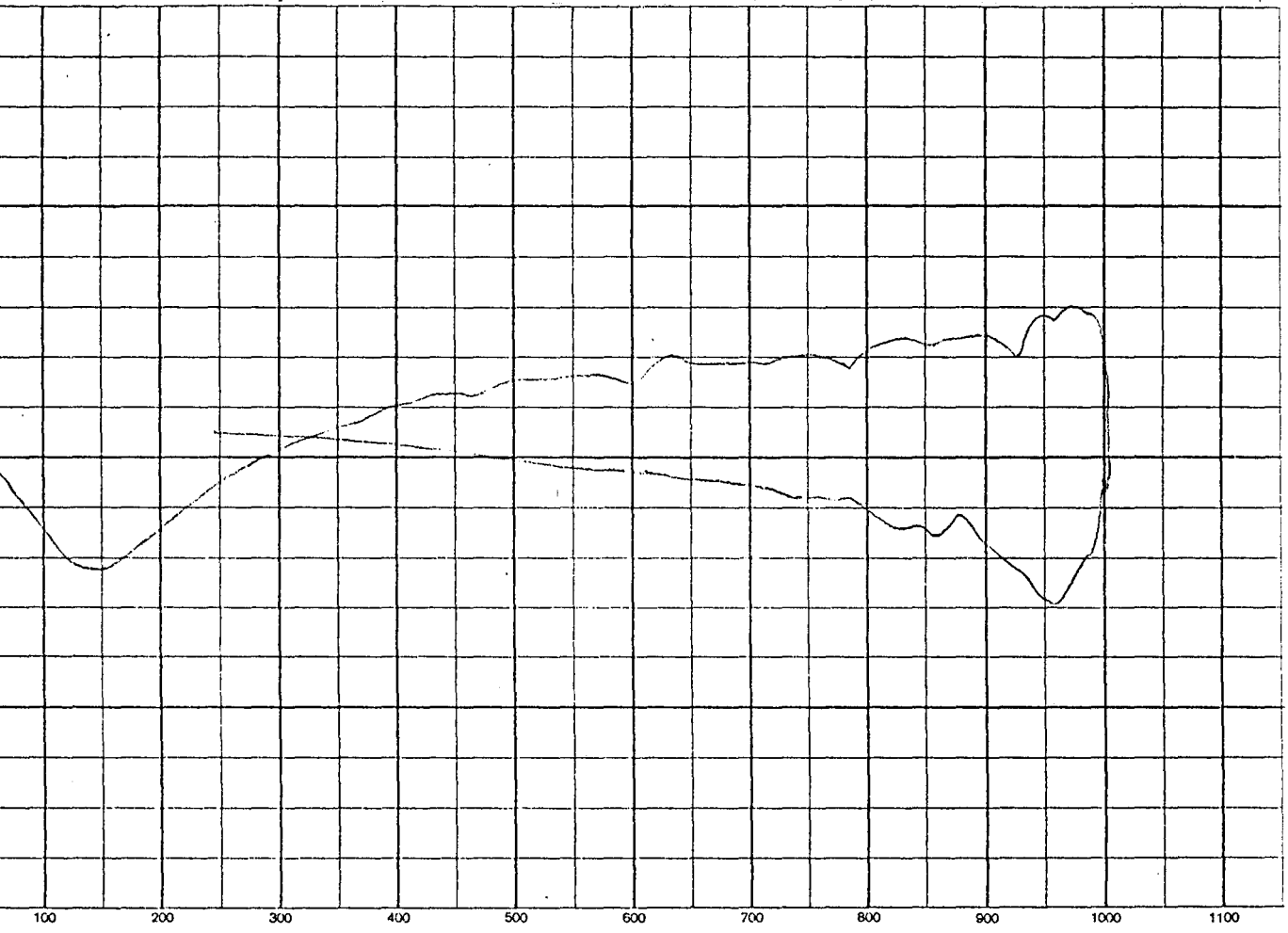
Şekil E1.8. 0,5N Ca²⁺ formunun DTA eğrisi



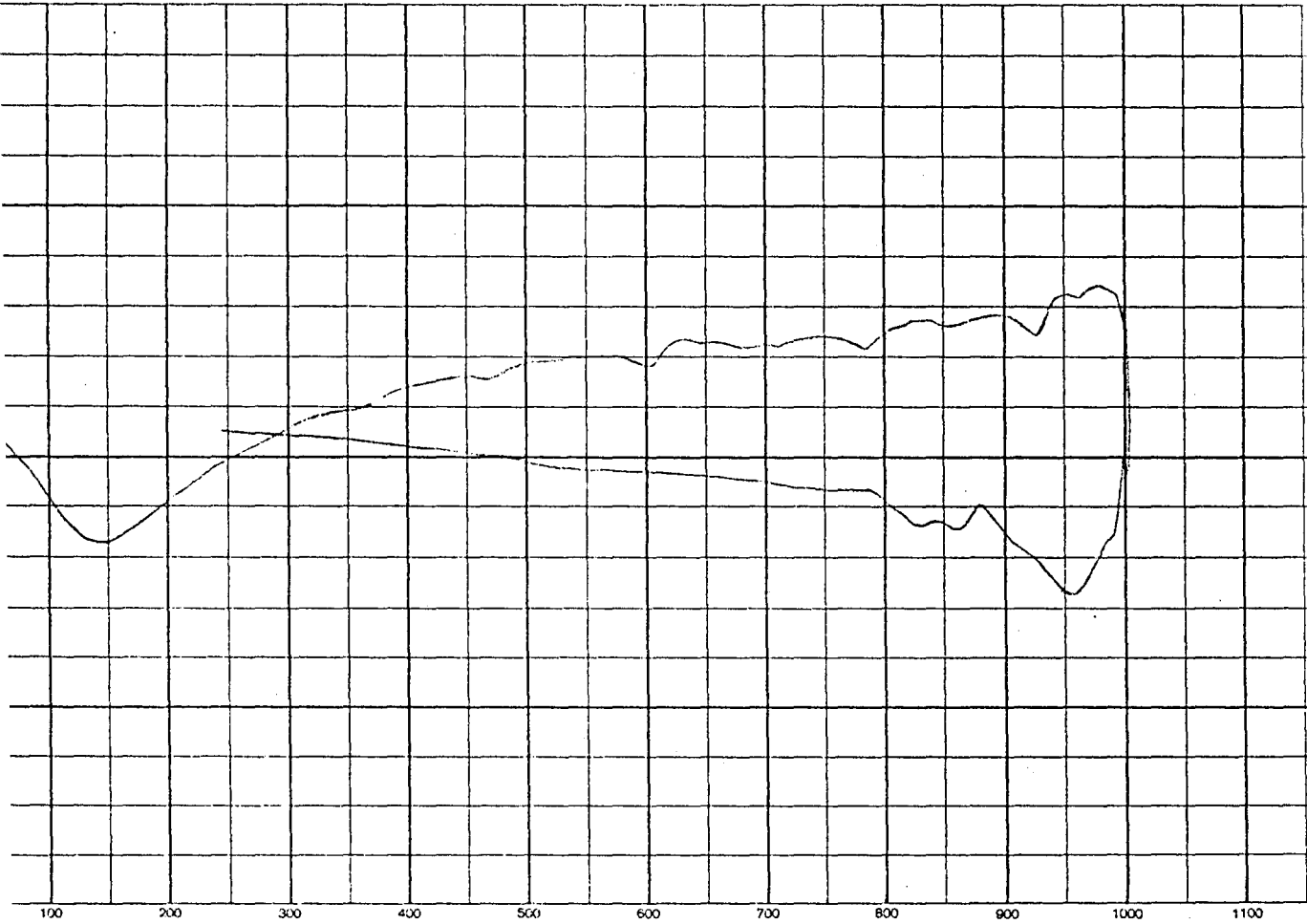
Şekil E1.9. 1N Ca²⁺ formunun DTA eğrisi



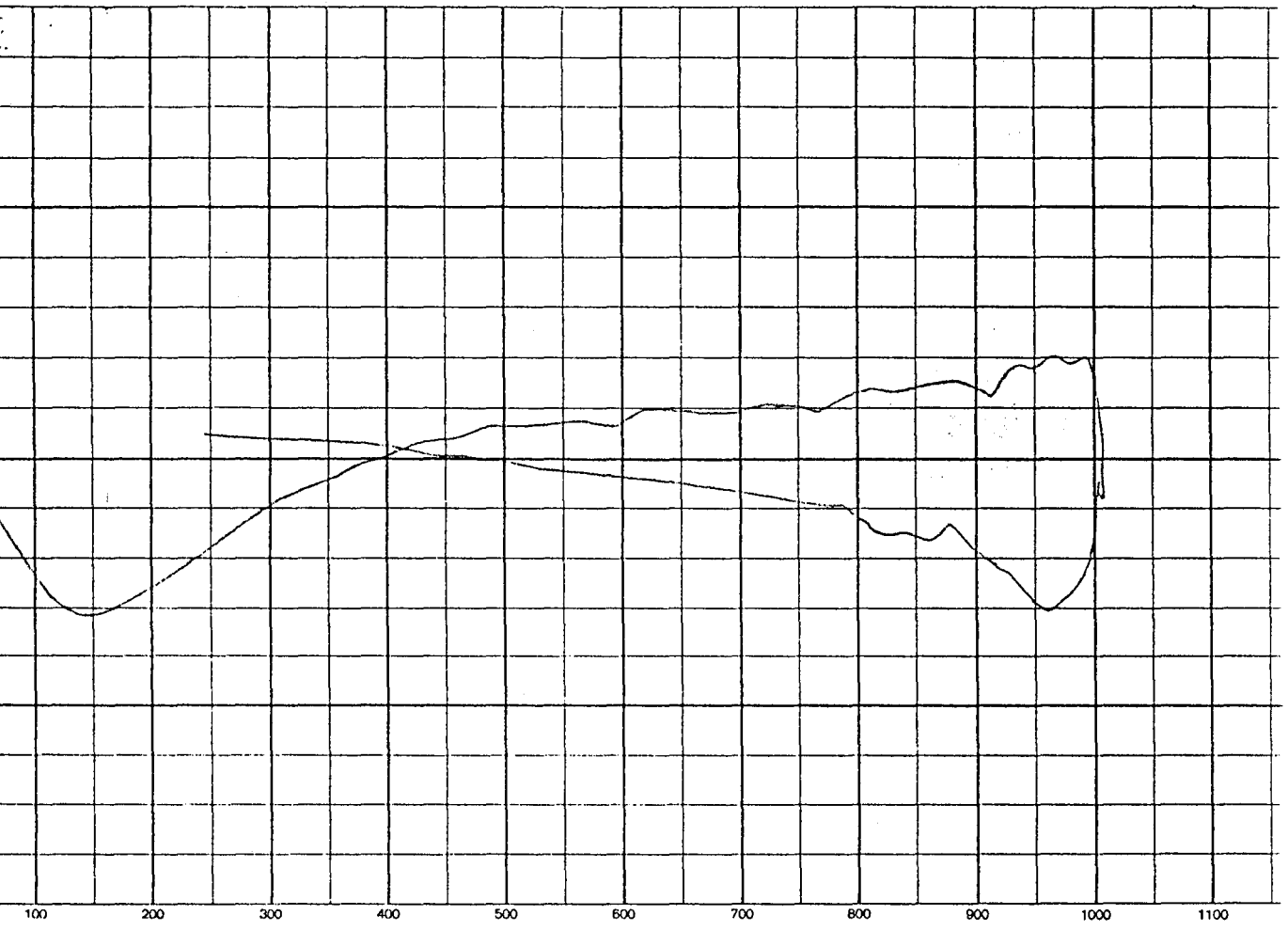
Şekil E1.10. 0,1N K⁺ formunun DTA eğrisi



Şekil E1.11. 0,5N K⁺ formunun DTA eğrisi



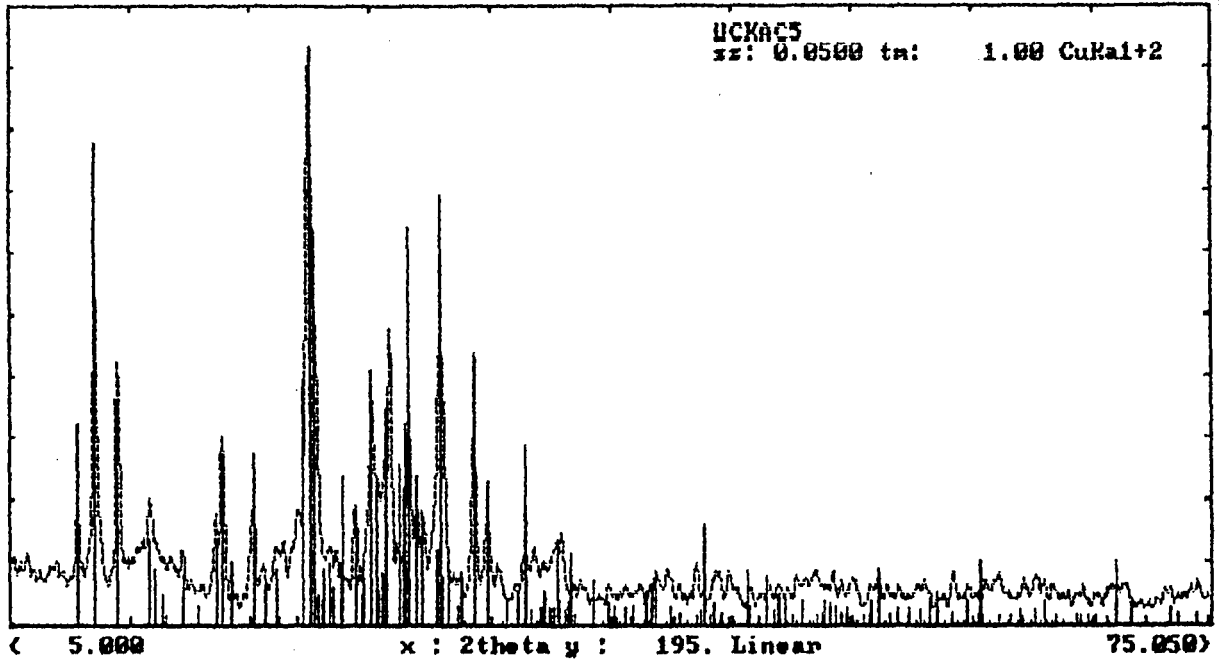
Şekil E1.12. 1N K⁺ formunun DTA eğrisi



Şekil E1.13. Asitle yıkanmamış 1N Na⁺ formunun DTA eğrisi

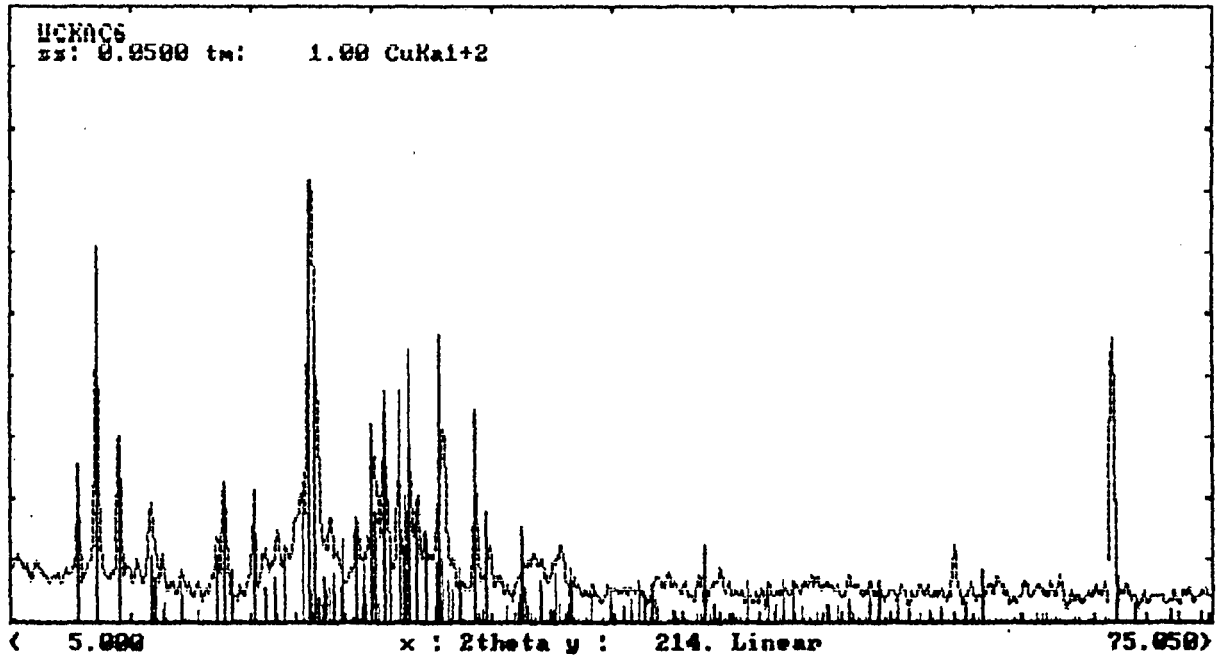
EK 2.

