

**DOĞAL VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN
ISLANMA ISILARININ TAYİNİ**

Ebru ÇELİK
Yüksek Lisans Tezi
Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Eylül - 2001

**DOĞAL VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN
ISLANMA ISILARININ TAYİNİ**

Ebru ÇELİK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Eylül 2001**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

EBRU ÇELİK'in "Doğal ve Modifiye Zeolitlerin Isılanma Isılarının Tayini" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 05/09/2001 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Ertuğrul Yörükkoçulu	
Üye	: Prof. Dr. Önder ORHAN	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Tayfik İNALDI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 14.09.2001 tarih ve 27/4 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL VE MODİFİYE ZEOLİTLERİN ISLANMA ISILARININ TAYİNİ

Ebru ÇELİK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2001, 76 Sayfa

Bu çalışmada, Manisa Gördes yöresine ait doğal ve modifiye zeolitlerin ıslanma ısılarının tayini ile yüzey alanları arasındaki ilişki incelenmiştir.

Klinoptilolit, ısıtmalı yığın yöntemi ile 0.1N, 0.2N, 0.3..... 1N'lik K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonik formları hazırlanmıştır. Manisa (Gördes) yöresine ait doğal zeolit (klinoptilolit) ve iyonik formları üzerinde yapılan deneylerle ıslanma ısıları (kJ/g) bilgisayar destekli kalorimetre kullanılarak tayin edilmiştir. Deneyler sonucunda, normalitelerinin artmasıyla ıslanma ısısının arttığı gözlenmiştir. Islanma ısısının zeolit yapıya giren katyon cinsine bağlı olarak $Ca^{+2} > Mg^{+2} > Na^+ > Li^+ > K^+$ şeklinde değiştiği de belirlenmiştir. 1N Ca^{+2} modifiye zeolitinin suyu diğer modifiye zeolitlere göre daha iyi adsorpladığı görülmüştür.

Zeolitlerin, Yüksek Hızlı Gaz Adsorpsiyon Analizörü ile yüzey alanları (m^2/g) cinsinden belirlenmiştir. Numunelerin yüzey alanlarının; normalitelerinin artması ile büyüdüğü, iki değerlikli katyonlarda yüzey alanlarının $Ca^{+2} > Mg^{+2}$, tek değerlikli katyonlarda yüzey alanlarının ise $Na^+ > Li^+ > K^+$ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ıslanma ısıları ile yüzey alanları arasında doğru orantı bulunmaktadır.

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

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**DETERMINATION OF IMMERSION HEATS OF NATURAL AND
MODIFIED ZEOLITES**

Ebru ÇELİK

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Science
Physics Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2001, 76 Pages**

In this study, determination of immersion heats of natural and modified zeolites, which belong to Manisa Gördes, and the relationship between the surface areas and immersion heats were investigated. 0.1N, 0,2N, 0,3N...1N of Na⁺, Li⁺, Ca⁺², Mg⁺² ionic forms of clinoptilolite were prepared by the heated batch method. By using computer-aided calorimeter, immersion heats (kJ/g) were determined by the experiments made on the natural zeolite (clinoptilolite) that belong to Manisa (Gördes), and on its ionic forms. At the end of the experiments, it was seen that immersion heat increase with the increasing normalities. It was observed that the immersion heat values were in the order of Ca⁺² > Mg⁺² > Na⁺ > Li⁺ > K⁺ depending on the type of the cation entered to zeolite. It was also seen that 1N Ca⁺² modified zeolite adsorbed the water better than the other zeolites.

Surface areas (m²/g) of the zeolites were determined as (m²/g) by the High Speed Gas Adsorption Analyzer. It was found that the surface areas of the samples the order of increas with the increasing normalities, the surface areas were in Ca⁺² > Mg⁺² in the cations with two valences, whereas the surface areas were Na⁺ > Li⁺ > K⁺ in the cations with one valence. It was also found that there is a linear relationship between the immersion heats and the surface areas.

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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, deneysel çalışmalarım için gerekli bütün imkanları sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda sırasında yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Önder ORHUN'a teşekkürlerimi sunarım

Çalışmalarımda bana yardım eden; Araş.Gör. Sedef DİKMEN'e, bilgisayar destekli termometrenin Scanlog programının kurulmasındaki yardımlarından dolayı Araş. Gör. Süleyman DEMİR'e, yardımcı olan Öğr. Gör. Meryem SAKIZCI'ya, Araş. Gör. Zafer DİKMEN'e, Araş.Gör. Nuray CANDEMİR'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim A. Yavuz ÇELİK'e ve sevgili aileme hayatımın her aşamasında maddi, manevi desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. ISLANMA ISISI.....	3
1.1. Giriş.....	3
1.2. Islanma Isısı İle ilgili Çalışmalar.....	3
1.3. Islanma Isısı İle Adsorpsiyon Arasındaki İlişki.....	6
3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	
3.1. Giriş.....	8
3.2. Adsorpsiyon Tipleri.....	10
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	13
3.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	14
3.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	15
3.3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi.....	16
3.4. Gazların Katılar Üzerinde Adsorpsiyonu.....	18
3.5. Adsorpsiyon Olayının Uygulamaları.....	19

4. ZEOLİTLER.....	20
4.1. Giriş.....	20
4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri.....	21
4.3. Doğal Zeolitler.....	24
4.3.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri.....	24
4.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri.....	25
4.3.3. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları.....	28
4.3.3.1. Adsorpsiyon Uygulamaları.....	28
4.3.3.2. İyon Değiştirici Olarak Uygulamaları.....	30
4.3.3.3. Katalizör Uygulamaları.....	31
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI	
5.1. Doğal Zeolitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	32
5.2. Kalorimetre	34
5.2.1. Kalorimetre sabitinin tayini.....	35
5.3. Doğal Zeolitin Ve Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Islanma Isılarının Tayini.....	38
5.4. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Cihazı.....	42
5.4.1. İyon Değiştirilmiş Formlarının Yoğunluklarının Tayini.....	44
5.4.2. Doğal Zeolitin Ve Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Yüzey Alanlarının Belirlenmesi.....	45
6. SONUÇ, YORUM VE ÖNERİLER.....	46
7. KAYNAKLAR.....	48

EKLER

Ek-1 Modifiye Zeolitlerin Islanma Isısının Tayininde Sıcaklığın Zamana

Göre Değişimi

Ek-2 Doğal ve Modifiye Zeolitlerin Langmuir Yüzey Alanları

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.....	11
3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar eğrisi.....	12
3.3. 20 °C'de CO ₂ Gazının Odun Kömürü Üzerindeki Adsorpsiyon Grf...	14
3.4. Brunauer, Emmet ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş Adsorpsiyon izoterm tipi.....	17
4.1. Si ⁴⁺ veya Al ³⁺ iyonunun O ²⁻ iyonları tarafından çevrelenerek oluşturduğu dörtyüzlü O-O= $a\sqrt{2}$, Si-O= $a\sqrt{3/2}$	22
4.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	23
4.3. a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması.....	23
4.4. Natrolit yapısında görülen dörtyüzlülerin oluşturduğu zincir yapısı.....	25
5.1. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı iyon değişim sistemi.....	34
5.2. Kalorimetrenin şematik olarak gösterimi.....	35
5.3 Islanma ısısının tayini için geliştirilen düzenek.....	36
5.4. Kalorimetre sabitinin tayinde sıcaklığın zamana göre değişimi.....	38
5.5. 1 N` lik CaCl ₂ zeolit numunenin ıslanma ısısının tayininde sıcaklığın zamana göre değişimi.....	40
5.6. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Cihazı.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1. 20° C` de CO ₂ Gazının Odun Kömürün Üzerinde Adsorpsiyonu.....	13
3.2. 15° C` de 1 Atm Basınçta 1 gr Odun Kömürü Üzerinde Adsorpsiyonu.....	14
4.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	28
5.1. Hazırlanılan normalitedeki çözeltilerde tuzun madde miktarı.....	33
5.2. Kalorimetre sabitini belirlenmesinde ön periyot sıcaklıkları.....	37
5.3. Kalorimetre sabitini belirlenmesinde son periyot sıcaklıkları.....	37
5.4. Islanma Isısının Belirlenmesinde Ön Periyot Sıcaklıkları	39
5.5. Islanma Isısının Belirlenmesinde Son Periyot Sıcaklıkları	40
5.6.Doğal Zeolitin Islanma Isısı.....	41
5.7 Modifiye Zeolitlerin Islanma Isıları.....	41
5.8.Doğal Zeolitin İyonik Formlarının Yoğunlukları.....	45
5.9.Doğal Zeolitin İyonik Formlarının Yüzey Alanları.....	45

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ΔH_f	: Islanma Isısı (J °C/g)
ΔH_{int}	: İntegral adsorpsiyon ısısı
H_L	: Katı tarafından adsorplanan sıvının entalpisi
P	: Kısmi basınç (mmHg)
E_1	: Birinci tabakadaki adsorpsiyon enerjisi
E_L	: Adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi
m	: Kütle (g)
N	: Normalite
n	: Mol sayısı
e	: Çözünen maddenin eşdeğer gramı
V	: Hacim (cm ³)
C_1	: Na ₂ CO ₃ 'nin özgül ısısı (J °C/g)
C_c	: Kalorimetre sabiti (J °C/g)
T_0	: Oda sıcaklığı (°C)
T_1	: İlk periyot sıcaklığı (°C)
T_2	: Sn periyot sıcaklığı (°C)
ΔT	: Sıcaklık farkı (°C)
t	: Zaman (dak)
V_M	: Azot gazının hacmi (cm ³)
V_C	: Soğuk bölge hacmi (cm ³)
M_S	: Numunenin kütlesi (g)

1. GİRİŞ

İnsanoğlu varoluşundan bugüne yaşamını kolaylaştırmanın yollarını aramıştır. Tarih boyunca bu konuda bir çok araştırmalar yapılmış bunun sonucunda da bilim ve teknoloji bugünkü seviyesine ulaşmıştır. Teknolojinin hızla gelişmesi sanayileşmeyi de aynı oranda etkilemiştir. Günümüzde en verimli topraklar üzerinde kentler ve sanayi kuruluşları bulunmaktadır.

Küresel olarak ısınan dünyamızda; ormanların tahrip edilmesi ve yağmur sularını etkisiyle verimli topraklar günden güne azalmaktadır. Erozyon tarım üretiminin veriminin düşmesinde ki en önemli etkenlerden biridir. Bu tehlike tüm dünya için geçerliliğini korumaktadır. Son yıllarda bilim adamları uzayda bitki büyütme teknikleri üzerinde çalışmalar yapmaktadır. Mevcut olan toprağı en iyi şekilde kullanabilmek için veriminin artırılması gerekmektedir. Bu da toprağın iyonlarca zenginleşmesiyle sağlanabilir.

Dünya nüfusun hızlı bir şekilde artış göstermesi ve insanoğlunun duyarsızlığı çevre kirliliği sorununun da her geçen gün büyümesine neden olmaktadır. Kalıcı çözümler bulunmadıkça çevre kirliliği bizleri ve gelecek nesillerin yaşamını tehdit etmeye devam edecektir.

Enerji kaynaklarının sınırlı ve pahalı olduğu günümüzde enerjinin; elde edilmesi yanında bilinçli kullanımı, enerji veriminin artırılması mevcut olan enerji kaynaklarının en iyi şekilde değerlendirilmesi ve atık enerjinin kullanımı gerekmektedir. Enerji tasarrufu özellikle bizim gibi gelişmekte olan ülkelerin ekonomisine önemli ölçüde katkıda bulunacaktır.

Dünyada ve ülkemizde rezervleri çok olan zeolit; çevre kirliliğine neden olan gazların tutulmasında, güneş enerjisinin ve doğal gazın depolanmasında, saflaştırmada, ayırma işlemlerinde, ısı yalıtımında (yapı malzemesi olarak), deterjan sanayisinde, istenmeyen kokuların tutulması gibi bir çok alanda ucuz, bol, iyi bir adsorbent olmasından dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Bu çalışmada bir çok kullanım alanı bulunan doğal ve modifiye zeolitlerin ıslanma ısılarını incelemek amacıyla Türkiye`de detaylı etüdü yapılan tek zeolit rezervi olan Manisa-Gördes yöresine ait klinoptilolit kullanılarak doğal ve iyon

değiştirilmiş formlarının ıslanma ısıları ile yüzey alanları arasındaki ilişki incelenmiştir.

2. ISLANMA ISISI

2.1. Giriş

Kuru bir toprak su veya diğer sıvılarla temasa geçtiği zaman önemli miktarda ısı yükselmesi görülür. Bu olay sonucunda ekzotermik reaksiyon meydana gelir. Adsorpladığı gazlardan arınmış katı, sıvıya daldırılmasıyla açığa çıkan bu ısıya "İslenme Isısı" adı verilir. Pratik olarak, sıvı ve gazları adsorbe eden bütün maddelerde bu reaksiyon meydana gelebilir (Anderson BM 1965).

Toprak ve kil mineralleri, sudan başka alkol ve diğer organik sıvılarla da temasa getirildiği zaman ısı açığa çıkar.

İslenme ısıları ölçümleri ilk defa Mitschelich (1899) tarafından geliştirilmiş daha sonrada Janet tarafından incelenmiştir. O zamandan buyana bir çok bilim adamı toprak bileşenleri üzerinde çalışmalar yapmıştır. Kalorimetrik çalışmalar; diğer alanlarda çok eskidenberi tatbik edilmeye başlamasına ve iyi sonuçlar almasına rağmen, topraklar üzerine tatbiki arzu edilen oranda gelişme göstermemiştir. Fakat bu durum hızla değişmektedir. Günümüzde kalorimetrik çalışmaların yapılabilineceği diğer alanlarda gerekli bütünleyici ve tamamlayıcı çalışmalar yeterli durumdadır (Munsuz 1969).

İslenme ısısı yardımıyla numunenin yüzey reaktifliği, iç yüzey enerjisi, ıslanabilirliği, katyon değişim enerjisi gibi özellikleri incelenebilir. Ayrıca ıslanma ısısından yararlanarak numune yüzeyinin aktif bölgesini topografisi ve numune bileşenlerinin ıslanma diferansiyel ve integral ısılarını belirlemek mümkündür. Diferansiyel ıslanma ısısının tayini yüzey ile ilgili çalışmalarda daha faydalı sonuçlar verir. Integral ıslanma ısısı bir katının yüzey içine daldırılmasıyla oluşan ısı olarak tarif edilir (Anderson 1965).

2.2. İslenme Isısı İle İlgili Çalışmalar

İslenme ısıları ölçümleri ile ilgili Janet'in yapmış olduğu çalışmalara göre polar sıvılarda elde olunan ıslanma ısısı değerleri, polar olmayan sıvılarda elde olunan değerlerden daha yüksektir. Fakat ıslanma ısısı ile polarite arasında bir korrelasyon yoktur.

Islanma ısısının meydana geliş sebebi üzerine çeşitli görüşler ileri sürülmüştür. İleri sürülen görüşlere göre;

- Sıvı moleküllerin numune yüzeyinde adsorbe edilmesi neticesi; adsorbe edilen moleküllerin hareketlerinin azalması ve buna mukabil adsorbe edilmeyen ve çözeltide kalan moleküllerin aktivitelerinin artması,
 - Kılcal borularda sıvının adsorbe edilmesi neticesinde meydana gelen sıkışma,
 - Adsorbe eden yüzey ile adsorbe edilen sıvı arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon,
 - Adsorbe edilen iyonların hidrasyona uğrama olasılığı,
- ıslanma ısısının meydana gelmesine sebep olan, en önemli faktörlerdir.

Mitscherlich ve arkadaşları, numunenin rutubet miktarı ile ıslanma ısısı arasındaki ilişkileri incelemek için yaptıkları araştırmalarda, numunedeki su miktarı artıka ıslanma ısısının azaldığını bulmuşlardır. Yine bu araştırmacılar ıslanma ısısı ile yüzey alanı arasında çok yakın bir ilişki bulunduğunu ve ağır dokulu numunenin kaba dokulu numuneye göre daha fazla ıslanma ısısına sahip olduğunu göstermişlerdir (Baver 1956).

Harmon ve Fraulini zerre büyüklüğü artıka ıslanma ısısının artığını belirtmiştir.

Islanma ısısına numunede değişebilir katyonların cinsine de bağı değişmektedir. Pate, Anderson, Janet; ıslanma ısısının adsorbe edilen katyon cinsine bağı olarak değiştiğini ve iki değerli olanların bir değerliklilere nazaran daha yüksek ıslanma ısısına sahip olduklarını belirtmiştir (Munsuz 1969).

Janet toprağın fiziksel özelliklerini karakterize etmek için, ıslanma ısısı ölçümlerinin önemini belirtmiştir. Islanma ısısı değerlerinden yararlanarak, toprak gözenek boşluğunun dağılışını ifade etmiş ve toprak rutubet miktarının, gözenek dağılış derecesinin logaritmik bir fonksiyonu olduğunu belirtmiştir. Aynı zamanda ıslanma ısısı ile, drenaj kanallarının mesafesi arasında bir ilişki kurmuş, bu maksatla toprağın birim hacimdeki yüzey miktarını, ıslanma ısısı olarak ölçerek, porosite cinsinden ifade etmiştir (Munsuz 1969).

Zimmerman ve arkadaşları mineral-su ara yüzeyinde bir su molekülü tarafından işkal edilen yüzey alanı biliniyorsa, bir mol adsorplanmış suyun ıslama entalpisinin hesaplanabileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada kalorimetre kabının,

yer değiştirme entalpilerini ölçmeye müsade ettiğini varsaymışlardır. Katı yüzeyin termal işlemi, ıslanma entalpisi üzerinde ayrıca bunun değişimi üzerinde etkiliye sahip olduğunu, yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değiştiğini; özellikle su bağlarının kırıldığını, bir bağın özelliklerinin mineral değişince değiştiğini, gözeneklerde su buharının yoğunlaştığını belirlemişlerdir. Bütün maddeler aynı işlemden geçirildiğinde özel minerallerin yapısının fonksiyonu olarak farklı yüzey özelliklerine ve farklı ıslanma entalpilerine sahip olduğunu belirlenmişlerdir (Zimmermann ve ark.1987).

Vukosava ve arkadaşları; gazı alınmış NaX ve NaY zeolitlerinin butanol, propiyonik asit,su, benzaldehit ve nitrobenzen içinde ıslanma ısıları, elektrik alan ve London tipi etkileşmeleri incelemişlerdir. Bu zeolitın ıslanma ısılarını 25°C`de kalorimetrik olarak tayin etmişlerdir. Islanma ısılarının, ortalama elektrik alan şiddetinin bağlı bir ölçüsü olduğundan bunların belirlenmesinin faydasına değinmişlerdir (Vukosava ve ark.1991).

Petrova ve arkadaşları, doğal klinoptilolitın çeşitli iyon değiştirmiş formlarının ısıl davranışlarında önemli farklar ortaya koymuşlardır. Aktiflenmiş klinoptilolitın iyon değiştirilmiş formlarının ıslanma ısılarını Calve tipi kalorimetre ile ölçmüşler ve integral sorpsiyon ısıları hesaplamışlardır. Islanma ve sorpsiyon ısılarını suya doyma kapasitelerinin ve katyon içeriklerinin fonksiyonu olarak incelenmişlerdir. Ayrı biçimlerin ısıl-kararlılıkları ve bunların integral sorpsiyon ısıları üzerine veriler, bunların teknik amaçlar için ısıl yıkımın olmadığı 300°C altındaki sıcaklık aralıklarında kullanılabilineceğini göstermişlerdir (Petrova ve ark 1995).

Yörükoğulları ve arkadaşları Bigadiç yöresine ait doğal zeolit tüfü ve killerin ıslanma ısılarını kalorimetrik olarak belirlemişlerdir. Bu numunelerin katyon değişim kapasiteleri (meg /100g) olarak sodyum esatat ve metilen mavisi adsorpsiyonu tayin ederek numunelerin ıslanma ısılarıyla katyon değişimi ilişkiyi belirlemişlerdir. Ayrıca, bu numunelerin ıslanma ısılarından yararlanarak yüzey alanları da (m^2/g)cinsinden tayin etmişlerdir(Yörükoğulları ve ark.1990).

2.3. Islanma Isısı ve Adsorpsiyon Arasındaki İlişki

Gazlarından arıtılmış bir katı bir sıvıya daldırıldığında açığa çıkan ısıya "ıslanma ısısı" adı verilir. Islanma ısısı ΔH_i sembolü ile gösterilir. Katının sıvıya daldırılması bir ekzotermik reaksiyon olup, ΔH_i pozitif bir nicelik olup ele alınabilir.

Islanma ısısı ΔH_i ,

$$\Delta H_i = H_L + H_{SO} - H_{SL} \quad (2-1)$$

şeklinde ifade edilebilir.

H_{SL} Adsorplanan sıvı bulunduran katının sıvıya daldırılması ile oluşan reaksiyonun entalpisi

H_L : Katı tarafından adsorplanan sıvının entalpisi ,

H_{SO} : Vakumda gazlarından arındırılmış katının, diğer deyişle adsorplanmış film taşımayan katının sıvıya daldırılmasıyla oluşan reaksiyonun entalpisi.

