Kaolin, Uçucu Kül ve Cüruftan Zeolit Eldesi ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Ayşe Çiftci

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2020

Obtaining Zeolites from Kaolin, Fly Ash and Slag Production and Determining Their Surface Properties

Ayşe Çiftci

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2020

Kaolin, Uçucu Kül ve Cüruftan Zeolit Eldesi ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Ayşe Çiftci

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Ceyda Bilgiç

Ocak 2020

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç Dr. Ceyda Bilgiç danışmanlığında hazırlamış olduğum " Kaolin, Uçucu Kül ve Cüruftan Zeolit Eldesi ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi " başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 28/01/2020

Ayşe Çiftci

İmza

ÖZET

Zeolitler adsorpsiyon, ayırma, yoğuşma, kurutma gibi kimyasal süreçlerin yer aldığı endüstriyel işlemlerde katalizör, iyon değiştirici ve adsorban olarak bir çok sektörde yarar sağlamaktadırlar.

Katı üzerindeki asit ve baz kavramlarını tanımlamak amacıyla Lewis ve Bronsted asit-baz tanımları kullanılmaktadır. Yüzeydeki asit-baz ölçüsü, susuz aprotik, spektroskopik, Hammett indikatörü, kalorimetrik adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri ile saptanabilir. Bir başka fizikokimyasal metotlardan en fazla tercih edilenler ise; X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), asidik ve bazik özelliklerdeki çözücü moleküllerinin adsorpsiyonunun spektroskopik ölçümlerle (IR) saptandığı metot ve çözücü gazların adsorpsiyonuna bağlı olan kalorimetrik metot veya ters gaz kromatografisi (TGK) metodu örnek gösterilebilir.

Bu çalışmada doğal kaolin, endüstriyel atık uçucu kül ve cüruftan hidrotermal sentez metodu ile iki ayrı zeolit (Zeolit A, Zeolit X) sentezlendi. Sentezlenen zeolitlerin yüzey enerjisini, asidik ve bazik özelliklerini tanımlamak için Ters Gaz Kromatografisi (TGK) kullanıldı. Ayrıca Hammett yöntemi kullanılarakta asit ve bazıkları incelendi. Diğer karakteristlik özelliklerini belirlemede, X- ışını florens spektroskopisi (XRF), X ışını kırınımı analizi (XRD), Taramalı elektron Mikrokopu (SEM), Termogravimetrik Analiz (TGA), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) kullanıldı.

Anahtar kelimeler: Kaolin, Uçucu kül, Cüruf, Hidrotermal Sentez, Karakterizasyon, Yüzey Asitliği, Zeolit A, Zeolit X

SUMMARY

Zeolites provide benefits in many sectors such as catalyst, ion exchanger and adsorbent in industrial processes involving chemical processes such as adsorption separation, condensation drying.

Lewis and Bronsted acid-base definitions are known to describe the concepts of acid and base on solid. Acid-base measurement on the surface can be determined by anhydrous aprotic, spesctroscopic, hammet indicator, calorimetric adsorption and desorption processes. The most preferred one of the other physicochemical methods; examples include X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the method in which adsorption of solvent molecules of acidic and basic properties is determined by spectroscopic measurements (IR), and the reverse gas chromatography (TGK) method.

In our study, two separate zeolites (Zeolit A, Zeolit X) were synthesized by hydrothermal synthesis method from natural kaolin, industrial fly ash and slag. Reverse gas chromatography (TGK) was used to define the surface energy, acid and alkalinity of the synthesized zeolites. In addition, acids and basics were examined using the hammed method. X-ray fluorescence spectroscopy (XRF),X-ray diffraction analysis (XRD), Scanning electron Microcope (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) were used to determine other characteristics.

Keywords: Kaolin, Fly ash, Slag, Hydrothermal Synthesis, Characterization, Surface,Acidity, Zeolite A, Zeolite X

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarıma yön veren, desteğini her zaman yanımda hissettiğim, hayatım boyunca örnek alacağım değerli Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ' e,

Laboratuvar sürecim boyunca yardımını ve bilgisini eksik etmeyen, Özge KANIK ve sevgili dostum Seda KULA'ya

Maddi ve manevi yardımlarını eksik etmeyen ve desteklerini yaşamım boyunca minnetle anacağım kıymetli annem, babam ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu zorlu süreçte yanımda olan nişanlım Abdullah DEĞİRMENCİ'ye en içten duygularımla teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
3. KAOLİN 8
3.1.Kil ve Kaolin Sınıflaması 9
3.2.Kaolin Kullanım Alanları 10
4. CÜRUF 11
5. UÇUCU KÜLLER 13
5.1.Uçucu Küllerin Sınıflandırılması 13
5.2.Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri 14
5.2.1.Görünüş 14
5.2.2.Yoğunluk 14
5.2.3.Partikül boyutu 15
5.3.Uçucu Küllerin Kimyasal Özellikleri 15
5.4.Uçucu Küllerin Minerolojik Özellikleri 16
6. ZEOLİTLER 17
6.1.Zeolitlerin Tarihçesi 17
6.2.Zeolitlerin Kimyasal Bilesimleri ve Kristal Yapıları 18
6.3.Zeolitlerin Kullanım Alanları 20
6.3.1.Adsorplama özellikleri 20
6.3.2.Katalizör Özellikleri 21
6.3.3.İyon Değiştirici Özellikleri 22
7. TERS GAZ KROMATOGRAFİSİ 23
7.1.TGK Cihazının Çalışma Şekli ve Cihaz Özellikleri 23
7.2.Ters Gaz Kromatografisi İle Katıların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi 26

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

8. MATERYAL VE YÖNTEM 31
8.1. Kullanılan Maddeler 31
8.2. Aygıtlar ve Çalışma Koşulları 31
8.2.1. Gaz kromatografi aygıtı 31
8.2.2. X-Işınımı floresanı spektroskopisi (XRF) analizi 32
8.2.3. X-Işınımı kırınımı analizi (XRD) 32
8.2.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) 33
8.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) 33
8.2.6. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) 33
8.3. Deneysel Metotlar 33
8.3.1. Zeolit A ve X sentezi 33
8.3.2. Kolon hazırlanması 34
8.3.3. Ters gaz kromatografisi analizleri (TGK) 34
8.3.4. Hammett indikatörü ters titrasyon methodu ile asitlik ve bazlık belirleme 35
9. BULGULAR VE TARTIŞMA 37
9.1. TGK ile Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenin Hesaplanması 37
9.1.1. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin uçucu kül için hesaplanması 37
9.1.2. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin kaolin için hesaplanması 40
9.1.3. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin cüruf için hesaplanması 42
9.1.4. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin Kaolinden elde edilen ZA için hesaplanmas 46
9.1.5. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin Kaolinden elde edilen ZX için hesaplanması 48
9.1.6. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin uçucukülden elde edilen ZA için hesaplanması 50
9.1.7. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin uçucu külden elde edilen ZX için hesaplanması 52
9.1.8. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin cüruftan elde edilen ZA için hesaplanması 54
9.1.9. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin cüruftan elde edilen ZX için hesaplanması 56
9.2. TGK İle Yüzey Asitlik ve Bazlık Değişkenlerinin Hesaplanması 58
9.2.1. Uçucu kül 58
9.2.2. Kaolin 62

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

9.2.3. Cüruf 65
9.2.4. Kaolinden elde edilen ZA 67
9.2.5. Kaolinden elde edilen ZX 72
9.2.6. Uçucu Külden elde edilen ZA 76
9.2.7. Uçucu Külden elde edilen ZX 79
9.2.8. Cüruftan elde edilen ZA 82
9.2.9. Cüruftan elde edilen ZX 86
10. YAPI ANALİZİ VE KARAKTERİZASYON 90
10.1. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni 90
10.2. Yüzey Asitlik/Bazlık Parametreleri 92
10.3. XRD Difraktogramlar 94
10.4. XRF Analiz Sonuçları 97
10.5. FTIR Analiz Sonuçları 104
10.6. SEM Görüntüleri 109
10.7. TGA Sonuçları 116
10.8. Debye- Scherrer Tanecik Boyutunun Hesaplanması 120
10.9. Hammet İndikatör Ters Titrasyon Metodu Analiz Sonuçları 121
11. SONUÇ VE ÖNERİLER 126
KAYNAKLAR DİZİNİ 129
EK AÇIKLAMALAR 135
Ek Açıklama –A : Maddelerin Sem Eds Sonuçları 136

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil **Sayfa**

3.1.Kaolinin kristal yapısı 8
6.1.Zeolitlerin temel yapı taşları 18
6.2. LTA Zeolit A kristal yapısı 19
6.3. FAU Zeolite X kristal yapısı 19
6.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları 20
7.1.Bir Gaz Kromatografisi Sistemi 23
7.2. RTInVN'e karşı' $a\gamma Ld$ grafiğinde γ_s^d ve ΔG^{sp}'nin belirlenmesi 29
8.1.Agilent 7890A gaz kromatografisi aygıtı 32
9.1.Uçucu külün 60-90ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 39
9.2. Uçucu külün 60-90 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 40
9.3. Kaolin için 60-90ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 41
9.4. Kaolinin 60-90 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 42
9.5. Cüruf için için 60-90ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 43
9.6. Cüruf için 60-90 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 44
9.7. Cüruf için 40-55ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 45
9.8.Cürufun 40-55 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 46
9.9. Kaolinden elde edilen ZA için 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 47
9.10.Kaolinden elde edilen ZA'nın 270-300 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 48
9.11. Kaolinden elde edilen ZX'in 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 49
9.12. Kaolinden elde edilen ZX 'in 270-300 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 50
9.13.Uçucu külden elde edilen ZA 'nın 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 51
9.14. Uçucu külden elde edilen ZA'nın 270-300 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 52
9.15. Uçucu külden elde edilen ZX 'in 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 53
9.16. Uçucu külden elde edilen ZX'in 270-300 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 54
9.17. Cüruftan elde edilen ZA 'nın 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 55
9.18. Cüruftan elde edilen ZA'nın 270-300 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 56
9.19. Cüruftan elde edilen ZX 'in 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri 57
9.20. Cüruftan elde edilen ZX'in 270-300 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği 58
9.21. Uçucu kül için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri 60

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

9.22. Uçucu kül için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği 61
9.23. Uçucu kül için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği.....61
9.24. Kaolin için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri.....63
9.25. Kaolin için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği 64
9.26. Kaolin için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 64
9.27. Cüruf için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri 65
9.28. Cüruf için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği.....66
9.29. Cüruf için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği.....67
9.30. Kaolinden elde edilen ZA için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri 69
9.31. Kaolinden elde edilen ZA için (($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği (a) Tcm, (b) DEE , (c) ASETON, (d) THF, (e) EAc 71
9.32. Kaolinden elde edilen ZA için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği.....72
9.33. Kaolinden elde edilen ZX için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri 73
9.34. Kaolinden elde edilen ZX için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği (a) Tcm, (b) DEE , (c) THF (d) EAC 75
9.35. Kaolinden elde edilen ZX için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği.....76
9.36. Uçucu külden elde edilmiş ZA için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri...77
9.37. Uçucu külden elde edilen ZA için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği.....78
9.38. Uçucu külden elde edilen ZA için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 79
9.39. Uçucu külden elde edilmiş ZX için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri...80
9.40. Uçucu külden elde edilen ZX için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği.....81
9.41. Uçucu külden elde edilen ZX için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 82
9.42. Cüruftan elde edilmiş ZA için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri.....84
9.43. Cüruftan elde edilen ZA için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği 85
9.44. Cüruftan elde edilen ZA için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 85
9.45. Cüruftan elde edilmiş ZX için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri.....87
9.46. Cüruftan elde edilen ZX için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği 88
9.47. Cüruftan elde edilen ZX için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği 89
10.1. Kaolinden elde edilen ZA'nın XRD difraktogramı.....94
10.2. Kaolinden elde edilen ZX'in XRD difraktogramı.....94
10.3. Uçucu külden elde edilen ZA ile ZX'in XRD difraktogramı.....95
10.4.Cüruftan elde edilen ZA ve ZX'in XRD difraktogramı 95
10.5. Kaolin, Metakaolin ve ZA FTIR Sonuçları.....104
10.6.Kaolin, Metakaolin ve ZX FTIR Sonuçları.....105
10.7.Uçucu kül , Kalsine uçucu kül ve ZA FTIR Sonuçları 105
10.8.Uçucu kül , Kalsine uçucu kül ve ZX FTIR Sonuçları 106
10.9.Kalsine Cüruf ve ZA FTIR Sonuçları 107
10.10.Kalsine Cüruf ve ZX FTIR Sonuçları 107
10.11. Doğal Kaolinin Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k,d)x3k .109
10.12. Kalsine kaolinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k b)x10k,c)x5k,d)x3k…109
10.13. Kaolinden elde edilen ZA 'in taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k 110
10.14.Kaolinden elde edilen ZX'nın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k 110

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

10.15.Uçucu külün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k.....111
10.16. Kalsine uçucu külün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b) x5k,c) x3k.....111
10.17.Uçucu külden elde edilen ZA'ın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k.....112
10.18.Uçucu külden elde edilen ZX'in taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k.....112
10.19.Endüstriyel Cürufun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k.....113
10.20. Kalsine Cürufun taramalı elektron mikroskobu görüntüleria)x15k, b) x5k, c) x3 113
10.21.Cüruftan elde edilen ZA'nın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x10k,b)x5k, c)x3k 114
10.22.Cüruftan elde edilen ZX'in taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k.....114
10.23. Kaolinden elde edilen ZA için TGA-DTA termogramı 116
10.24. Kaolinden elde edilen ZX için TGA-DTA termogramı 116
10.25. Uçucu külden elde edilen ZA için TGA-DTA termogramı.....117
10.26. Uçucu külden elde edilen ZX için TGA-DTA termogramı.....117
10.27. Cüruftan elde edilen ZA için TGA-DTA termogramı.....118
10.28. Cüruftan elde edilen ZX için TGA-DTA termogramı.....118

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1.Killerin Kristal Yapılarına Göre Sınıflandırması 9
5.1.Uçucu küllerin ASTM C-618 ve TS 639 standartlarına göre sınır değerleri.....16
8.1.TGK'de kullanılan bileşikleri ve değerleri.....31
8.2.Kaolin , Uçucu kül, Cüruf Zeolit A ve X'lerin TGK çalışma koşulları 35
9.1. Uçucu kül için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri(60 - 90 ºC).....38
9.2. Uçucu kül için 60-90 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları 39
9.3. Kaolin için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri(60 - 90 ºC).....41
9.4. Kaolin için 60-90 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları.....42
9.5. Cüruf için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (60 - 90 ºC).....43
9.6. Cüruf için 60-90 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları 44
9.7. Cüruf için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (40-55ºC) 45
9.8. Cüruf için 40-55 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları 46
9.9. Kaolinden elde edilen ZA için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC).....47
9.10. Kaolinden elde edilen ZA için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları 48
9.11. Kaolinden elde edilen ZX için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC).....49
9.12. Kaolinden elde edilen ZX için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları 50
9.13. Uçucu külden elde edilen ZA için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC).....51
9.14. Uçucu külden elde edilen ZA için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları 52
9.15. Uçucu külden elde edilen ZX için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC).....53
9.16. Uçucu külden elde edilen ZX için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları.....54
9.17. Cüruftan elde edilen ZA için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC) 55
9.18. Cüruftan elde edilen ZA için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları 56
9.19. Cüruftan elde edilen ZX için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC).....57
9.20. Cüruftan elde edilen ZX için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları 58
9.21. Uçucu külün asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (60 - 90 ºC).....59
9.22. Uçucu kül için elde edilen $-\Delta G^{sp}$ sonuçları.....60

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

9.23. Uçucu kül için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri....61
9.24. Kaolinin asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (60 - 90 ºC)....62
9.25.Kaolin için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları....63
9.26. Kaolin için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri....64
9.27. Cürufun asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (40 - 55 ºC)....65
9.28. Cüruf için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları....66
9.29. Cüruf için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri....66
9.30. Kaolinden elde edilen ZA asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)....68
9.31.Kaolinden elde edilen ZA için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları....69
9.32. Kaolinden elde edilen ZA için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri....71
9.33. Kaolinden elde edilen ZX asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)....73
9.34. Kaolinden elde edilen ZX için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları....74
9.35. Kaolinden elde edilen ZX için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri....76
9.36. Uçucu külden elde edilen ZA asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)....77
9.37. Uçucu külden elde edilen ZA için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları....78
9.38. Uçucu külden elde edilen ZA için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri....78
9.39. Uçucu külden elde edilen ZX asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)....80
9.40. Uçucu külden elde edilen ZX için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları....81
9.41. Uçucu külden elde edilen ZX için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri....82
9.42. Cüruftan elde edilen ZA asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)....83
9.43. Cüruftan elde edilen ZA için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları....84
9.44. Cüruftan elde edilen ZA için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri....85
9.45. Cüruftan elde edilen ZX asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)....86
9.46. Cüruftan elde edilen ZX için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları....87
9.47. Cüruftan elde edilen ZX için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri....88
10.1. Kaolin, Uçucu kül,cüruf ZA ve ZX'in sıcaklıkla γ_S^d sonuçlarının değişimi....90
10.2. Analizi yapılan maddelerin yüzey asitlik ve bazlık değişkenleri....92
10.3. Kaolin XRF analiz sonuçları....97
10.4. Uçucu kül XRF analiz sonuçları....98
10.5. Kaolinden elde edilen ZA XRF analiz sonuçları....99
10.6. Kaolinden elde edilen ZX XRF analiz sonuçları....99
10.7. Uçucu külden elde edilen ZA XRF analiz sonuçları....100
10.8. Uçucu külden elde edilen ZX XRF analiz sonuçları....101
10.9. Cüruftan elde edilen ZA XRF analiz sonuçları....102
10.10. Cüruftan elde edilen ZX XRF analiz sonuçları....103

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

10.11. ZA ve ZX için debye- scherrer tanecik boyutu hesaplanırken gerekli olan değerler ve sonuçları....120
10.12. Kaolin numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler....121
10.13. Kaolinden elde edilen ZA numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler....122
10.14. Kaolinden elde edilen ZX numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler....122
10.15. Uçucu kül numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler....123
10.16. Uçucu külden elde edilen ZA numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler....123
10.17. Uçucu külden elde edilen ZX numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler....124
10.18. Cüruf numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler....124
10.19. Cüruftan elde edilen ZA numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler....125
10.20. Cüruftan elde edilen ZX numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler....125

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simge	**Açıklama**
Å	Angstrom
Al_2O_3	Alümina
°C	Santigrat derece
SiO_2	Silisyum dioksit
T	Sıcaklık

Kısaltma	**Açıklama**
DEE	Dietileter
EAC	Etilasetat
EDS	Enerji dağılım spektrometresi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
TCM	Triklorometan
TGA	Termogravimetrik analiz
TGK	Ters Gaz Kromatografisi
THF	Tetrahidrofuran
XRD	X- Işını kırınım dağılımı
XRF	X-Işını Floresans spektroskopisi

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkelerin ekonomik ölçekte büyüme eğilimi göstermesi enerji tüketimlerinin de artmasına sebep olmaktadır. Enerji tüketimindeki artışlar ve endüstriyel gelişim beraberinde atıkların sebep olduğu çevre kirliliğini meydana getirmektedir. Bunun yanında küresel ısınma ile ilgili problemlerin çözümü için fosil kaynaklı enerjiler yerine yenilenebilir kaynakların kullanılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Gelişmiş ülkelerde geri dönüşüm konusu büyük önem kazanmış ve bu atık maddelerin tekrar kullanımına ilişkin araştırma çalışmaları giderek artan bir ivme kazanmıştır. Türkiye'de de güncelliğini koruyan en önemli konulardan biri enerjiden ve kullanılan hammaddeden tasarruftur (Blissett ve Rowsan, 2012; Borges ve Díaz, 2012).

Atık olarak elde edilen çeşitli ürünlerin depolanması veya doğaya terk edilmesi çok büyük güçlükler yaratmakta, çevre kirliliği dâhil topluma büyük sorunlar getirmektedir. Günümüzde, çeşitli ürünlerin üretimi sırasında elde edilen yan ürün veya atıkların değerlendirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Atıklar, yeni ürünlerin elde edilmesinde veya mevcut ürünlerde katkı maddesi olarak kullanılabilmektedir. Atık malzeme ve yan ürünlerin değerlendirilmesi, hem çok kısıtlı olan çeşitli malzemelerin kullanımını azaltarak doğanın tahrip edilmesini önlemekte, hem de malzemelerin atılmak üzere depolanması durumunda çevrede oluşacak problemleri en aza indirmektedir. Bu nedenle; endüstriyel atıkların çeşitli kullanım alanlarında değerlendirilerek ülke ekonomisine kazandırılması gerekmektedir. 1989 yılından bu yana gündemde olan ve her geçen gün ilginin arttığı 'endüstriyel ekoloji' kavramı, tüm dünyada çözülememiş olan atık değerlendirilmesi sorununa son derece doğru bir yaklaşımdır (Ahmaruzzaman, 2010).

Dünya'da ve ülkemizde artan enerji talebini karşılamak amacıyla termik santraller kurulmuştur. Elektrik üreten termik santrallerde kömürün yanması sonucu katı atıklar (cüruf ve uçucu kül) oluşmaktadır. Son yıllarda bu atıkların depolanmasının maliyetinin düşürülmesi ve depolama sırasında çevresel etkilerinin en aza indirilebilmesi için cürufun ve uçucu küllerin değerlendirilmesi yönünde dünyada ve ülkemizde çesitli çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan biri de endüstride geniş uygulama alanı olan zeolitlerin sentezidir. Aynı zamanda Türkiye önemli kaolin yataklarına sahiptir. İleri teknolojilerde insan ve çevre

sağlığı göz önünde bulundurularak yapılan üretimlerde, doğal ürünler kullanılarak elde edilen sentetik materyaller gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Querol vd., 2007, Blissett vd., 2012).

Türkiye'de faaliyet gösteren termik santrallerde yaklaşık olarak yılda 13 milyon ton uçucu kül elde edilmektedir. Bu miktarın önümüzdeki yıllarda enerji tüketimine bağlı olarak daha da artacağı düşünülmektedir (Görhan, 2008; TUİK, 2016). Ülkemizde 2019 yılına kadar yılda 50 milyon ton atık külün ortaya çıkması beklenmektedir. Termik santrallerden açığa çıkan atıkların, önemli çevre sorunları yarattığı bilinmektedir. Bu atıkların inşaat sektöründe, özellikle beton ve çimento üretiminde değerlendirilmesi çevresel, teknik ve ekonomik yönden büyük faydalar sağlamaktadır. Ancak ortaya çıkacak uçucu kül hacmi çok büyük olduğundan, ilave kullanım alanlarının uygulamaya geçirilmesi son derece önemlidir. Endüstriyel ekoloji yaklaşımıyla uçucu küllerin ve cürufun farklı endüstrilerde hammadde olarak kullanılması oldukça ilgi uyandıran araştırma konuları arasında yer almaktadır. Ayrıca killer tabaka morfolojileri, doğada bol olmaları ve düşük maliyetleri nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal minerallerin ve endüstriyel atıkların kullanımının artması, ekonomik değeri yüksek ürünler elde edilmesiyle sağlanabilecektir (Elliot, 2006).

Dünya çapında zeolit (doğal ve sentetik) tüketimi yılda 5 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Sentetik zeolitlerin global tüketimi ise yaklaşık 1,8 milyon ton olarak öngörülmektedir (Yılmaz vd., 2012).

Çesitli yollarla elde edilebilen sentetik zeolitlerin, doğal zeolitlere göre birçok avantajı vardır. Zeolitler, geniş bir aralıkta gözenek boyutunda ve topolojide sentezlenebilen toksik olmayan çevreye dost malzemelerdir. Zeolitlerin sahip olduğu moleküler gözenekler, onlara pek çok kullanım alanının yanı sıra hem yeşil kimya, hibrit materyaller, ilaç, hayvan yemi olarak kullanımı, optik ve elektriksel bazlı uygulamalar, reaksiyon ve sensör mikrosistemleri, nanoteknoloji gibi yeni alanlarda çalışma, hem de kimya endüstrisi alanında çok büyük bir önem taşıyan adsorplama, katalitik ve iyon değiştirme özelliklerini kazandırmaktadır. Kaolin, cüruf ve uçucu küller, sentetik zeolit üretmek için hem ucuz hem de yeterli bir Si ve Al kaynağı olan bir hammaddelerdir. (Kazemian vd., 2010).

Zeolitler, mikro boşluklara sahip alüminosilikat mineralleridir. Genellikle kafes yapılarında silisyum, aluminyum ve oksijen, kılcal boşluklarında ise katyonlar, su ve/veya diğer moleküller bulunur. Zeolitler adsorpsiyon, yoğuşma, ayırma, kurutma gibi kimyasal süreçlerin olduğu endüstriyel çalışmalarda, iyon değiştirici, katalizör ya da adsorban olarak geniş ölçüde tercih edilmektedir. Uygulama alanlarında kullanılan zeolitlerin yüzey asit özelliği önemli bir değişken olmakta, zeolitin kullanım alanındaki aktivite ve seçimliliği bu yüzey özelliği ile sınırlı olabilmektedir.

Katı üzerindeki asit ve baz kavramlarını tarif etmek amacıyla Lewis ve Bronsted asit-baz tanımları bilinmektedir. Yüzeydeki asit-baz ölçüsü, susuz aprotik, spektroskopik, Hammett indikatörü, kalorimetrik adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri ile saptanabilir. Bunlardan indikatör boya adsorpsiyonu metodu Hammett tarafından 1932'de önerilmiş olup en eskilerindendir. Diğer fizikokimyasal yöntemlerden en çok kullanılanları ise; asidik ve bazik özelliklerdeki çözücü moleküllerinin adsorpsiyonunun spektroskopik ölçümlerle (IR) belirlendiği yöntem, X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemi, sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) yöntemi ve çözücü gazların adsorpsiyonuna dayanan kalorimetrik yöntem veya ters gaz kromatografisi (TGK) yöntemi olarak sıralamak mümkündür. Bu farklı tipteki yöntemler birbirleriyle oldukça ilişkilidir ve birleştirilerek katı yüzeyin asidik alanlarının kuvveti, sayısı ve tipi hakkında bilgi sağlarlar (Thielmann vd., 2000; Voekel, 2012).

Bu tez çalışmasında, doğal kil (kaolin), cüruf ve uçucu kül örneklerinin zeolit endüstrisi için silisyum ve alüminyum kaynağı olarak kullanımı incelenmiştir. Tüm örnekler için hidrotermal işlemden önce ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemi uygulanarak, farklı silisyum ve alüminyum bileşenli zeolit A ve Zeolit X sentezlendi. Sentezlenen zeolitler X-ışını floresansı (XRF), X-ışını toz kırınımı (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemleriyle karakterize edildi. Ürünlerin yüzey asitlikleri, Hammett indikatörü boya adsorpsiyonu yöntemi ve TGK yöntemiyle belirlendi.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Zeolit A Etiyopya'dan gelen doğal kaolin kullanılarak sentezlenmiştir. Doğal kaolin ve sentezlenen zeolit A örnekleri X ışını kırınımı (XRD), elemental analiz (ICP), tarmalı elektron mikroskobu (SEM), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Katyon Değişim Kapasitesi (CEC) ile karakterize edilmiştir. Metakaolinizasyon işlemi literatürde belirtilmiş olan sıcaklıktan daha düşük olan 600ºC'de, 3 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentezin optimizasyonu, farklı reaksiyon süreleri için 100 ºC'de çeşitli NaOH konsantrasyonlarını içerir. Zeolit A mol oranları SiO_2/Al_2O_3=2,04, Na_2O/SiO_2=0,44 katı/sıvı (1,25 g/25 mL) kullanılarak, %90 kristallik derecesinde elde edilmiştir. Bu çalışmada, Zeolit A; deterjan formülasyonu için uygun olan 295 mg $CaCO_3$ /g (4,6 meq Ca^{2+}/g) susuz zeolit katyon değişim kapasitesine sahip, yuvarlak kenarlara sahip kübik kristal yapıda elde edilmiştir (Ayele vd., 2015).

Zeolit A kaolin kullanılarak hidrotermal yöntemle 4 aşamada yüksek saflıkta elde etmişlerdir. Bu çalışmada birinci adımda 3 saat boyunca 240 ºC'de 4 M NaOH ile alkali aktivasyonu; ikinci adımda yarım saat boyunca 0,2 M HCI içierisinde asit çözünmesi, üçüncü adımda bir jel oluşturmak üzere NaOH (pH =7)'ye dek eklenerek asit çözeltisi ayarlaması ve dördüncü adımda elde edilen jel, 90 ºC'de 3 gün boyunca hidrotermal sentez için 1 M NaOH içerisinde çözündürülmüştür. Avantajlarından biri kaolindeki muskovit kuvars gibi safsızlıkları yok etmektir. Aynı zamanda bu yeni yolla sentezlenen zeolit A ürünü, geleneksel kalsinasyon tekniğine kıyasla daha homojen parçacık boyutlarına ve morfolojilerine, daha yüksek parlaklığa ve arttırılmış katyon kapasitesine sahiptir. Sentezlenen ürüne XRD, FTIR, SEM, EDS, ICP ve AES analizleri yapılmıştır (Wang vd., 2014).

Başka bir çalşmada ise, deniz suyu kullanılarak uçucu külün 550 ºC de NaOH ile füzyon işleminin ardından zeolit X elde edilmiştir.Çalışmada Ca ve Mg'nın oda sıcaklığında, zeolit kristalizasyonunda bir şablon gibi görev aldığını belirtmişlerdir (Belsivo vd., 2012).

Diğer bir çalışmada Çin'deki bir termik santralden temin edilen uçucu küllerden alkali füzyon tekniğiyle Zeolit A ve Zeolit X sentezi ile ilgili uygulamalar yapılmıştır. Uçucu kül ile HCl çözeltisini 1 saat boyunca 80^{o}C de su banyolarında muamele etmişlerdir. Süzüp, distile su ile yıkandıktan sonra 24 saat 100^{o}C' de kurutmuşlardır. Adsorbent olarak NaOH/uçucu kül karışımı 1/1,3 oranlarında kullanılmıştır. Karışım 600^{o}C' de 90 dakika füzyon işlemine tabi tutulmuştur. Karışıma su eklenerek Alüminasilikatın jel formunda oluşabilmesi için, 24 saat yaşlandırma uygulanmıştır. Zeolit A sentezi için yaşlandırma basamağında $NaAlO_2$ eklenmiştir. Zeolit A için 5 saat 100^{o}C' de, Zeolit X için de 24 saat 100^{o}C kristalizasyon basamağı gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal işlemlerin ardından elde edilen ürünler, pH değeri 7'nin altına inene kadar distile su ile yıkanıp, 12 saat boyunca 100^{o}C' de kurutulmuştur (Chunfeng vd., 2009).

Yapılan bir çalışmada Zeolit A ve alünit, mikrodalga kullanılarak hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Her iki zeolit içinde keskin tepe noktaları gözlenmiştir. Adsorpsiyonun, yalancı birinci dereceden kinetiği izlemiş ve Langmuir, Freundlich, DKR ve Temkin modellerine uyduğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri Co>V>As>Pb>Ni şeklindedir. Zeolit A, yüksek alanı nedeniyle metal adsorpsiyonunda alünite göre daha etkilidir (Jamil ve Youssef, 2016),

Zeolit X, yeni bir metakaolinizasyon tekniği kullanılarak kaolinden başarıyla sentezlenmiştir. İlk adım ham kaolin numunesinin saflaştırılması ve ardından metakaolinizasyonu içerir. Ahoko Nijeryalı kaolinin (ANK) metakaolinizasyon sıcaklığını 600 ° C olarak belirledikten sonra X-ışını kırınımı (XRD) ve eşzamanlı termal analiz (STA) kullanılarak yapılmıştır. Kaolinin 50 dakika, 600°C'de bekletilmesiyle elde edilmiştir. Üretilen metakaolin, hidrotermal yöntem kullanılarak zeolit X'i sentezlemek için kullanılmıştır. Zeolit X, 80°C kristallenme sıcaklığına ulaşıldığında iyi kristalize olmuş, yaşlandırma süresi ve kristallenme süresi sırasıyla 24 saat ve 6 saattir. XRD analizinde zeolit oluşumu, kırılma tepe noktalarının yoğunluğundaki artıştan açıkça görüldüğü üzere kristallenme sıcaklığındaki artışla artmıştır. 100° C' nin üzerindeki sıcaklıktaki bir artış, zeolit X'in oluşumunda, 200 ° C'de meydana gelen sodalit olarak bilinen tamamen yeni bir zeolitik fazın oluşmasıyla dikkate değer bir düşüşe yol açmıştır. Son olarak, 100 ° C'de elde edilen sentezlenen zeolit X'in iyon değişim davranışı incelenmiştir. Metal iyonlarının, 200 ppm'lik bir başlangıç konsantrasyonunda sentetik çözeltilerden çıkarılması, endüktif olarak

eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrokopisi (ICP-OES) kullanılarak incelenmiştir. Katyon değişim kapasitesi (CEC) 2,31 meq/g olarak bulunmuştur (Kovo , 2012).

Doğal Ürdün kaolininin farklı derişimlerindeki NaOH çözeltisinde hidrotermal transformasyonuyla zeolit malzemelerinin sentezi, 20 saat boyunca 100 ° C'de araştırılmıştır. Bir zeolit A, hidroksisodalit (HS) ve kuvars karışımından oluşmaktadır. 1,50-3,50 M NaOH konsantrasyonları ile Zeolit A sentezlenip SEM, IR ve XRD ile karakterize edilmiştir. Metakaolinizasyon, önceki çalışmalarda verilen 700-950°C sıcaklıklardan farklı olarak 650°C'de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen ürünlerin, doğal kaolinden kaynaklanan safsızlıklar nedeniyle kuvars fazları içerdiği bulunmuştur (Gougazeh ve Buhl, 2014).

Konrollü gözenekli cam, silis jeli ve farklı fonksiyonel gruplara (hidroksil, trimetilsilil ve aminopropil) sahip olan sıralı silika SBA-15'in yüzey özelliklerini ters gaz kromatografisi ile incelemiştir. Van Deemter denklemi optimum taşıyıcı gaz akış hızının belirlenmesi için kullanılmıştır. Yüzey enerjisinin dağılım bileşimi, spesifik adsorpsiyon enerjisi, aist-baz özellikleri ve adsorpsiyon ısısı, gözenekli malzemelerin enerjik bir karakterizasyonu için TGK deneylerinden belirlenmiştir (Rückriem vd., 2014).

Üç uçucu kül numunesinden zeolitlerin sentezi, sonikasyondan önce bir NaOH ön füzyon işlemi ile düşük sıcaklıktaki (25-60^{o}C) bir hidrotermal işlem vasıtasıtla gerçekleştirmiştir. Sonuçlar geneleneksel hidrotermal sentezlerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. XRD ve SEM araştırmaları, sonikayondan önce uygulanan ultrasonik işlemin, sentezlerde daha düşük bir sıcaklıkta (25^{o}C) zeolit oluşumunu kolaylaştırdığını göstermektedir. Üç farlklı uçucu kül numunesi arasında tür, kristalleşme sıcaklığı veya sentezlenen zeolit miktarında önemli bir fark bulunmadığından uçucu külün kimyasal bileşiminin, zeolit ürünü üzerinde çok az etkisi olduğu anlaşılmıştır (Belviso vd., 2011).

Zeolit Li-ABW, hammadde olarak uçucu kül kullanılarak füzyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Alkali füzyondan sonra LiOH-H_2O ortamında hidrotermal işlemden geçirilmiştir. Şu koşullar altında zeolitin %97,8'e kadar kristallenmesi sağlanmıştır. LiOH-H_2O konsantrasyonu, 3M; hidrotermal sıcaklık, 180^{o}C; yaşlandırma süresi 12 saattir. SEM gözlemi, elde edilen zeolit Li-ABW'nin çubuk benzeri bir kristal yapıya sahip olduğunu

ortaya koymuştur. Gözenek büyüklüğü dağılım eğrisi, mezoporların varlığını göstermiştir (Yao vd., 2009).

Uçucu küllerin zeolit endüstrisi için silisyum ve alüminyum kaynağı olarak kullanımı incelenmiştir. Ayrıca saf kimyasalların hammadde olarak kullanıldığı deneylerle üretilen Zeolit-X örneklerinin karakterizasyonunu yaparak ticari Zeolit-X ile karşılaştırılmıştır. Ultrasonik destekli alkali füzyon yöntemi geliştirilerek Zeolit-X sentezi üzerine etkileri değerlendirmiştir. Tunçbilek uçucu külünden elde edilen Zeolit-X örneklerinin yapısal özellikleri belirlenerek ticari Zeolit-X ile karşılaştırmıştır. Bu örneklerin adsorbent olarak kullanımı hedeflenmiş olduğundan kapalı ortam kirleticileri arasında en tehlikeli bileşiklerden olan toluen ve benzen adsorpsiyonları gerçekleştirilerek ticari Zeolit-X ile adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır (Özdemir, 2014).

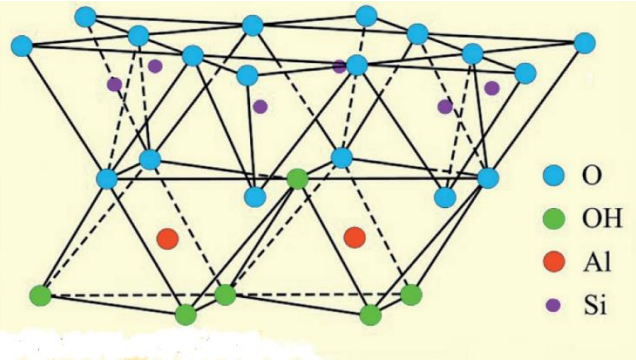
Meksika'daki Coahuil tesisinden alınan uçucu külden Zeolit-W'yi Medina ve arkadaşları sentezlemişlerdir. Çalışmalar sonucunda optimum parametreler KOH/Uçucu kül = 0,87 gram/gram; füzyon süresi = 2 saat, füzyon sıcaklığı = 400^{o}C; kristalizasyon parametreleri: 8 saat, 350 rpm, 150^{o}C olarak belirlenmiştir (Medina vd., 2010).

3. KAOLİN

Kaolin ya da kaolen granit kayaçlardan elde edilen bir kil türüdür. En çok değer arzeden türü Kaolinit alümiyum hidro silikat ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) olan grubun farklı bilinen mineralleri nakrit, halloisi ve dikittir. Kaolin ismi ile farklı modellerle oluşan kaolin cinsi ve kaolinitik killeri bulunmaktadır (ÖİK, 2001).

Fiziki olarak toprağımsı yapıda; yeşilimsi-beyazımsı veya sarımsı renk tonundadır. Erime sıcaklığı 1760°C tır. Kaolinin bileşimindeki silikanın (SiO_2), % 46,54; alüminyum oksidin (Al_2O_3), %39,50; suyun (H_2O) ise % 13,96 civarında görülmesi ideal olanıdır. Asıl yapıcı görevi üstlenen alüminyum silikattır. Bunların oranının düşmesi demek bileşime az miktarda potasyum, kükürt veya demir karıştığını gösterir. Potasyumun var olması demek, ortamda eser miktarda alunitin (K_2O) var olduğunu gösterir bu da ısınma sürecinde ateş kaybının yükselmesine sebep olduğu için bu durum hiç istenmez. Ancak esasen istenilmeyen kükürt ve demirdir (Köroğlu., 2007).

Şekil 3.1'de kaolinin kristal yapısı görülmektedir (Rivera vd., 2016). Kristal yapılarına bakılarak yapılan kil gruplandırılmalarında, bir yönde uzamış ve eş boyutlu olanlar kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır (ÖİK, 2001).



Şekil 3.1.Kaolinin kristal yapısı

3.1. Kil ve Kaolin Sınıflaması

Killer, mineralojik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir. Kristal yapılarına göre killerin sınıflama Çizelgesi 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1.Killerin Kristal Yapılarına Göre Sınıflandırması

Tabaka	Cins	Grup
2 Tabakalı olanlar Kaolinit Grubu	Kaolinit, Dikit Halloysit	a) Bir yönde uzamış olanlar b) Eş boyutlu olanlar
3 Tabakalı olanlar	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit	İllit Grubu Smektit Grubu Vermikülit Grubu
4 Tabakalı olanlar	Klorit	Klorit Grubu
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit	Sepiyolit Grubu

Kil sınıflama Çizelge 3.1'den görüleceği üzere kaolinit, bir kil minerali olup, eş boyutlu ve 2 tabakalı özelliğinden ötürü diğer kil minerallerinden farklıdır. Bu farklılık kristal yapısı baz alınarak yapılan bir sınıflama örneğidir. Bulunduğu ortam ve fiziksel özellikleri sebebiyle kaolinleşme, orijinal ana kayacın bozunma işleminin yerinde tamamlanmasıyla meydana gelen cevherleşmedir. Dolayısıyla bir kaolin yatağını bir kil yatağından farklı kılan en belirgin fiziksel faktör, cevherleşme ve orijinal kayacın aynı ortamda bulunmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depo edilmiş yataklardır. İster kil yatağında ister kaolin yatağında ana mineral kaolinit olması durumunda, kaolin olarak gruplandırılabilir. Kil yatağında orijinal birincil mineralin farklı mineral olması durumunda kaolinden ayrılarak illitik kil, halloysit, montmorillonitik kil gibi adlarla orijinal kaynaktan başlayarak ayrılmaktadır (Özel İhtisas Komisyonu, 2001).

MTA'nın belirlemelerine göre, Bilecik/Söğüt, Balıkesir/Sındırgı, İvrindi, Ayvalık, Gönen, Giresun/Bulancak, Çanakkale/Çan, Bursa/Kemalpaşa, Eskişehir/Mihalıççık, Niğde/Aksaray, İstanbul/Arnavutköy, Rize/Ardeşen, Fındıklı, Kütahya/Altıntaş, Gevrekseydi, Emet, Simav, Uşak/Karaçayır, Kayseri/Felahiye, Konya/Sağlık, Ordu/Ulubey, Nevşehir/ Avanos, Trabzon/Araklı, Arsin' da bulunan toplam görünür ve muhtemel rezervimiz 100.245.000 ton olup, aynı yerlerdeki bugünkü şartlarla işletilebilir rezervimiz ise 36.020.000 tondur.

3.2. Kaolin Kullanım Alanları

Kaolin sanayide yaygın olarak boya sanayinde, plastik sanayinde, kağıt sanayinde, seramik sanayide, lastik sanayide, mürekkep yapımında, cam elyaf yapımı, diğer alanlar olarak (izolasyon, kataliz, ilaç sanayide, diş macunlarında, otomobil ve metal parlatıcılarında, oksitlenmiş yüzeylerin temizlenmesinde) kullanılmaktadır (Özel İhtisas Komisyonu, 2001).

4. CÜRUF

Cüruf, metallerin ya da içerisinde metal bulunan cevherlerin, eritilmesiyle meydana gelen ve metallere oranla daha düşük oksitler ve silikat bileşenleri olan ve yoğunluk farkından dolayı yüzeyde birikmiş olan bir yan ürün olarak bilinmektedir (Ünal vd., 2014).

Cüruflar pirometalürjik süreçlerde fazla ölçülerde üretilir aynı zamanda sistematik bir şekilde geri dönüştürülmediklerinde veya kullanılmadıklarında büyük atık kaynağı oluşmaktadır. Sanayileşme arttıkça cüruflar düzenli depolama sahaları gerektirmektedir. Atık malzemelerle dolan sahalarımız toprak, su ve hava kirliliği kaynağını oluşturmaktadır. Bu durum insan sağlığını etkilemekte ve bitkilerin büyümesine engel olmaktadır. (Reuter vd., 2004).

Cürufların mineral yapıları, bileşimleri ve kullanımlarında önemli bir etki yaratmaktadır. Cüruf sadece atık olarak düşünülmemelidir aynı zamanda farklı endüstri süreçlerinde ikincil hammadde olarak kullanılmaktadır. (Reuter vd., 2004).

Çelik endüstrisinde sıfır atığa ulaşmayı hedefleyen Dünya Çelik Örgütü çamur, toz ve cüruf gibi çelik üretimi sırasında meydana gelen yan ürünlerini yeniden aktive ederek, geri dönüşüm sağlayarak, bertaraf maliyetini ve enerji kullanımını düşürmeyi hedeflemekte ve bunun yanı sıra fırın ömrünü uzatmaktır (Dietz, 2014).

Cüruf geri dönüşümde diğer bir durumda cürufun çevresel olarak zararlı maddeler içermesidir . Endüstriyel işletmelerde direkt olarak nehir ve göllerin yanına boşaltılmadan elementel analizleri yapılmalıdır. (Souter ve Watmough, 2017).

Dünya'da son 10 yıldır kaynak verimliliği konusu giderek önem arzetmekte ve Avrupa Birliği atıkların geri dönüşümü incelemeleri demir-çelik endüstrisi ile çok yakından ilgi kazanmaktadır. Birbirine bağlı demir-çelik şirketlerinin yüksek fırın cürufları 2007 senesinde Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanan "Atık ve Yan Ürünlerin Tanımlanmasına Yönelik Tebliği" kapsayan yan ürün olarak ifade edilen, atık gruplandırmasının dışında tutulmuştur (TTGV, 2012).

Kocaeli Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'ndan lisanslı bir cüruf düzenli istifleme bölümüne sahip olup, İzmir'de ise cürufların parke taşı, büz boru üretimi, agrega için değerlendiren bakanlık lisanslı geri kazanım tesisi bulunmaktadır (Sivri, 2017).

Metalurjik Cüruf Çeşitleri

- Yüksek Fırın Cürufları
- Çelik Cürufları
- Ferrokrom Cürufları
- Ferronikel Cürufları
- Bakır Cürufları
- Alüminyum Cürufları

5. UÇUCU KÜLLER

Uçucu küller termik santrallerde pulvarize (toz boyut) kömürlerin 1200-1800^{0}C yakılmasıyla oluşan, baca gazıyla atılan, silis ve alümino - silisli toz halinde bir yanma sonucu oluşan kalıntıdır. Uçucu küllerin tane boyutu 1 ile 200 μm arasında değişir.

Uçucu küllerin yapısında daha çok Al_2O_3, SiO_2, CaO ve Fe_2O_3 bulunmaktadır ayrıca bunların yüzdeleri termik santrallerde kullanılan kömürün türüne görede değişiklilik göstermektedir. Uçucu küllerin yüzey kimyası, mineralojisi, kompozisyonu, ve reaktivitesi ile ilgili karakterizasyonu çeşitli uygulama alanları açısından büyük önem taşımaktadır (Moroydor vd, 2012).

5.1. Uçucu Küllerin Sınıflandırılması

Uçucu külün yapısı ve özellikleri santral tipi, kömürün öğütülmesi, kullanılan kömürün çeşidi yakılma yöntemi gibi kriterlere bağlı olduğundan, pekçok gelişim sağlamış ülkelerde uçucu külün farklı uygulamalarda kullanılmasını sağlayacak standartlara gereksinim duyulmuştur. Bu sebeple uçucu kül standartlarının bulunması amacıyla birçok araştırma yapılmıştır (Kantürk, 2006).

Uçucu küllerin sınıflandırılması kökenlerine, kimyasal yapılarına ve kimyasal bileşen yüzdelerine göre değişik başlıklar altında incelenebilir (Özdemir, 2007). Türkiyede uçucu küllerin gruplandırılmasında, kimyasal bileşen yüzdesi baz alınarak ASTM C 618 ve TS EN 197-1 standardları kabul edilmektedir (TÇMB 1,2, 1996).

ASTM C 618 standardına göre uçucu küller F ve C sınıflarına ayrılırlar:

a) F sınıfına, bitümlü kömürden üretilen ve toplam $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ yüzdesi %70'den fazla olan uçucu küller girmektedir. Bu küllerde CaO yüzdesi %10'un altında olduğundan düşük kireçli olarak da adlandırılmışlardır. F sınıfı uçucu küller, puzolanik özelliğe sahiptirler.

b) C sınıfı uçucu küller ise, yarı-bitümlü veya linyit kömürden üretilen ve toplam $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ miktarı %50'den fazla olan küllere denmektedir. Bu küllerde CaO >

%10 olduğu için bu küller yüksek kireçli uçucu kül olarak da adlandırılmışlardır. C sınıfı uçucu küller, puzolanik özelliğin yanında bağlayıcı özelliğe de sahiptirler (Türker vd., 2009).