**DOĞAL ZEOLİTİN
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
X İŐİNİ KİRİNİM DESENLERİ**



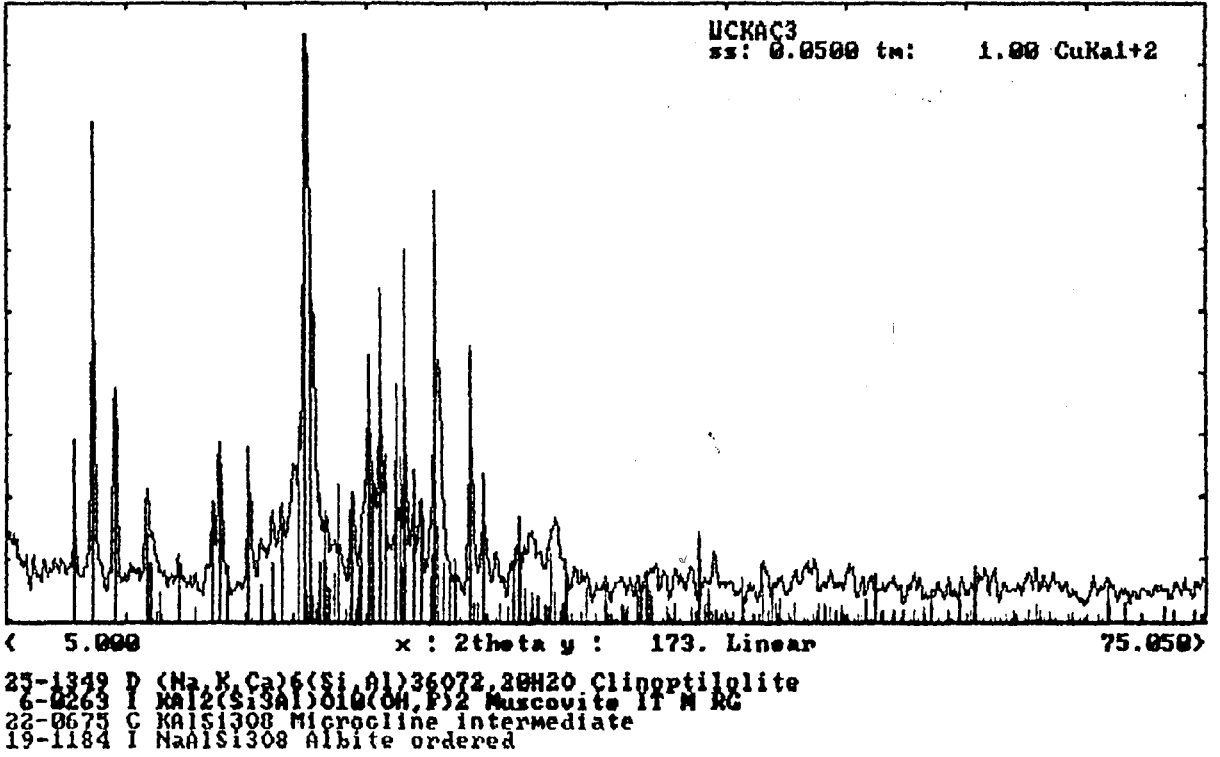
25-1349 D (Na,K,Ca)6(Si,Al)36O72.20H2O Clinoptilolite
 6-0263 I KAl2(Si3Al)O10(OH,F)2 Muscovite II M RG
 19-1184 I NaAlSi3O8 Albite ordered

Şekil E2.1. 0,1N Na⁺ formunun X ışını kırınım deseni

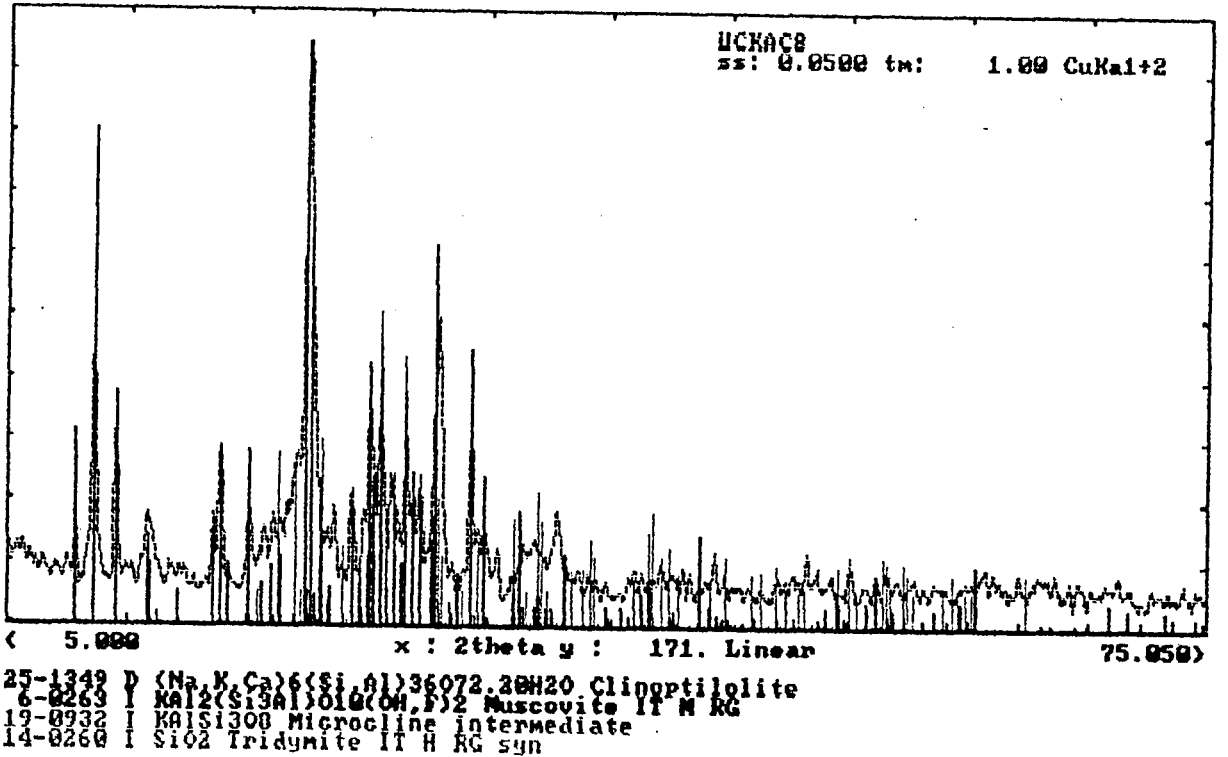


25-1349 D (Na,K,Ca)6(Si,Al)36O72.20H2O Clinoptilolite
 6-0263 I KAl2(Si3Al)O10(OH,F)2 Muscovite II M RG
 19-0932 I KAlSi3O8 Microcline intermediate
 19-1184 I NaAlSi3O8 Albite ordered

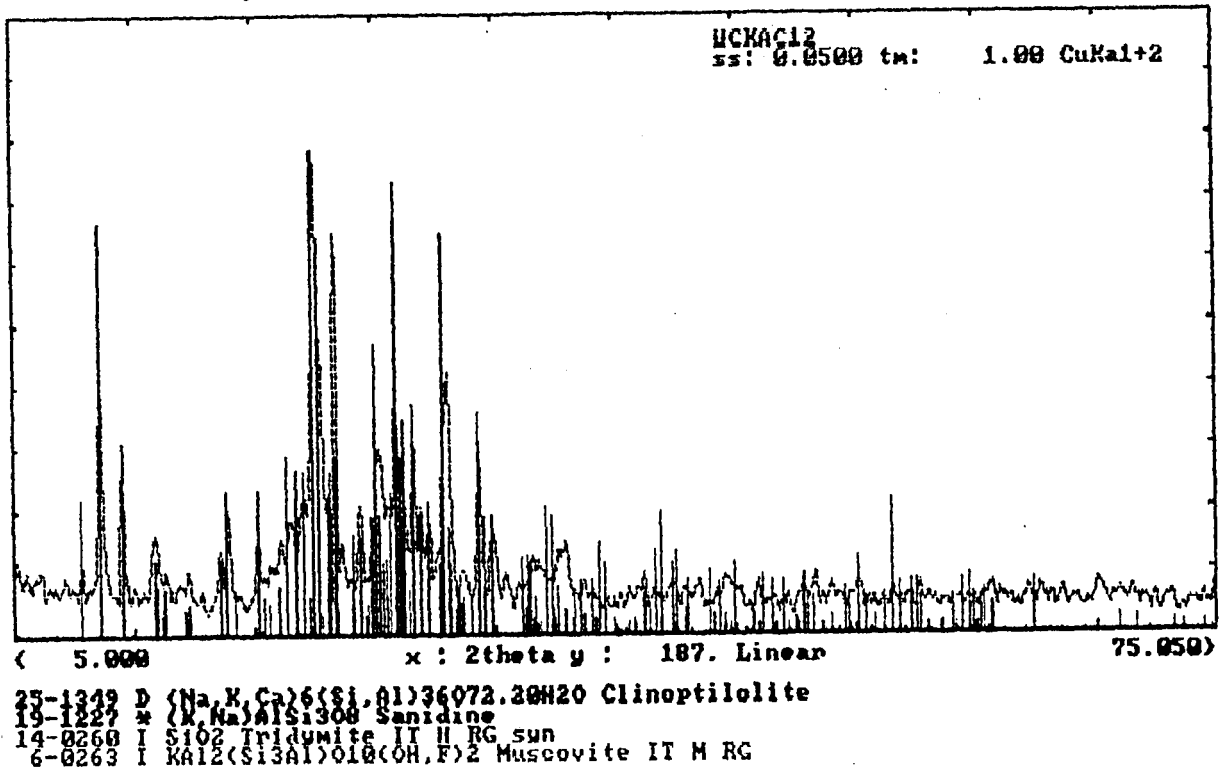
Şekil E2.2. 0,5N Na⁺ formunun X ışını kırınım deseni



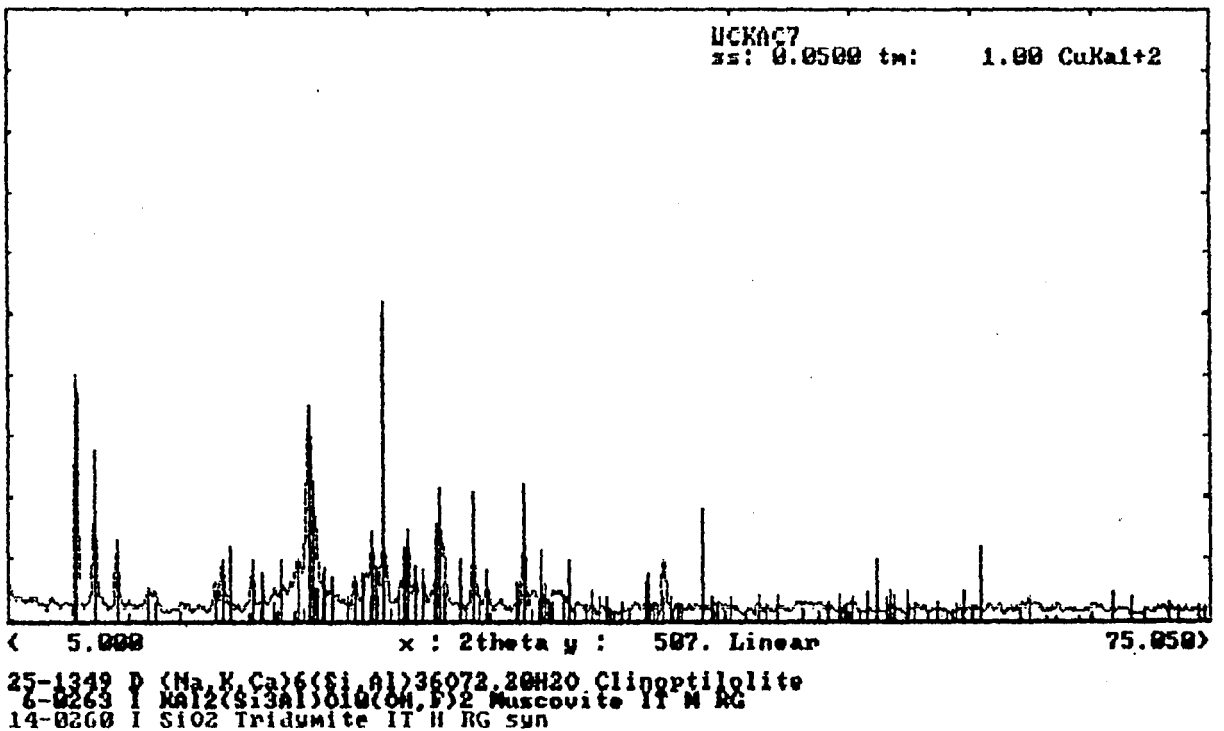
Şekil E2.3. 1N Na⁺ formunun X ışını kırınım deseni



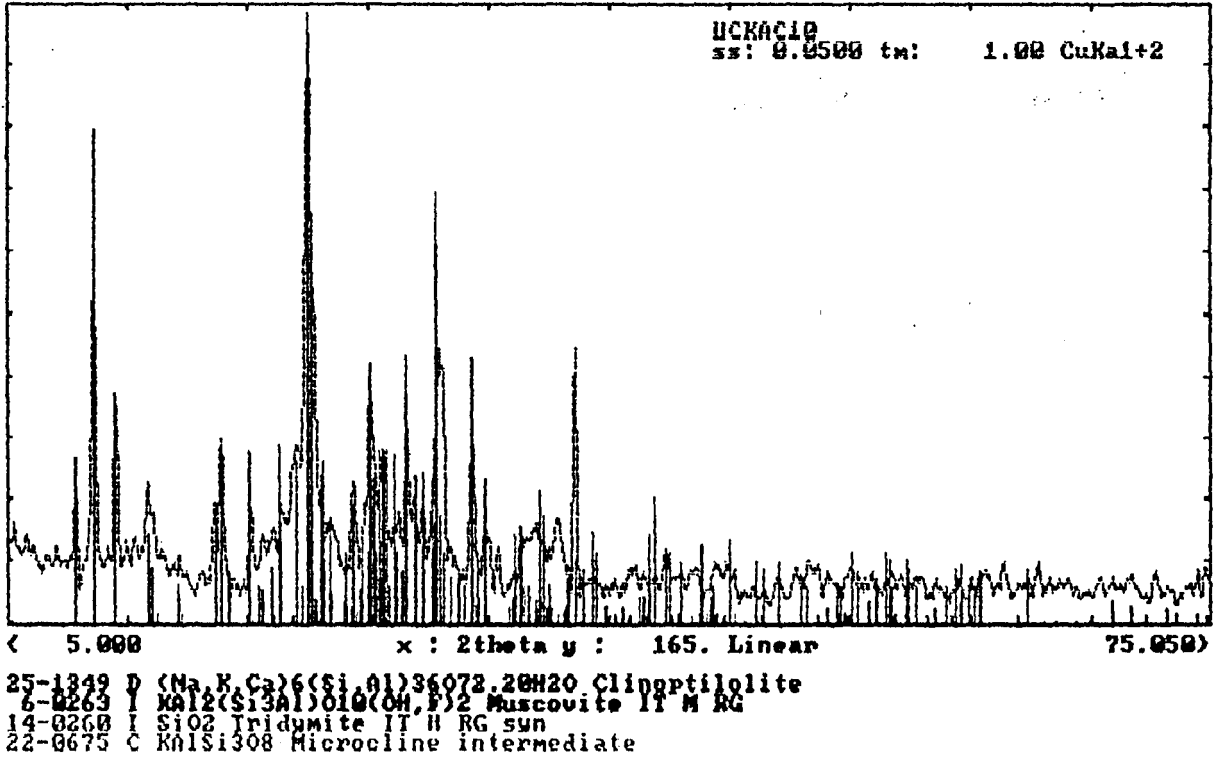
Şekil E2.4. 0,1N Li⁺ formunun X ışını kırınım deseni



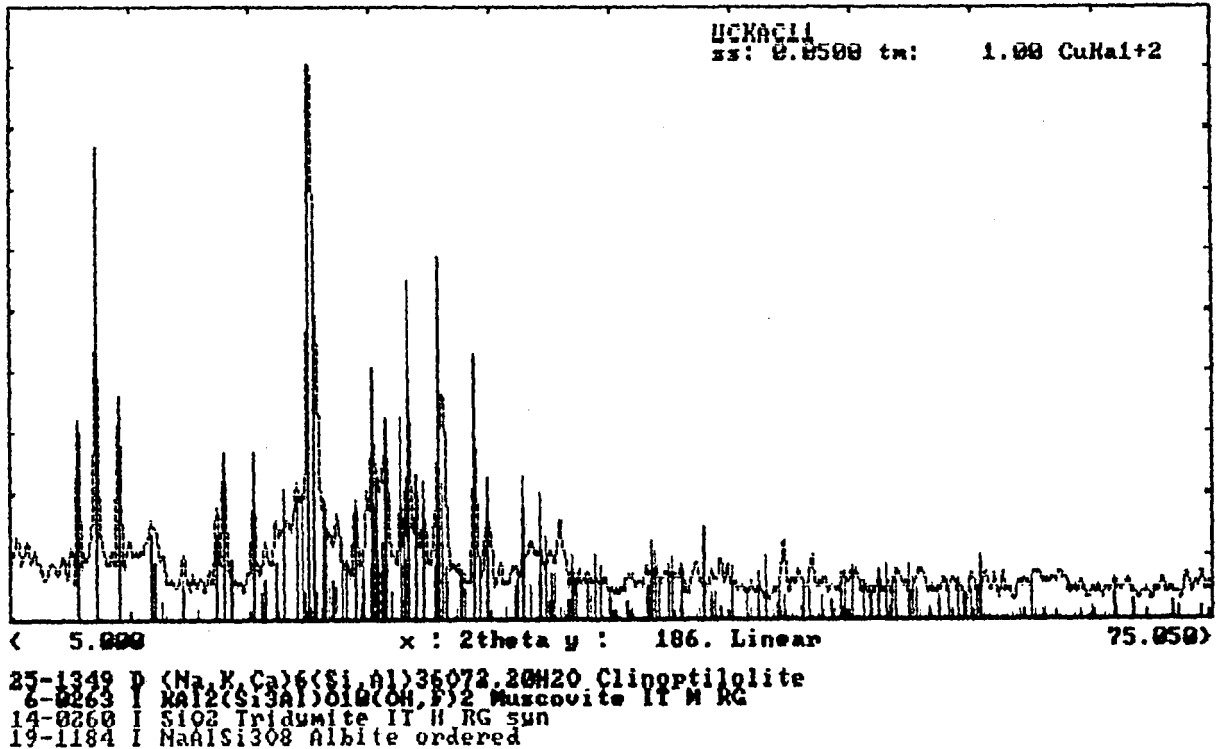
Şekil E2.5. 0,5N Li⁺ formunun X ışını kırınım deseni