Denklem 2.1. ideal bir denklem olup; katının adsorpladığı gazlardan, tamamen arıtılması ve sıvının katı yüzeye nüfusu tam olarak gerçekleştirilemediğinden denklem 2.1. tam olarak sağlanması imkansızdır.

Islanma ısısı ΔH_L ile ,katı üzerinde doymuş buharın adsorpsiyonu açığa çıkan integral adsorpsiyon ısısı ΔH_{int} birbirine bağıntılı ısılardır.

İntegral adsorpsiyon ısısı adsorplanmış gazlardan arıtılan katının 1 gramının doymuş buharla dengeye geldiğinde açığa çıkan ısı olarak tanımlanır. Bu ısı pozitif olup, oluşan reaksiyon ekzotermik(ısı veren) bir reaksiyondur. ΔH_{int} ile ΔH_i arasındaki ilişki Hess yasasının uygulamasıyla bulunabilir.

N mol buhar ve 1 gram katının birbirinden ayrı olduğu izotermal bir işlem ele alalım bu katı buharın yoğunlaşmasıyla elde olunan bir sıvıya daldırılınsın. Bu işlem iki farklı yoldan yürüyebilir;

1. Yol ; n mol buharın yoğunlaştığı ve 1 gr katının bu yoğunlaşan sıvıya daldırıldığı işlem olup, bu işlemde entalpi değişimi;

$$\Delta H = -n \Delta H^\circ - \Delta H_i \quad (2-2)$$

burada ΔH° sıvının buharlaşma ısısıdır.

2. Yol ; katı ile buhar arasındaki denge sağlanıncaya kadar n mol buharın katıya gönderildiği işlemi ele alalım. n mol su buharının katı tarafından adsorplandığı ΔH_1 entalpi değişimi;

$$\Delta H_1 = -\Delta H_{int} \quad (2-3)$$

olacaktır. $(n - n_1)$ mol su buharının yoğunlaşmasını ele alalım. Bu durumdaki entalpideki değişim ΔH_2 değişimi;

$$\Delta H_2 = - (n - n_1) \Delta H^\circ \quad (2-4)$$

olur. Adsorbe film taşıyan katının sıvıya daldırılmasıyla q' ısı açığa çıkacaktır. Böylece H_3 entalpi değişimi;

$$\Delta H_3 = - q' \quad (2-5)$$

olacaktır. Her iki içinde ΔH entalpi değişimi aynı olacağından ,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (2-6)$$

$$-n\Delta H^\circ - \Delta H_1 = -\Delta H_{int} - (n - n_1) \Delta H^\circ - q'$$

$$\Delta H_1 = (\Delta H_{int} - n_1\Delta H^\circ) + q' \quad (2-7)$$

olur. Burada $(\Delta H_{int} - n_1\Delta H^\circ)$ net integral adsorpsiyon ısını verir.

Genel olarak q' , ΔH_1 ve ΔH_2 ile karşılaştırıldığında çok küçük olup sıfır olarak alınabilir. Bu nedenle ıslanma ısı, net integral adsorpsiyon ısısına eşit olarak düşünülebilir. Eş.(2-7) bize net adsorpsiyon ısı diğer ifade ile ıslanma ısını vermektedir.

Islanma ısının tayiniyle adsorpsiyon ısı da tayin edilebilir(Yörükoğulları1987).

3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

3.1.Giriş

Sabit basınçta bir gazın veya buharın aktiflenmiş bir katı ile teması sonucunda gazın veya buharın hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncın düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay; ya gaz veya buharın katı içinde çözünmesi ya da katı yüzeyine tutunması şeklinde gerçekleşebilir. İşte bir gaz veya buharın katı ile temas ettirildiği takdirde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına “absorpsiyon (soğurma)”, katı yüzey üzerine tutunması olayına “adsorpsiyon (yüze tutunma)” denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyorsa bu kez “sorpsiyon” olayından söz edilir. Gaz veya buharı tutan katıya “adsorplayıcı (adsorbent)”, katının yüzeyine tutunan gaz veya buhara da “adsorplanan” adı verilir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” olayı denir

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz çalışmalarında aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon ile ilgili ilk sistematik araştırmayı ise 1814’de Saussure tarafından yapılmıştır. “Adsorpsiyon” terimi ilk defa 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürmüştür(Yörükoğlları 1997).

En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizlerini verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler ise adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır (Sarikaya 1993).

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belirli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz

basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır (Berken ve Baykut 1980).

Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı bir adsorpsiyon ısıtı meydana gelmektedir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden oluştuğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

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

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısıtı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısıtı

$$\left(\frac{\partial nP}{\partial T} \right)_V = \frac{-\Delta H}{RT^2} \quad (3-2)$$

şeklinde verilen Clasius-Clapeyron denkleminde hesaplanabilir (Cebe 1987 ve Sarıkaya 1983).

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak "gözenek" adı verilir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara "mikrogözenek", 2 nm ile 50 nm arasında olanlara "mezogözenek", 50 nm'den büyük olanlara ise "makrogözenek" denir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi "özümlü gözenek hacmi", bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise "özümlü yüzey alanı" adı verilir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özümlü yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özümlü yüzey alanının büyüklüğü özümlü gözenek hacminin ve gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının

“gözenek boyut dağılımı” denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

3.2. Adsorpsiyon Tipleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeylerdeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeylerine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler neticesinde “kapiler kondenzasyon” adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür bir adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir.

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon şu şekilde kıyaslanabilir:

I- Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.

II- Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük oranındadır.

III- Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikili sistemin türüne bağlıdır.

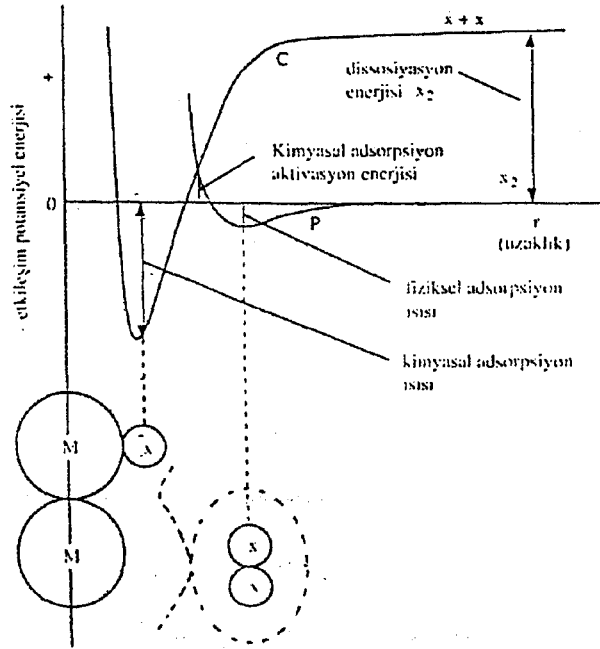
IV- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.

V- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

VI- Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü şeklinde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleşebilir.

VII- Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplananın tekrar kazanılması için bazı sistemlerde tercih edilmektedir.

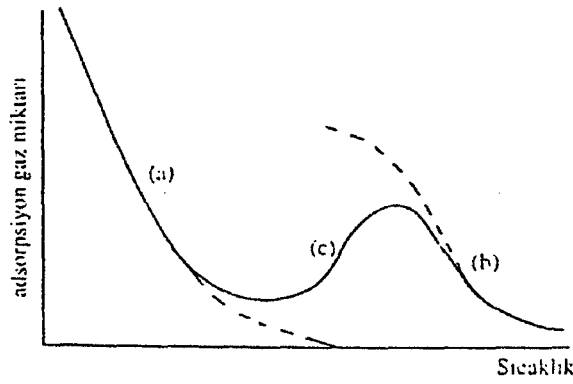
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark potansiyel enerji eğrileriyle gösterilebilir.



Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri (Cebe 1987)

Şekilde M metali adsorplayıcı, X_2 diatomik gazı ise adsorplanan olarak alınmıştır. P eğrisi X_2 ve M arasındaki fiziksel adsorpsiyonu, C eğrisi X_2 ve M arasındaki kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda ayrılan X_2 gazı nedeniyle uzak mesafelerde ayrışma enerjisi oluşur. Sadece kimyasal adsorpsiyon meydana geldiğinde gerekli olan aktivasyon enerjisi

adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisi ile karşılanmaktadır. Ancak her iki adsorpsiyon olayının oluşması halinde, önce fiziksel adsorpsiyon daha sonra kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Şekil 3.1.'deki P ve C eğrilerinin kesişme noktası kimyasal adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisini belirler. Aktivasyon enerjisi yüksek ise düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon iyice azalır. Bu nedenden dolayı pratikte sadece fiziksel adsorpsiyon oluşacaktır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Şekilde fiziksel adsorpsiyonu a eğrisi, b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir (Yörükoğulları 1995).



Şekil 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi (Yörükoğulları 1985)

Gazların adsorpsiyonu incelendiğinde iki tip adsorpsiyonun olduğu görülmüştür. Birinci tip adsorpsiyon Van der Waals adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon, ikinci tip adsorpsiyon ise aktiflenmiş adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon adını alır.

a) Van der Waals Adsorpsiyonu (Fiziksel Adsorpsiyon)

Bu tip adsorpsiyonu pek çok maddeler özellikle düşük sıcaklıklarda gösterir. Bu adsorpsiyon ısısı genel olarak küçük olup 5-10 kcal/mol civarındadır. Moleküller adsorbent yüzeyine Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır.

Van der Waals adsorpsiyonunda belli koşullarda adsorpsiyon derecesi gazın sıvılaşıma yeteneğine bağlıdır. Yani gaz ne kadar kolay sıvılaşıyorsa, o kadar çok adsorbe olur. Çizelge 3.1'de bazı gazların odun kömürü üzerinde adsorpsiyonu ve bu gazın sıvıların kaynama noktaları verilmiştir.

Çizelge 3.1. 15° C'de 1atm.Basınçta gazların 1gram odun kömürü üzerinde adsorpsiyonu (Şenvar 1981)

Gaz	Adsorbe Edilen Hacim	Kaynama Noktası
SO ₂	380 ml	263.1°K
NH ₃	181 ml	239.7° K
H ₂ S	99 ml	213.5°K
CH ₄	16.2 ml	117.7° K
N ₂	8.0 ml	77.3° K

b) Aktiflenmiş (Kimyasal) Adsorpsiyon

Bu tip adsorpsiyondaki adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyona göre çok daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon olayı nadir olur ancak yüksek sıcaklıkta kendini gösterir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Bu tip adsorpsiyonda gaz molekülleri adsorbente kimyasal bağlarla bağlıdır. Bu yüzden bu tip adsorpsiyon ısı yüksek olup olay tersinir değildir (10-100 kcal/mol) (Şenvar 1981).

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıklarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya "Adsorpsiyon İzotermi" adı verilir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi izotermiyle anlaşılabilir(Ünaldı 1995).

3.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta yapılan bir adsorpsiyonda deneysel bulgular bir grafiğe geçirilirse elde edilen eğrilere izotermi denir. Bu izotermiyle biride Freundlich tarafından ampirik olarak bulunmuştur. Şöyle ifade edilmiştir:

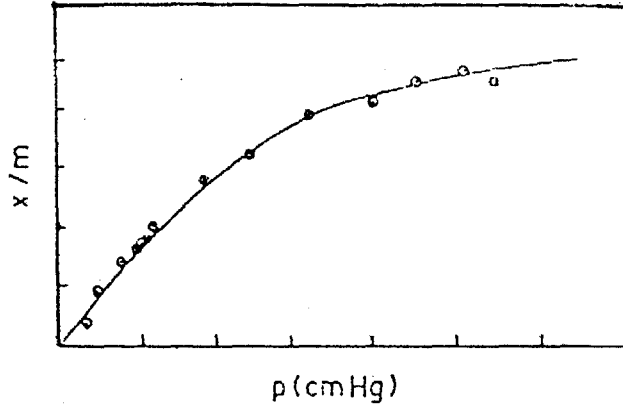
$$x/m = k p^n \quad (3-3)$$

Burada x adsorbe edilen gazın hacmi, m adsorbe eden maddenin kütlesi, p gazın kısmi basıncıdır. k ile p birer sabittir. Çizelge 3.2'de 20°C 'de CO_2 gazının odun kömürü üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel değerler verilmiştir (kömür miktarı $m=2.964$ g).

Çizelge 3.2. 20°C de CO_2 gazının odun kömürü üzerinde adsorpsiyonu (Şenvar 1981).

CO_2 kısmi basıncı P (cm Hg)	Adsorplanan gaz hacmi $x(\text{cm}^3)$	x/m
2.0	14.4	4.859
2.9	19.5	6.579
8.5	46.4	15.65
18.6	77.5	26.15
50.0	131.2	44.26

Çizelge 3.2'de verilen değerler grafiğe geçirilirse aşağıdaki şekil elde edilir.



Şekil 3.3. 20°C de CO_2 gazının odun kömürü üzerinde adsorpsiyon grafiği (Şenvar1981).

Bu eğri 20°C için geçerlidir. Sıcaklık arttıkça eğri alt tarafa doğru kayar ve yatay olmaya başlar. Sıcaklık düştükçe eğri dikleşmeye başlar. Freundlich denklemi yukarıdaki eğriye uymaktadır. Herhangi bir sistemde k ve b sabitlerinin tayini için denklemin logaritması alınır.

$$\text{Log}(x/m) = \text{log } k + \text{log } p \quad (3-4)$$

Bu son bağıntıya göre $\log (x/m)$ değerleri ordinatta ve $\log p$ absiste olmak üzere grafiğe alınırsa bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi b ve ordinatı kestiği yerin değeri $\log k$ olduğundan b değeri hesaplanabilir (Şenvar 1981).

3.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon olayını gösteren diğer bir denklemde Langmuir tarafından bulunan

$$x/m = k_1.p / 1 + k_2.p \quad (3-5)$$

denklemdir. Burada x , m ve p daha önceki denklemdeki ifadeleri gösterir. k_1 ve k_2 sabitlerdir. Bu denklemin sonuçları deneysel sonuçlarla daha iyi uyum göstermektedir. Özellikle adsorbentin doygunluğa eriştiği yüksek basınçlarda Langmuir denklemi Freundlich denkleminden daha iyi sonuçlar vermektedir. Langmuir denklemine göre üç özel hal düşünülebilir.

a) Gaz Basıncı Çok küçükse:

$k_2.p \ll 1$ olacağından $k_2.p$ değeri 1'in yanında ihmal edilebilir ve Langmuir denklemi

$$x/m = k_1.p \quad (3-6)$$

şeklini alır. Birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanan gaz miktarı gazın basıncı ile doğru orantılıdır.

b) Gaz Basıncı Yüksekse:

$1 \ll k_2.p$ olacağından $k_2.p$ 'nin yanında 1 ihmal edilebilir. Langmuir denklemi şu hale gelir:

$$x/m = k_1 / k_2 \quad (3-7)$$

Buradan çıkan sonuç ise adsorplanan miktar sabit kalıyor, özellikle yüksek basınç ve sıcaklıkta eğriler apsis eksenine paralel hale gelmektedir. Bu yukarıdaki sonuca uymaktadır.

c) Gaz Basıncı Orta Değerde İse:

$0 < m < 1$ değerlerinde adsorpsiyon olayı

$$x/m = k \cdot p^n \quad (3-8)$$

Şeklinde bir denkleme uymaktadır. Bu denklem Freundlich denkleminin aynısıdır. Burada n bir sabit olup adsorbent (adsorplayan) ve adsorplanan maddelerin cinsine bağlıdır. Bir çok adsorbentler için, özellikle orta ve yüksek sıcaklıklarda $n < 1$ dir. Bu yüzden adsorplanan gaz basınç artışından daha az bir hızla artar. Sıcaklık azalınca n değeri 1'e yaklaşır ve adsorpsiyon basınçla daha orantılı olmaya başlar. Bu hal özellikle düşük basınçlarda doğrudur (Çelik, 2000).

3.3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan

gaz için,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \right] \cdot (P/P_0) \quad (3-9)$$

şeklinde verilmiş olup C sabiti,

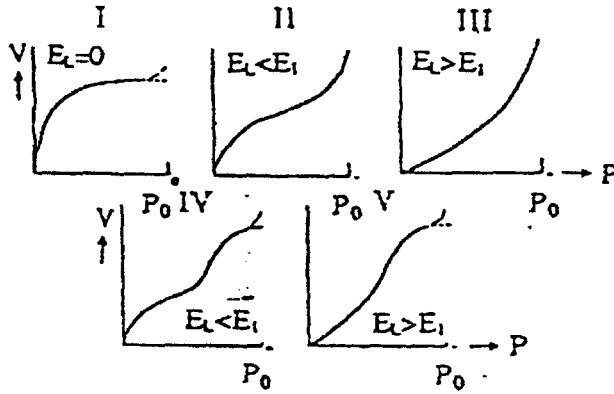
$$C \approx \exp(E_1 - E_L)/RT \quad (3-10)$$

olarak verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi, E_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T ; mutlak sıcaklıktır.

(P/P_0) değerlerine karşı $\frac{P}{V(P_0-P)}$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

$\left[\frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \right]$ doğrunun eğimi, $\frac{1}{V_m \cdot C}$ doğrunun kaymasıdır.

BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir Denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmasıdır. Brunauer, bilinen örneklere göre 5 tür izoterm ileri sürmüştür (Şekil 3.3) (Yörükoğulları 1993).



Şekil 3.4. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi (Yörükoğulları 1997)

TİP I:

Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermeler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

TİP II:

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı E_1 'dir. Öteki tabakalardaki

adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler ($E_1=E_2=.....E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

TİP III:

Adsorpsiyon ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir adsorpsiyon izoterimidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermini verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0,05-0,35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

TİP IV ve TİP V izotermi kapiler kondenzasyonun oluşmasıyla meydana gelmektedir (Yörükoğulları 1995).

3.4. Gazların Katılar Üzerinde Adsorpsiyonu

- Adsorbent maddenin birim kütlesi başına adsorplanan gaz miktarı gazın kısmi basıncı ile beraber artar. Adsorbent madde doymuş hale gelince, bundan sonra gaz basıncının artışı ile daha fazla adsorpsiyon olmaz.
- Adsorbe edilmiş olan gaz ile adsorbe edilmemiş gaz arasında bir denge vardır. Gazın basıncı azalınca adsorplanmış gazın bir kısmı gaz fazına geçer.
- Sıcaklık artıkça adsorpsiyon derecesi azalır. Sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise o gaz iyi adsorplanır ve sıcaklık azaldıkça gazın adsorpsiyonu artar.

Örnek:

Oksijen gazının kritik sıcaklığı -119 °C olduğu için, oda sıcaklığında oksijen kömür tarafından adsorplanmaz. Fakat kritik sıcaklığı $+132$ °C olan amonyak gazı ve bütün zehirli gazlar adsorplanır. Zehirli gaz

maskesinde bu yüzden aktif kömür başarı ile kullanılır. Ayrıca gaz adsorpsiyonu çok hızlı bir reaksiyondur.

- d) Adsorpsiyon derecesi sadece adsorbent maddenin yüzeyine değil bu maddenin kimyasal yapısında bağlıdır (şenvar 1981).

3.5. Adsorpsiyon Olayının Uygulamaları

Gazların adsorpsiyonun bir uygulaması yüksek vakum yapılmasıdır. Düşük sıcaklıkta çok ince toz haline dağılmış olan kömür bir çok gazı tamamen adsorbe eder ve bazı hallerde 10^{-4} mm-Hg basıncına inen vakum elde edilir.

Başka bir uygulama ise istenmeyen zararlı ve zehirli gazların tutularak ortadan kaldırılmasıdır. Zehirli gaz maskelerinde bu olaydan yararlanır (şenvar 1981)

4.ZEOLİTLER

4.1. Giriş

Son yıllarda zeolitlerin adsorpsiyon uygulamaları konusunda önemli ve etkin çalışmalar yapılmıştır. “Zeolit” doğal ya da yapay olmak üzere atomik düzeyde gözenekli yapıya sahip sulu alumino silikat bileşiklerine verilen isimdir. İlk olarak İsveç’li mineralog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Bu kristaller ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca kaynayan taş anlamına gelen “zeolit” adını almıştır.

Minerologlar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca yerbilimleri açısından önemi olmayan, volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A. Domour tarafından yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858 yılında E. Erchorn’un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren tüm aluminosilikatlar zeolit olarak tanımlanmıştır. Yanlış tanımlama X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte kristal yapılarının tayin edilmesine kadar sürmüştür.

G.Friedel, 1896 yılında zeolitler üzerinde bazı gazların ve alkolün adsorplandığını göstermiştir. 1925 yılında Wiegel ve Steinhoff, suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını, büyük molekülleri ise bünyelerine kabul etmediklerini bulurlar. Zeolitlerin gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranmasından dolayı 1932 yılında McBain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmıştır. Şabazit ise moleküler elek olarak kullanılan ilk doğal zeolit türüdür (Yörükoğulları 1997).