TS EN 197-1'e göre sınıflandırmada uçucu küller, silissi (V) ve kalkersi (W) olmak üzere iki gruba ayrılırlar (Türker vd., 2009).

a) V sınıfı uçucu küller; büyük bir bölümü puzolanik niteliklere sahip olan küresel taneciklerden oluşan ince bir toz olup ; asıl olarak reaktif silisyum dioksit (SiO_2) ve alüminyum oksitden (Al_2O_3) meydana gelen; diğer kısmı demir oksit ve farklı bileşenleri barındıran küllerdir. Bahsi geçen külde, reaktif kireç (CaO) miktar oranı %10'dan az aynı zamanda reaktif silis miktarı yüzde olarak %25'den yüksek olmalıdır.

b) W sınıfı küller ise, hidrolik ve/veya puzolanik niteliklere sahip olan ince bir toz olan; esas olarak reaktif SiO_2, Al_2O_3 ve reaktif kireç (CaO)'den meydana gelmekte; diğer kısmı ise demir oksit (Fe_2O_3) ve farklı bileşenleri barındıran küllerdir. Bahsi geçen küllerde, reaktif kireç (CaO) oranının %10'dan çok, aynı zamanda reaktif silis miktarının da yüzde olarak %25'den yüksek olması gerekir.

5.2. Uçucu Küllerin Fiziksel Özellikleri

5.2.1. Görünüş

Renkleri açık kremden kahverengiye kadar bir çok tonu vardır. Bu renklerin farklı olmasının sebebi, kullanılan kömürün kalitesi fırınların işletilmesine bağlı değişmektedir. Yanmamış karbon miktarı arttıkça uçucu külün rengi koyulaşır. Ayrıca demir oksitin içeriğide rengi belirlemeyi etkiler (Kaya, 2010).

5.2.2. Yoğunluk

Uçucu küllerin yoğunlukları karbon silika, alümin ve demir miktarına bağlı olarak değişmektedir. Yüksek miktarda alümina, silika ve karbon yoğunluğunu düşürürken, yüksek demir içeridiği yoğunluğu yükseltmektedir (Görhan vd., 2009). Uçucu küllerin inceliği arttıkça yoğunluğu artmaktadır.

İçi dolu küresel tanelerden meydana gelen uçucu küllerin mutlak yoğunluğu 2,2 – 2,7 gr/cm^3 arasındadır (Kaya, 2010). F sınıfı uçucu küllerin yoğunluğu daha düşüktür. Çünkü C sınıfı uçucu küller hem daha ince taneciklere hemde daha az boşluğa sahiptir (Karateke, 2009).

5.2.3. Partikül boyutu

Taşkömürü uçucu küllerinin partikül boyutu linyit uçucu küllerinin partikül boyutlarından daha küçüktür. Uçucu külün tanecik boyutları çoğunlukla 0,5-200 μm arasında değişmektedir. % 16-25'i 80 μm'lik elekte, % 26-40'i 50 μm'lik elekte kalmaktadır. 40 μm'den küçük taneciklerin elekle ayrılması imkansızdır.Bilinen yüzey alanları ise 2800–3800 cm^2/gr arasındadır (Doğan, 2007).

5.3. Uçucu Küllerin Kimyasal Özellikleri

Uçucu külün kimyasal bileşimi yakılan kömürün cinsi, jeolojik orijini ve proses şartlarına (yanma biçimi, kömür hazırlanması, soğuma hızı, toz toplama) göre değişiklik göstermektedir. Uçucu küllerin kimyasal yapı özelliklerinde temel element olarak; Si, AI, Ca ve S bulunur.

Uçucu külde mevcut ana bileşenler alümina (Al_2O_3), silika (SiO_2), kalsiyum oksit (CaO) ve demir oksit (Fe_2O_3 olup, MgO, SO_3, alkali oksitler (Na_2O, K_2O) de minör bileşen olarak bulunmaktadır. Bunların miktarları uçucu külün tipine göre değişmektedir. Yanmamış karbon ve bununla beraber titanyum, fosfor, mangan ve molibden de uçucu küldeki az miktardaki bileşenleri oluşturmaktadır (Erdoğmuş, 2006). Çizelge 5.1'de uçucu küllerin ASTM C- 618 ve TS 639 standartlarına göre sınır değerleri verilmiştir .

Çizelge 5.1.Uçucu küllerin ASTM C-618 ve TS 639 standartlarına göre sınır değerleri

Bileşen	**ASTM C-618 (%)**		**TS 639 (%)**
$SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$	F sınıfı	C sınıfı	Min % 70
MgO	Min.% 70	Min. % 50	Max % 5
SO_3	Max. % 5	Max % 5	Max % 5
Na_2O+K_2O	Max. % 1,5	Max. % 5	-
Nem	Max. 3	Max. 3	Max.3
Kızdırma Kaybı	Max % 12	Max. % 6	Max. %10

C sınıfı uçucu küllerde alumina silikatlı cam, aktif bileşiği oluşturur. F sınıfı uçucu küllerde de silisli cam aktif bileşiktir. Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3 olmak üzere üç esas bileşenin tümünde F sınıfı uçucu küllerde % 70 ve üstünde, C sınıfı uçucu küllerde ise % 50 'nin üstündedir. Bu bileşimlerin C sınıfı küllerde % 50 oranında olmasının sebebi C sınıfı küllerin % 10 ve üzerinde CaO içeriğine sahip olmasıdır. En fazla MgO % 5, alkali oksitler (Na_2O+K_2O) % 5'in altında olmalıdır. SO_3 ise çoğu zaman % 2-2,5 aralığında bir değerde bulunmakla beraber, kömürün yapısı ve süreç şartlarına göre maksimum % 10'a yükselebilmektedir (Aytekin, 2009).

5.4. Uçucu Küllerin Minerolojik Özellikleri

Uçucu küllerin minerolojik bileşimi kömürün içinde barınan minerallere ve elementlere (kuvars, kil, alçıtaşı, pirit, kalsiyum, magnezyum, demir) aynı zamanda proses koşullarına bağlıdır. Uçucu külün çeşidine göre kristalsiz(camsı) ve yapı olarak kristal biçiminde oluşum sağlamaktadır.

Uçucu küller genel olarak camsı aluminosilikatlardan meydana gelir. Camlar, "Kristallenme olayı meydana gelmeden katı biçimde soğumaya bırakılan silisli inorganik maddeler" olarak ifade edilir.

6. ZEOLİTLER

6.1. Zeolitlerin Tarihçesi

Zeolitler 1756 senesinde ilk olarak İsveçli mineralog Cronstedt tarafından ortaya atılmışıtr. Isıtıldıklarında yapılarındaki suyun köpürerek çıkmasından kaynaklı Yunanca 'kaynayan taş' manasına gelen 'zeolit' olarak adlandırılmışlardır (Cronsted, 1756). 1777 ve 1800'ler arasındaki dönem de, zeolit minerallerinin özelliklerini birkaç kişi tanımladı. 1862'de Deville, levinitin ilk hidrotermal senzetini bildirdi. Açık süngerimsi çerçeveden oluşan zeolit yapısının, Friedel'den sonra 1896'da, alkol, benzen ve kloroform gibi sıvıların zeolit tarafından tutulduğunu gözlemlenmiştir (Bekkum ve Kouwenhoven, 2001; Kulprathipanja, 2010).

19. yüzyılda, doğal zeolitler mikro gözenekli özellikleri ile tanınmıştır; adsorpsiyon ve iyon değişiminin yanı sıra çok sayıda laboratuvar sentezinde faydalı oldukları bildirilmiştir. 1925'te Weigel ve Steinhoff, zeolitlerin ilk moleküler eleme etkisini tarif etti (Bekkum ve Kouwenhoven, 2001). Ancak güvenilir karakterizasyon teknikleri yeterince yoktu. Sentezlenen mineralin tanımlanmasında X-ışını kırınım tekniğinin kullanımı, ilk kez 1927'de Leonard tarafından tarif edilmiştir. Taylor ve Pauling'i, 1930'da zeolitin ilk tek kristal yapısını doğru bir şekilde tanımlamıştır (Kulprathipanja, 2010). 1930'ların ortasından 1940'lara Richard Barrer, zeolit sentezi ve adsorpsiyonunda çığır açan bir çalışma geliştirdi.

Güçlü bir tuz çözeltisinin etkisi altında bilinen mineral fazların yüksek sıcaklıklardaki dönüşümünü araştırmaya başlandı (Barrer, 1948). Barrer tarafından ilk moleküler büyüklüğe dayanarak sınıflama yapılmıştır. Milton, 1949'da düşük oranda daha reaktif alkali metal alüminosilikat jellerinin kullanılmasına öncülük etti (Flanigen vd.,2010; Kulprathipanja, 2010; Özdemir ve Piskin, 2013).

Zeolit gelişiminin altın çağı, yani 1954 ile 1980'lerin başlarında, yüksek, orta ve düşük Si / Al oranlarına sahip olan zeolitlerin yoğun bir şekilde keşfeldildiği görüldü (Xu vd., 2007).

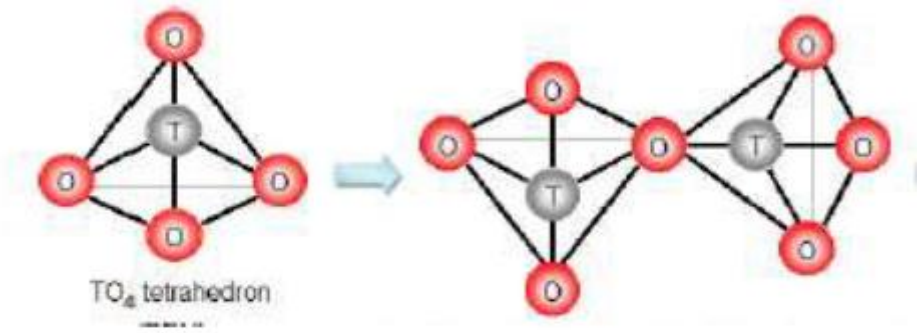
6.2. Zeolitlerin Kimyasal Bilesimleri ve Kristal Yapıları

Zeolitler, moleküler boyutlarda bir kanal, pencere veya kafes sistemidir. Temel olarak, zeolit çerçeveleri, kristaller ve kafesler denilen silikon ve alüminyum atomlardan ve kristal kafesdeki oksijenden oluşur. Çerçevede alüminyum atomlarının varlığı, sodyum, kalsiyum veya potasyum gibi çerçeve dışı katyonların eklenmesiyle telafi edilen negatif yüklü bir çerçeve yaratır. Dört oksijen atomu, bir tetrahedron oluşturan T atomlarını çevreler. Zeolit çatısı genellikle, iyon değişimi ve tersinir dehidrasyon gibi bazı özelliklere izin veren, çeşitli yönlerde boşluklar ve kanallar içeren üç boyutlu bir kristal yapı içerir (Garcia Sanchez, 2011). Bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsüdür.

Zeolitlerin genel formülü = $X[(M^{+}_{1},M^{2+}_{1/2}).(AlO_2)] \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$
M+ :Na^+ veya K^+ gibi tek değerli bir katyonu ifade ederken,
M^{2+} :Ca^{2+}, Mg^{2+} ve Ba^{2+} gibi iki değerli bir katyonu simgelemektedir.

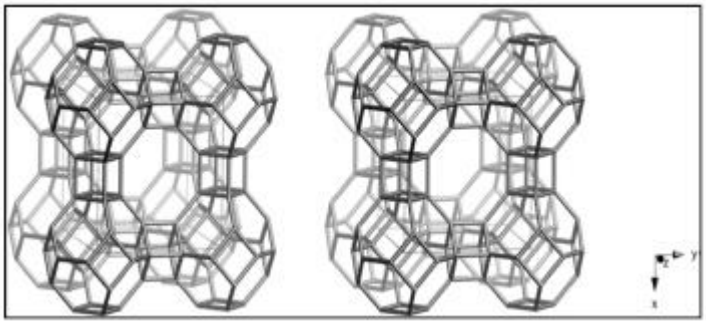
Bu dörtyüzlüler birleşerek zeolit kristalini oluşturmaktadır. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden daha küçük olan silisyum veya alüminyum iyonu ve köşelerde oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4 değerlikli, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerliklidir. Bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar.

Bir zeolit içerisindeki çerçeve için temel veya birincil yapı birimi (PBU), merkezi T-atomunun tipik olarak Si veya Al olduğu ve periferik atomların O olduğu bir TO_4 tetrahedrondur (Rivas, 2011) (Şekil 6.1). İkincil yapı birimi (SBU) adı verilen tekrarlayan birimlerin yapı taşlardan oluşan periyodik bir dizi yapı oluşturan bir kafes oluşturur.

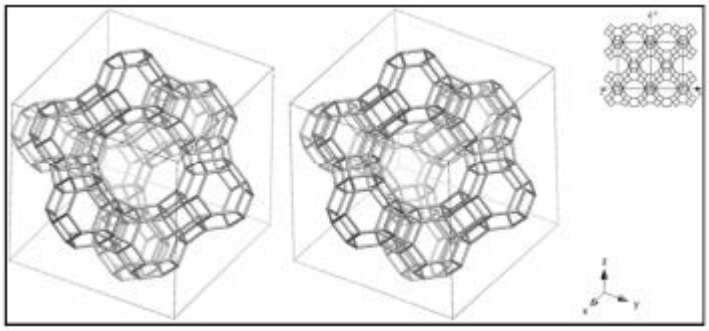


Şekil 6.1. Zeolitlerin temel yapı taşları

Dörtyüzlülerin oluşturduğu çokyüzlüler bazı zeolitlerin yapılarını daha iyi tanımlar. Bu çok yüzlülerin en önemlilerinden biri olan kesik kübik sekiz yüzlülerden oluşan sentetik A ve X zeolitlerinin kristal yapısı aşağıda gösterilmektedir (Saygılı, 2012).



Şekil 6.2. LTA Zeolit A kristal yapısı



Şekil 6.3. FAU Zeolite X kristal yapısı

Şekil 6.2'de LTA Zeolit A kristal yapısı, Şekil 6.3.'de FAU Zeolit X kristal yapısı verilmiştir (Baerlocher vd., 2007). Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlı olarak değişir. Birçok zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının oluşturduğu halkalarla içiçe girmiş gözeneklerden meydana gelmektedir. Bu halkaların biraraya getirdiği geçit pencere olarak isimlendirilir. Pencere büyüklüğü halkalardaki atom miktarı ile orantılı bir şekilde değişir. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10, 12 elemanlı halkalardan meydana gelmektedir. Zeolitlerin 4 ya da 6 halkalı pencereli boyutları küçük olduğu için adsorblama bakımından pek önem taşımazlar. Bazı zeolitlerde ise gözenek yerine kanallar vardır. Örnek olarak, mordenit zeoliti gösterilebilir (Saygılı, 2012).

6.3. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler; adsorpsiyon, iyon değişimi yapabilmede gösterdiği yüksek seçicilik, tortul zeolitlerde açık renkli olma, silis içeriği, asit ortam dayanımları, moleküler elek, hafiflik, maliyetlerin düşük olması, kristallerin gözenek yapısı gibi birçok sebepten endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Zeolitlerin kullanım alanları Şekil 6.4'te verilmiştir (DPT, 2001).



Şekil 6.4. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Genel olarak adsorban, katalizör ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır.

6.3.1. Adsorplama özellikleri

Katı yüzeye iyon, atom veya moleküllerin tutunmasıyla meydana gelen olaya adsorpsiyon denir. Zeolitin yapısında bulunan su ısıtılarak uzaklaştırılır böylece kanal ve gözenekler boşalırken gaz karışımı içindeki gözeneklerden geçebilecek boyuttaki molekülleri adsorplanır daha büyük boyuttakiler zeolit dışında kalır. Zeolitler böylece saflaştırma, ayırma, kurutma işlemlerinde etkin olarak kullanılabilirler.

Isıtma dehidrasyon, moleküler elek özelliğini önemli ölçüde etkiler (Breck, 1974). Çoğunlukla ısı ile üretilen kafeslerdeki bozulmalar kanalların boşluk hacmini arttırırken, dehidrasyon bir katyon değişimine sebep olur ve ardından yapının içindeki yük dağılımını değiştirir.

Bir adsorbatın seçiciliği, esas olarak hem adsorbatın polaritesine hem de adsorbana bağlıdır. Bu faktör zeolitin hangi molekülleri adsorbe edebileceğini kontrol eder. Zeolitlerde, Si/Al oranı polariteyi düzenleyen parametredir. Si/Al oranı büyükse zeolit kuvvetlice hidrofobik Si/Al oranı küçükse zeolit kuvetlice hidrofiliktir (Chon ve Woo, 1996).

Kömür ve petrol tesislerindeki bacalardan çıkan SO_2, NO_2, NO gibi farklı kirletici gazlar zeolitlerin adsorplama özelliğinden yararlanarak biribiri ile ayırt edilebilir. Bu alanda Klinoptilolit ve mordenit, ile son derece umut vadedici çalışmalar yapılmıştır .

Hayatımızı devam ettirebilmemiz için gereken oksijen miktarının düşmesiyle, çağımızın problemlerinden olan su ve hava kirliliği ortaya çıkmıştır. Göllerde azalan oksijen miktarı, oralarda yaşamını sürdüren bitkilerin ve balıkların tahrip edilmesine sebep olurken; kapalı bir ortamdaki oksijen miktarının düşüklüğü, insan sağlığını oldukça kötü etkilemektedir. Bu şartlar altında, zeolitlerin azotu seçimli bir şekilde adsorplama kapasitesinden faydalanarak, ortama oksijen bakımından zenginleştirilmiş hava sağlanabilir. Oksijen üretiminde daha fazla sentetik zeolitler tercih edilirken, doğal zeolitlerden bilhassa şabazit, bazı klinoptilolitler ve mordenit kullanılır.

6.3.2. Katalizör Özellikleri

1960'lı yıllardan beri zeolitler Amerika, Rusya ve Kanada gibi dünyanın birçok ülkesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin zeolit katalizörleri, izomerizasyonda, katalitik kraking, petrol rafinelerinde ayırma, sentez gazı üretiminde kullanılmaktadır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılmalarının nedenleri aktiflik, kararlılık iyon değişimiyle özelliklerinin farklılaşması, seçiciliği ve buna benzer niteliklerini uzun süre muhafaza edebilmeleri, tekrarlanabilir olmaları, basınç ve sıcaklık gibi dış faktörlere karşı sağlam olmasıdır (Kwakye-Awuah, 2008).

Zeolitlerin diğer heterojen katalizörlere göre yüksek aktiviteye sahip olmasının nedenleri, moleküler elek gözenekli yapısı, yüksek asidik özellikleri, iç alan genişliği ve yüksek ısı kararlılıklarıdır.

Zeolitler yüksek ısıl kararlılıkları ve asidik özellikleri ile asit-katalizör olarak önemli çalışma alanlarını kapsar. Asidik özellikler yapılarında taşıdıkları Bronsted ve Lewis asit merkezlerinden meydana gelmektedir. Zeolitlerin aktivitesi, asit merkezlerinin cinsi ve kuvvetinin bir ölçütüdür. Ayrıca oksidasyon katalizörleri olarak kullanılırlar. Zeolitin gözenekleri içerisinde, ürünün daha iyi kontrol edilmesini sağlamak için reaksiyolar meydana gelebilir (Kwakye-Awuah, 2008).

6.3.3. İyon Değiştirici Özellikleri

İyon değiştirme sıvı ile katı bir maddenin iyon alış- verişi ile tabir edilebilir. Zeolitin gözenekleri içinde yer alan hidratlı katyonlar, zayıf bir şekilde bağlanır ve sulu bir ortamda bulunduğunda diğer katyonlarla kolayca değiştirilebilir (Garcia Sanchez, 2011). Bu aşırı negatif yükleri dengelemek için, zeolit yapılarına Na^{+}, K^{+} ve Ca^{2+} gibi katyonlar eklenir.

Deterjanlarda fosfat kullanımı çevre kirliliğine sebep olduğu için bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu sebeple sentetik zeolitler, deterjanlarda ve temizleyicilerde katkı maddesi olarak fosfatların yerine ve su yumuşatma uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu uygulamada en sık kullanılan yapay zeolitler A ve X'tir.

Klinoptilolit zeolitlerinin amonyum iyonlarına göstermiş olduğu yüksek seçicilik özelliği sayesinde atık suların arıtım işlemlerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle zeolitler suların yumuşak bir hale getirilmesinde, ve nükleer atıkların temizlenmesinde geniş ölçüde kullanılırlar (Anonim, 2019).

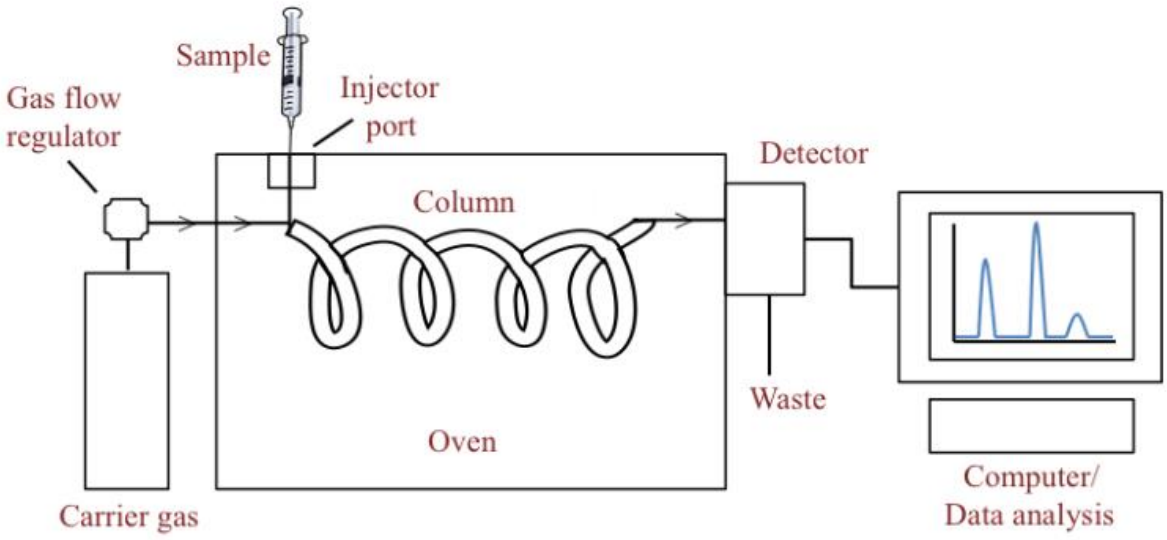
7. TERS GAZ KROMATOGRAFİSİ

Ters gaz kromatografisi (TGK) ile gaz kromatografisinin sistemsel çalışma biçimi aynıdır. Ama amaçları farklıdır. Gaz kromatografisinde sabit faz, özellikleri bilinen maddelerdir ve cihaza ne olduğu bilinmeyen maddeler verilir. TGK ise kolonun içine doldurulan sabit faz özelliği bilinmeyen araştırılacak maddedir.

Analitik kromatografinin tersine TGK incelenen, durağan faz olan katıdır. Bu yöntemde fazların rolleri değişmiştir ve ters gaz kromatografisi ismi de buradan gelmektedir (Thielmann, 2004; Santos and Guthrie, 2005).

7.1. TGK Cihazının Çalışma Şekli ve Cihaz Özellikleri

TGK cihazı fırın, kolon, dedektör, enjektör ve kayıtların tutulduğu cihaza bağlı bilgisayardan oluşmaktadır. TGK'da sabit faz, viskoz sıvı, kristal toz, lifli bileşik ya da amorf bileşik olabilmektedir.



Şekil 7.1. Bir Gaz Kromatografisi Sistemi

TGK tekniğinde sabit fazın özelliklerini belirlemek amacıyla, uçucu bileşiğin buharı veya iyi karakterize edilmiş bir gaz inert taşıyıcı gaz yardımıyla sabit faz üzerinden geçirilir. Uçucu bileşik, çözücü molekül olarak isimlendirilir. Asidite, Polarite, moleküler alan ve elektron donör/akseptör sayıları gibi farklı karakterdeki farklı çözücüler kullanılmaktadır.

Özellikleri bilinen bu çözücü molekülleri ile sabit faz arasındaki etkileşimlerle belirlenen alıkonma sürelerinden, sabit fazın analizine ulaşılır. Çözücü kolon içerisinde sabit akış hızında, yüksek saflıkta inert gazlar kullanılarak taşınır. En sık kullanılan gazlar; azot, helyum, ve argon gazıdır. TGK analizlerinde, sabit faz yüzeyinde çözücü moleküllerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon dengelerinin kurulduğu farzedilir. (Mohammadi-Jam ve Waters, 2014; Voelkel, 2012).

Gaz kromatografisinde özellikleri bilinen bir malzeme ile kaplanmış uzun bir kolon içerisine belirli bir hacimdeki sıvı veya gaz haldeki karışım gönderilir. Bu karışımdaki maddeler sabit fazla etkileşimlerinden kaynaklı kolondan geçerken ayrılmalara neden olur. Fakat TGK'da her enjeksiyonda yanlızca bir çözücünün alıkonma hareketi, numunenin yerleştirildiği; GK'ya göre kısa kolon içerisinde incelenir (Mohammadi-Jam ve Waters, 2014).

Dedektör seçiminde önemli iki faktör seçicilik ve duyarlılıktır. Alev iyonlaşma dedektörü (FID), organik maddelerin konsantrasyonunu; iyonlarının oluşması ve parçalanması yoluyla ölçer. Hidrokarbonların çoğu için yüksek hassasiyete sahip olduğu halde, su FID ile detekte edilemez. Isıl iletkenlik (TCD) dedektörleri ise karışımdaki farklı termal iletkenlik değerlerine sahip bileşenlerin termal iletkenlik farkları esasına dayanarak çalışır. Çok çeşitli malzemelerin analizinde kullanılabilir. TGK, birden fazla sayıda detektörden oluşacak şekilde tasarlanır. Literatürde FID ve TCD birlikte kullanılarak yapılan çalışmalara rastlanmaktadır (Newell vd. 2001). Yine çok bileşenli çözeltilerin analizinde bu iki dedektör beraber kullanılmıştır (Mohammadi-Jam ve Waters, 2014; Wang vd., 2013).

TGK analizleri sonsuz seyreltik ve sınırlı konsantrasyonda olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. Sonsuz seyreltiklik sıfır yüzey kaplama olarak da adlandırılabilir, katı formdaki partiküllerin ısı sorpsiyonları ve yüzey enerjilerinin incelenmesi için oldukça uygundur (Thielmann vd., 2000). Sonsuz seyreltide sisteme eser miktarda çözücü

gönderilerek analiz yapılır. Çok az miktarda çözücü gönderilmesinden kaynaklı yalnızca yüksek enerjili yüzeydekilerle etkileşim meydana gelmektedir ve daha alçak enerjili alanlardaki etkileşimlerin ihmal edilebildiği kabul edilmiştir. TGK dedektörlerinin yüksek seçiciliği (tahmini 10^{-9} mol), analizin sonsuz seyrelmede yapılmasına olanak tanır (Sen, 2005).

TGK, ile termodinamik parametrelerin tespit edilmesinde daha çok sonsuz seyreltik koşullar altında deneylerin yapılması tercih edilir (Thielman., 2004; Mukhopadhyay ve Schreiber., 1995; Voelkel., 1991). Alkanların, sabit faz ile etkileşimleri sonucu simetrik piklerin kromatografik diyagramı elde edilir (Papirer vd., 1988). Bu metodaki değere, net alıkonma süresi denir. Bu metod, yüzeylerin asit veya baz özellikleri, yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni, aktivite katsayıları, yüzey polarlığı, Flory-Huggins termodinamik etkileşim değişkenleri, yüzey heterojenliği, adsorpsiyon serbest enerjileri ve adsorpsiyon entropileri, yüzey aktivitesi gibi fizikokimyasal özelliklerin bulunmasını sağlar (Thielman vd., 2000).

Ters gaz kromatografisi en yaygın kullanılan yöntemlerdendir. TGK'nın diğer yöntemlere göre avantajları aşağıda verilmiştir.

- Diğer gravimetrik ve volumetrik metodlarla kıyaslandığında, geniş sıcaklık aralığında çalışabilme imkanı sunduğundan dolayı TGK üstün gelmektedir (Sen, 2005).
- Katı yüzeylerin enerjilerini belirlemede kullanılan diğer teknikler ile karşılaştırıldığında, hem yüksek hemde düşük çözücü buhar basınçlarında TGK hızlı, etkin ve yüksek doğrulukta sonuç vermektedir (Mohammadi-Jam ve Waters, 2014; Charmas ve Leboda., 2000).
- Hem fiziksel adsorpsiyon hem de kimyasal adsorpsiyon çalışılabilir.
- Temas açısı ölçümlerinde sorun yaratan yüzey heterojenliği ve nano-pürüzlülük, TGK için sorun teşkil etmez;
- Katı ile enjekte edilen madde arasında meydana gelen güçlü etkileşimler ölçülebilir, (kuvvetli etkileşimler temas açısı ölçümleriyle karakterize edilemez);
- TGK'nın, çok yönlü ve güvenilir bir metot olmasının yanında, örnek hazırlama diğer metotlara nispeten daha kolaydır. Numunenin incelenmeden önce vakum altında degaz yapılmasına ihtiyaç yoktur;

- Diğer metotlara göre daha az sürede yapılabilir;
- TGK'da pahalı donanıma ihtiyaç yoktur. Ticari olarak elde edilebilen gaz kromatografi cihazları kullanarak ölçümler yapmak mümkündür (Santos ve Guthrie, 2005; Charmas ve Leboda, 2000).

7.2. Ters Gaz Kromatografisi İle Katıların Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

Katıların yüzeyleri aktifliğine, yüzey alanlarına, asit-bazlılığına ve gözeneklilikliklerine göre tayin edilir. Bunların birçoğu TGK ile belirlenebilir (Voelkel vd., 2009).

TGK'da katıların asit baz özelliklerinin bulunması ve aynı zamanda yüzey enerjilerinin belirlenmesi içinde çoğu zaman sonsuz seyrelme bölgesinde çalışma yapılmaktadır. Bu sebeple prob-prob etkileşimleri yok sayılabilir, bunun sebebi çözücünün katının yüzeyini çok az miktarda kaplamasından kaynaklıdır. Yalnızca katı-çözücü etkileşimi baz alınır.

TGK yöntemiyle, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ile net tutunma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. Net tutunma hacmi, enjekte edilmiş çözücü buharının sonsuz seyrelmede çalışıldığında kolonda kaldığı süre boyunca çıkması için geçen taşıyıcı gaz miktarıdır (Sun and Berg, 2003). $V_{N=}$ Net tutunma hacmi denklem 7.1'den hesaplanabilir.

$$V_N = F_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{\left(\frac{P_g}{P_ç}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_g}{P_ç}\right)^3 - 1} \right] . (t_A - t_0) \qquad (7.1)$$

Denklemdeki t_o kolonda bulunan katıyla etkileşim içermeyen maddenin tutunma zamanıdır, t_A ise çözücünün kolonda tutunma zamanına karşılık gelir. P_g giriş basıncı, $P_ç$ kolondan çıkış basıncını gösterir. F_o oda sıcaklığında ölçülen taşıyıcı gazın kolon çıkışındaki akış hızı olarak tanımlanır. T_o termometreden okunan sıcaklık, T sürükleyici gazın akış hızının sıcaklığıdır (Aşkın and Bilgiç, 2005).

Katıların yüzey serbest enerjilerinin bilinmesi farklı endüstri ve proseslerde önem arz eder. Örnegin kaplamaların ve kompozitlerin bileşenlerinin uyum sağlamalarında ve yapışma işlemlerinde katıların yüzey serbest enerjilerinin katkısı büyüktür. Adsorban ve

katalizörlerin yüzey etkileşimleri, bunların adsorpsiyon ve katalitik mekanizmalarını etkilemektedir (Ylä-Mäihäniemi et al., 2008).

Katıların yüzey serbest enerjisi (γ_s) simgesiyle ifade edilir ve iki bileşenin toplamıyla bulunur. Birinci bileşen (γ_s^d) dağılım bileşeni ve ikinci bileşen (γ_s^{sp}) spesifik bileşenidir. γ_s^{sp} polar güçlerin tamamını barındırırken γ_s^d, zayıf bağlardan olan Van der Waals kuvvetlerine bağlanmaktadır (Santos and Guthrie, 2005).

$$\gamma s = \gamma_s^d + \gamma s_s^{sp} \tag{7.2}$$

TGK 'den faydalanarak yüzey dağılım serbest enerjisinin hesaplamalarında değişik yöntemler mevcuttur. Bunlardan en çok Dorris-Gray ve Schultz metodu geniş çapta kullanılan iki tanesidir (Shietal., 2011). Bu metodlarda γ_S^d hesaplanırken bir homolog alkan serisi buharı, çok az konsantrasyonlarda enjekte edilir ve izotermal koşullarda teker teker kolona gönderilir. Alkanların her birinden, belirlenen tutunma süresi bilgisinden çalışmış kolon sıcaklığından yanlızca bir sayısal γ_s^d değeri bulunur (Ylä-Mäihäniemi et al., 2008).

Schultz metoduna bakılınca, bir sıvı n-alkan serisi, çözücü olarak kullanılır. Karbon sayısı n biçiminde olan çözücünün, adsorpsiyon dağılım serbest enerjisi (ΔG^{ads}), onun net tutunma hacmi ile alakalıdır.

$$\Delta G^{ads} = -RTln(V_N) + C \tag{7.3}$$

Bu denklemdeki, R, gaz sabiti, T, kolon sıcaklığını (K) , $V_{N,n}$, karbon sayısı n olan bir n-alkan probunun net tutunma hacmi ve C ise referans değere bağlı bir sabittir. Fowkes yaklaşımında, iki apolar cins aralarındaki W_a , adhezyon işi ifade edilmiştir.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \tag{7.4}$$

Denklem 7.4 'te, γ_s^d sabit katı fazın yüzey dağılım serbest enerjisi ve γ_L^d ise sıvı alkanın (çözücü) yüzey dağılım serbest enerjisidir. ΔG^{ads} ve W_a arasındaki bağlantı 7.5 'te ifade edilmiştir.

$$-\Delta G^{ads} = N.a.W \quad (7.5)$$

Denklem 7.5'deki N Avogadro sayısını, a adsorplanmış olan alkan türünün tutunmuş halde moleküler yüzey alanıdır. Adsorpsiyon molar serbest enerjisi bir mol molekül ile beraber engellenen yüzey alanı için toplam adhezyon işine eşittir. Eşitlik 7.3 ve 7.4'in eşitlik 7.5 ile birleştirilmesiyle,

$$RT\ln(V_{N,v}) = 2N\,a\,\sqrt{\gamma_S^d}\,\sqrt{\gamma_L^d} + C' \quad (7.6)$$

eşitliği çıkarılır. Alkan için $a\sqrt{\gamma_L^d}$ değerlerine karşı RT.ln ($V_{N,v}$) değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle doğru elde edilir. Bu sayede doğrunun eğiminden katı durağan fazın dağılım serbest enerjisi saptanabilir. Gerekli olan $a\sqrt{\gamma_L^d}$ verileri literatürden bulunabilmektedir.

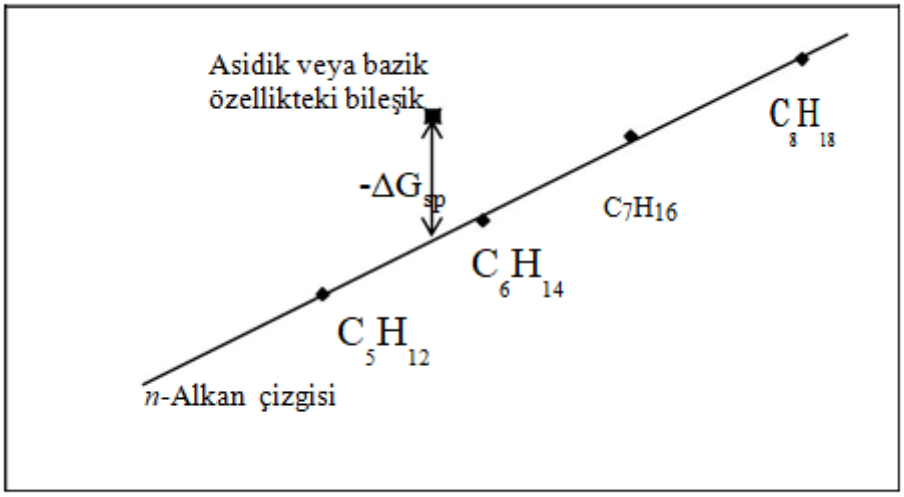
Denklem 7.7 de (ΔG^d) dağılım bileşenini, (ΔG^{sp}) asit-baz bileşeninden bir çözücünün adsorpsiyon serbest enerjisinin toplamından oluşur.

$$\Delta G^o = \Delta G^d + \Delta G^{sp} \quad (7.7)$$

$$\Delta G^{sp} = -RTln\left(\frac{V_N}{V_{Nref}}\right) \quad (7.8)$$

Alkan çözücülerde polar bir etkileşme olmadığından, $\Delta G^{sp}=0$'dır. Bu sebeplede $\Delta G^o = \Delta G^d$ dir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeni (ΔG^{sp}) çözücünün elektron alma ve verme kapasitesiyle alakalıdır (Lindsay vd., 2007). Alkanların ΔG^{sp} sonuçlarının bulunabilmesi için her çözücünün $a\sqrt{\gamma_L^d}$ verilerine karşı tutunma süreleri kullanarak hesaplanan RTln (V_N) sonuçları grafiğe aktarılır. Elde edilen grafiklerin doğrusal çıkmasının sebebi alkanların sadece dağılım etkileşimine sahip olmasından kaynaklıdır. Eşitlik 7.8'de V_N, bazilk veya asidik karakterdeki organik bileşiklerin net tutunma hacmini, $V_{N\ ref}$ ise alkanların doğrusundaki varsayımsal net tutunma hacmini temsil etmektedir. Şekil 7.2'de görüldüğü gibi n-alkan doğrusunun asidik yada bazik karakterdeki organik

bileşiğin olduğu noktadan dikey bir uzaklık, bileşiğin $-\Delta G^{sp}$ sonucunu gösterir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik değeri $-\Delta G^{sp}$ sıcaklıkla ilişkilendirilip adsorpsiyon entalpisinin spesifik bileşeni (ΔH^{sp}), bulunabilir (Eşitlik 7.9).



Şekil 7.2. RTInVN'e karşı' $a\sqrt{\gamma_L^d}$ grafiğinde γ_s^d ve ΔG^{sp}'nin belirlenmesi

$$\Delta G^{sp} = \Delta H^{sp} - T.\Delta S^{sp} \quad (7.9)$$

Yukarıda verilen eşitliğe bakılırsa; $\Delta G^{sp}/T$ verilerine göre, 1/T bilgileri grafiğe aktarılmasıyla, bulduğumuz doğrunun eğimi bize ΔH^{sp}, değerini kesim noktasıda adsorpsiyon entropisinin spesifik bileşenini ΔS^{sp} vermektedir. ΔG^{sp} minimum üç sıcaklık için ΔH^{sp} ise minimum dört test bileşiğiyle bulunmalıdır (Voelkel et al., 2009).

Adsorplanan ve adsorban ikilisinin spesifik etkileşim entalpileri, asit ile baz karakterleriyle alakalıdır.

$$-\Delta H^{sp} = K_A.DN + K_D.AN^* \quad (7.10)$$

K_A ile K_D değerleri yüzeyin elektron alma/elektron verme kapasitesini tanımlamaktadır. DN ve AN* çözücü için Gutman'nın elektron verici ve elektron alıcı sayısını tanımlar. Eşitlik 7.10'un düzenlenmesiyle eşitlik 7.11 elde edilir.

$$\frac{\Delta H^{sp}}{AN} = K_A \left(\frac{DN}{AN}\right) + K_D \qquad (7.11)$$

K_A ve K_D verileri bulunurken bir baz bir asit birde amfoterik karakterde bileşikler kullanılarak bulunabilmektedir. Eşitlik 7.11'e göre ($-\Delta H^{sp}/AN^*$) değerlerine karşı (DN/AN^*) verilerinin grafiğe aktarılmasıyla elde edilen doğrunun eğimi bize K_A'yı, kesim noktasıda K_D'yi vermektedir.

Özetle katı yüzeyin genel fakat ergonomik bir tarifi, K_D/K_A olarak tanımlanan bir S_C değişkeninin belirlenmesiyle bulunabilir. Bu değişkenlere göre; $S_C \leq 0.9$ olduğunda yüzeyin asidik olduğu; $S_C \geq 1.1$ olduğunda yüzeyin bazik olduğu, şayet 0.9 ve 1.1 aralığındaysa yüzeyin amfoterik karakterde olduğu görülmektedir (Cava et al., 2007).

8. MATERYAL VE YÖNTEM

8.1. Kullanılan Maddeler

Kaolin örneği (ESAN Eczacıbaşı Endüstriyel Hammadde A.Ş), uçucu kül numunesi (ARES Çimento Endüstri A.Ş.), Cüruf örneği (Adana Çimento Sanayi A.Ş.) alınmıştır. Tüm deneylerde analitik dereceli sodyum hidroksit (toz)> % 97 NaOH (Acros), analitik hidroklorik asit %37 HCI (Merck) ve damıtılmış su kullanılmıştır. Ters gaz kromatografisi analizlerinde kullanılan maddeler Çizelge 8.1'de listelenmiştir.

Çizelge 8.1.TGK'de kullanılan bileşikler ve değerleri

	Molekül Ağırlığı (g/mol)	**Saflık (%)**	**a $(Å)^2$**	γ_L^d **(mJ/m^2)**	**DN (kJ/mol)**	**AN* (kJ/mol)**
n-Pentan	72,15	99,0	45,0	16,1	-	-
n-Hekzan	86,18	95,0	51,5	18,4	-	-
n-Heptan	100,21	99,0	57,0	20,3	-	-
n-Oktan	114,23	99,0	62,8	21,3	-	-
n-Nonan	128,26	99,0	68,9	22,7	-	-
n-Dekan	142,29	99,0	75,0	23,4	-	-
Aseton	58,08	99,5	42,5	16,5	71,40	10,46
Dietileter	74,12	99,5	47,0	15,0	80,64	5,88
Triklorometan	119,38	100,0	44,0	26,5	0,00	22,68
Etilasetat	88,11	99,0	48,0	19,6	71,82	6,28
Tetrahidrofuran	72,11	99,5	45,0	22,5	84,42	2,09

8.2. Aygıtlar ve Çalışma Koşulları

8.2.1. Gaz kromatografi aygıtı

Kromatografik pik sonuçları Agilent 7890A model gaz kromatografisi cihazıyla sağlanmıştır (Şekil 8.1). Taşıyıcı gaz olarak, 40 mL/dk akış hızında yüksek saflıkta azot kullanılmıştır. Analizler 5,35 mm iç çaplı 2 metre uzunluğunda paslanmaz çelik kolonla yapılmıştır. Analiz sonuçları cihazla bağıntısı olan bir bilgisayara aktarılmıştır.

Deneyde kullanılan gaz kromatografi aygıtı Şekil 8.1'de gösterilmiştir.



Şekil 8.1. Agilent 7890A gaz kromatografisi aygıtı

8.2.2. X-Işınımı floresanı spektroskopisi (XRF) analizi

İşlem görmemiş hammaddeler ve sentezlenen örneklerin XRF analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (ESOGÜ) Araştırma ve Uygulama Merkezi (ARUM) laboratuvarında Pananalitical Zetium Minerals Edition, XRF analiz aygıtı ile yapılmıştır. (X-Ray Fluorescene_PAN alyctical, Type: Minipal 4.)

8.2.3. X-Işınımı kırınımı analizi (XRD)

İşlem görmemiş hammaddeler ve sentezlenen örnekler ESOGÜ ARUM laboratuvarında yapılarak Panalitical Empyrean, XRD aygıtı ile analiz edilmiştir. Numunelerin dalga boyu CuKα =λ = 1.541 Å ve çekim aralığı 2θ=5-80° incelenmiştir.

8.2.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR)

İşlem görmemiş hammaddeler ve sentezlenen örnekler Eskişehir Osmangazi Üniversitesinde ARUM laboratuvarında Perkin Elmer Spectrum Two FTIR spektrometre Analizi cihazıyla 4000-400 cm^{-1} dalga boyunda KBr tekniği ile analiz edilmiştir.

8.2.5. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

İşlem görmemiş hammaddeler ve sentezlenen numunelerin katı fazların morfolojik yapısı Osmangazi Üniversitesi ARUM laboratuvarında (Hitachi Regulus 8230) SEM cihazı ile incelenmiş EDS modu kullanılarak elde edilen görüntüler 3µm, 5µm, 10µm ve 15 µm ‘de çekilmiştir.

8.2.6. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Sentezlenen zeolitler Osmangazi Üniversitesi ARUM laboratuvarında Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) ile 25-900ºC arasında hava akışı ile kuru hava atmosferi ile analizler gerçekleştirilmiştir.

8.3. Deneysel Metotlar

8.3.1. Zeolit A ve X sentezi

Birinci kısımda; zeolit sentezinde kullanılacak doğal kil (kaolin), cüruf ve uçucu kül örnekleri ön işlemlere tabi tutularak zeolit oluşum aktivitesi arttırıldı. Kaolin öğütülerek malzemenin boyutu 35–50 µm getirildi. Daha sonra 800°C’de, 2 saat kalsine edilerek metakaolin elde edildi. Cüruf ve uçucu kül örnekleri büyük parçaları elimine etmek için 250 µm’lik elek ile elenerek, içerdiği yanmamış karbon ve diğer uçucu bileşikleri uzaklaştırmak için 800 °C’de 2 saat kalsine edildi. Zeolit oluşum aktivitesini arttırmak için % 10'luk HCl çözeltisi ile (T: 25 °C, k/s: 1/25, t: 1 saat, hız: 150 rpm) liç edildi. Tüm örnekler için hidrotermal işlemden önce alkali füzyon yöntemi uygulanarak, örnek partiküllerinin çoğunluğu sodyum silikat ve alüminata dönüştürüldü. Füzyon yöntemi hidrotermal sentezlemenin bir ön işlemi olup; farklı oranlarda uçucu kül ve NaOH’in birlikte öğütülüp

500-600°C sıcaklıkta reaksiyon yapması esasına dayanır. Füzyon işlemi için örneklere 105°C'de nem uzaklaştırma işlemi yapıldı. Daha sonra desikatörde soğutulan örnekler farklı oranlarda NaOH ile karıştırılıp nikel krozelerde 550°C'de 1 saat füzyon işlemine tabi tutuldu. Elde edilen katı numune, su ile karıştırılarak (10 gr katı/100 ml su) oda sıcaklığında 24 saat yaşlandırmaya tabi tutuldu. Yaşlandırma işlemi ultrasonik destekli yaşlandırma uygulanarak alkali füzyon yöntemi geliştirildi. Örnek bir gece yapılan yaşlandırma muamelesi sonrasında ultrasonik su banyosunda (240 W; 35 kHz) 1 saat işleme tabi tutuldu. Oluşan jel Zeolit X eldesi için 24 saat, zeolit A eldesi için 5 saat kristallendirildi. Sonrasında pH 10'un altına inene dek distile suyla yıkandı ve 105 °C'de 1 gece kurutuldu. (Shigemoto ve Hayashi, 1993; Yao ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2011; Belviso ve ark., 2011).

8.3.2. Kolon hazırlanması

Analiz edilecek bütün örnekler 150< Dp <300 μm tanecik boyutunda elenerek kolona girebilecek boyuta getirilmiştir. İlk olarak kolon su ile ardından asetonla yıkama işleminden sonra, fırında tamamen kuruyuncaya kadar bekletilmiştir. Dolgu malzemesi kolona vakum aracılığı ile doldurulup, enjeksiyon ve dedektör uçlarına cam yünü konularak örneklerin detektöre kaçması engellenmiştir. Enjeksiyon kısmı bağlanarak dedektör kısmı bağlantı yapılmadan deneydeki en yüksek çalışma sıcaklığında yaklaşlık olarak 240 dk boyunca azot gazı kolondan geçirilerek dolgu malzemesi şartlandırılmıştır.