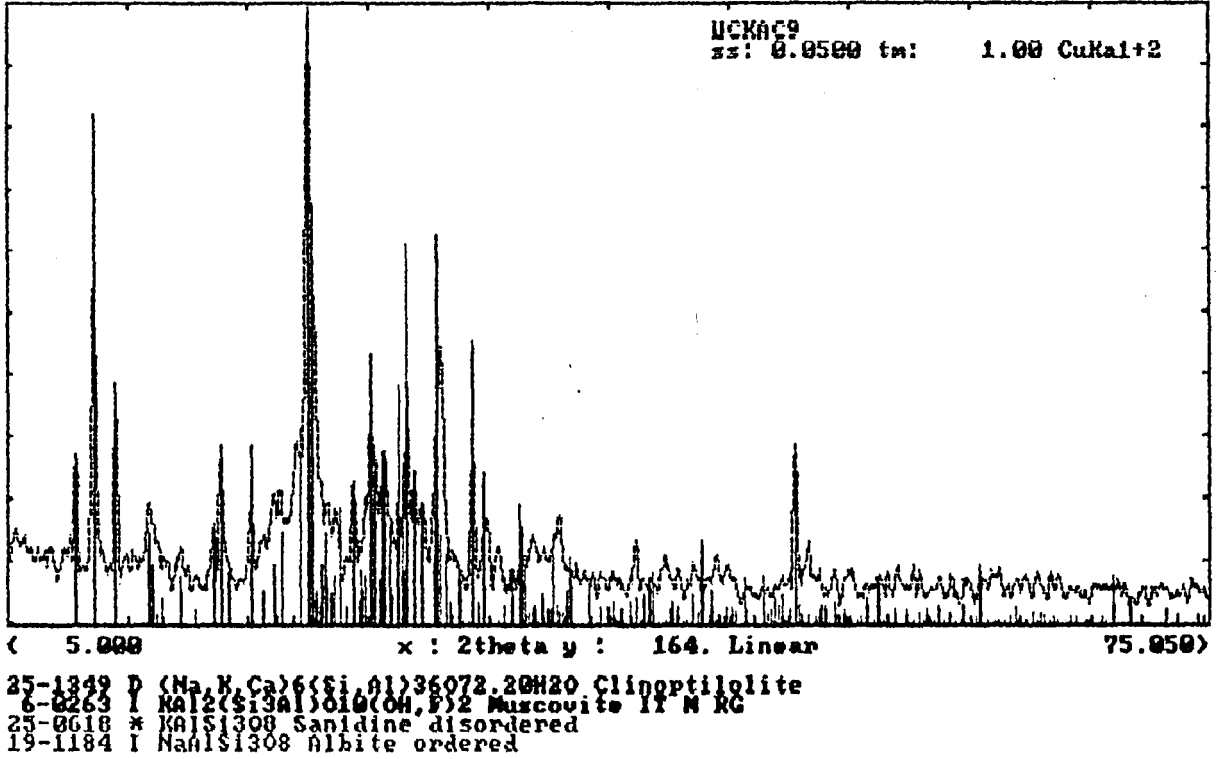
Şekil E2.6. 1N Li⁺ formunun X ışını kırınım deseni



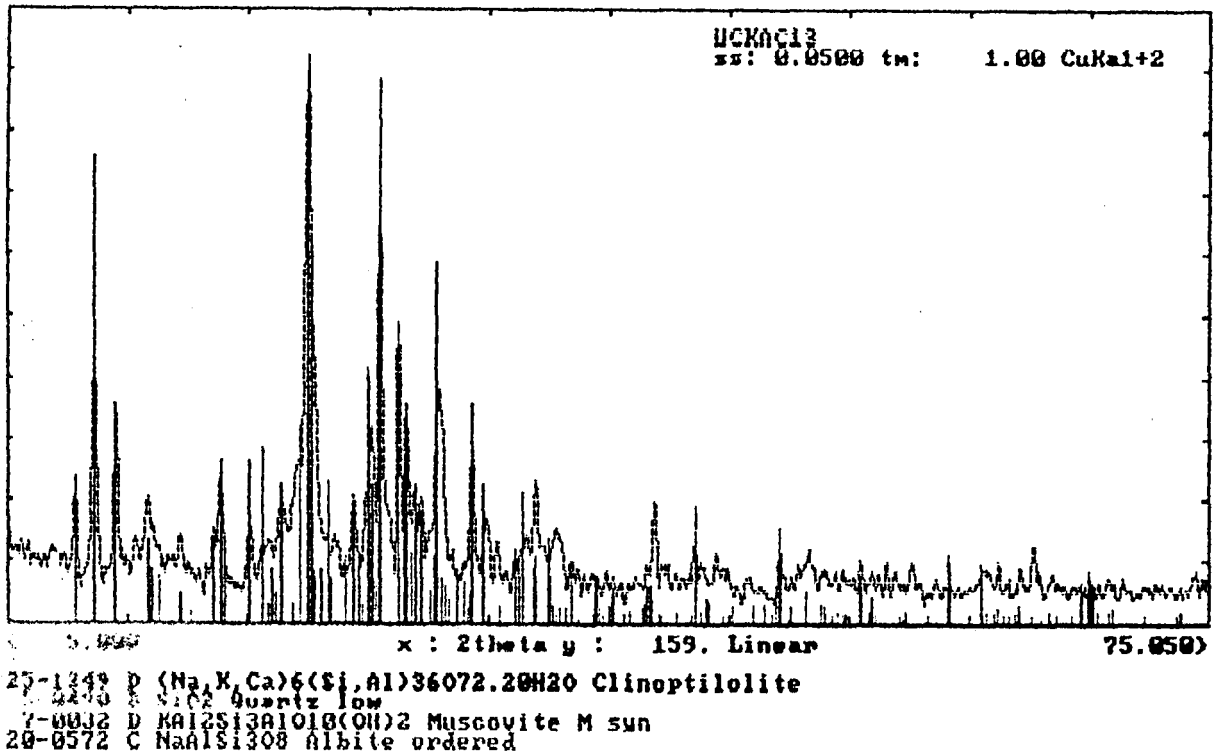
Şekil E2.7. 0,1N Ca²⁺ formunun X ışını kırınım deseni



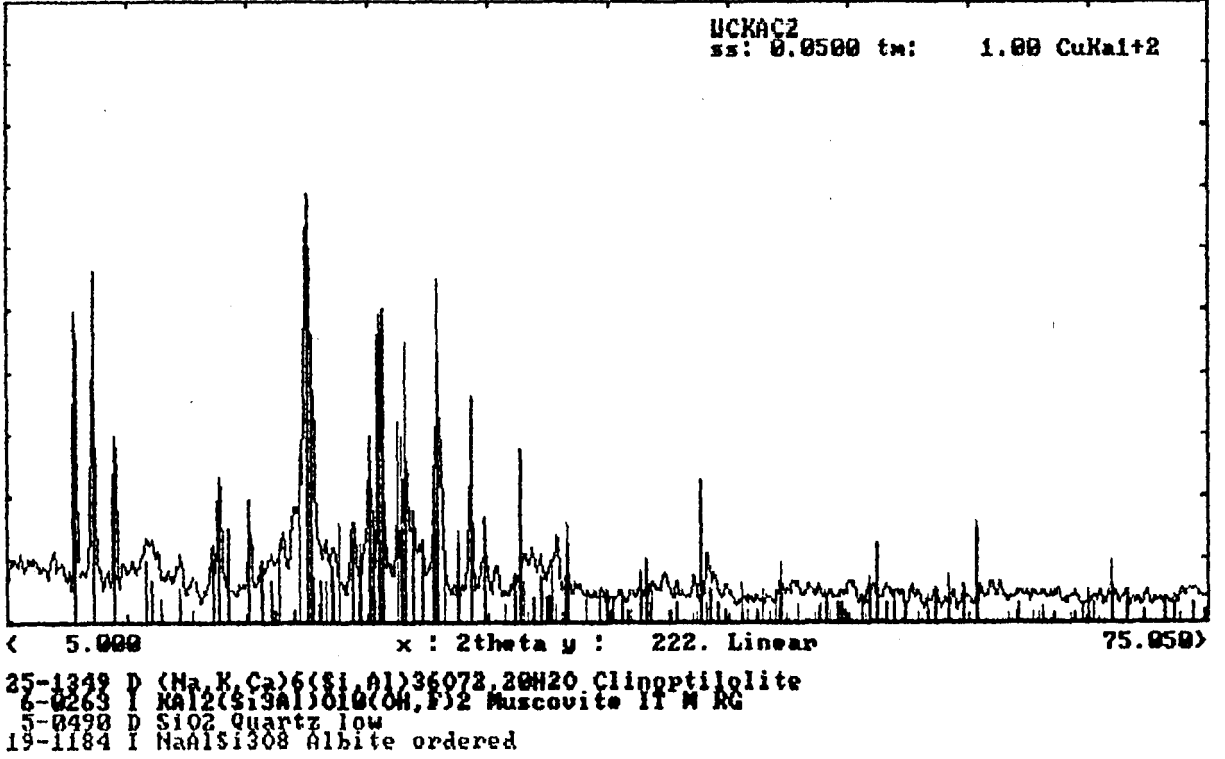
Şekil E2.8. 0,5N Ca²⁺ formunun X ışını kırınım deseni



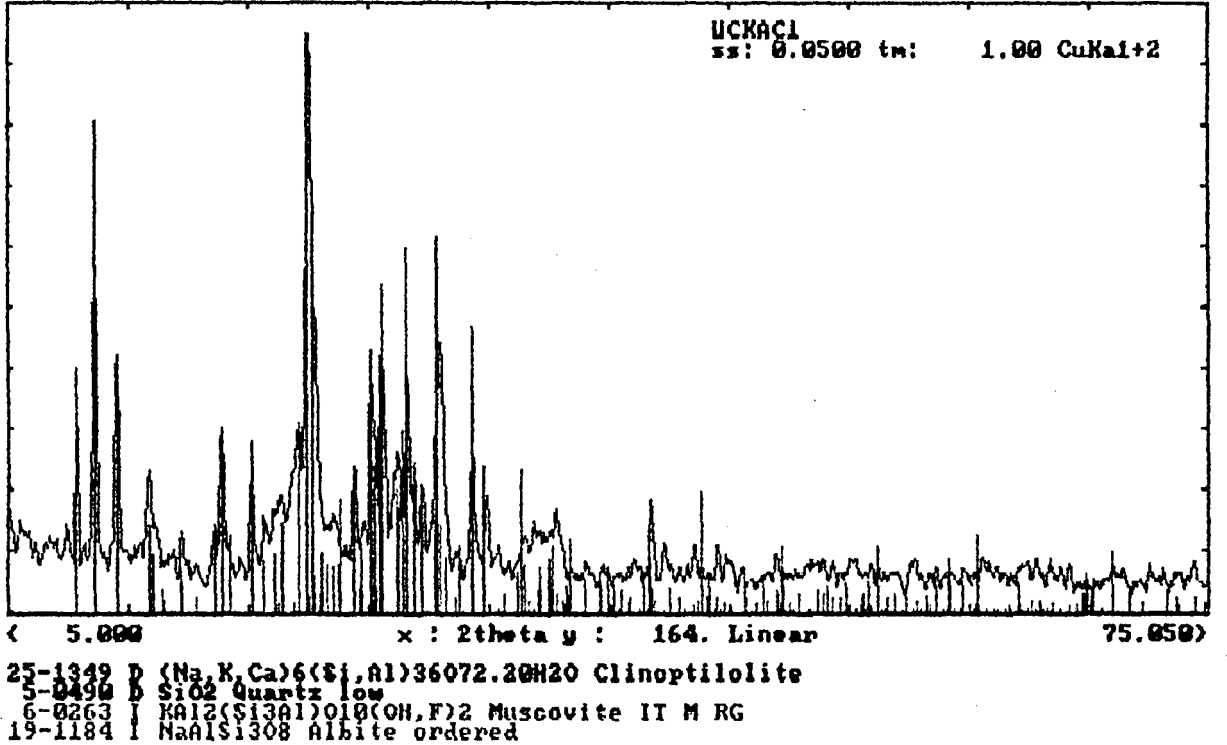
Şekil E2.9. 1N Ca²⁺ formunun X ışını kırınım deseni



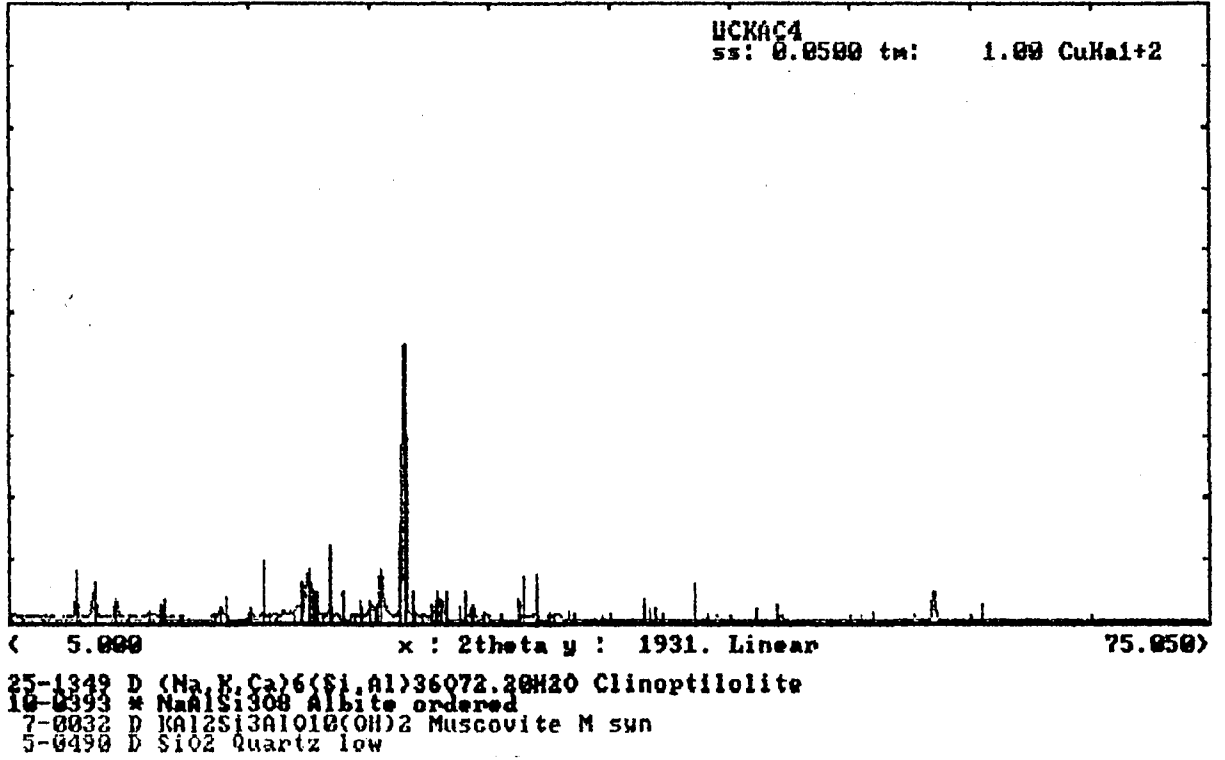
Şekil E2.10. 0,1N K⁺ formunun X ışını kırınım deseni



Şekil E2.11. 0,5N K⁺ formunun X ışını kırınım deseni



Şekil E2.12. 1N K⁺ formunun X ışını kırınım deseni



Şekil E2.13. 1N Asitle yıkanmamış Na⁺ formunun X ışını kırınım deseni

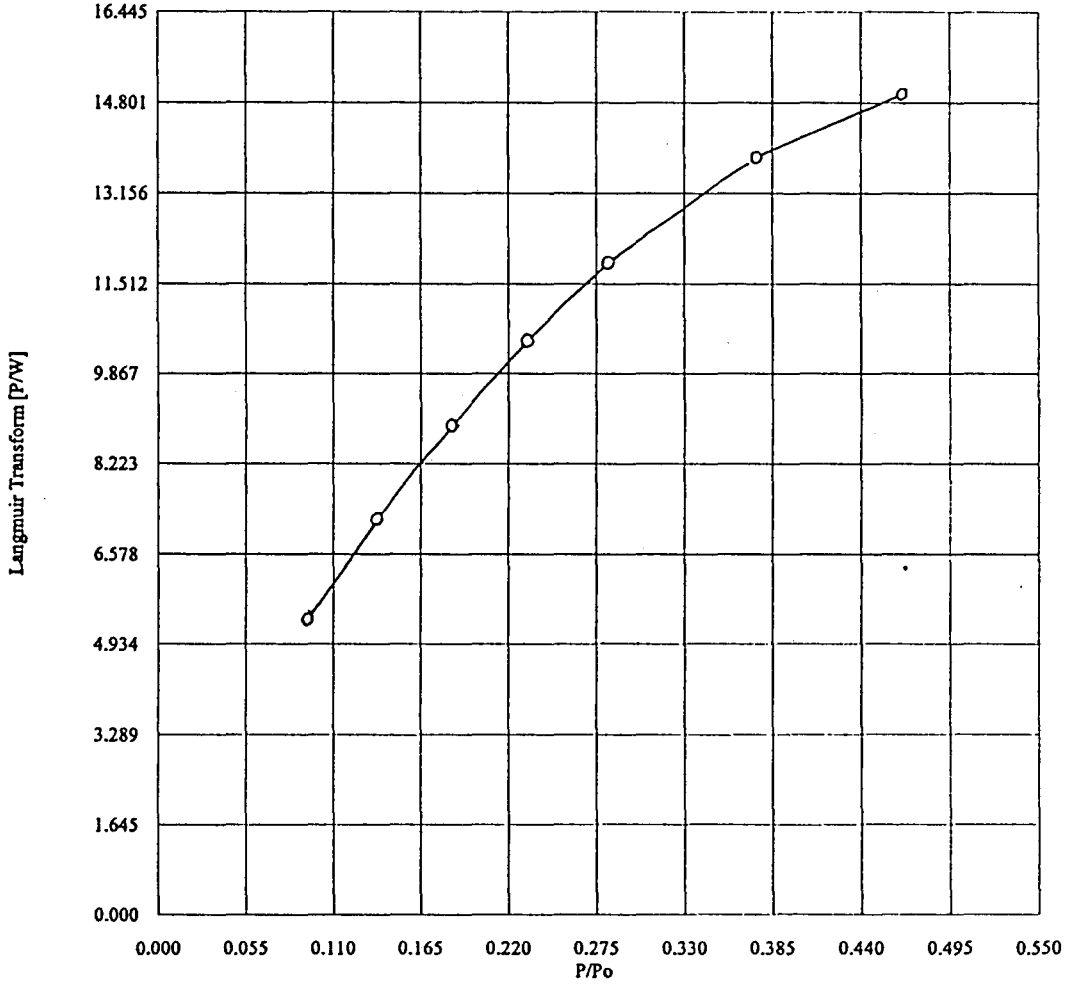
EK 3.