Endüstriyel alanda etkin bir şekilde kullanımı olan zeolitlerin volkanik kayaların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme metodlarını bulmaya yöneltmiştir. İlk sentezleme çalışmaları İngiltere’de Barrer ve A.B.D’de Union Carbide firması tarafından başlatılmış, aynı anda doğada da doğal zeolit arama çalışmaları hızlandırılmıştır. 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana sürdürülen araştırmalar sonucu doğada yaklaşık 39 tür zeolit

kristali bulunmuştur ve son 35 yıl içinde laboratuvarlarda 150'nin üzerinde zeolit sentezlenmiştir. Bugün A.B.D., İtalya, Japonya ve Yeni Zelanda başta olmak üzere Türkiye ve Kanada'da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları eriyonit, mordenit, şabazit ve klinoptilolit türleridir. Ülkemizde ise genel olarak gözlenen doğal zeolit türü klinoptilolit ve analsim olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır. Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları detaylı etüdü yapılmış olan Bigadiç-Balıkesir yöresinde bulunmakta olup, 500 milyon tonluk bir rezerve sahiptir. Manisa-Gördes sahası ise yaklaşık 20 milyon ton olduğu tahmin edilen rezervi ile ikinci büyük zeolit yatakları olarak bilinmektedir. Türkiye genelindeki zeolit rezervinin ise yaklaşık 50 milyar ton olduğu ileri sürülmektedir (Yörükoğulları 1997, İzci 1995).

Araştırmacılar 1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorpsiyon ve iyon değişimi özelliklerini ortaya çıkarmak amacı ile farklı nitelikte deneyler yapmışlardır. Özellikle şabazit ve mordenit türü zeolitlerin ilginç adsorplama özelliklerinin olduğunu ve bazı gazları çok iyi adsorpladıklarını görmüşlerdir (Yörükoğulları 1993).

4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri

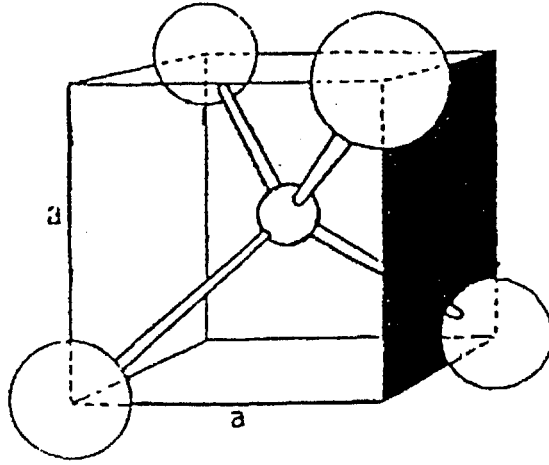
Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanır. Genel olarak kristalografik birim hücre için yapısal formülü;



şeklindedir. Burada M_1^+ ; Na^+ yada K^+ gibi tek değerlikli bir katyon, M_2^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerlikli bir katyondur. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir (Yörükoğulları 1993).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijen iyonundan çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de tetrahedra oksijen iyonları bulunur (Şekil 4.1). Silisyum iyonu (+4), alüminyum iyonu (+3) ve oksijen iyonu (-2) değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak (-4) değerliğini karşılar. Böylece her oksijen

iyonunun (-1) değeri kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Silisyum iyonunun yerini alüminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir (+1) yüküne ihtiyaç vardır. Bu (+1) yükü Na^+ , K^+ , Ca^{++} gibi değişebilir katyonlarca sağlanır. Dörtyüzlülerin bu şekilde birleşmesiyle bir zincir oluşur. Bu zincirler birbirine aradaki Na^+ , Ca^{++} ve K^+ iyonlarıyla bağlanarak, ortası kanal gibi açık olan, bal peteği görünümlü üç boyutlu bir kristal yapı oluşturur (Şekil 4.2).

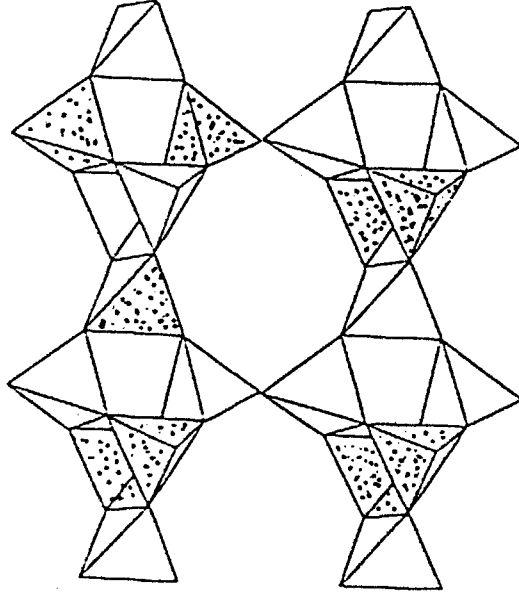


Şekil 4.1. Si^{4+} veya Al^{3+} iyonunun O^{2-} iyonları tarafından çevrelenerek oluşturduğu dörtyüzlü

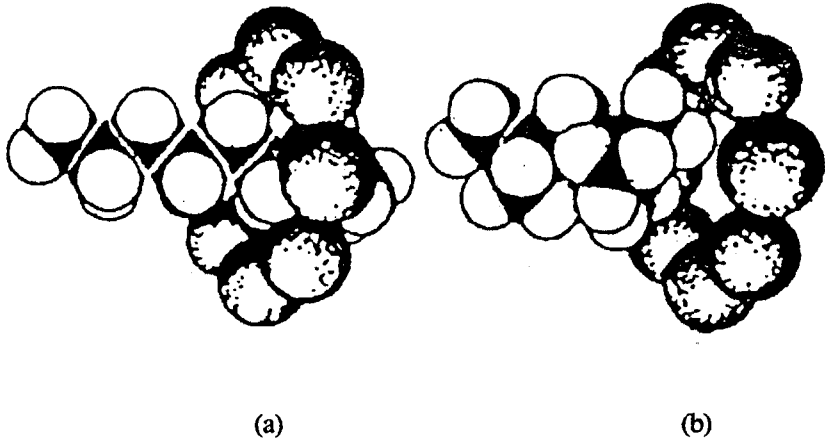
$$\text{O-O} = a, \sqrt{2} \quad \text{Si-O} = a \sqrt{3/2} \quad (\text{Dyer 1988}).$$

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişim olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terkeder. Susuzlaştırma (dehidrasyon) adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Zeolit $100-350^{\circ}\text{C}$ aralığında birkaç saat ısıtıldığında kanallardan geçebilecek büyüklükteki su (H_2O), amonyak (NH_3), civa buharı (Hg) vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Zeolitler, bu özelliklerden dolayı “moleküler elekler” olarak adlandırılırlar. Şekil 4.3’de $4,5\text{\AA}$ çaplı gözeneklere sahip CaA tipi sentetik zeolitin kanallarından birine pentan gibi $4,3\text{\AA}$ çaplı hidrokarbon

girebilmekte, 5Å çaplı izo pentan ise girememektedir (Mumpton 1986, Yörükoğulları 1997, Orhun 1997).



Şekil 4.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Dyer 1988)



Şekil 4.3. a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi.
b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması (Orhun 1997).

Zeolitlerin, aluminosilikat anyon çatısında tutulan katyonların, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yerdeğişimine olanak sağlaması özelliği, farklı nedenlerle yoğun şekilde incelenmektedir. İyon değişimi yoluyla, katyonların girişinden, ana zeolitın gözenek çapının değiştirilmesinde yararlanıldığı zeolit modifikasyonu konusu oldukça ilgi çekmektedir. Örneğin Zeolit A'nın gözenek çapı yaklaşık 5Å'dur. Zeolit A'nın sodyum katyonu ile iyon değişimi yapması durumunda sodyum katyonları pencere yakınlarında yer alarak pencere boyutunu 4Å'na indirirler. Bu tür zeolitlere "modifiye zeolitler" denir. İyon değişim yoluyla gözenek veya pencere boyutlarının değişimi olanağının yanı sıra, gözeneklere yerleşen katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki yük dağılımını etkiler. Bu durum adsorplama özelliklerini de değiştirecektir. İyon değişimi işlemleriyle ilgili çalışmalar, zeolitlerin endüstrideki kullanım alanlarını artırmaktadır.

Doğal zeolitlerin oluşumu hakkında çeşitli görüşler vardır. 1950 yılına kadar zeolitlerin volkanik kayaların içerisinde oluştuğu görüşü vardı. Daha sonra zeolitlerin düşük dereceli başkalaşım ve genç yaşlı tortul kayaların oluşmasından sonra aluminosilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların çoğu, doğal zeolitlerin oluşumu için gerekli aluminosilikat ortamlarıdır. Bunun dışında kil mineralleri feldspatlar, Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler (Ünaldı 1995, Orhun 1997).

4.3. Doğal Zeolitler

4.3.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitler, düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu durum toplam hacimlerinin %50'sini boşlukların ve toplam yüzey alanlarının yaklaşık %90'ını geniş iç yüzey alanları (1000 m²/g) oluşturmasıyla açıklanabilir. Ayrıca uniform gözenek boyutları ve seçicilik özelliği nedeniyle diğer ticari adsorplayıcılar (aktif aluminyum, silika jel, aktif karbon...) arasında en önemli yeri tutmaktadır. Silika jel ve aktif karbon gibi adsorplayıcıların gözenek boyutları 10Å ile 100Å gibi çok geniş aralıkta değişirken zeolit kristal

yapısına bağı olarak 3Å ile 10Å arasında tek bir kanal çapına sahiptir (Ülkü, Turgut 1991).

Zeolitlerin başka bir önemli özellikleri de diğer adsorplayıcılara kıyasla adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla fazla değişmemesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır. Zeolitlerdeki SiO₂/AlO₂ mol oranının yüksek olması onların ısıya karşı dayanıklı olduklarını göstermektedir. Zeolitler yapılarında bulunan suyu 150⁰C-200⁰C'de, kristal suyunu ise yaklaşık 700⁰C'de atabilmektedir. Aynı zamanda asit ile muamele edildiklerinde iç gözeneklerinin büyümesi yanısıra gözenekler daha homojen bir şekil alabilirler (Orhun ve Yörükoğulları 1994).

4.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri

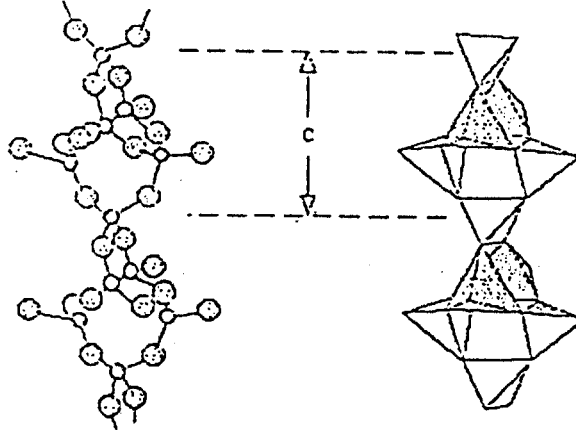
Zeolitler genel olarak yapısal özelliklerine göre yedi gruba ayrılır. (Çizelge4.1)

a) Analsim; Na₁₆[(AlO₂)₁₆(SiO₂)₃₂].16H₂O

Cam parlaklığında, renksiz, genellikle kristal biçiminde bir mineraldir. Kristal sistemi kübiktir. Küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde oluşur. Analsimin %14,1'ini Na₂O, %23,2'sini Al₂O₃, %54,5'ini SiO₂ ve %8,2'sini H₂O oluşturur. Sertliği 5-5,5, yoğunluğu 2,25 g/cm³ ve kırılma indisi 1,48-1,49'dur. Kristal özgül ağırlığı 1,85 g/cm³ olan analsimin kanal genişliği 2,6Å ve Si/Al=1,63'dür. Kalsiyumca zengin analsim türü dehidratlandığında oda sıcaklığında argon, azot, metan ve etan gibi molekülleri kolay adsorplar (Glauco Gottardi-Galli 1985, Dyer 1988).

b) Natrolit; Na₁₆[(AlO₂)₁₆(SiO₂)₂₄].16H₂O

(Si, Al)O₄ dörtyüzlülerinden oluşan dörtlü halka serbest uçlar paylaşarak başka bir (SiO₄) veya (AlO₄) dörtyüzlüsü ile diğer bir halkaya bağlanır. Böylece C eksenine paralel sürekli bir zincir oluşur (Şekil 4.4). Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu 2,23 g/cm³ ve Si/Al oranı 1,44-1,58 arasındadır. Sodyumca zengin bir yapıya sahip olmasına rağmen bazen yapısında Ca²⁺ ve K⁺ iyonları bulunabilir.



Şekil 4.4. Natrolit yapısında görülen (Si,Al) dörtyüzlülerin oluşturduğu zincir yapı

Kristal özgül ağırlığı $1,76 \text{ g/cm}^3$ olup 8 halkalı kanalların genişliği $2,6 \times 3,9 \text{ \AA}$ 'dur. Adsorplayabileceği en büyük molekül amonyak (NH_3) molekülüdür. Toplam boşluk hacmi %22, kinetik çapı $\sigma = 2,6 \text{ \AA}$ 'dur (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).

c) Şabazit; $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Kristal sistemi rombohedraldir. Sertliği 4-5, yoğunluğu $2,05-2,10 \text{ g/cm}^3$, 8 halkalı kanal genişliği $3,7 \times 4,2 \text{ \AA}$ ve 6 halkalı kanal genişliği $2,6 \text{ \AA}$ 'dur. Kristal boşluğu %47, Si/Al oranı 1,6-3 arasındadır. Isıya oldukça dayanıklı bir zeolit mineralidir. %47 SiO_2 , %20 Al_2O_3 , %5 CaO , % N_2O ve %21 H_2O 'dan oluşur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Genelde Ca^{++} iyonları içeren yapı, bazen Na^+ ve K^+ içerebilir (Glauco Gottardi-Galli 1985, Dyer 1988).

d) Filipsit; $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu $2,15 \text{ g/cm}^3$ olan filipsit türünün Si/Al oranı 1,7-2,4 arasındadır. Toplam boşluk hacmi %30 olup kristal özgül ağırlığı $1,58 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Kristal yapısı 200°C 'nin üzerinde bozulabilir. Adsorplayabileceği en büyük molekül su (H_2O) molekülüdür. Kinetik çapı $\sigma = 2,6 \text{ \AA}$, toplam boşluk hacmi %30'dur (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).

e) Höylandit; $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].24\text{H}_2\text{O}$

Höylandit zeolit olarak ilk defa tanımlanan bir mineraldir. Doğada çok geniş bir alana dağılmış zeolit grubudur. Bir çok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli özelliklere sahip olması, araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır. Höylanditin kristal yapısı monoklinik, 8 halkalı kanal genişliği $4,0 \times 5,5 \text{Å}$ 'dur. 10 halkalı yapıda bu değer $4,4 \times 7,2 \text{Å}$ 'a çıkar. Sertliği 3.5-4, yoğunluğu $2,18-2,2 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Camsı bir görünümü vardır. Renksiz veya sarı, kırmızı renklerde olabilir. %9,2 CaO, %16,8 Al_2O_3 , %59,2 SiO_2 , %14,8 H_2O 'nun bileşiminden oluşur. H_2O molekülleri bakımından zengin olan mineralde su miktarı 30 mole kadar çıkabilir. Kristal özgül ağırlığı $1,69 \text{ g/cm}^3$, kinetik çapı $\sigma = 2,6 \text{Å}$ 'dır. Eğer 130°C 'de dehidratlanırsa, adsorplayabileceği en büyük molekül NH_3 'tür (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).

f) Mordenit; $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$

Kristal yapısı ortorombiktir. Kristal yoğunluğu 2.13 g/cm^3 olan mineralin, %28'lik bir kristal boşluğu vardır. 8 halkalı yapının kanal genişliği $6,7-7,8 \text{Å}$ 'dur. Si/Al oranı 4,17-5,0'dır. Oldukça kararlı bir yapısı vardır. Adsorplayabileceği en büyük molekül C_2H_4 'tür. Havanın oksijence zenginleştirilmesinde endüstriyel alanda önemli bir yeri vardır.

g) Fojasit; $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Kübik yapıya sahip, yoğunluğu $1,91 \text{ g/cm}^3$ 'tür. 12 halkalı kanal genişliği $7,4 \text{Å}$, kristal özgül ağırlığı $1,27 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Oldukça kararlı yapısı olan mineralin adsorplayacağı en büyük molekülün $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}$ olduğu bilinmektedir.

Çizelge 4.1. Zeolitlerin sınıflandırılması (Tsitsishvili 1992)

Zeolit Grubu	Zeolitler
Analsim	Analsim, Lömandit,
Natrolit	Natrolit, Tetranatrolit, Mesolit, Tomsonit, Edingtonit
Şabazit	Şabazit, Omelitit, Eriyonit, Ofredit, Gmelinit
Filipsit	Filipsit, Harmotom, Garronit, Gismandit
Höylandit	Höylandit, Klinoptilolit, Stilbit
Mordenit	Mordenit, Ferriyerit, Deshiartit
Fojasit	Fojasit, Linde A

4.3.3. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir yere sahiptirler. Yapılarındaki adsorplanmış suyun yapıdan kolayca uzaklaştırılması sonucu aktif hale gelen silika jel, aktif karbon ve zeolitler günümüzde en çok kullanılan ticari adsorbentlerdir. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkanının olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğinin kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur. En fazla endüstriyel kullanımı olan bazı doğal zeolitler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Zeolitlerin genel kullanım alanlarını özelliklerine göre üç ana başlık altında toplamak mümkündür.

4.3.3.1. Adsorpsiyon uygulamaları

Zeolitlerin adsorbent olarak tercih edilmesinde etken özelliklerden biri, düşük kısmi basınçlarda bile bazı sıvı ve gazlar için gösterdiği yüksek adsorplama kapasiteleridir. Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir:

1) Arıtma

2) Ayırma

Arıtma, gaz yada sıvı bir materyalin içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Arıtma işlemi zeolitin polar yada polarize olabilen moleküllere karşı gösterdiği yüksek kapasite ve seçicilik özelliği ilkesine dayanmaktadır. Genelde materyalin içinde bulunan safsızlığın oranı %3 veya daha azdır. Örneğin doğal gazın içinde kaliteyi bozan H_2S (hidrojensülfür), CO_2 (karbondioksit), kükürt bileşenleri, H_2O (su buharı), N_2 (azot), He (helyum) ve C_5H_{10} (pentan) gibi safsızlıklar mevcuttur. H_2S zehirleyici, CO_2 boğucu gazlardır. Su buharı ise doğal gazın ısı değerini düşüren etkendir (Gündoğmuş 1993). Zeolit kullanarak doğal gaz istenen saflığa dönüştürülebilir. Yine su, kükürtlü hidrojen karbondioksit gibi gazlar, petrol ve petrokimya ürünlerinden zeolitler kullanılarak arıtılabilir (Munson 1976).

Bazı arıtma işlemlerinde zeolitin molekül eleme özelliğinden yararlanılır. Örnek olarak 3\AA zeoliti etilen fabrikalarında parçalanma ürünü gazın kurutulması esnasında etilen ve daha ağır hidrokarbonların tutulması gösterilebilir (Hayhurst ve Lee 1988).

Hava kirliliğinin kontrolü (baca ve egzoz gazlarından NO_x ve SO_x tutularak ayrılması), biyogazın saflaştırılması, güneş enerjisini depolama-soğutma işlemleri, parçalama ürünü gazların kurutulması, civa, fosfor gibi buharların giderilmesi ve çift camlı pencerelerde nem tutucu olarak kullanımları yine arıtma işlemi uygulamalarıdır.

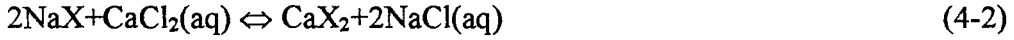
Ayırma işlemlerinin zeolitlerin moleküler eleme özelliğine dayandığı söylenebilir. Ayırma işlemlerinde adsorplanan madde karışımının %3 ile %50 oranında önemli bir kısmını oluşturur. Özellikle kimya endüstrisinde ayırma işlemlerinin uygulamalarına sıkça rastlanmaktadır. Havadan oksijen ve azot eldesi, normal parafin/izoparafin ayrılması, ksilen ve olefinlerin ayrılması adsorpsiyona dayalı ayırma işlemleriyle gerçekleştirilir (Yörükoğulları 1997).

Zeolitlerin diğer ilginç kullanımları, depolanması güç olan gazların adsorplanarak depolanmasıdır (Munson 1976). Hidrojen depolama ortamı olarak zeolit kullanımı, zeolitlerdeki kapsülasyon çalışmalarından alınan olumlu

sonuçlardan sonra önem kazanmıştır (Altan 1996). Yine zeolitlerin metan ya da doğal gaz adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır (Predescu ve arkadaşları 1991). Doğal gazın zeolit gibi büyük gözeneklere sahip adsorbentler üzerinde depolanması ile doğal gazla çalışan araçların yakıt depolarının kapasitelerine artış getirecektir (Munson ve Clifton 1971).

4.3.3.2. İyon değiştirici olarak uygulamaları

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 yer değiştirebilir. Tipik bir katyon değişimi;



şeklinindedir. Bu eşitlik iyon değişimiyle suyun sertliğinin giderilmesi işlemi ifade eder. Burada CaCl_2 çözeltisi (sert su) Na^+ formundaki katı iyon değiştirici ile işleme tabi tutuluyor. İyon değiştirici, çözüldüğü Ca^{+2} iyonlarını uzaklaştırır ve Na^+ iyonlarıyla Ca^{+2} iyonlarının yer değiştirmesini sağlar. Bu işlem sonunda Na^+ formundaki katyon değiştirici Ca^{+2} formuna dönüşür (Orhun 1997).