8.3.3. Ters gaz kromatografisi analizleri (TGK)

Ön denemeler yapılarak çalışılacak kolon sıcaklıkları saptanmıştır. Bununla beraber sonsuz seyrelme bölgesine varıp varamayacağını anlamak amacıyla (0,02 μL, 0,1 μL, 0,2 μL) gibi miktarlarda enjekte edilerek kromatografik pikte bir değişimin gözlenmediği kararına varılmıştır. Bütün deneyler 0,1 μL hacminde, Hamilton gaz geçirmez şırıngayla enjekte edilmiştir. Metan gazı kullanılarak ölü zaman değeri saptanmıştır. Tüm maddeler için net alıkonma hacmi 3 defa yinelenerek deneylerin ortalaması veya en makul olanı kullanılarak hesaplama yapılmıştır. Tüm deneylerde alev iyonlaşma dedektörü kullanılmıştır. Ele alınan bu maddeler için TGK çalışma koşulları çizelge 8.2'te verilmiştir.

Çizelge 8.2.Kaolin , Uçucu kül, Cüruf Zeolit A ve X'lerin TGK çalışma koşulları

Koşullar	Zeolit A ve Zeolit X	Kaolin Uçucu kül Cüruf	Cüruf
Dolgu Maddesi Miktarı (g)	2	2	2
Dedektör Sıcaklığı (ºC)	350	350	350
Enjektör Sıcaklığı (ºC)	300	300	300
Kolon Sıcaklığı (ºC)	270-280 290-300	60-70 80-90	40-45 50-55

8.3.4. Hammett indikatörü ters titrasyon methodu ile asitlik ve bazlık belirleme

Kaolin, uçucu kül, cüruf, sentezlenen ZA ve ZX'lerin yüzeyinin asit baz gücünü belirlemede, her bir indikatörün benzendeki % 0,1 lik çözeltileri 250 mL' lik balon jojelerin içine hazırlanmıştır. İndikatör olarak nötral kırmızı, metil kırmızısı , dimetil sarısı, kristal viyolet ve timol mavisi kullanılmıştır.

100-200 mesh ebatındaki katı numuneler yaklaşık 200ºC'de 60 dk boyunca fırında kurumaya bırakıldı. Fırından çıkan numuneler desikatör içinde soğutmaya tabi tutuldu. 0,02 – 0,04 g arasında farklı ağırlıklarda numuneler hassas terazide tartılarak deney tüplerine koyuldu. Ardındann 1.5 ml petrol eteri tüplerin içine ilave edildi.

Yüzey asitliğinin belirlenmesi için; tartılan bütün örneklerin tamamı için 100 ml titrasyon çözeltisinden (0,5 M n-bütilamin) gerekli ölçümleri bulundu. Sırayla 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 mmol/g 'lık çözeltiler hazırlamak amacıyla bulunan ölçüm miktarları 0,5 M n-bütilamin çözeltisinden 0,02 aralıklarla bölümlendirilmiş mikro pipetle alınarak deney tüplerinin içerisine ekleme yapıldı. Daha sonra hazırlanan deney tüpleri 60 dk boyunca ultrasonik banyoda muamele edildi. Ultasonik banyodan alınan her süspansiyon kullandığımız indikatör sayısına göre katı ve sıvı miktarı eşit olacak şekilde beş santrifüj tüpüne pay edildi. Hazırlanmış olan %0,1'lik indikatör çözeltileri numunelerin üzerine

damlalık kullanılarak damlatıldı. Gerekli olan derişimler için eklenmesi gereken 0,5 M bütilamin ve gözlenen renkler 10.9'uncu bölümde tablo halinde gösterilmiştir.

Tüm deney tüpleri için gerekli bütilamin (BA) miktarı hesaplamaları aşağıda hesaplandığı şekildedir.

0,1 mmol/g için örnek hesaplama

$$X = \frac{0{,}1 \text{ mmol (BA)}}{1 \text{ gr zeolit}} \text{x} 0{,}0353 \text{ gr (zeolit)} = 0{,}00353 \text{ mmol (BA)}$$

$$Y = \frac{1000 \text{ ml (BA)}}{500 \text{ mmol (BA)}} \text{x} 0{,}00353 \text{ mmol (BA)} = 7{,}06 \text{ µl (BA)}$$

9. BULGULAR VE TARTIŞMA

TGK ile araştırılan örneklerin analiz koşullarına bağlı verileri bu bölümde bulunmaktadır. Asitlik/bazlık değişkenleri ve yüzey enerjisi dağılım bileşeninin belirlenebilmesi amacıyla hesaplamalar yapılmıştır. Deneylerde azot taşıyıcı gazı ve akış hızı 666,7 µL/s, (40 mL/dk) değerinde tutulmuştur.

9.1. TGK ile Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşenin Hesaplanması

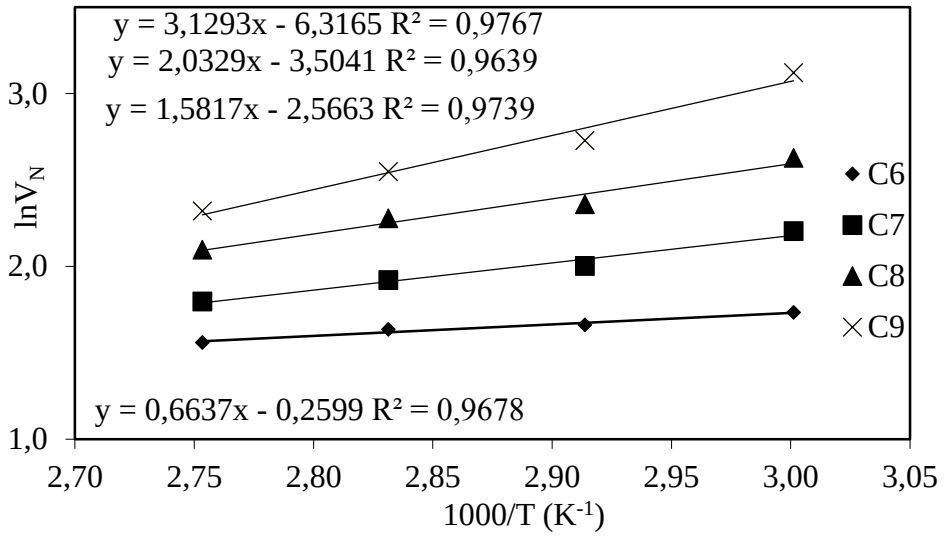
9.1.1. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin uçucu kül için hesaplanması

Uçucu kül için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacim bilgileri 60-70-80-90^{o}C sıcaklıklarındaki veriler Çizelge 9.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.1. Uçucu kül için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (60 - 90 ºC)

n-Alkanlar	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
n-Hekzan	60	22	1305,020	688,712	0,962	1,15	5,683
	70	22	1305,885	688,665	0,94	1,11	5,290
	80	22	1306,140	688,664	0,891	1,052	5,156
	90	22	1306,447	688,640	0,864	1,009	4,774
n-Heptan	60	22,2	1289,726	689,426	0,962	1,259	9,058
	70	22,2	1291,539	689,393	0,94	1,176	7,406
	80	22,2	1295,114	689,356	0,891	1,103	6,832
	90	22,2	1296,492	689,299	0,864	1,046	6,026
n-Oktan	60	22,4	1299,537	689,153	0,962	1,419	13,846
	70	22,4	1299,140	689,118	0,94	1,279	10,581
	80	22,4	1300,352	689,001	0,891	1,195	9,757
	90	22,4	1303,292	688,915	0,864	1,111	8,138
n-Nonan	60	22,8	1301,093	688,845	0,962	1,712	22,665
	70	22,8	1301,872	688,809	0,94	1,432	15,307
	80	22,8	1303,980	688,714	0,891	1,291	12,791
	90	22,8	1304,263	688,676	0,864	1,174	10,191

Sıcaklığa karşılık V_N değerlerinin doğal logaritmasının aktarılmasıyla Şekil 9.1 elde edilmiştir.

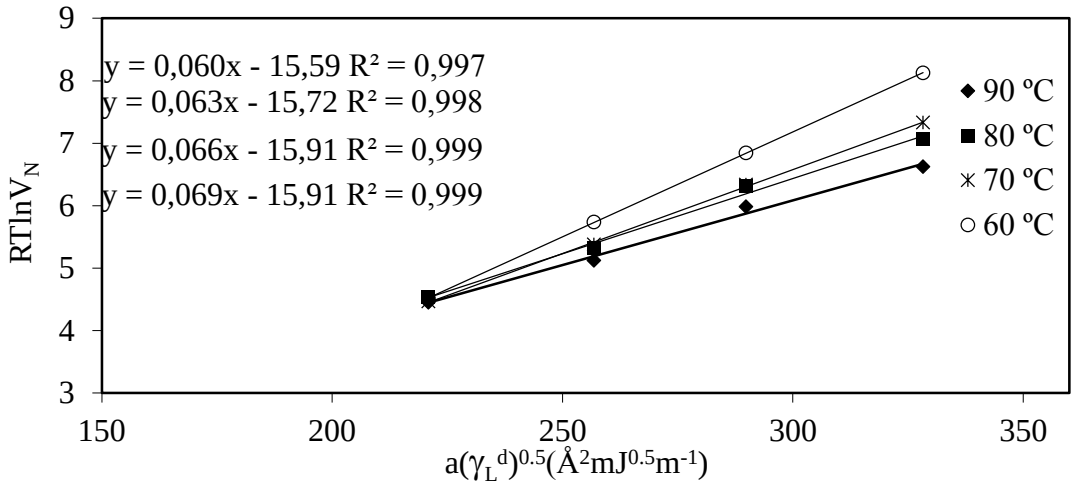


Şekil 9.1.Uçucu külün 60-90ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri

Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 60-70-80-90 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge 9.2.'de gösterilmiştir. Çizelge 8.1'deki değerler kullanılarak alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma_L d)^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.2'deki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.2) 'de bulduğumuz doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.2. Uçucu kül için 60-90 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	60 ºC	70 ºC	80 ºC	90 ºC
n-Hekzan	4,516	4,467	4,534	4,450
n-Heptan	5,738	5,380	5,323	5,125
n-Oktan	6,843	6,339	6,311	5,982
n-Nonan	8,126	7,331	7,061	6,624



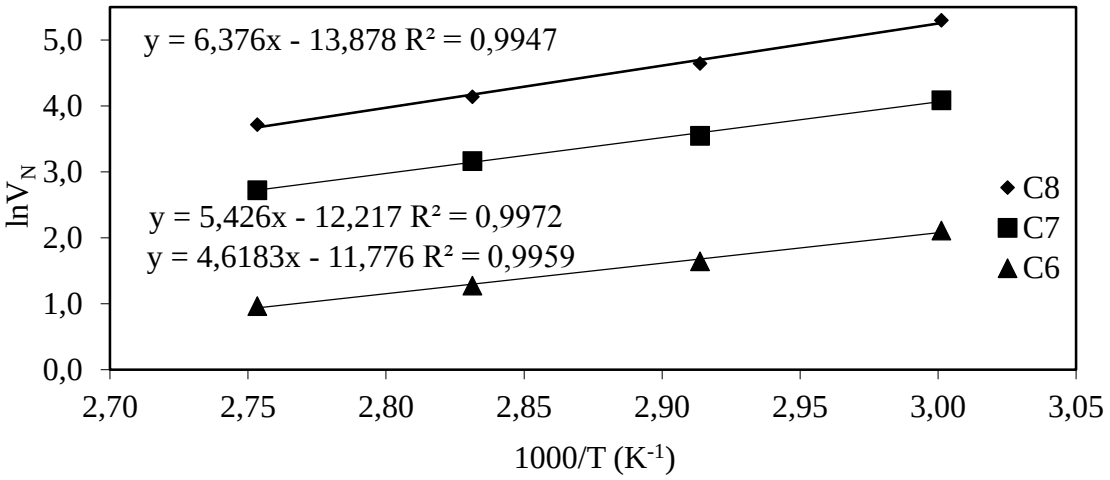
Şekil 9.2. Uçucu külün 60-90 ºC sıcaklık aralığında $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

9.1.2. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin kaolin için hesaplanması

Kaolin için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacim bilgileri 60-70-80-90^oC sıcaklıklarındaki veriler çizelge 9.3.'de gösterilmiştir. Bu verilerin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.3 elde edilmiştir.

Çizelge 9.3. Kaolin için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (60 - 90 ºC)

n-Alkanlar	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
n-Hekzan	60	22,8	1404,936	691,609	1,157	1,446	8,266
	70	22,8	1412,066	691,576	1,105	1,282	5,194
	80	22,8	1413,148	691,516	1,063	1,182	3,592
	90	23	1420,465	691,493	1,03	1,115	2,626
n-Heptan	60	21,6	1399,920	693,168	1,157	3,228	59,745
	70	21,8	1407,871	693,049	1,105	2,282	34,794
	80	21,8	1412,308	693,007	1,063	1,844	23,702
	90	22	1419,488	692,948	1,03	1,521	15,252
n-Oktan	60	22,2	1404,962	692,850	1,157	8,151	200,731
	70	22,2	1409,351	692,765	1,105	4,646	104,418
	80	22,4	1415,106	692,677	1,063	3,144	62,907
	90	22,6	1421,771	692,531	1,03	2,361	41,191

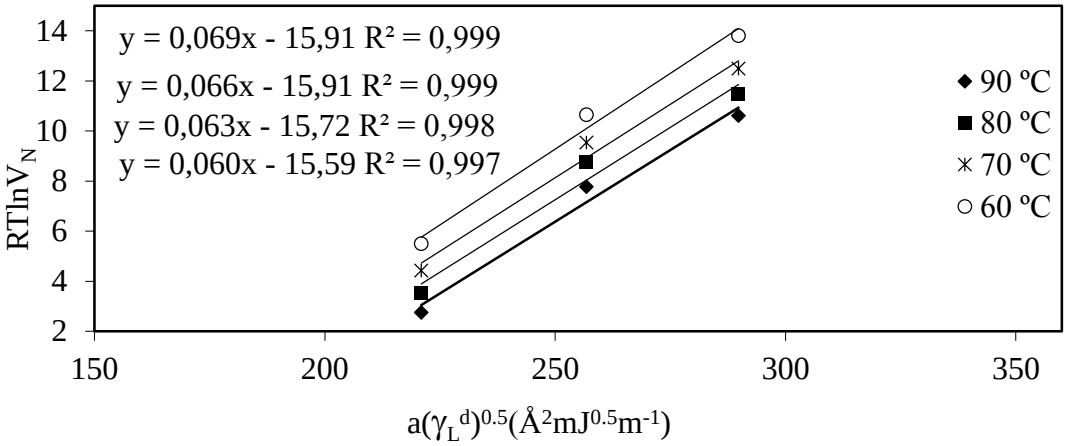


Şekil 9.3. Kaolin için 60-90ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri

Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 60-70-80-90 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge 9.4'de gösterilmiştir. Çizelge 8.1'deki değerler kullanılarak alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma_L{}^d)^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.4'deki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.4) 'de bulduğumuz doğruların eğimlerinden $\gamma_s{}^d$ değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.4. Kaolin için 60-90 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	60 ºC	70 ºC	80 ºC	90 ºC
n-Hekzan	5,500	4,427	3,542	2,755
n-Heptan	10,650	9,538	8,769	7,775
n-Oktan	13,806	12,491	11,473	10,609



Şekil 9.4. Kaolinin 60-90 ºC sıcaklık aralığında $a.(\gamma_L{}^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

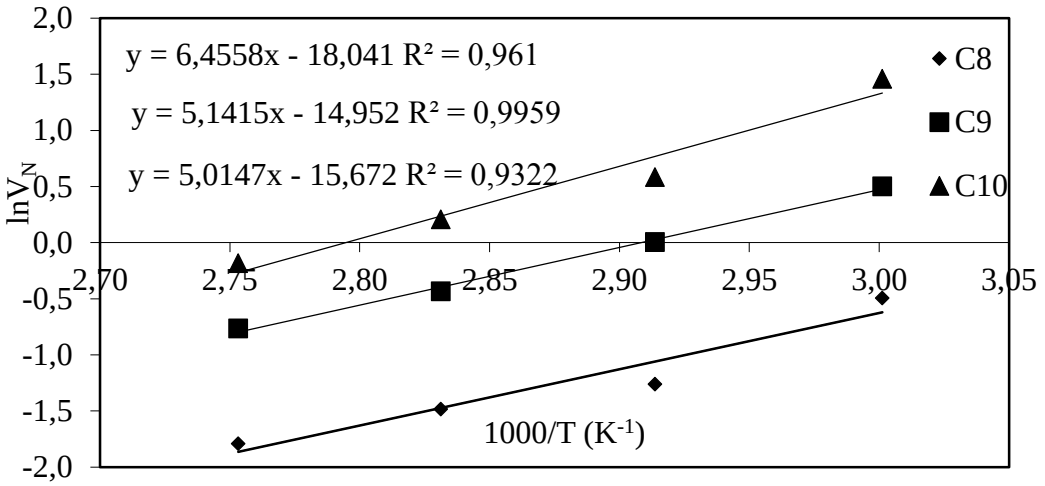
9.1.3. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin cüruf için hesaplanması

Cüruf için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacim bilgileri 60-70-80-90ºC sıcaklıklarındaki veriler çizelge 9.5.'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.5. Cüruf için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (60 - 90 ºC)

n-Alkanlar	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
n-Oktan	60	22	1288,624	691,313	0,947	0,967	0,612
	70	21,8	1288,633	691,239	0,922	0,931	0,284
	80	21,6	1290,014	691,216	0,896	0,903	0,227
	90	21,6	1288,405	691,155	0,87	0,875	0,167
n-Nonan	60	21,6	1287,478	691,094	0,947	1,001	1,655
	70	21,8	1290,617	691,046	0,922	0,954	1,008
	80	21,8	1290,852	691,018	0,896	0,916	0,648
	90	22	1290,858	690,911	0,87	0,884	0,466
n-Dekan	60	22,2	1287,377	690,865	0,947	1,088	4,313
	70	21,8	1288,443	690,828	0,922	0,979	1,797
	80	21,8	1290,452	690,744	0,896	0,934	1,231
	90	21,8	1289,544	690,747	0,87	0,895	0,833

Bu verilerin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.5 elde edilmiştir.

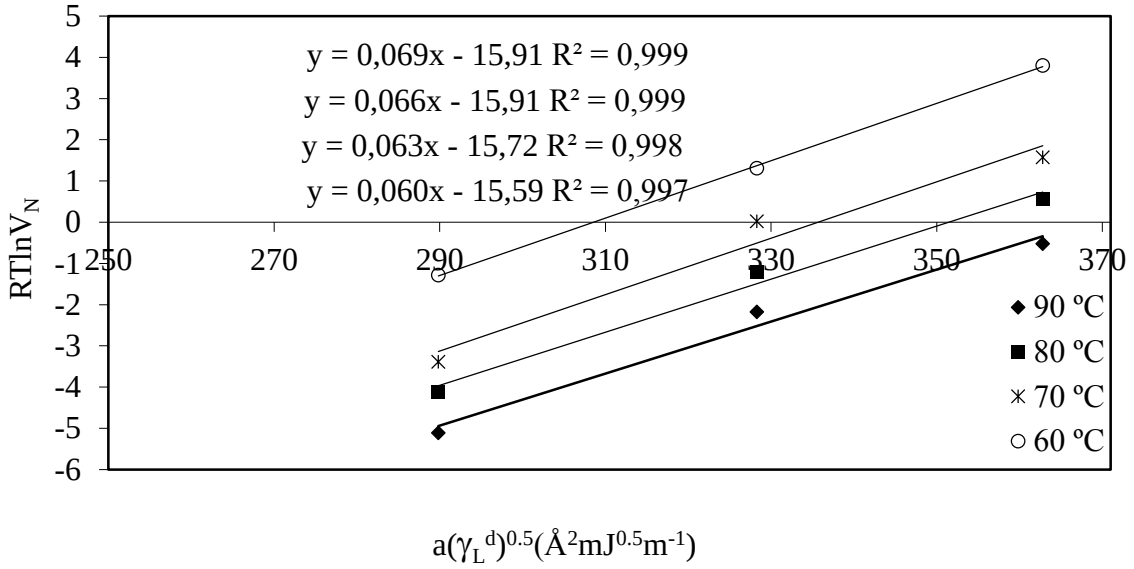


Şekil 9.5. Cüruf için için 60-90ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri

Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 60-70-80-90 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge 9.6'da gösterilmiştir. Çizelge 8.1'deki değerler kullanılarak alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma_L{}^d)^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.6'daki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.6) 'da bulduğumuz doğruların eğimlerinden $\gamma_s{}^d$ değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.6. Cüruf için 60-90 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	60 ºC	70 ºC	80 ºC	90 ºC
n-Oktan	-1,279	-3,384	-4,106	-5,107
n-Nonan	1,312	0,021	-1,201	-2,176
n-Dekan	3,806	1,575	0,577	-0,520

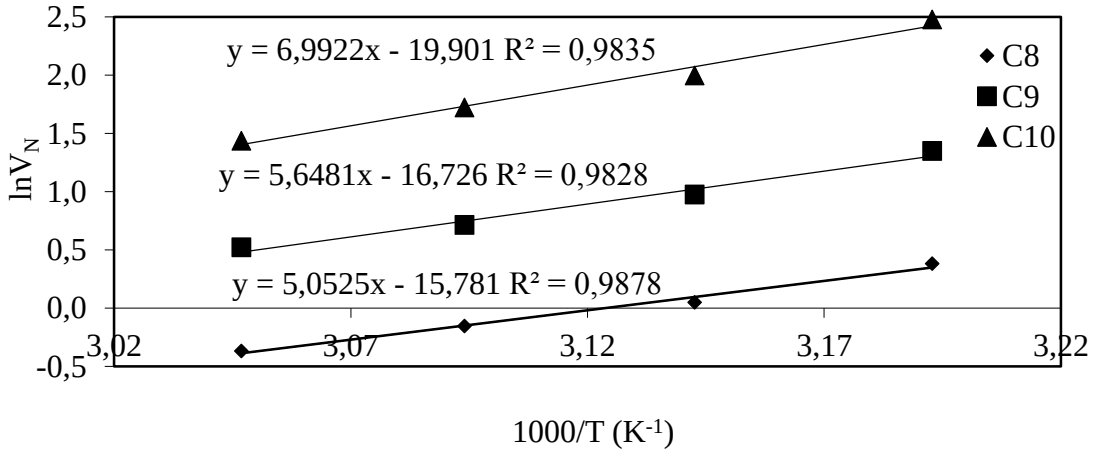


Şekil 9.6. Cüruf için 60-90 ºC sıcaklık aralığında $a.(\gamma_L{}^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

Çizelge 9.7. Cüruf için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (40-55ºC)

n-Alkanlar	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
n-Oktan	40	21,8	1286,776	689,884	0,997	1,048	1,467
	45	21,8	1289,393	689,760	0,983	1,019	1,051
	50	21,8	1290,247	689,730	0,968	0,997	0,859
	55	21,8	1289,131	689,757	0,954	0,977	0,692
n-Nonan	40	21,8	1287,569	689,746	0,997	1,131	3,853
	45	21,8	1290,130	689,722	0,983	1,074	2,654
	50	21,8	1289,293	689,867	0,968	1,037	2,045
	55	21,8	1290,407	689,870	0,954	1,01	1,685
n-Dekan	40	22,2	1288,729	689,924	0,997	1,412	11,910
	45	21,8	1291,172	689,988	0,983	1,236	7,377
	50	21,8	1291,524	689,978	0,968	1,157	5,596
	55	21,8	1291,222	690,089	0,954	1,094	4,211

Bu verilerin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.7. elde edilmiştir.

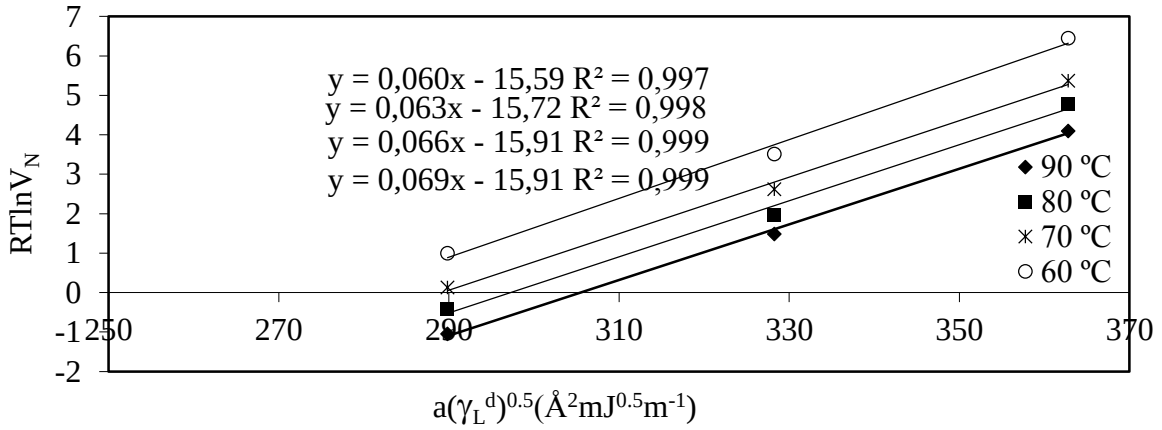


Şekil 9.7. Cüruf için 40-55ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri

Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 40-45-50-55 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge 9.8'de gösterilmiştir. Çizelge 8.1'deki değerler kullanılarak alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma_L{}^d)^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.8'deki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.8) 'de bulduğumuz doğruların eğimlerinden $\gamma_s{}^d$ değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.8. Cüruf için 40-55 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	40 ºC	45 ºC	50ºC	55 ºC
n-Oktan	0,998	0,132	-0,421	-1,049
n-Nonan	3,512	2,623	1,982	1,488
n-Dekan	6,451	5,370	4,771	4,102



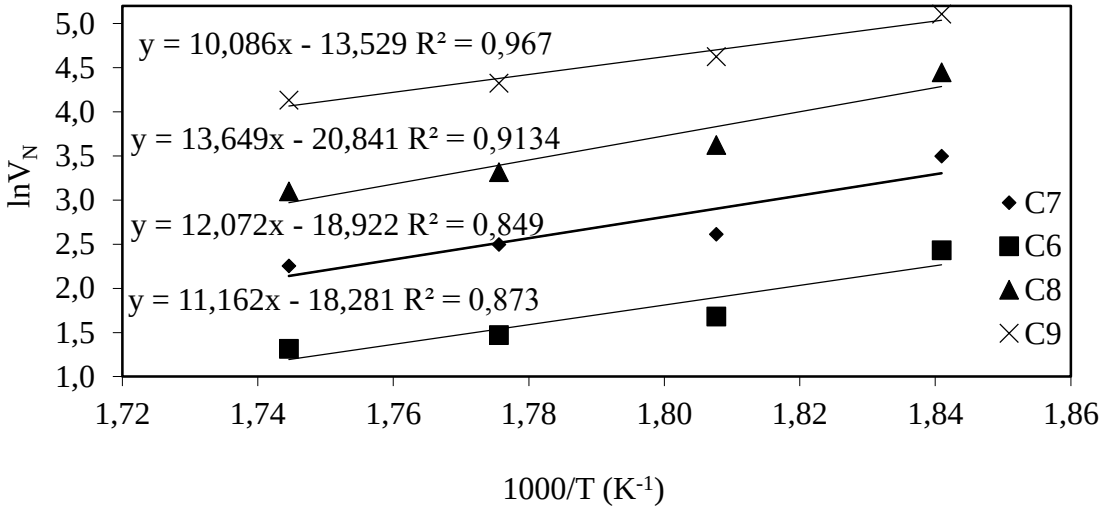
Şekil 9.8.Cürufun 40-55 ºC sıcaklık aralığında $a.(\gamma_L{}^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

9.1.4. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin Kaolinden elde edilen ZA için hesaplanması

Kaolinden elde edilen ZA için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacim bilgileri 270-280-290-300ºC sıcaklıklarındaki veriler çizelge 9.9.'da gösterilmiştir. Bu verilerin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.9' da elde edilmiştir.

Çizelge 9.9. Kaolinden elde edilen ZA için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC)

n-Alkanlar	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t0 (s)	tA (s)	V_N (cm^3)
n-Hekzan	270	25,5	1335,416	691,309	0,598	0,835	11,378
	280	25,5	1335,917	688,655	0,588	0,698	5,361
	290	26,6	1337,338	688,561	0,581	0,669	4,346
	300	26,6	1337,441	688,524	0,568	0,642	3,719
n-Heptan	270	25,5	1333,458	691,161	0,598	1,285	33,012
	280	25,5	1336,611	688,470	0,588	0,868	13,638
	290	26,6	1336,151	688,437	0,581	0,826	12,107
	300	26,6	1336,529	688,419	0,568	0,757	9,503
n-Oktan	270	25,5	1334,439	690,590	0,598	2,376	85,338
	280	25,5	1338,258	688,380	0,588	1,358	37,466
	290	26,6	1338,240	688,390	0,581	1,138	27,492
	300	26,8	1337,058	688,322	0,568	1,008	22,101



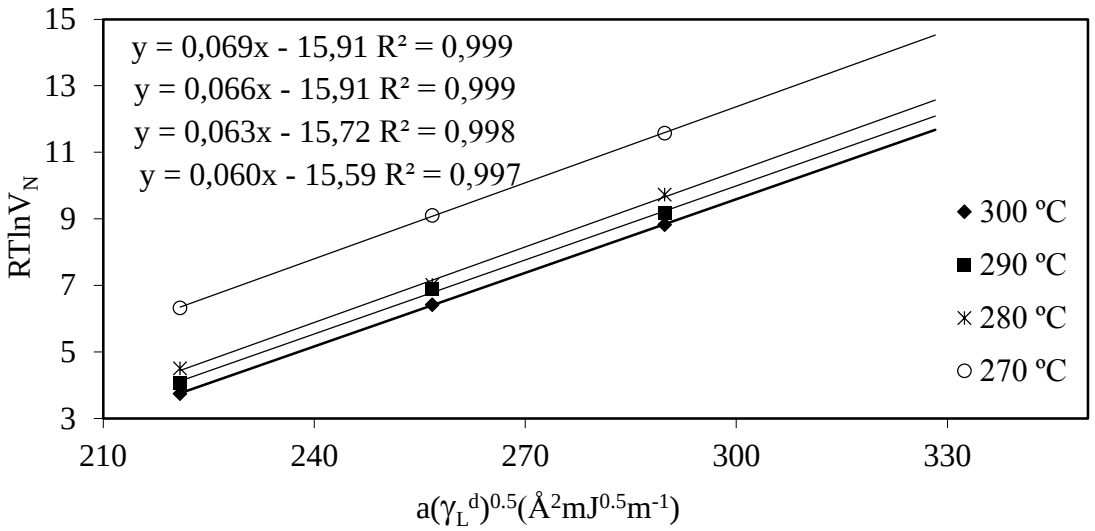
Şekil 9.9. Kaolinden elde edilen ZA için 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri

Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 270-280-2900-300 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge

9.10.'da gösterilmiştir. Çizelge 8.1'deki değerler kullanılarak alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma_L d)^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.10'daki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.10) 'da bulduğumuz doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.10. Kaolinden elde edilen ZA için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	270 ºC	280 ºC	290 ºC	300 ºC
n-Hekzan	6,332	4,512	4,070	3,748
n-Heptan	9,106	7,021	6,908	6,425
n-Oktan	11,579	9,737	9,180	8,833



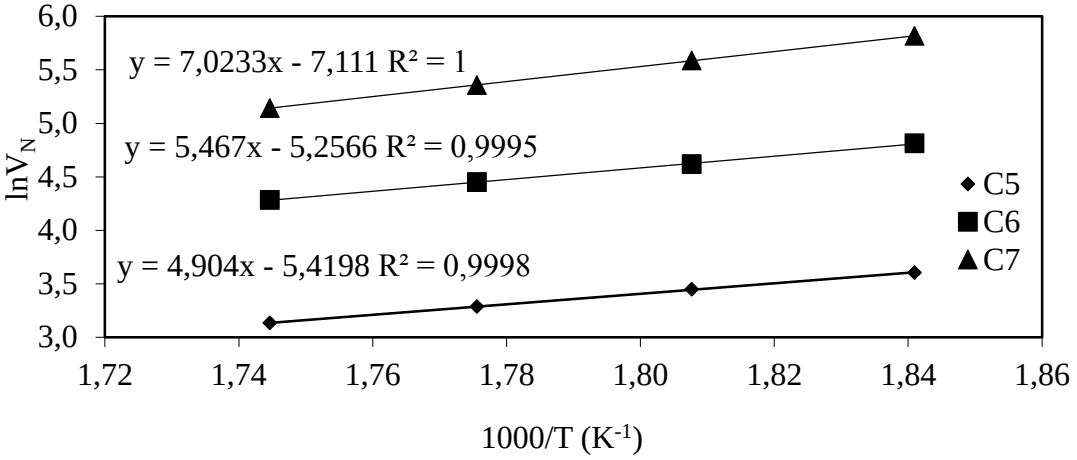
Şekil 9.10. Kaolinden elde edilen ZA'nın 270-300 ºC sıcaklık aralığında $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

9.1.5. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin Kaolinden elde edilen ZX için hesaplanması

Kaolinden elde edilen Z X için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacim bilgileri 270-280-290-300ºC sıcaklıklarındaki veriler çizelge 9.11.'da gösterilmiştir. Bu verilerin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.11' de elde edilmiştir.

Çizelge 9.11. Kaolinden elde edilen ZX için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC)

n-Alkanlar	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
n-Pentan	270	25,5	1343,246	691,619	0,614	1,387	36,800
	280	25,5	1345,449	691,490	0,606	1,256	31,470
	290	26,6	1344,497	691,467	0,597	1,14	26,779
	300	26,6	1345,606	691,363	0,587	1,045	22,971
n-Hekzan	270	26	1329,387	689,779	0,614	3,177	123,051
	280	26	1339,313	689,776	0,606	2,691	101,376
	290	26	1337,221	689,753	0,597	2,325	85,636
	300	26	1341,422	689,816	0,587	2,028	72,514
n-Heptan	270	26,8	1340,748	691,997	0,614	7,66	336,041
	280	26,8	1341,600	691,953	0,606	6,106	266,997
	290	26,8	1344,169	691,792	0,597	4,901	212,371
	300	26,8	1338,126	690,047	0,587	3,987	170,998



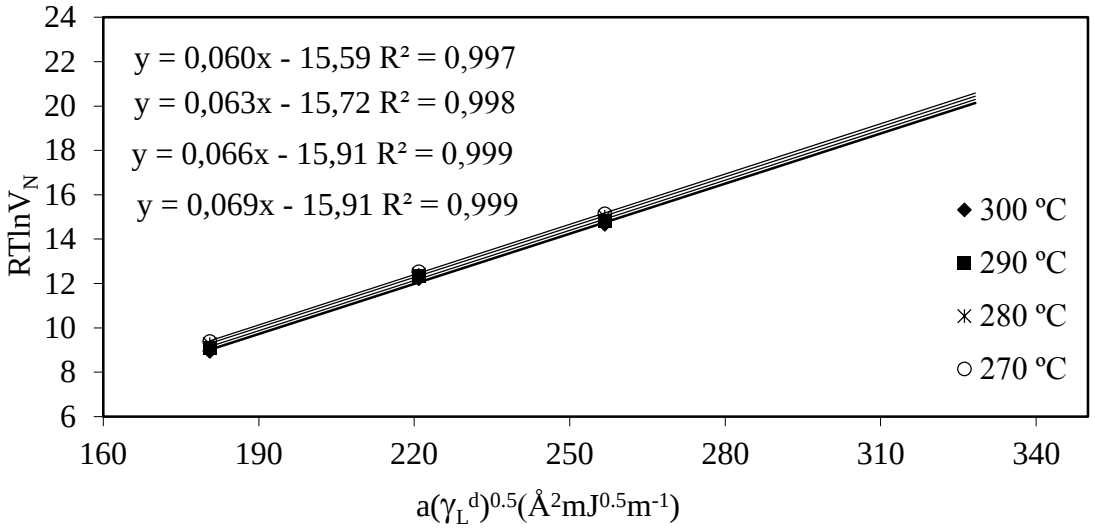
Şekil 9.11. Kaolinden elde edilen ZX'in 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri

Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 270-280-2900-300 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge 9.12.'de gösterilmiştir. Çizelge 8.1'deki değerler kullanılarak alkan serisi için hesaplanan

a.(γ_L d)$^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.12'deki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.12) 'de bulduğumuz doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.12. Kaolinden elde edilen ZX için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	270 ºC	280 ºC	290 ºC	300 ºC
n-Pentan	9,388	9,268	9,107	8,943
n-Hekzan	12,532	12,411	12,328	12,223
n-Heptan	15,148	15,013	14,844	14,671



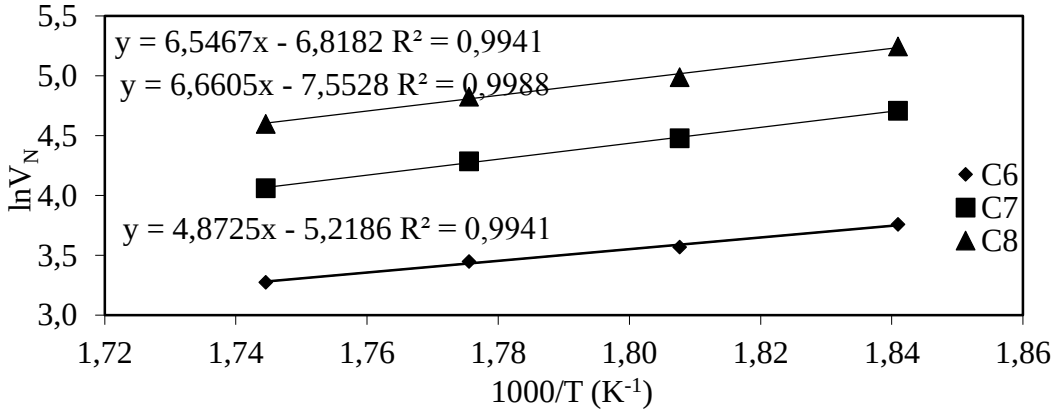
Şekil 9.12. Kaolinden elde edilen ZX 'in 270-300 ºC sıcaklık aralığında a.(γ_L^d)$^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

9.1.6. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin uçucukülden elde edilen ZA için hesaplanması

Uçucu Külden elde edilen ZA için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacim bilgileri 270-280-290-300ºC sıcaklıklarındaki veriler çizelge 9.13'de gösterilmiştir. Bu verilerin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.13'de elde edilmiştir..

Çizelge 9.13. Uçucu külden elde edilen ZA için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC)

n-Alkanlar	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t0 (s)	tA (s)	V_N (cm^3)
n-Hekzan	270	24,2	1317,231	689,745	0,601	1,483	42,894
	280	24,2	1319,496	689,670	0,592	1,31	35,513
	290	24,2	1318,808	689,723	0,581	1,206	31,486
	300	24,2	1318,937	689,698	0,573	1,09	26,505
n-Heptan	270	24,2	1322,885	693,781	0,601	2,881	111,011
	280	24,2	1318,902	690,175	0,592	2,373	88,167
	290	24,2	1318,152	690,257	0,581	2,023	72,713
	300	24,2	1320,571	690,297	0,573	1,705	58,018
n-Oktan	270	24,4	1321,863	690,607	0,601	4,508	189,560
	280	24,4	1322,195	690,395	0,592	3,565	146,838
	290	24,4	1319,937	690,361	0,581	3,061	124,858
	300	24,4	1320,974	690,339	0,573	2,512	99,293



Şekil 9.13. Uçucu külden elde edilen ZA ‘nın 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri

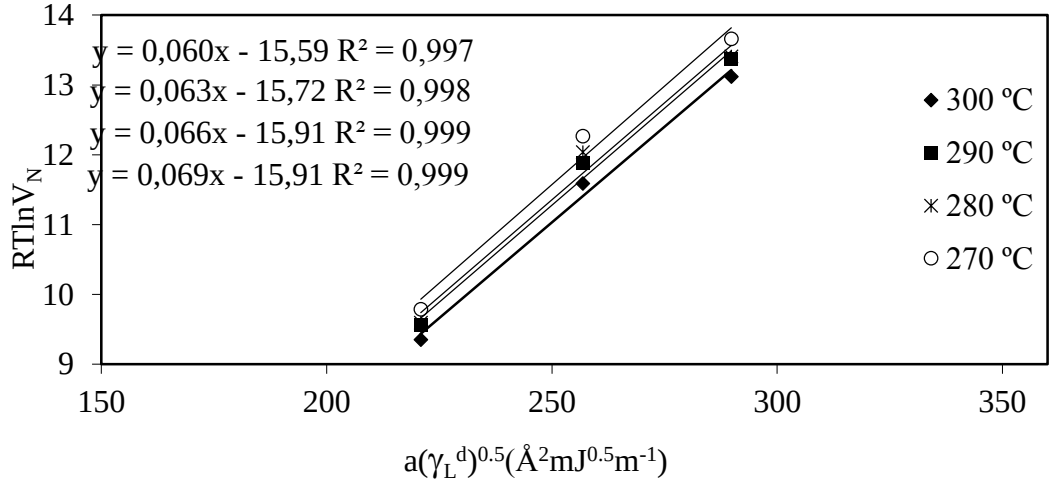
Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 270-280-290-300 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge 9.14.’de gösterilmiştir. Çizelge 8.1’deki değerler kullanılarak alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma_L d)^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.14’deki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil

9.14) ‘de bulduğumuz doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri elde edilmiştir.

.

Çizelge 9.14. Uçucu külden elde edilen ZA için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	270 ºC	**280 ºC**	**290 ºC**	**300 ºC**
n-Hekzan	9,788	9,593	9,556	9,351
n-Heptan	12,264	12,036	11,875	11,587
n-Oktan	13,657	13,407	13,372	13,120



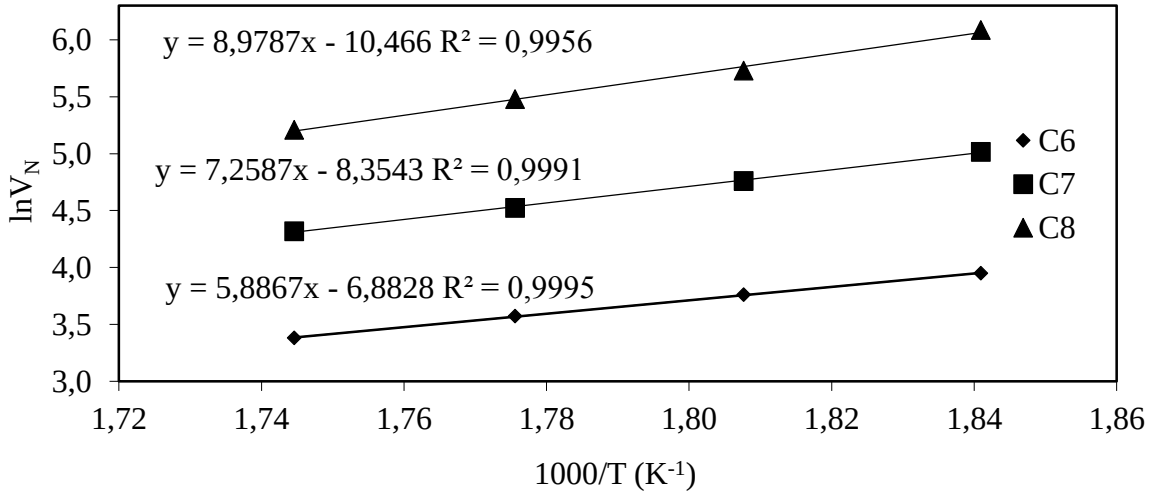
Şekil 9.14. Uçucu külden elde edilen ZA‘nın 270-300 ºC sıcaklık aralığında a.$(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

9.1.7. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin uçucu külden elde edilen ZX için hesaplanması

Uçucu Külden elde edilen ZX için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacim bilgileri 270-280-290-300ºC sıcaklıklarındaki veriler çizelge 9.15.’de gösterilmiştir. Bu verilerin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.15’de elde edilmiştir.

Çizelge 9.15. Uçucu külden elde edilen ZX için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC)

n-Alkanlar	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
n-Hekzan	270	24,2	1373,260	689,220	0,622	1,725	51,953
	280	24,2	1373,617	689,191	0,612	1,509	43,018
	290	24,2	1375,832	689,204	0,604	1,336	35,697
	300	24,2	1378,697	689,195	0,596	1,19	29,434
n-Heptan	270	24,2	1373,955	689,365	0,622	3,823	150,739
	280	24	1378,515	689,415	0,612	3,053	116,856
	290	24	1379,197	689,477	0,604	2,497	92,232
	300	24	1377,064	689,542	0,596	2,107	75,021
n-Oktan	270	23,4	1370,103	690,364	0,622	9,9	439,511
	280	23,6	1374,335	689,891	0,612	7,014	307,763
	290	23,8	1378,133	689,800	0,604	5,511	239,469
	300	24	1381,349	689,664	0,596	4,288	182,898

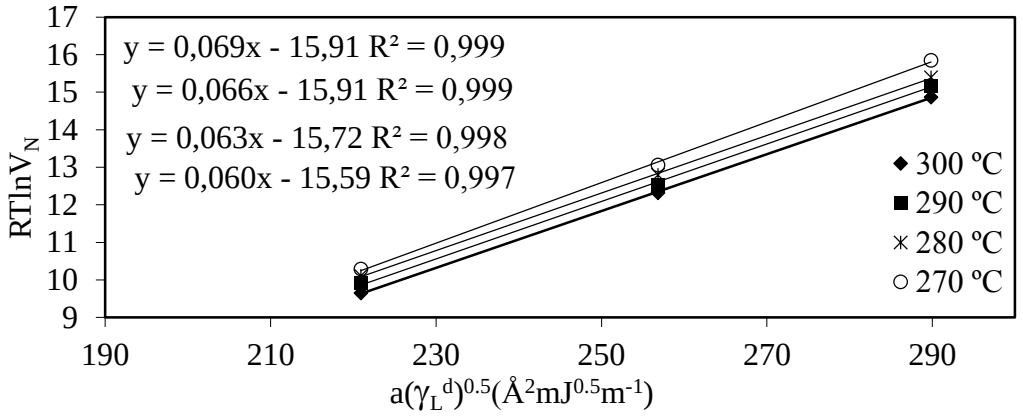


Şekil 9.15. Uçucu külden elde edilen ZX 'in 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı (lnV_N) grafikleri

Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 270-280-290-300 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge 9.16.'da gösterilmiştir. Çizelge 8.1'deki değerler kullanılarak alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma_L d)^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.16'daki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.16) 'da bulduğumuz doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.16. Uçucu külden elde edilen ZX için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	270 ºC	**280 ºC**	**290 ºC**	**300 ºC**
n-Hekzan	10,286	10,108	9,904	9,651
n-Heptan	13,060	12,793	12,533	12,320
n-Oktan	15,847	15,395	15,176	14,863



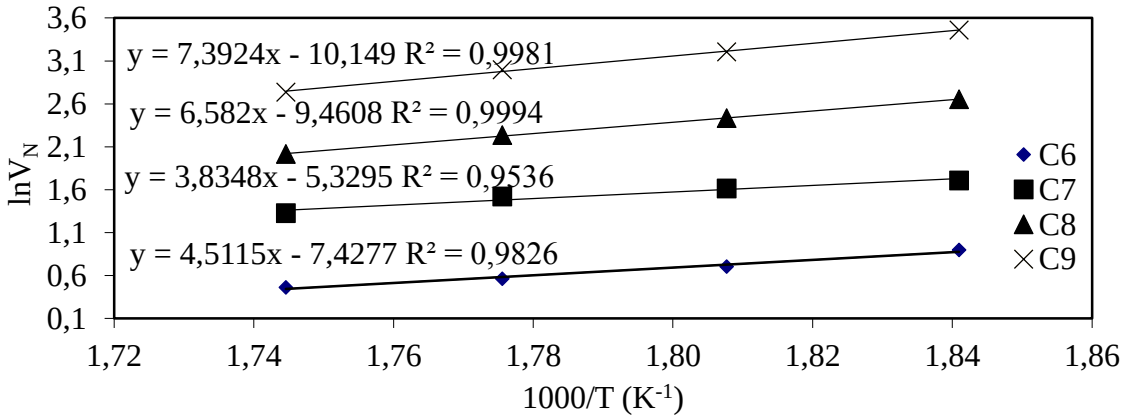
Şekil 9.16. Uçucu külden elde edilen ZX'in 270-300 ºC sıcaklık aralığında $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

9.1.8. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin cüruftan elde edilen ZA için hesaplanması

Cüruftan elde edilen ZA için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacim bilgileri 270-280-290-300ºC sıcaklıklarındaki veriler çizelge 9.17.'de gösterilmiştir. Bu verilerin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.17. elde edilmiştir.