**DOĞAL ZEOLİTİN
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
KARBONMONOKSİT ADSORPSİYONU
LANGMUIR İZOTERM EĞRİLERİ**

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.095214	5.392131
0.137458	7.207420
0.184526	8.915755
0.231759	10.452988
0.282754	11.888628
0.375268	13.817986
0.465721	14.944557

Slope = 25.734697
 Intercept = 3.857081
 Correlation Coefficient = 0.980116
 Langmuir Constant = 6.672065

Total Surface Area in Cell = 29.782593 m²
 Specific Surface Area = 136.994448 m²/g

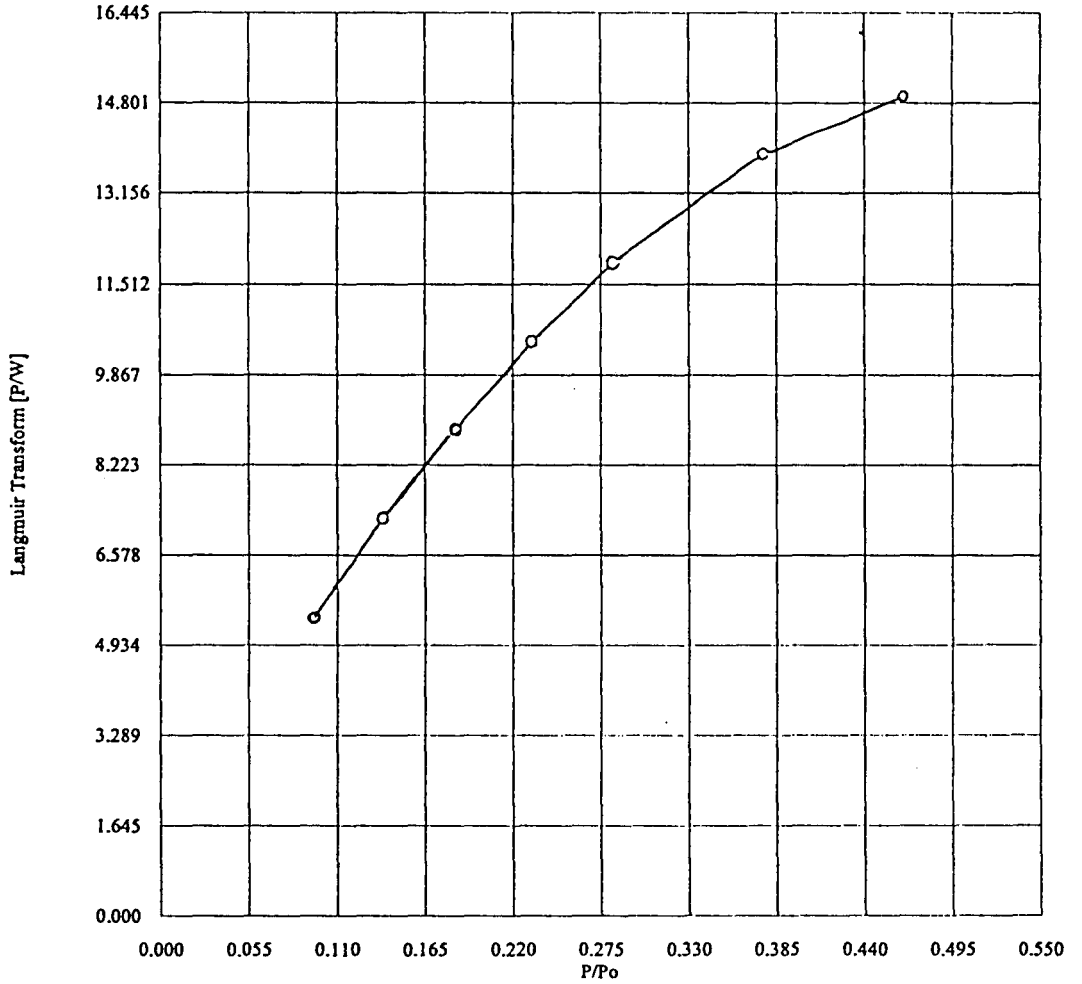


Şekil E3.1. 0,1N Na⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.095768	5.425756
0.138623	7.251781
0.183924	8.874060
0.231981	10.471833
0.283139	11.895144
0.376435	13.856823
0.464808	14.909291

Slope = 25.696443
 Intercept = 3.868826
 Correlation Coefficient = 0.980096
 Langmuir Constant = 6.641923

Total Surface Area in Cell = 28.166830 m²
 Specific Surface Area = 137.198390 m²/g

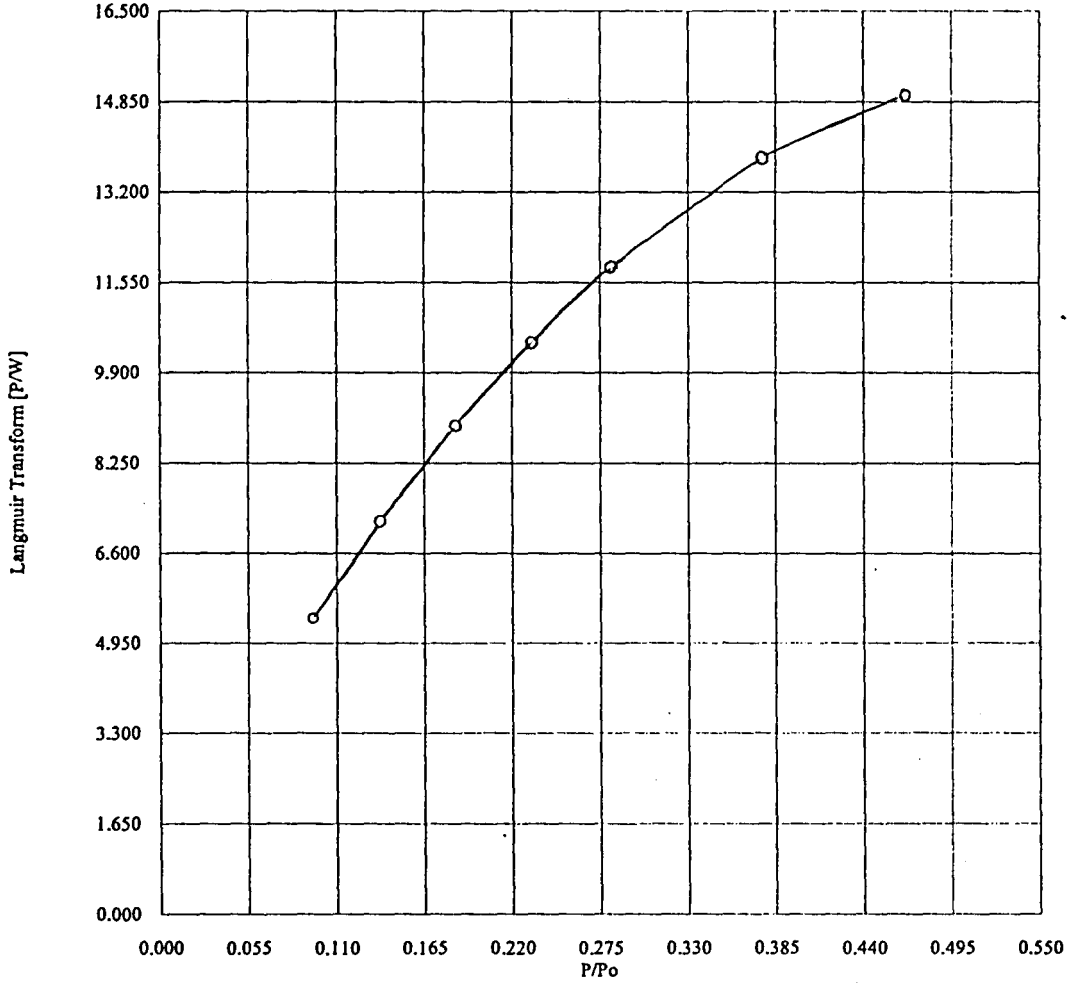


Şekil E3.2. 0,5N Na⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.095380	5.398346
0.137370	7.189582
0.184965	8.949000
0.231610	10.444857
0.281390	11.827781
0.375630	13.832916
0.466545	14.969497

Slope = 25.726077
 Intercept = 3.857493
 Correlation Coefficient = 0.980360
 Langmuir Constant = 6.669118

Total Surface Area in Cell = 29.915909 m²
 Specific Surface Area = 137.040352 m²/g

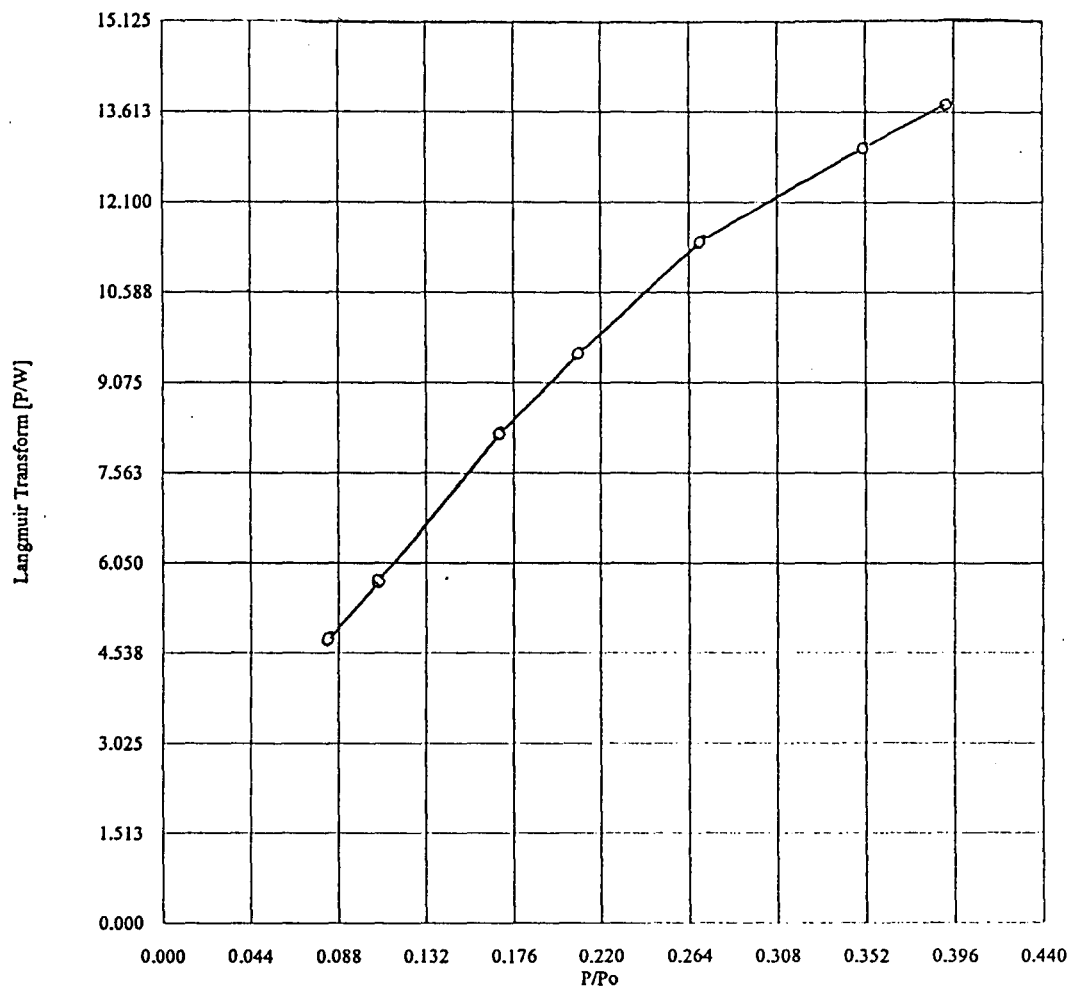


Şekil E3.3. 1N Na⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.083587	4.792453
0.108541	5.761895
0.168815	8.233141
0.208532	9.548424
0.270142	11.434884
0.351276	13.012828
0.392598	13.745014

Slope = 29.063963
 Intercept = 2.929445
 Correlation Coefficient = 0.988158
 Langmuir Constant = 9.921321

Total Surface Area in Cell = 26.267480 m²
 Specific Surface Area = 121.834321 m²/g

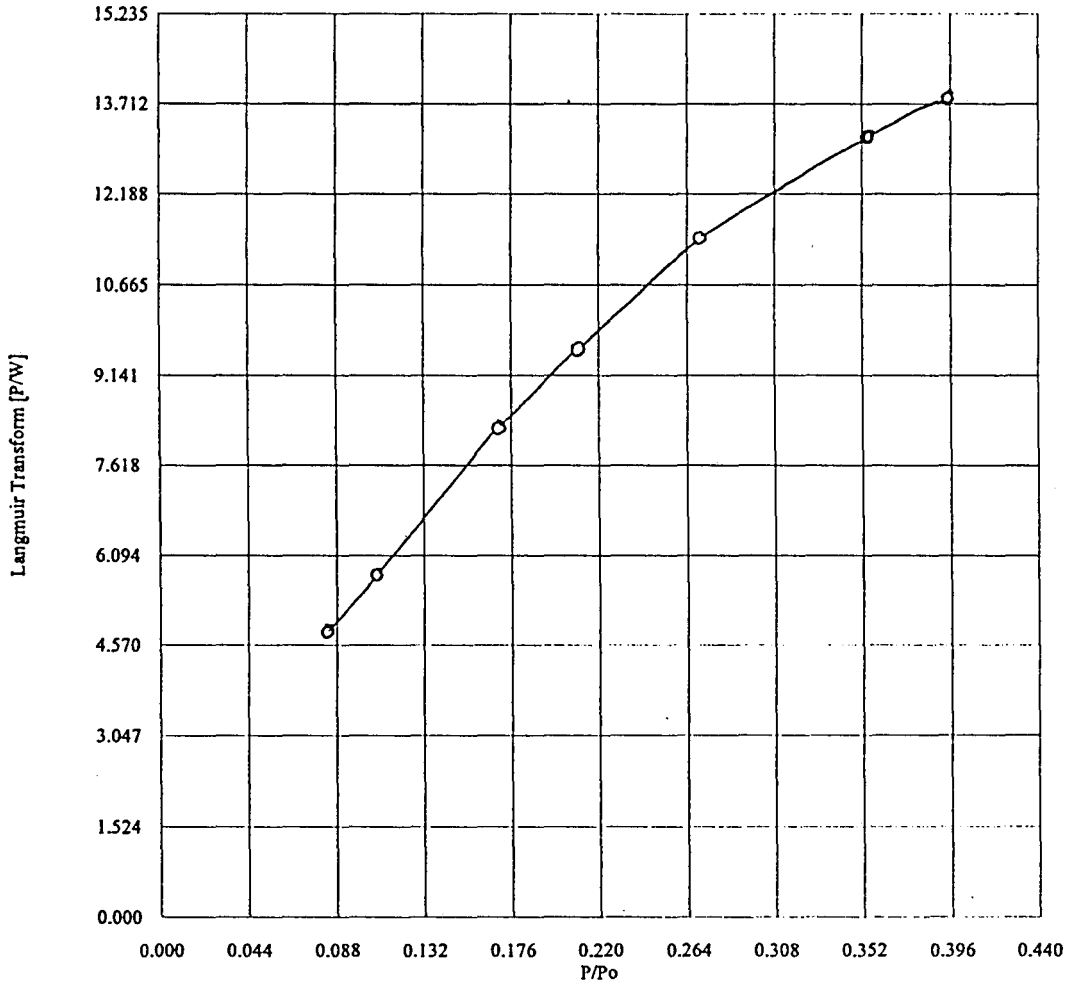


Şekil E3.4. 0,1N Li⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.084017	4.809732
0.108674	5.768584
0.169483	8.262796
0.209576	9.590705
0.270541	11.447043
0.354861	13.145091
0.394864	13.806080

Slope = 29.063890
 Intercept = 2.937122
 Correlation Coefficient = 0.988258
 Langmuir Constant = 9.895364

Total Surface Area in Cell = 25.499988 m²
 Specific Surface Area = 121.834630 m²/g

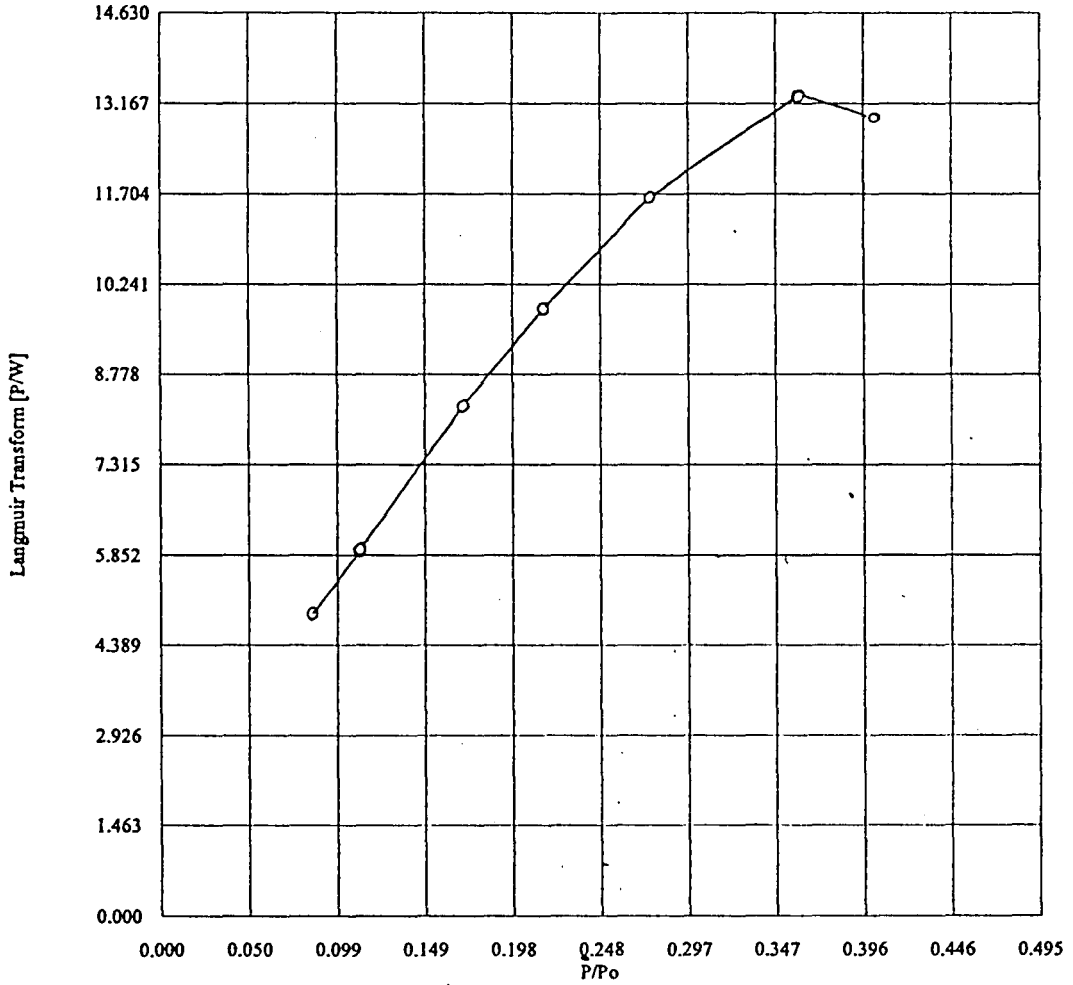


Şekil E3.5. 0,5N Li⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.085687	4.895701
0.112458	5.960211
0.170265	8.264660
0.215672	9.849733
0.275654	11.636004
0.360245	13.299542
0.402568	12.937310