Zeolitlerdeki iyon değişiminden suyun sertliğini giderici bileşen olarak deterjan üretiminde, nükleer reaktörlerin sıvı atıklarındaki izotopların tutulmasında, kentsel ve tarımsal atık suların arıtılmasında ve giderek artan çevresel uygulamalarda yararlanılmaktadır. NH_4^+ , balıklar ve sudaki canlılar için toksik etki göstermesinin yanında alglerin hızla büyümesine uygun bir ortam oluşturarak, göller ve akarsulardaki doğal yaşam dengesinin alt üst olmasına yol açmaktadır. 1971'de bu soruna bir çözüm bulmak amacı ile Tahoe gölünde hareketli bir iyon değişim ünitesi inşa edilmiştir (Orhun 1997).

Yurdumuzda Bigadiç klinoptiloliti atık sulardan NH_4^+ giderilmesi uygulamalarında kullanılan potansiyel bir adaydır (Sirkecioğlu ve Şenatalar 1991). Yine zeolitlerin NH_4^+ iyonlarını tutma yeteneği sayesinde Bigadiç yöresi zeolitleri kullanılarak hemodiyaliz sıvısının rejenerasyonu yapılmıştır (Taşal 1991).

Kullanılmış nükleer yakıt elemanları, bir nükleer reaktörden uzaklaştırılınca, havuzların dibinde depolanır. Derin su diplerinde depolama, uzun zaman dilimi için düşünülürse Cs¹³⁷ ve Sr⁹⁰ gibi radyoizotoplar şeklinde fisyon ürünlerinin suyun dibinde oluşmasına yol açacaktır. Bu ürünleri içeren suyun arıtılması gerekir. Uzun bir süreden bu yana nükleer endüstride zeolitler arıtma amaçlı kullanılmaktadır (Orhun 1997).

Yaklaşık 20 yıldan beri, deterjanlarda kullanılan polifosfatların çevreye verdiği zararın giderek artması, deterjan sektörünü çevreye daha az zarar veren bir bileşenin kullanılabilirliğini araştırmaya yöneltmiştir. Kaliteli bir çamaşır yıkama için gereken suyun sertliğini gideren polifosfatlar yerine zeolitlerin kullanımı çevre açısından sorunu çözmüştür (İzci 1995).

4.3.3.3. Katalizör uygulamaları

Otomobil egzozundan yayılan zehirli gazları tutmak amacı ile aluminosilikat yapıları zeolitler ve sentetik moleküler eleklerden tasarlanan katalizörler üzerinde 1949 yılından bu yana çalışılmaktadır (Sakızcı 1997).

Parçalama, hidrokraking, metil alkolden benzin eldesi, NO_x indirgenmesi, hidrojenleme, izomerleşme gibi işlemler yine katalizör uygulamalarını kapsar (Ülkü ve Turgut 1991).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI

Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolit (klinoptilolit) üzerinde yapılan deneysel çalışmalar dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada toz halindeki doğal zeolitin ısıtılmalı yığın yöntemi ile iyon değiştirilmiş formları hazırlanmıştır. İkinci aşamada doğal zeolit ve ısıtılmalı yığın yöntemi ile hazırlanan 50 adet modifiye zeolitin ıslanma ısılarının tayini için; Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından geliştirilen kalorimetre kabı ve bilgisayar destekli ısı çift termometre kullanılmıştır. Islanma ısıların tayini için ilk olarak kalorimetre sabiti; sodyum karbonatın çözünme ısısından yararlanılarak bulunmuştur. Üçüncü aşamada geliştirilen düzeneğe yararlanılarak çizilen sıcaklık-zaman grafiklerinden, doğal ve modifiye zeolitlerin ıslanma ısıları tayin edilmiştir. Dördüncü aşama ise doğal ve modifiye zeolitlerin özgül yüzey alanları hesaplanmıştır.

5.1. Doğal Zeolitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Manisa Gördes yöresine ait zeolit (klinoptilolit) numunelerin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için 0.1N,0.2N,0.3N..... 1N'lik Na⁺, Li⁺, Mg⁺², Ca⁺²,K⁺ çözeltileri hazırlanmıştır.

$$m = \frac{NeV}{1000} \quad (5-1)$$

Hazırlanan çözeltilerdeki madde miktarı (5-1) ile hesaplanmıştır .Burada m; gram cinsinden madde miktarı,N; çözeltilinin normalitesi,e; çözünen maddenin eşdeğer gramı,V; cm³ cinsinden çözeltilinin hacmidir.

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

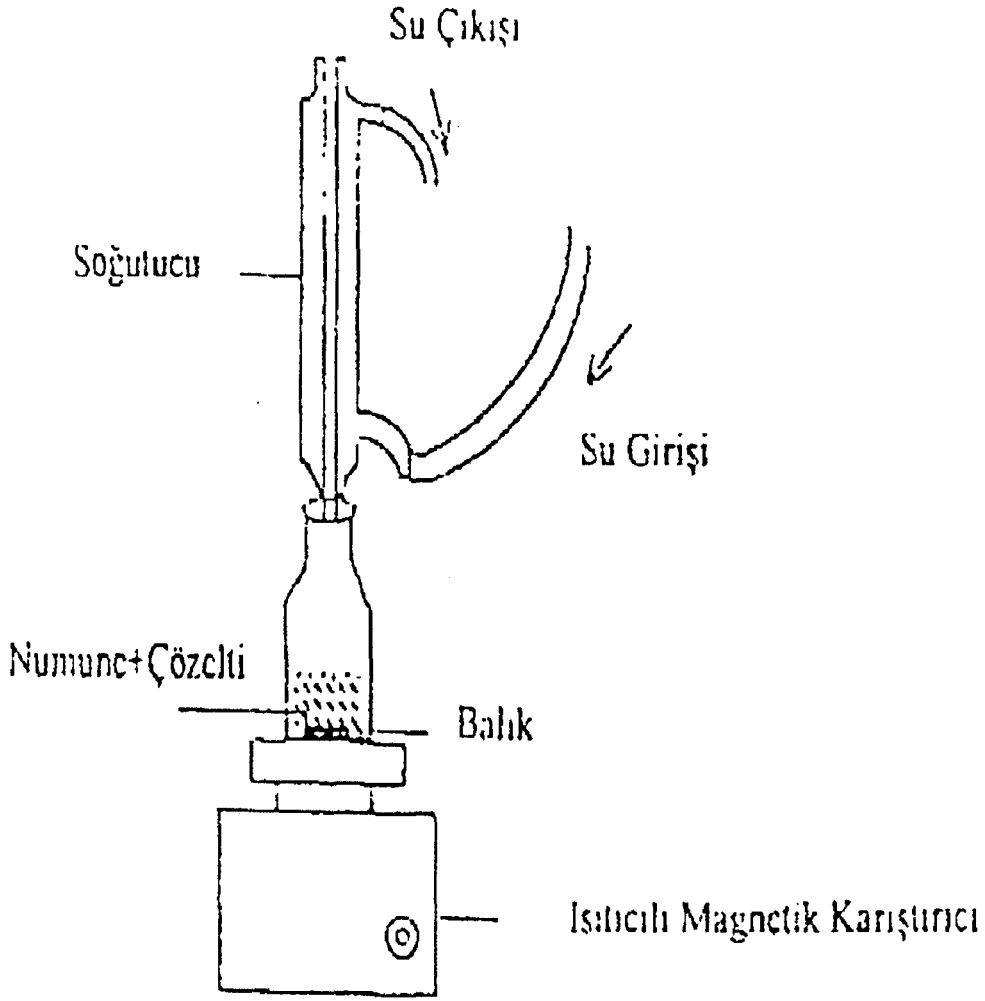
Hazırlanan çözeltilerdeki madde miktarı Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Hazırlanan normalite deki çözelti ve çözeltideki tuzun madde miktarı

100ml'lik Çözeltinin Normalitesi	Madde miktarı m (g)				
	CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl	KCl	LiCl
0.1 N	0.7351	1.0165	0.5844	0.7456	0.4239
0.2 N	1.4702	2.033	1.1688	1.4912	0.8478
0.3 N	2.2053	3.0495	1.7532	2.2368	1.2717
0.4 N	2.9404	4.066	2.3376	2.9824	1.6956
0.5 N	3.6755	5.0825	2.922	3.728	2.1195
0.6 N	4.4106	6.099	3.5064	4.4736	2.5434
0.7 N	5.1457	7.1155	4.0908	5.292	2.9673
0.8 N	5.808	8.132	4.6752	5.9648	3.3912
0.9 N	6.6159	9.1485	5.2596	6.7104	3.8151
1 N	7.351	10.165	5.844	7.456	4.239

Manisa Gördes yöresine ait zeolit (klinoptilolit) numunelerin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması ısıtmalı yığın yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. İyonik formların hazırlanışında Merck marka NaCl, LiCl, MgCl₂, KCl ve CaCl₂ tuzları kullanılmıştır.

Isıtmalı yığın yönteminde; NaCl, LiCl, MgCl₂, KCl ve CaCl₂ tuzlarının 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 0.1N, 0.2N, 0.3N..... 1N'lik çözeltilerinin içine toz haline getirilen zeolitlerden 20'şer gram atılarak Şekil 5.1'de görülen ısıtıcı magnetik karıştırıcıda 98 °C'de 2 saat kaynatılmıştır. Daha sonra çözelti süzülerek elde edilen numuneler, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 8 defa yıkandıktan sonra süzülerek etüvde 110 °C sıcaklıkta 16 saat boyunca aktiflenmiştir.

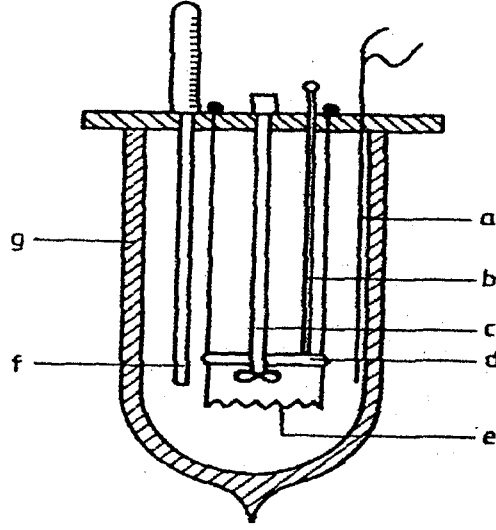


Şekil 5.1. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcı ve ısıtıcıli iyon değişim sistemi

5.2. Kalorimetre

Islanma ısılarının tayini için geliştirilen düzende kullanılan kalorimetrenin gayesi; numunenin ıslanması sonucu meydana gelen ekzotermik reaksiyon sonucu oluşan ısı miktarını ölçmektir. Kalorimetre; esas olarak bir Dewar kabı ile mantar kapak, numune koyma kabı, ısıtıcı tel, karıştırıcı ve hassas ölçüm yapabilmek amacıyla bilgisayar destekli ısı çift termometreden oluşmuştur (Şekil 5.2).

Deneyde kullanılan kalorimetrenin sabitini belirlemek amacıyla sodyum karbonatın çözünme ısısından yararlanılmıştır.



Şekil 5.2. Kalorimetrenin şematik olarak görünüşü
a-ısıtıcı çift, b-kırıcı, c-karıştırıcı, d-tüp, e-ısıtıcı, g-Dewar kabı

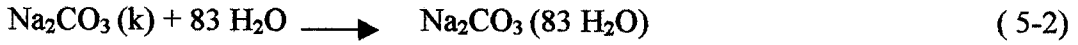
Deneyler yapılırken, ısı kaybı veya kazancına mani olmak için kalorimetre kabında gerekli yalıtımlar yapılmış ve sabit sıcaklıktaki odada çalışılmıştır.

5.2.1. Kalorimetrenin su eşdeğerinin (kalorimetre sabiti) tayini

Numune ısılandığı zaman meydana gelen ısı; su, kalorimetre tarafından adsorbe edilir. Suyun sıcaklığının 1°C yükselmesi için gerekli ısı miktarı belli olup, kalorimetrenin ve numunenin sıcaklığını 1°C yükseltecek kalori miktarının belirlenmesi gerekir (Munsuz 1969).

Kalorimetre sabitini belirlemek için bir porselen kaptaki 15 gram kadar Na_2CO_3 ısıtılarak susuz Na_2CO_3 elde edilir. Bir cam tüpe Na_2CO_3 yerleştirilir. Na_2CO_3 'nün kristal dönüşümlerinin olmadığı bir sıcaklıkta çalışmak için Dewar kabına 45°C civarında 350 ml su konur. Ön periyot sıcaklığı ve numune daldırıldıktan sonra son periyot sıcaklığı okunur. Çizilen grafik yardımı ile sıcaklık yükselmesi belirlenir.

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



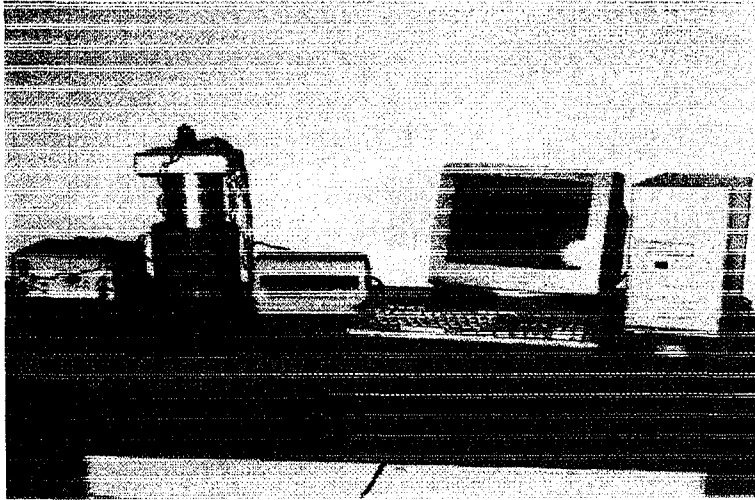
reaksiyonunun entalpisi $\Delta H = -28,842 \text{ kJ/mol}$ dür.

$$\frac{m}{M_A} = m (T_2 - T_0) C_1 + C_c \Delta T \quad (5-3)$$

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

Burada , C_c ; J / °C cinsinden kalorimetre sabiti, m; g cinsinden Na_2CO_3 miktarı , T_0 ; °C cinsinden oda sıcaklığı, T_1 ; °C cinsinden suyun ilk sıcaklığı T_2 ; °C cinsinden suyun son sıcaklığı, ΔT ; $(T_2 - T_1)$ sıcaklık farkı, C_1 ; Na_2CO_3 ortalama özgül ısısı, M_A ; Na_2CO_3 molekül ağırlığıdır.

Eş. (5-3) ve çizilen grafik yardımı ile kalorimetre sabiti C_c tayin edilir(Yörükoğulları1985).



Şekil 5.3 Islanma ısılarının tayini için geliştirilen düzenek

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

$$m = 15.02 \text{ g}$$

$$T_0 = 21.2 \text{ °C}$$

$$M_A = 106$$

$$C_1 = 1.04 \text{ J/g °C}$$

$$\text{Kalorimetredeki suyun kütlesi} = 350 \text{ ml}$$

Numune atılmadan önce Dewar kabı içindeki suyun sıcaklığının karıştırıcı yardımıyla belli bir değerde sabitleşinceye kadar ölçülerek ön periyot sıcaklıkları ölçülür.

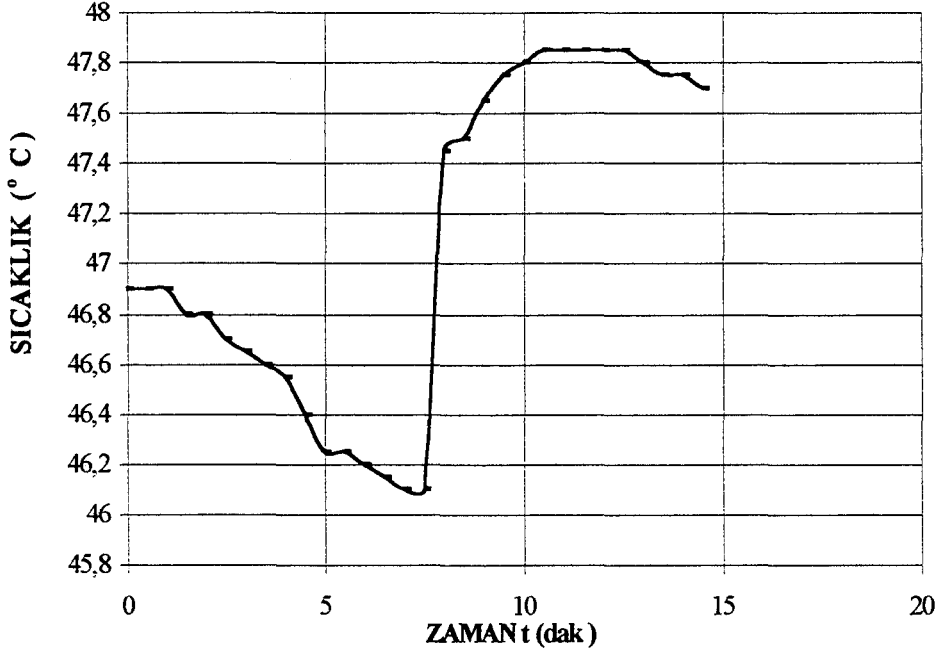
Çizelge 5.2. Kalorimetre sabitinin tayini için ön periyot sıcaklıkları

Zaman t (dakika)	Sıcaklık T (°C)
0	46.85
0.5	46.85
1	46.85
1.5	46.8
2	46.8
2.5	46.7
3	46.65
3.5	46.6
4.	46.55
5	46.4
5.5	46.25
6	46.25
6.5	46.2
.7	46.15.
7.5	46.1

Numune atıldıktan sonra Dewar kabı içindeki suyun sıcaklığının artış gözlenir. Karıştırıcı yardımıyla belli bir değerde sabitleşinceye kadar ölçülerek son periyot sıcaklıkları ölçülür.

Çizelge 5.3. Kalorimetre sabitinin tayini için son periyot sıcaklıkları

Zaman t(dakika)	Sıcaklık T (°C)
0	47.45
0.5	47.5
1	47.65
1.5	47.75
2	47.8
2.5	47.85
3	47.85
3.5	47.85
4.	47.85
5	47.85
5.5	47.8
6	47.75
6.5	47.65
.7	47.65
7.5	47.65



Şekil5.4. Kalorimetre sabitini tayininde sıcaklığın zamana göre değişimi

Ön ve son periyot sıcaklıkları grafiğe geçirilerek Şekil5.4.'den ΔT sıcaklık farkı okunur.

$$T_1 = 46.2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_2 = 47.75 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$\Delta T = (T_2 - T_1) = 1.6 \text{ } ^\circ\text{C}$ ve bu veriler Eş. (5.3.) yerine koyarak;

$$28842 \times \frac{15.02}{106} = 15.02 \times (47.75 - 21.2) \times 1.04 + C_c \times 1.6$$

$C_c = 2.29123 \text{ kJ / } ^\circ\text{C}$ olarak kalorimetre sabiti bulunur.

5.3. Doğal Zeolitin ve Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının İslanma Isılarının Tayini

Zeolit numunelerinin ıslanma ısılarının tayini Janet yöntemine göre, Şekil5.2 düzenek kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde bir cam tüp içinde 110°C de etüvde kurutulan 5 gram numune oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulur. Hava

ile temas etmemesi için numune bu süre içerisinde silikajel bulunan desikatör de bekletilir. Hassas terazi ile numunemizin m; kütlesi ölçülür. Ayrıca Dewar kabına 350 ml deiyonize su ilave edilir. Suyun sıcaklığının üniform olması sağladığında termometre yardımı ile T_1 "ön periyot" sıcaklığı okunur. Daha sonra zeolit numune Dewar kabına boşaltılır ve T_2 "son periyot sıcaklığı" okunur. Çizilen grafikten ıslanma ısısının neden olduğu sıcaklık yükselmesi belirlenir. Kalorimetre sabiti C_c sodyum karbonatın çözünme ısısı yardımı ile bulunup veriler Eş. (5-4) yerine koyularak

$$\Delta H_i = C_c \cdot \Delta T / m \quad (5-4)$$

ıslanma ısısı bulunur.

Islanma ısısı elde olunan değerler;

$$m = 5 \text{ g}$$

$$C_c = 2.29123 \text{ kJ/}^\circ\text{C}$$

Numune atılmadan önce Dewar kabı içindeki suyun sıcaklığının karıştırıcı yardımıyla belli bir değerde sabitleşinceye kadar ölçülerek ön periyot sıcaklıkları ölçülür.