Çizelge 9.17. Cüruftan elde edilen ZA için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC)

n-Alkanlar	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
n-Hekzan	270	25,8	1361,662	691,770	0,647	0,699	2,459
	280	25,8	1363,400	691,728	0,645	0,687	2,020
	290	25,8	1368,608	691,797	0,631	0,667	1,758
	300	25,8	1368,507	691,742	0,623	0,655	1,591
n-Heptan	270	25,8	1367,133	691,692	0,647	0,764	5,515
	280	25,8	1370,017	691,573	0,645	0,75	5,032
	290	25,8	1370,962	691,516	0,631	0,725	4,583
	300	25,8	1372,224	691,477	0,623	0,699	3,769
n-Oktan	270	26	1365,216	691,373	0,647	0,949	14,236
	280	26	1362,779	691,325	0,645	0,882	11,393
	290	26	1361,754	691,228	0,631	0,822	9,352
	300	26	1364,337	691,355	0,623	0,774	7,515
n-Nonan	270	26	1359,600	691,273	0,647	1,319	31,773
	280	26	1361,746	691,295	0,645	1,159	24,721
	290	26	1362,722	691,286	0,631	1,04	20,016
	300	26	1367,860	691,299	0,623	0,934	15,446

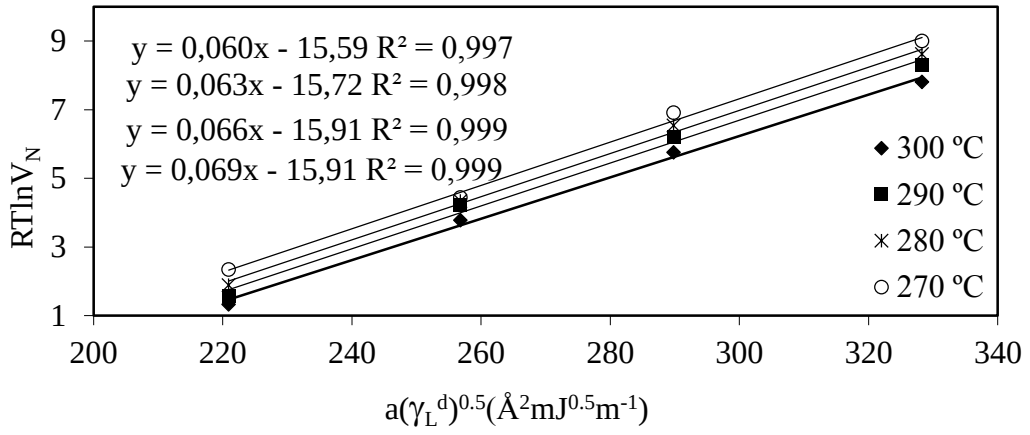


Şekil 9.17. Cüruftan elde edilen ZA ‘nın 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı ($\ln V_N$) grafikleri

Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 270-280-290-300 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge 9.18.'de gösterilmiştir. Çizelge 8.1'deki değerler kullanılarak Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma_L d)^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.18'deki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.18) 'de bulduğumuz doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.18. Cüruftan elde edilen ZA için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	270 ºC	280 ºC	290 ºC	300 ºC
n-Hekzan	2,343	1,890	1,563	1,324
n-Heptan	4,446	4,342	4,218	3,786
n-Oktan	6,916	6,538	6,193	5,755
n-Nonan	9,006	8,619	8,301	7,811



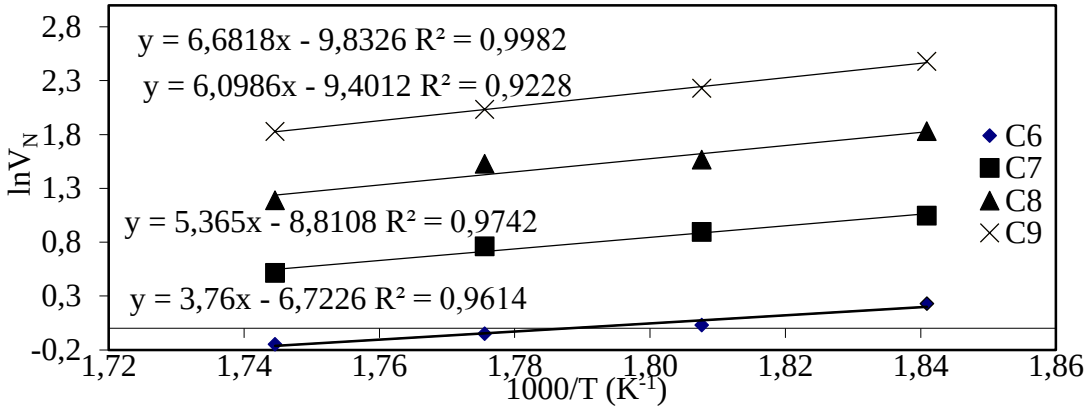
Şekil 9.18. Cüruftan elde edilen ZA'nın 270-300 ºC sıcaklık aralığında $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

9.1.9. Yüzey enerjisi dağılım bileşeninin cüruftan elde edilen ZX için hesaplanması

Cüruftan elde edilen ZX için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacim bilgileri 270-280-290-300ºC sıcaklıklarındaki veriler çizelge 9.19.'da gösterilmiştir. Bu verilerin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.19'da elde edilmiştir.

Çizelge 9.19. Cüruftan elde edilen ZX için alkanların kromatografik pik koşulları, tutunma süreleri ve net tutunma hacmi bilgileri (270-300 ºC)

n-Alkanlar	T (°C)	T_0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t_0 (s)	t_A (s)	V_N (cm^3)
n-Hekzan	270	26,8	1317,249	691,712	0,596	0,622	1,256
	280	26,8	1319,227	691,671	0,586	0,607	1,032
	290	26,8	1316,862	691,661	0,575	0,594	0,952
	300	26,8	1322,993	691,631	0,565	0,582	0,864
n-Heptan	270	26,8	1320,274	691,593	0,596	0,655	2,845
	280	26,8	1326,045	691,570	0,586	0,636	2,448
	290	26,8	1325,150	691,512	0,575	0,618	2,144
	300	26,8	1327,502	691,480	0,565	0,598	1,672
n-Oktan	270	27	1328,260	691,425	0,596	0,726	6,236
	280	27	1327,210	691,449	0,586	0,684	4,790
	290	27	1332,367	691,419	0,575	0,668	4,614
	300	27	1331,767	691,358	0,565	0,63	3,283
n-Nonan	270	27,2	1329,513	691,301	0,596	0,845	11,926
	280	27,2	1324,890	691,281	0,586	0,776	9,292
	290	27,2	1331,848	691,247	0,575	0,729	7,637
	300	27,2	1325,852	691,212	0,565	0,688	6,229

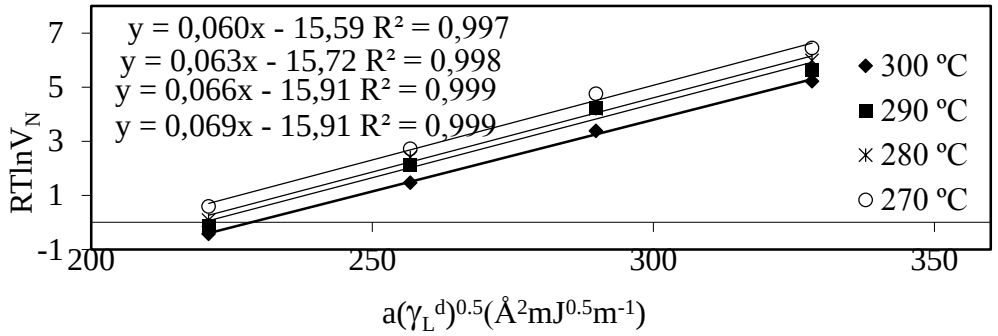


Şekil 9.19. Cüruftan elde edilen ZX ‘in 270-300 ºC sıcaklıklarında (1000/T) ye karşı ($\ln V_N$) grafikleri

Schultz ve arkadaşlarının metodu baz alınarak yüzey enerjisinin dağılım bileşeni, hesaplanmıştır. 270-280-290-300 ºC sıcaklıklarında hesaplanan $RTlnV_N$ sonuçları Çizelge 9.20.'de gösterilmiştir. Çizelge 8.1'deki değerler kullanılarak Alkan serisi için hesaplanan $a.(\gamma_L d)^{1/2}$ değerine göre Çizelge 9.20'deki $RTlnV_N$ sonuçlarının grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.20) 'de bulduğumuz doğruların eğimlerinden γ_s^d değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 9.20. Cüruftan elde edilen ZX için 270-300 ºC sıcaklıkları aralığında alkanların $RTlnV_N$ sonuçları

	$RTlnV_N$ (kJ/mol)			
	270 ºC	280 ºC	290 ºC	300 ºC
n-Hekzan	0,594	0,085	-0,137	-0,418
n-Heptan	2,723	2,405	2,113	1,467
n-Oktan	4,766	4,210	4,236	3,392
n-Nonan	6,454	5,990	5,632	5,219



Şekil 9.20. Cüruftan elde edilen ZX'in 270-300 ºC sıcaklık aralığında $a.(\gamma_L^d)^{1/2}$ karşı $RTlnV_N$ grafiği

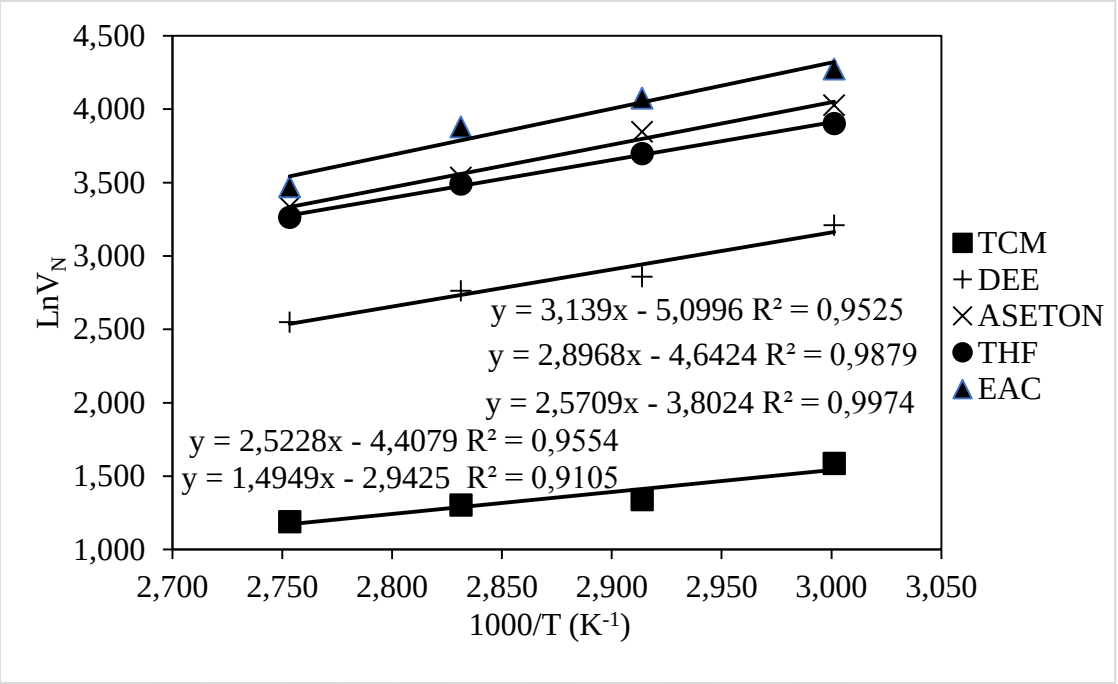
9.2. TGK İle Yüzey Asitlik ve Bazlık Değişkenlerinin Hesaplanması

9.2.1. Uçucu kül

40 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında uçucu kül için asidik ve bazik bileşiklerin, kromatografik pikleri ve net tutunma hacmi bilgileri Çizelge 9.21'de gösterilmiştir. Bu bilgilerin grafiğe aktarılmasıyla ile Şekil 9.21'de elde edilmiştir.

Çizelge 9.21. Uçucu külün asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (60 - 90 ºC)

Asidik/bazik bileşikler	**T (°C)**	**T_0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
ASETON	60	23,4	1302,692	687,444	0,962	2,828	56,140
	70	23,4	1303,129	687,465	0,94	2,452	46,844
	80	23,4	1303,590	687,461	0,891	1,967	34,298
	90	23,4	1303,785	687,469	0,864	1,719	28,022
DEE	60	24,8	1301,811	687,900	0,962	1,784	24,772
	70	24,8	1302,579	687,830	0,94	1,502	17,436
	80	24,8	1302,608	687,846	0,891	1,387	15,836
	90	24,8	1303,490	687,792	0,864	1,254	12,797
Etilasetat	60	22,8	1303,037	688,294	0,962	3,342	71,801
	70	22,8	1303,617	688,395	0,94	2,834	58,841
	80	22,8	1304,125	688,484	0,891	2,405	48,396
	90	22,8	1304,875	688,575	0,864	1,842	32,137
TCM	60	23,2	1302,889	688,187	0,962	1,124	4,881
	70	23,2	1302,375	688,082	0,94	1,063	3,817
	80	23,2	1289,690	674,977	0,891	1,007	3,679
	90	23,2	1304,157	688,037	0,864	0,964	3,281
THF	60	22,8	1302,218	687,446	0,962	2,605	49,530
	70	22,8	1302,592	687,175	0,94	2,241	40,390
	80	22,8	1303,448	687,217	0,891	1,918	32,799
	90	22,8	1304,459	687,283	0,864	1,66	26,129

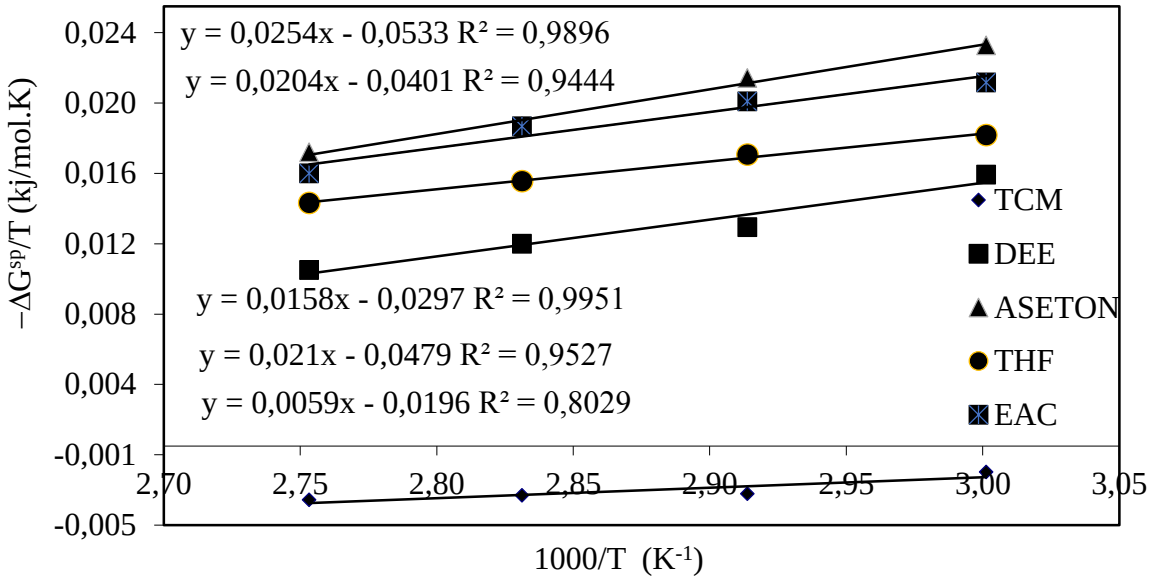


Şekil 9.21. Uçucu kül için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri

Çizelge 9.22. Uçucu kül için elde edilen $-\Delta G^{sp}$ sonuçları

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	60 ºC	**70 ºC**	**80 ºC**	**90 ºC**
TCM	-0,49	-0,93	-0,99	-1,11
DEE	5,14	4,27	4,06	3,63
ASETON	7,59	7,18	6,43	6,07
THF	5,89	5,69	5,32	5,02
EAC	6,89	6,72	6,42	5,63

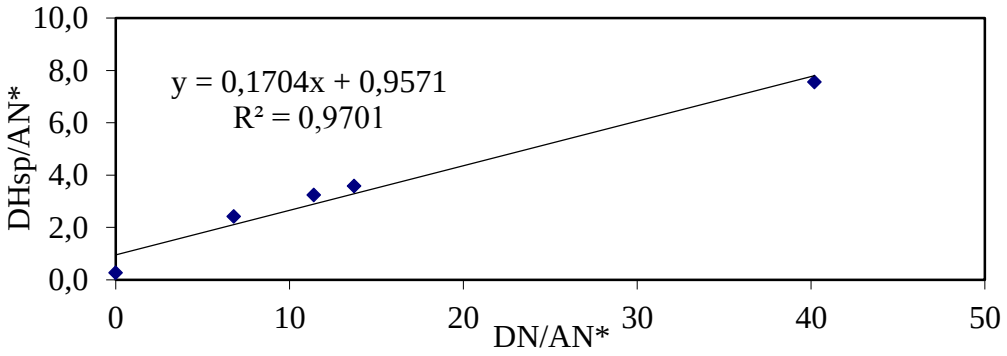
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin bulunması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine göre 1000/T değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.22) bulunmuştur. $-\Delta H^{sp}$ değeri doğruların eğimleri kullanılarak (Çizelge 9.23) elde edilmiştir. $-\Delta H^{sp}$/AN* verilerine göre DN/AN* verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.23 çizilmiştir.



Şekil 9.22. Uçucu kül için (-ΔG^{sp}/T) karşı (1/T) grafiği

Çizelge 9.23. Uçucu kül için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri

Organik Bileşikler	**-ΔH^{sp}(kJ/mol)**	**-ΔH^{sp}/AN***	**DN/AN***
TCM	0,00594	0,263155	0,00
DEE	0,02096	3,578208	13,71
ASETON	0,02537	2,425679	6,80
THF	0,01581	7,557947	40,20
Etilasetat	0,02038	3,246569	11,40



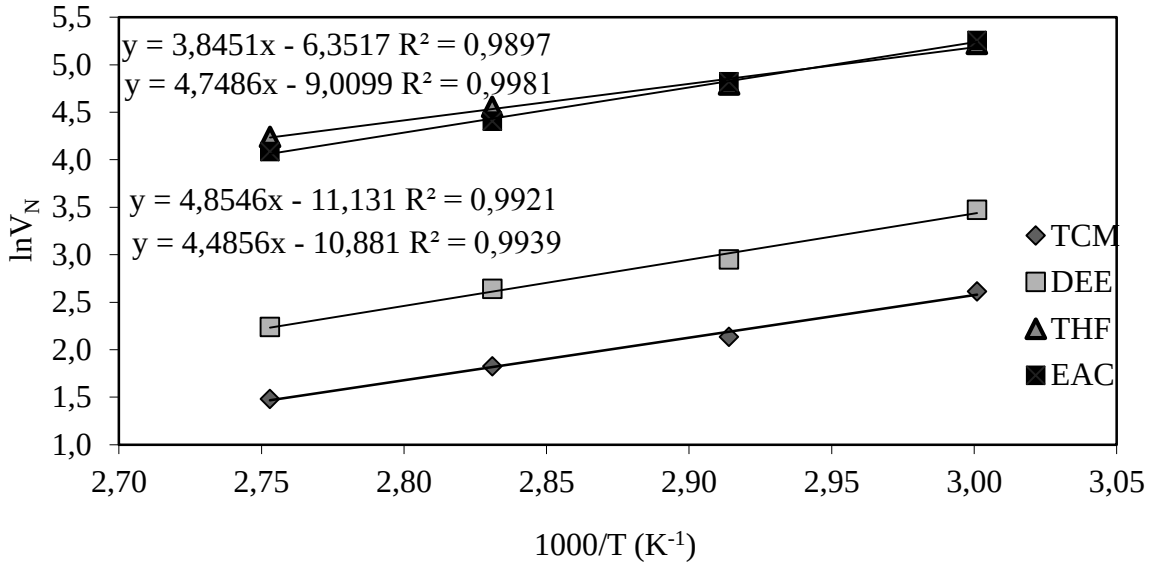
Şekil 9.23. Uçucu kül için (-ΔH^{sp}/AN*)−(DN/AN*) grafiği

9.2.2. Kaolin

40 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında kaolin için asidik ve bazik bileşiklerin, kromatografik pikleri ve net tutunma hacmi bilgileri Çizelge 9.24'de gösterilmiştir. Bu bilgilerin grafiğe aktarılmasıyla ile Şekil 9.24 elde edilmiştir.

Çizelge 9.24. Kaolinin asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (60 - 90 ºC)

Asidik/bazik bileşikler	**T (°C)**	**T0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t_0 (s)**	**t_A (s)**	**V_N (cm^3)**
DEE	60	23	1408,173	690,372	1,157	2,288	32,227
	70	23,2	1415,435	690,307	1,105	1,758	19,075
	80	23,4	1419,203	690,283	1,063	1,53	14,001
	90	23,6	1427,696	690,243	1,03	1,336	9,384
Etilasetat	60	23,6	1405,762	692,977	1,157	7,855	191,272
	70	23,2	1402,333	693,034	1,105	5,31	124,091
	80	23,2	1413,854	693,038	1,063	3,775	81,849
	90	23,2	1417,074	693,067	1,03	2,948	59,423
THF	60	22	1304,547	690,436	1,157	7,609	184,762
	70	23	1316,333	691,179	1,105	5,202	120,583
	80	23,2	1316,354	690,914	1,063	4,224	95,321
	90	23,4	1315,377	690,761	1,03	3,282	69,318
TCM	60	22	1400,414	692,930	1,157	1,633	13,632
	70	23	1408,009	692,897	1,105	1,393	8,460
	80	23,2	1433,061	692,827	1,063	1,271	6,203
	90	23,4	1440,855	692,775	1,03	1,174	4,397

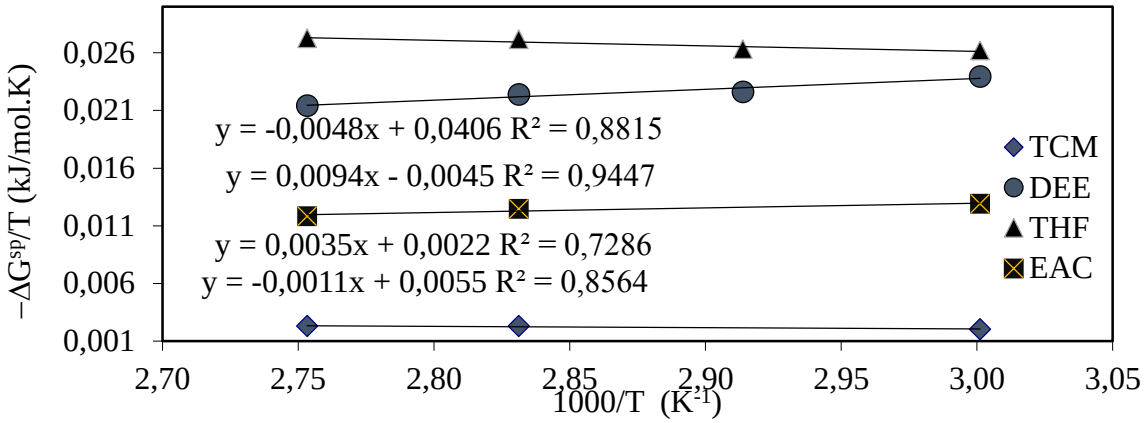


Şekil 9.24. Kaolin için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri

Çizelge 9.25.Kaolin için elde edilen $-\Delta G^{sp}$ sonuçları

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	60 ºC	**70 ºC**	**80 ºC**	**90 ºC**
THF	8,7284	9,0350	9,5943	9,8964
DEE	7,9786	7,7681	7,9107	7,7834
TCM	0,6755	0,6665	0,8158	0,8302
EAC	4,2959	4,1915	4,3998	4,2989

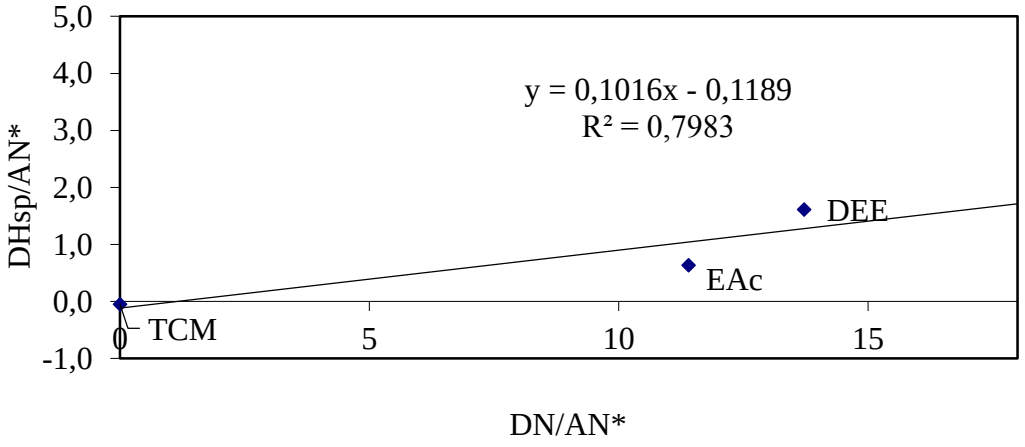
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin bulunması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine göre 1000/T değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.25) bulunmuştur. $-\Delta H^{sp}$ değeri doğruların eğimleri kullanılarak (Çizelge 9.26) elde edilmiştir. $-\Delta H^{sp}$/AN* verilerine göre DN/AN* verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.26 çizilmiştir.



Şekil 9.25. Kaolin için (-ΔG^{sp}/T) karşı (1/T) grafiği

Çizelge 9.26. Kaolin için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri

Organik Bileşikler	**-ΔH^{sp} (kJ/mol)**	**-ΔH^{sp}/ AN***	**DN/AN***
TCM	-0,00114	-0,050612	0,00
DEE	0,00944	1,611441	13,71
THF	-0,00483	-2,310420	40,20
EAC	0,00399	0,635343	11,40



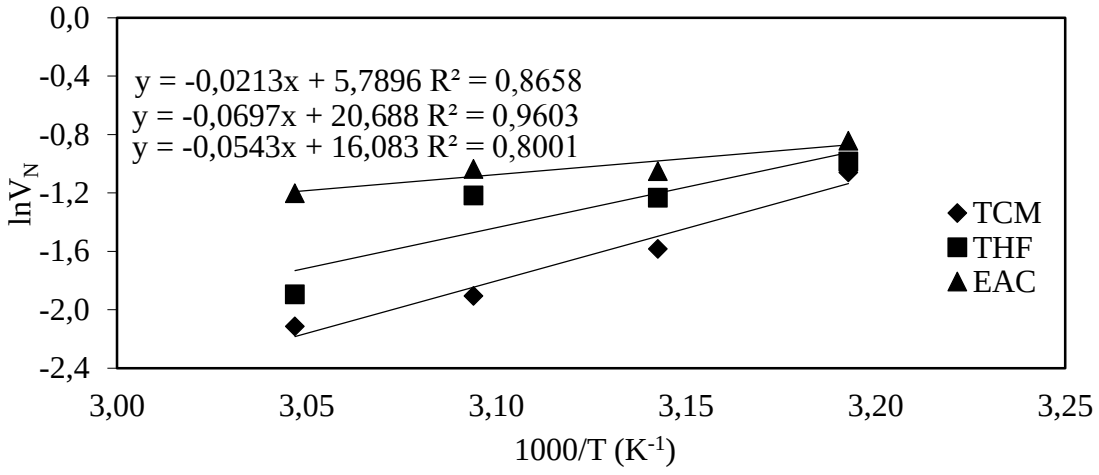
Şekil 9.26. Kaolin için (-ΔH^{sp}/AN*)−(DN/AN*) grafiği

9.2.3. Cüruf

40 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında cüruf için asidik ve bazik bileşiklerin, kromatografik pikleri ve net tutunma hacmi bilgileri Çizelge 9.27'de gösterilmiştir. Bu bilgilerin grafiğe aktarılmasıyla ile Şekil 9.27 elde edilmiştir.

Çizelge 9.27. Cürufun asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (40 - 55 ºC)

Asidik/bazik bileşikler	**T (°C)**	**T0 (°C)**	**Pg (mmHg)**	**Pç (mmHg)**	**t0 (s)**	**tA (s)**	**VN (cm^3)**
TCM	40	21,8	1279,226	689,780	0,997	1,009	0,347
	45	21,8	1279,573	689,743	0,983	0,99	0,205
	50	21,8	1281,125	689,653	0,968	0,973	0,149
	55	21,8	1283,104	689,479	0,954	0,958	0,121
THF	40	21,8	1288,751	690,152	0,997	1,01	0,374
	45	21,8	1291,248	690,271	0,983	0,993	0,292
	50	21,8	1291,275	690,349	0,968	0,978	0,296
	55	21,8	1291,784	690,341	0,954	0,959	0,150
Etilasetat	40	21,8	1291,167	690,500	0,997	1,012	0,431
	45	21,8	1293,126	690,546	0,983	0,995	0,350
	50	21,8	1291,965	690,574	0,968	0,98	0,355
	55	21,8	1293,601	690,607	0,954	0,964	0,301

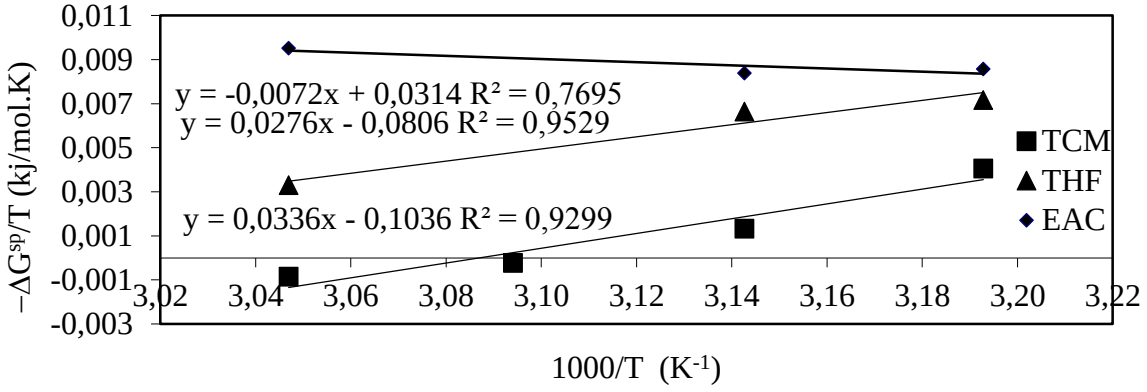


Şekil 9.27. Cüruf için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri

Çizelge 9.28. Cüruf için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları

	-ΔG^{sp} (kJ/mol)			
	40 ºC	**45 ºC**	**50 ºC**	**55 ºC**
TCM	1,2700	0,4214	-0,0724	-0,2793
THF	2,2459	2,1135	2,5770	1,0841
EAC	2,6866	2,6693	3,1490	3,1266

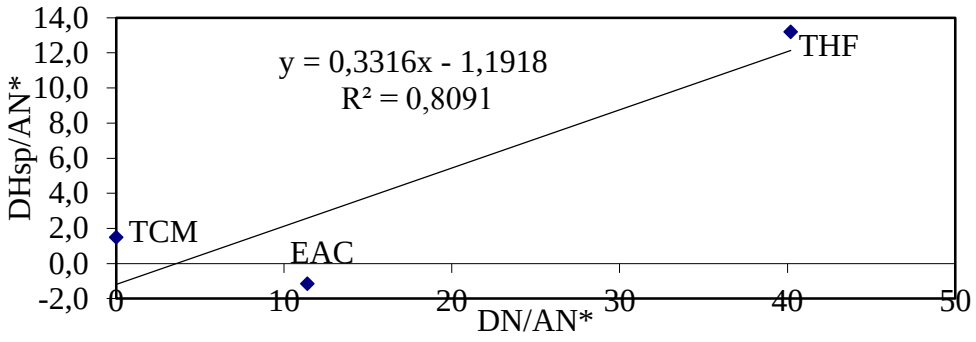
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin bulunması için -ΔG^{sp}/T değerlerine göre 1000/T değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.28) bulunmuştur. -ΔH^{sp} değeri doğruların eğimleri kullanılarak (Çizelge 9.29) elde edilmiştir. -ΔH^{sp}/AN* verilerine göre DN/AN* verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.29 çizilmiştir.



Şekil 9.28. Cüruf için (-ΔG^{sp}/T) karşı (1/T) grafiği

Çizelge 9.29. Cüruf için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri

Organik Bileşikler	**-ΔH^{sp} (kJ/mol)**	**-ΔH^{sp}/ AN***	**DN/AN***
TCM	0,03357	1,486110	0,00
THF	0,02761	13,198083	40,20
EAC	-0,00721	-1,149522	11,40



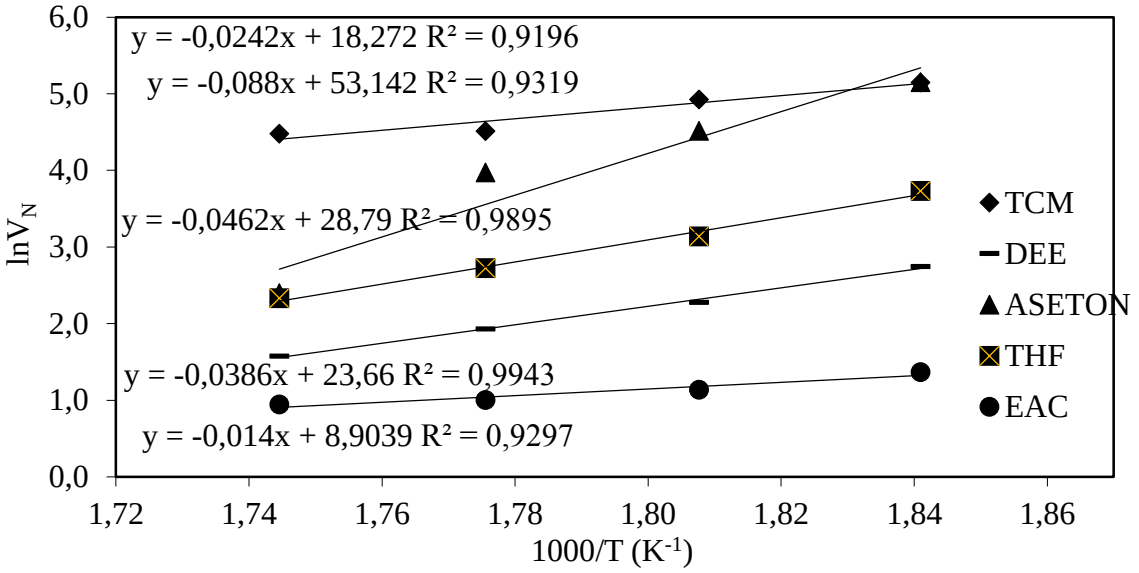
Şekil 9.29. Cüruf için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

9.2.4. Kaolinden elde edilen ZA

40 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında Kaolinden elde edilen ZA için asidik ve bazik bileşiklerin, kromatografik pikleri ve net tutunma hacmi bilgileri Çizelge 9.30'de gösterilmiştir. Bu bilgilerin grafiğe aktarılmasıyla ile Şekil 9.30 elde edilmiştir.

Çizelge 9.30. Kaolinden elde edilen ZA asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t0 (s)	tA (s)	VN (cm^3)
ASETON	270	25,8	1337,578	689,592	0,598	4,21	172,696
	280	25,8	1322,618	691,315	0,588	2,444	91,309
	290	25,8	1315,748	691,383	0,581	1,637	53,101
	300	25,8	1315,690	691,348	0,568	0,783	11,003
DEE	270	26,6	1346,550	688,014	0,598	0,927	15,582
	280	26,6	1331,924	689,239	0,588	0,788	9,740
	290	26,6	1334,103	689,220	0,581	0,72	6,883
	300	26,6	1331,501	687,704	0,568	0,664	4,837
Etilasetat	270	26,8	1333,236	689,543	0,598	0,68	3,917
	280	26,8	1332,016	689,543	0,588	0,652	3,115
	290	26,8	1332,875	689,491	0,581	0,636	2,724
	300	26,8	1332,076	689,468	0,568	0,619	2,572
TCM	270	25,4	1301,120	691,599	0,598	4,109	171,974
	280	25,4	1331,598	691,566	0,588	3,391	137,422
	290	25,4	1329,318	691,556	0,581	2,4	90,908
	300	25,4	1322,027	691,531	0,568	2,293	88,100
THF	270	26,6	1336,812	689,023	0,598	1,474	41,763
	280	26,6	1333,236	689,051	0,588	1,062	23,061
	290	26,6	1333,236	689,077	0,581	0,888	15,207
	300	26,6	1335,205	689,156	0,568	0,772	10,274

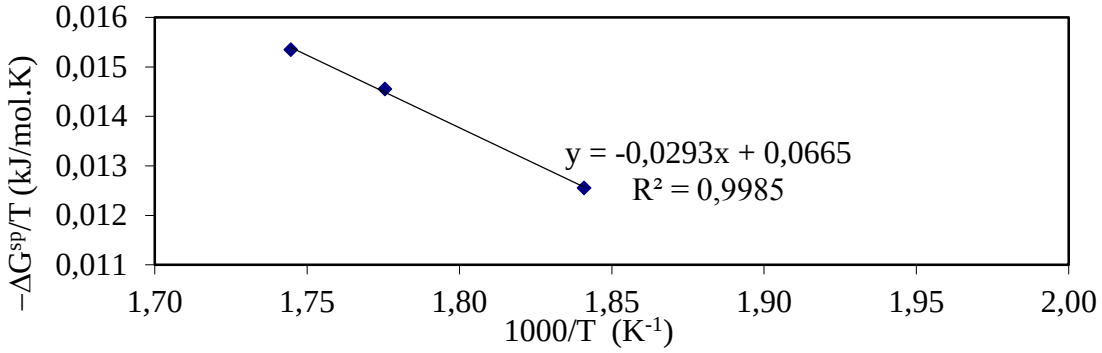


Şekil 9.30. Kaolinden elde edilen ZA için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri

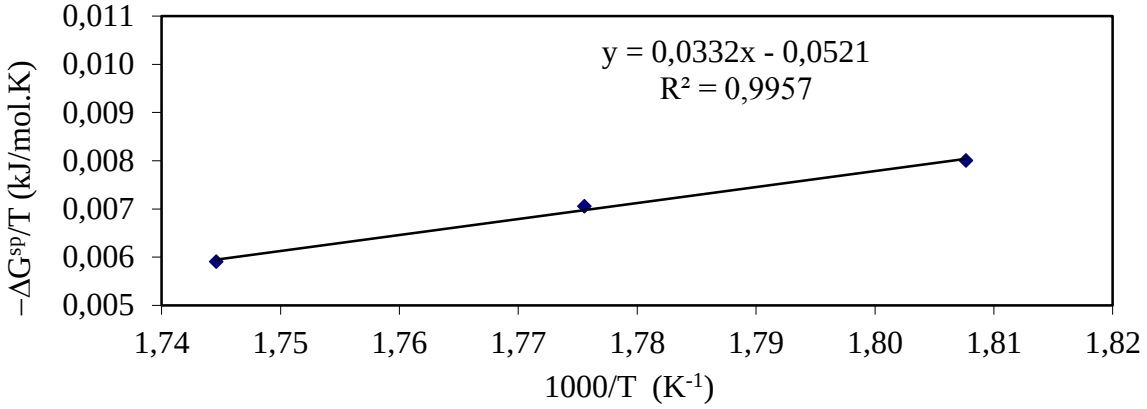
Çizelge 9.31. Kaolinden elde edilen ZA için elde edilen $-\Delta G^{sp}$ sonuçları

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	270 ºC	**280 ºC**	**290 ºC**	**300 ºC**
TCM	6,8185	8,5566	8,1952	8,7993
EAC	-2,1497	-0,7560	-0,6777	-0,4437
DEE	3,6186	4,4276	3,9731	3,3850
ASETON	10,1154	-8,1597	-8,9075	-12,5810
THF	3,9409	4,5529	4,0169	3,4404

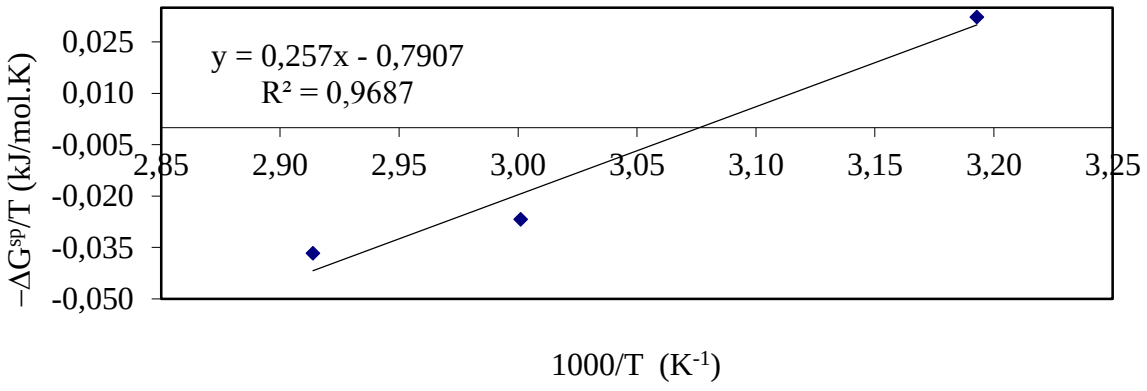
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin bulunması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine göre 1000/T değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.31) bulunmuştur. $-\Delta H^{sp}$ değeri doğruların eğimleri kullanılarak (Çizelge 9.32) elde edilmiştir. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ verilerine göre DN/AN* verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.32. çizilmiştir


0,016
0,015
0,014
0,013
0,012
0,011
−ΔGsp/T (kJ/mol.K)
y = -0,0293x + 0,0665
R² = 0,9985
1,70
1,75
1,80
1,85
1,90
1,95
2,00
1000/T (K-1)

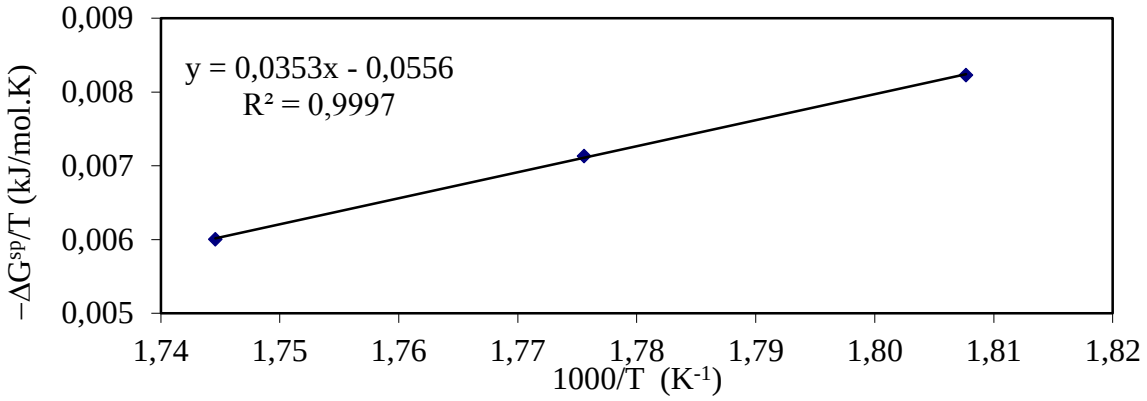
(a)


0,011
0,010
0,009
0,008
0,007
0,006
0,005
−ΔGsp/T (kJ/mol.K)
y = 0,0332x - 0,0521
R² = 0,9957
1,74
1,75
1,76
1,77
1,78
1,79
1,80
1,81
1,82
1000/T (K-1)

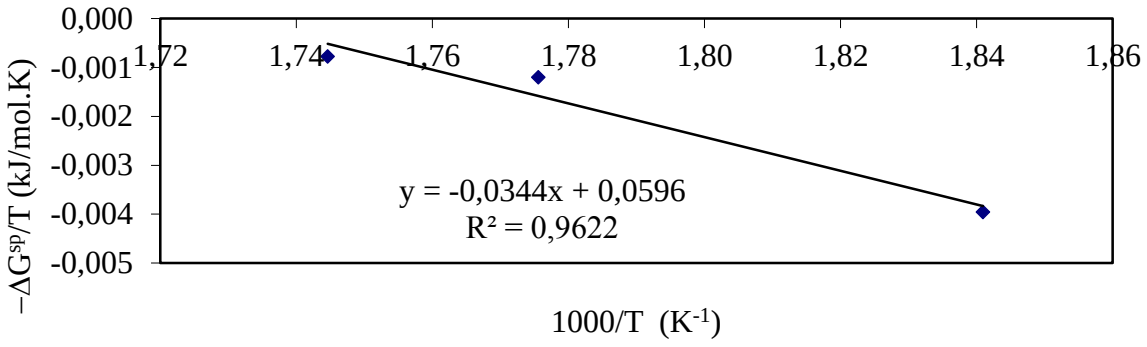
(b)


0,025
0,010
-0,005
-0,020
-0,035
-0,050
−ΔGsp/T (kJ/mol.K)
y = 0,257x - 0,7907
R² = 0,9687
2,85
2,90
2,95
3,00
3,05
3,10
3,15
3,20
3,25
1000/T (K-1)

(c)



(d)

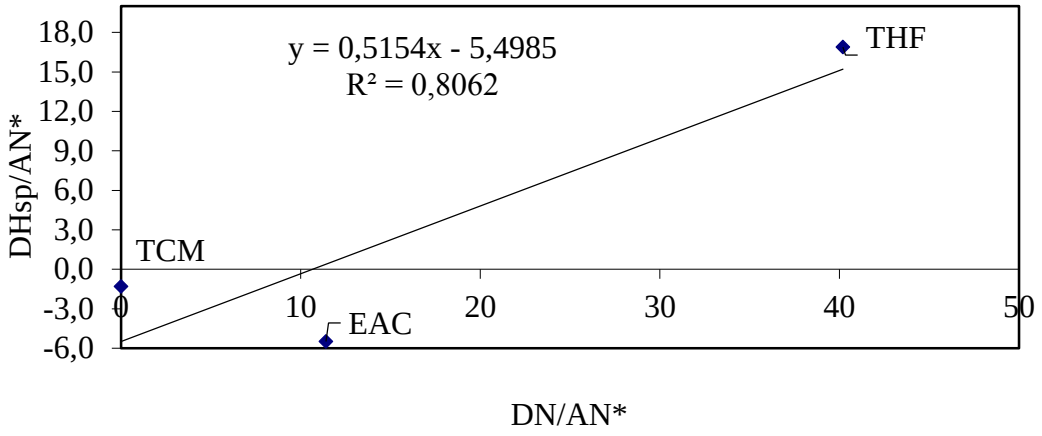


(e)

Şekil 9.31. Kaolinden elde edilen ZA için ((-ΔG^{sp}/T) karşı (1/T) grafiği (a) Tcm, (b) DEE , (c) ASETON, (d) THF, (e) EAc

Çizelge 9.32. Kaolinden elde edilen ZA için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri

Organik Bileşikler	**-ΔH^{sp} (kJ/mol)**	**-ΔH^{sp}/ AN***	**DN/AN***
TCM	-0,02928	-1,296317	0,00
DEE	0,03324	5,675360	13,71
THF	0,03532	16,883033	40,20
ASETON	0,25702	24,571739	6,80
EAC	-0,03445	-5,488664	11,40



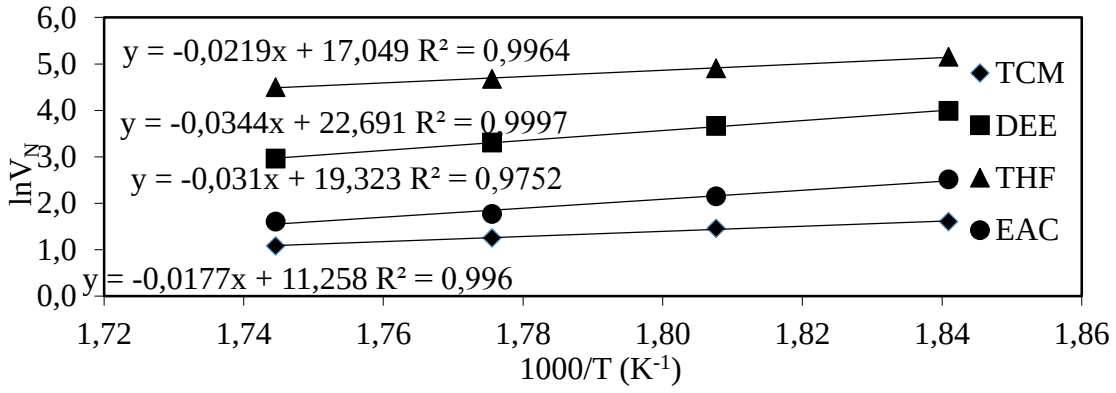
Şekil 9.32. Kaolinden elde edilen ZA için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN^*) grafiği

9.2.5. Kaolinden elde edilen ZX

40 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında Kaolinden elde edilen ZX için asidik ve bazik bileşiklerin, kromatografik pikleri ve net tutunma hacmi bilgileri Çizelge 9.33'de gösterilmiştir. Bu bilgilerin grafiğe aktarılmasıyla ile Şekil 9.33 elde edilmiştir.

Çizelge 9.33. Kaolinden elde edilen ZX asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t0 (s)	tA (s)	VN (cm^3)
DEE	270	26,6	1346,094	691,176	0,614	1,752	54,099
	280	26,6	1347,156	691,229	0,606	1,413	39,049
	290	26,6	1346,128	691,295	0,597	1,152	27,359
	300	26,6	1348,276	691,318	0,587	0,973	19,343
Etilasetat	270	26,8	1333,141	692,013	0,614	0,872	12,358
	280	26,8	1333,237	689,543	0,606	0,783	8,610
	290	26,8	1334,287	689,466	0,597	0,716	5,890
	300	26,8	1333,663	689,452	0,587	0,686	4,988
TCM	270	21	1345,836	691,231	0,614	0,719	4,989
	280	21,2	1344,624	691,260	0,606	0,695	4,310
	290	21,2	1343,969	691,328	0,597	0,668	3,502
	300	21,2	1345,518	691,327	0,587	0,646	2,959
THF	270	18,4	1345,153	691,088	0,614	4,247	172,784
	280	21,2	1345,917	690,887	0,606	3,406	135,530
	290	21,2	1344,730	690,911	0,597	2,787	107,995
	300	21,2	1343,765	690,929	0,587	2,374	89,737

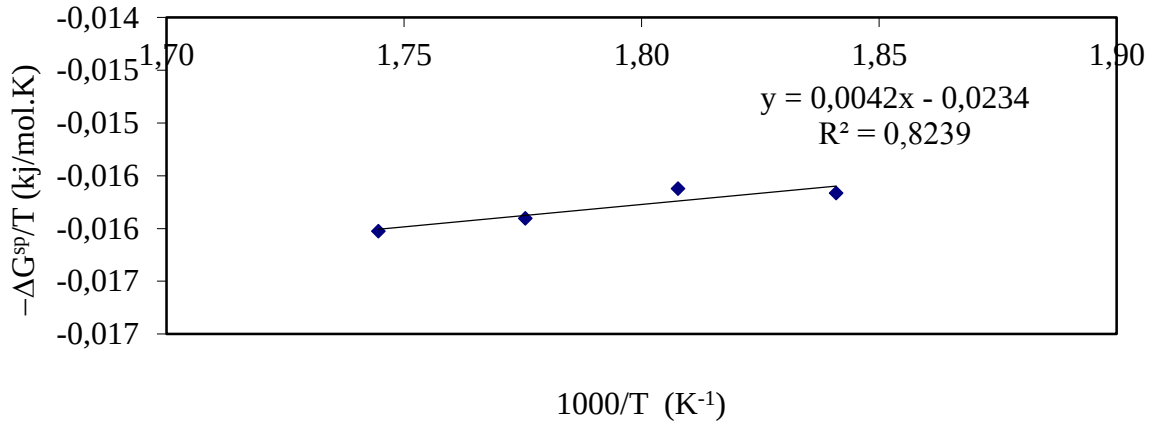


Şekil 9.33. Kaolinden elde edilen ZX için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri

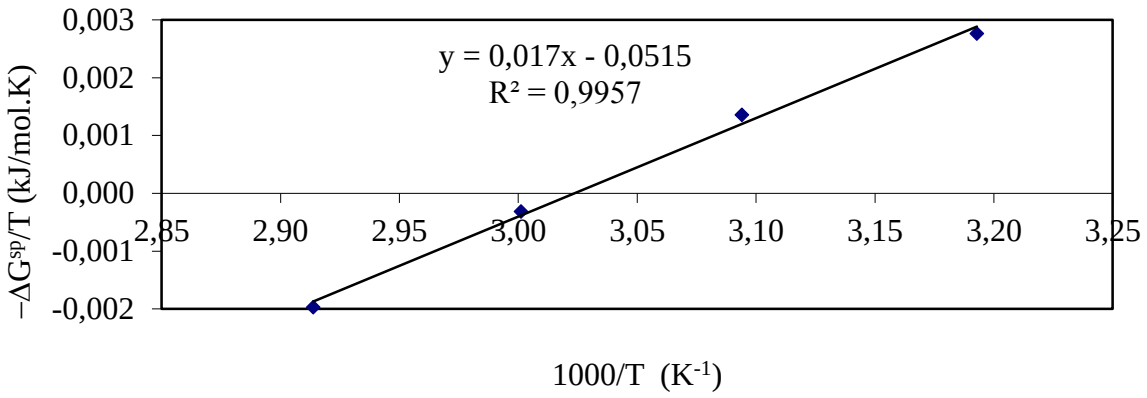
Çizelge 9.34. Kaolinden elde edilen ZX için elde edilen $-\Delta G^{sp}$ sonuçları

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	270 ºC	**280 ºC**	**290 ºC**	**300 ºC**
TCM	-8,5096	-8,6418	-8,9579	-9,1858
DEE	0,8651	0,4390	-0,1047	-0,6768
THF	1,5126	1,4135	1,3300	1,3376
EAC	-5,2914	-5,9212	-6,6569	-6,8366

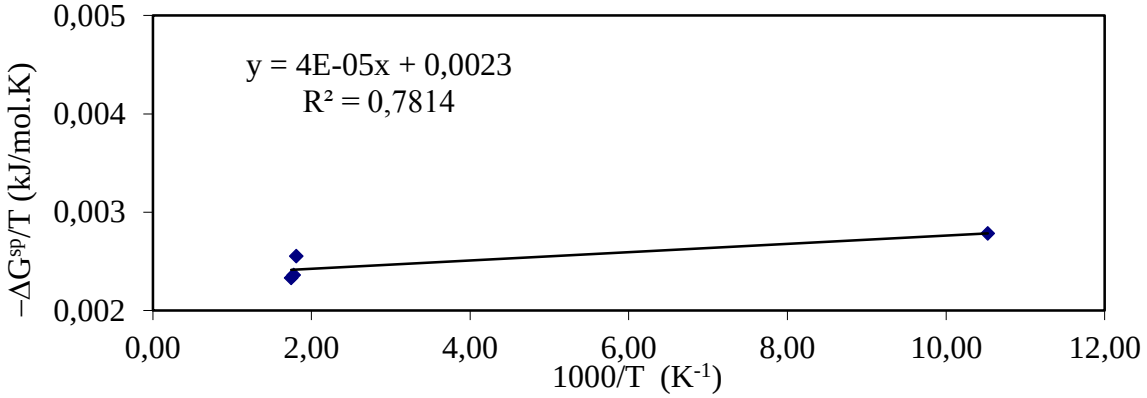
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin bulunması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine göre 1000/T değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.34) bulunmuştur. $-\Delta H^{sp}$ değeri doğruların eğimleri kullanılarak (Çizelge 9.35) elde edilmiştir. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ verilerine göre DN/AN^* verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.35 çizilmiştir.



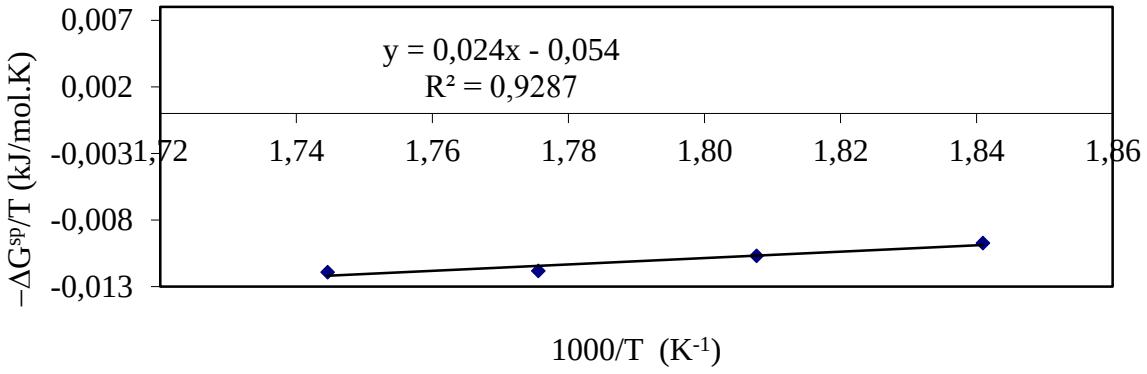
(a)



(b)



(c)

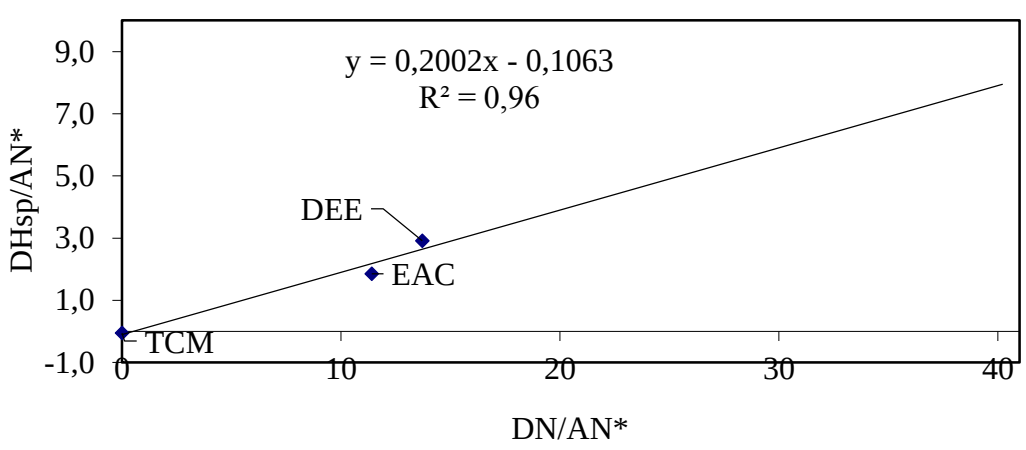


(d)

Şekil 9.34. Kaolinden elde edilen ZX için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği (a) Tcm, (b) DEE , (c) THF (d) EAC

Çizelge 9.35. Kaolinden elde edilen ZX için bulunan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri

Organik Bileşikler	$-\Delta H^{sp}$ (kJ/mol)	$-\Delta H^{sp}$/ AN*	DN/AN*
TCM	-0,00117	-0,051672	0,00
DEE	0,01704	2,908582	13,71
THF	0,00010	0,047614	40,20
EAC	0,01163	1,852802	11,40



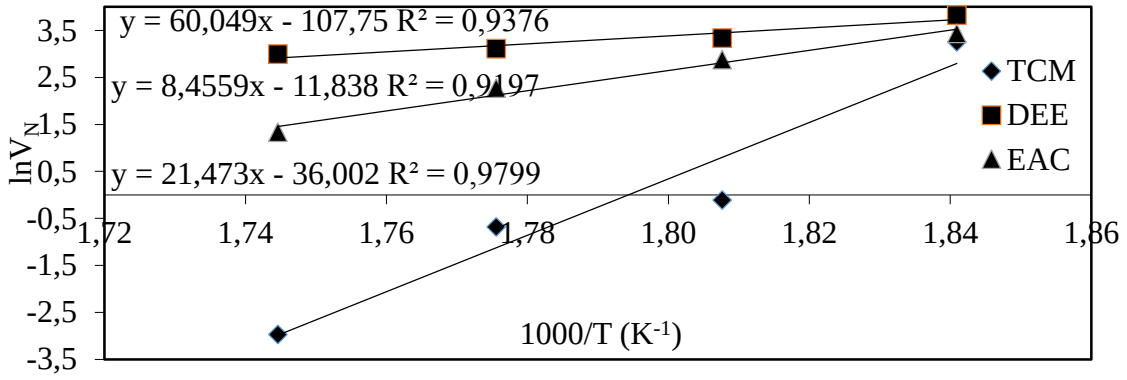
Şekil 9.35. Kaolinden elde edilen ZX için $(-\Delta H^{sp}/AN^*)-(DN/AN^*)$ grafiği

9.2.6. Uçucu Külden elde edilen ZA

40 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında uçucu külden elde edilen ZA için asidik ve bazik bileşiklerin, kromatografik pikleri ve net tutunma hacmi bilgileri Çizelge 9.36'da gösterilmiştir. Bu bilgilerin grafiğe aktarılmasıyla ile Şekil 9.36 elde edilmiştir.

Çizelge 9.36. Uçucu külden elde edilen ZA asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t0 (s)	tA (s)	VN (cm^3)
TCM	270	22,4	1314,150	686,282	0,601	1,132	25,929
	280	22,6	1314,316	686,282	0,592	0,61	0,894
	290	22,6	1315,228	686,273	0,581	0,591	0,506
	300	22,8	1330,855	691,066	0,573	0,574	0,051
DEE	270	23,4	1315,906	687,965	0,601	1,54	45,735
	280	23,4	1317,170	688,027	0,592	1,159	28,107
	290	23,2	1314,561	688,136	0,581	1,025	22,458
	300	23,2	1315,447	688,284	0,573	0,962	20,019
EAC	270	23	1317,851	688,585	0,601	1,24	31,152
	280	23	1316,152	688,697	0,592	0,949	17,744
	290	23	1319,003	688,703	0,581	0,773	9,700
	300	23	1318,770	688,827	0,573	0,647	3,806

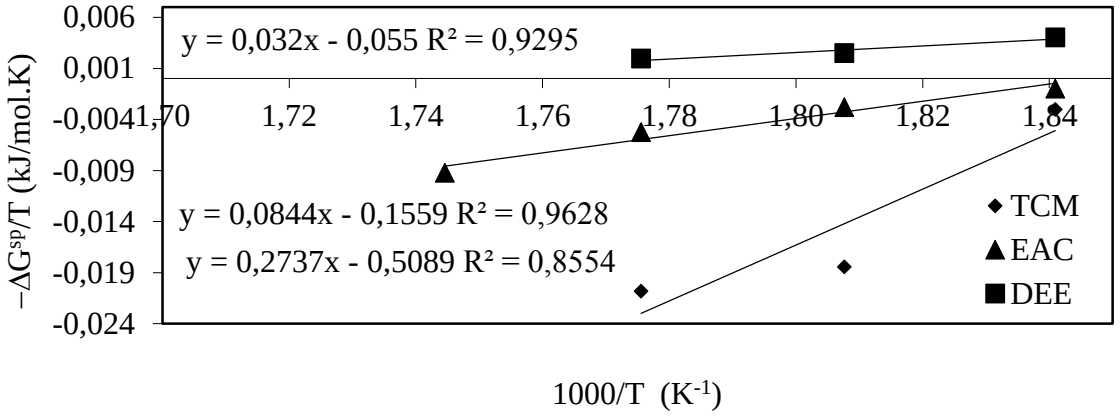


Şekil 9.36. Uçucu külden elde edilmiş ZA için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri

Çizelge 9.37. Uçucu külden elde edilen ZA için elde edilen -ΔG^{sp} sonuçları

	-ΔGsp (kJ/mol)			
	270 ºC	**280 ºC**	**290 ºC**	**300 ºC**
TCM	-1,636	-10,207	-11,729	-10,207
DEE	2,195	1,372	1,101	1,229
EAC	-0,529	-1,550	-2,954	-5,289

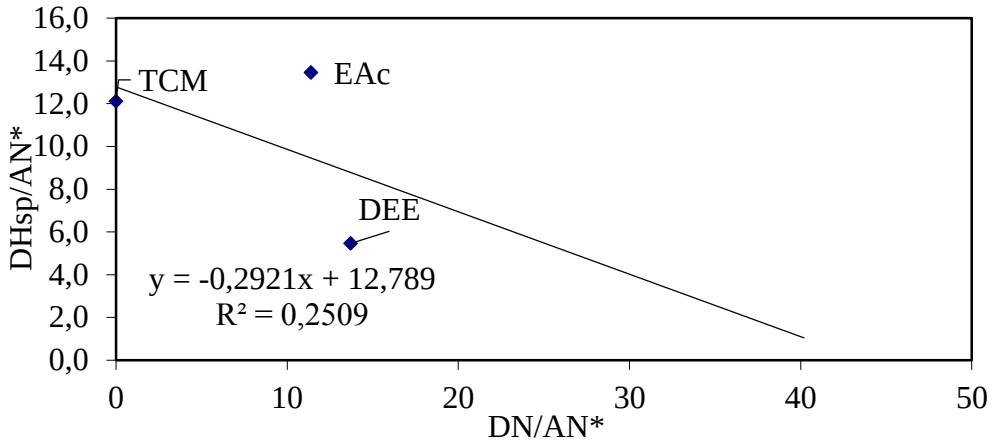
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin bulunması için -ΔG^{sp}/T değerlerine göre 1000/T değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.37) bulunmuştur. -ΔH^{sp} değeri doğruların eğimleri kullanılarak (Çizelge 9.38) elde edilmiştir. -ΔH^{sp}/AN* verilerine göre DN/AN* verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.38 çizilmiştir.



Şekil 9.37. Uçucu külden elde edilen ZA için (-ΔG^{sp}/T) karşı (1/T) grafiği

Çizelge 9.38. Uçucu külden elde edilen ZA için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri

Organik Bileşikler	**-ΔH^{sp} (kJ/mol)**	**-ΔH^{sp}/ AN***	**DN/AN***
TCM	0,27366	12,114385	0,00
DEE	0,03198	5,460178	13,71
EAC	0,08444	13,454814	11,40



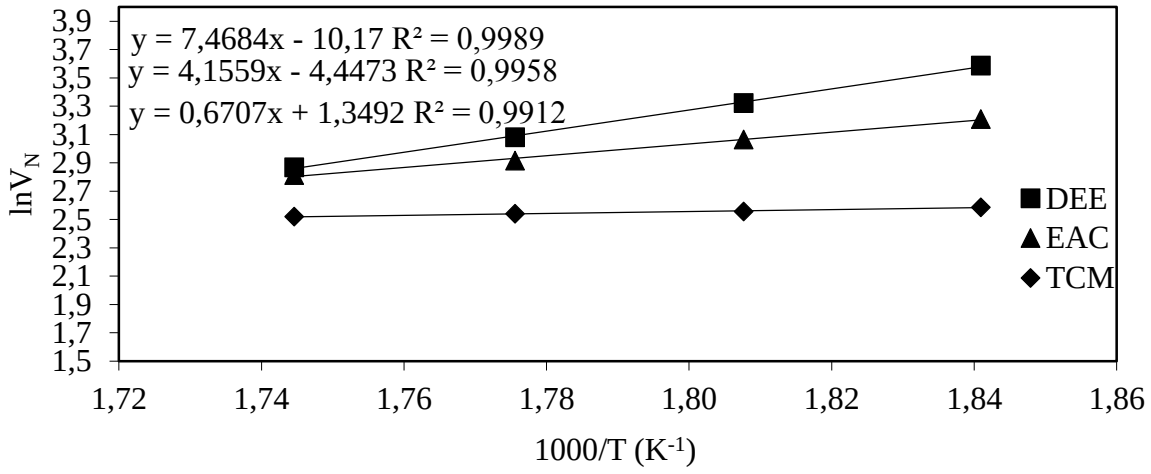
Şekil 9.38.Uçucu külden elde edilen ZA için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

9.2.7. Uçucu Külden elde edilen ZX

40 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında uçucu elde edilen ZX için asidik ve bazik bileşiklerin, kromatografik pikleri ve net tutunma hacmi bilgileri Çizelge 9.39'da gösterilmiştir. Bu bilgilerin grafiğe aktarılmasıyla ile Şekil 9.39 elde edilmiştir.

Çizelge 9.39. Uçucu külden elde edilen ZX asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t0 (s)	tA (s)	VN (cm^3)
DEE	270	23,2	1493,505	694,771	0,622	1,433	36,146
	280	23,2	1498,279	694,859	0,612	1,224	27,712
	290	23,2	1504,321	694,882	0,604	1,078	21,783
	300	23,2	1506,325	694,915	0,596	0,973	17,615
Etilasetat	270	23,4	1493,851	694,723	0,622	1,178	24,758
	280	23,4	1496,228	694,535	0,612	1,085	21,419
	290	24,6	1499,140	694,675	0,604	1,007	18,479
	300	24,6	1502,880	694,682	0,596	0,954	16,674
TCM	270	23	1496,721	695,235	0,622	0,92	13,275
	280	23	1500,307	695,356	0,612	0,897	12,907
	290	23	1504,533	695,468	0,604	0,88	12,699
	300	23	1509,700	695,495	0,596	0,862	12,423

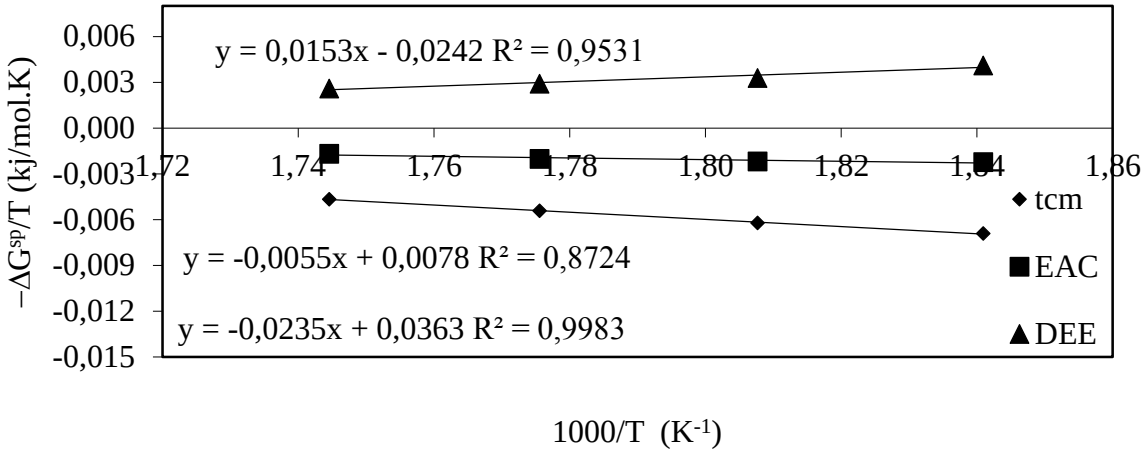


Şekil 9.39. Uçucu külden elde edilmiş ZX için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri

Çizelge 9.40. Uçucu külden elde edilen ZX için elde edilen $-\Delta G^{sp}$ sonuçları

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	270 ºC	**280 ºC**	**290 ºC**	**300 ºC**
TCM	-3,757	-3,444	-3,056	-2,675
DEE	2,229	1,822	1,642	1,489
EAC	-1,213	-1,207	-1,144	-0,971

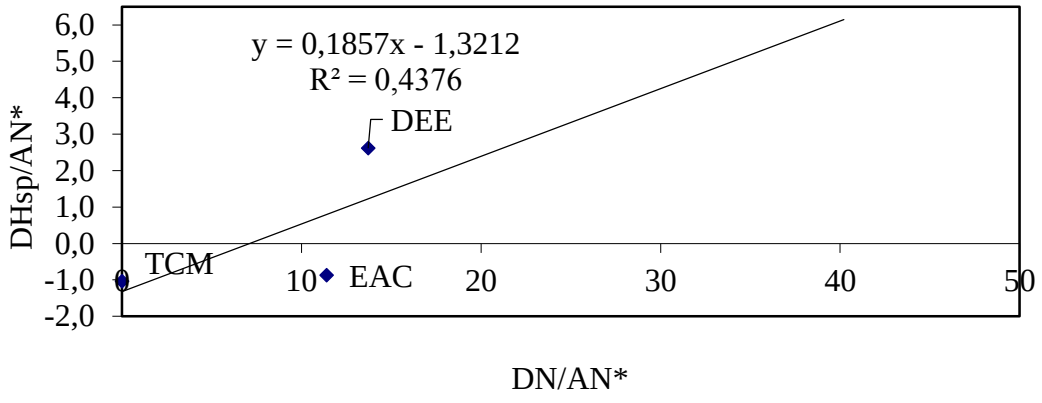
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin bulunması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine göre 1000/T değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.40) bulunmuştur. $-\Delta H^{sp}$ değeri doğruların eğimleri kullanılarak (Çizelge 9.41) elde edilmiştir. $-\Delta H^{sp}/AN^*$ verilerine göre DN/AN^* verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.41 çizilmiştir.



Şekil 9.40. Uçucu külden elde edilen ZX için $(-\Delta G^{sp}/T)$ karşı (1/T) grafiği

Çizelge 9.41. Uçucu külden elde edilen ZX için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri

Organik Bileşikler	-ΔHsp (kJ/mol)	-ΔHsp/ AN*	DN/AN*
TCM	-0,02349	-1,039927	0
DEE	0,01529	2,610983	13,71
EAC	-0,00547	-0,871287	11,40



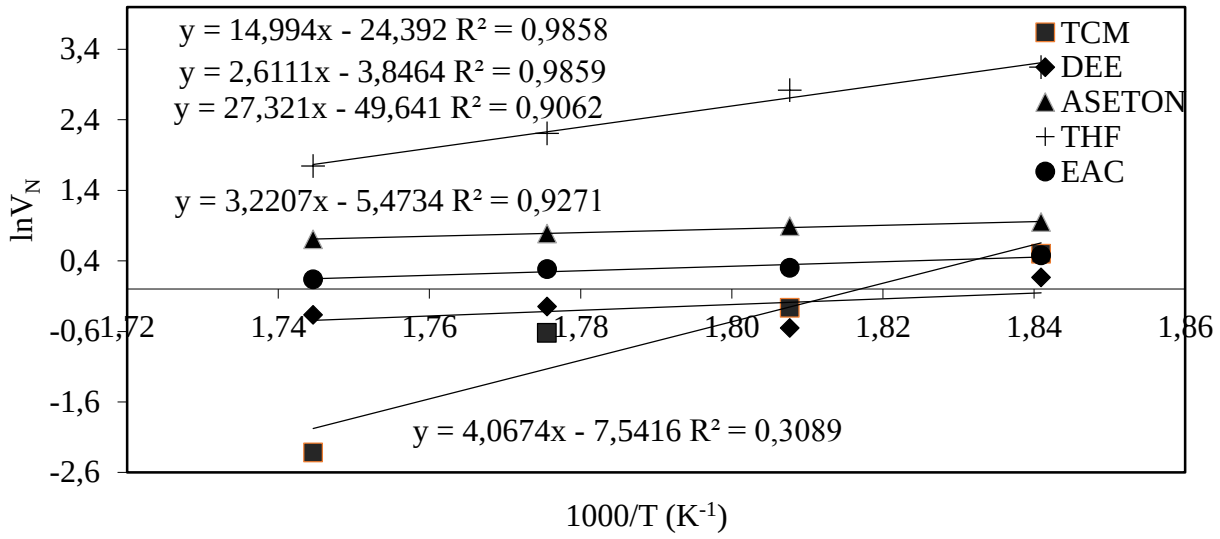
Şekil 9.41. Uçucu külden elde edilen ZX için (-ΔH^{sp}/AN*)−(DN/AN*) grafiği

9.2.8. Cüruftan elde edilen ZA

40 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında cüruftan elde edilen ZA için asidik ve bazik bileşiklerin, kromatografik pikleri ve net tutunma hacmi bilgileri Çizelge 9.42'de gösterilmiştir. Bu bilgilerin grafiğe aktarılmasıyla ile Şekil 9.42 elde edilmiştir.

Çizelge 9.42. Cüruftan elde edilen ZA asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t0 (s)	tA (s)	VN (cm^3)
ASETON	270	26,4	1367,939	691,500	0,647	0,702	2,586
	280	26,4	1368,357	691,488	0,645	0,696	2,441
	290	26,4	1369,993	691,463	0,631	0,676	2,191
	300	26,4	1374,482	691,361	0,623	0,664	2,026
DEE	270	26,4	1365,501	691,358	0,647	0,672	1,177
	280	26,4	1367,144	691,426	0,645	0,657	0,575
	290	26,4	1370,286	691,411	0,631	0,647	0,779
	300	26,4	1371,860	691,391	0,623	0,637	0,693
Etilasetat	270	26	1357,447	691,364	0,647	0,681	1,610
	280	26	1358,467	691,321	0,645	0,673	1,349
	290	26	1357,432	691,276	0,631	0,658	1,325
	300	26	1359,881	691,349	0,623	0,646	1,147
TCM	270	26,2	1366,281	691,348	0,647	0,682	1,648
	280	26,2	1368,114	691,323	0,645	0,661	0,766
	290	26,2	1368,010	691,297	0,631	0,642	0,536
	300	26,2	1382,593	691,318	0,623	0,625	0,098
THF	270	26,2	1356,849	691,269	0,647	1,139	23,283
	280	26,2	1357,029	691,356	0,645	0,993	16,771
	290	26	1360,771	691,359	0,631	0,816	9,064
	300	26	1362,181	691,389	0,623	0,738	5,730

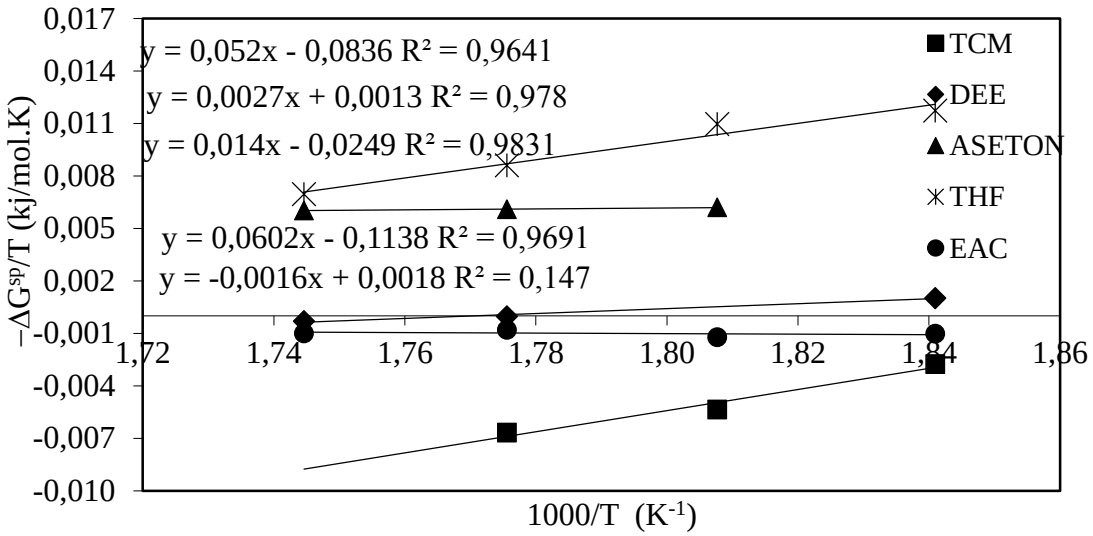


Şekil 9.42. Cüruftan elde edilmiş ZA için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri

Çizelge 9.43. Cüruftan elde edilen ZA için elde edilen $-\Delta G^{sp}$ sonuçları

	-ΔGsp (kJ/mol)			
	270 ºC	**280 ºC**	**290 ºC**	**300 ºC**
TCM	-1,495	-2,967	-3,764	-3,240
DEE	0,551	-1,048	-0,022	-0,173
ASETON	3,194	3,430	3,430	3,455
THF	6,376	6,068	4,841	3,984
EAC	-0,557	-0,673	-0,452	-0,571

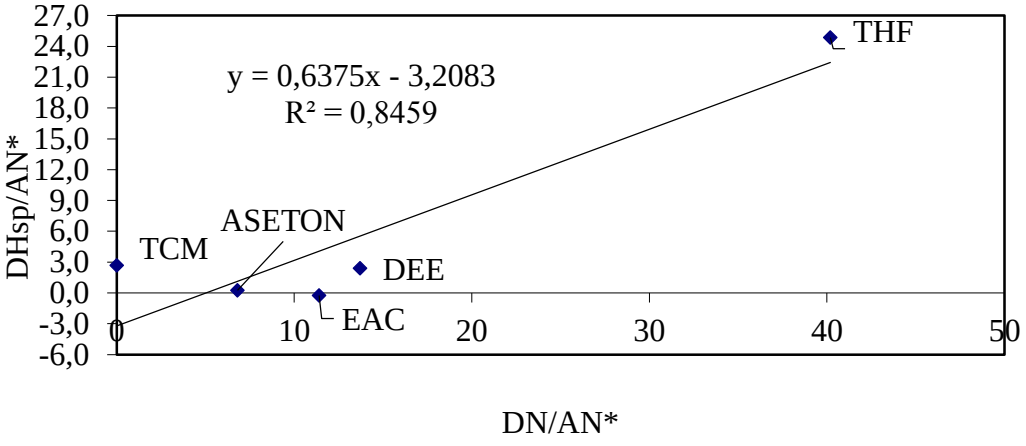
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin bulunması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine göre 1000/T değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.43) bulunmuştur. $-\Delta H^{sp}$ değeri doğruların eğimleri kullanılarak (Çizelge 9.44) elde edilmiştir. $-\Delta H^{sp}$/AN* verilerine göre DN/AN* verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.44 çizilmiştir.



Şekil 9.43. Cüruftan elde edilen ZA için ($-\Delta G^{sp}/T$) karşı (1/T) grafiği

Çizelge 9.44. Cüruftan elde edilen ZA için bulunan $-\Delta H^{sp}$ değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri

Organik Bileşikler	-ΔHsp (kJ/mol)	-ΔHsp/ AN*	DN/AN*
TCM	0,06024	2,666499	0
DEE	0,01404	2,396625	13,71
ASETON	0,00273	0,261312	6,8
THF	0,05201	24,86022	40,2
EAC	-0,00157	-0,25034	11,4



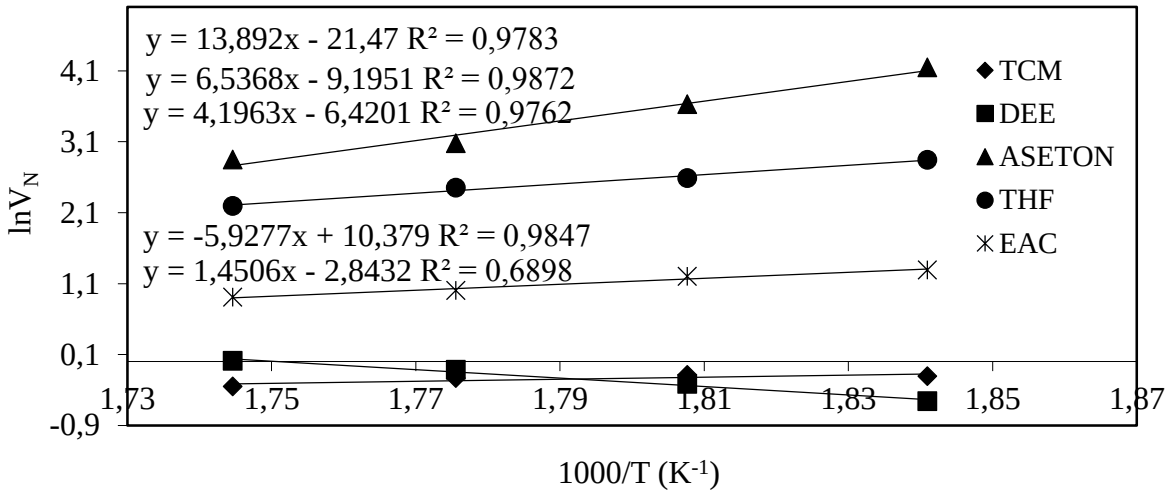
Şekil 9.44. Cüruftan elde edilen ZA için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

9.2.9. Cüruftan elde edilen ZX

40 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında cüruftan elde edilen ZX için asidik ve bazik bileşiklerin, kromatografik pikleri ve net tutunma hacmi bilgileri Çizelge 9.45'de gösterilmiştir. Bu bilgilerin grafiğe aktarılmasıyla ile Şekil 9.45 elde edilmiştir.

Çizelge 9.45. Cüruftan elde edilen ZX asidik ve bazik bileşiklerin kromatografik pik koşulları, tutunma süresi ve net tutunma hacmi bilgileri (270 - 300ºC)

Asidik/bazik bileşikler	T (°C)	T0 (°C)	Pg (mmHg)	Pç (mmHg)	t0 (s)	tA (s)	VN (cm^3)
ASETON	270	27,8	1335,873	691,016	0,596	1,926	63,326
	280	27,8	1334,219	691,050	0,586	1,363	37,713
	290	27,8	1331,681	691,082	0,575	1,015	21,774
	300	27,8	1330,055	691,073	0,565	0,907	17,241
DEE	270	27,8	1332,286	691,065	0,596	0,608	0,573
	280	27,8	1331,256	691,053	0,586	0,601	0,729
	290	27,8	1329,960	691,088	0,575	0,593	0,892
	300	27,8	1329,264	691,083	0,565	0,585	1,009
Etilasetat	270	27,4	1330,089	691,177	0,596	0,672	3,636
	280	27,4	1325,366	691,162	0,586	0,654	3,322
	290	27,4	1330,126	691,122	0,575	0,63	2,728
	300	27,4	1327,520	691,137	0,565	0,614	2,477
TCM	270	27,6	1329,123	691,129	0,596	0,613	0,813
	280	27,6	1324,656	691,099	0,586	0,603	0,830
	290	27,6	1331,382	691,076	0,575	0,591	0,792
	300	27,6	1330,855	691,066	0,565	0,579	0,706
THF	270	27,4	1333,720	691,174	0,596	0,957	17,235
	280	27,4	1327,347	691,243	0,586	0,859	13,322
	290	27,4	1324,005	691,167	0,575	0,808	11,597
	300	27,4	1324,335	691,165	0,565	0,742	8,964

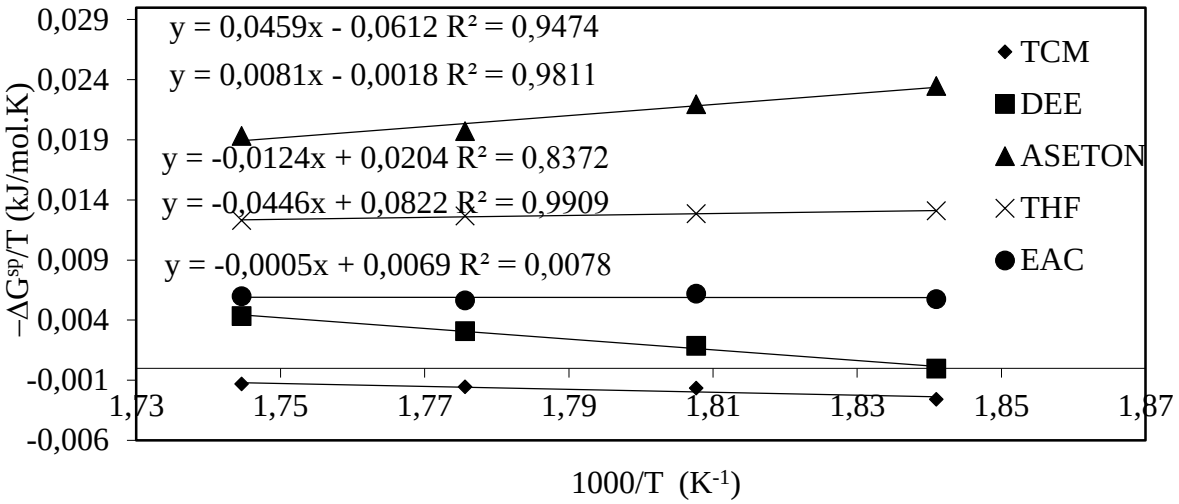


Şekil 9.45. Cüruftan elde edilmiş ZX için asidik ve bazik bileşikler, 1/T'ye karşı LnV_N şekilleri

Çizelge 9.46. Cüruftan elde edilen ZX için elde edilen $-\Delta G^{sp}$ sonuçları

	$-\Delta G^{sp}$ (kJ/mol)			
	270 ºC	**280 ºC**	**290 ºC**	**300 ºC**
TCM	-1,413	-0,925	-0,876	-0,758
DEE	-0,016	1,026	1,735	2,480
ASETON	12,757	12,145	11,100	11,078
THF	7,116	7,108	7,128	7,049
EAC	3,117	3,428	3,171	3,429

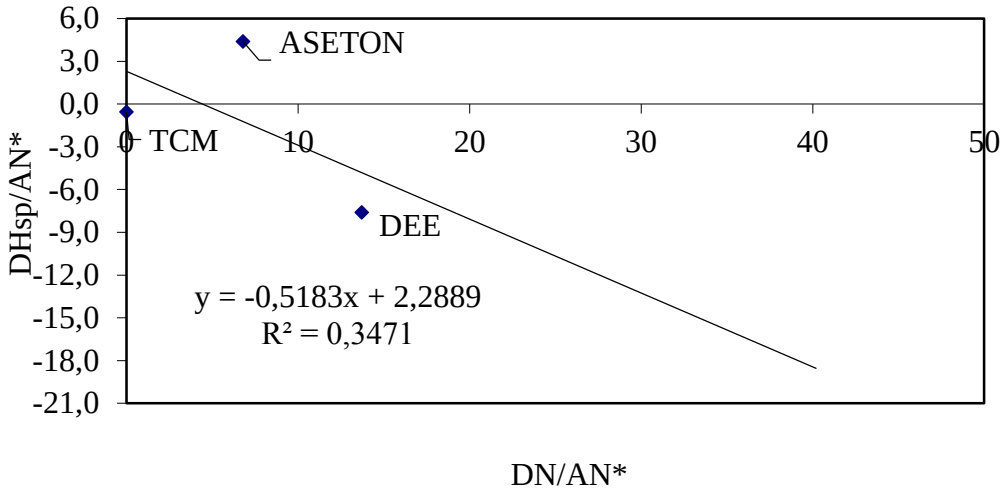
Adsorpsiyon serbest entalpisinin spesifik bileşenin bulunması için $-\Delta G^{sp}/T$ değerlerine göre 1000/T değerlerinin grafiğe aktarılmasıyla (Şekil 9.46) bulunmuştur. $-\Delta H^{sp}$ değeri doğruların eğimleri kullanılarak (Çizelge 9.47) elde edilmiştir. $-\Delta H^{sp}$/AN* verilerine göre DN/AN* verilerinin grafiğe aktarılmasıyla Şekil 9.47 çizilmiştir



Şekil 9.46. Cüruftan elde edilen ZX için (-ΔG^{sp}/T) karşı (1/T) grafiği

Çizelge 9.47. Cüruftan elde edilen ZX için bulunan -ΔH^{sp} değerleri asitlik ve bazlık değişkenleri

Organik Bileşikler	**-ΔH^{sp} (kJ/mol)**	**-ΔH^{sp}/AN***	**DN/AN***
TCM	-0,01239	-0,548361	0
DEE	-0,04457	-7,609047	13,71
ASETON	0,04595	4,392454	6,8
THF	0,00809	3,866156	40,2
EAC	-0,00054	-0,085954	11,4



Şekil 9.47. Cüruftan elde edilen ZX için ($-\Delta H^{sp}/AN^*$)−(DN/AN*) grafiği

10 . YAPI ANALİZİ VE KARAKTERİZASYON

10.1. Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni

TGK ile belirlenen kaolin , uçucukül , cüruf kullanılarak elde edilen Zeolit A ve Zeolit X farklı sıcaklıklarda hesaplanan γ_S^d sonuçları ZA, ZX için Çizelge 10.1'de verilmiştir.

Çizelge 10.1. Kaolin, Uçucu kül, cüruf ZA ve ZX'in sıcaklıkla γ_S^d sonuçlarının değişimi

		Yüzey Enerjisinin Dağılım Bileşeni, γ_S^d (mJ/m^2)			
		60 ºC	**70 ºC**	**80 ºC**	**90 ºC**
İşlem görmemiş numuneler	**Kaolin**	100,738	95,015	92,054	90,187
	Uçucu kül	7,796	4,985	3,998	2,965
	Cüruf	33,453	32,226	28,596	27,483
		40 ºC	**45ºC**	**50 ºC**	**55 ºC**
	Cüruf	38,342	35,410	34,759	34,296
		270 ºC	**280 ºC**	**290 ºC**	**300 ºC**
Kaolin	**Zeolit A**	39,994	39,546	37,988	37,557
	Zeolit X	39,401	39,217	39,136	39,054
Uçucu kül	**Zeolit A**	21,886	21,267	21,252	20,707
	Zeolit X	44,840	40,567	40,322	39,435
Cüruf	**Zeolit A**	27,508	27,343	26,891	25,078
	Zeolit X	20,989	20,794	20,523	19,368

Kaolinin 60-90 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının, 90,187 ve 100,738 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Uçucu külün 60-90 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının 2,965 ve 7,796 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Cürufun 60-90 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının 33,453 ve 27,483 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Cürufun 40-55 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının 38,342ve 34,296 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir.

Kaolinden elde edilen ZA'nın 270-300 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının, 39,994 ve 37,557 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Kaolinden elde edilen ZX'in 270-300 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının 39,401 ve 39,054 mJ/m^2 arasında olduğu görülmektedir.

Uçucu külden elde edilen ZA'nın 270-300 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının, 21,886 ve 20,707 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Uçucu külden elde edilen ZX'in 270-300 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının, 44,840 ve 39,435 mJ/m^2 arasında olduğu görülmektedir.

Cüruftan elde edilen ZA'nın 270-300 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının, 27,508 ve 25,078 mJ/m^2 arasında olduğu görülmektedir. Cüruftan elde edilen ZX'in 270-300 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının 20,989 ve 19,368 mJ/m^2 arasında olduğu görülmektedir. Sonuçlara göre yüzey enerjisi dağılım bileşeni değerleri, tüm maddeler için artan sıcaklıkla birlikte azalmıştır.

10.2. Yüzey Asitlik/Bazlık Parametreleri

Kaolin, Uçucu kül, Cüruf, ZA ve ZX ‘in yüzey asitlik ve bazlık değişkenleri Çizelge 10.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 10.2. Analizi yapılan maddelerin yüzey asitlik ve bazlık değişkenleri

		K_A	K_B	$S_C = K_D/K_A$
İşlem görmemiş numuneler	**Kaolin**	0,102	-0,051	-0,49791
	Uçucu kül	0,170	0,849	4,98224
	Cüruf	0,332	1,486	4,481791
Kaolin	**Zeolit A**	0,515	-1,296	-2,51528
	Zeolit X	0,200	-0,052	-0,25807
Uçucu kül	**Zeolit A**	-0,292	12,114	-41,4672
	Zeolit X	0,186	-1,040	-5,6004
Cüruf	**Zeolit A**	0,638	-1,865	-2,92476
	Zeolit X	-0,518	2,289	-4,41657

Kolon içersindeki çözücü molekülleri ve sabit fazın birbirleriyle etkileşimlerden yararlanılarak, K_A =yüzey asitlik ve K_B =bazlık değişkenleri bulundu.