Slope = 26.762523
 Intercept = 3.345665
 Correlation Coefficient = 0.971605
 Langmuir Constant = 7.999164

Total Surface Area in Cell = 28.420499 m²
 Specific Surface Area = 132.311450 m²/g

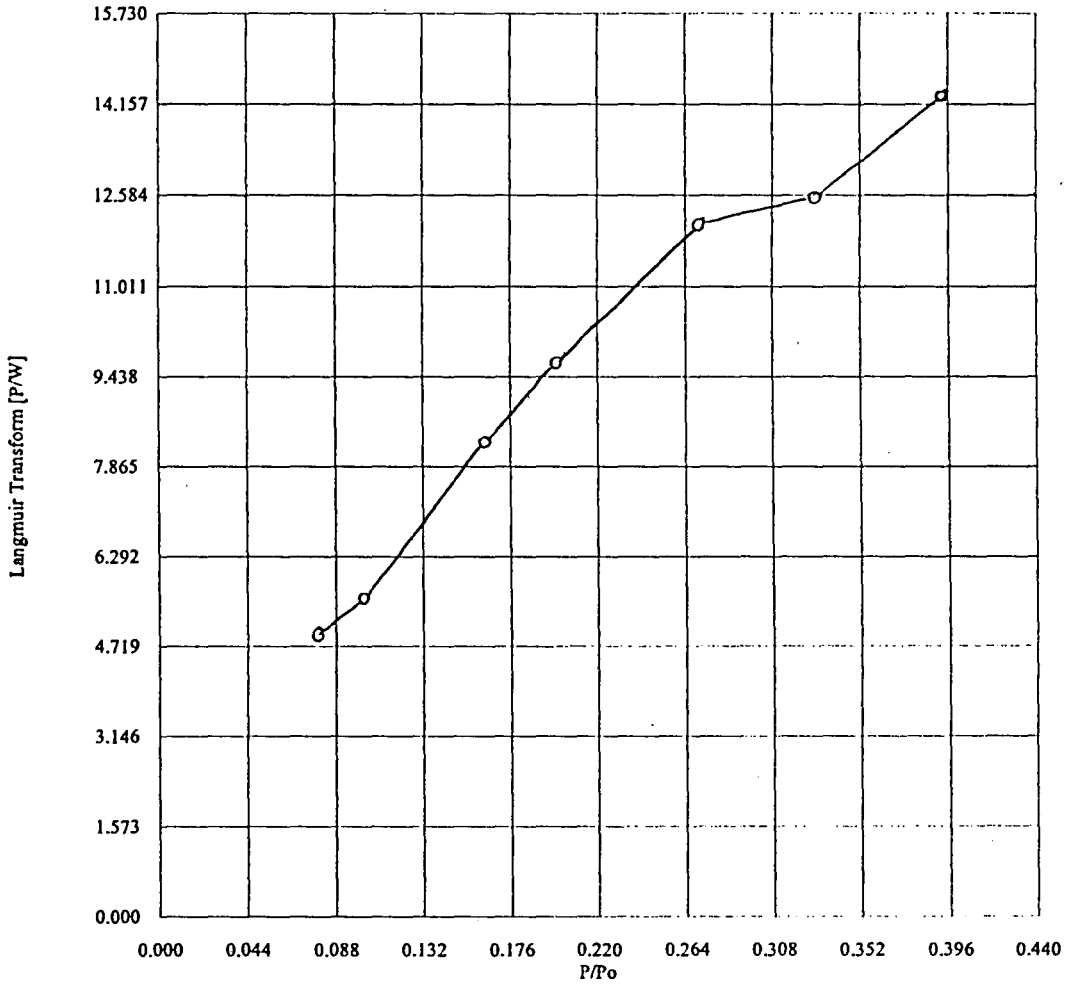


Şekil E3.6. 1N Li⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.079541	4.940003
0.102486	5.558312
0.163479	8.290955
0.199762	9.698832
0.270684	12.092372
0.329475	12.543698
0.392568	14.269361

Slope = 30.142945
 Intercept = 3.004833
 Correlation Coefficient = 0.984040
 Langmuir Constant = 10.031486

Total Surface Area in Cell = 24.610635 m²
 Specific Surface Area = 117.473200 m²/g

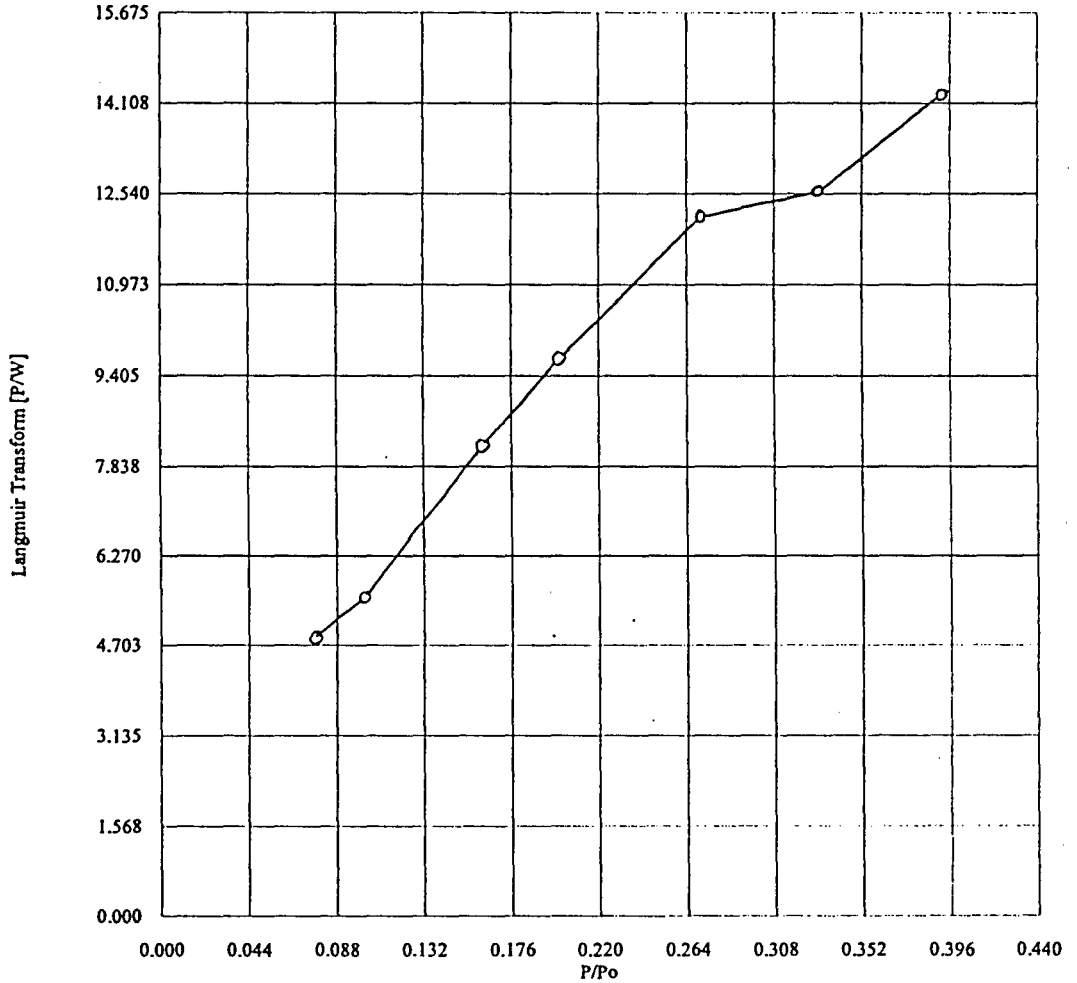


Şekil E3.7. 0,1N Ca²⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.078451	4.867065
0.102457	5.543773
0.161254	8.186555
0.199554	9.680804
0.270654	12.111918
0.329854	12.561709
0.391572	14.244333

Slope = 30.292591
 Intercept = 2.961929
 Correlation Coefficient = 0.984014
 Langmuir Constant = 10.227318

Total Surface Area in Cell = 24.337098 m²
 Specific Surface Area = 116.892884 m²/g

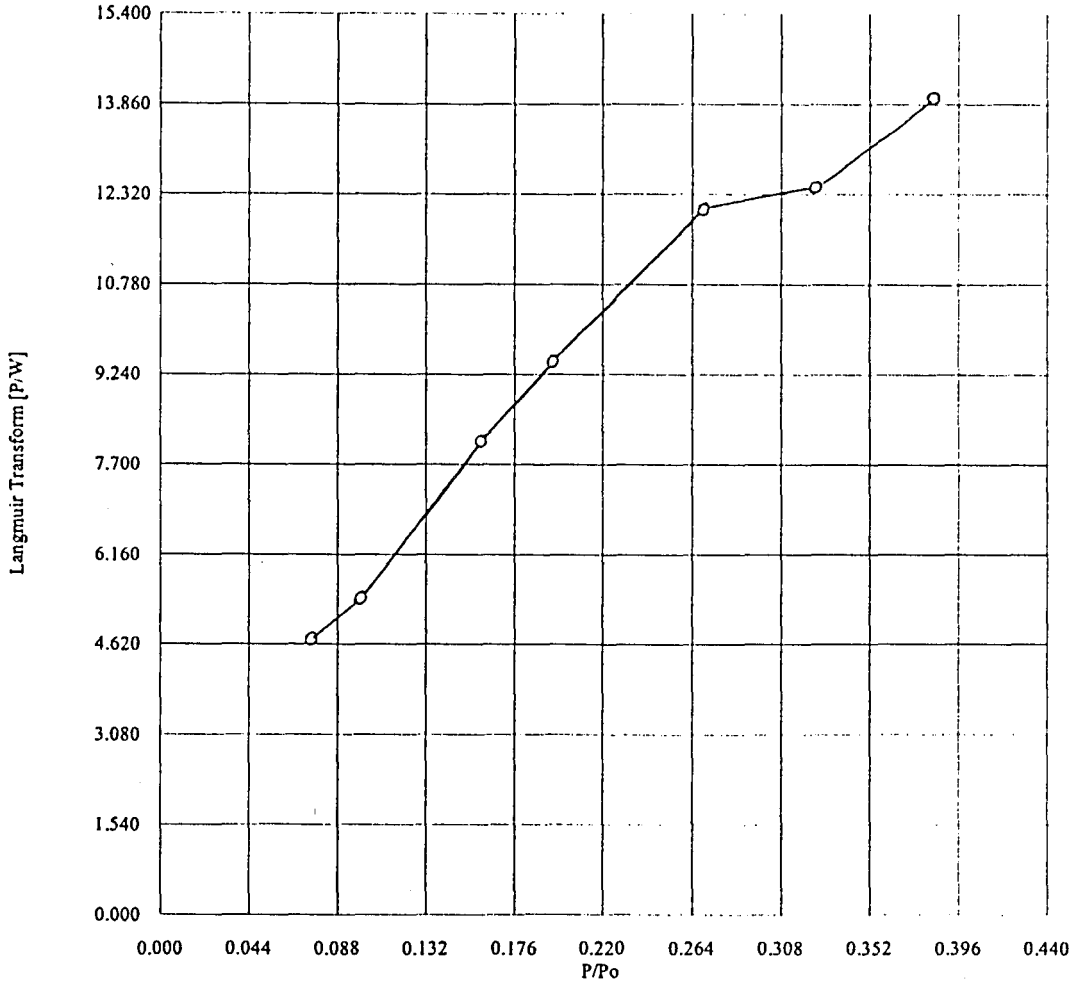


Şekil E3.8. 0,5N Ca²⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/P ₀	Langmuir Transform [P/W]
0.075621	4.703540
0.099854	5.404285
0.159478	8.096360
0.195267	9.477768
0.269548	12.068707
0.325684	12.434179
0.384762	13.995411

Slope = 30.508849
 Intercept = 2.872194
 Correlation Coefficient = 0.983632
 Langmuir Constant = 10.622140

Total Surface Area in Cell = 24.768122 m²
 Specific Surface Area = 116.064304 m²/g

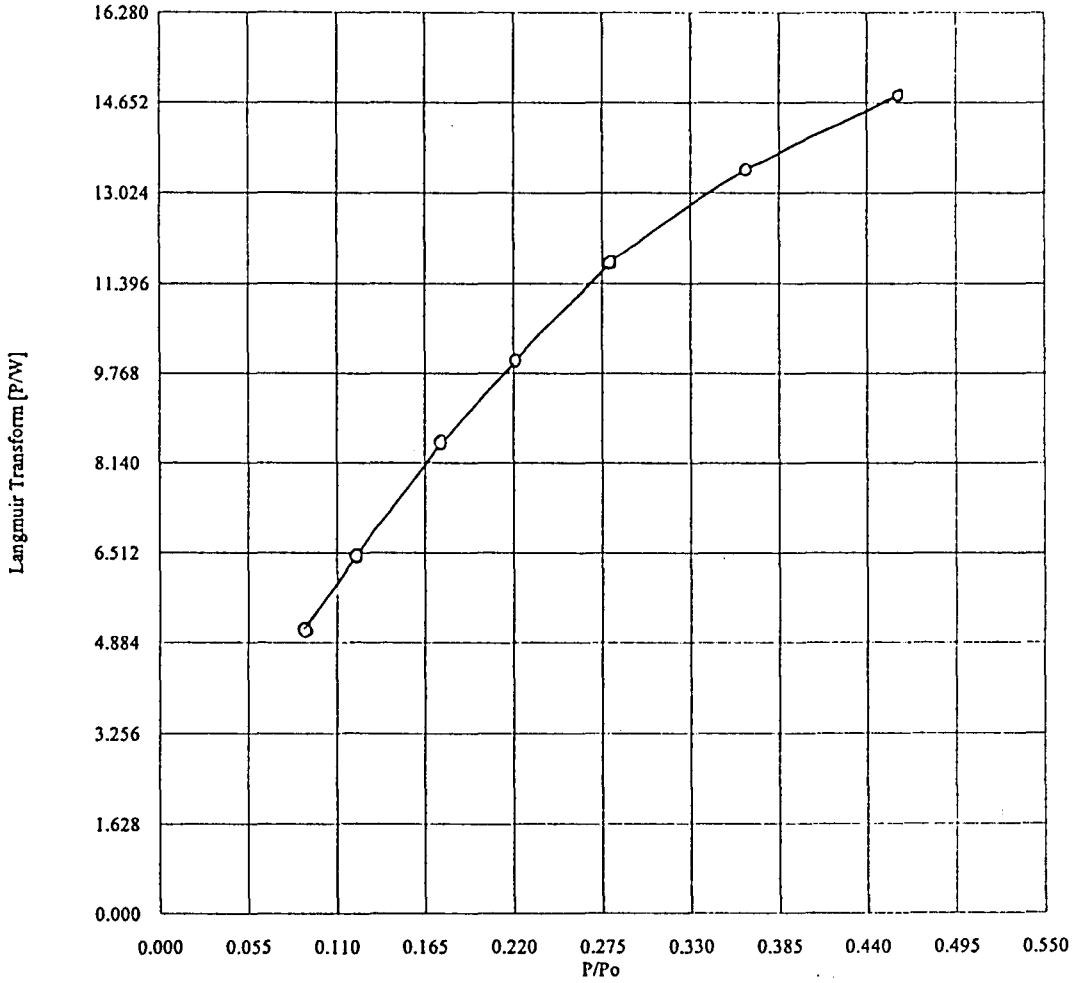


Şekil E3.9. 1N Ca²⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.090124	5.132059
0.122176	6.468809
0.175263	8.499818
0.220954	9.997376
0.280104	11.791061
0.364251	13.441938
0.459867	14.769843

Slope = 26.292866
 Intercept = 3.581155
 Correlation Coefficient = 0.981130
 Langmuir Constant = 7.342007

Total Surface Area in Cell = 29.386056 m²
 Specific Surface Area = 134.674869 m²/g