Çizelge 5.4. Islanma ısısı tayini için ön periyot sıcaklıkları

Zaman t(dakika)	Sıcaklık T (°C)
0	22.2
0.5	22.3
1	22.35
1.5	22.4
2	22.45
2.5	22.45
3	22.5
3.5	22.55
4.	22.6
5	22.6
5.5	22.7
6	22.8
6.5	22.8
.7	22.8
7.5	22.8
8	22.8

$$T_1 = 22.61^\circ\text{C}$$

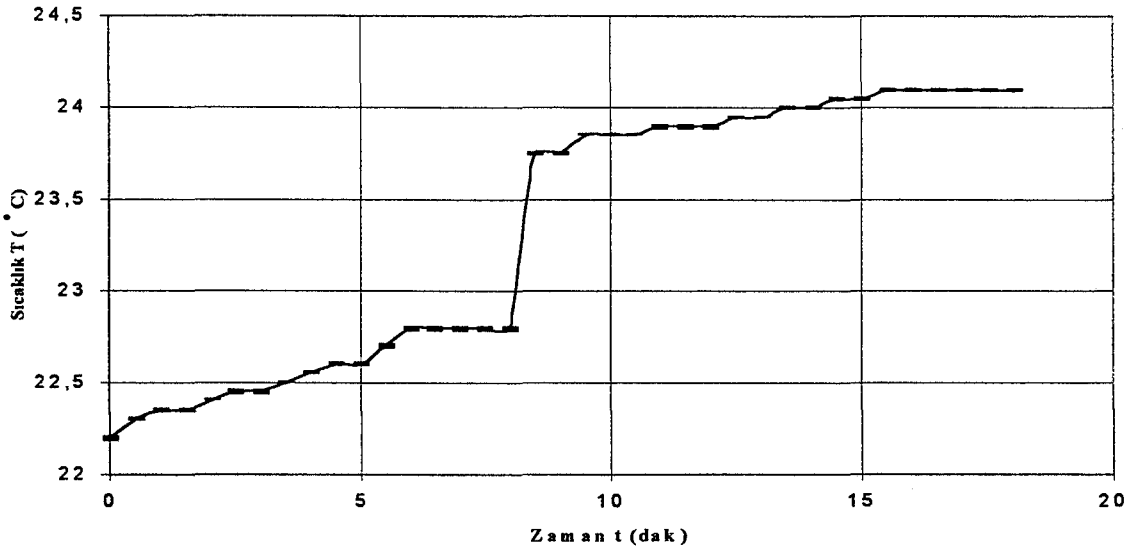
$$T_2 = 23.93^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = (T_2 - T_1) = 1.32^\circ\text{C}$$

Çizelge5.5. İslanma ısısı tayini için son periyot sıcaklıkları

Zaman t(dakika)	Sıcaklık T (°C)
0	23.75
0.5	23.75
1	23.85
1.5	23.85
2	23.85
2.5	23.9
3	23.9
3.5	23.9
4	23.95
5	23.95
5.5	24
6	24
6.5	24.05
7	24.05
7.5	24.1
8	24.1
8.5	24.1
9	24.1

Numune atıldıktan sonra Dewar kabı içindeki suyun sıcaklığının artış gözlenir, bu numunenin ıslanması sonucu ortama vermiş olduğu ısıdan kaynaklanmaktadır. Sıcaklıktaki bu artış karıştırıcı yardımıyla belli bir değerde sabitleşinceye kadar ölçülerek son periyot sıcaklıkları kaydedilir. Ön ve son periyot sıcaklıkları grafiğe geçirilerek Şekil5.5.'den ΔT sıcaklık farkı okunur.

Şekil 5.5 1N'lik CaCl_2 zeolit numunenin ıslanma ısısı tayininde sıcaklığın zamana göre değişimi

Şekil 5.5. 'den elde edilen ΔT sıcaklık farkı Eş.(5-4) yerine koyarak

$$\Delta H_i = C_c \cdot \Delta T/m$$

$$\Delta H_i = 2.29123 \times 1.32 / 5.02$$

$$\Delta H_i = 144.13 \text{ cal/g} = 604.04 \times 10^{-3} \text{ kJ/g} \text{ bulunur.}$$

Çizelge 5.7. Doğal zeolitın ıslanma ısıları

Doğal Zeolit	Islanma Isı
	ΔH_i ($\times 10^{-3}$ kJ/g)
	206.21

Çizelge 5.8. Modifiye zeolitlerin ıslanma ısıları

Modifiye Zeolit	Islanma Isıları ΔH_i ($\times 10^{-3}$ kJ/g)
0.1 N'lik CaCl_2	279.51
0.5 N'lik CaCl_2	329.96
1N'lik CaCl_2	604.04
0.1 N'lik MgCl_2	256.61
0.5 N'lik MgCl_2	311.57
1 N'lik MgCl_2	449.48
0.1 N'lik NaCl	210.79
0.5 N'lik NaCl	261.16
1 N'lik NaCl	375.76
0.1 N'lik LiCl	201
0,5 N'lik LiCl	229.12
1 N'lik LiCl	366.58
0.1 N'lik KCl	229.12
0.5 N'lik KCl	298
1 N'lik KCl	343.6

. Modifiye zeolitlerin ıslanma ısıları Ek.1'deki sıcaklık zaman grafikleri yardımı ile hesaplanarak Çizelge 5.8 verilmiştir.

5.4. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analiz Cihazı

Nova 2200 marka hızlı gaz sorpsiyon analiz cihazının çalışma teorisi kısaca şu şekilde açıklanabilir.

Sıvı azotun içine kısmen dalmış boş bir numune hücresinin bir T_a sıcaklığında bir manifolddan transfer olan V_M hacminde azot gazının mol sayısına n dersek;

$$n = n_c + n_w \quad (5-5)$$

Burada, n_c ; hücrenin soğuk bölgesine transfer olan gazın mol sayısı, n_w ; hücrenin sıcak bölgesine transfer olan gazın mol sayısıdır.

Eş(5-5) basınç, sıcaklık ve hacim cinsinden yazarsak;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P_C V_C}{RT_C} + \frac{\Delta P_W V_W}{RT_W} \quad (5-6)$$

şekline dönüşür. Burada, ΔP_M hücreye gaz transferi olduğunda manifold basıncındaki değişimdir. Numune hücresinin soğuk ve sıcak bölgeye ait olan basınçtaki değişim $\Delta P_W = \Delta P_C = \Delta P$ olursa Eş(5-6) şu şekilde dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_C}{T_C} + \frac{V_W}{T_W} \right) \quad (5-7)$$

Numune hücresinin soğuk ve sıcak bölgeleri arasında bir sıcaklık gradyanti olduğundan dolayı hücre içindeki gazın hacmi sanki soğuk ve sıcak bölge tarafından paylaşılarak bölgeler arasında sonsuz bir gradyant varmışçasına davranır. Yani ara sıcaklıkların olmayışı hesaplamaların hatasız olduğunu gösterir.

Eş(5-7) soğuk bölgedeki ideal olmayan gaz faktörü için yeniden düzenlenirse;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5-8)$$

elde edilir. Burada P hücre içindeki basınç, α ise ideal olmayan gaz faktörüdür.

Örneğin azot gazı için bu değer 6.6×10^{-5} 1/torr'dur.

Soğuk bölgenin hacmi V_c ; hücre için numune bulunduğu azalacaktır. Burada V_s yerine $M_s \rho_s^{-1}$ yazıldığında, (M_s ve ρ_s sırasıyla numunenin kütlesi ve yoğunluğudur) Eş.(5-8) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{R T_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_w}{T_w} + \frac{(V_c - M \rho^{-1}) (1 + \alpha P)}{T_c} \right) \quad (5-9)$$

Manifoldda bulunan gazın mol sayısı n_A Eş (5.10)'a eşit olacaktır.

$$n_A = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_w}{T_w} + \frac{V_c (1 + \alpha P)}{T_c} \right) \quad (5-10)$$

Aynı şekilde numune hücresinde numunenin bulunduğu fakat adsorpsiyonun olmadığı zaman aynı hücre basıncının oluşması için manifoldtaki gazın mol sayısı;

$$n_B = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_w}{T_w} + \frac{(V_c - M \rho^{-1}) (1 + \alpha P)}{T_c} \right) \quad (5-11)$$

olacaktır. Eş.(5-11)'den Eş.(5-19) çıkarılırsa;

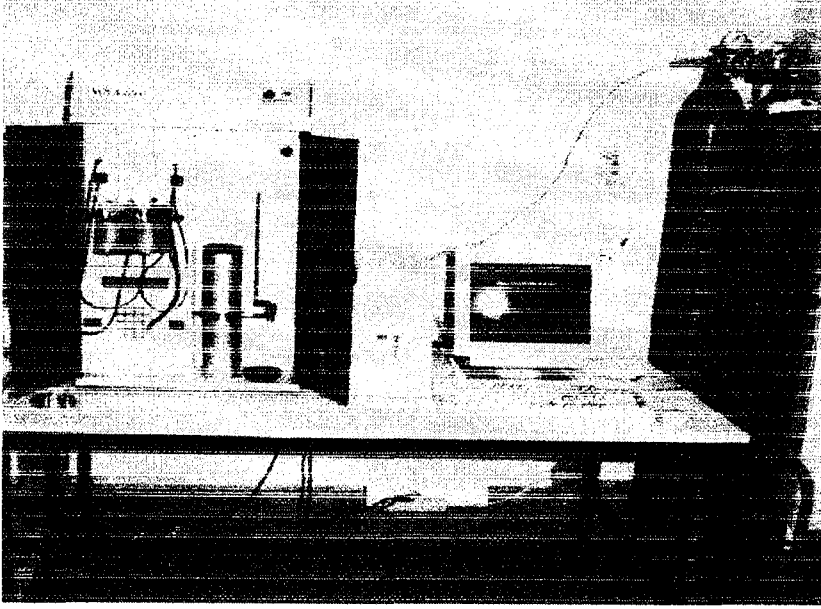
$$n_B = n_A - \frac{\Delta P (M \rho^{-1}) (1 + \alpha P)}{R T_c} \quad (5-12)$$

Standart sıcaklık ve basınçtaki (STP) gaz hacimlerine uyması için (5.12) yeniden düzenlenirse;

$$V_B = V_A - \frac{\Delta P M \rho^{-1} (1 + \alpha P)}{760} \frac{273,16}{T_c} \quad (5-13)$$

şekline dönüşür.

Kullanıcı numunenin hacmini veya kütle ve yoğunluğunu girdiğinde Nova 2200'in destekleyici programı "Nova Data Reduction Package" ile bu temel bağıntılar kullanılarak tekli ve çoklu nokta BET ile Langmuir özgül yüzey alanı, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi, Langmuir izotermi, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk tayini belirlenebilir (Nova 2200 kullanım kılavuzu)



Şekil5.6. Yüksek hızlı gaz sorpsiyon analiz cihazı

Adsorpsiyon için artan 25 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 $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($77,4\text{K}$) 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.

5.4.1. İyon değiştirilmiş formların yoğunluk tayini

Birim hacim başına düşen kütle miktarı maddenin yoğunluğu olarak tanımlanır.

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. (5-5)’den hesaplanarak ekrana gelir

Çizelge 5.9. Doğal zeolitün iyonik formlarının yoğunlukları

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm ³)
0.1N NaCl	2,49
0.5N NaCl	2,56
1N NaCl	2,67
0.1N MgCl ₂	2,45
0.5N MgCl ₂	2,52
1N MgCl ₂	2,63
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

5.4.2 Doğal ve modifiye zeolitlerin, özgül yüzey alanlarının belirlenmesi

Numunenin analiz işlemlerinde önce Nova 2200’e yoğunluğu, kütlesi, ölçümün yapılması istenen bağıl basınç değerleri vb. verilerin aktarımı tamamlanmıştır. Analiz işlemi başlatılmıştır. Analiz işlemi 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.

Çizelge 5.10. Modifiye zeolitlerin yüzey alanları

Modifiye Zeolit	Yüzey Alanları (m ² / g)
0.1 N'lik CaCl ₂	46.299
0.5 N'lik CaCl ₂	53.206
1N'lik CaCl ₂	236.65
0.1 N'lik MgCl ₂	53.98
0.5 N'lik MgCl ₂	56.951
1 N'lik MgCl ₂	113.160
0.1 N'lik NaCl	51.718
0.5 N'lik NaCl	55.939
1 N'lik NaCl	241.680
0.1 N'lik LiCl	54.605
0,5 N'lik LiCl	56.543
1 N'lik LiCl	99.937
0.1 N'lik KCl	48.794
0.5 N'lik KCl	50.009
1 N'lik KCl	196.425

Doğal ve modifiye zeolitlerin özgül yüzey alanlarının hesaplanması Ek 2`de verilmiştir.

6. SONUÇ, YORUM VE ÖNERİLER

Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolit (klinoptilolit) ve iyon değiştirilmiş formları üzerinde yapılan ıslanma ısısı çalışmaları şu sonuçlara varılmıştır:

i) Doğal zeolit su ile temas ettiğinde nasıl bir davranışının sergilediği belirlenmeye çalışılmıştır. Zeolit ıslandığında oluşan sıcaklık yükselmesi, bu olayın ekzotermik bir reaksiyon olduğunu gösterir. Doğal zeolit için ıslanma ısısının neden olduğu sıcaklık yükselmesi sıcaklık-zaman grafiğinden belirlenerek ıslanma ısısı veya net adsorpsiyon ısısı 206.21×10^{-3} kJ /g bulunmuştur.

Zeolitte bulunan su molekülleri zeolit dış yüzeyleri ve kanalları tarafından adsorplanmaktadır.

ii) Zeolit numunelerin değişebilir katyonlar olan K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonik formları hazırlanmıştır. İyonları değiştirilmiş formları hazırlanan zeolitlerin, gözenek çaplarını deęiőtirilerek, ıslanma ısısına zeolit iyonik formlarının etkisini belirlemeye çalışılmıştır. Doğal zeolit ve iyonları değiştirilmiş formlarının gözenek boyutları incelendiğinde 1N Na^+ formu en küçük gözenek çapına (20.31 Å), 0.1N Li^+ formu ise en büyük gözenek çapına (39.07 Å) sahip olduğu görülmüştür. K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} formları karşılaştırıldığında, aynı iyonik formlar arasında normalite arttıkça gözenek çapları azalmaktadır. Normalite ile gözenek çapları arasında ters orantı olduğu görülmektedir. Doğal zeolit literatürde gözenek çapı 32.79 Å'dür.

0.1N, 0.2, 0.3,1N'lik K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} formları ile hazırlanan 50 modifiye zeolit ıslanma ısıları belirlenmiştir. Kıyaslama yapmak amacıyla 0.1N, 0.5N ve 1N'lik K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} modifiye zeolitlerin ıslanma ısılarına ait sıcaklık zaman grafikleri çizilmiş ve Ek1 verilmiştir.

On beş modifiye zeolit ve bir doğal zeolit ile yapılan deneyler sonucunda ıslanma ısısının normalite arttıkça artığı (1N Ca^{+2} > 0.2N Ca^{+2} > > 0.1N Ca^{+2}) gözlenmiştir. Islanma ısısının adsorbe edilen katyon cinsine bağlı olarak Ca^{+2} > Mg^{+2} > Na^+ > Li^+ > K^+ olduğu gözlenmiştir. 1N Ca^{+2} formuna sahip modifiye

zeolitin ıslanma ısı $\Delta H_i = 604.04 \times 10^{-3}$ kJ/g bulunarak, iyon değiştirilmiş formların içinde en iyi değer olarak saptanmıştır.

Doğal zeolite göre modifiye zeolitlerdeki ıslanma ısısındaki artışın nedeni yapıya giren katyonlardan dolayı zeolitin kanal genişliğinin artması ve daha fazla suyun adsorplanması ile açıklanabilir.

iii) Modifiye zeolitlerin yüzey alanlarının normalite artıka artığı gözlenmiştir. Bu numunelerin yüzey alanlarının adsorbe edilen katyon cinsine bağlı olarak iki değerlikli katyonlarda yüzey alanlarının $Ca^{+2} > Mg^{+2}$ 'den, tek değerlikli katyonlarda yüzey alanlarının ise $Na^+ > Li^+ > K^+$ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ıslanma ısıları ile yüzey alanları ile arasında orantı vardır. Ortalama gözenek çapları ile yüzey alanlarının ters orantılı olduğu görülmüştür. En küçük özgül yüzey alanına $0.1N_{Ca^{+2}}$, en büyük özgül yüzey alanına da $1N_{Na^+}$ sahiptir. Gözenekli yapıya sahip katılarda Langmuir adsorpsiyon denklemlerinin daha uyumlu olduğu göz önünde bulundurulduğunda Langmuir özgül yüzey alanların daha doğru olduğu söylenebilir. Literatürde doğal zeolite ait özgül yüzey alanı 30 ile $380m^2/g$ arasında değişmektedir.(Dikmen S.1995)

Yapılan bu çalışmanın amacı, kullanım alanı çok geniş ve bol miktarda bulunan klinoptilolitin gözenek boyutlarını değiştirerek adsorpsiyon davranışlarının belirlenmesidir.

21. yy teknolojisinde artık zeolit bitki büyütme alanında da aktif olarak kullanılmaktadır. Toprağın ıslandığında ortama ısı vermesi, ıslanabilirliğinin ölçüsünün bilinmesi bitkinin yetiştirilmesinde modifiye zeolitler geniş çapta ve çeşitli alanlarda kullanılabileceğini göstermektedir.

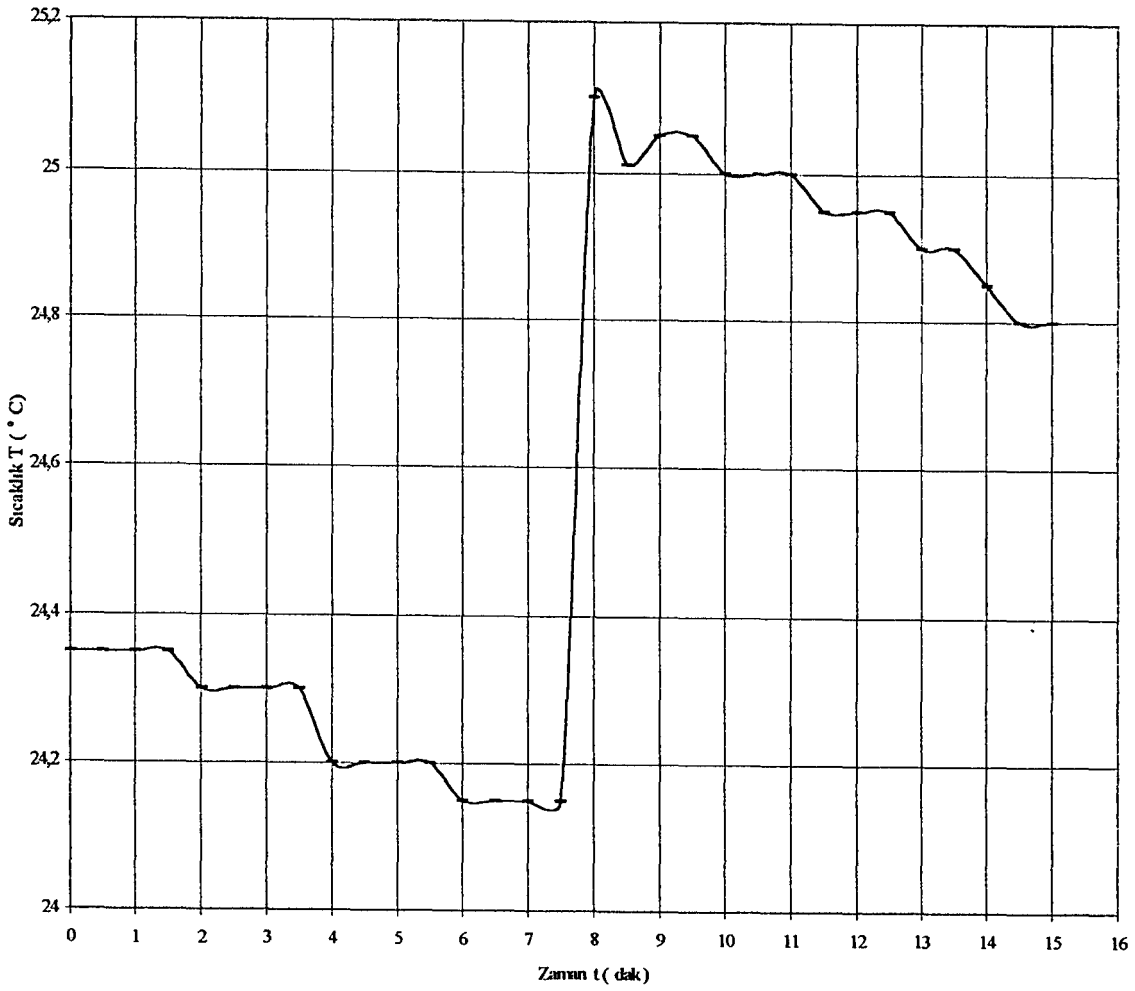
KAYNAKLAR

1. Anderson, BM., Heat of Immersion, Method of Soil Analysis part1,(Ed.,Black C.A),Wisconsin Amer.Soc.Agronomy Inc. Vol 164-169(1965).
2. Munsuz, N., Toprakların Isılanma Isılarına İlişkin Bir Araştırma, Anadolu Üniversitesi Yıllığı,Ankara Toprak İlmi Kürsüsü Çalışmaları, 437-454 (1993).
3. Zimmerman, W., G. ve Schneider H.A., Calorimetrik Measurements of the Heat of Solution and Immersion of Minerals In Water a New Calorimetrik Vessel , Colloid and Surfaces, vol 1-7 (1987).
4. Ivan J. Gol, Vukosava M. R. ve Radmilla H, Heat of Immersion of Nax and Nay Zeolites And Adsorbent –Adsorbate, Fifty International Confrence On Zeolites Ed. L.V. Rees
5. Kırov D, Petrova N, Heat of Imersion of Clinoptilolite And Its Ion Exchaged Forms Journal of Termal Analysis , vol.43, P323-328, (1995).
6. YÖRÜKOĞULLARI, E., Güneş Enerjisinin Depolanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü (1985).
7. ÜNAL, N., Doğalgaz, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1995).
8. YÖRÜKOĞULLARI, E. Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, (1997).
9. ORHUN, Ö., Zeolitlerde iyon Değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, (1997).
10. SARIKAYA, Y., Fizikokimya (2), Ankara Üniversitesi, Fen Fak. Kimya Bölümü, Fizikokimya Ana Bilim Dalı, Ankara, 632-649, (1993).
11. CEBE, M., Fizikokimya (2), Uludağ Üniversitesi, Basım Evi, Bursa, (1987).
12. BERKEM, A., ve Baykut, S., Fizikokimya (2), Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 787-817, (1980).