Ters Gaz Kromatografisinde yüzeyin asit ve baz özelliklerini bulmak amacıyla polar çözücülerden faydalanıldı. Kaolinin yüzey asitliği = 0,102 ve bazlığı = -0,051 bulundu. Uçucu külün yüzey asitliği= 0,170 ve bazlığı= 0,849 bulundu. Cüruf un yüzey asitliği= 0,332 ve bazlığı= 1,486 bulundu. Kaolinden elde edilen ZA ‘nın yüzey asitliği= 0,515 ve bazlığı= -1,296 bulundu. Kaolinden elde edilen ZX ‘in yüzey asitliği= K_A 0,200 ve bazlığı=-0,052 bulundu.

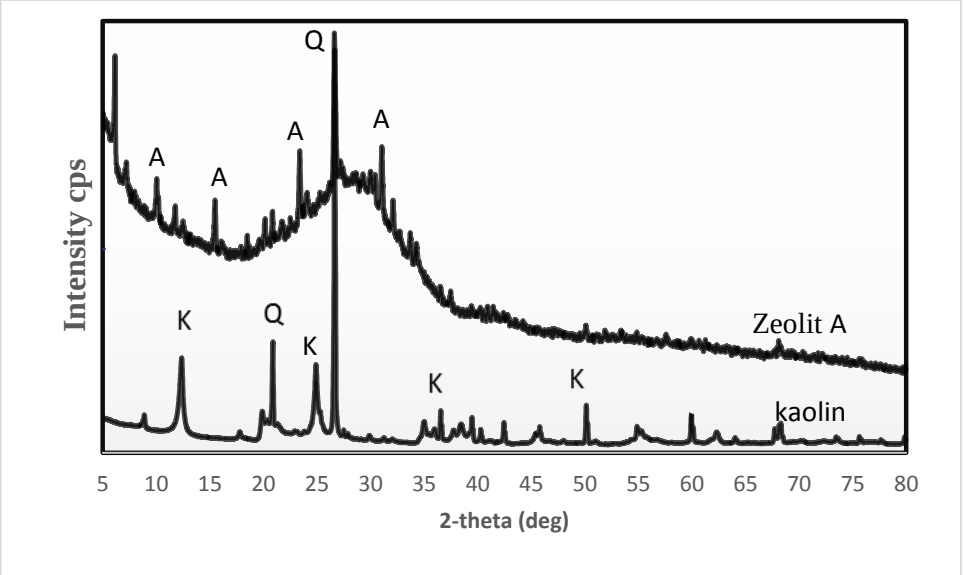
Uçucu külden elde edilen ZA ‘nın yüzey asitliği= -0,292 ve bazlığı= 12,114 bulundu. Uçucu külden elde edilen ZX’in yüzey asitliği= 0,186 ve bazlığı= -1,040 bulundu. Cüruftan elde edilen ZA’nın yüzey asitliği= 0,638 ve bazlığı= -1,865 bulundu. Cüruftan elde edilen ZX’in yüzey asitliği= -0,518 ve bazlığı=2,289 bulundu.

1990 yılında Fowkes ve Riddle K_A ve K_B değerlerini kıyaslayarak yüzeyin karakterini tarif etmek için $S_C = K_B/K_A$ değişkenini tahmin edilmiştir (Fowkes ve Riddle, 1990). Katının S_C değerinin birden yüksek bir değere sahip olduğunda yüzeyinin bazik olduğunu, S_C değerinin birden düşük değere sahip olması durumunda da yüzeyinin asidik olduğunu gösterir. Kaolin için S_C = -0,49791; uçucu kül için S_C = 4,98224; Cüruf için S_C = 4,481791 Kaolinden elde edilmiş ZA için S_C = -2,51528 ; Kaolinden elde edilmiş ZX için S_C = -0,25807 olarak hesaplandı.

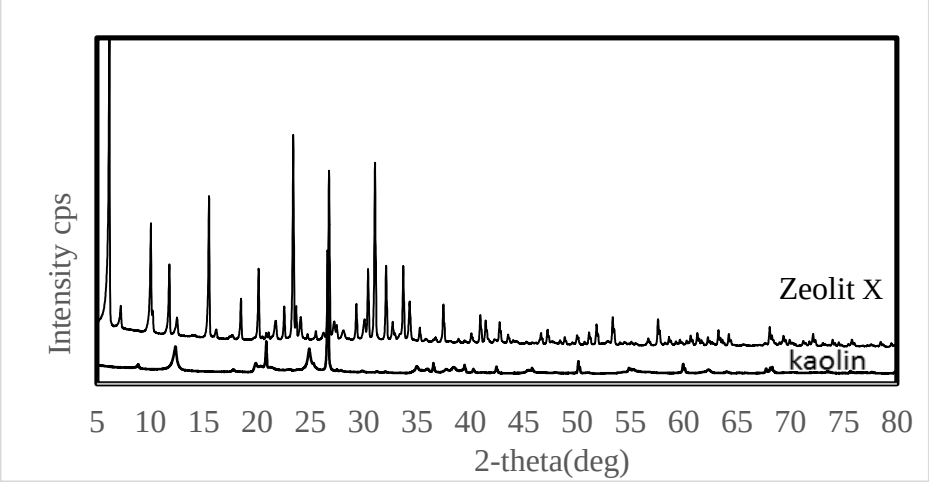
Uçucu külden elde edilmiş ZA için S_C = -41,4672; Uçucu külden elde edilmiş ZX için S_C = -5,6004 olarak hesaplandı. Cüruftan elde edilmiş ZA için S_C = -2,92476 ; Cüruftan elde edilmiş ZX için S_C =-4,41657 olarak hesaplandı. Kaolin ve kaolinden elde edilen Zeolit X asidik karakterde, diğerlerinin bazik karakterde olduğu görülmektedir.

10.3. XRD Difraktogramlar

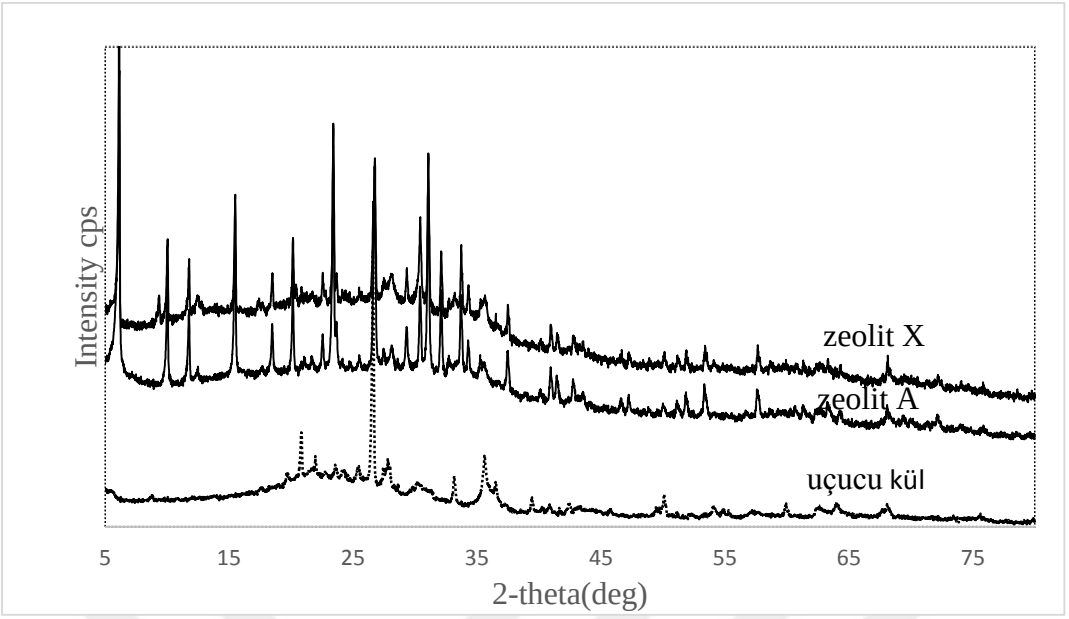
Kaolinden elde edilen Zeolit A, Kaolinden elde edilen ZX, uçucu külden edilen ZA, Uçucu külden elde edilen ZX, Cüruftan elde edilen ZA, Cüruftan elde edilen ZX'in XRD difraktogramları sırasıyla Şekil 10.1, 10.2, 10.3 ve 10.4 da verilmiştir.



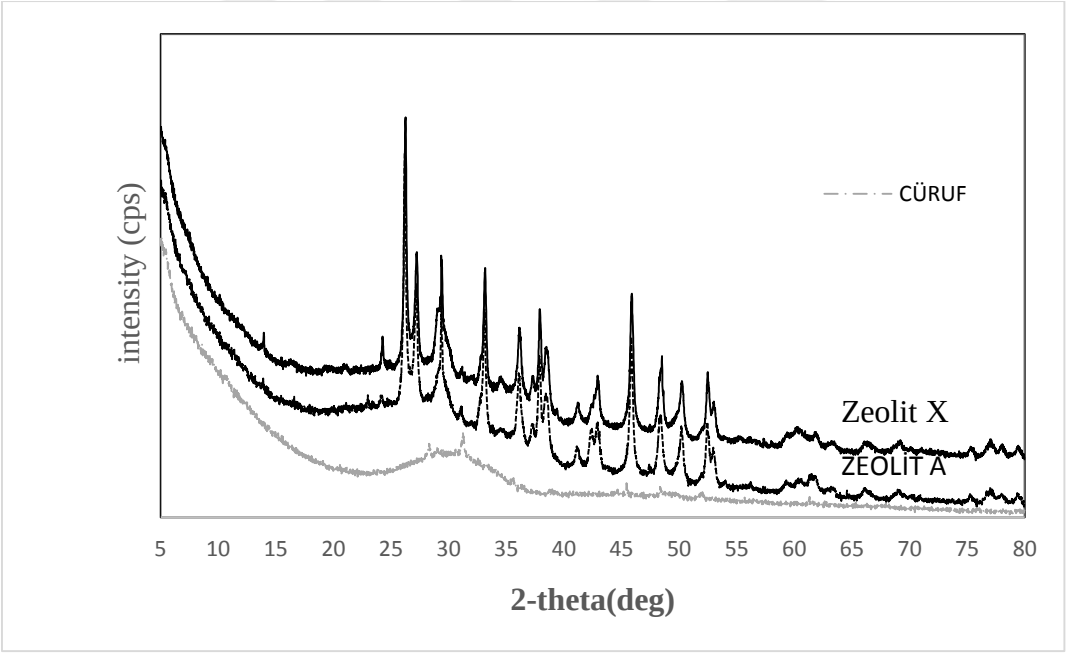
Şekil 10.1. Kaolinden elde edilen ZA'nın XRD difraktogramı



Şekil 10.2. Kaolinden elde edilen ZX'in XRD difraktogramı



Şekil 10.3. Uçucu külden elde edilen ZA ile ZX'in XRD difraktogramı



Şekil 10.4.Cüruftan elde edilen ZA ve ZX'in XRD difraktogramı

X-Işınları difraksiyon analizi, zeolitlerin kristal yapılarını belirlemek amacıyla yapılan bir analiz türüdür. Şekil 10.1.'de gösterilen ham malzemenin XRD deseni, 12.34'te d_{100} ve d_{200} 24,64'te kaolinite karşılık gelir (Zhao et al., 2004).

Metakaolin amorf materyaldendir ve en yüksek kırınım zirveleri, metakaolin içinde kristal faz olan kuvars (SiO_2) varlığına karşılık gelir. Kaolinin karakteristik tepe noktalarının tamamen kaybolması, kuvarsın yoğunluğunun kademeli olarak azaldığını göstermektedir ve Zeolit A ya karşılık gelen yeni pikler oluşmuştur.

Zeolit A'nın karakteristik pikleri 2θ 'da şu şekildedir; 7,2 °, 10,3 °, 12,6 °, 16,2 °, 21.8 °, 24 °, 26,2 °, 27,2 °, 30,2, 30,9 °, 31,1 °, 32,6 °, 33,4 ° ve 34,3 ° değerleridir (Treacy and Higgins, 2001) . Tipik bir zeolit X'in genel pikleri $2\theta = 6^{\circ}, 10^{\circ}, 16^{\circ}, 23{,}5^{\circ}, 27^{\circ}, 31^{\circ}$'deki gibi kırınım pikleriyle, tanınabilir. (Treacy and Higgins, 2007).

Ham uçucu külde bulunan ana kristal fazlar mullit, kuvars, hematit ve manyetittir. Şekil 8.3'te XRD sonuçları ayrıca uçucu külün SiO_2 ve Al_2O_3 açısından zengin olduğunu doğrulamıştır, çünkü tanımlanmış mineral fazları baskın olarak $3Al_2O_3$, SiO_2 (mullit) ve SiO_2 (kuvars)'dan oluşmuştur (Ojha et al., 2004).

Şekil 10.4 te cürufun XRD deseni verilmiştir (Feng vd., 2019). Yapılan araştırmayla $2\theta = 30^{o}$ civarında benzerlik göstermektedir. Kaolin, uçucu kül ve cüruftan elde edilen Zeolit A ve Zeolit X'lerin referanslarla benzer olduğu görülmektedir, ayrıca maddelerdeki kesin piklerden kaynaklı düzgün kristal yapılarının olduğu söylenebilir.

10.4. XRF Analiz Sonuçları

Kaolin,Uçucu kül,Cüruf, üretilen ZA ve ZX maddeleri için XRF sonuçları sırasıyla çizelge 10.3.,10.4, 10.5, 10.6, 10.7, 10.8, 10.9 ve 10.10'da verilmiştir.

Çizelge 10.3. Kaolin XRF analiz sonuçları

Bileşen	Oran (% ağırlıkça)
NiO	0.036
Fe_2O_3	1.714
Nb_2O_5	0.006
ZnO	0.013
K_2O	1.521
ZrO_2	0.023
SrO	0.005
CaO	0.215
Al_2O_3	27.786
MgO	0.726
TiO_2	1.204
SiO_2	55.644
Na_2O	0.237
SO_3	0.100
P_2O_5	0.058

Çizelge 10.4. Uçucu kül XRF analiz sonuçları

Bileşen	Oran (% ağırlıkça)
MnO	0.107
Fe_2O_3	10.760
V_2O_5	0.044
ZrO_2	0.019
NiO	0.265
SrO	0.017
TiO_2	0.843
CuO	0.035
ZnO	0.027
Al_2O_3	20.522
SiO_2	52.920
Cr_2O_3	0.122
MgO	4.259
CaO	3.016
Na_2O	0.927
SO_3	0.714
K_2O	1.899
P_2O_5	0.125

Çizelge 10.5. Kaolinden elde edilen ZA XRF analiz sonuçları

Bileşen	Oran (% ağırlıkça)
SiO_2	36.622
SO_3	0.035
K_2O	0.675
Na_2O	15.418
MgO	0.603
Al_2O_3	26.241
CaO	0.234
ZnO	0.013
SrO	0.006
ZrO_2	0.023
TiO_2	1.023
Fe_2O_3	1.666
NiO	0.062

Çizelge 10.6. Kaolinden elde edilen ZX XRF analiz sonuçları

Bileşen	Oran (% ağırlıkça)
SiO_2	33.185
SO3	0.035
K_2O	0.492
Na_2O	13.263
MgO	0.490
Al_2O_3	22.025
CaO	0.192
CuO	0.026
ZnO	0.017
ZrO_2	0.016
TiO_2	0.882
Fe_2O_3	1.224
NiO	0.054

Çizelge 10.7. Uçucu külden elde edilen ZA XRF analiz sonuçları

Bileşen	Oran (% ağırlıkça)
Co_3O_4	0.032
NiO	0.230
MnO	0.084
ZrO_2	0.018
SrO	0.013
Cr_2O_3	0.029
CuO	0.038
ZnO	0.022
Al_2O_3	16.177
SiO_2	28.808
Fe_2O_3	9.578
MgO	3.481
TiO_2	0.752
Na_2O	8.271
K_2O	0.517
CaO	1.558

Çizelge 10.8. Uçucu külden elde edilen ZX XRF analiz sonuçları

Bileşen	Oran (% ağırlıkça)
Co_3O_4	0.042
NiO	0.257
MnO	0.095
ZrO_2	0.020
SrO	0.012
Cr_2O_3	0.033
CuO	0.040
ZnO	0.020
Al_2O_3	17.564
SiO_2	30.383
Fe_2O_3	10.494
MgO	3.687
TiO_2	0.821
Na_2O	7.851
K_2O	0.560
CaO	1.586

Çizelge 10.9. Cüruftan elde edilen ZA XRF analiz sonuçları

Bileşen	Oran (% ağırlıkça)
ZnO	0.090
SrO	0.025
Na_2O	0.604
NiO	0.052
Nd_2O3	0.102
Fe_2O_3	0.688
BaO	0.491
CeO_2	0.232
Al_2O_3	7.573
SiO_2	26.600
CuO	0.556
MgO	5.814
TiO_2	1.966
MnO	0.534
SO_3	0.084
CaO	18.242

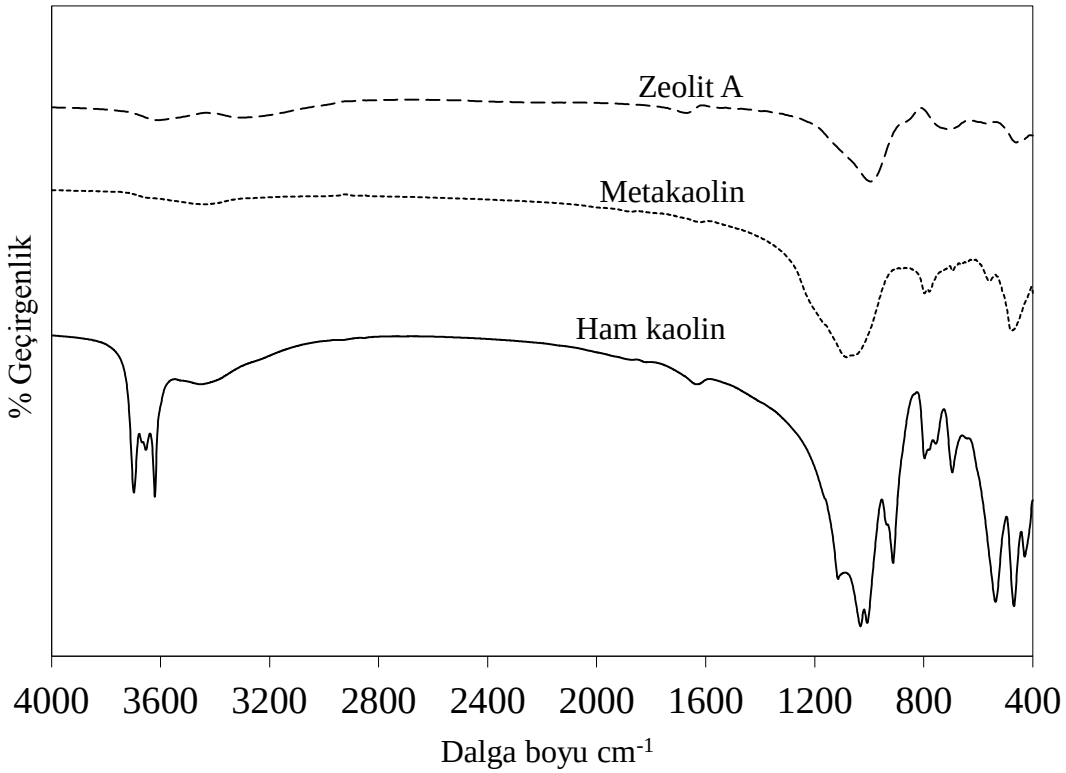
Çizelge 10.10. Cüruftan elde edilen ZX XRF analiz sonuçları

Bileşen	Oran (% ağırlıkça)
NiO	0.030
Fe_2O_3	0.665
CeO_2	0.151
CuO	0.419
CaO	19.382
SrO	0.029
ZnO	0.078
TiO_2	2.037
Al_2O_3	7.524
MgO	5.902
MnO	0.620
SiO_2	29.581
Na_2O	0.639
K_2O	0.044
SO_3	0.076

Zeolitlerdeki Si/Al oranı kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemede en önemli etkenlerden biridir. Yüksek silika miktarı içeren zeolitler 1250-1300 ^oC kadar dayanıklı olup hidrofobik yapıya sahiptirler. Buna karşılık düşük silika miktarı içerenler 650-700^oC kadar dayanıklı olup hidrofilik yapıya sahiptirler. Si/Al oranın yükselmesiyle, zeolitlerin asit karşısında dayanıklılığı arttığı bilinmektedir. Bunun nedeni yapılarında bulunan katyonlardan oluşan yüksek elektrostatik alan gradyeninin, zeolitlerin asit, su gibi polar moleküllere karşı yüksek seçiçicilik göstermesini sağlamasıdır. XRF sonuçlarında görüldüğü gibi çok fazla safsızlık çıkmıştır. Elde edilen zeolitlerin Si/Al oranına bakıldığında en hidrofobik yapıya sahip cüruftan elde edilen Zeolit A ve Zeolit X tir.

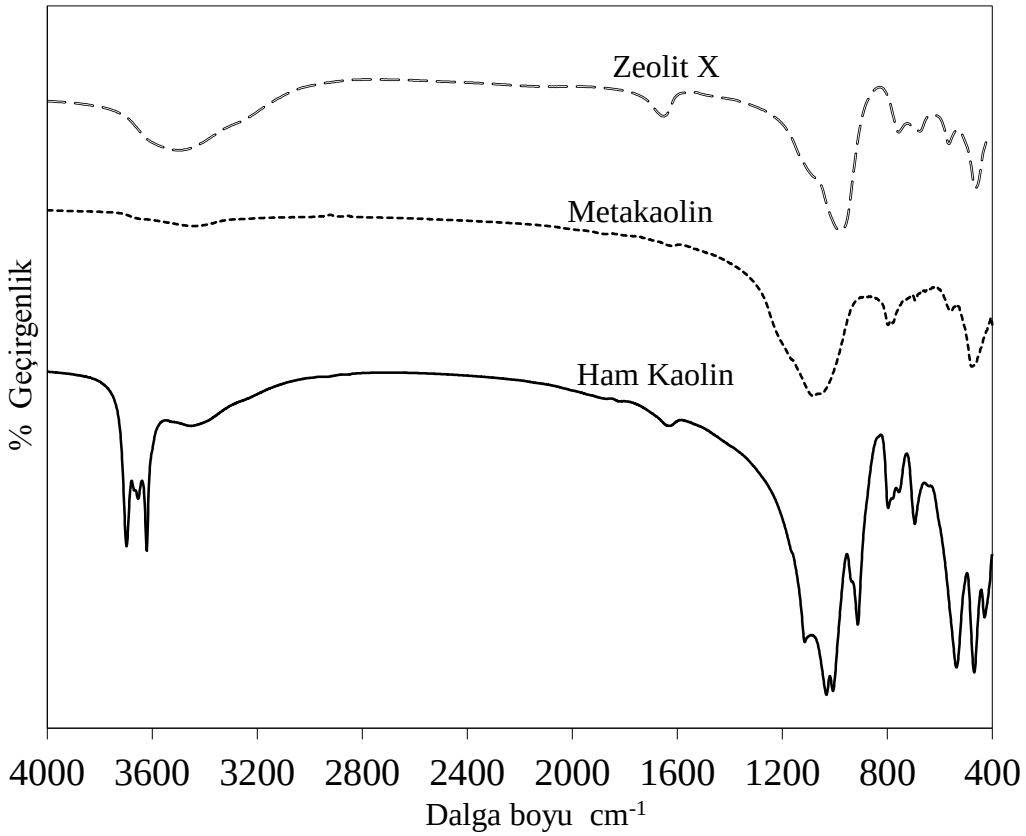
10.5. FTIR Analiz Sonuçları

Kaolin, Metakaolin, kalsine edilmiş Uçucu kül, kalsine edilmiş Cüruf, üretilen zeolit A ve X maddeleri için FTIR sonuçları sırasıyla şekil 10.5., 10.6, 10.7, 10.8,10.9 ve 10.10'a kadar verilmiştir.

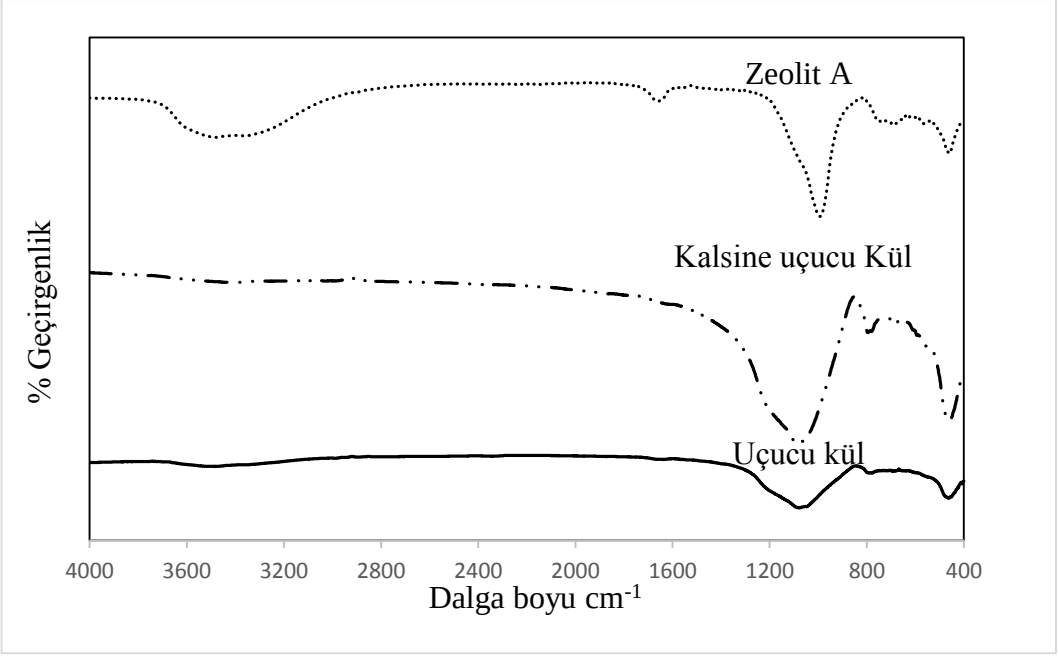


Şekil 10.5. Kaolin, Metakaolin ve ZA FTIR Sonuçları

Zeolitlerde alüminosilikat çerçevenin varlığı FTIR spektroskopik tekniği kullanılarak doğrulandı. Şekil 10.5, kaolinin, metakaolinin, IR spektrumununu ve sentezlenen Zeolit A'yı göstermektedir. 3630 cm^{-1}'de pik kaolin tabakası yapısındaki OH (Al-O-H) türünün absorpsiyonuna karşılık gelir, ki bu absorpsiyon bandı metakaolin spektrumunda görülmemektedir. Kaolin için iç tetrahedral bükme tepe noktası (~ 460 cm^{-1}), alümina tetrahedronunun zeolit çerçevesine dahil edilmesinden dolayı sentez ürünlerinde 456'dan 459 $cm^{-1'}$e kaymaktadır.

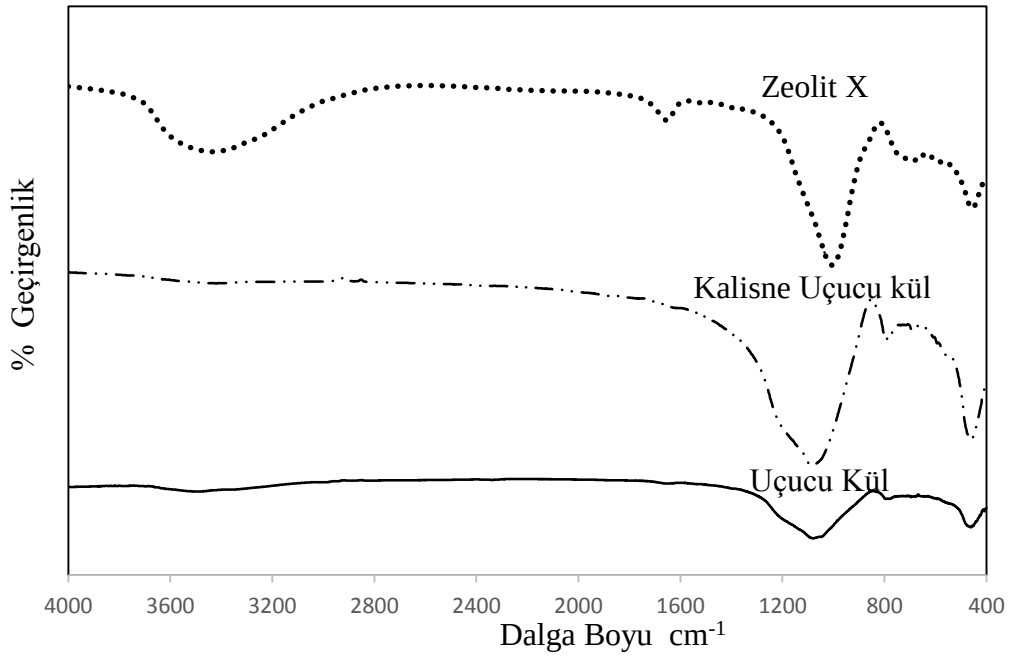


Şekil 10.6.Kaolin, Metakaolin ve ZX FTIR Sonuçları

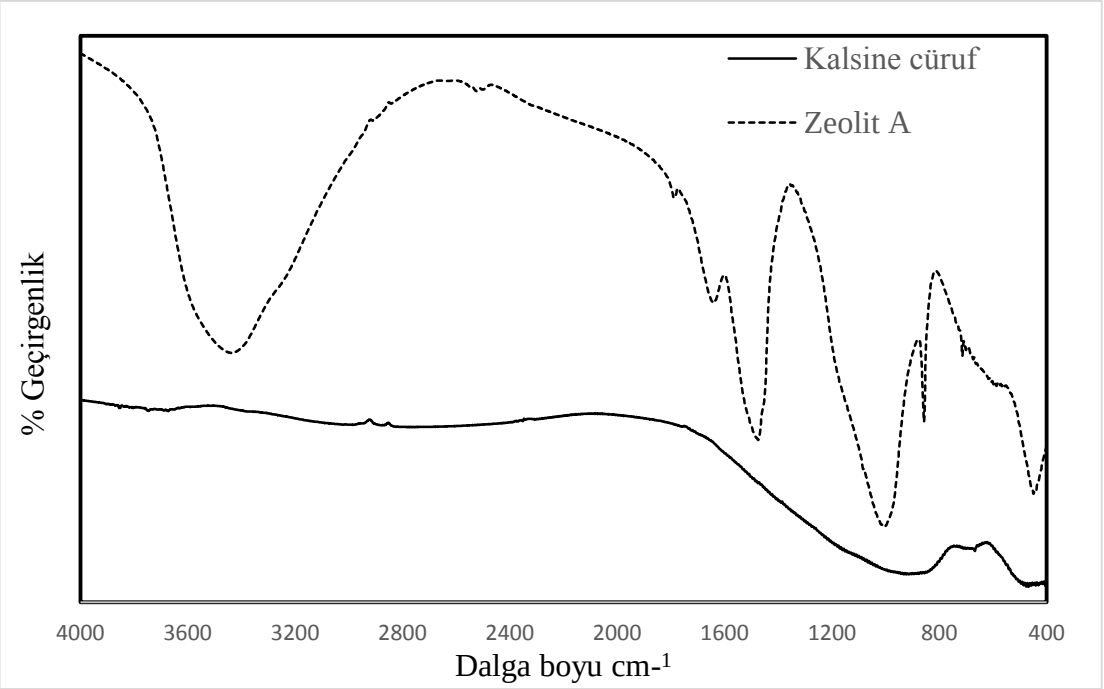


Şekil 10.7.Uçucu kül , Kalsine uçucu kül ve ZA FTIR Sonuçları

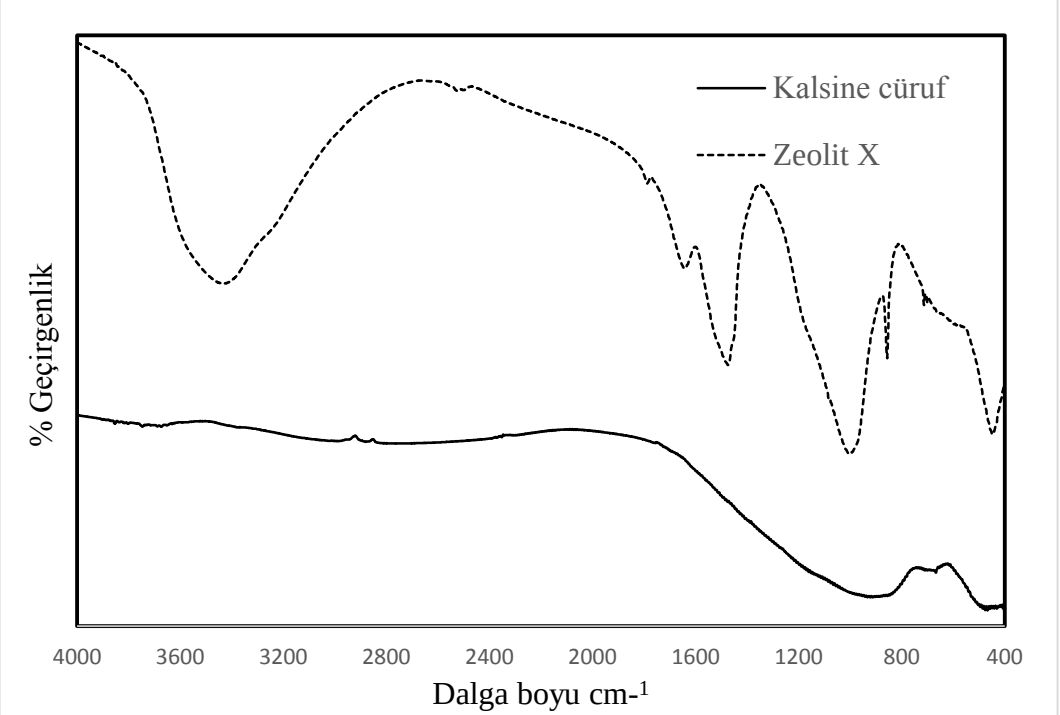
1000 cm^{-1} dalga boyu bölgesindeki ana emme bandı sağa kayar. Bu bant, uçucu kül ve zeolitlerde bulunan T-O (T=Si, Al) bağlarının asimetrik gerilme modunu temsil eder. Ana banttaki bu soldan sağa kayma, kristal üründe daha yüksek bir Si-O konsantrasyonunu gösterir. Bu, orijinal uçucu küldeki kristalli ürünlerin daha az çözüldüğünü ve daha az zeolit ürünlerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, yaklaşık 700 ve 800 cm^{-1}'de görünen bantların, orijinal uçucu kül başlangıç malzemesinde mevcut kuvarsa karşılık gelen TO (T=Al, Si) simetrik gerilme titreşimleri ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Rios ve Williams, 2008; Criado ve arkadaşları, 2010).



Şekil 10.8.Uçucu kül, Kalsine uçucu kül ve ZX FTIR Sonuçları



Şekil 10.9.Kalsine Cüruf ve ZA FTIR Sonuçları



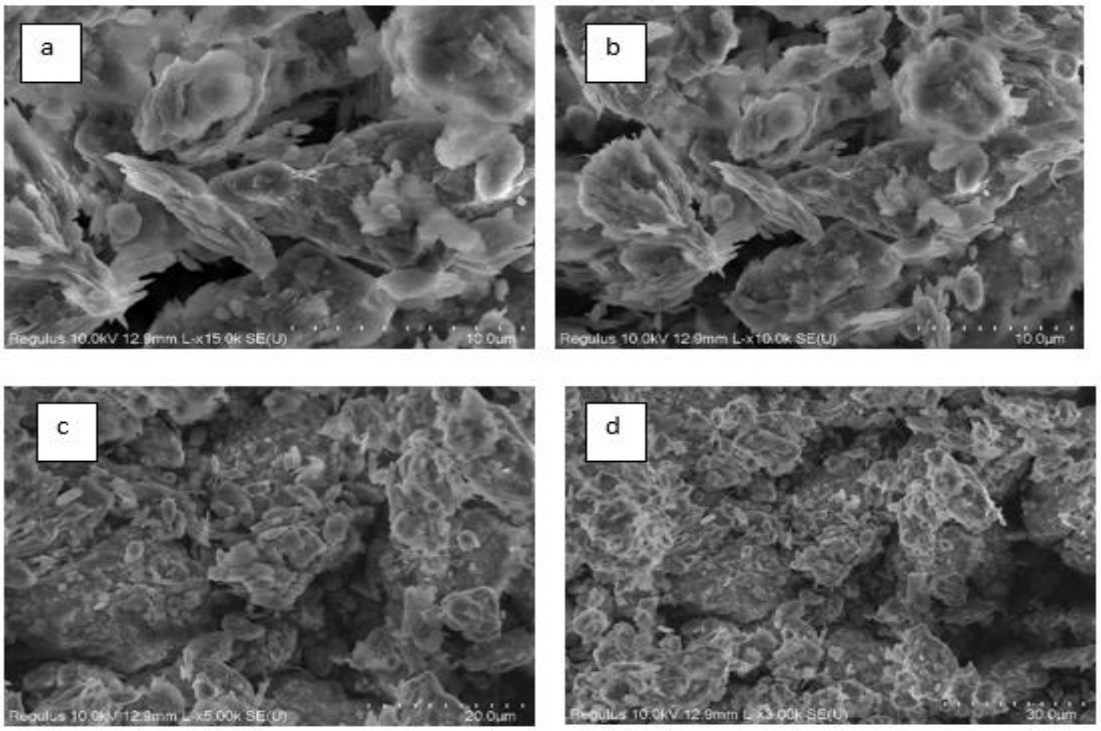
Şekil 10.10.Kalsine Cüruf ve ZX FTIR Sonuçları

ZA'da gözlenen ana IR bantları aşağıdaki gibidir: iç tetrahedral 1250-950 cm^{-1} de, asimetrik gerilme; 720-650 cm^{-1}'de, simetrik gerilme; 500 -420 cm^{-1}'de, Si/Al- O bükümü; dış bağlantılar: 650-500 cm^{-1}, gözenek açma titreşimleri; 1150-1050 cm^{-1}'de, çift halka titreşimleri; 420-300 cm^{-1}, 820-750 cm^{-1}'de, asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri şekildedir. Dış bağlantıların titreşiminden dolayı bantların konumları genellikle yapıya karşı çok hassastır (Javed vd., 2014).

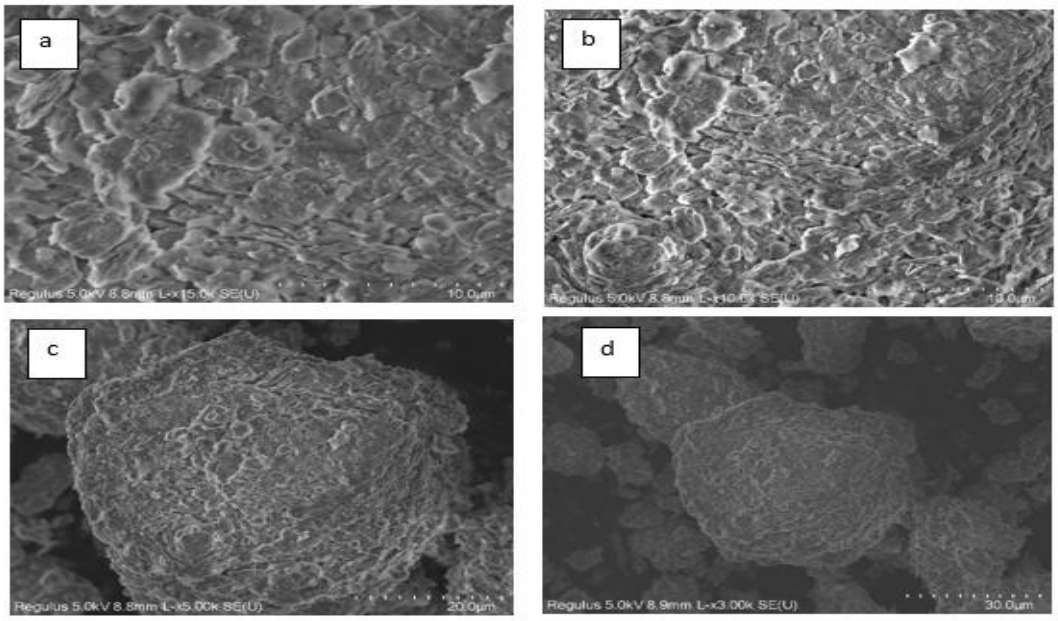
Zeolit X FT-IR spektrumunda 564 cm^{-1} çift halka açma titreşimi, fugasite yapısının ve karakteristik titreşimi olan 566 cm^{-1}'e yakındır (Zhao vd., 2004). 444, 463, 467 ve 672, 669'daki bantlar, TO4 (T=Si veya Al) tetrahedral iç bağlantı titreşimlerine ve sırasıyla simetrik gerilmeye atanır. Bükülme titreşimlerini karakterize eden bu emme bantları, Al-O (1.73 A°) ve Si-O (1,62 A°) bantlarına aittir (Mohammed ve ark., 2013). 564, 672,670 ve 653, 973,1000'deki bantlar, sırasıyla 6 simetrik ve asimetrik gerilme için 6 üyeli çift halkalı titreşime karşılık gelen 560,668 ve 971 cm^{-1}'deki bantlara yakındır.

Zeolit X 1647 ve 1648 cm^{-1} (Lewis bölgeleri) bölgesindeki bantlar, zeolit kanallarındaki zeolitik suya atanır (Blanco ve diğerleri, 1989). Spektrum 3446, 3460 ve 3482'deki bantlar, zeolit kanallarının kenarlarına koordine edilen asimetrik moleküler suyun modlarına atfedilir (Zhao ve diğerleri, 2004: 5; Faghihian ve Godazandeha, 2009).

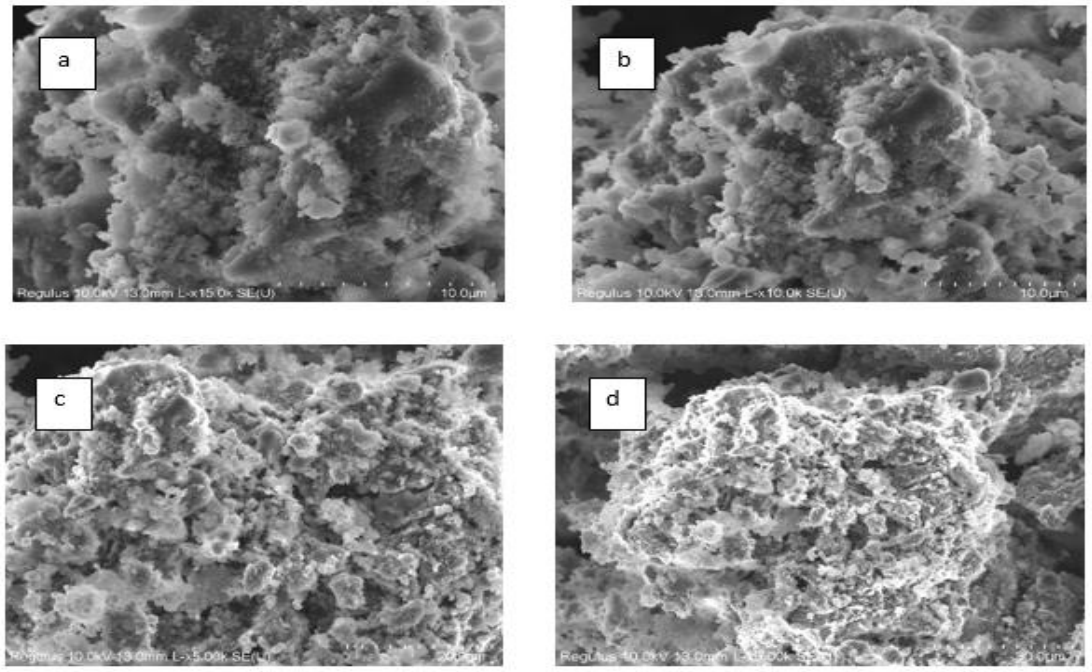
10.6. SEM Görüntüleri



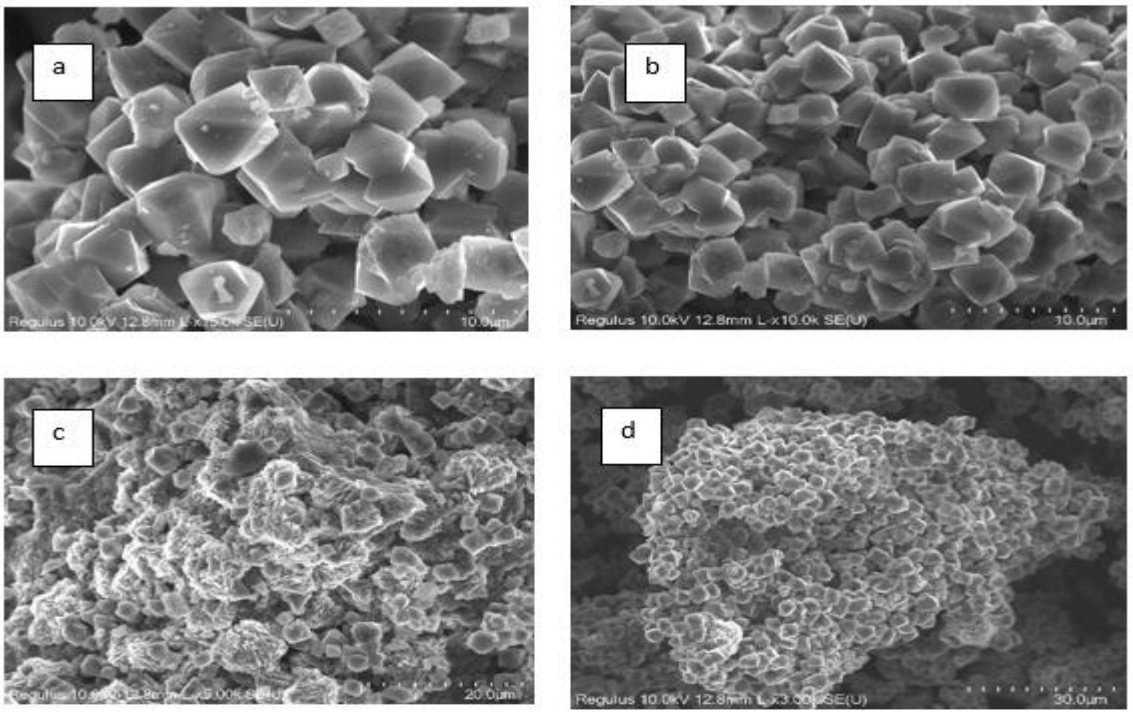
Şekil 10.11. Doğal Kaolinin Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k



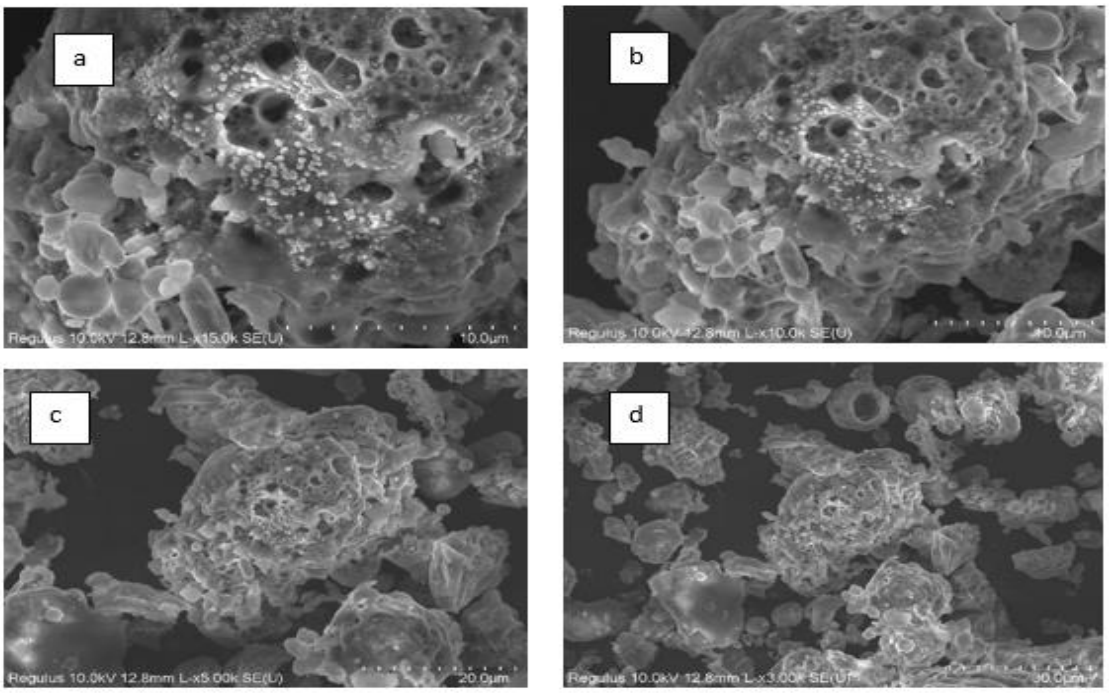
Şekil 10.12. Kalsine kaolinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k



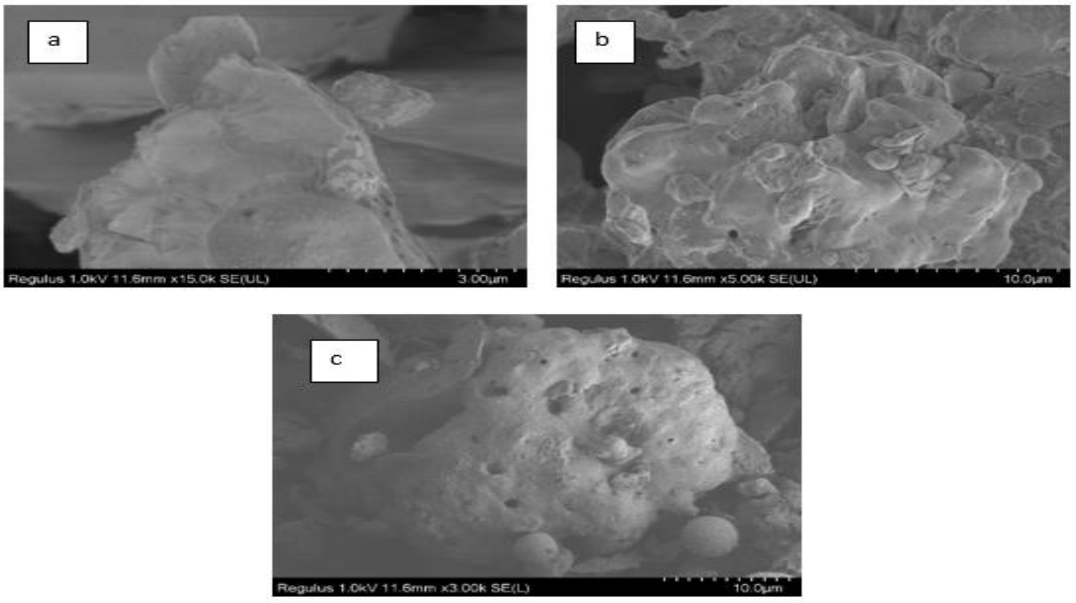
Şekil 10.143. Kaolinden elde edilen ZA'nın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k



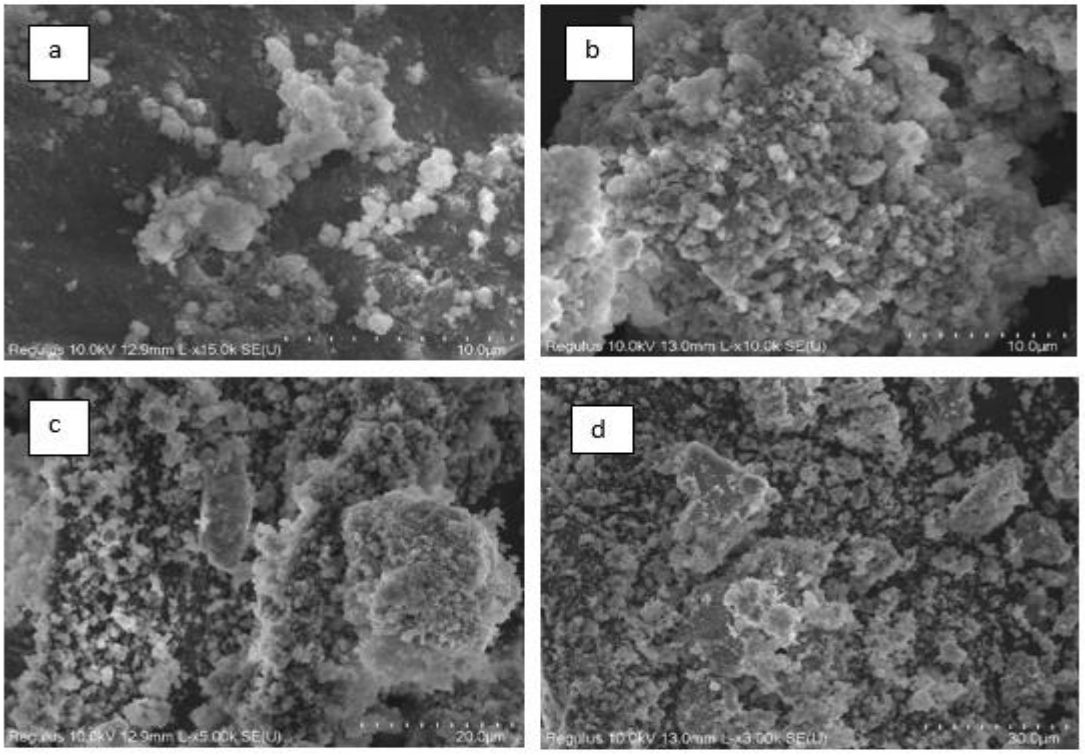
Şekil 10.134. Kaolinden elde edilen ZX 'in taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k



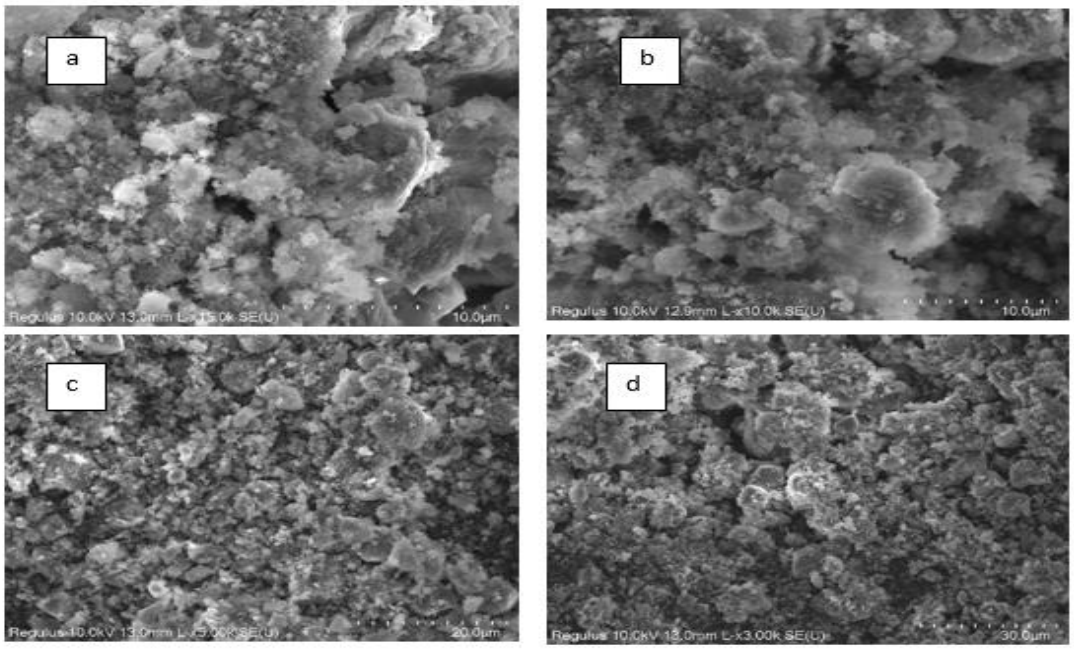
Şekil 10.15. Uçucu külün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k



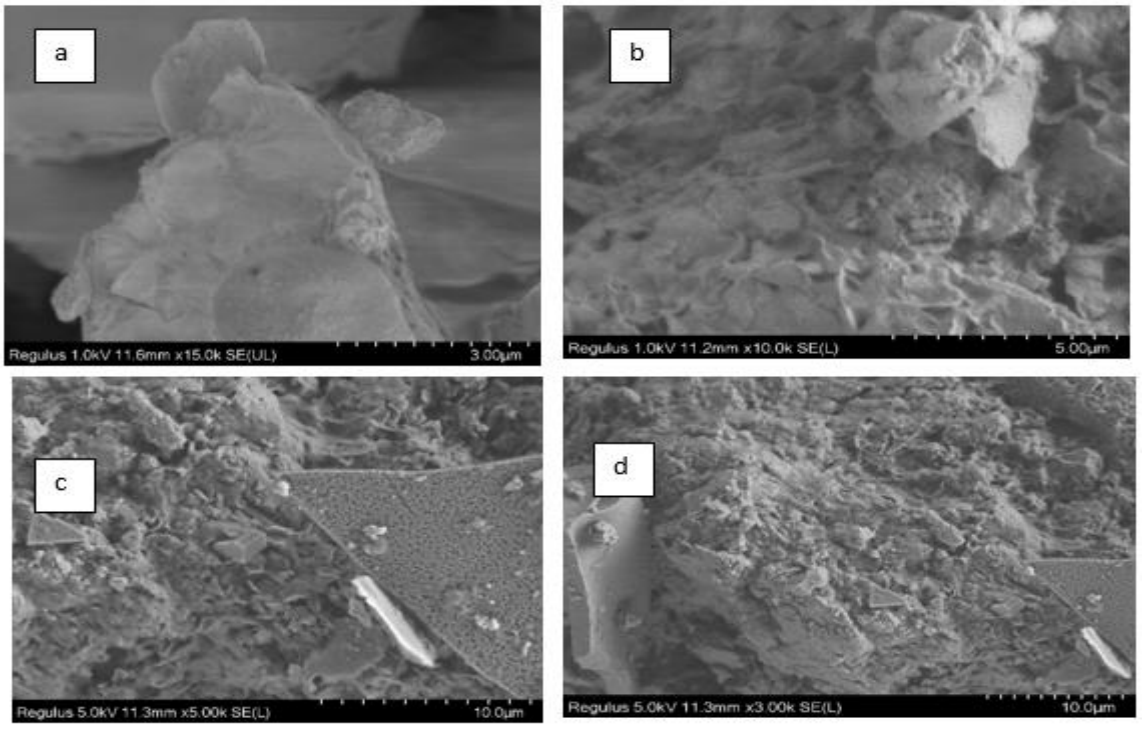
Şekil 10.16. Kalsine uçucu külün taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b) x5k, c), x3k



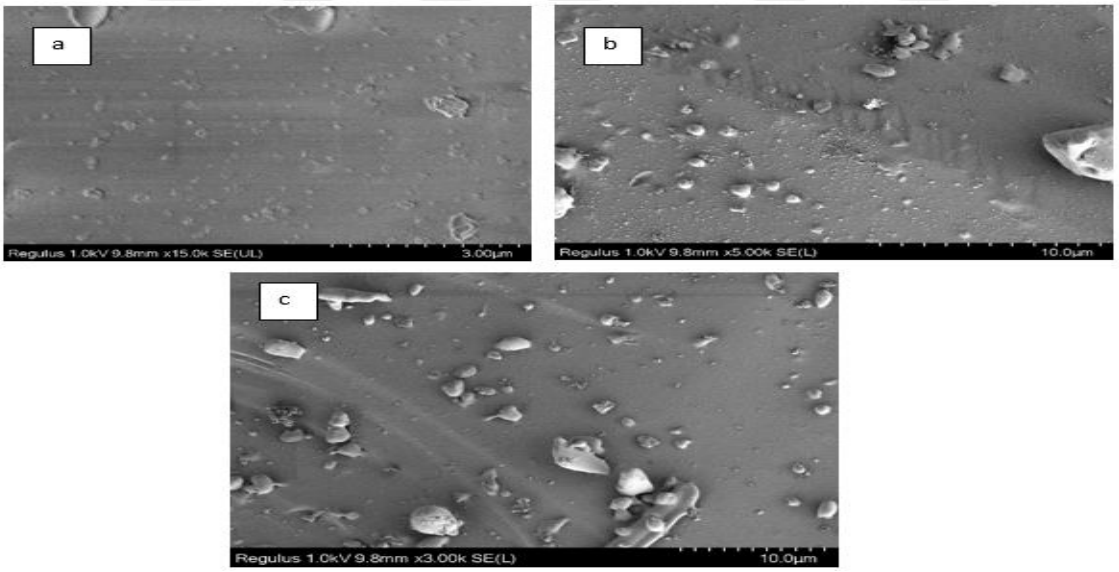
Şekil 10.17. Uçucu külden elde edilen ZA'ın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k



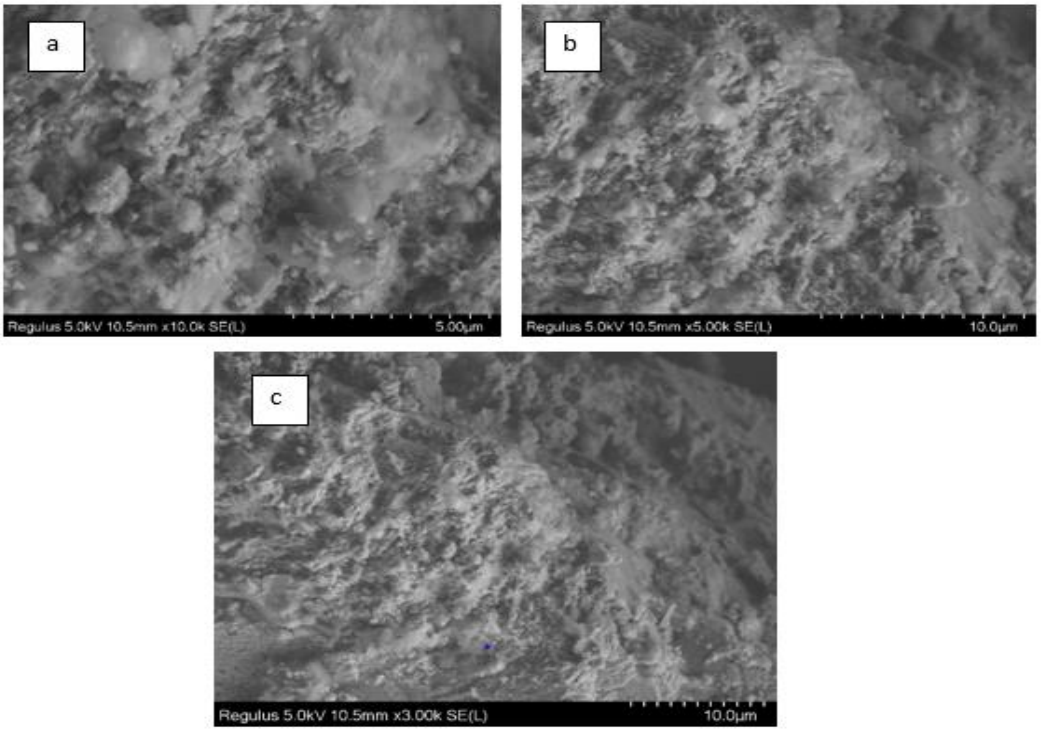
Şekil 10.18. Uçucu külden elde edilen ZX'in taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k



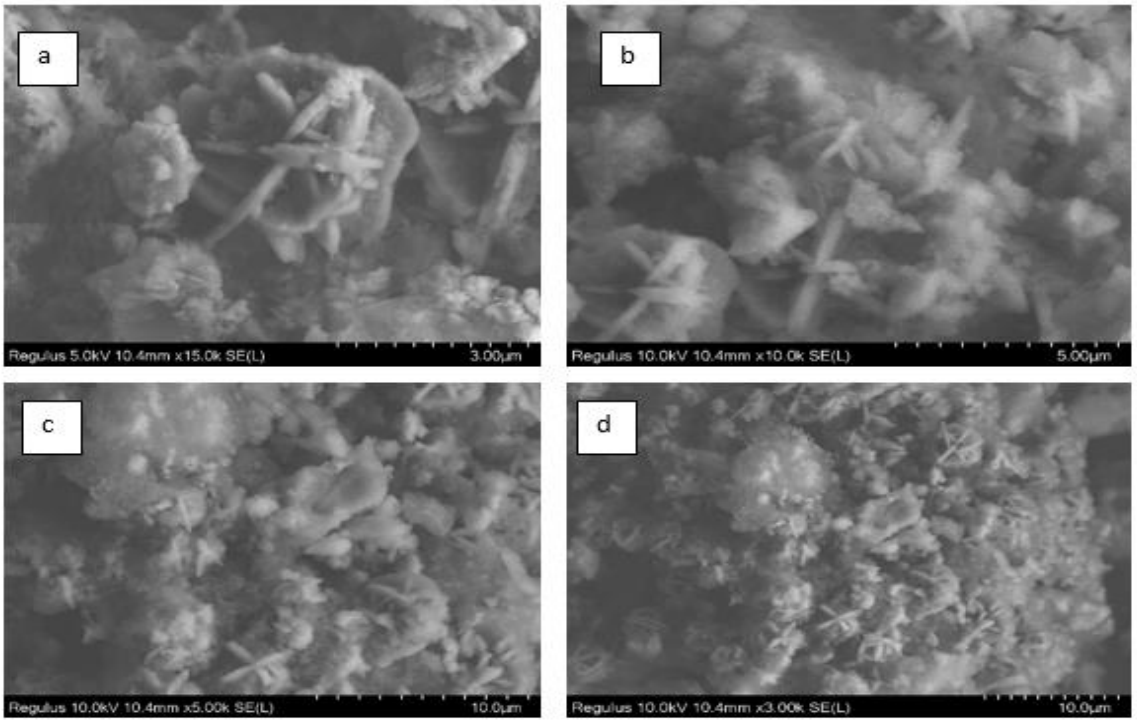
Şekil 10.19. Endüstriyel Cürufun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k



Şekil 10.20. Kalsine Cürufun taramalı elektron mikroskobu görüntüleria)x15k, b) x5k, c) x3



Şekil 10.21. Cüruftan elde edilen ZA'nın taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x10k, b)x5k, c)x3k



Şekil 10.22. Cüruftan elde edilen ZX'in taramalı elektron mikroskobu görüntüleri a)x15k, b)x10k, c)x5k, d)x3k

Taramalı elektron mikrografisi ayrıca XRD-analizlerini destekler sonuçtadır. Zeolitlerin alkali füzyonuyla ve ardından hidrotermal muameleyle sentezlenmesi, alkali füzyon işleminin, hammaddelerde mevcut olan mineral fazlar ve alkalin aktivatörü ile alkali kaynaşmış ürün arasında amorf sodyum alüminosilikata (SEM görüntüleri) karşılık geldiğini, füzyonun silikon ve alüminyum türlerinin kaolinden ayrılmasında çok etkili olduğunu gösterir. Başlangıç malzemelerinin aktivasyonundan sonra elde edilen sentezlenmiş zeolitik ürünlerin morfolojisinin SEM görüntüleri, şekillerde verilmiştir.

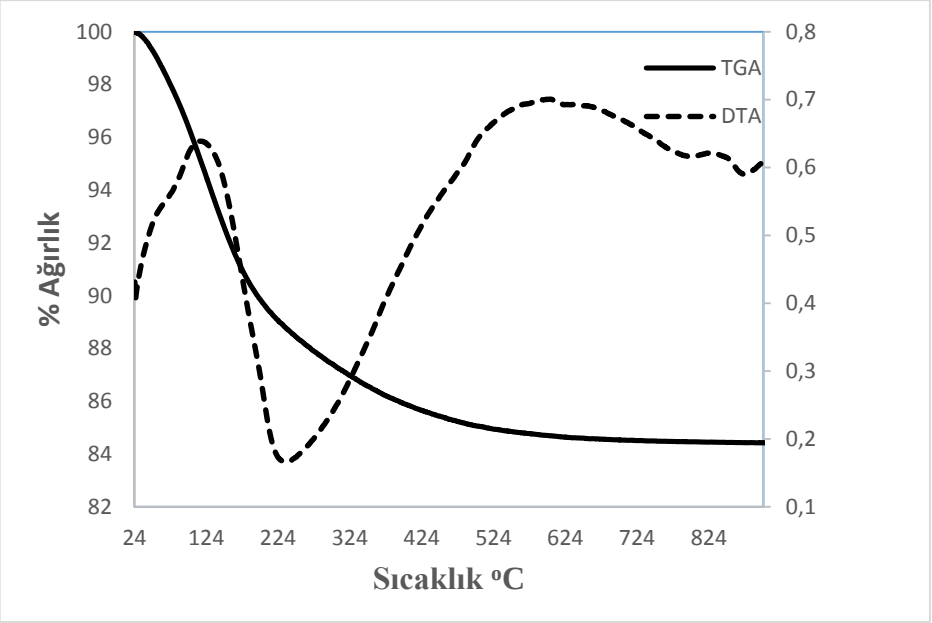
SEM mikrografları, zamanla yuvarlanan, yuvarlatılmış kenarlı bir küp şeklinde kaolinden elde edilen ZA kristal oluşumunu göstermiştir. Yaşlanma süresi arttıkça, çekirdek büyümesi kristal büyümesine karşı artar. Daha fazla çekirdek bulunduğundan, reaktif kütlesi daha fazla kristaller arasında dağılır ve ortalama olarak daha küçük kristallerle sonuçlanır (Rios vd., 2012; Zhou vd., 2014) .

Elde edilen ZX için sentetik malzemelerin iyi kristalize olduğunu, kübik ve oktahedral morfolojisinin oluşumu göstermiştir. Bu tür morfoloji fajasit tipi zeolitin karakteristiğidir (Rios vd., 2009).

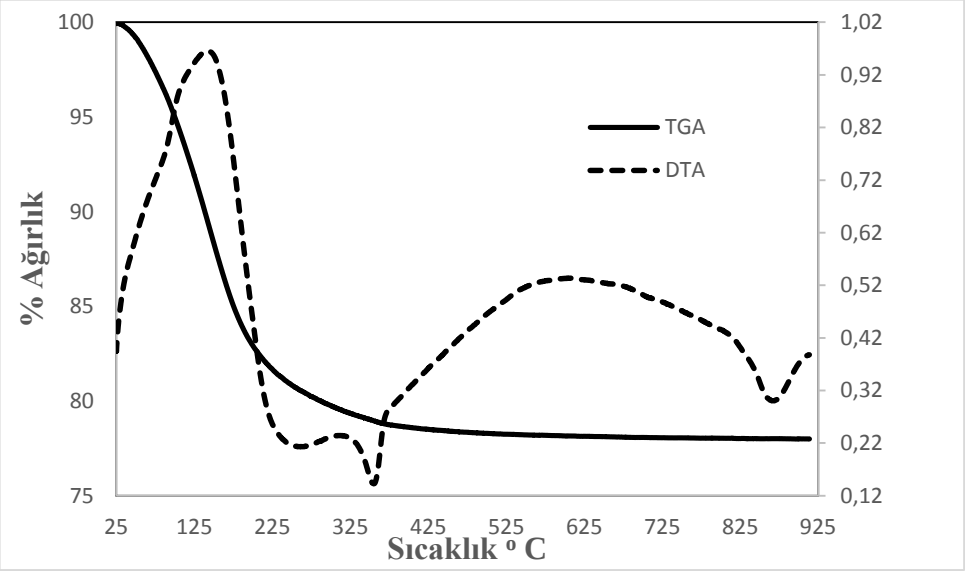
SEM analizi elde edilen ZA'nın izometrik ve kübik özelliklere sahip iyi biçimlendirilmiş tanelerde dahil olmak üzere bir tip A yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Cüruftan elde edilen zeolit X'ler çubuk şeklinde kristal yapıya sahiptirler.

10.7. TGA Sonuçları

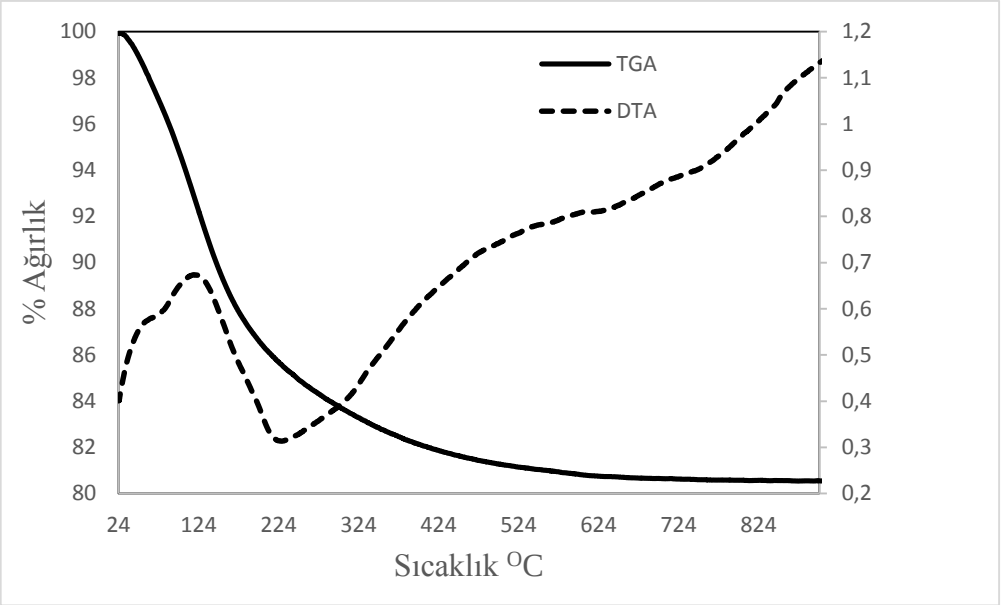
Şekil 10.23, 10.24, 10.25, 10.26, 10.27 ve 10.28'da elde edilen Zeolitlerin TGA-DTA sonuç grafikleri verilmiştir.



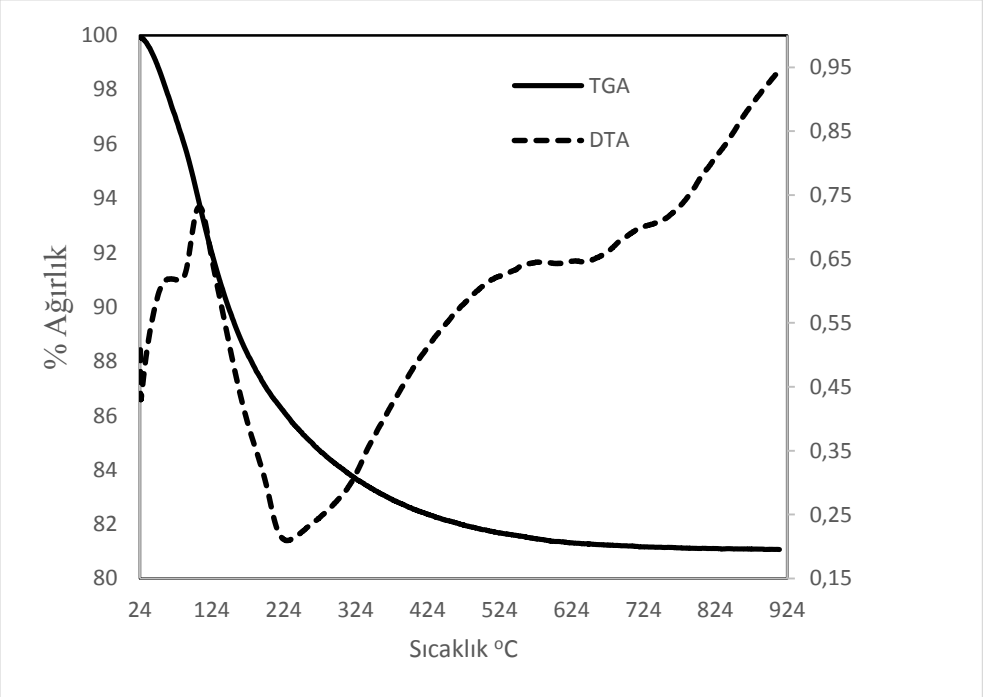
Şekil 10.23. Kaolinden elde edilen ZA için TGA-DTA termogramı



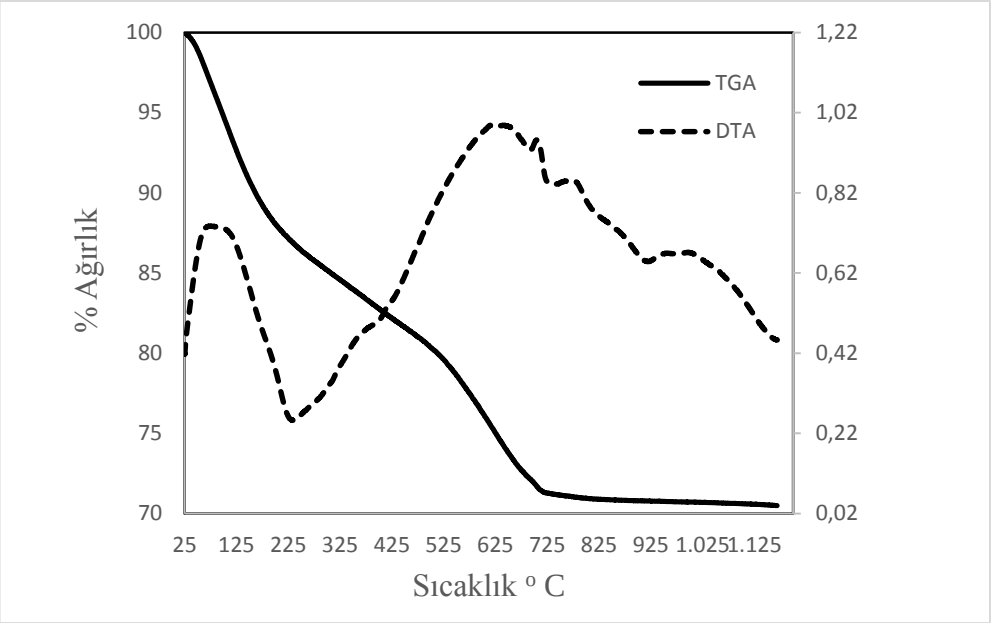
Şekil 10.24. Kaolinden elde edilen ZX için TGA-DTA termogramı



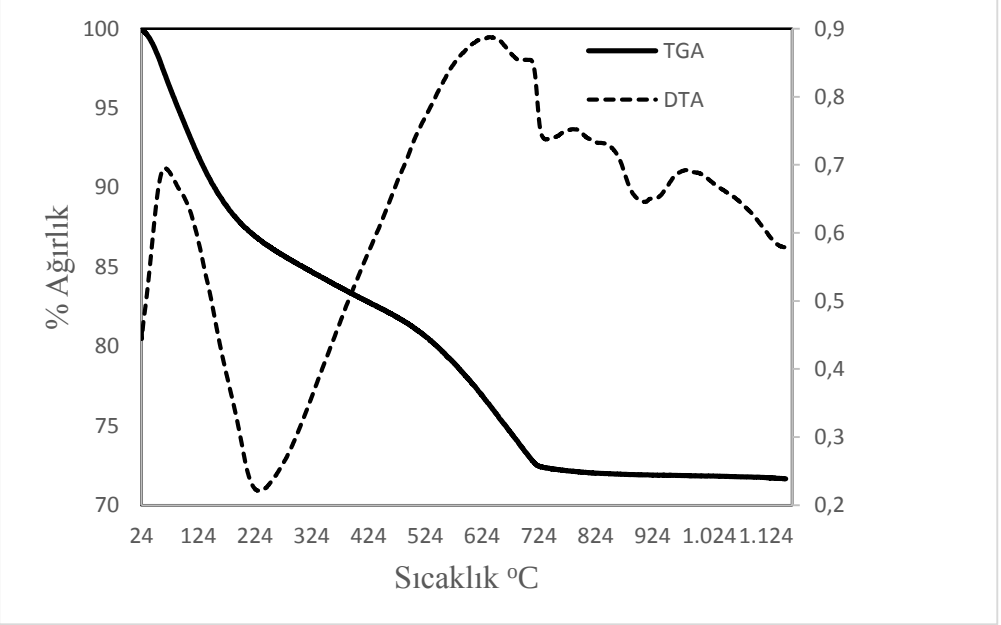
Şekil 10.25. Uçucu külden elde edilen ZA için TGA-DTA termogramı



Şekil 10.26. Uçucu külden elde edilen ZX için TGA-DTA termogramı



Şekil 10.27. Cüruftan elde edilen ZA için TGA-DTA termogramı



Şekil 10.28. Cüruftan elde edilen ZX için TGA-DTA termogramı

Şekil 10.23'de kaolinden elde edilmiş Zeolit A'ya ait TGA-DTA lara ait sonuçlar çizilmiştir. Kaolinden elde edilmiş ZA iki aşamada bozunmuştur.

İlk bozunmanın 50- 60 °C arasında başladığı, ikinci bozulmanın yaklaşık 200 °C başladığı gözlenmiştir. Toplam kütle kaybı %16 dır. Kaolinden elde edilmiş ZA DTA

grafiğinde 130^{o}C'de egzotermik pik, 230^{o}C'de endotermik, 560-680^{0}C arasında geniş bir ekzotermik pik görülmektedir.

Şekil 10.24'de kaolinden elde edilmiş ZX'e ait TGA-DTA çizilmiştir. Kaolinden elde edilmiş ZX iki aşamada bozunmuştur. Birinci bozunmanın yaklaşık 60^{o}C civarında başladığı, ikinci bozunmanın 210^{o}C civarı olduğu görülmektedir. Toplam kütle kabı %22 dir. Kaolinden elde edilen ZX için DTA grafiğinde 150^{0}C de keskin, 600^{0}C civarında geniş bir ekzotermik pik, 350 ^{0}C ve 870 ^{0}C endotermik bir pik görülmektedir.

Şekil 10.25'de Uçucu külden elde edilmiş ZA'ya ait TGA-DTA çizilmiştir. Uçucu külden elde edilmiş ZA iki aşamada bozunmuştur. Birinci bozunmanın yaklaşık 40^{o}C civarında başlaması, ikinci bozunmanın 180 ^{o} C civarı olduğu görülmektedir. 265-900^{0}C arasında % 4 lük bir kütle kaybı vardır. Toplam kütle kabı %22 dir. Uçucu külden elde edilen ZA için 120^{o}C ekzotermik, 230^{o}C endotermik bir pik görülmektedir.

Şekil 10.26'de Uçucu külden elde edilmiş ZX'e ait TGA-DTA çizilmiştir. Uçucu külden elde edilmiş Zeolit X iki adımda bozunmuştur. Birinci bozunmanın yaklaşık 38^{o}C civarında başlaması, ikinci bozulmanın 140^{o}C civarı olduğu görülmektedir. İkinci bozunma 560^{0}C ye kadar devam etmiştir. Toplam kütle kabı %19 dur. Uçucu külden elde edilen ZX için 110^{o}C ekzotermik, 230^{0}C endotermik bir pik görülmektedir.

Şekil 10.27'da cüruftan elde edilmiş Zeolit A'ya ait TGA-DTA çizilmiştir. Cüruftan elde edilmiş Zeolit A üç adımda bozunmuştur. Birinci bozunmanın yaklaşık 40^{o}C civarında başlaması, ikinci bozunmanın 170^{o}C, üçüncü bozunma ise 540^{0}C'ta başlamıştır. Sırasıyla kütle kaybının ; %11, %10, % 9 civarı olduğu görülmektedir. Toplam kütle kabı %30 dur. Cüruftan elde edilen ZA için 123^{0}C ve 640^{0}C ekzotermik, 240^{0}C de endotermik pik görülmektedir.

Şekil 10.28'da cüruftan elde edilmiş ZX'e ait TGA-DTA çizilmiştir. Cüruftan elde edilmiş ZX üç adımda bozunmuştur. Birinci bozunmanın yaklaşık 36^{o}C civarında başlaması, ikinci bozunmanın 180^{o}C, üçüncü bozunmanın 400^{0}C ta başlamıştır. Toplam kütle kabı %28 dir. Cüruftan edilmiş ZX için DTA grafiğinde 80^{0}C ve 643^{o}C ekzotermik pikler, 236^{0}C keskin endotermik pik görülmektedir.

Genel olarak endotermik tepkimelerin zeolitin üzerine adsorplanmış suyun uzaklaştırılmasından kaynaklandığı bilinmektedir. Görülen ekzotermik tepelerin, zeolit çerçevesinin yapısal çöküşüyle ilişkili olduğuna inanılmaktadır. Bunun nedeni, yapı çökerken azalan yüzey alanıyla ilişkili büyük miktarda yüzey enerjisinin ısı olarak serbest kalmasıdır . Keskin ekzotermik tepeler yeniden kristalleşme olabilir.

10.8. Debye- Scherrer Tanecik Boyutunun Hesaplanması

Çizelge 10.11'de Debye-Scherrer denkleminden yola çıkılarak sabitler ve tanecik boyutları gösterilmiştir. Aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \qquad (10.1)$$

$D =$ Tanecik boyutu(nm) , $k =$ sabit (0,9), $\theta =$ en yüksek yoğunluklu kırınım açısı

$\lambda =$ Dalga boyu (nm) , B =geniş integral tepe noktası (radyan)

Çizelge 10.11. ZA ve ZX için debye- scherrer tanecik boyutu hesaplanırken gerekli olan değerler ve sonuçları

	Kaolin		Uçucu kül		Cüruf	
	ZA	ZX	ZA	ZX	ZA	ZX
Teta	13,30755	3,0823	3,07025	3,07845	130,953	131,291
Beta	0,002231	0,001785	0,001785	0,001116	0,002678	0,002678
K	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Pi	1,5406	1,5406	1,5406	1,5406	1,5406	1,5406
D(tanecik boyutu) (^{0}A)	842,4438	778,329	778,943	1244,4	949,3492	653,3789

Debye Scherrer tanecik boyutu hesaplarına göre; kristal boyutu sıralaması şu şekildedir. Uçucu kül ZX < Cüruf ZA < Kaolin ZA< Uçucu kül ZA < Kaolin ZX < Cüruf ZX 'tir.

10.9. Hammet İndikatör Ters Titrasyon Metodu Analiz Sonuçları

Çizelge 10.12, 10.13, 10.14, 10.15, 10.16, 10.17, 10.18, 10.19 ve 10.20 de sırasıyla Kaolin, Kaolinden elde edilen ZA ve ZX, Uçucu kül ,uçucu külden elde edilen ZA ve ZX , Cüruf , Cüruftan elde edilen ZA ve ZX için indikatörler ilave edildikten sonra deney tüplerinin içindeki katı numunelerde gözlenen renk değişimlerini çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 10.12. Kaolin numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Kaolin miktarı (g)	Y (µl)	Timol mavisi	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Kristal viyolet	Nötral kırmızı
0,1	0,0372	7,44	-	Sarı katı +	-	-	-
0,2	0,0383	15,32	-	-	-	-	-
0,3	0,041	24,6	-	-	-	-	-
0,4	0,0390	31,2	-	-	-	-	-
0,5	0,04	40	-	-	-	-	-
Toplam			0,1 (mmol/g)				

Çizelge 10.13. Kaolinden elde edilen ZA numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Zeolit miktarı (g)	Y (µl)	Timol mavisi	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Kristal viyolet	Nötral kırmızı
0,1	0,0225	4,5	-	Sarı katı +	Sarı katı +	-	-
0,2	0,0294	11,76	-	+	-	-	-
0,3	0,0393	23,58	-	+	-	-	-
0,4	0,04	32	-	+	-	-	-
0,5	0,0250	25	-	+	-	-	-
Toplam			0, 6 (mmol/g)				

Çizelge 10.14. Kaolinden elde edilen ZX numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Zeolit miktarı (g)	Y (µl)	Timol mavisi	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Kristal viyolet	Nötral kırmızı
0,1	0,0353	7,06	Mavi katı +	Sarı katı +	-	-	-
0,2	0,0335	13,4	-	+	-	-	-
0,3	0,0343	20,58	-	+	-	-	-
0,4	0,0330	26,4	-	+	-	-	-
0,5	0,0312	31,2	-	-	-	-	-
Toplam			0, 5 (mmol/g)				

Çizelge 10.15. Uçucu kül numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Uçucu kül miktarı (g)	Y (µl)	Timol mavisi	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Kristal viyolet	Nötral kırmızı
0,1	0,0371	7,42	-	-	-	-	-
0,2	0,0357	14,28	-	-	-	-	-
0,3	0,0376	22,56	-	-	-	-	-
0,4	0,0382	30,56	-	-	-	-	-
0,5	0,0340	34	-	-	-	-	-
Toplam			0 (mmol/g)				

Çizelge 10.16. Uçucu külden elde edilen ZA numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Zeolit miktarı (g)	Y (µl)	Timol mavisi	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Kristal viyolet	Nötral kırmızı
0,1	0,0215	4,3	-	Sarı katı +	-	-	-
0,2	0,0316	12,64	-	-	-	-	-
0,3	0,0377	22,62	-	-	-	-	-
0,4	0,0281	22,48	-	-	-	-	-
0,5	0,04	40	-	-	-	-	-
Toplam			0,1 (mmol/g)				

Çizelge 10.17. Uçucu külden elde edilen ZX numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Zeolit miktarı (g)	Y (µl)	Timol mavisi	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Kristal viyolet	Nötral kırmızı
0,1	0,0361	7,22	-	-	-	-	-
0,2	0,0290	11,6	-	-	-	-	-
0,3	0,0340	20,4	-	-	-	-	-
0,4	0,0228	18,24	-	-	-	-	-
0,5	0,04	40	-	-	-	-	-
Toplam			0 (mmol/g)				

Çizelge 10.18. Cüruf numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Cüruf miktarı (g)	Y (µl)	Timol mavisi	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Kristal viyolet	Nötral kırmızı
0,1	0,0371	7,42	Mavi katı +	Sarı katı +	-	-	-
0,2	0,0381	75,24	+	-	-	-	-
0,3	0,0356	21,36	+	-	-	-	-
0,4	0,0337	26,96	+	-	-	-	-
0,5	0,0388	38,8	-	-	-	-	-
Toplam			0,5 (mmol/g)				

Çizelge 10.19. Cüruftan elde edilen ZA numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Zeolit miktarı (g)	Y (µl)	Timol mavisi	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Kristal viyolet	Nötral kırmızı
0,1	0,0351	7,02	-	_	_	-	-
0,2	0,0370	14,8	-	-	_	-	-
0,3	0,04	24	-	-	_	-	-
0,4	0,0384	30,72	-	-	_	-	-
0,5	0,0351	35,1	-	-	-	-	-
Toplam			0 (mmol/g)				

Çizelge 10.20. Cüruftan elde edilen ZX numunesi için tartım miktarı, eklenen bütilamin hacmi ve gözlenen renkler

			İNTİKATÖRLER				
BA (mmol/g)	Zeolit miktarı (g)	Y (µl)	Timol mavisi	Metil kırmızısı	Dimetil sarısı	Kristal viyolet	Nötral kırmızı
0,1	0,0393	7,86	-	_	_	-	-
0,2	0,0392	15,68	-	-	_	-	-
0,3	0,0371	22,26	-	-	_	-	-
0,4	0,0380	30,4	-	-	_	-	-
0,5	0,0360	36	-	-	-	-	-
Toplam			0 (mmol/g)				

11. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doğal kaolin, endüstriyel cüruf ve uçucu kül kullanılarak Zeolit A(ZA) ve Zeolit X (ZX) hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Kaolinden sentezlenen Zeolit A' nın morfolojik yapısının kübük kristal şeklinde ve Si/Al =1,313 sahip; uçucu külden sentezlenen Zeolit A' nın morfolojik yapısının kübük kristal şeklinde ve Si/Al =1,935 sahip; cüruftan sentezlenen Zeolit A' nın morfolojik yapısının kübük kristal şeklinde ve Si/Al =2,786 sahip olduğu gözlenmiştir. Kaolinden sentezlenen Zeolit X 'in morfolojik yapısının kübük kristal şeklinde ve Si/Al =1,317 sahip; uçucu külden sentezlenen Zeolit X nın morfolojik yapısının kübük kristal şeklinde ve Si/Al =1,977 sahip; cüruftan sentezlenen Zeolit X nın morfolojik yapısının çubuk kristal şeklinde ve Si/Al =2,115 sahip olduğu gözlenmiştir.

Kaolinin 60-90°C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 90,187 ve 100,738 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Uçucu külün 60-90°C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının 2,965 ve 7,796 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Cürufun 60-90°C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının 33,453 ve 27,483 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Cürufun 40-55°C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları 38,342ve 34,296 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir.

Kaolinden elde edilen ZA'nın 270-300°C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının, 39,994 ve 37,557 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Kaolinden elde edilen ZX'in 270-300°C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının 39,401 ve 39,054 mJ/m^2 arasında olduğu görülmektedir.

Uçucu külden elde edilen ZA'nın 270-300 °C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının, 21,886 ve 20,707 mJ/m^2 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Uçucu külden elde edilen ZX'in 270-300°C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları, 44,840 ve 39,435 mJ/m^2 arasında olduğu görülmektedir.

Cüruftan elde edilen ZA'nın 270-300°C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçlarının, 27,508 ve 25,078 mJ/m^2 arasında olduğu görülmektedir. Cüruftan elde edilen ZX'in 270-300°C sıcaklık aralığında yüzey enerjisinin dağılım bileşeni sonuçları 20,989

ve 19,368 mJ/m^2 arasında olduğu görülmektedir. Sonuçlara göre yüzey enerjisi dağılım bileşeni değerleri tüm maddeler için artan sıcaklıkla birlikte azalmıştır.

Ters Gaz Kromatografisinde yüzeyin asit ve baz özelliklerini bulmak amacıyla polar çözücülerden faydalanıldı. Kaolinin yüzey asitliği = 0,102 ve bazlığı = -0,051 bulundu. Uçucu külün yüzey asitliği= 0,170 ve bazlığı= 0,849 bulundu. Cüruf un yüzey asitliği= 0,332 ve bazlığı= 1,486 bulundu. Kaolinden elde edilen ZA 'nın yüzey asitliği= 0,515 ve bazlığı= -1,296 bulundu. Kaolinden elde edilen ZX 'in yüzey asitliği= K_A 0,200 ve bazlığı=-0,052 bulundu.

Uçucu külden elde edilen ZA 'nın yüzey asitliği= -0,292 ve bazlığı= 12,114 bulundu. Uçucu külden elde edilen ZX'in yüzey asitliği= 0,186 ve bazlığı= -1,040 bulundu. Cüruftan elde edilen ZA'nın yüzey asitliği= 0,638 ve bazlığı= -1,865 bulundu. Cüruftan elde edilen ZX'in yüzey asitliği= -0,518 ve bazlığı=2,289 bulundu.

1990 yılında Fowkes ve Riddle K_A ve K_B değerlerini kıyaslayarak yüzeyin karakterini tarif etmek için $S_C = K_B/K_A$ değişkenini tahmin edilmiştir (Fowkes ve Riddle, 1990). S_C değerinin birden yüksek bir değere sahip olduğunda yüzeyinin bazik olduğunu, S_C değerinin birden düşük değere sahip olması durumunda da yüzeyinin asidik olduğunu gösterir. Kaolin için S_C = -0,49791; uçucu kül için S_C = 4,98224; Cüruf için S_C = 4,481791 Kaolinden elde edilmiş ZA için S_C = -2,51528 ; Kaolinden elde edilmiş ZX için S_C = -0,25807 olarak hesaplandı.

Uçucu külden elde edilmiş ZA için S_C = -41,4672; Uçucu külden elde edilmiş ZX için S_C = -5,6004 olarak hesaplandı.Cüruftan elde edilmiş ZA için S_C = -2,92476 ; Cüruftan elde edilmiş ZX için S_C =-4,41657 olarak hesaplandı. Kaolin ve kaolinden elde edilen ZX asidik karakterde, diğerlerinin bazik karakterde olduğu görülmektedir.

Yüzey asit baz özelliği aynı zamanda amin titrasyon yöntemi ile teyit edildi. Asit bölgelerinin toplamı kaolin için = 0,1 mmol g^{-1} dir; kaolinden sentezlenen zeolit A için 0,6 mmol g^{-1} dir, ; kaolinden sentezlenen zeolit X için = 0,5 mmol g^{-1} dir, uçucu kül için = 0 mmol g^{-1} dır, uçucu külden sentezlenen zeolit A için = 0,1 mmol g^{-1} dir, uçucu külden sentezlenen zeolit X için = 0 mmol g^{-1} dır; cüruf için =0,5 mmol g^{-1} cüruftan sentezlenen zeolit A için = 0,1 mmol g^{-1} dir, cüruftan sentezlenen zeolit X için = 0 mmol g^{-1} dır. Zeolit'in asit-baz gücünü

belirlemek amacıyla kullanılan Hammett İndikatör Ters Titrasyon Yöntemi ile yaptığımız çalışmalar sonucunda zeolitin Si/Al oranları düştükçe asitiliğinin arttığı görülmüştür.

Kristallerin XRD'si güçlü ve keskin piklere sahiptir, bu da sentezlenen zeolit A ve zeolit X'i iyi kristalize olduğunu göstermiştir. Zeolitin TGA analizi yaklaşık olarak 600 ^{o}C kadar yapısal değişikliklerin olmadığını ortaya çıkardı buda; kristal yapının yüksek sıcaklıkara kadar kararlı olduğunu kanıtlamaktadır. Isıtma ve su kaybı üzerine yapısal bütülüğünü diğer özellikleriyle birlikte tutabilme yeteneği, bu zeolitlere yüksek sıcaklık gerektiren veya rejenerasyon işlemleri sırasında fayda sağlar. Sentezlenen zeolitlerin toplam kütle kayıplarının %16-%30 arasında değiştiği görülmektedir.

Debye Scherrer tanecik boyutu hesaplarına göre; kristal boyutu sıralaması şu şekildedir. Uçucu kül ZX < Cüruf ZA < Kaolin ZA< Uçucu kül ZA < Kaolin ZX < Cüruf ZX 'tir.

Geleneksel sentez teknikleriyle karşılaştırıldığında, burada geliştirilen hidrotermal süreç basit düşük maliyetli ve çevre dostudur. Ayrıca çeşitli çalışmalar zeolitlerin morfolojisinin ve kristalliğinin belirlenmesinin adsorpsiyon, ayırma ve iyon değişiminde zeolitlerin etkinliğinde önemli bir rol oynadığını bildirmiştir. Bu nedenle zeolit sentezinde hem endüstriyel hem uygulamalar hemde temel çalışma için sentetik parametrelerin kotrol edilmesi önemlidir. Genel olarak, yeşil kimya gereklilikleri göz önüne alındığında, zeolitler, petrokimyasal reaksiyonlar için katalizör, bir çok çevresel kirleticinin uzaklaştırılması ve edüstiryel atık suyun arıtılması için adsorban ve deterjan endüstrisinde kullanım için ümit verici malzemelerdir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ahmaruzzaman, M., 2010, A Review on The Utilization of Fly Ash, Progress in Energy and Combustion Science, 36, 327-363.

Anonim, 2019, http://www.zeolyst.com (Erişim Tarihi:09.12.2019)

Aşkın, A. and Bilgiç, C., 2005, Thermodynamics of adsorption of hydrocarbons on molecular sieves NaY and CaY by inverse gas chromatography, 112, 159-165.

Ayele, L., Perez-Pariente, J., Chebude, Y., Diaz, I., 2015, Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin, Microporous and Mesoporous Materials, 215, 29-36.

Aytekin, S., 2009, Uçucu Küllerinin Killi Zeminlerin Islahında Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.s.36.

Baerlocher, C. H.,, McCusker, L. B., ve Olson, D. H. 2007, Atlas of Zeolite Framework Types (sixth revised edition), Structure Commission of the International Zeolite Association, p.194;140.

Barrer, R. M., 1948, Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties. J. Chem. Soc, 127–132.

Bekkum, H., & Kouwenhoven, H. W., 2001, Introduction to Zeolite Science and Practice (Bekkum, H., Flanigen E. M., Jacobs, P. A. , & Jansen, J. C., Eds.)Studies in Surface Science and Catalysis (2nd ed., Vol. 137). Elsevier.

Belviso, C., Cavalcante, F., Huertas, F. J., Lettino, A., Ragone, P., Fiore, S., 2012, "The Crystallisation of Zeolite (X- and A-type) from Fly Ash at 25 °C in Artificial Sea Water", Microporous and Mesoporous Materials, 162: 115-121.

Belviso, C., Cavalcante, F., Lettino, A., Fiotr, S., 2011, Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash, Ultrasonics Sonochemistry, 18, 661-668.

Blissett, R.S., Rowson, N.A., 2012, A Review of the Multi-Component Utilisation of Coal Fly Ash, Fuel, 97, 1-23.

Borges, M. E., Díaz, L., 2012, Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 2839-2849.

Breck, B. W., 1974, Zeolite molecular sieves, structure, chemistry and use. New York: John Wiley & Sons.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cava, D., Gavara, R., Lagarón, J.M. and Voelkel, A., 2007, Surface characterization of poly(lactic acid) and polycaprolactone by inverse gas chromatography, Journal of Chromatography A, 1148, 86–9.

Charmas, B. ve Leboda, R., 2000, "Effect of Surface Heterogeneity on Adsorption on Solid Surfaces: Application of Inverse Gas Chromatography in the Studies of Energetic Heterogeneity of Adsorbents", Journal of Chromatography A, 886: 133-152.

Chon,H & Woo, S.I.(Eds). 1996, Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Techonology, Park, S.E., Elsevier Science,

Chunfeng, W., Jiansheng, L., Lianjun; W., Xiuyun, S., Jiajia, H., 2009, " Adsorption of Dye From Waste Water by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies, Product Engineering and Chemical Technology ", Chinese Journal of Chemical Engineering, 17(3): 513-521.

Cronstedt, A.F., 1756 Beschreibung and untersuchung einer unbekannten Bergart, Zheolites gennat Abhandlung der schwedischen Akademie der Wissenschaften, 18, 111-113.

Dietz, S., 2014, Zero Waste Initiatives a Boon for the Scrap Metal Industry, Thermo Fisher Scientific,. https:www.thermofisher.com/blog/metals/zero-waste-initiatives-a-boon-for-the-scrap-metal-industry, (Erişim Tarihi: 05.11.2019).

Doğan, Ö., 2007, Afşin-Elbistan Termik Santrali Uçucu Küllerinden Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat (CaCO3) Kazanım Koşullarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi,Çukurova Üniversitesi, Adana.

DPT, 2001, Madencilik Endüstriyel Hammadeler(genel Endüstri Minarelleri)II Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.

Elliot, A.D., 2006, An investigation into the hydrothermal processing of coal fly ash to produce zeolite for controlled release fertiliser applications, Ph.D. Thesis, Curtin University of Technology.

Erdoğmuş, E., 2006, Çimentoya Bor Katkısı, Uçucu Kül, Yüksek Fırın Cürufu İlavesiyle Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Feng, Y., Zhang, Q. Chen, Q. Wang, D. Guo, H. Liu, L. Yang, Q. 2019, Hydration and strength development in blended cement with ultrafine granulated copper slag https://doi.org/10.1371/journal.pone.0215677 .

Flanigen, E. M., Broach, R. W., Wilson, S. T. , 2010, Introduction. In S. Kulprathipanja (Ed.), Zeolites in Industrial Separation and Catalysis (pp. 1– 26).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Garcia Sánchez, A., 2011, Computational Study of Adsorption and Diffusion in Zeolites with Cations. PhD dissertation, Universidad Pablo de Olavide,Spain. http://www.upo.es/raspa/media/archives/Thesis_AlmudenaGarcia_13Jan2012.pdf.

Gougazeh, M., Buhl, J.-C., 2014, Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin, University of Bahrain, 15, 35–42.

Görhan, G., Kahraman, E., Başpınar, S. ve Demir, İ., (2008). Uçucu Kül Bölüm I: Oluşumu,Sınıflandırılması ve Kullanım Alanları, Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2, 85-94.

Görhan, G., Kahraman, E., Başpınar, S. ve Demir, İ., (2009). Uçucu Kül Bölüm II: Kimyasal, Mineralojik ve Morfolojik Özellikler", Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi, 5(2), 33-42.

Jamil, T.S.,Youssef, H., 2016, Microwave synthesis of zeolites from Egyptian kaolin evaluation of heavy metals removal, Sep. Sci.Technol, 51,2876-2886.

Kantürk, E., 2006, Ege Bölgesi Uçucu Küllerinden Sentetik Zeolit Üretim Parametrelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Karateke, S., K., 2009, F Tipi Uçucu Kül Kullanılmış Betonların Kül Etkinlik Katsayıları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kaya, G., 2010, Farklı Konsantrasyonlarda Uçucu Kül Kullanımının Çimento Özellikleri Üzerine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.

Kazemian, H., Naghdali Z., Ghaffari Kashani T., Farhadi F., 2010, Conversion of High Silicon Flyash To Na-P1 Zeolite: Alkaline Fusion Followed By Hydrothermal Crystallization", Advanced PowderTechnology, 21, 279-283.

Koroğlu, Ç.,2007,,Ağaçlı-bolluca (istanbul) yöresi seramik killerinin malzeme özelliklerinin araştırılması, Yüksek lisans tezi,İTÜ .

Kovo, A., 2012, Effect of temperature on the synthesis of zeolite X from Ahoko Nigerian kaolin using novel metakaolinization technique, Chem. Eng.Commun. 199, 786–797.

Kulprathipanja, S., (Ed.), (2010), Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Wiley-VCH.

Kwakye - Awuah, B., 2008, Production of silver loaded zeolites and investigation of their antimicrobial activity, University of Wolverhampton

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lindsay, B., Abel, M.-L., Watts, J.F., 2007, A Study of Electrochemically Treated PAN Based Carbon Fibres by IGC and XPS, Carbon, 45, 2433-2444.

Medina, A., Gamero, P., Almanza, J.M, Vargas, A., Montoy, A., Vargas, G., Izquierdo, M., 2010, Fly Ash from a Mexican Mineral Coal. II. Source of W Zeolite and Its Effectiveness in Arsenic (V) Adsorption, Journal of Hazardous Material, 181:91-104.

Mohammadi-Jam, S. ve Waters, K.E., 2014, "Inverse Gas Chromatography Applications: A Review", Advances in Colloid and Interface Science, 212: 21-44.

Moroydor Derun, E., Kipcak, A.S., Dere Ozdemir, O., Pişkin M.B., 2012, Cr, Fe and Se Contents of the Turkish Black and Green Teas And the Effect of Lemon Addition, ICCE: International Conference on Chemical Engineering, Paris, France, November 28-29.

Mukhopadhyay, P. Ve Schreiber, H.P., 1995, "Aspects of Acid-base Interactions and Use of Inverse Gas Chromatography", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 100: 47-71.

Newell, H.E., Buckton, G., Butler, D.A., Thielmann, F. ve Williams, D.R., (2001). "The Use of Inverse Phase Gas Chromatography to Measure the Surface Energy of Crystalline, Amorphous, and Recently Milled Lactose", Pharmaceutical Research, 18: 662-666.

Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N. (2004) Zeolite from fly ash: synthesis and characterization, Bull. Mater. Sci. 27, 555–564.

Özdemir, O. D., Pişkin, S., 2013, Zeolite X Synthesis with Different Sources. International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS), 1(2), 229-232.

Özdemir, O., 2007, Uçucu Külün Yapı Malzemelerinde Bağlayıcılığa Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Özdemir, Ö., 2014, Tunçbilek Uçucu Külünden Zeolit-X Sentezi Ve Adsorbent Olarak Kullanımının İncelenmesi, Doktora Tezi , Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, S.122.

ÖİK, 2001, Özel İhtisas Komisyonu, Madencilik (Endüstriyel Hammaddeler Toprak Sanayii Hammaddeleri 1).

Papirer, E., Balard, H. ve Vidal, A., 1988, "Inverse Gas Chromatography: A Valuable Method for the Surface Characterization of Fillers for Polymers (glass fibres and silicas)", European Polymer Journal, 24: 783-790.

Querol, X., Moreno, N., Alastuey, A., Juan, R., Andres, J.M., Lopez-Soler, A., Ayora, C., Medinaceli, A., Valero, A., 2007, Synthesis of High ion Exchange zeolites from coal fly ash, Geologia Acta, 5 (1), 49-57.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Reuter, M., Xıao, Y., Boın, U., 2004, Recycling and environmental ıssues of metalurgical slags and salt fluxes. VII. International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, 349-356 .

Rivas, C. A., 2011, Investigation of Zeolite Nucleation and Growth Using NMR Spectroscopy. PhD dissertation, Instituto Tecnologico de Celaya, Mexico.

Rivera , O., Pavez, O., Kao , J. And Nazer, A. 2016, Metallurgical characterization of kaolin from Atacama, Metallurgy and materials Metalurgia e materiais ,Chile.

Rückriem, M., Enke, D., Hahn, T.,2014, Inverse gas chromatography (IGC) as a tool for an energetic characterisation of porous materials, Microporous and Mesoporous Materials, 209, 99-104

Santos, J.M.R.C.A, and Guthrie, J.T., 2005, Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography, Materials Science and Engineering R, 50, 79-107.

Saygılı,Ö.E.,2012, Kömür Uçucu Küllerinden Zeolit Sentezi Olanaklarının Arastırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, S.15-16.

Sen, A., 2005, Inverse Gas Chromatography, First Edition, DESIDOC, New Delhi.

Sivri, H., 2017, Recycling ındustry journal, http://www.hikmetsivri.com/index.asp?id =2&hid=510&sid=h(Erişim Tarihi:05.11.2019).

Souter, L., Watmough, S.A., 2017, Geochemistry and Toxicity of a Large Slug Pile and its Drainage Complex in Sudburry,Ontario ,Science of the Total Environment, 606-606, 461-470.

Sun, C. and Berg, J.C., 2003, A review of the different techniques for solidsurface acid–base characterization, Advances in Colloid and Interface Science, 105, 151-175.

TÇMB/AR-GE/Y96.1 Türkiye Çimento-Beton Araştırmacı Envanteri (1996).

TÇMB/AR-GE/Y96.2 Türkiye Çimento-Beton Ekipman Envanteri (1996).

Thielmann, F., 2004, "Introduction Into the Characterisation of Porous Materials by Inverse Gas Chromatography", Journal of Chromatography A, 1037: 115-123.

Thielmann, F., Butler, D.A., Williams, D.R. ve Baumgarten, E., 2000, "Characterisation of Microporous Materials by Dynamic Sorption Methods", Studies in Surface Science and Catalysis, 129: 633-638.

Treacy, M. M. J., and Higgins, J. B. 2007, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 5th rev. ed., Elsevier, New York. p 477.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Treacy, M.J., Higgins, J.B., 2001, Collections of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites(4th ed.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, p.379.

TTGV. Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı Raporu Şubat 2012, Demir-Çelik Sektörü Atıklarının Ekonomiye Kazandırılması.

Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., Yeğinobalı, Asım., 2009, Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması Ve Özellikleri, Ankara,

TUIK, 2016, Termik Santral Su, Atıksu ve Atık İstatistikleri, http://www.tuik.gov.tr/ 20 Kasım 2019.

Ünal, S., Yücel, O., Kurt, M., Gül, S., 2014, Atık'tan Ürün'e Demir-Çelik Cürufu, İleri Teknolojiler Çalıştayı, 255-267.

Voelkel, A., 2012, "Physicochemical Measurements (Inverse Gas Chromatography)", In : Poole, C.F., (Ed), Gas Chromatography, Chapter 20, Elsevier, Detroit.

Voelkel, A., 1991, "Inverse Gas Chromatography: Characterization of Polymers, Fibers, Modified Silicas, and Surfactants", Critical Reviews in Analytical Chemistry, 22: 411-439.

Voelkel, A., Strzemiecka, B., Adamska, K. and Milczewska, K., 2009, Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data, Journal of Chromatography A, 1216, 1551–1566.

Wang, J., Huang, Y., Pan, Y., Mi, J., 2014, Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination, Microporous and Mesoporous Materials,199, 50-56.

Wang, W., Hua, Q., Sha, Y., Wu, D., Zheng, S. ve Liu, B., 2013, "Surface Properties of Solid Materials Measured by Modified Inverse Gas Chromatography", Talanta, 112: 69-72.

Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., & Chen, J. 2007, Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. John Wiley & Sons.

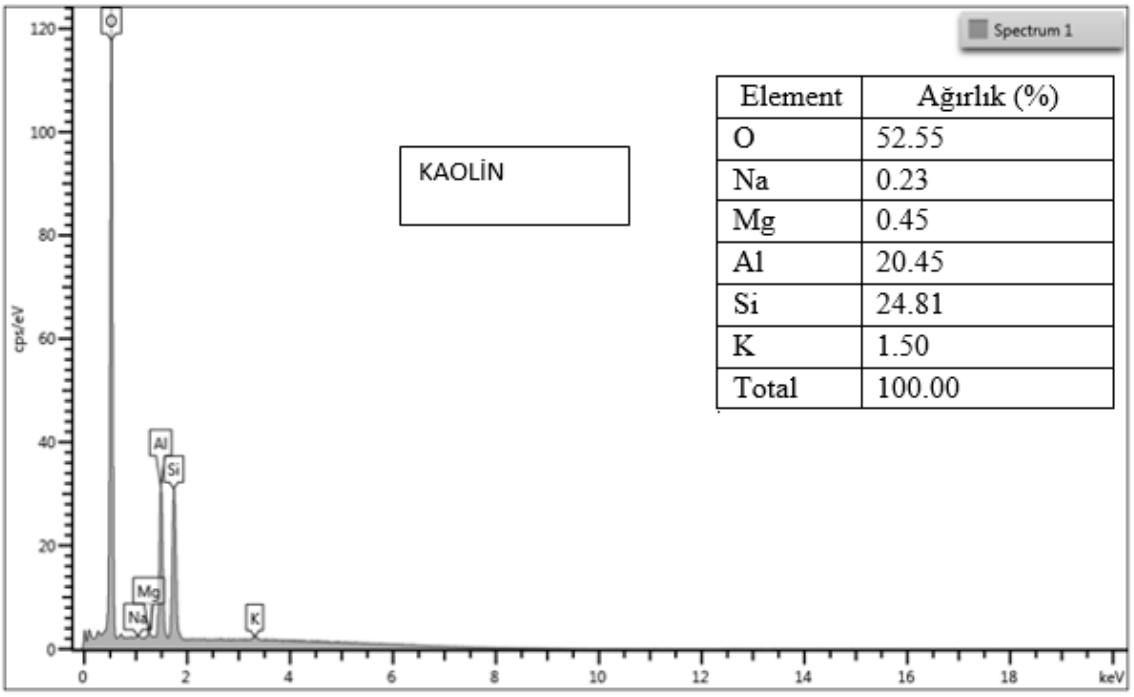
Yao, Z.T. Xia, M.S., Ye, Y., Zhang, L., 2009, Synthesis of zeolite Li-ABW from fly ash by fusion mrthod, Journal of Hazardous Materials, 170, 639-644.

Yılmaz, B., Trukhan, N., Müller, U., Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks" , Chinese Journal of Catalysis, 33 (1) (2012) 3-10.

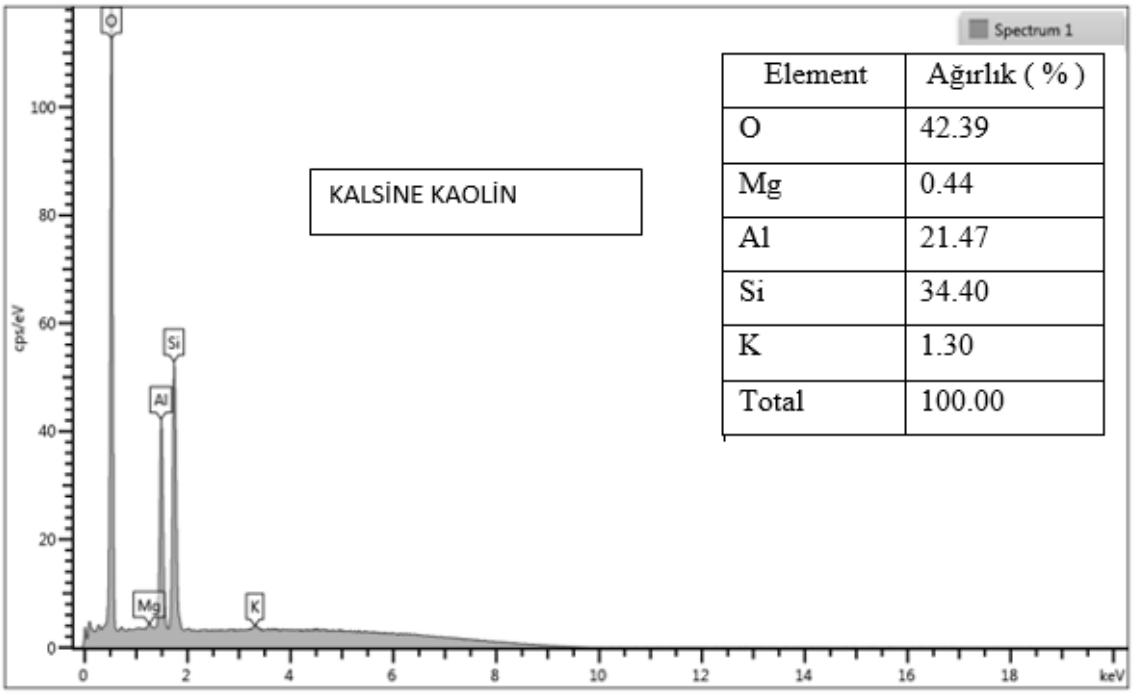
Ylä-Mäihäniemi, P.P., Heng. J.Y.Y., Thielmann, F. and Williams, D.R., 2008, Inverse gas chromatographic method for measuring the dispersivesurface energy distribution for particulates, Langmuir, 24, 9551-9557.

EK AÇIKLAMALAR

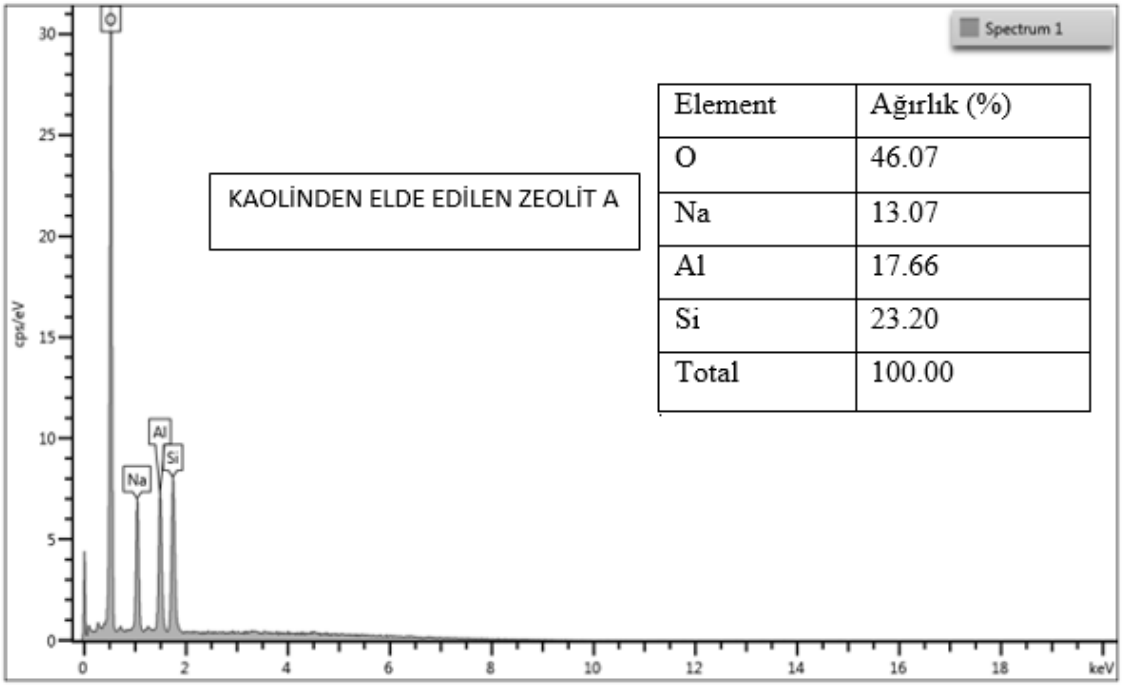
Ek Açıklama –A : Maddelerin Sem Eds Sonuçları



Element	Ağırlık (%)
O	52.55
Na	0.23
Mg	0.45
Al	20.45
Si	24.81
K	1.50
Total	100.00

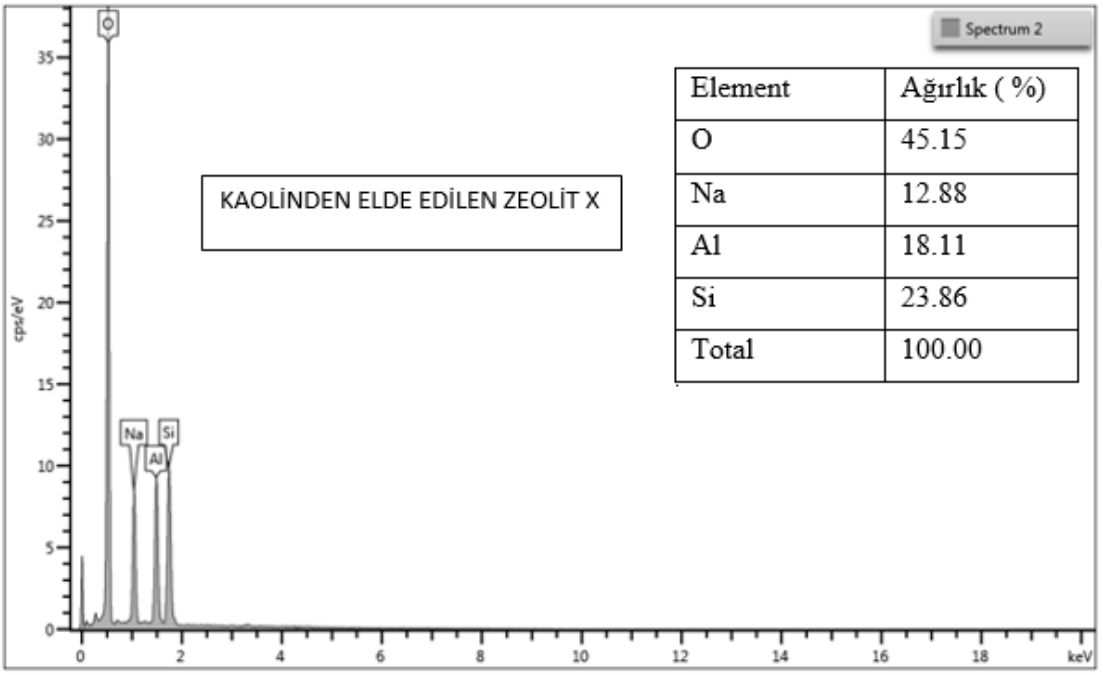


Element	Ağırlık (%)
O	42.39
Mg	0.44
Al	21.47
Si	34.40
K	1.30
Total	100.00



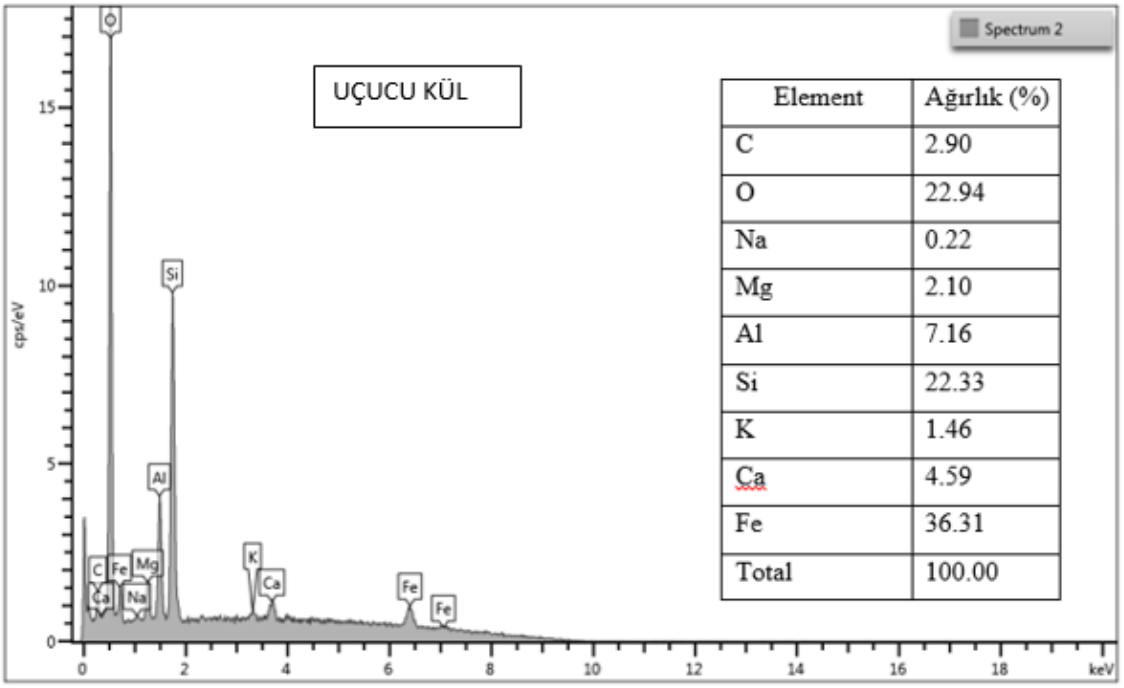
KAOLİNDEN ELDE EDİLEN ZEOLİT A

Element	Ağırlık (%)
O	46.07
Na	13.07
Al	17.66
Si	23.20
Total	100.00

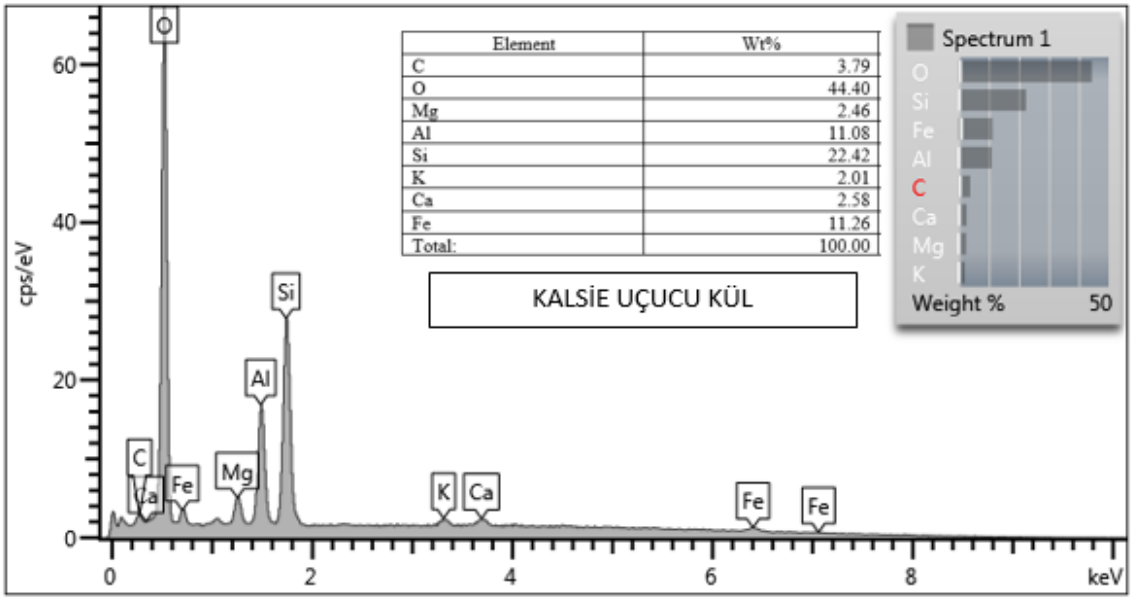


KAOLİNDEN ELDE EDİLEN ZEOLİT X

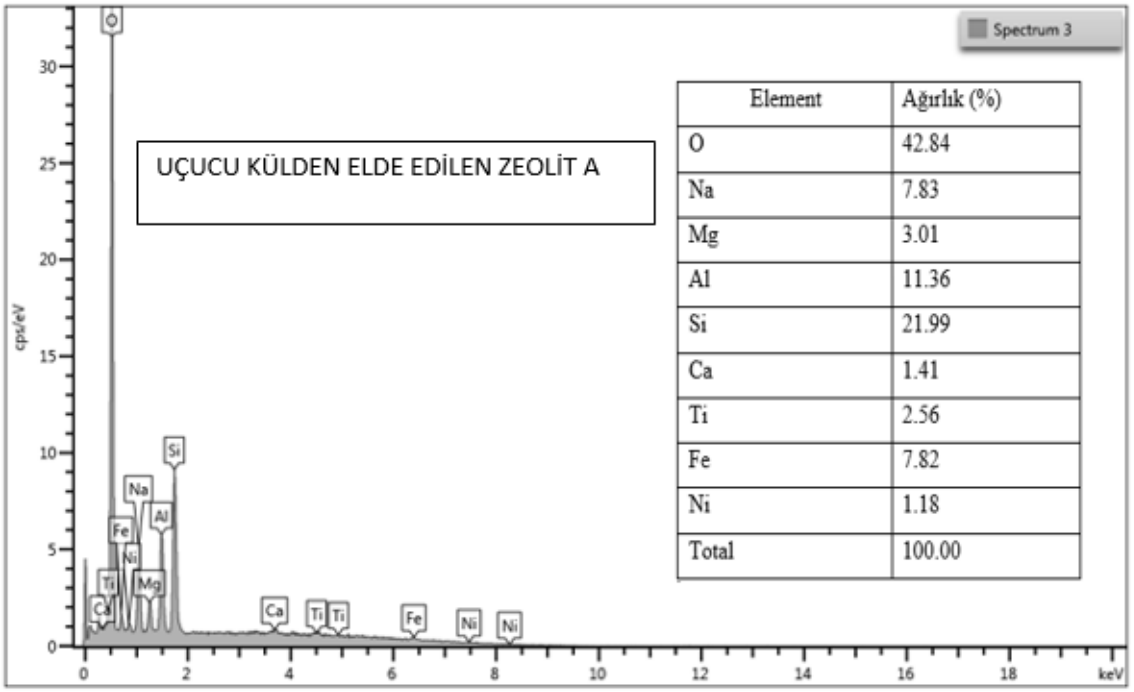
Element	Ağırlık (%)
O	45.15
Na	12.88
Al	18.11
Si	23.86
Total	100.00



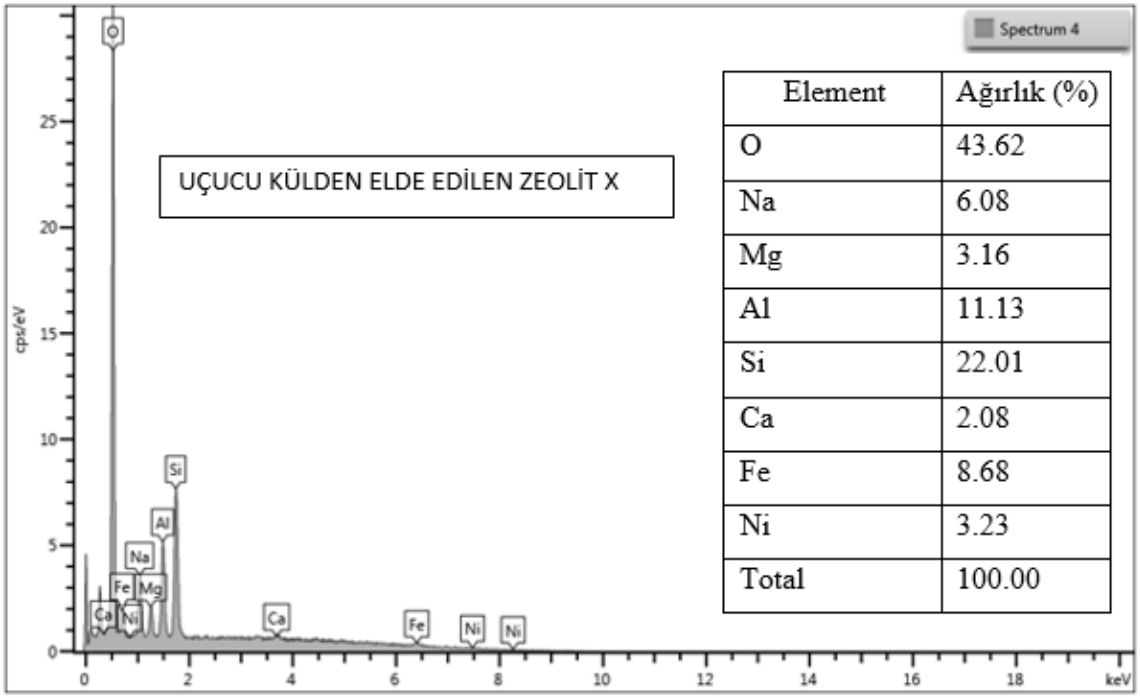
Element	Ağırlık (%)
C	2.90
O	22.94
Na	0.22
Mg	2.10
Al	7.16
Si	22.33
K	1.46
Ca	4.59
Fe	36.31
Total	100.00



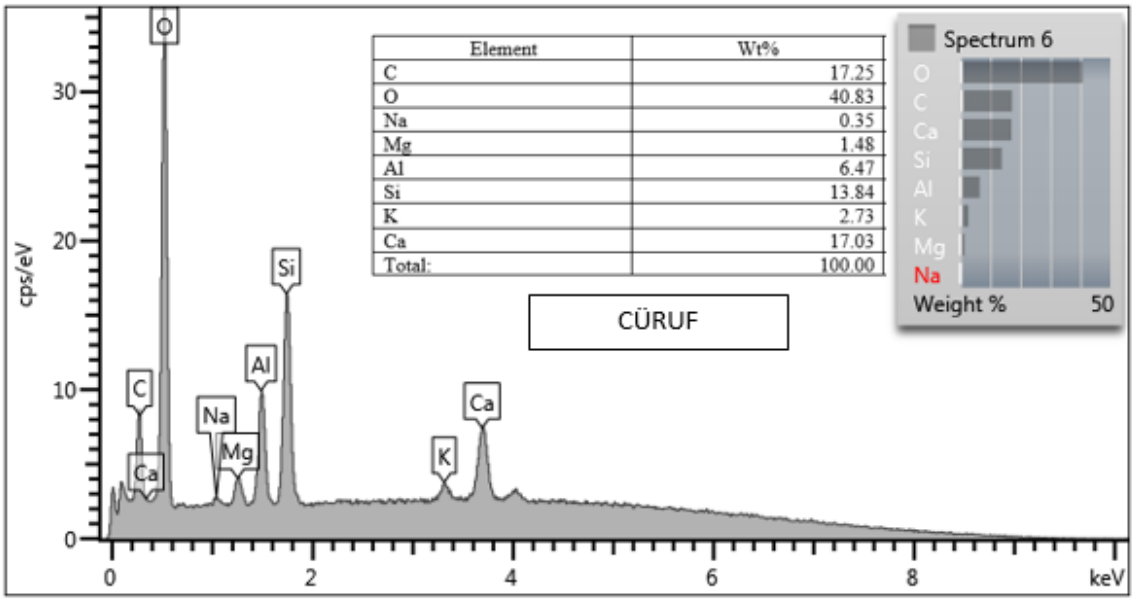
Element	Wt%
C	3.79
O	44.40
Mg	2.46
Al	11.08
Si	22.42
K	2.01
Ca	2.58
Fe	11.26
Total:	100.00

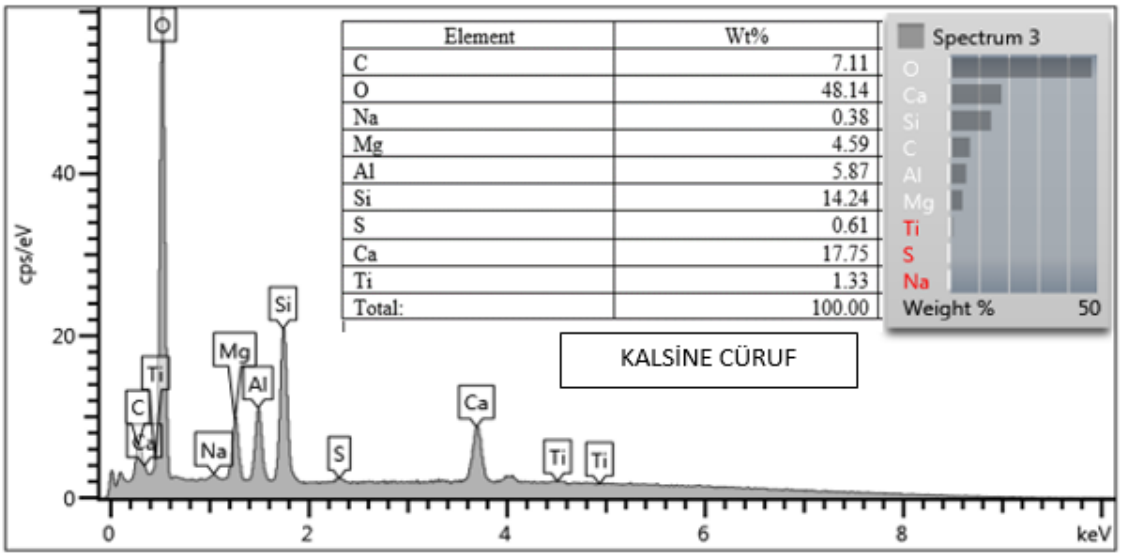


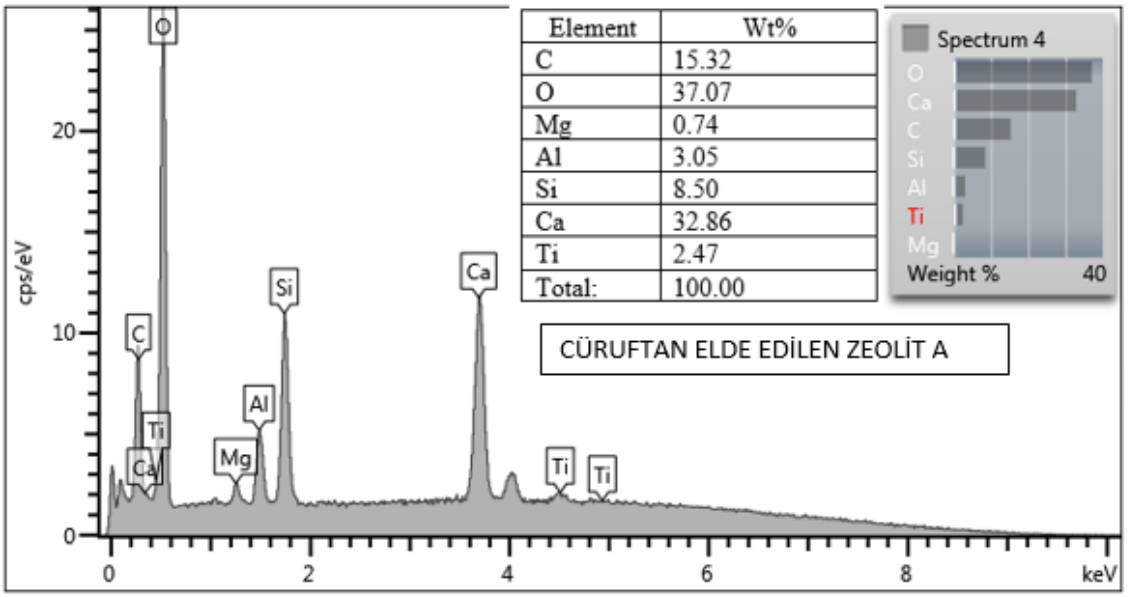
Element	Ağırlık (%)
O	42.84
Na	7.83
Mg	3.01
Al	11.36
Si	21.99
Ca	1.41
Ti	2.56
Fe	7.82
Ni	1.18
Total	100.00



Element	Ağırlık (%)
O	43.62
Na	6.08
Mg	3.16
Al	11.13
Si	22.01
Ca	2.08
Fe	8.68
Ni	3.23
Total	100.00

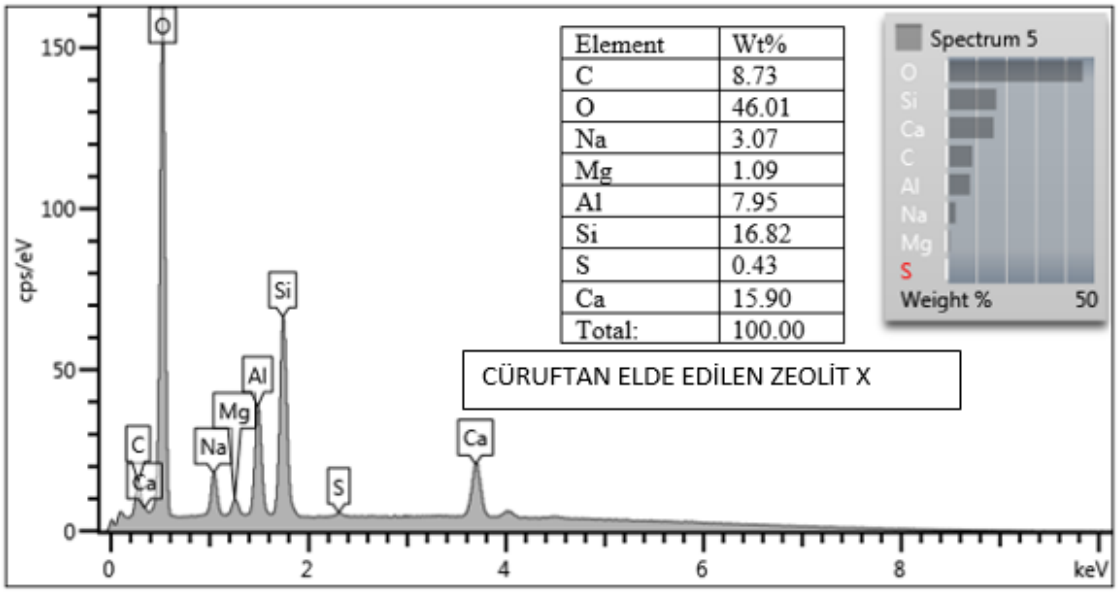

Element | Wt%
C | 17.25
O | 40.83
Na | 0.35
Mg | 1.48
Al | 6.47
Si | 13.84
K | 2.73
Ca | 17.03
Total: | 100.00
CÜRUF
Spectrum 6
O
C
Ca
Si
Al
K
Mg
Na
Weight %
50
cps/eV
keV


Element | Wt%
C | 7.11
O | 48.14
Na | 0.38
Mg | 4.59
Al | 5.87
Si | 14.24
S | 0.61
Ca | 17.75
Ti | 1.33
Total: | 100.00
KALSİNE CÜRUF
Spectrum 3
O
Ca
Si
C
Al
Mg
Ti
S
Na
Weight %
50
cps/eV
keV



Element	Wt%
C	15.32
O	37.07
Mg	0.74
Al	3.05
Si	8.50
Ca	32.86
Ti	2.47
Total:	100.00

CÜRUFTAN ELDE EDİLEN ZEOLİT A



Element	Wt%
C	8.73
O	46.01
Na	3.07
Mg	1.09
Al	7.95
Si	16.82
S	0.43
Ca	15.90
Total:	100.00

CÜRUFTAN ELDE EDİLEN ZEOLİT X