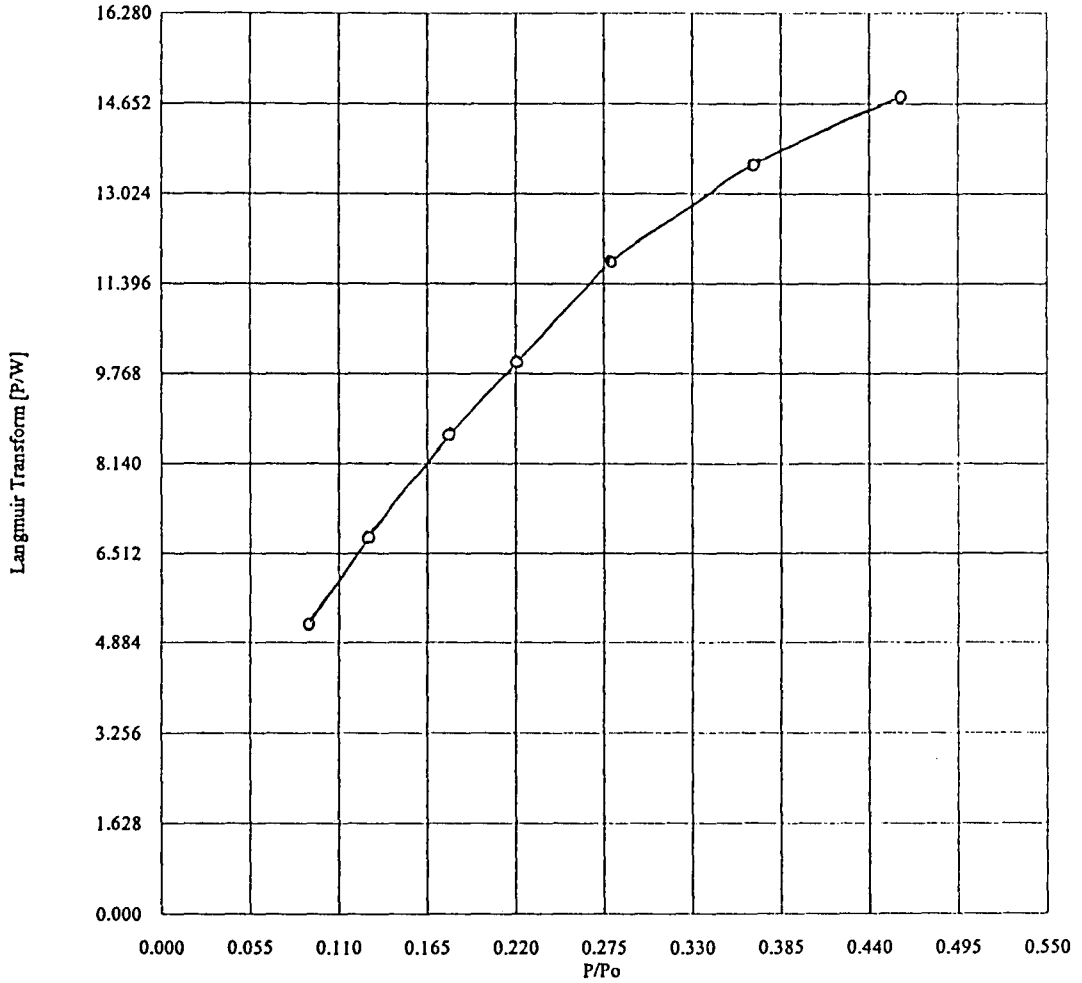


Şekil E3.10. 0,1N K⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.092099	5.227334
0.128785	6.789400
0.178524	8.657789
0.221008	9.992423
0.280041	11.788076
0.367823	13.570089
0.460254	14.778746

Slope = 26.033360
 Intercept = 3.686330
 Correlation Coefficient = 0.981128
 Langmuir Constant = 7.062135

Total Surface Area in Cell = 30.046230 m²
 Specific Surface Area = 136.017337 m²/g

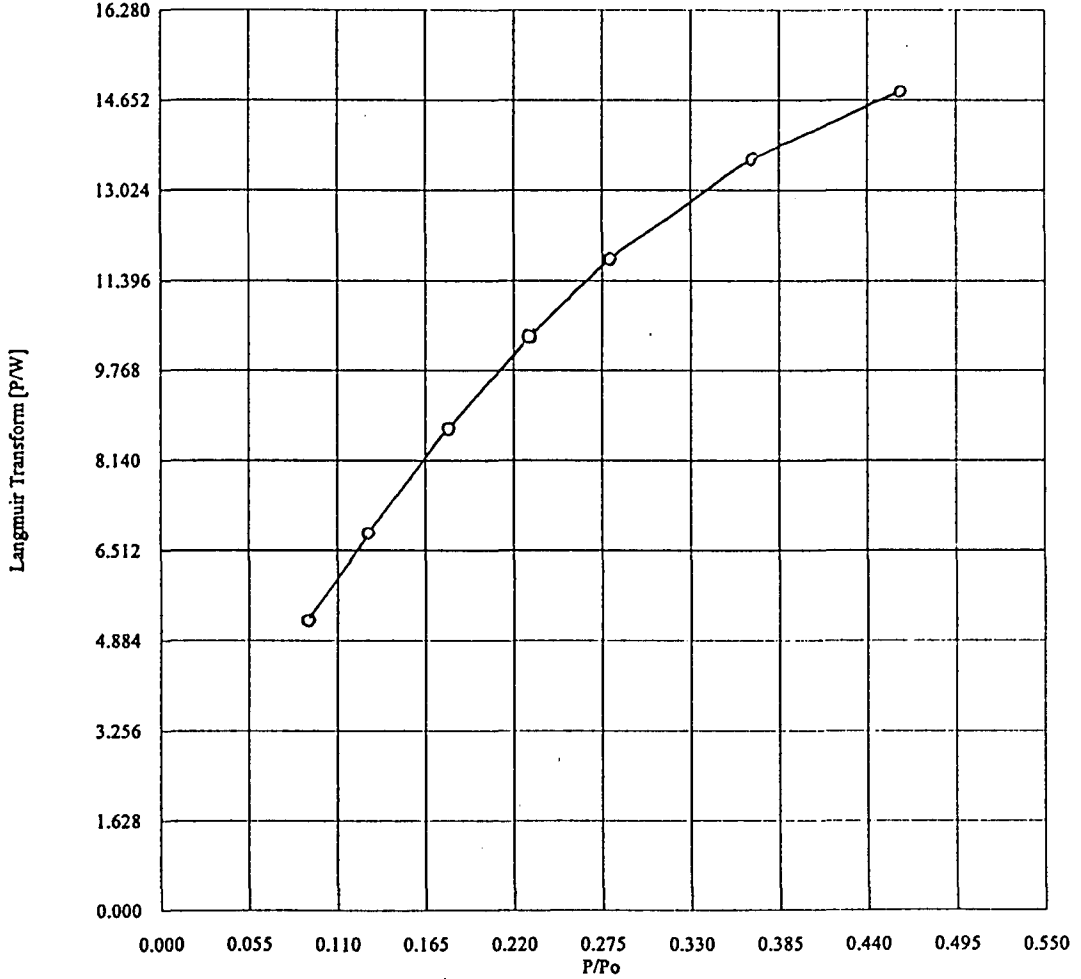


Şekil E3.11. 0,5N K⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.092594	5.254234
0.129486	6.820292
0.179457	8.700924
0.229587	10.378339
0.280014	11.784686
0.368254	13.583315
0.461025	14.797221

Slope = 25.991015
 Intercept = 3.726258
 Correlation Coefficient = 0.979776
 Langmuir Constant = 6.975098

Total Surface Area in Cell = 28.987002 m²
 Specific Surface Area = 135.643434 m²/g

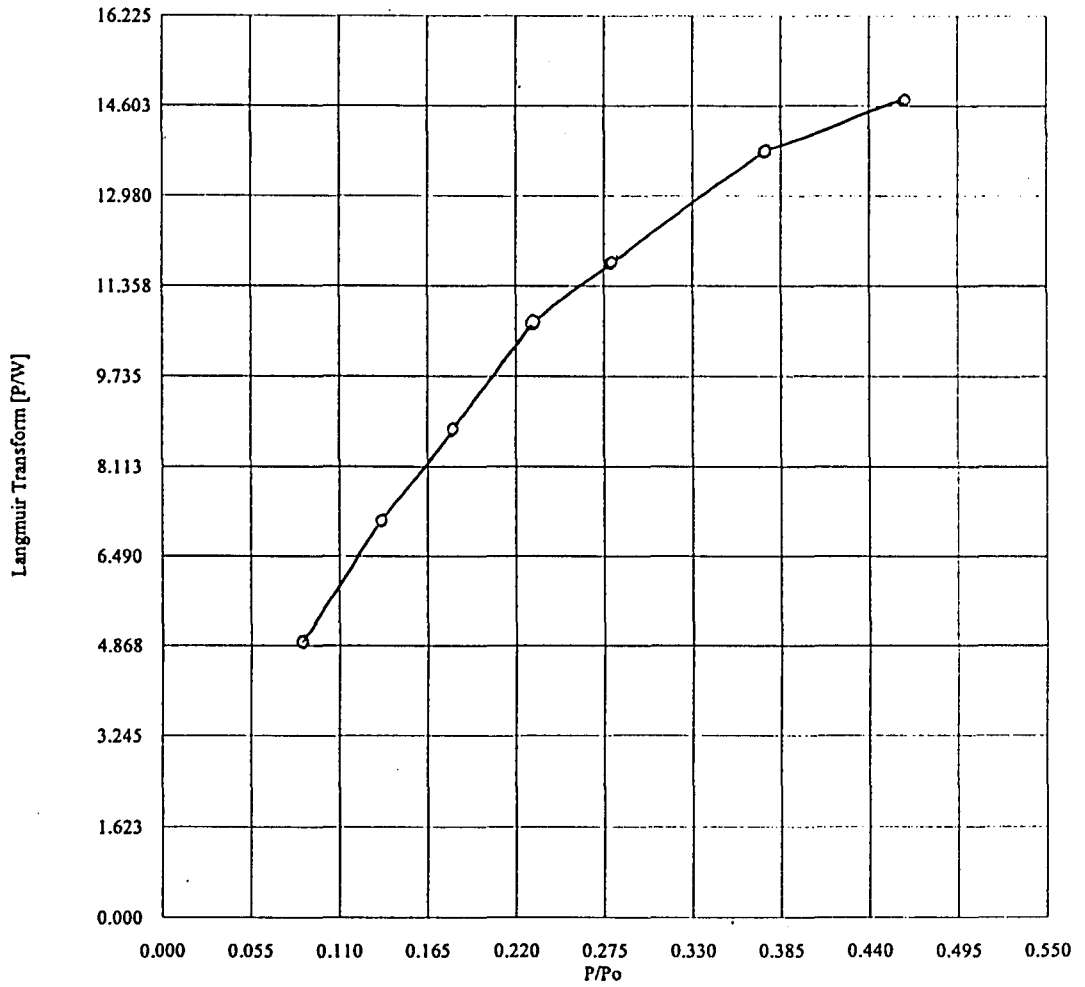


Şekil E3.12. 1N K⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.087215	4.948801
0.135841	7.124823
0.181264	8.789597
0.230452	10.711936
0.279561	11.772681
0.374689	13.806558
0.462354	14.705898

Slope = 25.865995
 Intercept = 3.794173
 Correlation Coefficient = 0.972880
 Langmuir Constant = 6.817295

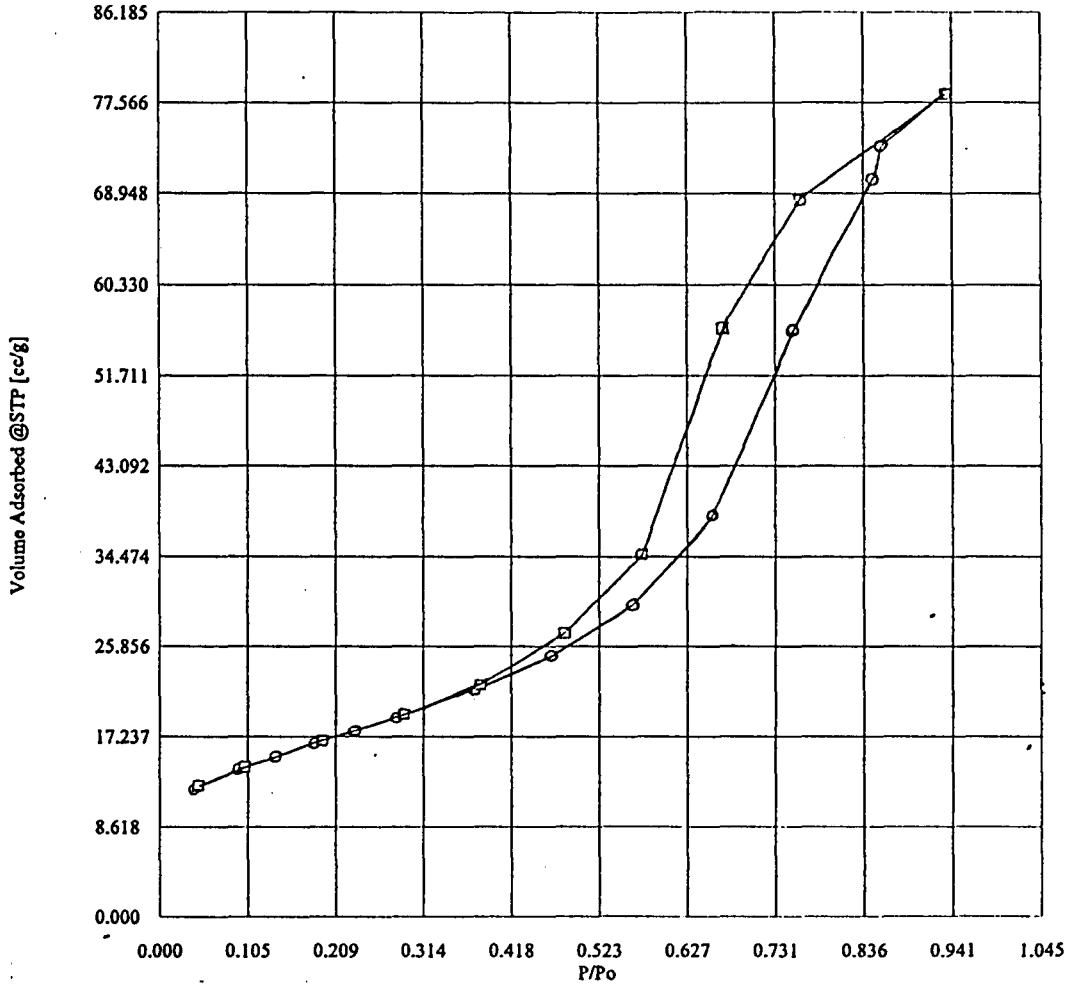
Total Surface Area in Cell = 28.940116 m²
 Specific Surface Area = 136.897428 m²/g



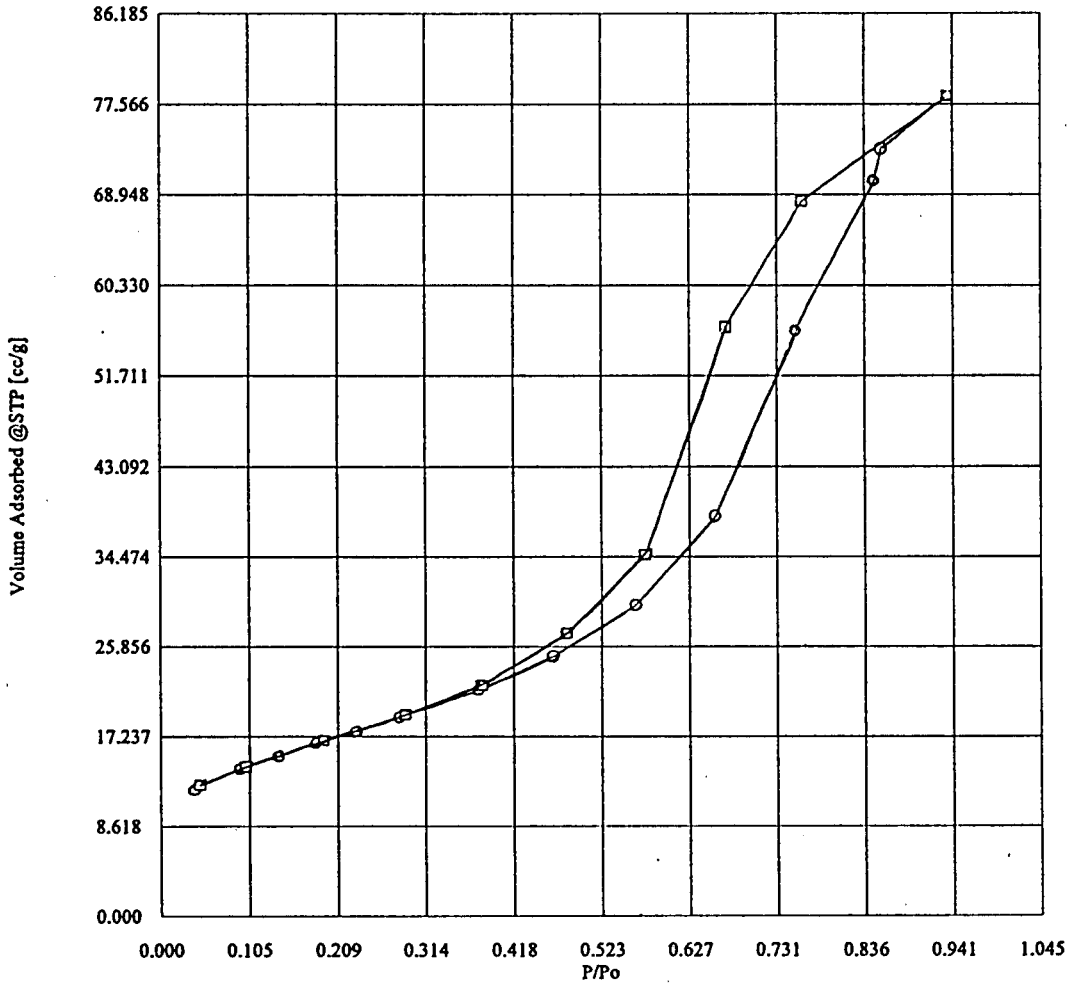
Şekil E3.13. Asitle yıkanmamış 1N Na⁺ formunun Langmuir izoterm eğrisi

EK 4.