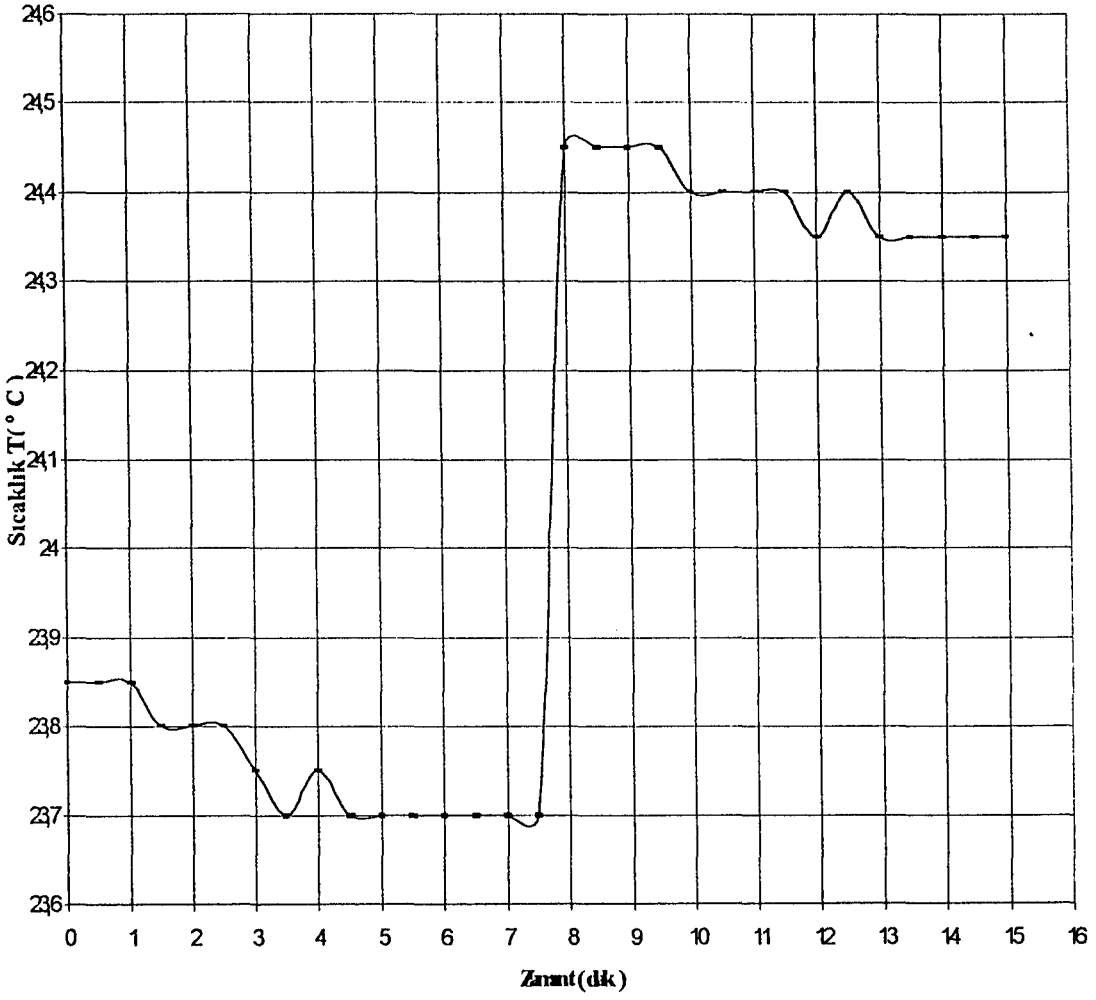
13. YÖRÜKOĞULLARI, E., Fiziksel Adsorpsiyon, Yüksek Lisans Ders Notları, (1995).
14. YÖRÜKOĞULLARI, E., Zeolit Moleküler Elekler, Doktora Ders Notları, (1993).
15. ÜNALDI, T., Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitinin iyon Değiştirilmiş Formlarının CO₂ Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1995)
16. DYER, A., An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Willey, 80, (1988).
17. TSITSISHVILI, G.V Natural Zeolites, p.4-17 Ellis Horwood, (1982).
18. GOTTARDI, G., GALLIE., Natural Zeolites, Springer Verlag, Berlin, (1985).
19. ÜLKÜ, S., TURGUT, F, Zeolitler ve Uygulama Alanları, 5. Ulusal Kil Sempozyumu, Anadolu Üniversitesi , Eskişehir, 387-400, (16-20 Eylül 1991).
20. HAYHURST, D.t., LEE J.C., High Perresure Adsorption of Gases in Zeolites, Journa of Cooloid and Interface Science, vol 122, (2, April 1988).
21. MUNSON, R.A, Properties of Natural Zeolites, Bur Mines TPR38, August, 11 pp, 1973
22. YÖRÜKOĞULLARI E., TAŞAL, E., ve ORHUN, Ö., Hemodiyaliz Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitlerde Regenerasyonu, 5. Ulusal Kil Sempozyumu, Eskişehir, 400-407, (16-20 Eylül 1991).
23. İZCİ, E., Doğal Zeolitlerin Deterjan Üretiminde Kullanılabilirliğinin incelenmesi. Y. Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 59, (1995).
24. ŞAKIZCI, M., Zeolit ve Silikalit Üzerinde Ekzos Gazları ile Hidrokarbonların Adsorbsiyonu (Katalitik Konvertörler), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 85, (1997).
25. SİRKECİOĞLU, A., ERDEM-SENATALAR, A., Bigadiç Klinoptilolit Rezervi için Ömekletin Zeolit içeriklerini Belirlemekte Kullanılabilecek

- Pratik Bir Yöntem, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, O.D.T.Ü., Ankara, (13- 16 Eylül 1994).
26. MUNSON, R.A. ve J.R. CLIFTON, R.A., Natural Gas Storage With Zeolites, U.S. Bur. Mines Tech. Prog. Rept. 38, (1971).
 27. TEREM, H N , Kimya Mühendisliği, İstanbul Üniversitesi, (1971).
 28. MUSLU, Y., Su Temini ve Çevre Sağlığı, İ.T.Ü. Kütüphanesi, (1983).
 29. ÇELİK, A.Y., Doğal Zeolitlerde Amonyak Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 51, (2000)
 30. ŞENVAR, C., Temel Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 243-247, (1981).
 31. BAYKUT, F., BAYKUT, S. ve AYDIN, A., Çevre Sorunları ve Korunma. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, (1987).
 32. VARGAN, N, Çevre Sağlığı, Açıköğretim Fakültesi Yayınları, No 359. (1992).
 33. Nova 2200 Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizörü, Kullanım kılavuzu
 34. Digi – Sense Isıl çiftli Termometre Kullanım kılavuzu
 35. DİKMEN, S., Doğal Gazın (Metan) Doğal Zeolitlerde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 55, (1998).

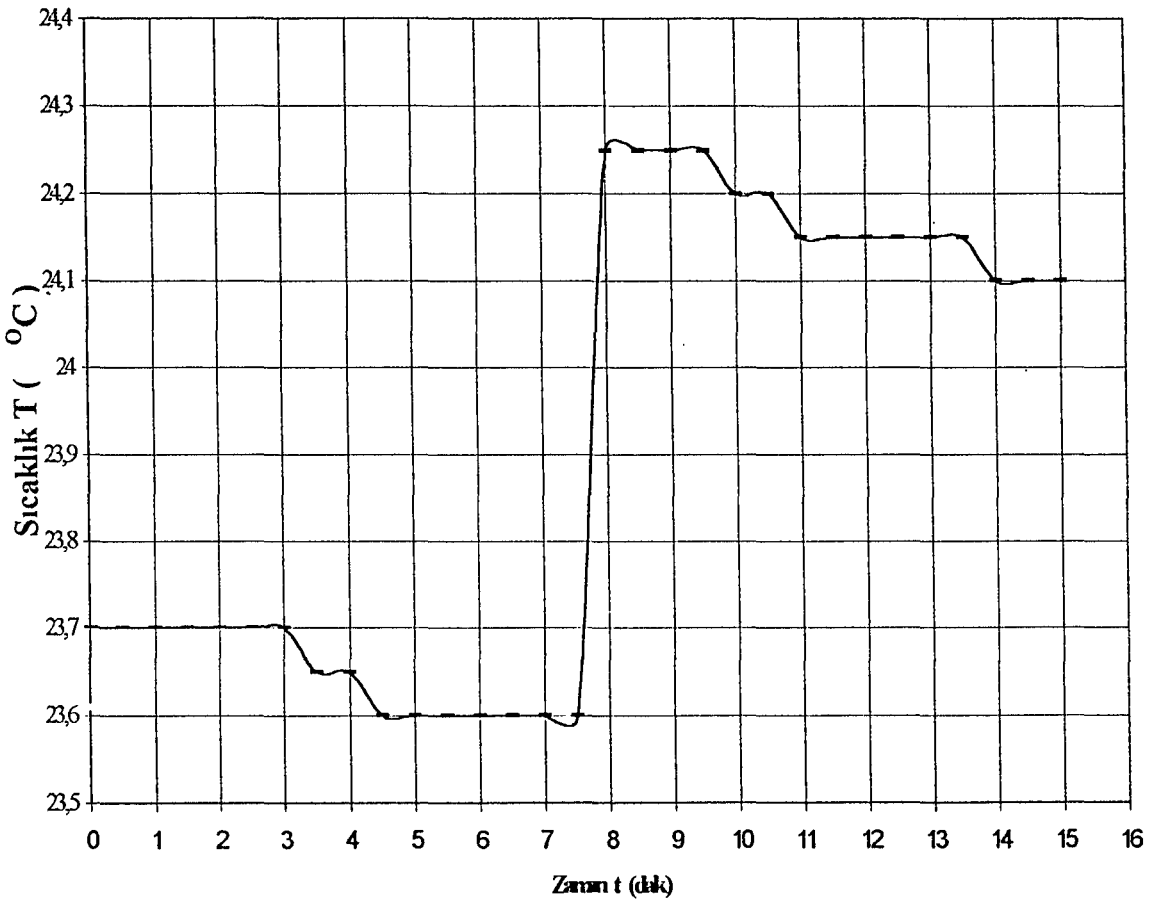
EK 1.**DOĞAL ZEOLİT VE İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
ISLANMA İSİSİNİN TAYİNİNDE SICAKLIK ZAMAN GRAFİKLERİ**



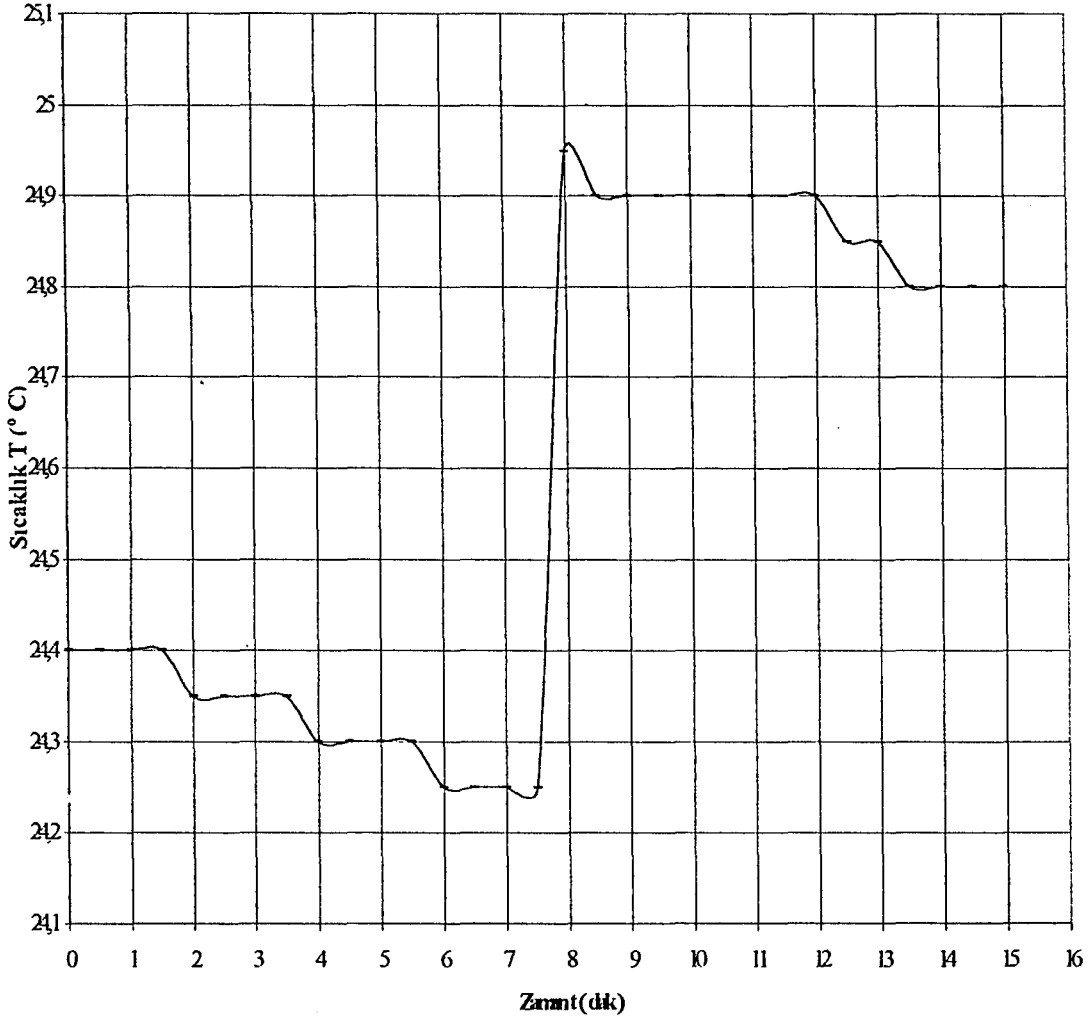
Şekil E1.1. Doğal zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



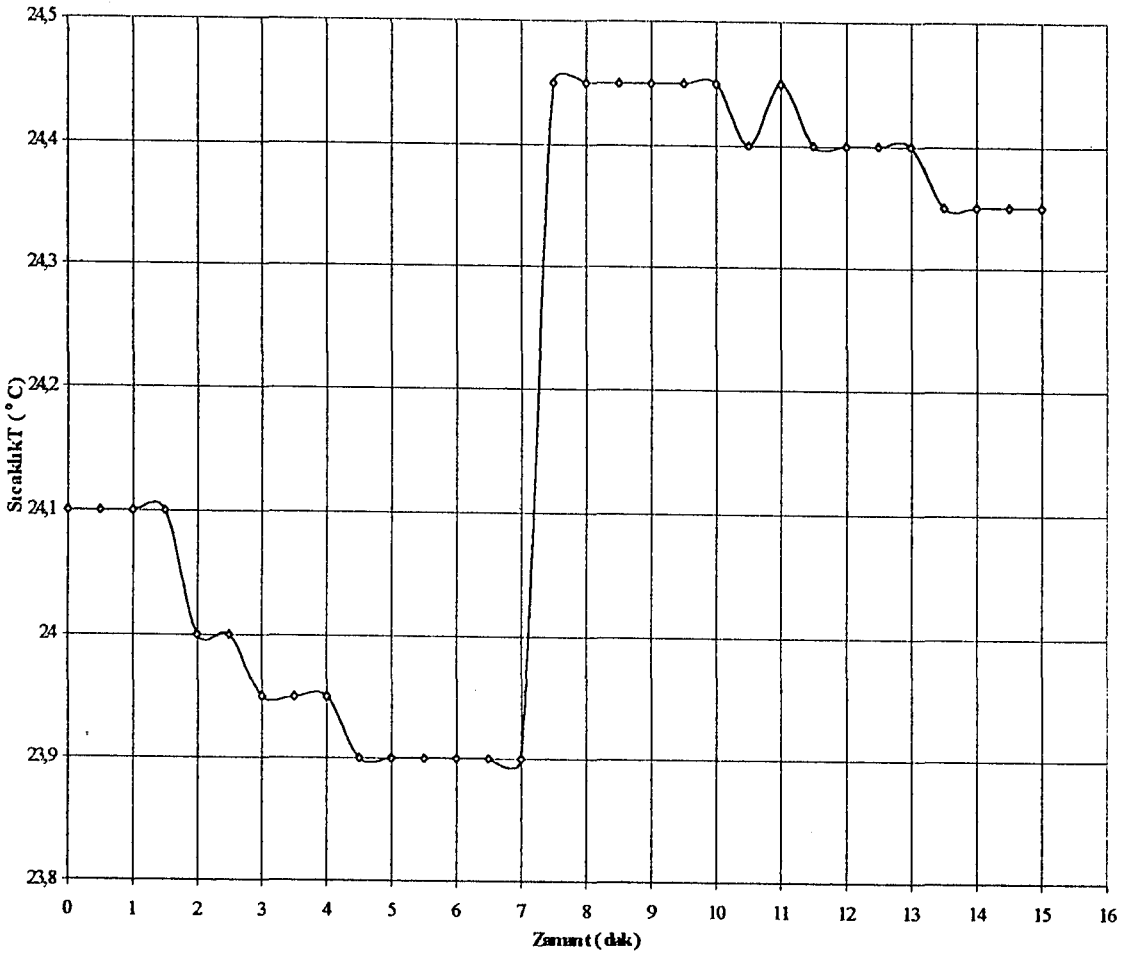
Şekil E1.2. 0.1N'lik Ca^{+2} modifiye zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



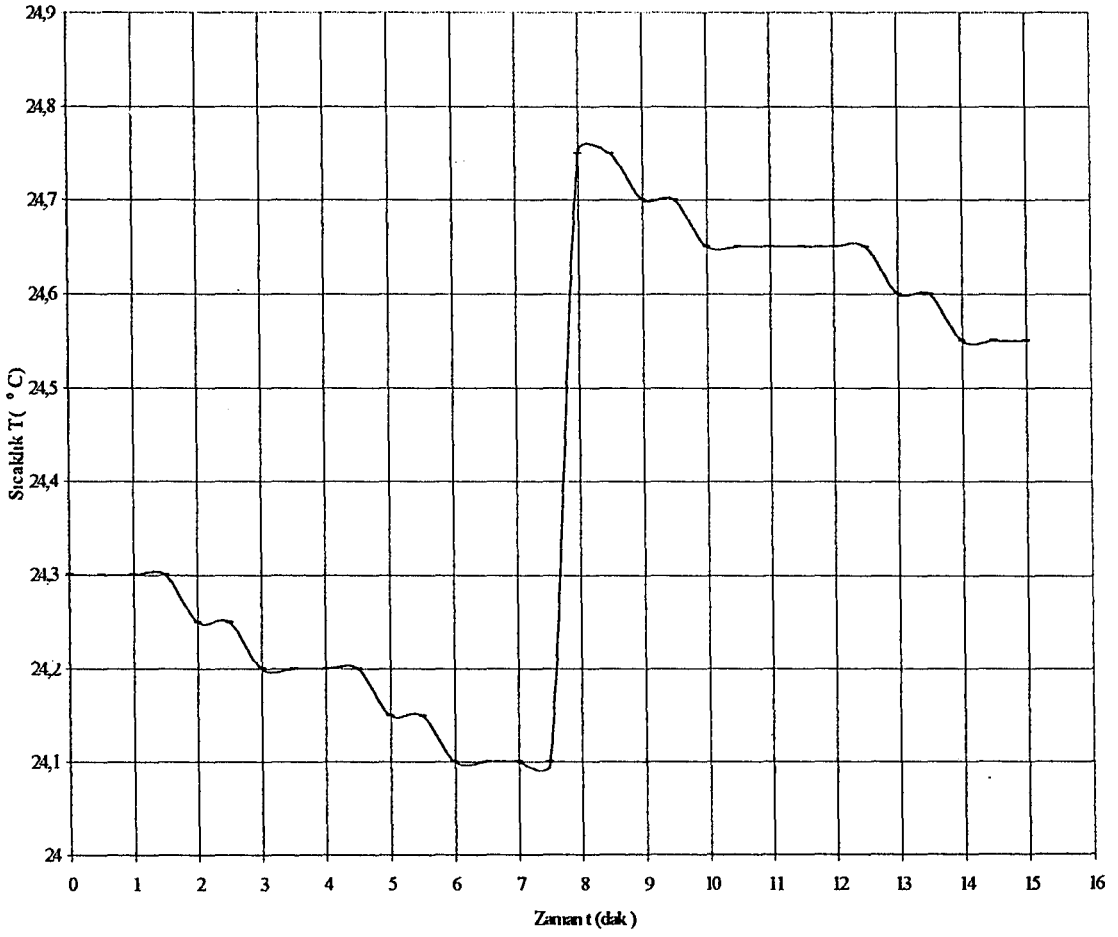
Şekil E1.3. 0.1N'lik K^+ modifiye zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



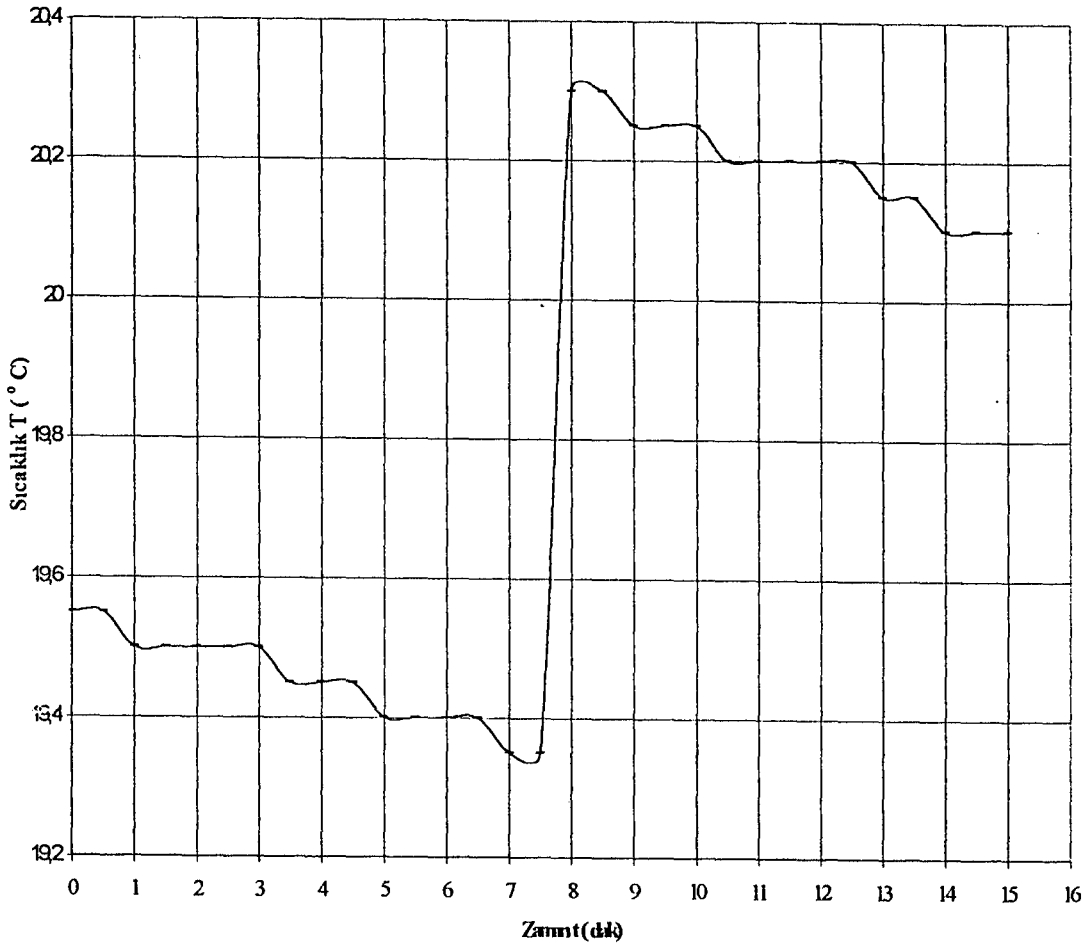
Şekil E1.4. 0.1N'lik Mg^{+2} modifiye zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



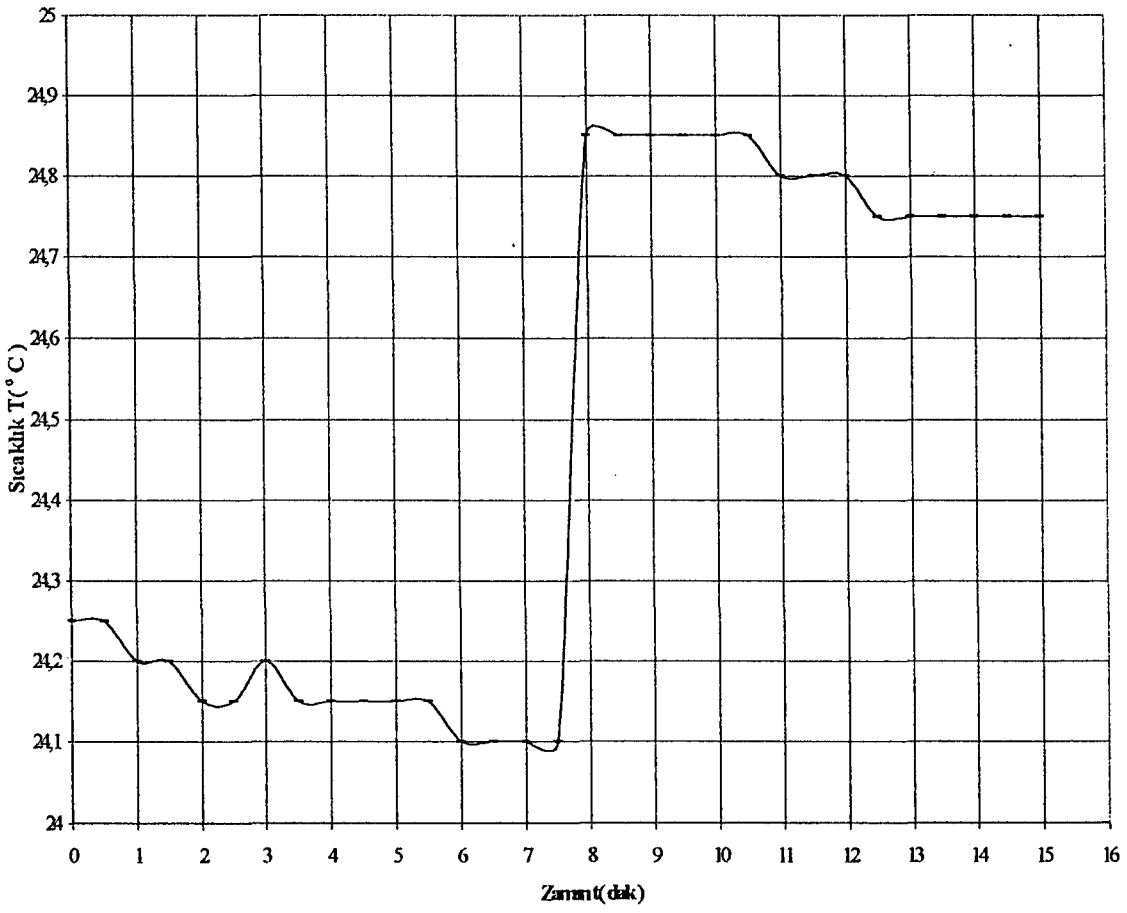
Şekil E1. 5. 0.1N'lik Li^+ modifiye zeolitinin ıslanma ısısını tayininde sıcaklık zaman grafikleri



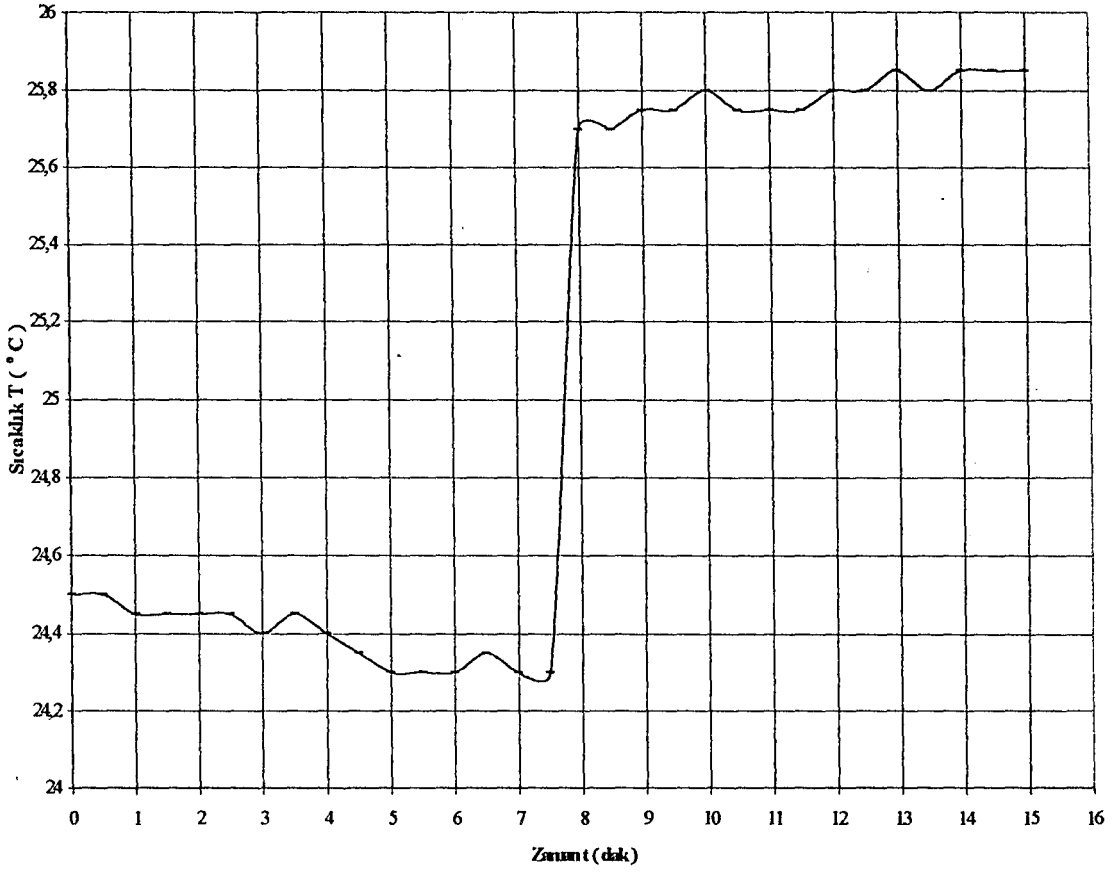
Şekil E1. 6. 0.1N'lik Na⁺ modifiye zcolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



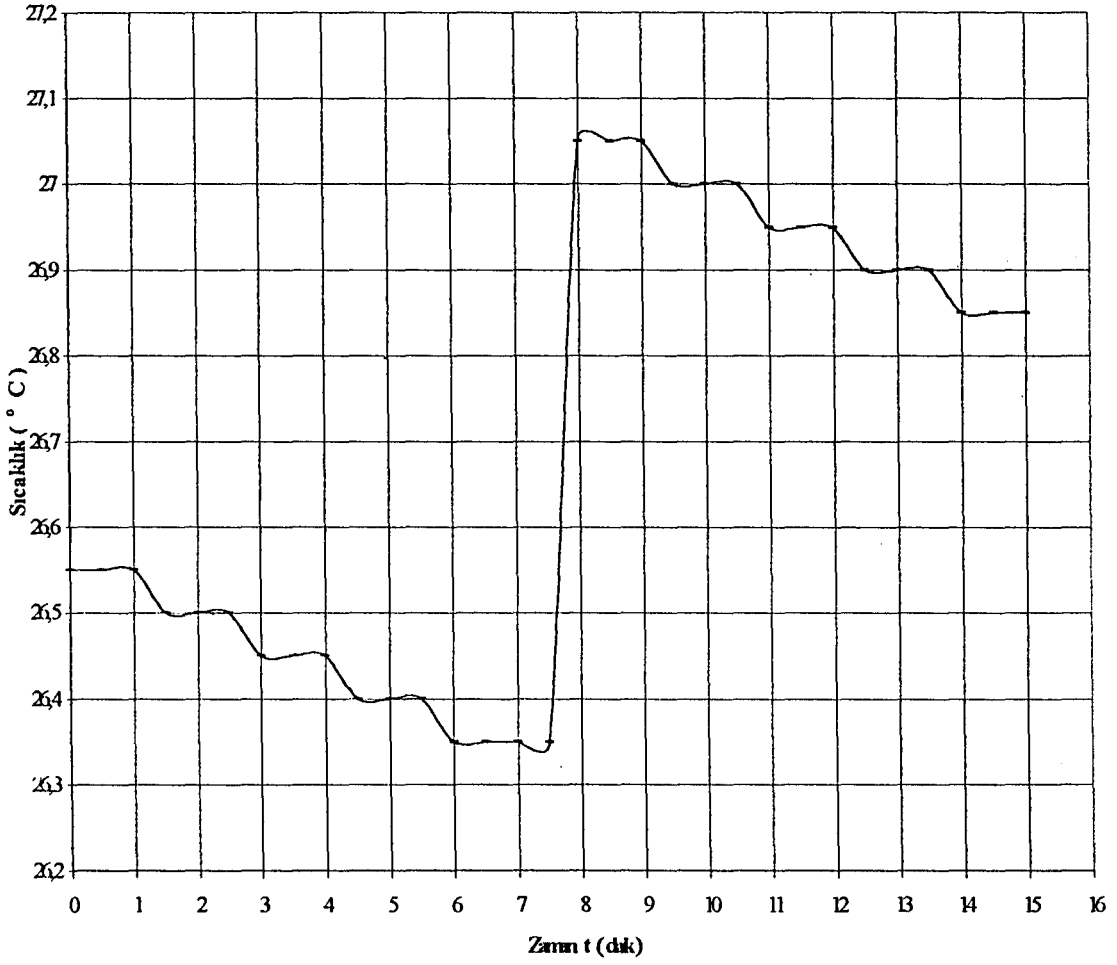
Şekil E1. 7.0.5N'lik K^+ modifiye zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



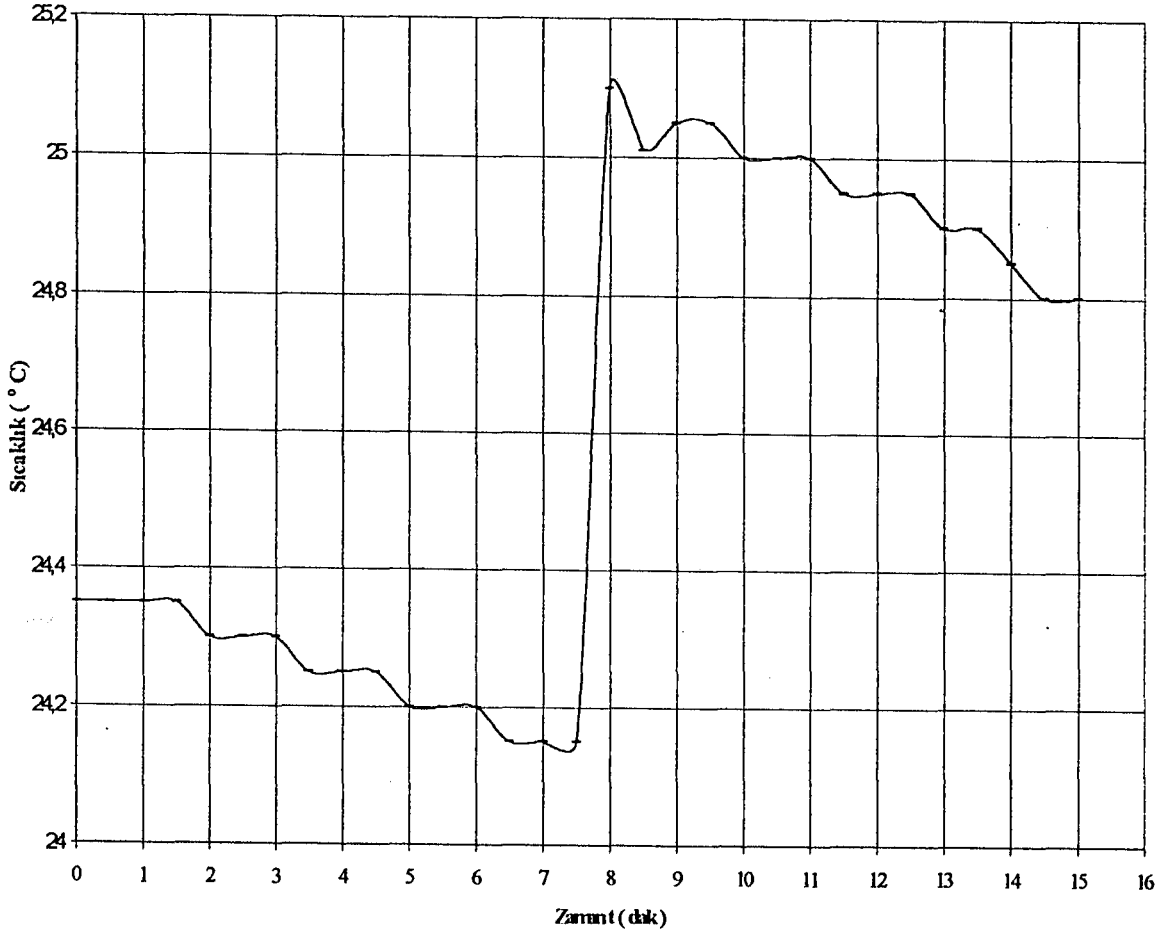
Şekil E1. 8. 0.5N'lık Mg^{+2} modifiye zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



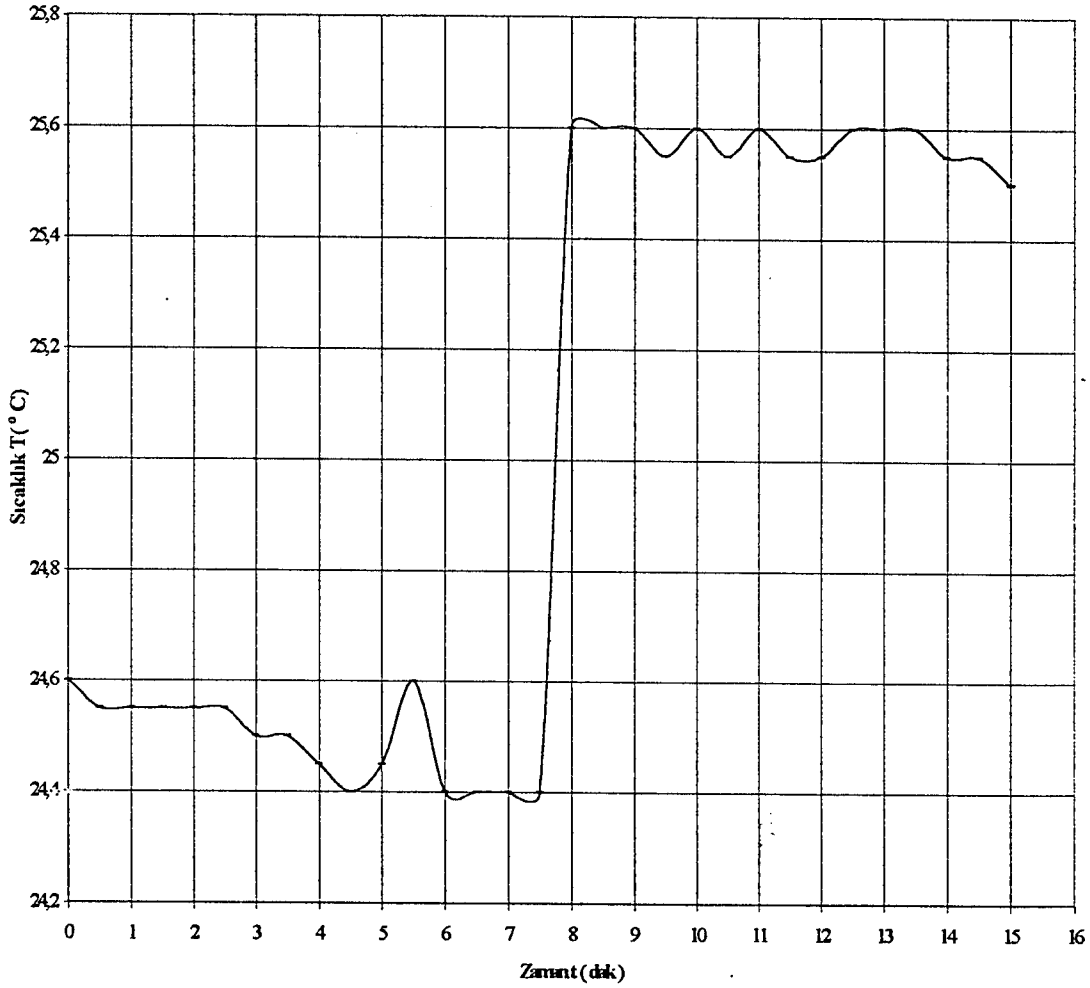
Şekil Ek1. 9. 0.5N'lik NaCl zeolit numunenin ıslanma ısısını tayininde sıcaklık zaman grafikleri



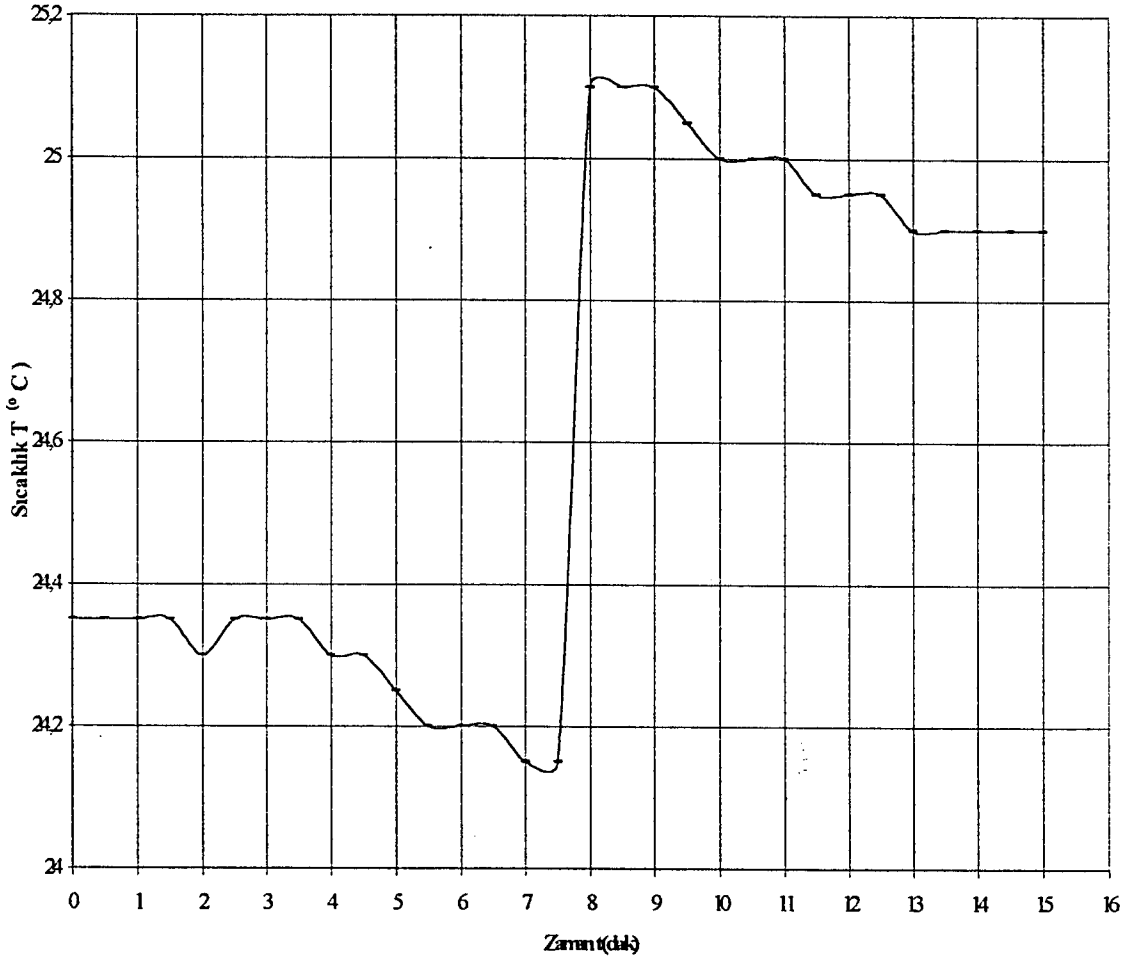
Şekil Ek1. 10. 0.5N'lik liCl zeolit numunenin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



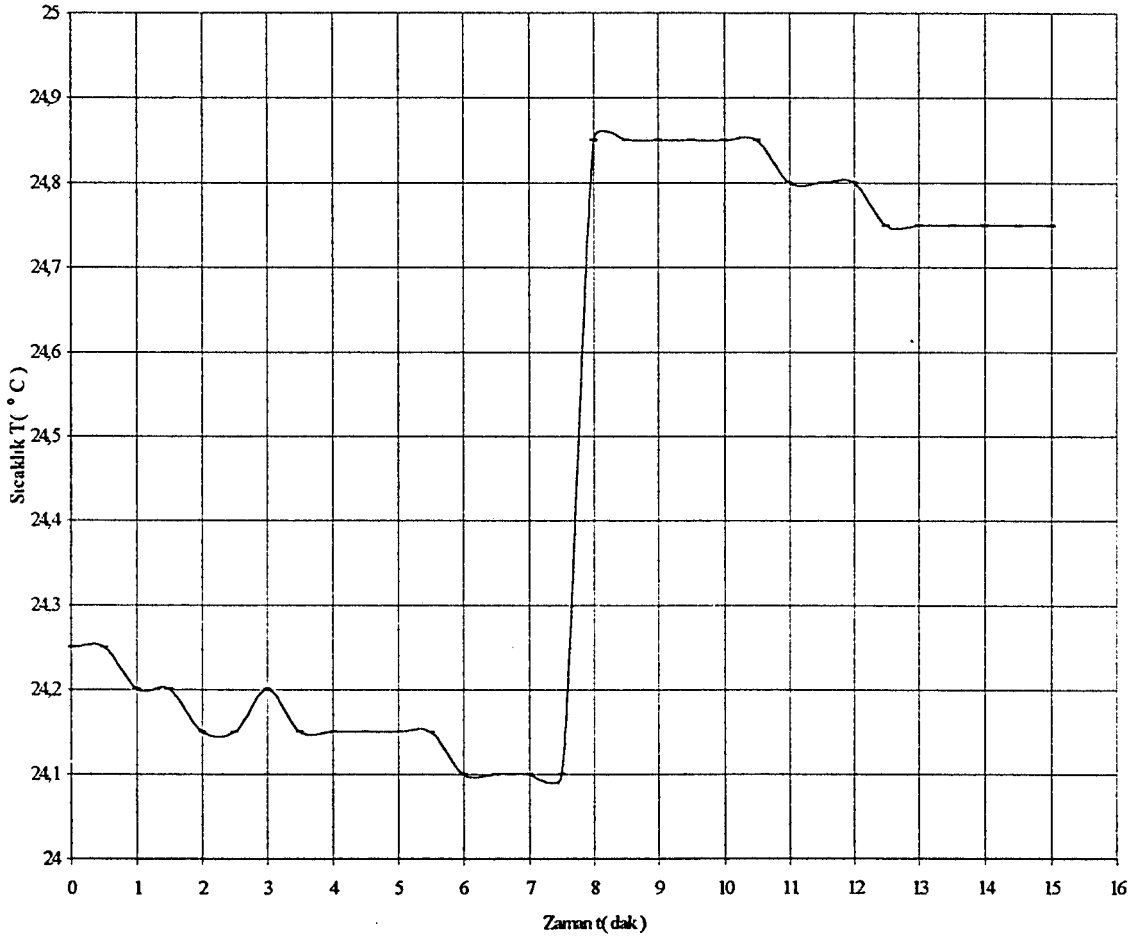
Şekil E1.11. 0.5N'lik Ca^{+2} modifiye zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



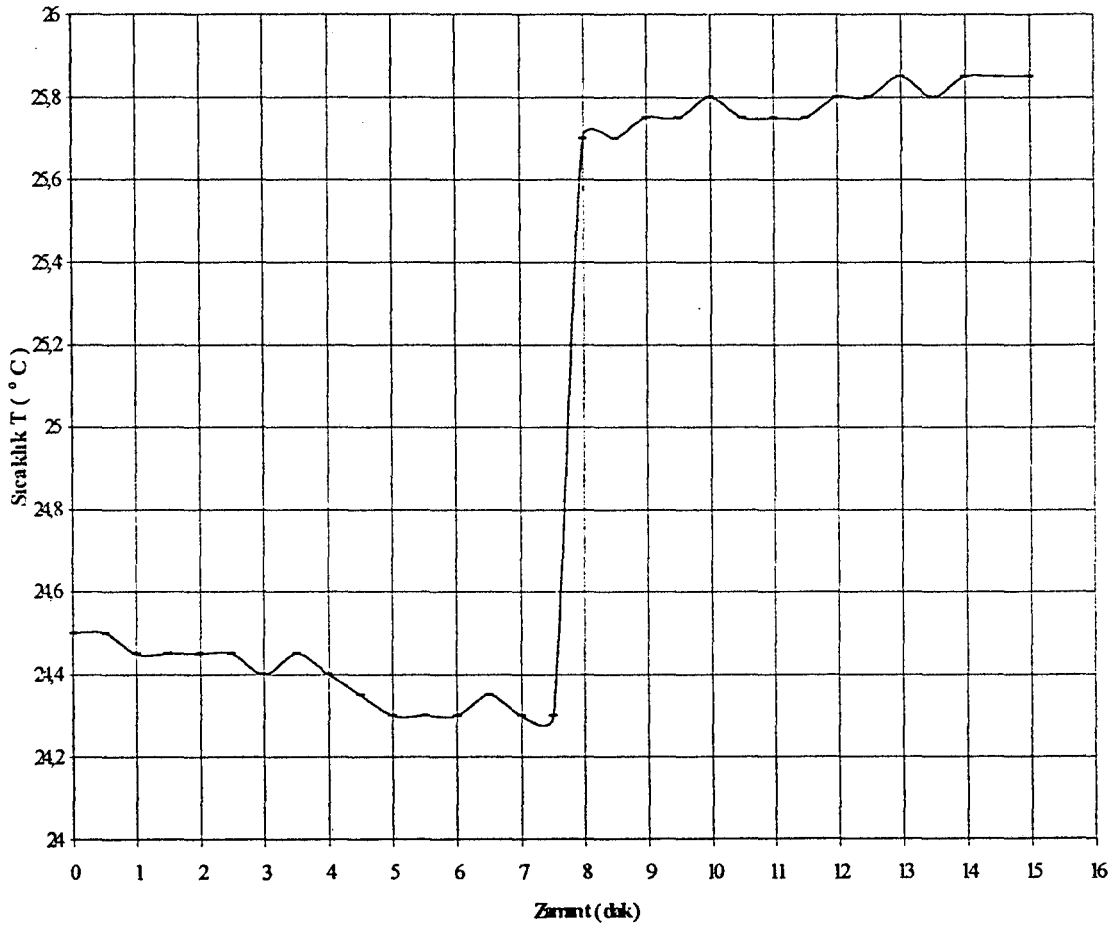
Şekil E1.12. 1N'lik Mg^{+2} modifiye zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



Şekil E1.13. 1N'lik K^+ modifiye zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



Şekil E1.14. 1N'lik Li^+ modifiye zeolitinin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri



Şekil Ek1.15. 1N'lik NaCl zeolit numunenin ıslanma ısısının tayininde sıcaklık zaman grafikleri

EK 2.
DOĞAL ZEOLİT VE İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ
YÜZEY ALANLARI

P/Po Langmuir Transform
[P/W]

0.042616	4.810278
0.091500	9.666441
0.144129	14.703074
0.196247	19.660473
0.247277	24.437810
0.297264	28.898848
0.347454	33.206566
0.385980	36.381776
0.422734	39.232043
0.458626	41.959258
0.494825	44.526966
0.518850	46.125966
0.563193	48.756702
0.600871	50.590915
0.636500	51.846823
0.671685	52.513147
0.706121	52.581763

Slope	=	75.216608
Intercept	=	5.087051
Correlation Coefficient	=	0.987946
Langmuir Constant	=	14.785897
Total Surface Area in Cell	=	11.713859 m ²
Specific Surface Area	=	46.299839 m ² /g

Şekil Ek2.1 0.1N'lik Ca⁺² modifiye zeolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po Langmuir Transform
[P/W]

0.045904	5.011840
0.094382	9.640688
0.146546	14.452693
0.198176	19.110295
0.248846	23.545794
0.298668	27.653607
0.348182	31.478838
0.386753	34.300584
0.422569	36.731612
0.447210	38.292642
0.493151	41.040798
0.518070	42.385652
0.563178	44.483329
0.601756	45.849264
0.637490	46.535188
0.671715	46.689815
0.705753	46.283710

Slope	=	65.452461
Intercept	=	6.267885
Correlation Coefficient	=	0.978788
Langmuir Constant	=	10.442511
Total Surface Area in Cell	=	11.790630 m ²
Specific Surface Area	=	53.206813 m ² /g

Şekil Ek 2.2 0.5N'lik Ca⁺² modifiye zeolitinin yüzey alanları

P/Po

Langmuir Transform
[P/W]

0.043104	4.386630
0.091920	8.781197
0.144361	13.318056
0.196360	17.771748
0.247390	22.045359
0.297377	26.023164
0.347499	29.827393
0.385867	32.366290
0.422367	34.888279
0.457500	37.074943
0.494375	39.203065
0.531032	41.127887
0.566833	42.720480
0.589680	43.688359
0.632739	44.805845
0.669599	45.406230
0.704860	45.280212

Slope	=	64.510794
Intercept	=	5.209814
Correlation Coefficient	=	0.983988
Langmuir Constant	=	12.382553
Total Surface Area in Cell	=	12.200266 m ²
Specific Surface Area	=	53.983476 m ² /g

Şekil Ek2.3. 0.1N'lik Mg⁺² modifiye zcolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po

Langmuir Transform
[P/W]

0.043104	4.386630
0.091920	8.781197
0.144361	13.318056
0.196360	17.771748
0.247390	22.045359
0.297377	26.023164
0.347499	29.827393
0.385867	32.366290
0.422367	34.888279
0.457500	37.074943
0.494375	39.203065
0.531032	41.127887
0.566833	42.720480
0.589680	43.688359
0.632739	44.805845
0.669599	45.406230
0.704860	45.280212
0.738620	44.555907

Slope	=	61.149251
Intercept	=	6.160668
Correlation Coefficient	=	0.975604
Langmuir Constant	=	9.925750
Total Surface Area in Cell	=	12.870948 m ²
Specific Surface Area	=	56.951096 m ² /g

Şekil Ek 2.4. 0.5N'lik Mg⁺² modifiye zcolitinin yüzey alanları

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.043832	4.537741
0.092138	8.975453
0.144534	13.616686
0.196382	18.178208
0.247435	22.586698
0.297309	26.678501
0.347364	30.591762
0.386167	33.449129
0.422524	35.992402
0.457613	38.313875
0.494968	40.595966
0.518235	41.929050
0.563208	44.206541
0.600345	45.714300
0.636364	46.793731
0.671761	47.269921
0.705580	47.271888

Slope = 67.335960
Intercept = 5.122513
Correlation Coefficient = 0.985272
Langmuir Constant = 13.145102

Total Surface Area in Cell = 11.584951 m²
Specific Surface Area = 51.718530 m²/g

Şekil Ek 2.5. 0.1N'lik Na⁺ modifiye zcolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.042699	4.255952
0.093151	8.688460
0.146163	13.180757
0.197816	17.476624
0.248718	21.603973
0.298570	25.450349
0.348400	29.094962
0.386790	31.613137
0.423065	33.951616
0.447735	35.481888
0.493339	38.042561
0.531467	39.979497
0.554314	41.038146
0.599002	42.706239
0.636507	43.671845
0.672256	44.093284
0.706068	43.943564

Slope = 62.255377
Intercept = 5.253758
Correlation Coefficient = 0.983051
Langmuir Constant = 11.849685

Total Surface Area in Cell = 12.591917 m²
Specific Surface Area = 55.939215 m²/g

Şekil Ek 2.6. 0.5N'lik Na⁺ modifiye zcolitinin yüzey alanları

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.045821	5.023930
0.093016	9.631836
0.144767	14.511130
0.196480	19.367846
0.247428	24.059947
0.297362	28.417665
0.347251	32.568916
0.386145	35.646896
0.422141	38.390400
0.457755	40.953199
0.494645	43.396604
0.518595	44.892126
0.563523	47.295214
0.600691	48.797709
0.636372	49.704749
0.671295	49.994238
0.705213	49.694390

Slope	=	71.371776
Intercept	=	5.587335
Correlation Coefficient	=	0.983269
Langmuir Constant	=	12.773850

Total Surface Area in Cell	=	11.007934 m ²
Specific Surface Area	=	48.794034 m ² /g

Şekil Ek 2.7. 0.1N'lik K⁺ modifiye zeolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.042827	4.861144
0.091628	9.743231
0.144106	14.755382
0.195940	19.649314
0.247060	24.335071
0.296994	28.654171
0.346943	32.750234
0.385897	35.744219
0.421721	38.370944
0.457290	40.805316
0.493767	43.109312
0.530784	45.195010
0.565895	46.839481
0.601411	48.152380
0.636192	48.951509
0.670259	49.239453
0.704995	48.927853

Slope	=	69.637148
Intercept	=	6.129650
Correlation Coefficient	=	0.981111
Langmuir Constant	=	11.360706

Total Surface Area in Cell	=	12.557378 m ²
Specific Surface Area	=	50.009470 m ² /g

Şekil Ek 2.8. 0.5N'lik K⁺ modifiye zeolitinin yüzey alanları

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.058881	6.078456
0.100672	9.926447
0.147446	14.038316
0.197726	18.338741
0.248020	22.526241
0.297857	26.419383
0.347671	30.058321
0.386137	32.711467
0.422929	35.048051
0.447285	36.472544
0.492033	38.874375
0.530109	40.603598
0.565767	41.967385
0.601576	43.017413
0.636252	43.644286
0.670695	43.813519

Slope	=	63.775595
Intercept	=	5.703199
Correlation Coefficient	=	0.983819
Langmuir Constant	=	11.182426
Total Surface Area in Cell	=	13.951779 m ²
Specific Surface Area	=	54.605792 m ² /g

Şekil Ek 2.9. 0.1N'lik Li⁺ modifiye zeolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.349075	36.988842
0.387233	40.405014
0.423507	43.502968
0.459406	46.304535
0.483619	48.128340
0.528960	51.211356
0.567013	53.429619
0.589740	54.517877
0.633370	55.780492
0.671100	56.093006

Slope	=	61.589747
Intercept	=	17.268395
Correlation Coefficient	=	0.979868
Langmuir Constant	=	3.566617
Total Surface Area in Cell	=	12.773239 m ²
Specific Surface Area	=	56.543776 m ² /g

Şekil Ek 2.10. 0.5N'lik Li⁺ modifiye zeolitinin yüzey alanları

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.042616	4.810278
0.091500	9.666441
0.144129	14.703074
0.196247	19.660473
0.247277	24.437810
0.297264	28.898848
0.347454	33.206566
0.385980	36.381776
0.422734	39.232043
0.458626	41.959258
0.494825	44.526966
0.518850	46.125966
0.563193	48.756702
0.600871	50.590915
0.636500	51.846823
0.671685	52.513147

Slope	=	73.321036
Intercept	=	4.250738
Correlation Coefficient	=	0.992314
Langmuir Constant	=	18.425281
Total Surface Area in Cell	=	11.249555 m ²
Specific Surface Area	=	44.464643 m ² /g

Şekil Ek 2.11. Doğal zeolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.041183	2.477155
0.091095	3.684657
0.143821	4.366786
0.195947	4.792411

Slope	=	14.715511
Intercept	=	2.093671
Correlation Coefficient	=	0.971719
Langmuir Constant	=	7.028568
Total Surface Area in Cell	=	61.980259 m ²
Specific Surface Area	=	236.656193 m ² /g

Şekil Ek 2.12. 1N'lik Ca⁺² modifiye zeolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.041926	2.432336
0.091695	3.599254
0.144557	4.275914
0.196660	4.696928
Slope	= 14.409590
Intercept	= 2.040554
Correlation Coefficient	= 0.973010
Langmuir Constant	= 7.061608
Total Surface Area in Cell	= 61.556026 m ²
Specific Surface Area	= 241.680505 m ² /g

Şekil Ek 2.13. 1N'lik Na⁺ modifiye zeolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.053169	3.777830
0.097730	6.243561
0.144572	8.494888
0.194333	10.533712
0.245296	12.409887
0.295913	14.052242
0.345517	15.473593
0.384936	16.480005
0.421871	17.346653
0.458693	18.126268
0.494780	18.819961
0.530559	19.443592
0.565955	19.990507
Slope	= 30.775028
Intercept	= 3.916307
Correlation Coefficient	= 0.984779
Langmuir Constant	= 7.858176
Total Surface Area in Cell	= 28.946451 m ²
Specific Surface Area	= 113.160476 m ² /g

Şekil Ek 2.14. 1N'lik Mg⁺² modifiye zeolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.041618	2.347974
0.091673	3.509656
0.144549	4.177847
Slope	= 17.729413
Intercept	= 1.703179
Correlation Coefficient	= 0.985535
Langmuir Constant	= 10.409599
Total Surface Area in Cell	= 49.440416 m ²
Specific Surface Area	= 196.425955 m ² /g

Şekil Ek 2.15. 1N'lik K⁺ modifiye zeolitinin yüzey alanları

Langmuir (Adsorption)

P/Po	Langmuir Transform [P/W]
0.043059	3.886548
0.091357	7.237047
0.143641	10.308984
0.195864	13.003855
0.246504	15.284651
0.296664	17.218954
0.346861	18.889740
0.385484	20.010448
0.422990	20.973022
0.447075	21.541983
0.491628	22.439521
0.529313	23.058445
0.565279	23.532395
0.600555	23.893850
Slope	= 34.847055
Intercept	= 5.271065
Correlation Coefficient	= 0.973024
Langmuir Constant	= 6.611009
Total Surface Area in Cell	= 26.083608 m ²
Specific Surface Area	= 99.937192 m ² /g

Şekil Ek 2.16. 1N'lik Li⁺ modifiye zeolitinin yüzey alanları