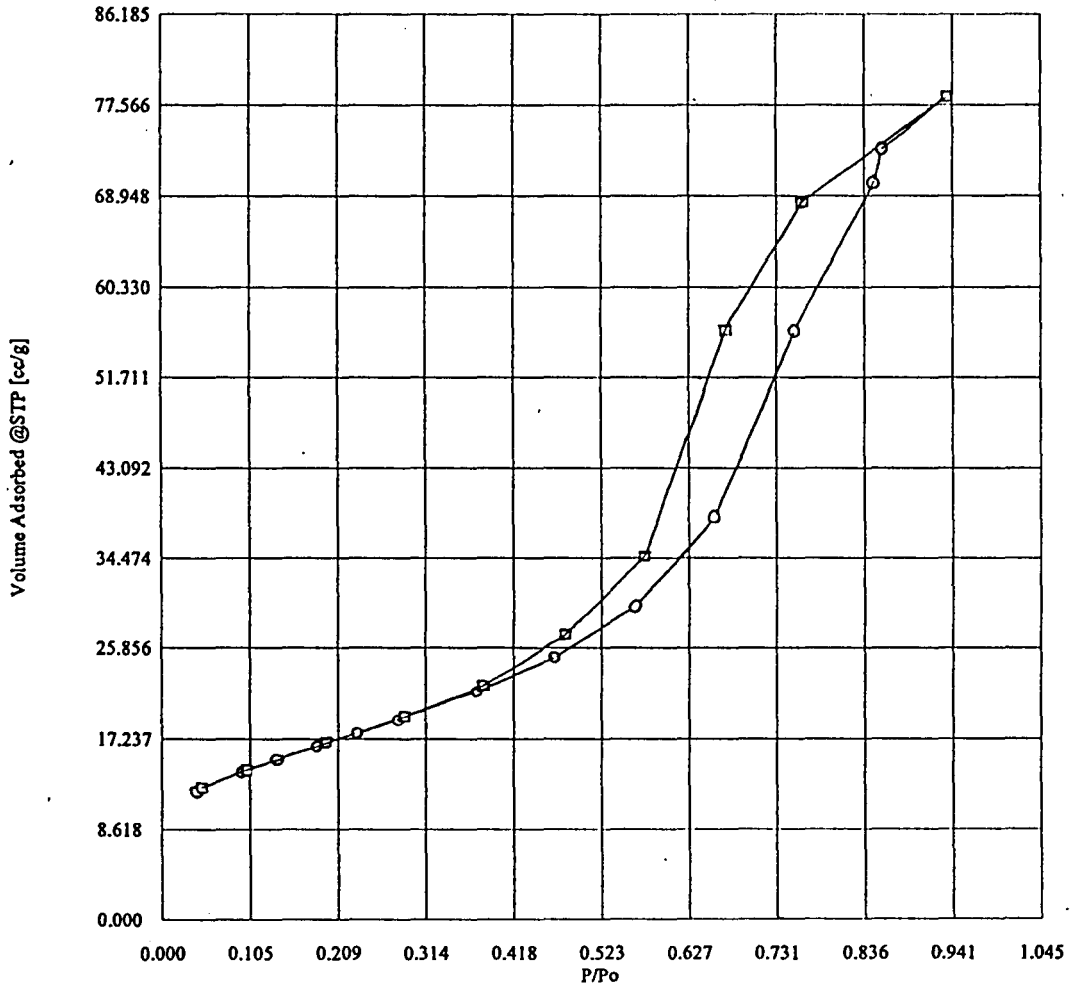
**DOĞAL ZEOLİTİN
İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
KARBONMONOKSİT ADSORPSİYON-DESORPSİYON
İZOTERMLERİ**



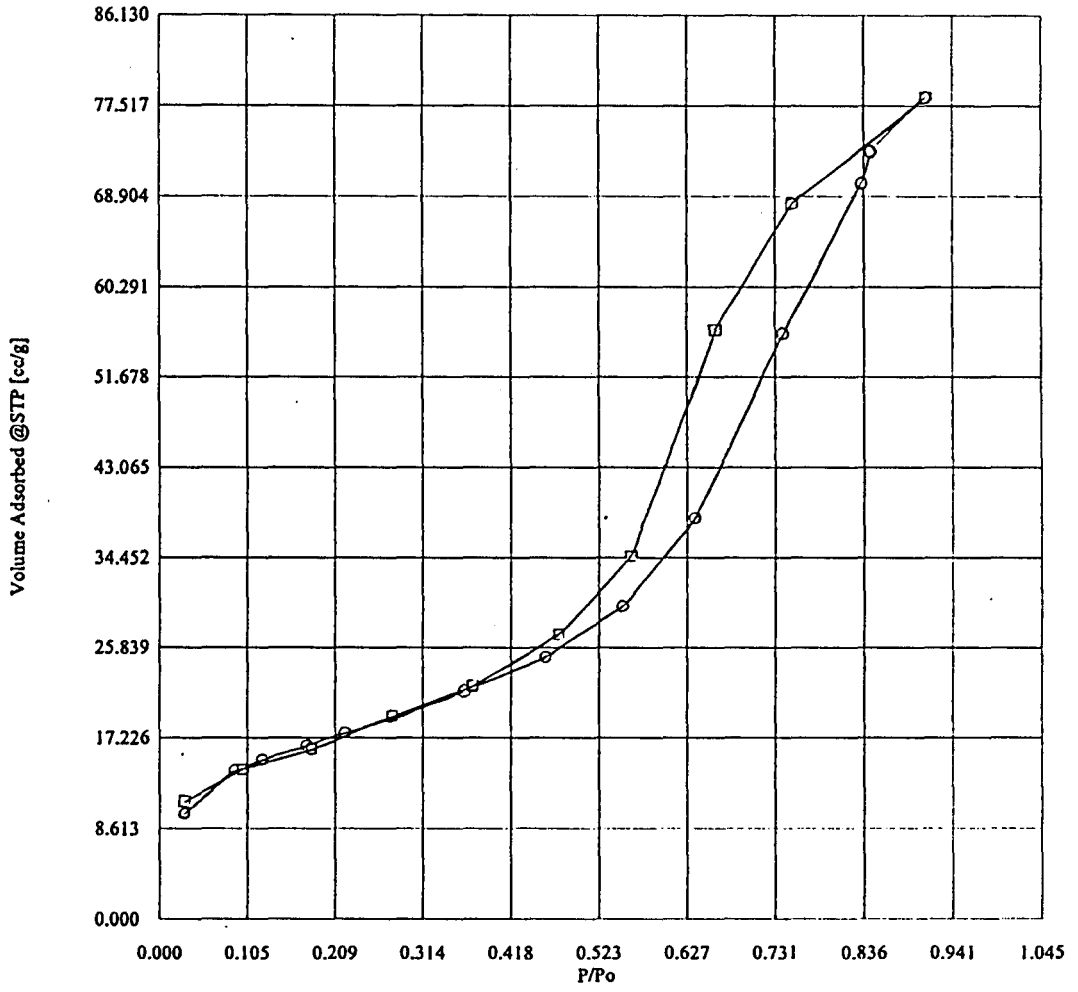
Şekil E4.1. 0,1N Na⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



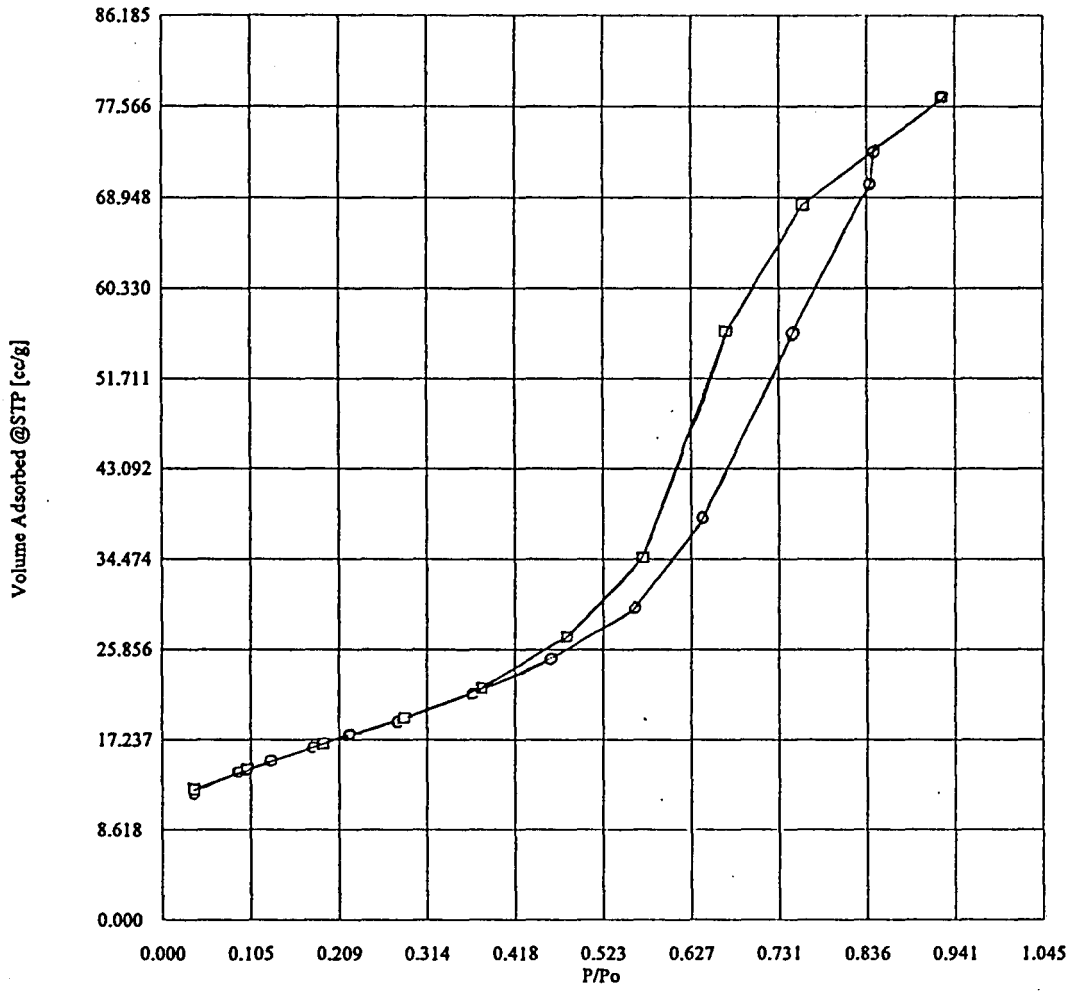
Şekil E4.2. 0,5N Na⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



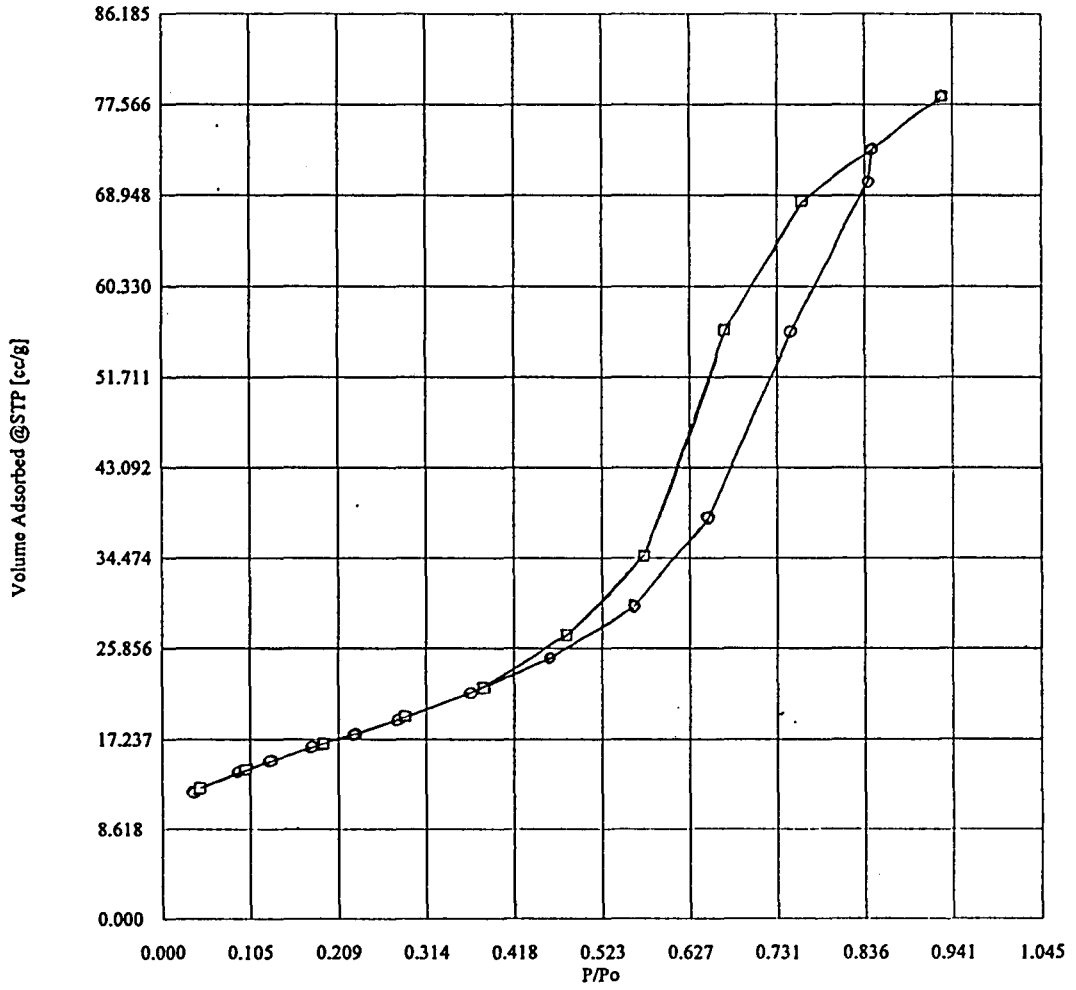
Şekil E4.3. 1N Na⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



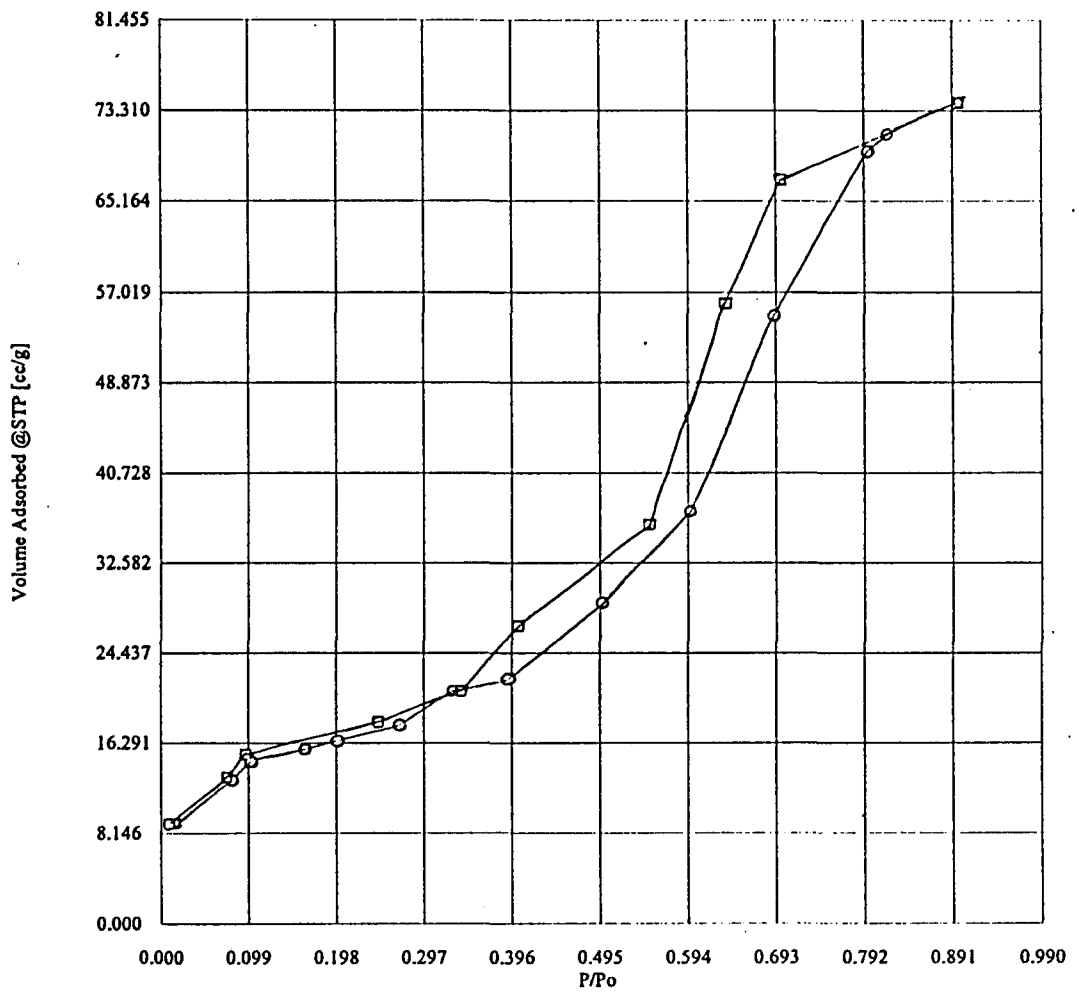
Şekil E4.4. 0,1N K⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



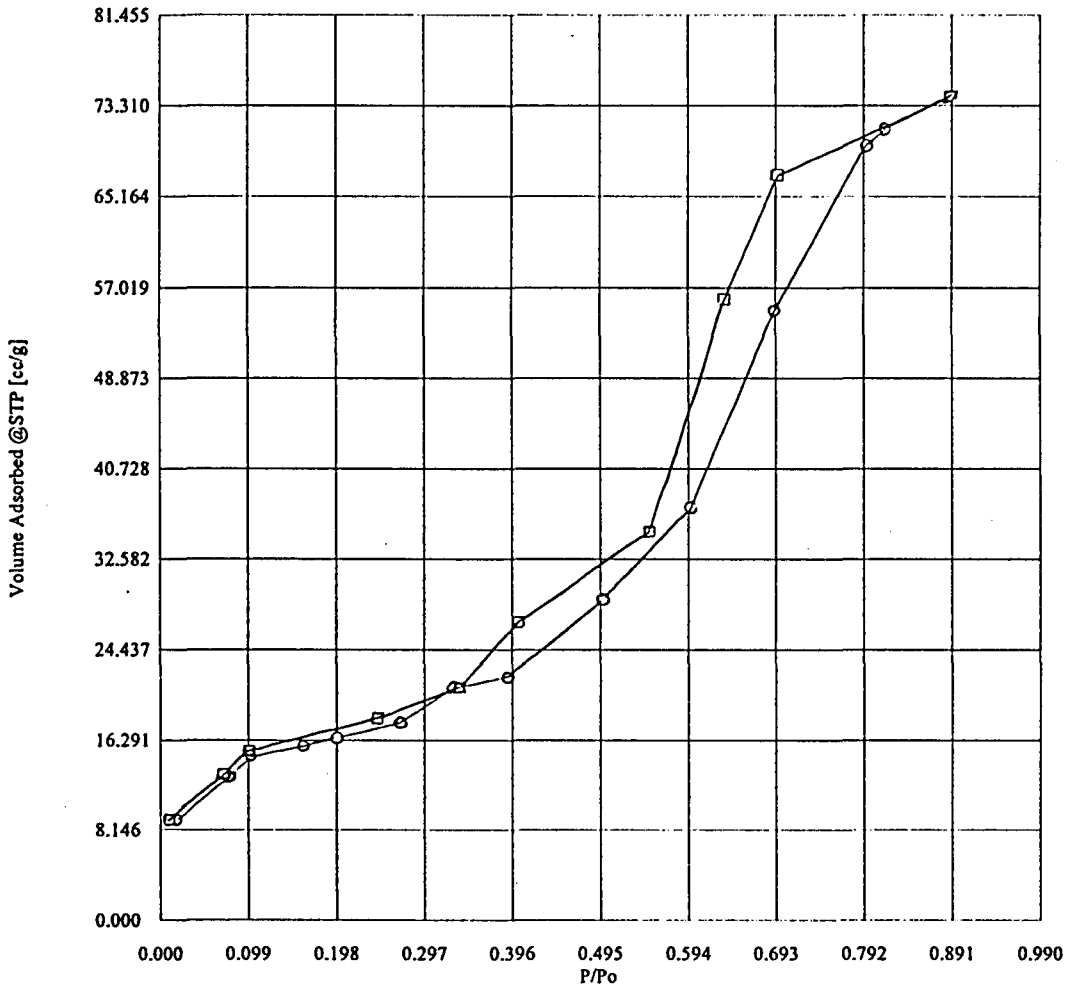
Şekil E4.5. 0,5N K⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



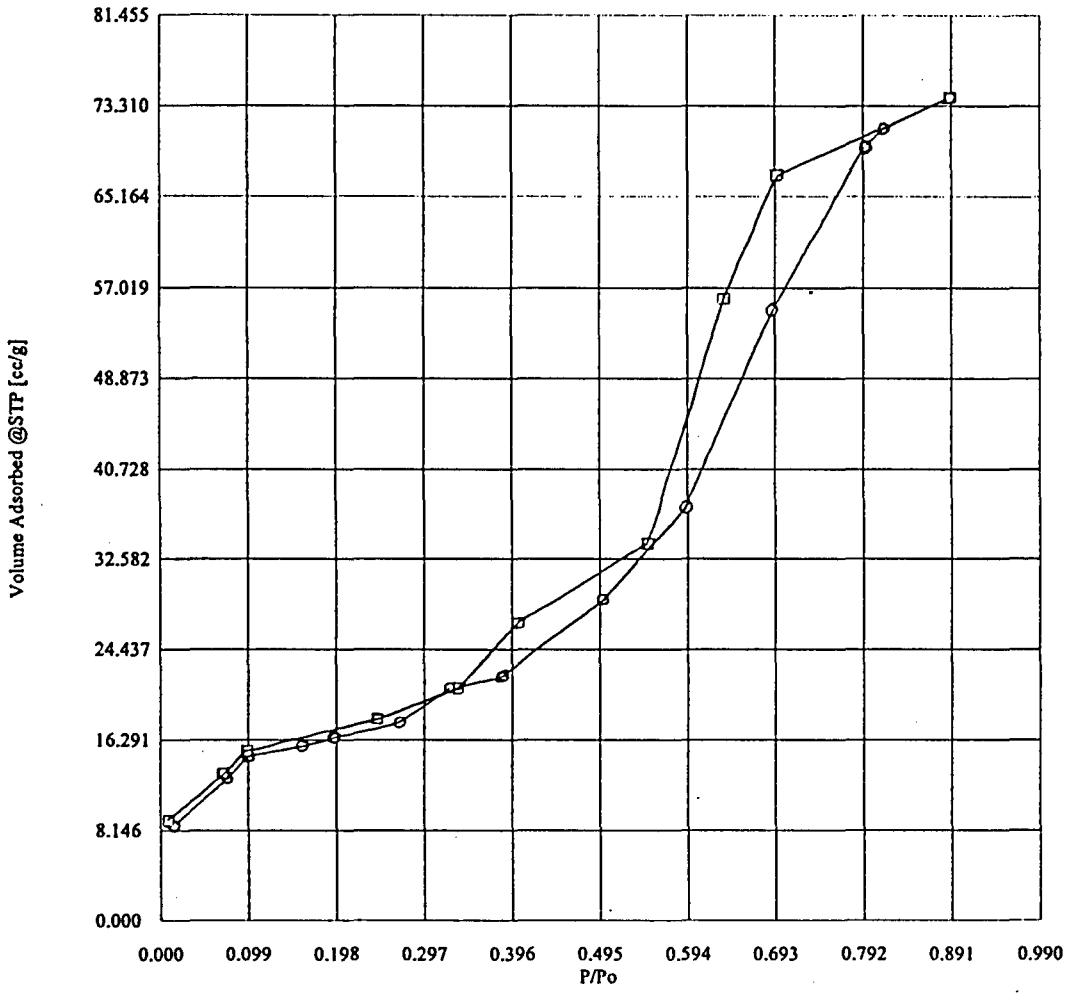
Şekil E4.6. 1N K⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



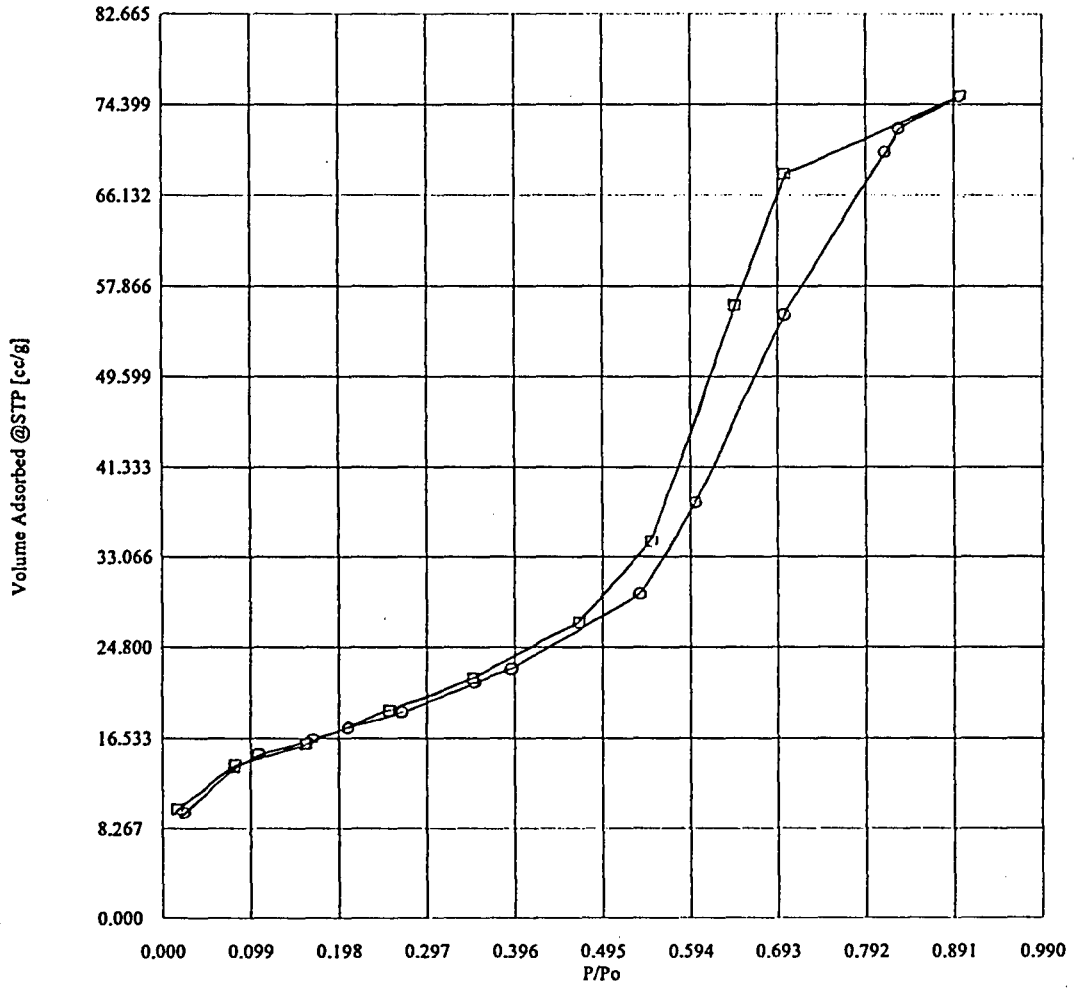
Şekil E4.7. 0,1N Ca²⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



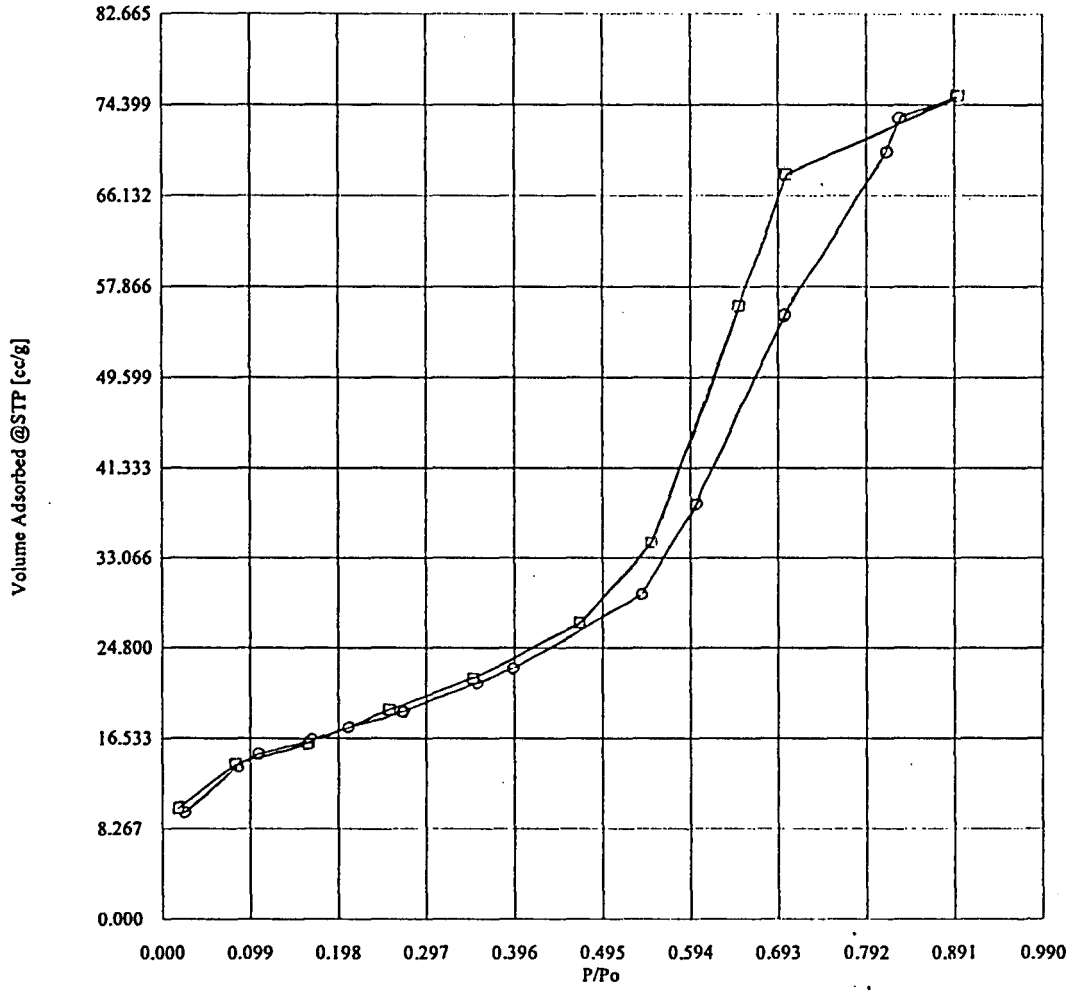
Şekil E4.8. 0,5N Ca²⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



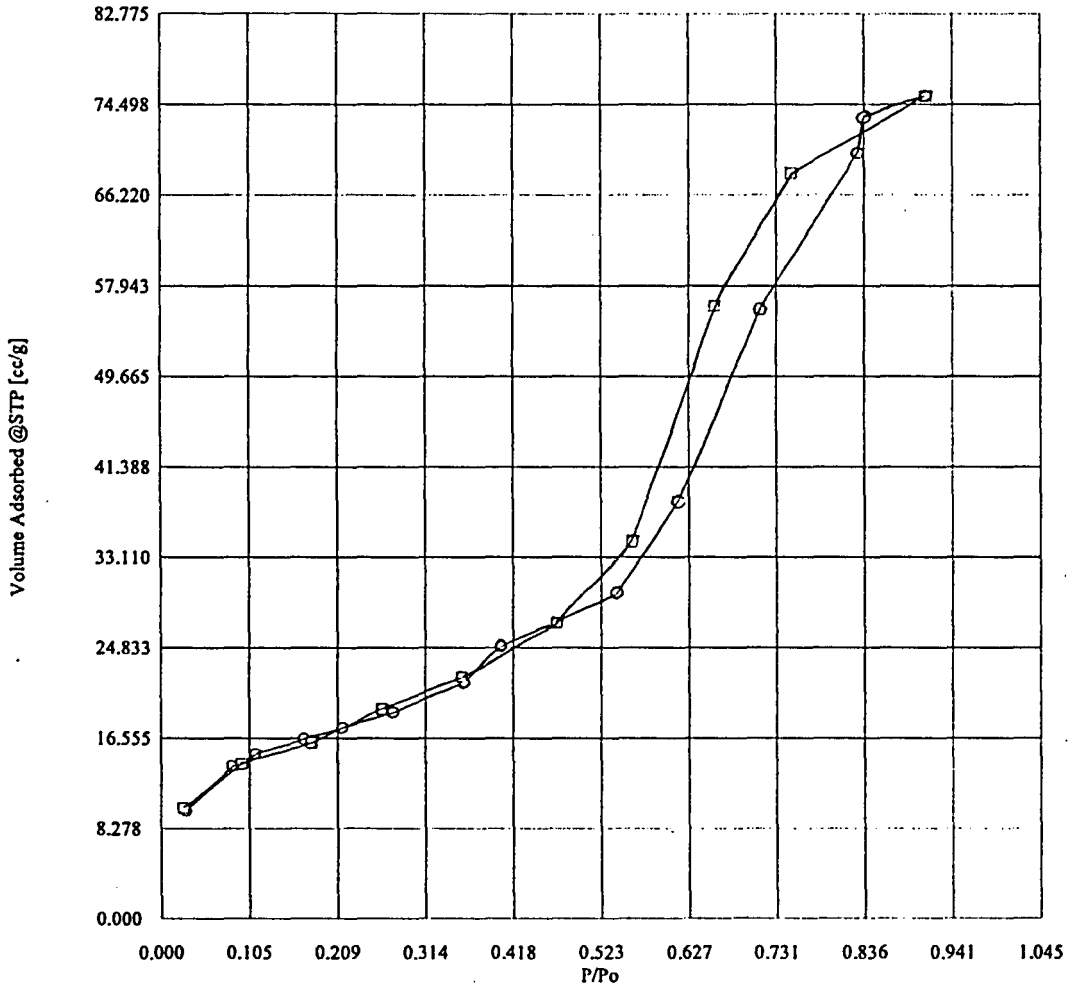
Şekil E4.9. 1N Ca²⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



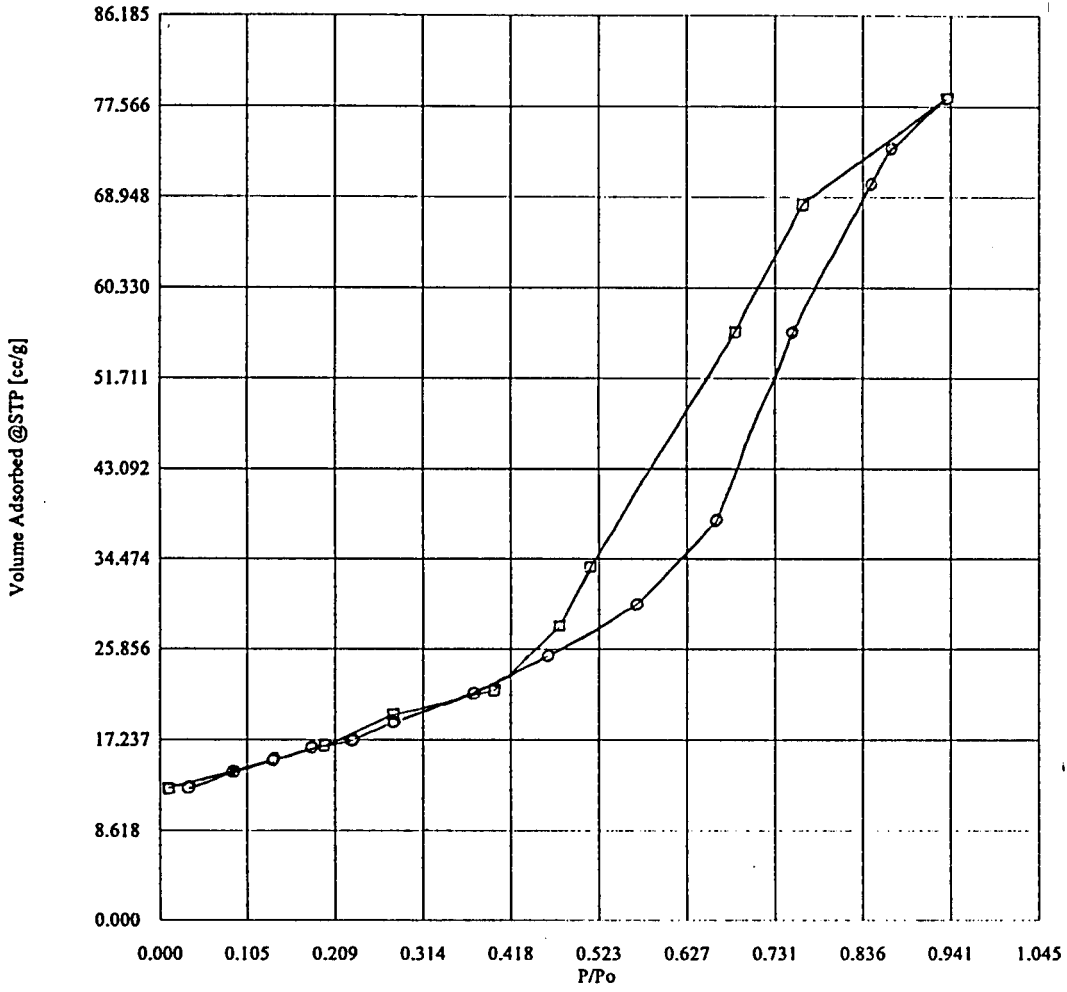
Şekil E4.10. 0,1N Li⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



Şekil E4.11. 0,5N Li⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



Şekil E4.12. 1N Li⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi



Şekil E4.13. Asitle yıkanmamış 1N Na⁺ formunun Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi