

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KLİNOPTİLOLİTİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN KATI SIVI EKSTRAKSİYON
YÖNTEMİ İLE DEĞİŞTİRİLMESİNE ULTRASESİN ETKİSİ**

NİHAN AYDIN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. İNCİ SALT**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KLİNOPTİLOLİTİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN KATI SIVI EKSTRAKSİYON
YÖNTEMİ İLE DEĞİŞTİRİLMESİNE ULTRASESİN ETKİSİ**

Nihan AYDIN tarafından hazırlanan tez çalışması 13.02.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. İnci SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Yrd. Doç. Dr. İnci SALT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esen BOLAT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşet KADIRGAN
Marmara Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2010-07-01-KAP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında kıymetli fikir ve önerileri ile beni yönlendiren, yardım eden ve her aşamada beni destekleyen saygıdeğer tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. İnci SALT'A teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, önerileriyle çalışmama katkı sağlayan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yavuz SALT'a teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Ekin YILDIRIM KIPÇAK'a, Arş. Gör. Aysel KANTÜRK FİGEN'e, çalışmalarına katkılarından dolayı Y.T.Ü. Merkez Laboratuvarı'na, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'na, tez çalışmamı destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (YTÜ-BAPK, Proje no: 2010-07-01-KAP03) teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, her konuda destek olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Şubat, 2012

Nihan AYDIN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2	
ZEOLİTLER.....	3
2.1 Tanımı	3
2.2 Zeolitlerin Kristal Yapısı.....	4
2.3 Zeolitlerin Özellikleri	5
2.4 Zeolitlerin Sınıflandırılması	7
2.4.1 Doğal Zeolitler	7
2.4.1.1 Dünya'da Doğal Zeolit Yatakları	9
2.4.1.2 Türkiye'de Doğal Zeolit Yatakları	11
2.4.1.3 Klinoptilolit Yapısı ve Özellikleri	11
2.4.2 Sentetik Zeolitler.....	13
2.5 Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	14
BÖLÜM 3	
ULTRASES	17

3.1	Ultrases Tanımı	17	
3.2	Ultrases Enerjisinin Elde Edilmesi	18	
3.3	Kavitasyon	19	
3.3.1	Kavitasyona Etki Eden Faktörler	21	
3.4	Ultrasesin Reaksiyonlar Üzerindeki Etkisi	21	
3.5	Ultrases Uygulamada Kullanılan Cihazlar	22	
3.5.1	Ultrasonik Banyo	22	
3.5.2	Ultrasonik Prob	23	
3.6	Ultrases Teknolojisinin Çeşitli Sektörlerde Kullanımı	24	
3.7	Ultrasesin Katı Sıvı Ekstraksiyonunda Kullanımı	25	
BÖLÜM 4			
ZEOLİTLERİN KATI SIVI EKSTRAKSİYONU ve ULTRASES UYGULAMALI KATI SIVI EKSTRAKSİYON ile İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....			27
4.1	Zeolitlerin Katı Sıvı Ekstraksiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar	27	
4.2	Ultrasesin Uygulandığı Katı Sıvı Ekstraksiyon ile İlgili Yapılan Çalışmalar	31	
BÖLÜM 5			
DENEYSEL TASARIM			34
5.1	DeneySEL Tasarımın İlkeleri	34	
5.2	DeneySEL Tasarımın Amacı	35	
5.3	DeneySEL Tasarım Uygulama Planı	35	
5.4	DeneySEL Tasarım Teknikleri	36	
5.4.1	Faktöriyel Tasarım	36	
5.4.2	Kısmi Faktöriyel Tasarım	36	
5.4.3	Yanıt Yüzeyi Tasarımları	37	
5.4.3.1	Merkezi Bileşik Tasarım	37	
BÖLÜM 6			
MATERYAL VE YÖNTEM			39
6.1	Kullanılan Kimyasallar	39	
6.2	Kullanılan Cihazlar	40	
6.3	DeneySEL Tasarım Planı	41	
6.4	Deneylerin Yapılışı	43	
BÖLÜM 7			
DENEY SONUÇLARI.....			45
7.1	DeneySEL Veriler ve Değerlendirilmesi.....	45	
7.1.1	Sıcaklığın Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi	47	
7.1.2	NaOH Konsantrasyonunun Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi	48	
7.1.3	Ultrases Gücünün Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi	50	
7.1.4	Partikül Boyutunun Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi.....	53	
7.1.5	Zamanın Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi	54	
7.2	BET Analizi Sonuçları	55	

7.3	TGA, DTG ve DTA Analizi Sonuçları	56	
7.4	Verilerin Deneysel Tasarımı	59	
7.5	Deneysel Tasarım Sonuçlarının Değerlendirilmesi	60	
7.6	Klinoptilolit'in Hesaplanan Si/Al Oranları	66	
7.7	Optimizasyon Uygulaması.....	68	
BÖLÜM 8			
SONUÇ ve ÖNERİLER			69
KAYNAKLAR			72
EK-A			
İSTATİSTİKTE F ÇİZELGESİ			77
ÖZGEÇMİŞ			78

SİMGE LİSTESİ

f	Parametre sayısı
kHz	Frekans
p	Fraksiyon boyutu
x_i	Parametrenin kodlanmış değeri
x_1	Sıcaklık için kodlanmış değeri
x_2	NaOH konsantrasyonu için kodlanmış değeri
x_3	Ultrases gücü için kodlanmış değeri
x_4	Partikül boyutu için kodlanmış değeri
x_5	Zaman için kodlanmış değeri
α	Eksenel uzaklık
β_0	Polinom sabiti
β_{i1}	Polinomun katsayıları
v	Serbestlik derecesi

KISALTMA LİSTESİ

Å	Angstrom
ağ.	Ağırlık
BEA	Beta
BET	Brunauer-Emmet-Teller
DTG	Differential Thermogravimetric Analysis
DTA	Differential Thermal Analysis
J	Joule
KLi	Klinoptilolit
MFI	Mobil-five
TBAOH	Tetrabütülamonyum Hidroksit
TGA	Thermogravimetric Analysis
TPAOH	Tetrapropilamonyum Hidroksit
W	Watt
XRF	X-Ray Fluorescence
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-five

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Zeolit mineraline ait görünüm 3
Şekil 2. 2	Zeolit kristalinin temel yapı birimi 4
Şekil 2. 3	Zeolit yapı birimlerinin dizilişleri 5
Şekil 2. 4	Mikro gözenekli zeolit 5
Şekil 2. 5	Zeolit A'nın kristal yapısı 5
Şekil 2. 6	Klinoptilolit 12
Şekil 3. 1	Ses frekans aralıkları 17
Şekil 3. 2	Ultrasonik dalgaların ilerleyişi 19
Şekil 3. 3	Kavitasyon olayının etkisi 20
Şekil 3. 4	Kavitasyon şekilleri 20
Şekil 3. 5	Ultrasonik banyo 22
Şekil 3. 6	Ultrasonik prob 23
Şekil 3. 7	(a) Ultrases yokluğunda (b) ultrases varlığında ekstraksiyon mekanizması 26
Şekil 6. 1	Deneylerde kullanılan klinoptilolit 39
Şekil 6. 2	Deney düzeneği 44
Şekil 7. 1	Farklı sıcaklıklarda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (2 M NaOH, 40 W, 49 µm) 47
Şekil 7. 2	Farklı sıcaklıklarda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (2 M NaOH, 40 W, 49 µm) 48
Şekil 7. 3	Farklı NaOH konsantrasyonlarında çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 40 W, 49 µm) 49
Şekil 7. 4	Farklı NaOH konsantrasyonlarında çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 40 W, 49 µm) 50
Şekil 7. 5	Farklı ultrases güçlerinde çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 2 M NaOH, 49 µm) 51
Şekil 7. 6	Farklı ultrases güçlerinde çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 2 M NaOH, 49 µm) 52
Şekil 7. 7	Farklı partikül boyutunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 2 M NaOH, 40 W) 53
Şekil 7. 8	Farklı partikül boyutunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 2 M NaOH, 40 W) 54
Şekil 7. 9	Katı sıvı ekstraksiyon uygulanmamış klinoptilolitin TGA, DTG, DTA grafikleri 57

Şekil 7. 10	Katı sıvı ekstraksiyon uygulanmış klinoptilolit TGA, DTG, DTA grafikleri (65 °C, 2 M NaOH, 40 W, 49 µm).....	58
-------------	--	----

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri 6
Çizelge 2. 2	Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri 7
Çizelge 2. 3	Bazı doğal zeolitlerin yapı ve bileşimleri 8
Çizelge 2. 4	Dünya'daki zeolit oluşumları 10
Çizelge 2. 5	Türkiye'deki doğal zeolit yatakları..... 11
Çizelge 2. 6	Klinoptilolite ait bazı bilgiler..... 13
Çizelge 5. 1	3 Seviyeli faktöriyel tasarım ve 1 merkez deney içeren merkezi bileşik tasarıma ait bazı deney sayıları..... 38
Çizelge 6. 1	Klinoptilolitinin elek analizi 40
Çizelge 6. 2	Klinoptilolitinin ağırlıkça % içeriği 40
Çizelge 6. 3	DeneySEL tasarım parametreleri ve seviyeleri..... 41
Çizelge 6. 4	DeneySEL tasarım planı 42
Çizelge 7. 1	Deney sonuçlarına göre çözünen Si ve Al yüzde değerleri 45
Çizelge 7. 2	Klinoptilolitinin BET analizi sonuçları 55
Çizelge 7. 3	Klinoptilolitinin katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum için ANOVA analizi 59
Çizelge 7. 4	Klinoptilolitinin katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum için ANOVA analizi 60
Çizelge 7. 5	Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda çözünen Si yüzdesinin deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması 61
Çizelge 7. 6	Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda çözünen Al yüzdesinin deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması 62
Çizelge 7. 7	Ultrases uygulanarak gerçekleştirilen katı sıvı ekstraksiyonu sonunda elde edilen klinoptilolitinin Si/Al oranları..... 66
Çizelge 7. 8	Model denklemleri için hesaplanan optimum noktalar 68

**KLİNOPTİLOLİTİN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN KATI SIVI EKSTRAKSİYON
YÖNTEMİ İLE DEĞİŞTİRİLMESİNE ULTRASESİN ETKİSİ**

Nihan AYDIN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. İnci SALT

Zeolitler gözenekli yapıda hidratlanmış aluminosilikat mineralleridir. Katyon değişimi, moleküler eleme, kataliz ve sorpsiyon gibi değerli fizikokimyasal özelliklere sahiptirler. Klinoptilolit, şabazit ve analsim gibi 40'ı aşkın doğal minerali ve Zeolit A, Zeolit X/Y, MFI (ZSM-5) ve Zeolit Beta (BEA) gibi 300'den fazla sentetik minerali mevcuttur. Zeolitlerin başlıca uygulama alanları; adsorpsiyon, iyon değiştirme, kataliz ve ayırmadır. Farklı Si/Al oranlarına sahip zeolitlerin en önemli özelliği moleküler elek olmalarıdır.

Bu çalışmada, doğal zeolit olan klinoptilolitin NaOH ile katı sıvı ekstraksiyonu ultrases uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yapıdan silisyum ve alüminyum uzaklaştırılarak Si/Al oranları değiştirilmiştir. Merkezi bileşik tasarım yöntemi ile belirlenen koşullarda; sıcaklık (55, 65, 75 °C), NaOH konsantrasyonu (1, 2, 3 M), ultrases gücü (20, 40 ,60 W), ortalama partikül boyutu (29, 49, 69 µm) ve zamanın (20, 30 ,40 dk) klinoptilolitin katı sıvı ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir.

Klinoptilolitin yapısal özellikleri XRF ve BET analizi ile belirlenmiştir. Klinoptilolitin katı sıvı ekstraksiyon uygulanmadan önceki ve sonraki halinin termal analizi TGA, DTG, DTA ile incelenmiştir.

Elde edilen veriler kullanılarak, klinoptilolitin yapısından uzaklaştırılan silisyum ve alüminyum miktarları ile belirlenen parametreler arasındaki ilişkiyi gösteren model

denklemleri geliştirilmiştir. Optimizasyon ile sıcaklık, NaOH konsantrasyonu, ultrases gücü, ortalama partikül boyutu ve zaman için optimum noktalar belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Klinoptilolit, zeolit, ultrases, katı sıvı ekstraksiyon, deneysel tasarım

**THE EFFECT OF ULTRASOUND TO CHANGING OF CLINOPTILOLITE
STRUCTURAL PROPERTIES WITH LEACHING**

Nihan AYDIN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. İnci SALT

Zeolites are hydrated aluminosilicate minerals of a porous structure. They have valuable physicochemical properties such as cation exchange, molecular sieving, catalysis and sorption. There are natural minerals over of 40 such as clinoptilolite, chabasite, analcime and synthetic minerals over of 300 such as Zeolite A, Zeolite X/Y, MFI (ZSM-5) and Zeolite Beta. Main application areas of zeolites are adsorption, ion exchange, catalysis and separation. The most important property of zeolites, that have different Si/Al ratio, is being molecular sieve.

In this study, the leaching of clinoptilolite zeolite was carried out with NaOH by ultrasound application. Si/Al ratios were changed by removing silicium and aluminium from the structure. At conditions fixed by central composite design method; the effects of temperature (55, 65, 75 °C), NaOH concentration (1, 2, 3 M), ultrasound power (20, 40, 60 W), mean particle size (29, 49, 69 µm) and time (20, 30, 40 min) on leaching of clinoptilolite were investigated.

The structural properties of clinoptilolite were determined by XRF and BET analysis. Thermal analysis of clinoptilolite before and after leaching was examined by TGA, DTG, DTA.

By using the experimental results obtained, second order modal equations that indicate the relation between silicium and aluminium amonts leached from

clinoptilolite and relevant parameters, were developed. The optimum points for temperature, NaOH concentration, ultrasound power, mean particle size and time were determined by optimization.

Key words: Clinoptilolite, zeolite, ultrasound, leaching, experimental design

1.1 Literatür Özeti

Zeolitler son yılların önemli hammaddelerinden biridir. Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde silisyum ya da alüminyum iyonu, köşelerde de oksijen iyonları bulunur.

Zeolitler günümüzde geniş kullanım alanları ve kendine has özellikleri nedeniyle birçok araştırmanın kaynağı olmuştur. Zeolitler konusunda yapılan bilimsel çalışmalar oldukça eski bir tarihe sahip olmasına rağmen önemini asla kaybetmemiş, tersine gittikçe artan bir önem kazanmıştır.

Zeolit genel adıyla tanınan yapay ya da doğal zeolitler mevcuttur. Doğal zeolit mineralleri içerisinde özellikle klinoptilolit ayrı bir öneme sahiptir. En çok bulunan ve özellikleri en iyi olan zeolitlerden biridir. Yapay zeolitler katalizör, adsorban ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. A, X, Y, ZSM-5 gibi türleri mevcuttur.

Zeolitlerde Si/Al oranı, zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen önemli parametrelerden biridir. Si/Al oranının artmasıyla, zeolitlerin aside karşı dayanıklılığının arttığı gözlenmiştir. Diğer yandan zeolitlerin Al miktarı arttıkça aside, suya ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azalır.

İnorganik tuzlar, asit ve baz gibi maddeler ile muamele sonucunda zeolitlerin özellikleri değiştirilebilir. Zeolitlerin modifikasyonunda gözeneklerin genişletilmesi, yüzey asiditesinin artırılması, ya da her ikisinin gerçekleştirilmesi amaçlanır. Böylece zeolit

bir yandan moleküler elek özelliği iyileştirilirken, diğer yandan katyon değiştirme kapasitesi arttırılabilir.

Ultrases insan kulağının işitebileceği ses frekansının üzerindeki akustik dalgalar olarak tanımlanmaktadır. Ultrases enerjisi yıllar boyunca mühendislik, bilim ve tıpta yaygın olarak kullanılmıştır. Son yıllarda ultrases destekli katı sıvı ekstraksiyon yönteminin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Ultrasesin reaksiyon üzerindeki etkisi, katalizörün reaksiyonu hızlandırma etkisine benzemektedir. Ultrases proses süresini kısaltmakta ve yüksek oranda dönüşüm sağlamaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, ultrases uygulanarak klinoptilolit in sodyum hidroksit çözeltisi ile katı sıvı ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş, başlangıçtaki Si/Al oranı ve yapısal özellikleri değiştirilmiştir. Ultrases ile birlikte sıcaklık, konsantrasyon, partikül boyutu, zaman parametrelerinin proses üzerindeki etkileri incelenmiş, elde edilen veriler değerlendirilerek sistemin matematiksel modeli geliştirilmiştir.

1.3 Hipotez

Sıcaklık, konsantrasyon ve sürenin artması ile klinoptilolit in yapısından çözeltiye geçen silisyum ve alüminyum miktarının artacağı, ultrases gücü ve ortalama partikül boyutunun artması ile bu miktarların azalacağı, daha düşük güç değerlerinde uygulanan ultrasesin daha etkili sonuç vereceği düşünölmektedir.

Uygulanan işlem sonrasında klinoptilolit in yapısındaki Si/Al oranının başlangıçtaki değerine göre azalacağı, yapısal özelliklerinin değişeceği, yapılan deneyler ile elde edilen sonuçların model denklemlerinden elde edilen sonuçlar ile uygun olacağı beklenmektedir.

BÖLÜM 2

ZEOLİTLER

2.1 Tanımı

Zeolitler, yapısında alkali ve toprak alkali elementler bulunan kristal yapılu sulu aluminosilikatlardır. 1756 yılında İsviçreli mineralog Cronstedt tarafından bulunmuştur. Bu mineraller ısıtıldığında toz haline gelmekte ve ısınan toz tanecikleri sıvı molekülleri gibi hareket etmektedir. Minerale bu özelliğinden dolayı kaynayan taş anlamına gelen Yunanca zeolit adı verilmiştir. İlk bulunan zeolit numuneleri volkanik orijinli olanlardır. Ülkemizde ise varlıkları ilk defa 1971 yılında tespit edilmiştir. Zeolitler, dünyada ancak 1960'lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlanmıştır [1]. Şekil 2.1'de zeolit mineraline ait bir görünüm verilmiştir.

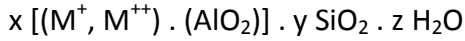


Şekil 2. 1 Zeolit mineraline ait görünüm [2]

Yüksek iyon değiştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapı, moleküler elek işlevi, düzenli kristal yapısı, yapıları bozulmaksızın bünyelerine su alabilme ve su verebilme yeteneği, zeolitlerin yaygın olarak kullanılmasını sağlar [3].

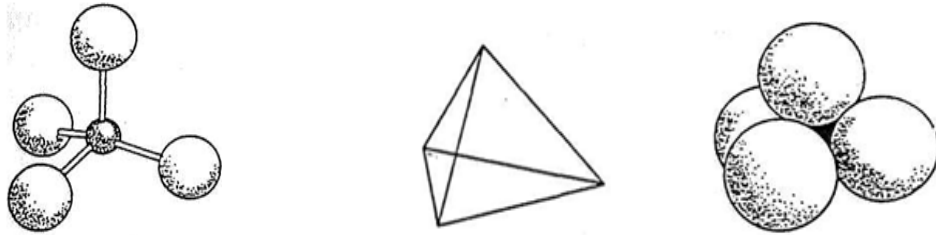
2.2 Zeolitlerin Kristal Yapısı

Zeolitlerin genel yapısal formülleri;



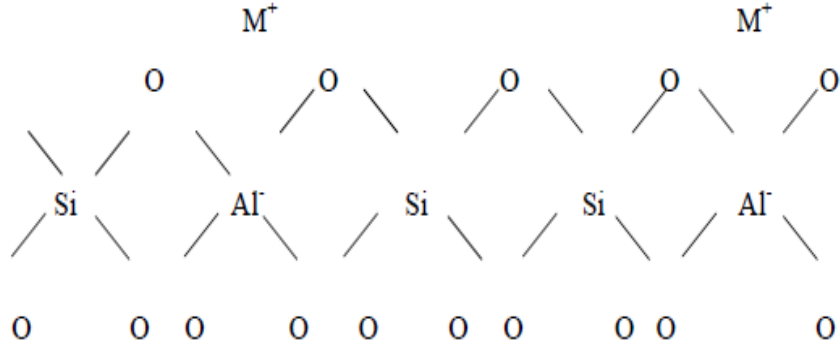
şeklinde verilir. Bu formülde M^+ , Na^+ veya K^+ gibi tek değerlikli bir katyon (alkali metal), M^{++} ise Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} gibi iki değerlikli bir katyondur (toprak alkali metal). z su moleküllerinin sayısını belirtir, y/x ise Si/Al oranıdır ve kristal yapıya bağlı olarak 1-5 arasında değişir [4].

Zeolitlerin kristal yapıları üç boyutlu atomik yapılardan oluşmaktadır. Bu yapılar Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Zeolitler SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsünün üç boyutlu yapılanmasıyla oluşur. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi bu yapılanmanın dört köşesinin her birindeki oksijen atomu, bitişik dörtyüzlünün köşesiyle paylaşılmaktadır. Eğer dörtyüzlünün merkezinde silisyum yer alıyorsa, zeolit kuvarsta (SiO_2) olduğu gibi elektriksel açıdan nötrdür. Zeolit yapılarda dört değerlikli silisyum üç değerlikli alüminyumla değiştirilmiş olabilir. Bu durumda, pozitif yük eksikliği söz konusudur. Zeolitin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir yapıda olması için ek bir yüke ihtiyaç duyulur. Bu yük ise Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi yer değiştirebilir alkali ve toprak alkali katyonlardan sağlanır [1].



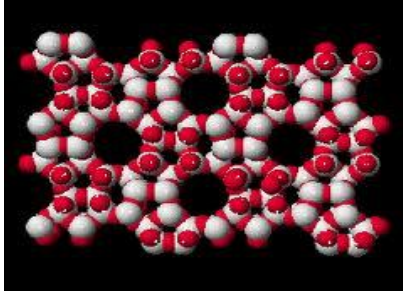
Şekil 2. 2 (a) Yuvarlak çubuk modeli (b) Üç boyutlu model (c) Yandan görünüş

Şekil 2. 2 Zeolit kristalinin temel yapı birimi [5]

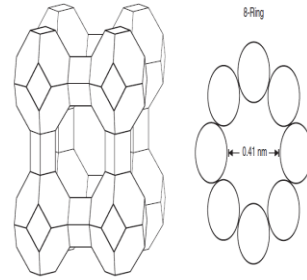


Şekil 2. 3 Zeolit yapı birimlerinin dizilişleri [1]

Zeolitteki SiO_4 veya AlO_4 yapılarının birleşmeleri ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri meydana gelir. Bu ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile zeolitin mikro gözeneklere sahip gözenek ve kanalları içeren, bir bal peteğine benzeyen kristal yapısı oluşur (Şekil 2.4). İkincil yapı ünitelerinin farklılığı ya da aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerini ortaya çıkarır [6]. Şekil 2.5'te zeolit A'nın kristal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2. 4 Mikro gözenekli zeolit [7]



Şekil 2. 5 Zeolit A'nın kristal yapısı [3]

2.3 Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitlerin yapıları boşluklar içermekte olup bal peteği veya kafes görünümündedir. Bu boşluklarda çeşitli katyonlar ve su bulunabilmektedir. Katyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından kolaylıkla yer değiştirebilirler. Katyonların zeolit yapısındaki yerleri bellidir. Ancak zeolit türleri arasında farklılık gösterirler. Zeolitlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2. 1 Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri [1]

Fiziksel Özellikler	Kimyasal Özellikler
Genelde renksiz kristal tuzları halindedirler. İyonik iletkenliğe sahiptirler.	Termal olarak son derece kararlıdır.
Ortalama gözenek çapları 2-14 Å arasındadır.	Si/Al oranı arttıkça güçlü mineral asitlere karşı dayanıklılık artar.
Yoğunluk genelde 1,9-2,3 g/cm ³ arasındadır.	Si/Al oranı yüksek olan zeolitler güçlü alkalilerle çözülürler.

Yapı içindeki alüminyum miktarı geniş bir aralıkta değişebilir. Yapının bileşimi oluşum koşullarına bağlıdır. Yapı içindeki silisyum ve alüminyum miktarının değiştirilmesi için modifikasyonlar geliştirilmiştir. Si/Al oranı artarsa hidrofobikliğin yanı sıra termal stabilite artar [8].

Yapıdaki su molekülleri genellikle 100-350 °C arasındaki dehidrasyon sonucunda yapıyı terk ederler. Ancak bu sıcaklıkta suyunu kaybeden zeolit bozulmaz. Su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmesi mümkündür. Yapıdaki su uzaklaştırıldıktan sonra, bu boşluklara molekül boyutları zeolit yapısına uygun olan maddeler alınabilir [9].

Zeolitlerin kristal yapısında yabancı iyon ya da moleküllerin yer alabileceği boşluk miktarı % 20-50 arasında değişmektedir. Bu nedenle, zeolitlerin birçoğu ticari adsorbent ve iyon değiştirici olarak kullanılırlar.

Sıvı faz ile temas eden zeolitte gözeneklere su molekülleri ve diğer iyonların girişini sağlayan geçitler moleküler büyüklükte olup, kristal yapıya bağlı olarak tekdüzedir. Bundan dolayı, bu geçitlerden geçebilecek kadar küçük moleküller adsorplanır ya da yapıdaki bağlı iyonlarla yer değişebilir. Daha büyük moleküller dışarıda kalırlar. Zeolitler, molekülleri eleyebilme özelliklerinden dolayı moleküler elek olarak da bilinirler [10].

Zeolitlerde adsorpsiyon ve iyon değişiminde önemli yapısal özelliklerden birisi olan gözenek boyutu zeolit türlerine göre farklı değerlerde olmaktadır. Zeolitlerin yapısında

boşluk ve gözeneklerin boyutu kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Diğer taraftan, zeolitlerin gözenek çapları dışarıdan yapıya bazı katyonların kazandırılması ile değişebilir. Bu tür zeolitlere modifiye zeolitler adı verilir. Ayrıca Na^+ ve NH_4^+ iyonları ile homojenik olarak sıvı fazdaki iyonlarla daha kolay değişebilir iyonlar kazandırarak değişim kapasitelerinin artırılması söz konusu olabilmektedir [1].

2.4 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 2 Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri [11]

Doğal Zeolitler	Gözenek Açıklığı (Å)	Si/Al Oranı
Mordenit	6,7x7,0	4,1-5
Şabazit	3,6x3,7	1,6-3
Eriyonit	3,6x5,2	2,9-5,25
Klinoptilolit	4,4x7,2, 4,1x4,7	4,25-5,25
Yapay Zeolitler		
KA	3,0	1
NaA	4,0	1
CaA	5,0	1
X	7,4	1-1,5
Y	7,4	1,3-3
ZSM-5	5,4x5,6	15

2.4.1 Doğal Zeolitler

Doğal zeolitler, farklı dağılım, kalite, partikül boyutu, morfoloji ve farklı uygulama alanları gibi çok ayırıcı özellikler sergileyen geniş oluşum türlerinde bulunurlar. pH, suda çözülmüş iyon konsantrasyonu, basınç ve sıcaklık zeolit oluşumu sırasında

mineral içeriğini etkilemektedir [12]. Zeolit yataklarının ortamlarına göre oluşumu aşağıdaki gibi verilmiştir:

- Suyu tuzlu (kapalı) göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar
- Tatlı veya tuzlu açık göllerde volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar
- Kıyıda veya derinde volkanik malzemenin birikip deniz suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar
- Hidrotermal ya da sıcak kaynak sularının alüminyum ve silisyumlu malzemeye etkisi sonucu, bu malzemenin bozulması ile oluşan yataklar

Araştırma grupları tarafından belirlenen doğal zeolit sayısı 48'dir. Bunların içinde en çok bilinenleri; analsim, klinoptilolit, eriyonit, hülandit, mordenit, ve filibzitdir. Çizelge 2.3'te bazı doğal zeolitlerin yapı ve bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 2. 3 Bazı doğal zeolitlerin yapı ve bileşimleri [1]

Zeolit	SiO ₂ / [Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃]	Birim Hücrenin Bileşimi
Klinoptilolit	8,0-10,2	(Na,K) ₆ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₃₀].24H ₂ O
Hülandit	5,8-8,0	Ca ₄ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₂₈].24H ₂ O
Mordenit	8,6-10,6	Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀].24H ₂ O
Filibzit	2,6-6,8	(Ca, K ₂ , Na ₂) ₃ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₀].12H ₂ O
Şabazit	3,4-7,6	Ca ₆ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₂₄].40 H ₂ O
Eriyonit	6,0-7,0	(Ca, Mg, Na ₂ , K ₂) _{4,5} [(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇].27H ₂ O

Doğada bulunan zeolitlerin çoğu düşük Si/Al oranlıdır. Bazen zeolitler büyük kristaller halinde bulunur, laboratuvarında ise büyük kristaller sentezlemek zordur [8].

Klinoptilolit, şabazit ve mordenit ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Doğal zeolitler öğütülür, elenir, gerekli partikül boyutlarına ayrılır. Bazılarının pellet halinde

kullanımı önerilir. Aktive edilmiş formlarda olabilir, H⁺ ve Na⁺ içeriği asit ya da NaCl yıkama ile arttırılabilir [13].

Doğal zeolitler yapay zeolitlere göre oldukça ucuzdur. Ancak bu zeolitler istenilen saflık ve gözenek çapında olmaması ve aynı rezervde bu özelliklerin değişim gösterebilmesinden dolayı yaygın olarak kullanılmamıştır. Bu nedenle, dünya pazarında yapay zeolit kullanımına yönelme olmuştur. Ancak son yıllarda doğal zeolitlerin endüstriyel kullanımı giderek artmıştır.

2.4.1.1 Dünya’da Doğal Zeolit Yatakları

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünya’da zeolit oluşumları 1950’lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olarak belirlenmiştir. Yeryüzünde en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filibzit, şabazit, eriyonit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünya’daki zeolit oluşumları Çizelge 2.4’te verilmiştir

Milyonlarca yıl önce volkanik olayların görüldüğü bölgelerde tespit edilen zeolit oluşumları milyar ton ile ifade edilebilen yayılmalara sahiptir. Bu tür jeolojik bölgelere sahip ülkelerin birçoğu yüksek zeolit rezervlerine sahiptir. Dünya üretiminin yaklaşık % 60’ı Küba tarafından gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üreticiler A.B.D., Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan’dır [14].

Çizelge 2. 4 Dünya'daki zeolit oluşumları [14]

Kıta	Ülke	Türü	Maden	Oluşum Sayısı
Avrupa	Bulgaristan	Klinoptilolit	2	3
		Mordenit		1
		Analsim		1
		Natrolit		1
	Almanya	Şabazit	2	1
	Macaristan	Klinoptilolit	2	1
		Mordenit	1	1
İtalya	Şabazit	3	3	
	Filibzit	3	3	
Rusya	Klinoptilolit	3	3	
	Mordenit	2	2	
	Lamontit		2	
Danimarka	Klinoptilolit		1	
Belçika	Lamontit		1	
Afrika	Kuzey Afrika	Analsim	1	1
	Güney Afrika	Klinoptilolit	2	1
Asya ve Avustralya	Japonya	Klinoptilolit	3	3
		Mordenit	3	3
		Analsim		2
		Lamontit		3
	Çin	Klinoptilolit	2	1
Kore	Klinoptilolit	2	2	
Avustralya	Klinoptilolit		2	
	Analsim		1	
Kuzey Amerika	ABD	Klinoptilolit	12	
		Şabazit	4	
		Eriyonit	2	
		1		
Küba	Klinoptilolit	2	1	
	Mordenit	1		
Kanada	Lamontit		2	
	Klinoptilolit		1	
Güney Amerika	Arjantin	Klinoptilolit	2	2
		Analsim		2
Şili	Klinoptilolit		1	

2.4.1.2 Türkiye’de Doğal Zeolit Yatakları

Ülkemizde ilk defa Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara’nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volcano sedimanter oluşumların gözlemlendiği ülkemizde klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere nadiren rastlanmıştır. Doğal zeolit yatakları bakımından Türkiye’nin zengin bir ülke olduğu belirtilmektedir. Yapılan gözlemlere göre ülkemizin mevcut zeolit rezervlerinin 45,8 milyar ton gibi büyük hacimlerde olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 2.5’te Türkiye’de tespit edilmiş olan doğal zeolit yatakları ve mineral türleri verilmiştir [14].

Çizelge 2. 5 Türkiye’deki doğal zeolit yatakları [14]

Yöre	Zeolit Türü
Balıkesir-Bigadiç	Klinoptilolit
Manisa-Gördes	
Gediz-Hisarcık	
Kütahya-Şaphane	
Emet-Yukarı Yoncağağaç	
İzmir-Urla	
Kapadokya Bölgesi (Tuzköy-Kayseri)	Klinoptilolit, Şabazit, Eriyonit
Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihaliççik	
Bahçelik, Gölpazarı, Göynük	
Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	

2.4.1.3 Klinoptilolitin Yapısı ve Özellikleri

Klinoptilolitin $Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)]_{30} \cdot 24H_2O$ veya $(Na_2, K_2, Ca, Mg)_3[(AlO_2)_6(SiO_2)]_{30} \cdot 24H_2O$ şeklinde formülleri vardır. Klinoptilolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır. Isıya dayanıklıdır. Silika

bakımından zengin bir doğal zeolit türüdür. Asite karşı dayanıklıdır [11]. Klinoptilolite ait bir görünüm Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2. 6 Klinoptilolit [15]

Klinoptilolit, hülandit ile çok yakın mineral türüdür. Yapıları birbirine çok benzer. Farklılıkları, klinoptilolitin potasyum miktarının bir miktar daha yüksek, silis miktarının ise çok fazla olmasıdır [16]. Hülandit ısıtıldığında 230 °C'de hülandit B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte ve 350 °C'de tamamen amorflaşmaktadır; buna karşılık klinoptilolit 700 °C'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Çizelge 2.6'da klinoptilolite ait bazı bilgiler verilmiştir.

Klinoptilolitin kation değişim kapasitesi, iskelet yapısından Al^{+3} uzaklaştırılmasıyla ve yerine H^+ kationunun konulmasıyla azaltılır. Bu grup zeolitin Si/Al oranı arttığında, zeolitin asite karşı olan duyarlılığı da artmaktadır. Aynı zamanda düşük Si/Al oranlı zeolitler yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. Klinoptilolitin kimyasal bileşimi, yer değiştirebilir kationların bileşimi ile karakterize edildiği gibi Si/Al oranındaki değişimle de karakterize edilebilir. Si/Al oranı 4-5,5 arasında değişen ve düşük silika üyeleri kalsiyum bakımından zengindir. Yüksek silika üyeleri ise potasyum, sodyum ve magnezyum bakımından zengindir [1].

Çizelge 2. 6 Klinoptilolite ait bazı bilgiler [1]

Özellik	
Sınıfı	Silikatlar
Alt Sınıfı	Teknosilikat
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı, açık kahverengi
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık Geçirgenliği	Saydam, yarı saydam
Kristal Sistemi	Monoklinik
Özgül Ağırlığı	2,2 g/ cm ³
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, adsorban, su arıtma
Bulunduğu Yer	Türkiye, Arizona, Nevada, Washington, Kaliforniya, Avusturya, Bulgaristan, Kolombiya, Kanada, Almanya, İtalya, Japonya, Yeni Zelanda, Çin, Hindistan
Türkiye’de Bulunduğu Yerler	Gördes, Manisa, Bigadiç, Balıkesir, Kütahya, Eskişehir, Edirne, Gelibolu, Çanakkale, Afyon, İzmir

Klinoptilolit dünya çapında geniş yataklarının bulunmasından dolayı en önemli doğal zeolitlerden biridir. Büyük gözenek hacmi, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ile birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

2.4.2 Sentetik Zeolitler

İlk sentetik zeolit üretimi çalışmaları 1949’da Union Carvide Şirketinin Linde bölümü laboratuvarında başlamıştır. Havadaki oksijeni ve azotu ayırabilen şabazit zeolitini sentetik olarak yapmayı amaçlarken sentezlenen zeolit, şabazitten çok daha iyi moleküler elek ve adsorpsiyon özelliği olan Linde A tipi zeolittir [17].

100'den fazla sentetik zeolit sentezlenmiştir. A, X, Y ve ZSM-5 tipi zeolitler başlıca ticari sentetik zeolitlerdir. A tipi iyon değişim uygulamaları için sodyum formunda, adsorpsiyon uygulamaları için kalsiyum formunda satılır. X ve Y tipi zeolitler faujazit ile benzer yapıya sahiptir, fakat Si/Al oranları faujazitten farklıdır. ZSM-5 ise çok yüksek Si/Al oranı olan bir yapıya sahiptir [13].

Sentetik zeolitler doğal zeolite göre maksimum değişebilen katyon miktarına ve iyon değişim kapasitesine sahiptirler. Zeolitlerin bileşimi, iç boşluk ve kanalların yapısı, katyon değiştirme özelliği, çevre koşullarında yapısının kararlılığı gibi faktörler zeolitlerin ticari kullanımını etkileyen başlıca faktörlerdir [11].

2.5 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Kirlilik kontrolü: Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır.

Radyoaktif atıkların temizlenmesi: Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedir. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu uygulama alanında asitlere karşı dayanıklılıkları nedeniyle, klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır [14].

Atıksuların temizlenmesi: Şehir ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşikleri, metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların temiz su ve kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedirler. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb⁺²) zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır [18].

Baca gazlarının temizlenmesi: Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂, SO₂ ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolit bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur [13].

Petrol sızıntılarının temizlenmesi: Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda, aktifleştirilmiş zeolit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorplamaktadır [14]

Oksijen üretimi: Zeolitlerin azotu seçimli adsorplama özelliklerinden yararlanarak gerekli ortamlara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle, şabazitin de kullanıldığı görülmektedir.

Çöp depolama alanları: Düzenli çöp depolama alanlarının en önemli noktası zemin stabilizasyonudur. Yapılan araştırmalar bentonit türü killerle klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığı, hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit, sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak ayrıca filtre görevi görmektedir.

Kömür ocaklarında kullanımı: Çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarında kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda, zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO₂'nin yanında patlayıcı özellikteki azot oksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir. Ancak yaygın değildir [18].

Doğal gazların saflaştırılması: Zeolitler, 1969 yılından beri safsızlıklar içeren doğal gazlardan CO₂ 'in uzaklaştırılmasında kullanılır.

Tarım ve hayvancılık: Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek, içeriğindeki asitliği kontrol etmek, volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

Gübreleme ve toprak hazırlanması: Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlenmektedir [13].

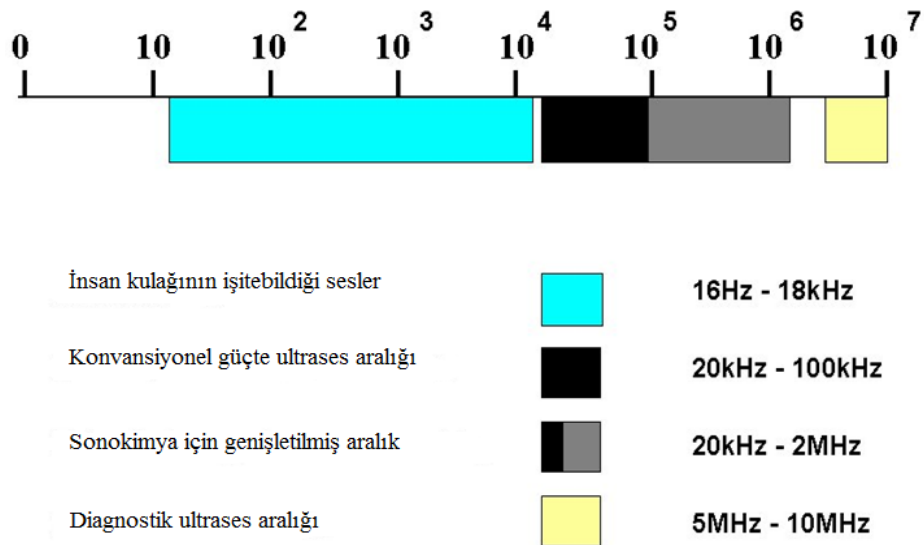
Toprak kirliliğinin kontrolü: Pb, Cd, Zn, Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir [12].

Besicilik: Bu uygulama alanında kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve mordenittir. Klinoptilolit yemlere katıldığında; toksinleri tutup, yemdeki besleyici maddeleri adsorblamasıyla daha etkin bir yem tüketimi sağlar, hazmı kolaylaştırır ve besin maddelerinin daha etkin bir şekilde tüketimini sağlar [19].

3.1 Ultrases Tanımı

Ultrases, frekansı insanların duyma sınırının üzerinde bulunan mekanik titreşimlerden meydana gelmiş bir enerji çeşididir. 20 kHz'den daha büyük sesler ses ötesi veya ultrases olarak tanımlanır.

Ultrases enerjisi, dalgalar şeklinde bir ortamda yayılır. Ortamı oluşturan tanecikler denge durumları civarında ileri ve geriye doğru titreşirler. Bu şekilde enerji, taneciklerin titreşimlerine paralel bir doğrultuda ortama taşınır. Ultrases, atomların veya moleküllerin denge konumları etrafında titreşimidir. Dolayısı ile mekanik enerjidir. Şekil 3.1' de sesin frekans aralıkları verilmiştir [20].



Şekil 3. 1 Ses frekans aralıkları [20]

Ultrases gücü çeşitli birimlerde ifade edilebilir. Pratikte bu Watt'dır. 1 W'lık bir güç saniyede 1 J enerji akışına karşılık gelir. Ultrases şiddeti bir zaman biriminde birim yüzeyden akan enerji miktarına eşittir ve her cm^2 'ye düşen watt cinsinden ifade edilir.

Ultrasesin kimyasal reaksiyonlara etkisi ilk olarak 1927'de Richards ve Romire tarafından araştırılıp bir makale şeklinde yayınlanmıştır. Bu makaleden sonra bilim dünyası ultrasesin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini araştırmaya başlamış ve diğer yöntemler ile ultrasesin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Son yirmi yıl içerisinde ultrasesin etkileri anlaşılmış ve bu konu birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir [21].

3.2 Ultrases Enerjisinin Elde Edilmesi

Cihazın tipi ne olursa olsun enerji, bir ultrasonik dönüştürücü yardımıyla üretilmektedir. Bu dönüştürücüler, mekanik ve elektrik enerjisini ses enerjisine çeviren cihazlardır. Ultrasonik dönüştürücülerin üç temel tipi mevcuttur:

Gaz sürüclü dönüştürücüler: Bu dönüştürücüler, basit olarak yüksek frekanslı çıkışlara sahip düdüklüdür. Yüksek hızdaki gaz akışını ultrases enerjisine dönüştürürler. Kimyasal işlemler için bir önemi yoktur, çünkü bu yöntem ile yeterince yüksek yoğunlukta ultrases dalgaları elde etmek mümkün değildir [22].

Sıvı sürüclü dönüştürücüler: Bir sıvının ince bir metal yüzeye hızla çarpmasıyla çalışır. Böylelikle, titreşimler meydana gelir. Bu titreşimsel hareketler ile basınç ve dolayısıyla da kavitasyon oluşur.

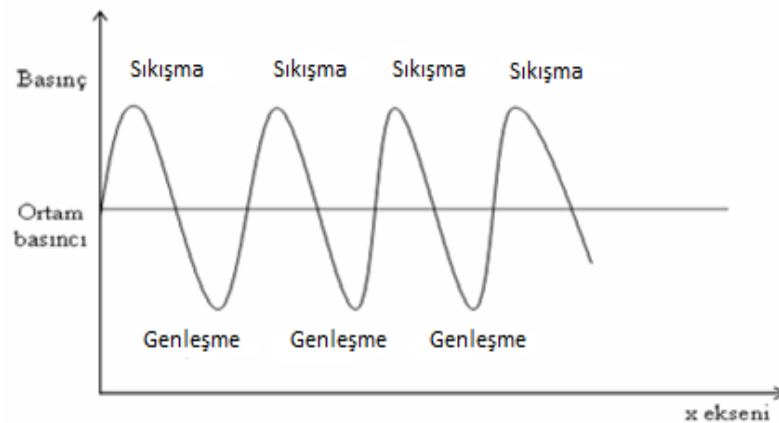
Elektromekanik dönüştürücüler: Elektromekanik dönüştürücülerin piezoelektrik veya manyetostriktif etkilere bağlı olmak üzere iki ana tipi vardır. Genelde en fazla kullanılan piezoelektrik dönüştürücülerin banyo ve prob tipi güç sonikatör sistemleri mevcuttur.

Manyetik büzülümlü dönüştürücüler: Manyetik enerjiyi ultrases enerjisine çevirirler. Bu metal alaşımlara güçlü bir alternatif manyetik alan uygulanarak sağlanır. Çok yüksek sürüş kuvveti oluştururlar, çok sağlam yapıdadırlar ve $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan sıcaklıklara dayanabilirler. Dezavantajları 100 kHz'nin üzerindeki frekanslarda kullanılamaması ve kayıplar nedeniyle % 60'a yakın elektriksel verimlilik sağlayabilmeleridir [23].

Piezoelektrik dönüştürücüler: Elektrik enerjisini, ses enerjisine dönüştürürler. Bunlar, genellikle, 1889 yılında Pierre Curie tarafından keşfedilmiş olan piezoelektrik olayına dayanarak çalışırlar. Bir piezoelektrik materyale zıt yüklerin hızlı bir şekilde uygulanmasıyla boyutlarda değişimler meydana gelecektir. Bu etki kristal kesitinin temas halinde bulunduğu herhangi bir ortam içerisinde ultrases titreşimlerini iletmesine olanak sağlayabilecektir. Piezoelektrik dönüştürücüler en yaygın kullanılan dönüştürücülerdir. Tüm frekans aralıklarında kullanılabilmekte ve % 95 elektriksel verim sağlamaktadır [24].

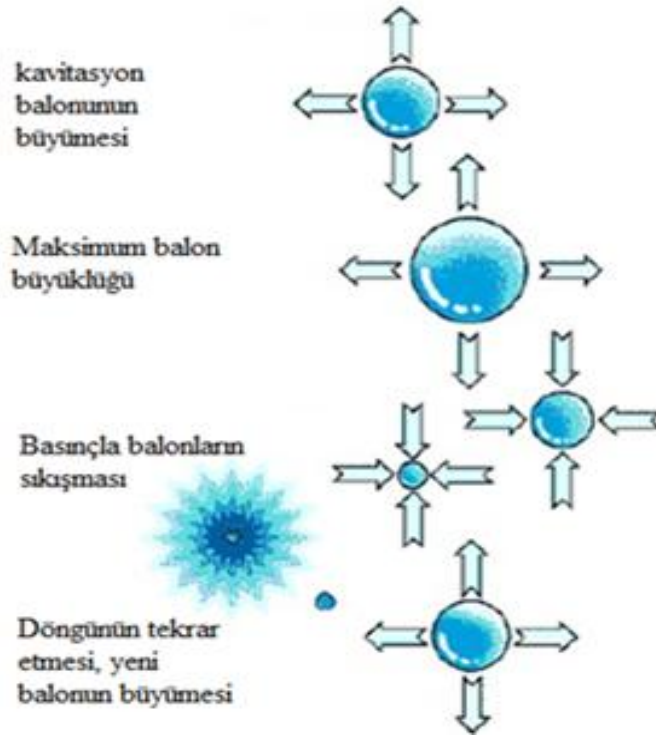
3.3 Kavitasyon

Ultrases enerjisinin kimyasal gücü, kavitasyon olayı yoluyla ortaya çıkmaktadır. Kavitasyon, sıvıya basınç uygulanması sonucunda, sıvı içinde mikro baloncukların oluşması olayıdır. Bu baloncuklar, birbirleriyle sürekli olarak çarpışmaktadırlar ve böylece kuvvetli bir lokal enerji ortaya çıkmaktadır. Bütün ses dalgaları gibi ultrases dalgaları da sıvı içinde dalgalar halinde iletilmektedir (Şekil 3.2). Bu dalgalar içinden geçtiği ortamın moleküler yapısında sıkışma ve gevşemelere neden olmaktadır. Böylece bir sıvı içindeki moleküller arasındaki mesafe, salınım yapıldıkça değişecektir. Eğer yeterli miktarda basınç sıvıya uygulanırsa, sıvı bütünlüğünü bir arada tutmak için gerekli olan kritik mesafe aşılacaktır. Sıvıda parçalanma gözlenecek, boşluklar oluşacaktır. Bu boşluklara kavitasyon baloncukları denir [24].



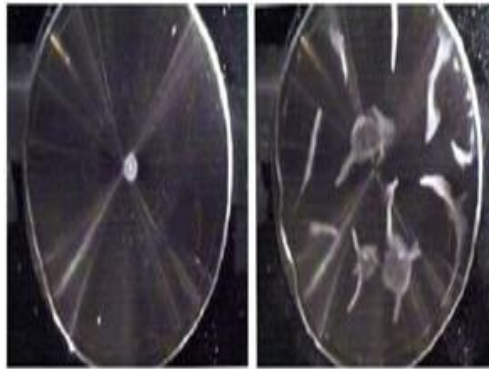
Şekil 3. 2 Ultrasonik dalgaların ilerleyişi [20]

Birbirini takip eden sıkıştırma evrelerinde bu baloncuklar birbirlerine çarparak büyük miktarda enerji açığa çıkarırlar. Şekil 3.3'te kavitasyon olayının etkisi verilmiştir.



Şekil 3. 3 Kavitasyon olayının etkisi [21]

Kavitasyon olayında, kararlı ve kararsız olmak üzere iki tür baloncuk vardır. Kararlı baloncuklar, birden fazla akustik çevrimde kalıcıdır. Kararsız baloncuklar ise, ortamda genellikle bir akustik çevrimden daha fazla süre kalamazlar, şiddetle çarpışmadan önce başlangıç boyutlarının en az iki misli genişlerler. Şekil 3.4'te kavitasyon şekilleri verilmiştir.



Şekil 3. 4 Kavitasyon şekilleri [21]

Büyük miktarda ultrases gücü sisteme uygulandığında, çözelti içinde çok fazla sayıda kavitasyon baloncuğu oluşmaktadır. Bu baloncukların büyük bir çoğunluğu birleşecek ve daha kararlı baloncuklar oluşturacaklardır. Bunlar sıvı içinde ses enerjisinin geçişini

yavaşlatabilecek ve ultrases etkisini oluşturmak için çarpışacak olan daha küçük baloncukların çoğunu uzaklaştırabileceklerdir [24].

3.3.1 Kavitasyona Etki Eden Faktörler

Frekans: Ultrases dalgalarının frekansı arttıkça, sıvılardaki kavitasyonun şiddeti ve üretimi azalır. Bunun sebebi, çok yüksek frekanslarda genleşme ve sıkışma evrelerinin çok kısa olmasıdır. Genleşme evresinin sınırlı zamanı, kabarcığın yeterli derecede büyümesine izin vermez. Genleşme sırasında kabarcık üretilse bile, sönmesi için belirli bir süre gereklidir. Bu nedenle, yüksek frekanslarda meydana gelen kavitasyon etkileri az olur.

Çözücünün etkisi: Viskoz sıvılarda kavitasyon oluşumu çok zordur. Bununla birlikte viskoz sıvılar kavitasyon kabarcığını üretebildiklerinde, kabarcıkların çökmesinden ortaya çıkan sıcaklık ve basınç etkileri oldukça büyük olur. Çünkü çökme başlangıcında basınç çok fazladır. Kullanılan düşük yüzey gerilimli çözücüler kavitasyon eşiğinde azalmaya sebep olur [25].

Sıcaklık: Reaksiyon sıcaklığının artması, daha düşük akustik şiddetlerde kavitasyona izin verir. Bu, sıvının ısıtılmasıyla buhar basıncının artmasının bir sonucudur. Buhar basıncı artarsa, uygulanan akustik basıncın etkisi azalır, dolayısıyla kavitasyon kabarcıklarının çökmesinin sonucu olan etkiler azalır. Sonuç olarak, maksimum yarar sağlamak için deneylerin düşük sıcaklıkta yapılması gerekir [22].

Uygulanan dış basınç: Dış basıncın artırılmasıyla kabarcık çökme şiddetinde bir artma olur. P_h (sıvının basıncı) - P_a (akustik basınç) > 0 ise, kavitasyon kabarcığının oluşmadığı kabul edilir. Yüksek dış basınç, yüksek P_a değeri vereceğinden, $P_h - P_a < 0$ olur. Bu durum ultrases şiddetini yeterli derecede arttıracak ve kavitasyon üretecektir.

3.4 Ultrasesin Reaksiyonlar Üzerindeki Etkisi

Genel olarak ultrases enerjisinin, kimyasal reaksiyonlar üzerinde kullanılması ile bir çok yararlı etkilerin elde edilmesi mümkündür [21]. Ultrases kullanımının kimyasal reaktivite üzerine olan yararlı etkileri aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

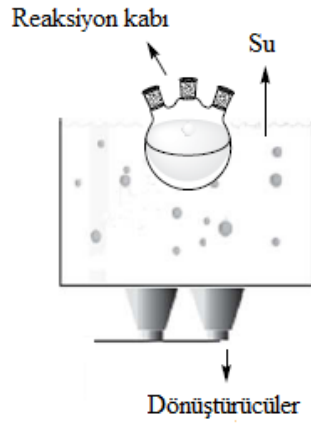
- Reaksiyonu hızlandırır

- Düşük basınç şartlarının kullanılmasına sebep olur
- Reaktiflerin kullanımını kolaylaştırarak prosesi daha ekonomik yapar
- Üretim süresini kısaltır.
- Katalizör verimini artırır.
- Zor reaksiyonları başlatır.

3.5 Ultrases Uygulamada Kullanılan Cihazlar

3.5.1 Ultrasonik Banyo

Ultrasonik banyoların yapısı oldukça basittir. Genel olarak, dikdörtgen kesitinde paslanmaz çelik bir tank ve bu tankın altına yerleştirilmiş olan dönüştürücülerden oluşur (Şekil 3.5). Özellikle büyük tanklar, termostatlı ısıtıcılara da sahiptirler. Ultrasonik banyonun frekansı ve gücü, dönüştürücülerin tipine ve adedine bağlıdır. Bir banyoda ultrasonik güç kaynağı olarak, düşük yoğunlukta ($1-5 \text{ W/cm}^2$) piezoelektrik dönüştürücüler bulunur. Bunlar yaklaşık 40 kHz'lik frekansta çalışırlar [22].



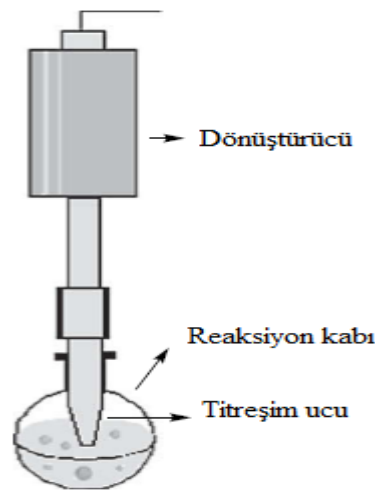
Şekil 3. 5 Ultrasonik banyo [26]

Ultrasonik banyo, laboratuvar çalışmaları için en yaygın olarak bulunan bir ultrasonik enerji kaynağıdır. Banyo sıvısı içinde oldukça düzgün bir akustik ses alanı oluşturmaktadır. Kimyasal maddelerin eklenmesine, inert bir atmosferde çalışmaya, yüksek ve düşük basınçların kullanılmasına olanak sağlayan, laboratuvar cam eşyaları kullanılabilir.

Ultrasonik banyolar, prob sistemi ile karşılaştırıldığında, daha az güce sahiptirler. Güç, banyonun boyutuna reaksiyon kabının türüne, cidar kalınlığına ve banyodaki duruma bağlıdır. Farklı frekanslarda olabilirler fakat frekansları genellikle değiştirilemez, sabit frekanslıdır. Çalışma esnasında ağır ısındıklarından, sıcaklık kontrolü zordur [24].

3.5.2 Ultrasonik Prob

Bu cihaz sisteme doğrudan enerji sunmaktadır. En basit yöntem, reaksiyon çözeltisine ultrasonik titreşim dönüştürücüsünün bulunduğu ucun daldırılmasıdır. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi bir ultrasonik prob, uzun bir metal çubuk ve bu çubuğun sonundaki dönüştürücüden oluşmaktadır.



Şekil 3. 6 Ultrasonik prob [26]

Bu sistem ile kimyasal reaksiyonlarda, istenilen güçlü enerji elde edilebilmektedir. Sistemin gücü, hassas olarak ayarlanabilmektedir. Ünitenin boyutlarına bağlı olarak, 100 W/cm² üzerinde giriş gücü elde edilebilmektedir. Prob sistemleri, farklı güçlerde optimum performansı verecek şekilde ayarlanabilirler. Bu, tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek açısından önemlidir. Optimum performans belli bir frekansta elde edilmektedir ve ticari prob sistemlerinin çoğunda 20 kHz'dir.

Ultrasonik prob kullanılırken reaksiyon kabı içindeki sıcaklık sürekli kontrol edilmelidir. Prob ucunun zarar görmesi ile bağlantılı olan ve istenmeyen durumlar mevcuttur. Bunlar; prob ucundan kopan metal partiküllerinin reaksiyon kabını kirletmesi ve ucun kısılmasıdır. Bu durumlarda bir verimlilik kaybı söz konusu olacaktır [24].

Son yıllarda doğal örneklerin metal analizi için çözünürleştirilmesi işleminde ultrasesin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Ultrasonik banyolar ve prob sistemleri, farklı örneklerle (toprak, sediment, bitki, gıda, organik vb.) uygulanarak metal analizinde daha yüksek verimlerin elde edildiğini göstermişlerdir [27].

3.6 Ultrases Teknolojisinin Çeşitli Sektörlerde Kullanımı

Ultrases teknolojisinin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Maden bilimi ve makine teknolojisi
 - Erimiş metalleri saf hale getirme
 - Ultrasonik şekillendirme, yüzey temizleme
 - Ultrasonik kaynak
 - Kesme
- Kimyasal ve biyokimyasal teknolojilerde
 - Ekstraksiyon, sorpsiyon, filtrasyon ve kurutma
 - Parçalama, çözme
 - Gaz giderme, buharlaştırma
 - Yüzey temizleme
 - Polimerizasyon
 - İlaçların hazırlanması
 - Biyomalzemelerin sentezi
- Çevre teknolojisinde
 - Su işletmeleri
 - Katı materyallerin saflaştırılması
- Gıda endüstrisinde
 - Meyve sularının ekstraksiyonu
 - Süt tozlarının hazırlanması

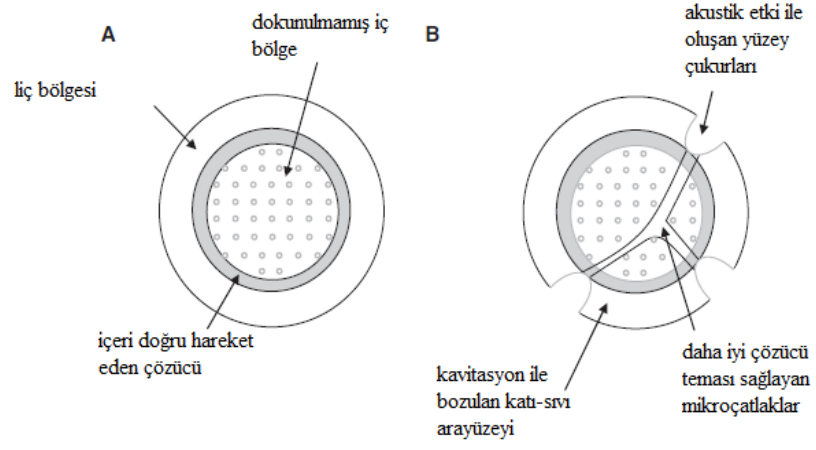
- Enerji sanayinde
- Tıp alanında [21]

3.7 Ultrasesin Katı Sıvı Ekstraksiyonunda Kullanımı

Ekstraksiyon, çözeltilerden veya katı karışımlarından bir maddeyi, grubu veya istenmeyen safsızlıkları ayırmak için uygulanan işlemdir. Çözeltilerden ayrılması istenen madde veya grubun çözücü yardımı ile alınması sıvı sıvı ekstraksiyon, katı materyalden herhangi bir madde veya grubun uygun bir çözücü kullanılarak ayrılması ise katı sıvı ekstraksiyon olarak adlandırılır. Katı sıvı ekstraksiyonda kullanılan çözücü, katı veya granül haldeki materyal ile temas ettiğinden, gözeneklerden içeri girerek, çözünebilir kısmı bünyesine alır ve difüzyonla hücreden dışarı çıkarır [28].

Yardımcı enerji kullanımı katı sıvı ekstraksiyon etkinliğinin artırılması için bir yoldur. Birçok durumda, ultrases uygulamalı ekstraksiyon, diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre hızlı ve etkili bir yöntemdir. Ultrasesin etkisi uygulama sırasında oluşan kabarcıkların patlamasını içeren kavitasyon ile ilgilidir. Patlama kabarcık ve boşlukların içindeki gaz ve buharların hızlı bir şekilde sıkışmasını meydana getirir. Sonuç olarak yüksek sıcaklık ve basınç üretilir. Yüksek sıcaklık ile çözünmesi istenen maddenin çözünürlüğünde ve katıdan dış bölgeye difüzyonunda artış oluşturur. Artan basınç katının içine çözücünün girmesini ve katı ile çözücü arasındaki ara yüzeyde taşınımı destekler [29]. Şekil 3.7'de ultrases yokluğunda ve varlığında ekstraksiyon mekanizması verilmiştir.

Ultrases ile katı yüzeyin yakınında oluşan kabarcıkların çökmesi, taşıma oranını ve yüzey alanını artırır. Çarpışma sayesinde oluşan partikül parçalanması da aynı zamanda yüzey alanını artırır ve ek olarak çözücünün katı içine girmesini kolaylaştırır. Ultrases enerjisi, çözünmesi istenen maddelerin dış bölgeye difüzyonunu kolaylaştırır [29].



Şekil 3. 7 (a) Ultrases yokluğunda (b) ultrases varlığında ekstraksiyon mekanizması [29]

ZEOLİTLERİN KATI SIVI EKSTRAKSİYONU ve ULTRASES UYGULAMALI KATI SIVI EKSTRAKSİYON ile İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

4.1 Zeolitlerin Katı Sıvı Ekstraksiyonu ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Birçok kullanım alanına sahip olan zeolitlerle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu bölümde, zeolitlerin katı sıvı ekstraksiyonu ile ilgili bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Kang ve Egashira tarafından [30] da klinoptilolit ve klinoptilolit-mordenit içeren farklı sınıftaki Kore doğal zeolitleri ile yapılan çalışmada, numuneler 1 saatten 16 saate kadar değişen farklı sürelerde 103 °C'de 2 M NaOH ile muamele edilmiştir. Alüminyum ve silisyumun katı maddeden çözeltilmeye geçişi farklı reaksiyon sürelerinde incelendiğinde, silisyum çözünme miktarının ilk 8 saat boyunca fazla, son 8 saatte ise çok az miktarda arttığı, alüminyum çözünme miktarının ise, ilk 1-2 saatte yüksek, daha sonra ise az olduğu görülmüştür. Katyon değiştirme kapasitesinin artışı, klinoptilolit ve mordenitin silisyumca zengin zeolitinden alüminyumca zengin Na-P zeolitinin sentezi nedeniyle olmaktadır. Bu zeolitlerin Si/Al oranı reaksiyon süresinin artmasıyla azalmaktadır. Bu oran saf maddelerde 4,3 gibi bir değerde iken, modifiye edilmiş numunelerde 2,4 gibi bir değere düşmektedir. Sonuçlar, doğal zeolitlerin katyon değiştirme kapasitelerinin alkali uygulama ile arttığını, elde edilen ürünün işlem görmemiş zeolitlere göre daha etkili bir şekilde kullanıldığını göstermektedir.

Jha ve Hayashi [31] de yaptıkları çalışmada, klinoptilolit NH₄⁺ tutma kapasitesi için modifiye edilmesini incelemişlerdir. Klinoptilolit 24, 48 ve 72 saat süre ile 25 °C oda sıcaklığında 4 M NaOH ile muamele edilmiştir. Katı numune filtrasyon ile ayrılıp pH nötr oluncaya kadar birkaç defa destile su ile yıkanmıştır. Alkali metal katyon içeriğinin

artması ile elde edilen modifiye klinoptilolit NH_4^+ tutma kapasitesinin çok fazla bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Maksimum NH_4^+ tutma kapasitesinin, doğal klinoptilolit için 0,89 mmol/g, 72 saat NaOH çözeltisi ile modifiye edilmiş zeolit için 1,15 mmol/g olduğu tespit edilmiştir.

Özkan ve Ülkü tarafından [32] de klinoptilolit HCl ile modifiye edilmesinin su buharı adsorpsiyonu üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmada, klinoptilolit 3 saat süre ile 0,032, 0,16, 0,32, 1,6 ve 5 M HCl çözeltileri ile 25, 40, 75 ve 100 °C'de modifiye edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta alüminyum giderimi HCl konsantrasyonuna bağlı olarak önemli bir şekilde artış göstermiştir. 100 °C'de 5 M HCl ile yapılan çalışmada % Al_2O_3 miktarı 10,91'den 2,58'e düşmüştür.

Hernandez ve Olguin tarafından [33] te klinoptilolitçe zengin tüflerden alüminyumun uzaklaştırıldığı çalışmada, zeolit elementel bileşimindeki değişimler pH değeri 0'dan 6'ya kadar değişen asit fosfat çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. pH'ı 2, 4 ve 6 olan asit fosfat çözeltileri fosforik asit ve sodyum fosfat kullanılarak hazırlanmıştır. 1 g zeolit numunesine fosfat çözeltileri ile sıvı/katı reaktan oranı 10/1 olacak şekilde 70 °C'de 24 saat mekanik çalkalama işlemi uygulanmıştır. Çözeltilerin alüminyum konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrometresinde ölçülmüştür. Araştırmacılar yalnız fosforik asit uygulandığında yapıdaki alüminyumun çözünmediğini fakat hazırlanan fosfat çözeltileri kullanıldığında yapıdan önemli miktarda (%33,7) alüminyumun uzaklaştığını, zeolit karakteristlik özelliğinin çözelti ortamının asiditesine bağlı olduğunu, pH 0 ve 70 °C'de Na, Ca ve K gibi ekstra yapı iyonlarının da ekstrakte olduğunu gözlemlemişlerdir. Fosfat çözeltilerinin pH'ının sonuçtaki elementel bileşimi ve bu maddenin yapısından alüminyumun uzaklaştırılmasını etkilediğini gözlemlemişlerdir.

Watanabe vd. tarafından [34] te yapılan çalışmada doğal zeolitlerin amonyum iyon değişimi etkinliğini arttırmak için 2 gr zeoliti 30 cm³ 0,1, 0,3, 1 ve 3 M NaOH ile 25 - 150 °C sıcaklık aralığında muamele etmişlerdir. 0,1 M NaOH ve 0,3 M NaOH ile 25, 50 ve 100 °C'de uygulama yapıldığında yapıda bir değişiklik olmadığı, ancak 0,3 M NaOH ile 150 °C'de uygulama yapıldığında yapıda klinoptilolit azaldığı ve analsimin oluştuğu görülmüştür. 1 M ve 3 M NaOH çözeltilerinde 50 °C'nin üzerine çıktığında yapıda feldspar, analsim, filipsit oluşumları gözlenmiştir.

Abello vd. tarafından [35] te başlangıçtaki Si/Al oranı 42 olan ZSM-5 zeolitinin yapısından organik hidroksitlerle silisyumun uzaklaştırıldığı çalışmada, tetraalkilamonyum hidroksitlerin (tetrapropilamonyum hidroksit (TPAOH), tetrabutil amonyum hidroksit (TBAOH)) sulu çözeltisinde, siliyum uzaklaştırma işlemi ile mikro ve mezo gözenekli zeolit hazırlanmıştır. Silisyumun kontrollü ekstraksiyonu sonucunda, zeolitte moleküllerin difüzyonunu kolaylaştıran gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir. NaOH kullanıldığında mezo gözeneklerin çoğu 15 dk'da oluşmuştur. Başlangıçta 42 olan Si/Al oranının, TPAOH ve TBAOH ile muamele sonucunda 8 saat gibi uzun bir sürede 38'e düştüğü, NaOH ile 30 dk gibi kısa sürede 26'ya düştüğü görülmüştür

Ogura vd. [36] da yaptıkları çalışmada, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 39,4 olan ZSM-5'e NaOH çözeltisi ile katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulamış ve yapıdaki değişimi incelemişlerdir. Katı sıvı ekstraksiyon 0,05, 0,1 ve 0,2 M NaOH çözeltileri ile 80 °C'de 5, 30, 90, 120 ve 300 dk'lık sürelerde gerçekleştirilmiştir. Çözünen alüminyum miktarının silisyuma göre çok az olduğu belirlenmiştir. 300 dk sonunda zeolit yapısındaki silisyumun % 2,8'i çözülmüştür. Araştırmacılar deney sonunda modifiye edilen numunelerin N_2 adsorpsiyonunu incelediklerinde ise adsorpladıkları miktarın işlem uygulanmayan numuneye göre daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Mikro gözenek hacminin ve BET yüzey alanının çok fazla değişmediği, mezo gözenek hacmi ve dış yüzey alanının ise alkali uygulama ile arttığı görülmüştür.

Cabrera vd. tarafından [37] de ZSM-5'den katalizör hazırlanması ile ilgili yapılan çalışmada, NH_4 -ZSM-5 zeoliti 0,2 M NaOH çözeltisi ile 80 °C'de muamele edilmiştir. Katı sıvı ekstraksiyon süresi 30 ve 120 dk olarak belirlenmiştir. 30 dk katı sıvı ekstraksiyon uygulandığında zeolit yığınları daha küçük tanelere ayrılmış, daha zayıf ve amorf kısımlar yapıdan ayrılmıştır. 120 dk uygulama süresinde mezo gözenekli yapı oluşmuş, daha sonra bu yapıya demir katılarak katalizör hazırlanmıştır.

Zhao vd. [38] de yaptıkları çalışmada, farklı $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahip dört çeşit ZSM-5 zeolitini 90 °C'de, 300 dk, 0,2 M NaOH çözeltisi ile muamele etmişlerdir. Daha yüksek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları, toplam BET yüzey alanında daha az artış oluşturmuştur. Alkali uygulama mezo gözenekler oluşturmuş, zeolitlerin katalitik kriting özelliklerini

geliştirmiştir. Alkali uygulama yapılan zeolitlerin varlığında ağır yağdan olefin elde edilmesinde daha yüksek dönüşüm elde edildiği belirtilmiştir.

Mao vd. tarafından [39] da 0,8 M sodyum karbonat ve 0,01 M sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak ZSM-5'in yapısından kontrollü bir şekilde silisyumun uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Bu uygulama ile Si/Al oranı çok büyük oranda azalmıştır. 0,49 nm mikro gözenekler silisyumun uzaklaştırılması sırasında orijinal mikro gözeneklerin kaybedilmesiyle yeniden biçimlenmiştir. İşlem görmüş zeolit başlangıçtaki haline göre daha yüksek bir iyon değişim kapasitesi göstermiştir. Katı sıvı ekstraksiyon ile silisyumun uzaklaştırıldığı zeolitin 300 °C'den daha yüksek bir sıcaklıkta aktivasyonu, yeni oluşan mikro gözeneklerin yayılmasını sağlarken, ZSM-5 zeolitinin yapısında çok fazla bir değişime neden olmamıştır. Isı uygulaması etkisinin yapıyı stabilize etmek ve işlem görmüş zeolitin gözenek yapısını homojenize etmek olduğu belirtilmiştir.

Bijorgen vd. tarafından [40] ta yapılan çalışmada, ZSM-5'e 0,05 M ve 0,2 M NaOH çözeltisi ile 75 °C'de 480 dk işlem uygulanmıştır. İlk 240 dk sonunda çözelti süzölmüş ve elde edilen malzemeye yeni çözelti ile 240 dk daha işlem uygulanmıştır. Bu uygulama sonucunda Si/Al oranının azaldığını, BET yüzey alanının arttığını ve mezo gözeneklerin oluştuğunu belirlemişlerdir. Katalizör ömrünün 3,3 kata kadar arttığı belirtilmiştir.

Rakoczy ve Traa [41] de zeolit A'dan alüminyumun uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. 1 M amonyum nitrat çözeltisi ile işlem görmüş 1 g zeolit A, 1 M, 70 cm³ amonyum asetat çözeltisi ile muamele edilmiş, 0,25 g amonyum hekzaflorosilikat eklenerek 60, 80 °C'de 1-17 saat değişen sürelerde alüminyum uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda 1 saat, 60 °C'de alüminyumun etkili bir şekilde uzaklaştırıldığı, 17 saat 80 °C'de yapıdaki alüminyumun bir miktar daha azaldığı belirlenmiştir.

Cimek vd. tarafından [42] de yapılan çalışmada, zeolit A'nın 1 M ve 2 M NaOH çözeltilerinde 65, 70, 75 ve 80 °C'de, 510 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcı kullanılarak 3 saat çözünme kinetiği incelenmiş, çözültideki silisyum ve alüminyum miktarlarındaki değişim gözlenmiştir. Çözünme hızının sıcaklık ile arttığı, 1 M NaOH'e oranla 2 M NaOH'te silisyum ve alüminyum konsantrasyonlarının % 50 daha fazla olduğu, çözünme sırasında sıvı fazdaki molar Si/Al oranının sabit olup zeolit A'nın molar Si/Al oranına eşit olduğu belirlenmiştir.

4.2 Ultrasesin Uygulandığı Katı Sıvı Ekstraksiyon ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Son yıllarda ultrasesin katı sıvı ekstraksiyonunda kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Ultrases uygulaması ile genellikle daha kısa sürede daha yüksek verim elde edildiği gözlenmiştir. Bu bölümde ultrasesin katı sıvı ekstraksiyonunda uygulanması ile ilgili bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Şayan ve Bayramoğlu tarafından [43] te yapılan çalışmada, istatistiksel olarak tasarlanan deneylerle, ultrasesin titanyumun kırmızı çamurdan sülfürik asit ile katı sıvı ekstraksiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. TiO_2 , Fe_2O_3 ve Al_2O_3 ekstraksiyonu üzerinde ultrases gücü, sıcaklık, süre, asit konsantrasyonu, katı/sıvı reaktan oranı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Deneylerde 400 W gücünde 20 kHz frekansta çalışabilen paslanmaz çelikten yapılmış ultrasonik prob kullanılmıştır. Deneysel koşullar; sıcaklık 60, 75, 90 °C, asit konsantrasyonu 2, 3, 4 N, ultrases gücü 11, 17, 23 W, katı/sıvı reaktan oranı 0,04, 0,06, 0,08 g/ml ve süre 2, 3, 4 saat olarak seçilmiştir. Araştırmacılar, katı sıvı ekstraksiyonu etkileyen başlıca parametrelerin sıcaklık ve asit konsantrasyonu olduğu, kısa süre, düşük katı/sıvı reaktan oranı ve düşük sınırdaki etkili bir şekilde kullanılan ultrases gücünün verim üzerinde mükemmel bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Ultrasesin etkisini, aynı koşullarda daha önceden mekanik karıştırıcı kullanarak yaptıkları çalışma ile karşılaştırdıklarında TiO_2 ekstraksiyonunda % 20'lik bir artış olduğunu belirlemişlerdir.

Öncel vd. tarafından [44] te ultrasonik prob ile ultrases uygulanarak katı atıklardan gümüş ekstraksiyonunun yapıldığı çalışmada, deneysel tasarım da kullanılarak çeşitli parametrelerin (yoğunluk, sıcaklık, konsantrasyon, güç, ortalama partikül boyutu, sülfürik asit konsantrasyonu) etkisi incelenmiştir. Yoğunluk, partikül boyutu ve sürenin artmasıyla dönüşümün azaldığı, sıcaklık, konsantrasyon ve gücün artmasıyla dönüşümün arttığı belirlenmiştir.

Güngör ve Elik [45] te nehir ve gölet tortu örneklerinden ultrases uygulaması ile Pb, Cu, Zn, Ni and Mn'ın katı sıvı ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyonu etkileyen ultrases süresi, örnek miktarı, partikül boyutu gibi parametreler optimize edilmiştir. Ultrases uygulaması ile daha kısa sürede hedeflenen dönüşüme ulaşılmıştır.

Elik tarafından [46] da nehir çamurlarından ağır metallerin katı sıvı ekstraksiyonu üzerinde ultrases etkisinin incelediği çalışmada, pH 2,2-6 değerlerinde fitalat tamponu kullanılarak çamurlardan Cu, Pb, Ni, Zn ve Mn ekstrakte edilmiştir. Deneyde 170 W gücünde ve 50-60 kHz frekansta çalışabilen ultrasonik banyo kullanılmıştır. Ultrases uygulamasının süreyi diğer ekstraksiyon yöntemine göre 12 saatten 25 dk'ya azalttığı görülmüştür.

Zhang vd. tarafından [47] de yapraktan Epimedin C'nin katı sıvı ekstraksiyonu için yapılan çalışma, 24 kHz frekansta ve 200 W gücünde ultrasonik prob kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 25, 35, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda, 15, 25, 35 ve 45 dk uygulama süreleri ile, cihaz % 20 amplitüd, 40 W güç değerinde çalıştırılarak, uç çözücünün yarı yüksekliğinde olacak şekilde ayarlanmış ve sıcaklık su banyosu ile kontrol edilmiştir. Sıcaklık, metanol konsantrasyonu, katı/sıvı reaktan oranı ve ultrases uygulama süresinin parametre olarak alınıp deneysel tasarımın yapıldığı çalışmada, en uygun değerler, yüksek sıcaklık, konsantrasyon, katı/sıvı reaktan oranı ve 15 dk gibi kısa uygulama süresinde gözlenmiştir. Konsantrasyon ve sıcaklık arttıkça dönüşüm artmıştır. Sürenin de ekstraksiyon verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu, ultrases uygulamasının ekstraksiyon süresini kısalttığı ve çözücü tüketimini azalttığı sonucuna varılmıştır.

Deng vd. [48] de ultrases uygulaması ile kanalizasyon çamurlarından ağır metal uzaklaştırılmasını gerçekleştirmişlerdir. 0,0065, 0,0325, 0,0650, 0,325 ve 0,65 M HNO₃ konsantrasyonlarında, 0, 1, 2, 5, 10, 20 dk sürelerde ultrasonik prob ile 500 W'lık güç uygulanmıştır. Cu, Zn, and Pb uzaklaştırma etkilerinin HNO₃ konsantrasyonu ve ultrases süresinin artmasıyla arttığını en uygun sürenin 20 dk olduğunu belirlemişlerdir.

Lopez vd. tarafından [49] da yapılan çalışmada, biyolojik örneklerden civanın katı sıvı ekstraksiyonu için hızlı bir yöntem olarak HCl ekstraksiyonu ile birlikte ultrases kullanılmıştır. Başlangıçta 5 ve 50 mg örnekler kullanılarak, ultrases uygulaması 5 ve 10 dk süre ile % 40-60 amplitüdde 1, 3, 5 ve 7 M HCl çözeltileri ile yapılmıştır. Ultrases cihazı olarak 2 mm çapında, 130 W gücünde ve 20 kHz frekansta ultrasonik prob kullanılmıştır. Optimum koşullar yüksek asit konsantrasyonu (7M), 5 dk ultrases süresi ve % 40 amplitüd olarak belirlenmiştir. Konsantrasyonun artması ile civa kazanımının

arttığı, daha kısa uygulama sürelerinin katı sıvı ekstraksiyon üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu, yüksek amplitüd değerinin çözeltide enerji geçidini kırabilen çok sayıda kavitasyon kabarcıkları ürettiği tespit edilmiştir.

Jerma vd. tarafından [50] de yapılan çalışmada, dondurularak kurutulmuş zeytin örneklerinden fenollerin katı sıvı ekstraksiyonu için ultrases uygulamalı ekstraksiyon yöntemini uygulamışlardır. Deneylerde 100 W gücünde ve 30 kHz frekansta % 100 amplitüdde ultrasonik prob kullanılmıştır. Prob çözeltiye 3 cm daldırılarak 4, 15, 20, 30 dk sürelerde, 25 ve 45 °C sıcaklıklarda, % 80-100 metanol bileşiminde 1,5 g madde ile çalışılmıştır. En etkili koşullar 45 °C sıcaklıkta, 20 dk ultrases süresinde saf metanol ile sağlanmıştır. Aynı koşullarda daha yüksek güçte çalışan ultrasonik banyo da kullanılarak prob ile karşılaştırıldığında, ultrasonik prob ile daha yüksek dönüşüm elde edildiği, çözeltilinin içine daha etkili kavitasyon sağlamasıyla enerjinin doğrudan numune bölgeleri üzerinde yoğunlaştığı belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada klasik ekstraksiyon yöntemi de uygulanarak ultrases ile karşılaştırıldığında ultrases uygulamalı ekstraksiyon ile normal yöntemle göre daha yüksek verim elde edildiği gözlenmiştir.

Avvaru vd. tarafından [51] de yapılan çalışmada, ultrasesin katı sıvı ekstraksiyon üzerindeki etkisini incelemek için uranyumun HNO₃ ve H₂SO₄ çözeltileri ile katı sıvı ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ultrasesin kullanımı asit ortamı içindeki ekstraksiyon hızını arttırmıştır. Ultrases varlığındaki bu hız artışı, normal ekstraksiyon yöntemi ile karşılaştırıldığında, düşük HNO₃ konsantrasyonu ve yüksek H₂SO₄ konsantrasyonlarında daha yüksek bulunmuştur.

Du vd. [52] de ultrases varlığında ve yokluğunda okzalik asit çözeltisi ile silisli kumdan demir uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. 90, 120, 150 ve 180 W ultrases güçlerinin kullanıldığı deneylerde, optimum güç değeri 150 W olarak belirlenmiştir. Manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılan deneyler ile karşılaştırıldığında ultrases kullanımı ile demir uzaklaştırma etkinliğinin arttığı, partikül boyutunun azaldığı görülmüştür.

Saterlay vd. [53] te toz haldeki karbon numunelerinden F⁻, CN⁻ ve Na⁺ 'un katı sıvı ekstraksiyonu için ultrases kullanmışlardır. Çözücü olarak saf suyun ve cihaz olarak ultrasonik probun kullanıldığı 20 °C'de yapılan çalışmada, 1 saat içinde iyi bir sonuç alınmıştır. Ultrases uygulanmadan ise aynı sonucun 24 saatte elde edildiği belirtilmiştir.

DENEYSEL TASARIM

5.1 Deneysel Tasarımın İlkeleri

Deneysel tasarım değişik koşullarda bağımsız değişkenlerin çıktı değişkenini nasıl etkilediğini araştırmak için gerekli tasarımları hazırlayan ve çözümlerini veren istatistiksel bir tekniktir. Sebeplerle sonuçlar arasındaki ilişkiyi tanımlayan planlanmış bir yaklaşımdır. Ölçülebilen girdi ve çıktıları olan her sürece uygulanabilir [54].

İyi bir deneysel tasarım için bütün deneyler:

- Yüksek hassasiyette
- Geniş bir uygulanabilme aralığında
- Basit

olmalıdır [55]. Deneysel tasarımda uygulamalarda dikkat edilecek bazı hususlar bulunmaktadır. Bunlar tasarım karakteristikleri olarak da adlandırılabilirler:

- Dengeleme
- Tekrarlama
- Etkinlik
- Uygunluk

Dengeleme her bir deney grubu için eşit sayıda gözlem yapılması anlamına gelmektedir. Karşılaştırmada kolaylık sağlar. Tekrarlama ile etkilerin tahmini daha

sağlıklı yapılır. Etkinlikle deneysel tasarımda belirli bir hedefe tam olarak odaklanmak gerekliliği açıklanır. Uygunluk deneysel tasarımın gerçek yığına uygunluğunu gösterir.

Deneysel tasarımın en temel ilkesi basit bir tasarım yapmaktır. Sonuçların bulunup yorumlanması basit tasarımlar için daha kolaydır.

5.2 Deneysel Tasarımın Amacı

Deneysel tasarım yöntemi bir sürece etkisi olabilecek parametrelerin süreçteki göreceli etkilerinin ağırlıklarını; istatistiksel yollarla geliştirilmiş kontrollü denemeler sonucunda saptamaktadır.

Deneysel tasarım, süreç veya sisteme müdahalenin etkisini anlamının en etkili yoludur. Çünkü seçim önyargılarını ortadan kaldırır ve araştırmacının önemli parametre gruplarını karşılaştırdığından emin olmasını sağlar.

Deneysel çalışmalar yapılırken öncelikle deneyin amacı tam ve net olarak ortaya konulmalıdır. Temel amaç tarafsız, ölçülebilir, pratik ve uygulanabilir sonuçlar elde etmek olmalıdır.

Deneyler genel olarak belirli bir süreç hakkında bilgi edinmek, çeşitli parametrelerin sürecin çıktılarına olan etkilerini karşılaştırmak amacıyla yapılır. Deneylerin amaçları incelendiğinde farklı amaçlar ortaya çıkar. Sürecin çıktıları üzerinde hangi parametrenin daha etkili olduğu konusunda bilgi elde etmek, parametrelerin optimum seviyelerini tespit etmek, kontrol edilemeyen parametrelerin etkilerinin en aza indirilmesini sağlamak bunlardan bazılarıdır [54].

5.3 Deneysel Tasarım Uygulama Planı

Bütün deneyler amaçları da göz önünde bulundurularak planlanırlar. Planlamanın nasıl yapıldığı çok önemlidir. Bir deneyin planlamasında sırasıyla birçok adım izlenir [56]. Bu adımlar şunlardır:

- Problemin belirlenmesi
- Çıktı değişkeninin seçilmesi
- Parametrelerin ve seviyelerinin seçimi

- Etkisi arındırılacak parametrelerin seçimi
- Deneysel tasarım türünün seçilmesi
- Deneyin gerçekleştirilmesi
- Deneysel verinin analizi
- Sonuç ve öneriler

5.4 Deneysel Tasarım Teknikleri

Deneysel tasarımda birçok yöntem kullanılmaktadır. Her türlü deneyde kullanılabilecek farklı teknikler mevcuttur. Kimi zaman aynı deney için birden fazla teknik kullanmak mümkünken; kimi zaman da deneyin amacına, çeşidine ve seçilen parametrelere bağlı olarak bir teknikle çözüme gitmek gerekmektedir [54].

Deneysel tasarım yöntemleri faktöriyel tasarım, kısmi faktöriyel tasarım ve merkezi bileşik tasarım şeklinde temel olarak 3 grupta toplanabilir [57].

5.4.1 Faktöriyel Tasarım

Faktöriyel tasarımda bütün deneysel parametrelerin ve etkileşim etkilerinin cevaplar üzerindeki etkileri incelenir. Eğer 2 seviyede f tane parametrenin birleşimi incelenirse, faktöriyel tasarım 2^f tane deney içerir. Parametre sayısı arttığında örneğin 6 tane parametre için 2^6 , 7 parametre için 2^7 deney gerekir. Parametrelerin seviyeleri, düşük seviye için (-), yüksek seviye için (+) ile gösterilir. 0 seviyesi, bütün parametrelerin orta değerlerinde alındığı merkezi gösterir.

Her parametreye karşılık gelen (-) ve (+) değerlerinin araştırma için uygun bir değişim olduğu kabul edilir. Bu şekilde deneysel etkinin boyutu yerleşmiş olur [57].

5.4.2 Kısmi Faktöriyel Tasarım

Kesirli faktöriyel tasarımlar tam faktöriyellerden türer ve tam faktöriyel tasarıma önemli bir alternatiftir. Kaynak, zaman ve çeşitli deney şartları kısıtlaması olduğunda kullanılır [58]. Birkaç deneyde birçok parametrenin etkisinin araştırılması için kullanılabilir. Bu tasarımlar bütün faktöriyel tasarım düzeneğinden belirli deney

bileşimlerinin seçilmesiyle oluşturulur. Çok önemli birkaç girdinin belirlenmesi için ideal ilk deneylerdir [59].

Tam faktöriyel deneylerde deney sayısı parametre sayısı arttıkça katlanarak artmaktadır [54]. Faktöriyel tasarımın ($1/2, 1/4, 1/8, 1/16, \dots, 1/2^p$) fraksiyonları kullanılarak 2^{f-p} tane deney yapılabilir. f parametre sayısı, p de fraksiyon boyutudur. Fraksiyon boyutu tahmin edilen etkilerin sayısını ve ihtiyaç duyulan deney sayısını etkileyecektir [57].

5.4.3 Yanıt Yüzeyi Tasarımları

Yanıt yüzeyi tasarımları bir veya birden fazla çıktı değişkeni, parametre ve parametreler arası ilişkiyi araştırmak için kullanılan tasarımlardır ve birçok tekniği içinde barındırır [60]. Bu teknik daha çok en önemli kontrol edilebilen parametreler tanımlandıktan sonra çıktıyı optimal hale getiren parametre kombinasyonlarını bulmak amacıyla uygulanır [54].

Kullanım yerleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- En iyi çıktıyı sağlayan parametre bileşimini bulmak
- Sürecin şartlarına en çok uyum sağlayan parametre bileşimini bulmak
- Çıktı ve parametreler arasında ilişkiyi tanımlayan bir model oluşturmak.

5.4.3.1 Merkezi Bileşik Tasarım

Merkezi bileşik tasarımlar ikinci dereceden modellerde en çok kullanılan tasarımlardır. Box ve Wilson 1951 yılında 3 seviyeli (3^f) tasarımlarına alternatif olarak bu yöntemi geliştirmiştir. İki seviyeli faktöriyel tasarımlara ek tasarım noktaları eklenerek ikinci derece modellerin parametrelerinin bulunabileceği tasarımlardır [61].

Tam merkezi bileşik tasarım şu kısımları içerir:

- a) Tam faktöriyel tasarım ya da kısmi faktöriyel tasarım
- b) Merkez noktadaki deneyler ($x_i = 0$)
- c) $x_i = \pm \alpha$ olduğu yerlerdeki deneyler. Bu noktalar koordinat sisteminde eksen üzerinde orijinden $\pm \alpha$ uzaklıkta yer alır. Bunlar eksen noktalarıdır [57].

Merkezi bileşik tasarım çok fazla deney gerektirmez, faktöriyel tasarımlara dayalıdır. Örneğin bir tane merkez deney içerdiğinde $2^f + 2f + 1$ tane deney gerekir. f parametre sayısını göstermektedir [59]. Parametre sayısı azaltıldığında deney sayısı da büyük ölçüde azalır. Çizelge 5.1'de parametre sayısına bağlı olarak 3 seviyeli faktöriyel tasarım ve 1 merkez deney içeren merkezi bileşik tasarıma ait bazı deney sayıları verilmiştir.

Çizelge 5. 1 3 Seviyeli faktöriyel tasarım ve 1 merkez deney içeren merkezi bileşik tasarıma ait bazı deney sayıları [59]

Parametre Sayısı (f)	3 seviye faktöriyel tasarım (3^f)	Merkezi Bileşik Tasarım
2	9	9
3	27	15
4	81	25
5	243	43
5	81 (1/3 fraksiyon)	27 (1/2 fraksiyon)
6	729	77
6	243 (1/3 fraksiyon)	45 (1/2 fraksiyon)

MATERYAL VE YÖNTEM

6.1 Kullanılan Kimyasallar

Klinoptilolit in yapısal özelliklerinin katı sıvı ekstraksiyon yöntemi ile değiştirilmesine ultrasesin etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerde, NaOH (% 97 saflıkta, Merck), HNO₃(% 65'lik, Merck), KCl (% 99,9 saflıkta, Riedel-deHaen), 1000 mg/L'lik alüminyum ve silisyum stok çözeltileri (Fluka) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan klinoptilolit (Şekil 6.1) Incal A.Ş.'den temin edilmiştir.



Şekil 6. 1 Deneylerde kullanılan klinoptilolit

Klinoptilolit in elek analizi sonucu Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6. 1 Klinoptilolitinin elek analizi

Elek (μ)	Miktar (g)	%
150	21,02	4,5
90	33,30	7,23
75	28,8	6,26
63	61,09	13,26
53	73	15,85
45	80,46	17,47
38	43,98	9,55
20	96,45	20,94
Tepsi	22,32	4,84
Toplam	460,42	99,9

XRF analizine göre klinoptilolitinin ağırlıkça % içeriği Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6. 2 Klinoptilolitinin ağırlıkça % içeriği

Bileşen	%
SiO ₂	66,12
Al ₂ O ₃	12,44
K ₂ O	2,67
CaO	2,03
Fe ₂ O ₃	1,51
MgO	1,11
Na ₂ O	0,60
TiO ₂	0,08
Kızdırma kaybı	12,83

6.2 Kullanılan Cihazlar

Deneylerin ceketli reaktörde, belirlenen sabit sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi için Polyscience marka ısıtma-soğutma sistemi olan su banyosu, karışmayı sağlamak için güç, süre ve pulse ayarı (çalışma ve bekleme süresi) yapılabilen Bandelin marka ultrasonik prob, mikrofiltre ve pipet kullanılarak karışımdan numune alınmasını sağlamak için vakum pompası, reaktör içindeki sıcaklığı kontrol etmek için Simkal marka dijital termometre kullanılmıştır. Elek analizi Fritsch marka eleme cihazı ve elekler ile yapılmıştır.

Reaktördeki karışımdan belirli zamanlarda belirli hacimde alınan numunelerin silisyum ve alüminyum analizleri Perkin Elmer marka Analyst 200 model atomik absorpsiyon spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

Numunelerin BET analizleri, YTÜ Merkez Laboratuvarı'nda Quantachrome marka Quadrasorb SI model cihazı ile; TGA, DTG, DTA analizleri 6300 Perkin Elmer cihazı ile yapılmıştır. XRF analizi İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

6.3 Deneysel Tasarım Planı

Design Expert 8.0.6 programı kullanılarak merkezi bileşik tasarım yöntemi ile deneysel tasarım oluşturulmuştur. Sıcaklık, NaOH konsantrasyonu, ultrases gücü, ortalama partikül boyutu ve zaman parametre olarak belirlenmiştir. Seçilen 5 parametre üç seviyede (-1, 0, +1) çalışılmıştır. Parametrelerin çalışma değerleri yapılan literatür araştırmaları ve ön deneyler ile belirlenmiştir. Deneysel tasarım parametreleri ve seviyeleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6. 3 Deneysel tasarım parametreleri ve seviyeleri

Parametre	Seviye değeri (-1)	Merkez değer (0)	Seviye değeri (+1)
Sıcaklık (°C)	55	65	75
NaOH konsantrasyonu (M)	1	2	3
Ultrases gücü (W)	20	40	60
Ortalama partikül boyutu (μm)	29	49	69
Zaman (dk)	20	30	40

Oluşturulan deneysel tasarım planı Çizelge 6.4'te verilmiştir. Tasarım planında 8 tane merkez deney seçilmiştir.

Çizelge 6. 4 Deneysel tasarım planı

Deney no	Sıcaklık (x_1)	NaOH konsantrasyonu (x_2)	Ultrases gücü (W) (x_3)	Ortalama partikül boyutu (x_4)	Zaman (x_5)
1	1	1	-1	-1	1
2	-1	1	-1	1	1
3	1	-1	-1	1	1
4	-1	-1	1	-1	1
5	-1	1	-1	-1	1
6	-1	1	1	-1	-1
7	0	0	0	0	-1
8	0	1	0	0	0
9	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	1
11	-1	-1	1	1	1
12	-1	0	0	0	0
13	0	0	-1	0	0
14	-1	-1	-1	1	1
15	0	0	0	0	0
16	1	-1	1	-1	1
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0
20	-1	-1	1	-1	-1
21	1	-1	1	1	1
22	1	1	1	-1	1
23	1	1	1	1	1
24	-1	1	1	-1	1
25	-1	-1	-1	-1	-1
26	1	-1	-1	-1	1
27	0	0	0	0	0
28	1	1	-1	1	-1
29	-1	-1	-1	1	-1
30	1	1	-1	1	1
31	1	1	-1	-1	-1
32	0	0	0	-1	0
33	0	0	1	0	0
34	1	-1	1	-1	-1
35	-1	1	1	1	-1
36	1	1	1	-1	-1
37	-1	1	-1	1	-1
38	0	-1	0	0	0

Çizelge 6. 4 Deneysel tasarım planı (devamı)

39	1	-1	-1	-1	-1
40	1	-1	1	1	-1
41	1	1	1	1	-1
42	-1	-1	-1	-1	1
43	0	0	0	0	0
44	1	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0
46	-1	1	-1	-1	-1
47	1	-1	-1	1	-1
48	-1	-1	1	1	-1
49	0	0	0	1	0
50	-1	1	1	1	1

Sıcaklık x_1 , konsantrasyon x_2 , güç x_3 , ortalama partikül boyutu x_4 ve zaman x_5 olarak belirlenmiştir. Modellerin oluşturulabilmesi için ikinci derece etkileşimleri de gösteren eşitlik (6.1) deki polinom kullanılmıştır.

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_4 + \beta_5x_5 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{44}x_4^2 + \beta_{55}x_5^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{14}x_1x_4 + \beta_{15}x_1x_5 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{24}x_2x_4 + \beta_{25}x_2x_5 + \beta_{34}x_3x_4 + \beta_{35}x_3x_5 + \beta_{45}x_4x_5 \quad (6.1)$$

Model oluşturmak için gerekli katsayıların hesaplanması amacıyla, regresyon analizi, Design Expert 8.0.6 programı kullanılarak yapılmıştır.

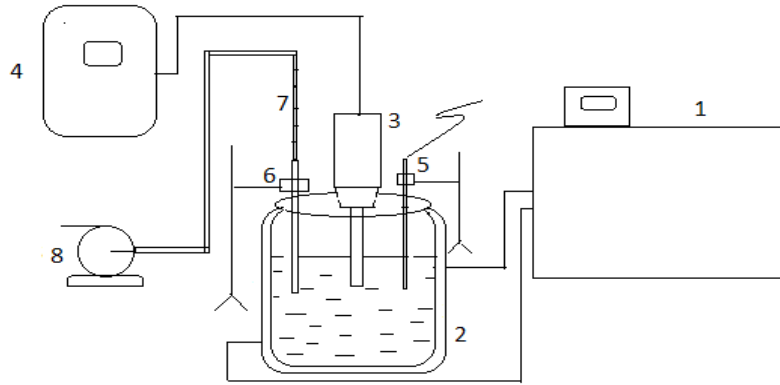
6.4 Deneylein Yapılışı

Bu çalışmada ultrases uygulanarak klinoptilolitin sodyum hidroksit çözeltisi ile katı sıvı ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık, konsantrasyon, ultrases gücü, ortalama partikül boyutu ve zaman şartlarında çözünen silisyum ve alüminyum miktarlarının değişimi incelenmiştir.

Klinoptilolit kullanılmadan önce elek analizi yapılarak farklı partikül boyutlarına ayrılmıştır. Deneylelerde kullanılacak partikül boyutu 20-38 μm aralığındaki partiküller için 29 μm , 45-53 μm aralığındaki partiküller için 49 μm , 63-75 μm aralığındaki partiküller için 69 μm olarak ortalama partikül boyutu şeklinde belirlenmiştir. Partikül boyutları belirlenen klinoptilolit 105 °C'de 24 saat etüvde bekletilmiştir.

Deneyler 55, 65, 75 °C sıcaklıklarda, 1, 2, 3 M NaOH çözeltileri ile, 20, 40, 60 W ultrases güçlerinde ve 29, 49, 69 µm ortalama partikül boyutlarında, katı/sıvı reaktan oranı 3 g/L olacak şekilde 40 dk boyunca gerçekleştirilmiştir.

Deney düzeneği Şekil 6.2’de verilmiştir. 1000 mL’lik ceketli cam reaktöre 750 mL NaOH çözeltisi konmuştur. Su banyosu çalışma sıcaklığına ayarlanmış, reaktördeki çözeltinin sıcaklığı dijital termometre ile kontrol edilmiştir. Çözeltinin sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştığında cihazın çalışacağı güç, toplam süre ve pulse ayarı (0,5 s çalışıp 1 s bekleyecek şekilde) yapılarak ultrasonik prob çözeltiliye 1,5 cm daldırılmıştır. Daha sonra klinoptilolit belirli miktarı çözeltiliye eklenerek katı sıvı ekstraksiyon işlemi başlatılmıştır. Mikrofiltre ve pipet kullanılarak vakum uygulaması ile belirli zamanlarda Si ve Al için reaktörden yaklaşık 1 mL numuneler çekilmiş ve 50 mL’lik polipropilen balon jöjelere alınmıştır.



Şekil 6. 2 Deney düzeneği (1) su banyosu, (2) ceketli reaktör, (3) ultrasonik prob, (4) ultrasonik güç kaynağı, (5) dijital termometre, (6) mikrofiltre, (7) pipet, (8) vakum pompası

Reaktörden alınan numunelerdeki silisyum ve alüminyum analizleri atomik absorpsiyon spektrometre cihazında yapılmıştır. Analizde kullanılan standart çözeltileri spektrometrik saflıktaki 1000 mg/L’lik stok metal çözeltilerinden uygun konsantrasyonlarda seyreltilerek hazırlanmıştır. Şahit olarak 10 mL/L’ lik HNO₃ çözeltisi kullanılmıştır [62]. Silisyum analizi için balon jöjelere alınan numuneler şahit ile 50 mL’ye seyreltilmiştir. Alüminyum analizinde numunelere 1 mL KCl çözeltisi ilave edilerek şahit ile 50 mL’ye seyreltilmiştir. KCl çözeltisi 250 g KCl’ü belirli miktar saf suda çözerek 1000 mL’ye saf su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır. Analizler WinLab32 yazılımında belirtilen cihaz ayarlarına uygun olarak azot oksit-asetilen alevinde gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 7

DENEY SONUÇLARI

Bu bölümde deneysel tasarım planına göre yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, grafikler, klinoptilolit in katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanmadan önceki ve sonraki BET, TGA, DTG, DTA analizlerinin sonuçları, deneysel tasarım sonuçlarının değerlendirilmesi ve model denklemlerinin optimizasyonu verilmiştir.

7.1 Deneysel Veriler ve Değerlendirilmesi

Deneyler sonucunda elde edilen çözünen silisyum ve alüminyumun ağırlıkça yüzde değerleri Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7. 1 Deney sonuçlarına göre çözünen Si ve Al yüzde değerleri

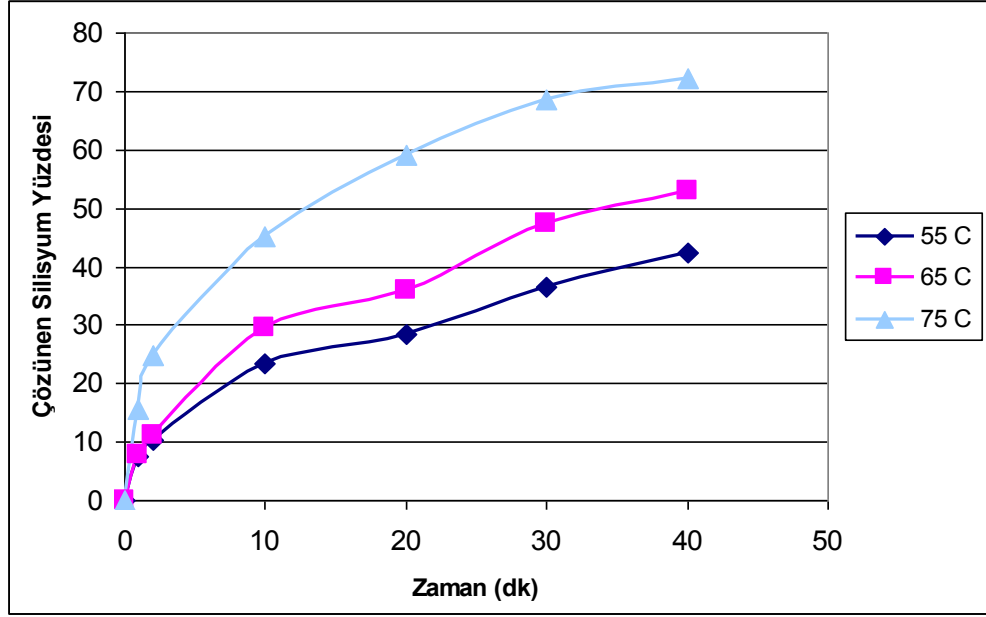
Deney no	Sıcaklık (°C) (x ₁)	NaOH (M) (x ₂)	Ultrases gücü (W) (x ₃)	Ortalama partikül boyutu (µm) (x ₄)	Zaman (dk) (x ₅)	Çözünen Si yüzdesi (% ağı)	Çözünen Al yüzdesi (% ağı)
1	75	3	20	29	40	79,99	57,85
2	55	3	20	69	40	25,77	29,33
3	75	1	20	69	40	52,71	40,04
4	55	1	60	29	40	23,49	22,52
5	55	3	20	29	40	34,27	36,01
6	55	3	60	29	20	26,10	23,33
7	65	2	40	49	20	36,02	26,37
8	65	3	40	49	30	58,41	57,72
9	65	2	40	49	30	47,53	37,25
10	65	2	40	49	40	52,07	44,97
11	55	1	60	69	40	18,15	14,82
12	55	2	40	49	30	36,42	24,65

Çizelge 7. 1 Deney sonuçlarına göre çözünen Si ve Al yüzde değerleri (devamı)

13	65	2	20	49	30	42,26	22,85
14	55	1	20	69	40	18,65	21,86
15	65	2	40	49	30	47,58	33,93
16	75	1	60	29	40	59,12	67,82
17	65	2	40	49	30	46,48	36,56
18	65	2	40	49	30	47,28	35,48
19	65	2	40	49	30	47,10	35,05
20	55	1	60	29	20	16,98	14,93
21	75	1	60	69	40	51,38	31,50
22	75	3	60	29	40	70,01	50,76
23	75	3	60	69	40	75,65	41,05
24	55	3	60	29	40	35,64	36,29
25	55	1	20	29	20	17,24	19,48
26	75	1	20	29	40	54,99	44,24
27	65	2	40	49	30	47,83	35,93
28	75	3	20	69	20	64,68	31,98
29	55	1	20	69	20	13,95	13,66
30	75	3	20	69	40	77,41	44,03
31	75	3	20	29	20	71,90	47,80
32	65	2	40	29	30	52,45	38,29
33	65	2	60	49	30	31,37	16,22
34	75	1	60	29	20	46,03	47,17
35	55	3	60	69	20	21,02	15,81
36	75	3	60	29	20	59,75	42,06
37	55	3	20	69	20	17,12	17,61
38	65	1	40	49	30	28,85	26,19
39	75	1	20	29	20	36,87	30,31
40	75	1	60	69	20	32,46	23,76
41	75	3	60	69	20	60,10	30,87
42	55	1	20	29	40	23,87	27,17
43	65	2	40	49	30	47,51	33,65
44	75	2	40	49	30	68,61	47,99
45	65	2	40	49	30	47,87	34,82
46	55	3	20	29	20	22,20	19,51
47	75	1	20	69	20	33,88	29,25
48	55	1	60	69	20	11,58	9,03
49	65	2	40	69	30	43,74	34,37
50	55	3	60	69	40	30,04	23,46

7.1.1 Sıcaklığın Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi

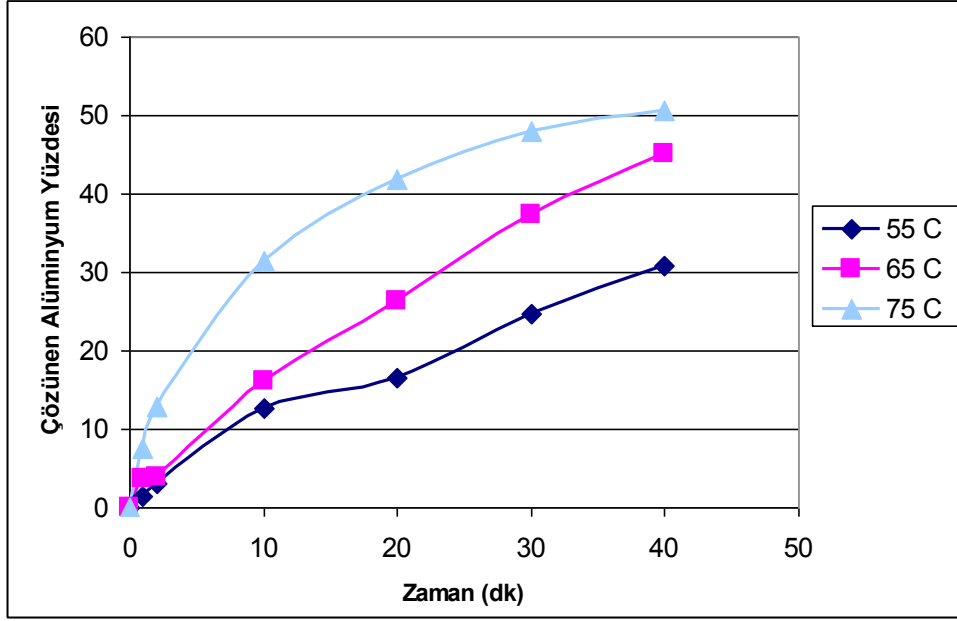
2 M NaOH konsantrasyonunda, 40 W ultrases gücünde, 49 µm ortalama partikül boyutunda, 55, 65 ve 75 °C sıcaklıklarda 40 dk yapılan deneylerde, klinoptilolit ultrases uygulanarak gerçekleştirilen katı sıvı ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ultrases uygulanarak klinoptilolit NaOH ile katı sıvı ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisini gösteren grafikler Şekil 7.1 ve 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7. 1 Farklı sıcaklıklarda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (2 M NaOH, 40 W, 49 µm)

Şekil 7.1’deki grafik incelendiğinde, çözünen silisyum yüzdesinin sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir. Tüm sıcaklıklarda silisyumun çözünme yüzdesi katı sıvı ekstraksiyon boyunca artmaktadır. 40 dk sonunda çözünen silisyum yüzdesi 55 °C için % 42, 65 °C için % 53 ve 75 °C için % 72’dir.

Şekil 7.2’deki grafiğe göre çözünen alüminyum yüzdesi sıcaklık arttıkça artmaktadır. Çözünen alüminyum yüzdesi 55 °C ve 65 °C’de ilk 10 dk’da birbirine yakinken, 75 °C’de oldukça yükselmektedir. Tüm sıcaklıklarda çözünme yüzdesi, katı sıvı ekstraksiyon ilerledikçe artmaktadır. 40 dk sonunda çözünen alüminyum yüzdesi 55 °C’de % 31, 65 °C’de % 45, 75 °C’de % 51’dir.

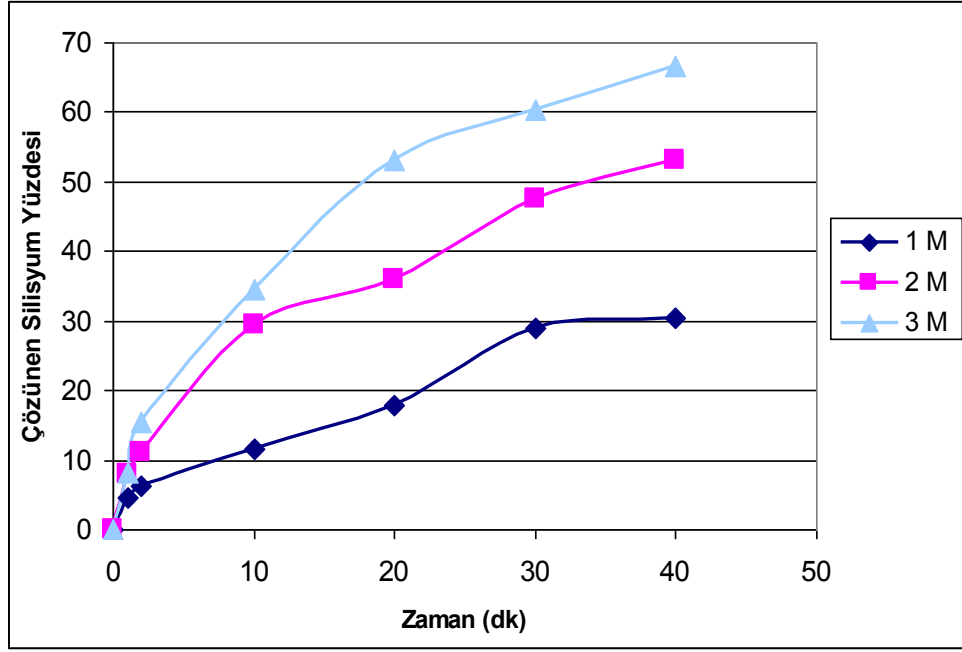


Şekil 7. 2 Farklı sıcaklıklarda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (2 M NaOH, 40 W, 49 µm)

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, sıcaklığın klinoptilolit ultrases uygulanarak yapılan katı sıvı ekstraksiyonuna, silisyum ve alüminyumun çözünmesini arttıran bir etkisi olduğu görülmektedir. Verilerin deneysel tasarımı bölümünde elde edilen sonuçlar da bu sonucu desteklemektedir.

7.1.2 NaOH Konsantrasyonunun Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi

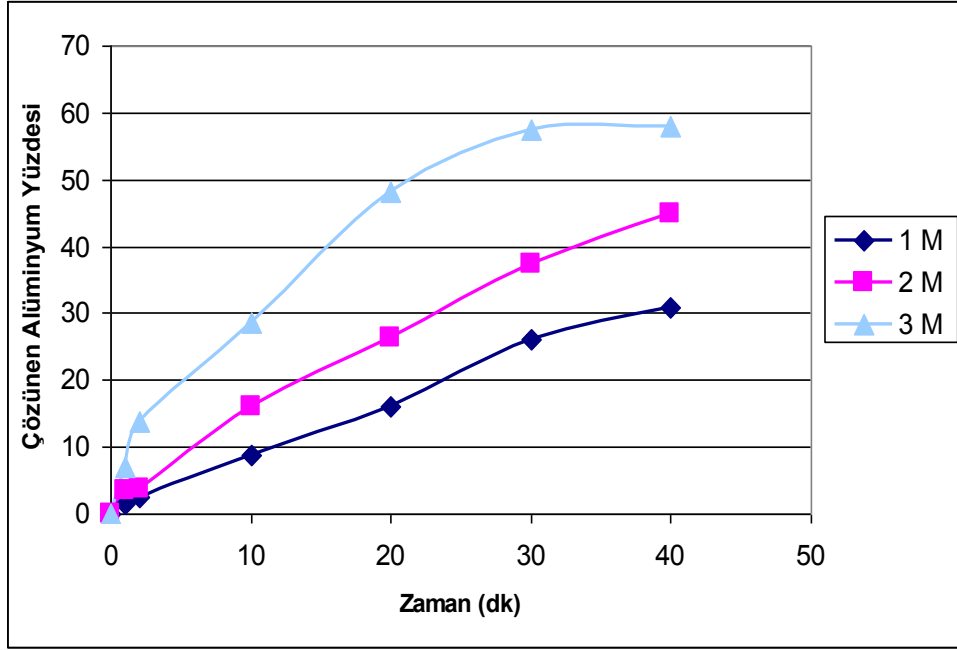
65 °C sıcaklıkta, 40 W ultrases gücünde, 49 µm ortalama partikül boyutunda, 1, 2, 3 M NaOH konsantrasyonlarında 40 dk yapılan deneylerde, klinoptilolit ultrases uygulanarak gerçekleştirilen katı sıvı ekstraksiyonuna NaOH konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Klinoptilolit ultrases uygulamalı katı sıvı ekstraksiyonuna NaOH konsantrasyonunun etkisini gösteren grafikler Şekil 7.3 ve 7.4'te verilmiştir.



Şekil 7. 3 Farklı NaOH konsantrasyonlarında çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 40 W, 49 µm)

Şekil 7.3'teki grafikte görüldüğü gibi çözünen silisyum yüzdesi NaOH konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. 2 ve 3 M NaOH konsantrasyonlarında çözünen silisyumun yüzde değerleri 10. dk'ya kadar birbirine yakinken, 3 M NaOH konsantrasyonunda 10.dk'dan sonra daha fazla artış göstermiştir. 1 M NaOH konsantrasyonunda çözünme yüzdesi 30. dk'ya kadar zaman ilerledikçe artmış, 30-40.dk'larda aynı kalmıştır. 40 dk sonunda çözünen silisyum yüzdesi 1 M NaOH konsantrasyonu için % 30, 2 M NaOH konsantrasyonu için % 53 ve 3 M NaOH konsantrasyonu için % 67'dir.

Şekil 7.4'teki grafikte çözünen alüminyum yüzdesinin NaOH konsantrasyonu arttıkça arttığı görülmektedir. Çözünen alüminyum yüzdesi 1 M ve 2 M NaOH konsantrasyonlarında katı sıvı ekstraksiyon süresi sonuna kadar artmaktadır. 3 M NaOH konsantrasyonunda ise çözünme yüzdesi 30.dk'ya kadar artmış daha sonra sabit kalmıştır. 40 dk sonunda çözünen alüminyum yüzdesi 1 M NaOH konsantrasyonu için % 31, 2 M NaOH konsantrasyonu için % 45 ve 3 M NaOH konsantrasyonu için % 58'dir.



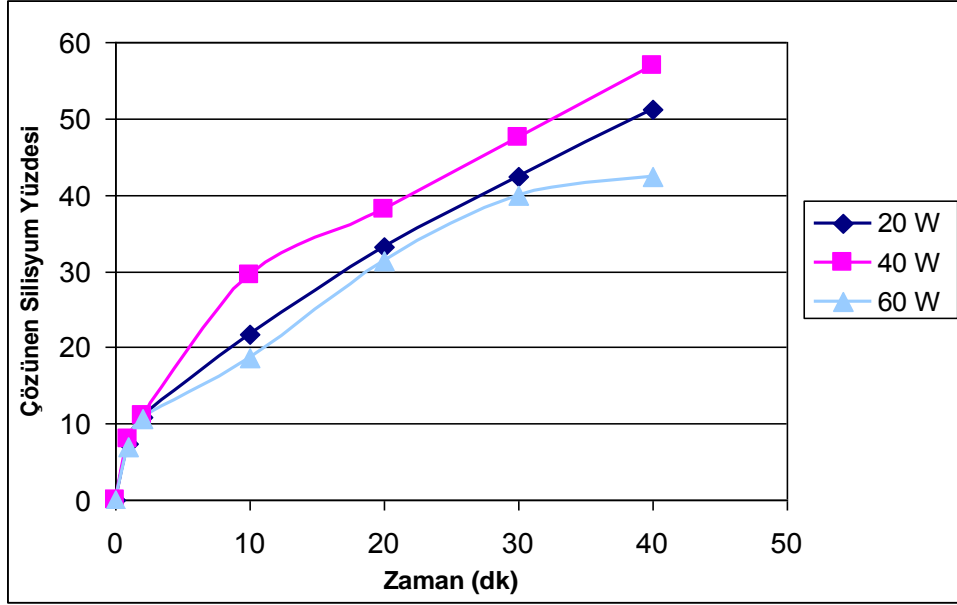
Şekil 7. 4 Farklı NaOH konsantrasyonlarında çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 40 W, 49 µm)

Sonuç olarak, NaOH konsantrasyonunun artırılmasının silisyum ve alüminyumun çözünmesini arttıran bir etkisi olmuştur. Deneysel tasarım sonuçları da NaOH konsantrasyonunun silisyum ve alüminyumun çözünme yüzdesi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

7.1.3 Ultrases Gücünün Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi

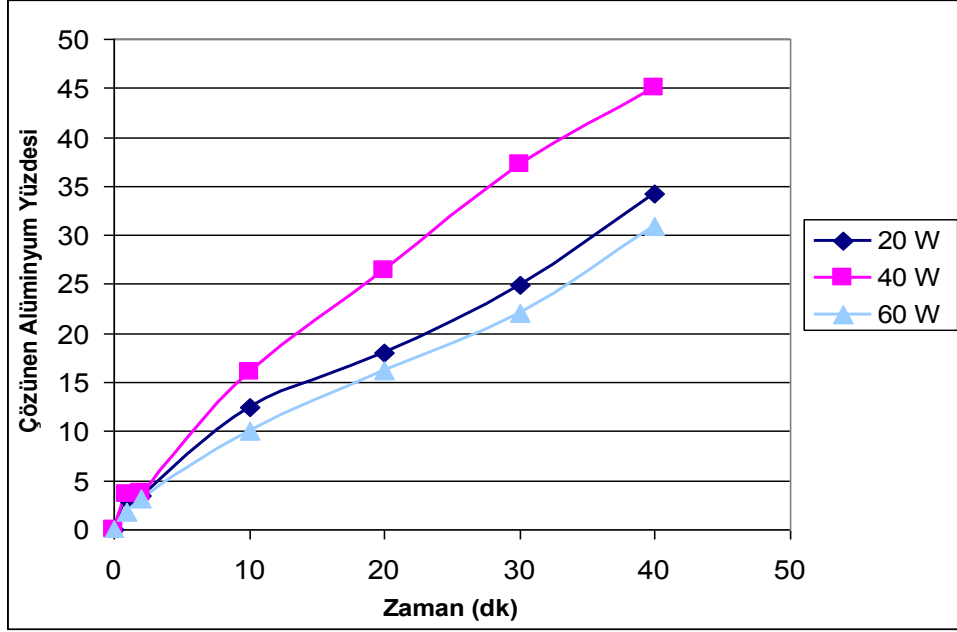
65 °C sıcaklıkta, 2 M NaOH konsantrasyonunda, 49 µm ortalama partikül boyutunda, 20, 40, 60 W ultrases güçlerinde 40 dk yapılan deneylerde, klinoptilolitin NaOH ile katı sıvı ekstraksiyonuna ultrases gücünün etkisi incelenmiştir. Ultrases gücünün etkisini gösteren grafikler Şekil 7.5 ve 7.6'da verilmiştir.

Şekil 7.5'teki grafik incelendiğinde, çözünen silisyum yüzdesinin tüm güç değerleri için zamanla arttığı görülmektedir. Çözünen silisyum yüzdesi ultrases gücü 20 W'dan 40 W'a arttırıldığında artmaktadır. Ancak ultrases gücü 60 W'a çıkartıldığında çözünen silisyum yüzdesinin 20 W güç uygulandığında elde edilen değerlerin altında olduğu görülmektedir. Silisyum için en yüksek çözünme yüzdesi 40 W ultrases gücünde elde edilmiştir. 40 dk sonunda çözünen silisyum yüzdesi 20 W için % 51, 40 W için % 58 ve 60 W için % 42'dir.



Şekil 7.5 Farklı ultrases güçlerinde çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 2 M NaOH, 49 µm)

Şekil 7.6'daki grafikte, çözünen alüminyum yüzdesinin de tüm güç değerleri için zamanla arttığı görülmektedir. Çözünen alüminyum yüzdesi ultrases gücü 20 W'dan 40 W'a arttırıldığında önemli derecede artmakta, ancak güç 60 W'a çıkartıldığında çözünen alüminyum yüzdesinin 20 W güç uygulandığında elde edilen değerlerin altında olduğu görülmektedir. 40 dk sonunda çözünen alüminyum yüzdesi 20 W için % 34, 40 W için % 45 ve 60 W için % 31'dir.



Şekil 7. 6 Farklı ultrases güçlerinde çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 2 M NaOH, 49 µm)

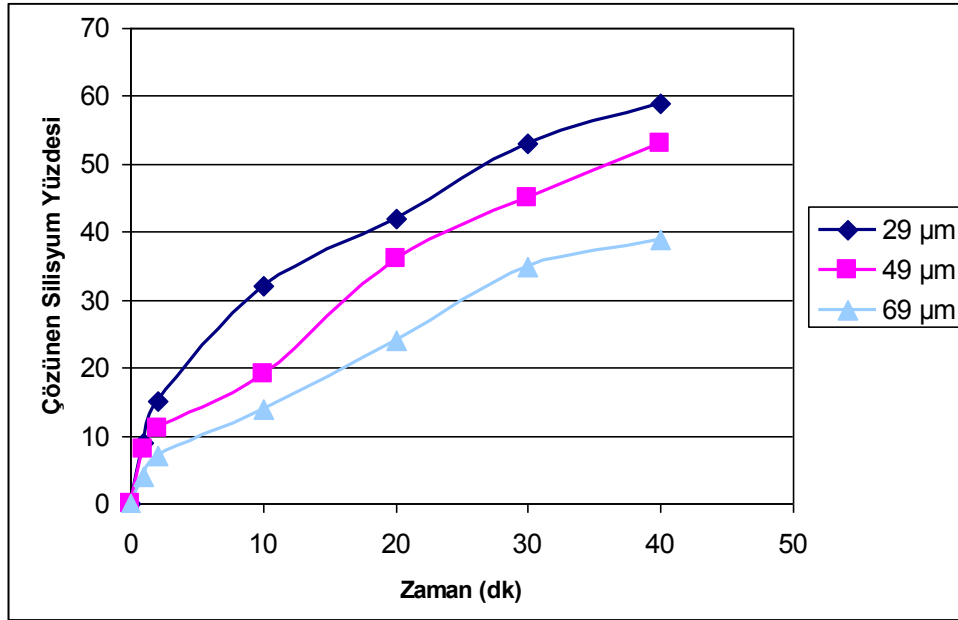
Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, ultrases gücünün belirli oranda artırılmasının klinoptilolit in NaOH ile katı sıvı ekstraksiyonu üzerinde olumlu etki yaptığı, ancak daha fazla artırılmasının ise olumsuz bir etki yaptığı görülmektedir. Büyük miktarda ultrases gücü sisteme uygulandığında, çözelti içinde çok fazla sayıda oluşan kavitasyon baloncukları birleşerek daha kararlı baloncuklar oluşturmakta, bu baloncuklar sıvı içinde ses enerjisinin geçişini yavaşlatmakta ve enerji açığa çıkarmak için çarpışacak olan daha küçük baloncukları uzaklaştırmaktadır [24].

Aydın tarafından [28] de gerçekleştirilen klinoptilolit in yapısal özelliklerinin katı sıvı ekstraksiyon ile değişimlerinin incelendiği çalışmada; mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılan deneylerde 30 dk sonunda çözünen silisyum yüzdesi % 16, çözünen alüminyum yüzdesi % 12 bulunmuştur. Aynı şartlarda; 65 °C sıcaklıkta, 2 M NaOH konsantrasyonunda, 49 µm ortalama partikül boyutunda ve 3 g/L katı/sıvı reaktan oranında ultrasonik prob kullanılarak deney yapılan bu çalışmada ise 30 dk sonunda 40 W ultrases gücünde çözünen silisyum yüzdesi % 48, çözünen alüminyum yüzdesi % 37,5 olarak belirlenmiştir. Mekanik karıştırıcı kullanılarak 3 saatte elde edilen çözünen silisyum ve alüminyum yüzdeleri ultrases uygulaması ile 40 dk'da elde edilmiştir.

7.1.4 Partikül Boyutunun Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi

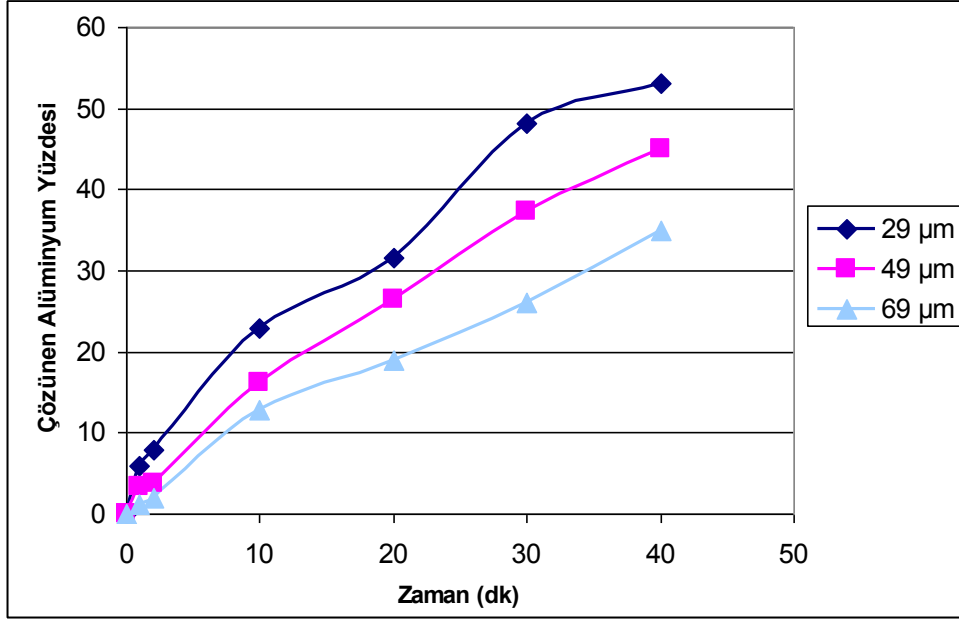
65 °C'de, 2 M NaOH konsantrasyonunda, 40 W ultrases gücünde, 29, 49, 69 µm ortalama partikül boyutlarında 40 dk yapılan deneylerde partikül boyutunun etkisi incelenmiştir. Partikül boyutunun katı sıvı ekstraksiyonuna etkisini gösteren grafikler Şekil 7.7 ve 7.8'de verilmiştir.

Şekil 7.7'deki grafik incelendiğinde, tüm partikül boyutları için çözünen silisyum yüzdesinin zamanla arttığı görülmektedir. Partikül boyutu arttıkça çözünen silisyum yüzdesi azalmaktadır. Deney sonunda çözünen silisyum yüzdesi 29 µm için % 59, 49 µm için % 53, 69 µm için % 39'dur.



Şekil 7. 7 Farklı partikül boyutunda çözünen silisyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 2 M NaOH, 40 W)

Şekil 7.8'deki grafik incelendiğinde, tüm partikül boyutları için çözünen alüminyum yüzdesinin de zamanla arttığı görülmektedir. Partikül boyutu arttıkça çözünen alüminyum yüzdesi azalmaktadır. Deney sonunda çözünen alüminyum yüzdesi 29 µm için % 53, 49 µm için % 45 ve 69 µm için % 35'dir.



Şekil 7. 8 Farklı partikül boyutunda çözünen alüminyum yüzdesinin zamanla değişimi (65 °C, 2 M NaOH, 40 W)

Sonuç olarak, partikül boyutu arttıkça çözünen silisyum ve alüminyum yüzdelерinin azaldığı görülmüştür. Partikül boyutundaki artışın klinoptilolitin NaOH ile katı sıvı ekstraksiyonuna negatif bir etki yaptığı deneysel tasarım sonuçlarında da görülmektedir.

7.1.5 Zamanın Katı Sıvı Ekstraksiyonuna Etkisi

Şekil 7.1-7.8'deki grafikler incelendiğinde çözünen silisyum ve alüminyum yüzdesinin zaman ile arttığı görülmektedir. Klinoptilolitin ultrases uygulanarak NaOH ile katı sıvı ekstraksiyonuna zamanın pozitif bir etkisi vardır.

7.2 BET Analizi Sonuçları

Klinoptilolitın katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanmadan önceki ve işlem uygulandıktan sonraki BET analizi sonuçları Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7. 2 Klinoptilolitın BET analizi sonuçları

Numune	Mikro gözenek alanı ¹ (m ² /g)	Dış yüzey alanı ¹ (m ² /g)	Toplam BET yüzey alanı ² (m ² /g)	Yüzey alanı ³ (m ² /g)	Mikro gözenek hacmi ¹ (cc/g)	Gözenek hacmi ³ (cc/g)	Mezo gözenek hacmi ⁴ (cc/g)
KLİ (0)	5,12	17,92	23,04	19,74	0,002	0,064	0,062
KLİ (65 °C, 2M, 40W, 49 µm)	2,27	16,36	18,64	17,64	0,001	0,072	0,071
KLİ (75 °C, 2M, 40W, 49 µm)	0	28,84	28,84	29,61	0	0,089	0,089
KLİ (65 °C, 1M, 40W, 49 µm)	2,14	25,34	27,49	26,34	0,001	0,113	0,112
KLİ (75 °C, 3M, 20W, 69 µm)	0,80	29,94	30,74	30,49	0	0,087	0,087
KLİ (75 °C, 3M, 60W, 69 µm)	0,25	33,42	33,67	33,44	0	0,1	0,1
KLİ (65 °C, 2M, 40W, 29 µm)	0	24,34	24,34	24,59	0	0,064	0,064
KLİ (65 °C, 2M, 40W, 69 µm)	0,17	22,16	22,34	23,29	0	0,072	0,072

¹ t-Plot metodu mikro gözenek analizi

² Çok noktalı BET analizi

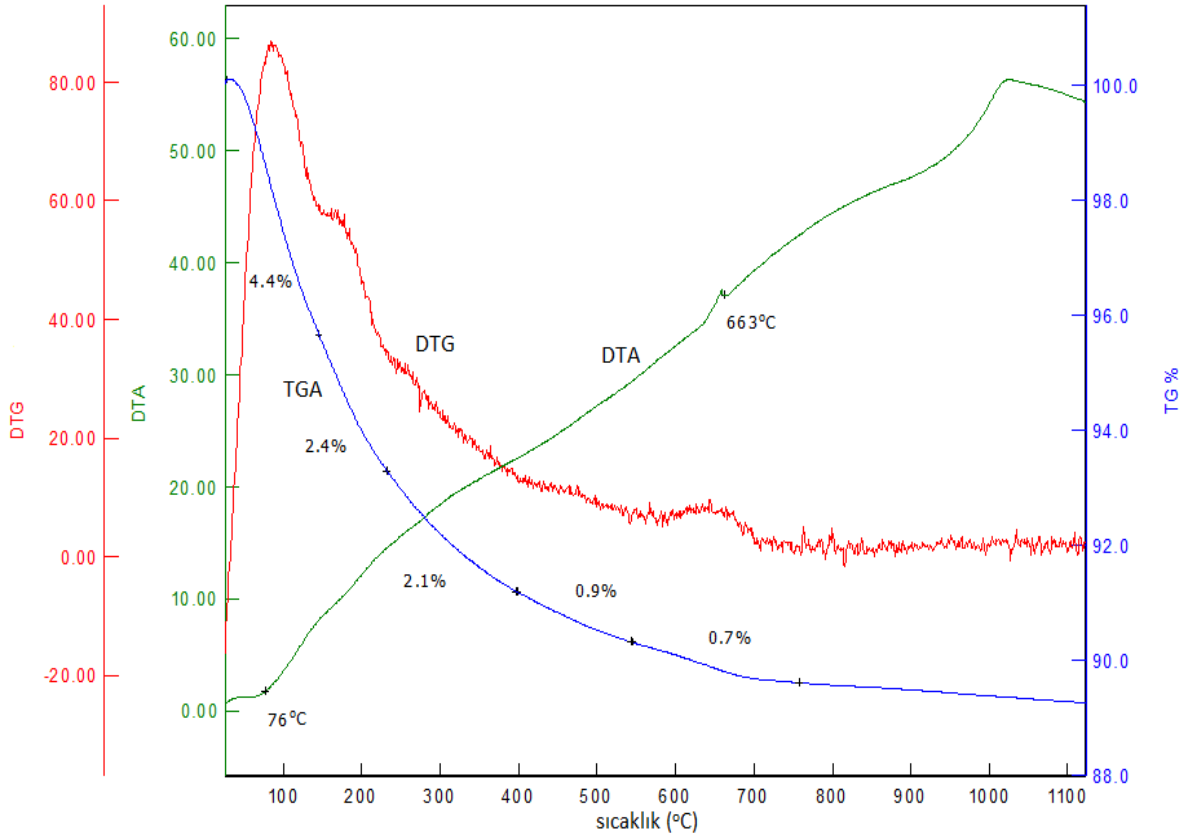
³ BJH analizi

⁴ V mezogözenek=V gözenek - V mikrogözenek [35]

Çizelge 7.2 incelendiğinde, katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanmış olan klinoptilolit toplam yüzey alanı, KLİ (65 °C, 2M, 40W, 49 µm) ve KLİ (65 °C, 2M, 40W, 69 µm) numuneleri dışında diğer tüm numunelerde işlem uygulanmamış klinoptilolite göre artmış, mikro gözenek alanı ve mikro gözenek hacmi ise bütün numunelerde işlem uygulanmamış klinoptilolite göre azalmıştır. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde farklı sıcaklıklarda işlem gören KLİ (65 °C, 2M, 40W, 49 µm) numunesinin toplam yüzey alanının 18,64 m²/g, KLİ (75 °C, 2M, 40W, 49 µm) numunesinin toplam yüzey alanının 28,84 m²/g olduğu görülmektedir. Sıcaklığın artırılmasının toplam yüzey alanını ve dış yüzey alanını arttırıcı bir etkisi olmuştur. Sıcaklık arttıkça mikro gözenek alanı ve mikro gözenek hacminde azalma, mezo gözenek hacminde ise artma görülmektedir. Daha düşük NaOH konsantrasyonunda işlem gören KLİ (65 °C, 1M, 40W, 49 µm) numunesinin toplam yüzey alanı ve dış yüzey alanının, daha yüksek NaOH konsantrasyonunda işlem gören KLİ (65 °C, 2M, 40W, 49 µm) numunesine göre arttığı, mikro gözenek alanının biraz azaldığı, mikro gözenek hacminin değişmediği, mezo gözenek hacminin ise arttığı görülmektedir. Konsantrasyon artışının toplam yüzey alanını ve dış yüzey alanını azaltıcı bir etki yaptığı anlaşılmaktadır. Farklı ultrases güçleri uygulanan KLİ (75 °C, 3M, 20W, 69 µm) ve KLİ (75 °C, 3M, 60W, 69 µm) numuneleri incelendiğinde, ultrases gücü arttırıldığında toplam yüzey alanının ve dış yüzey alanının biraz daha arttığı, mikro gözenek alanının azaldığı, mezo gözenek hacminin arttığı görülmektedir. Farklı ortalama partikül boyutlarında katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanan KLİ (65 °C, 2M, 40W, 29 µm) ve KLİ (65 °C, 2M, 40W, 69 µm) numunelerinde partikül boyutu daha küçük olan numunenin toplam yüzey alanının ve dış yüzey alanının daha büyük olduğu görülmektedir. 75 °C'de işlem gören numunelerde toplam yüzey alanı ve dış yüzey alanı diğerlerine göre daha büyüktür. Sonuç olarak, sıcaklık ve ultrases gücünün artışı toplam yüzey alanı ve dış yüzey alanını arttırmakta, konsantrasyon artışı ise azaltmaktadır. Katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulandıktan sonra mezo gözenek hacminin arttığı görülmektedir.

7.3 TGA, DTG ve DTA Analizi Sonuçları

Klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanmadan önceki ve işlem uygulandıktan sonraki TGA, DTG ve DTA grafikleri Şekil 7.9 ve 7.10'da verilmiştir.

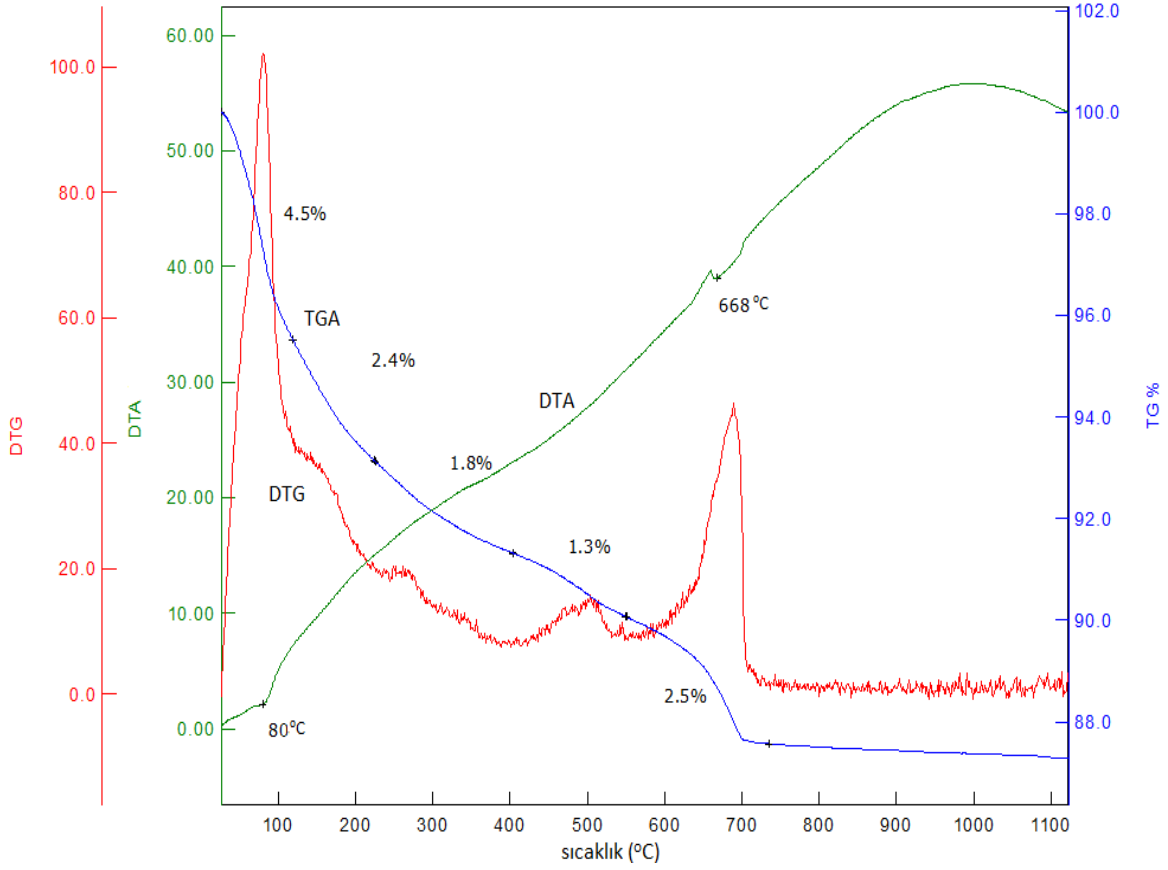


Şekil 7. 9 Katı sıvı ekstraksiyon uygulanmamış klinoptilolit TGA, DTG, DTA grafikleri

Şekil 7.9'daki grafikler incelendiğinde, katı sıvı ekstraksiyon uygulanmamış klinoptilolit TGA eğrisine göre 1. reaksiyondaki kütle kaybı % 4,4, 2. reaksiyondaki kütle kaybı % 2,4, 3. reaksiyondaki kütle kaybı % 2,1, 4. reaksiyondaki kütle kaybı % 0,9 ve 5. reaksiyondaki kütle kaybı % 0,7'dir. Toplam kütle kaybı % 10,5'tir. DTG eğrisi incelendiğinde reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklık aralıkları; 1. reaksiyon için 25°C-153 °C, 2. reaksiyon için 153 °C-233 °C, 3. reaksiyon için 233 °C-400 °C, 4. reaksiyon için 400 °C-546 °C ve 5. reaksiyon için 546 °C-760 °C'dir. DTA eğrisine göre 76 °C ve 663 °C'de endotermik reaksiyonlar görülmektedir. 76 °C'de dehidrasyon gerçekleşmekte, 663 °C'de yapıdaki su uzaklaşmaktadır.

Şekil 7.10'daki grafikler incelendiğinde, işlem görmüş klinoptilolit TGA eğrisine göre 1. reaksiyondaki kütle kaybı % 4,5, 2. reaksiyondaki kütle kaybı % 2,4, 3. reaksiyondaki kütle kaybı % 1,8, 4. reaksiyondaki kütle kaybı % 1,3 ve 5. reaksiyondaki kütle kaybı % 2,5'tir. Toplam kütle kaybı % 12,5'tir. DTG eğrisi incelendiğinde reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklık aralıkları; 1. reaksiyon için 25 °C-120 °C, 2. reaksiyon için 120 °C-223 °C, 3. reaksiyon için 223 °C-400 °C, 4. reaksiyon için 400 °C-553 °C ve 5. reaksiyon

için 553 °C-732 °C'dir. DTA eğrisine göre 80 °C ve 668 °C'de endotermik reaksiyonlar görülmektedir. 80 °C'de dehidrasyon gerçekleşmekte, 668 °C'de yapıdaki su uzaklaşmaktadır.



Şekil 7. 10 Katı sıvı ekstraksiyon uygulanmış klinoptilolitin TGA, DTG, DTA grafikleri (65 °C, 2 M NaOH, 40 W, 49 µm)

Katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanmış klinoptilolitin TGA grafiği ile belirlenen toplam kütle kaybı ekstraksiyon işlemi uygulanmamış klinoptilolite göre daha fazladır. DTG eğrisindeki pikler daha belirgin görülmekte ve reaksiyonlar daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. DTA eğrilerinde ise çok fazla bir farklılık görülmemektedir. Katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanan klinoptilolitin sıcaklığa karşı dayanıklılığının azaldığı görülmektedir.

7.4 Verilerin Deneysel Tasarımı

Merkezi bileşik tasarım yöntemi kullanılarak, Design Expert 8.0.6 programında oluşturulan deneysel tasarım planına göre yapılan deneylerden elde edilen verilerin programa girilmesiyle elde edilen model denklemleri aşağıda verilmiştir:

$$X_{Si} = 46,96 + 17,71x_1 + 8,65x_2 - 0,47x_3 - 2,44x_4 + 5,82x_5 + 3,78x_1x_2 - 0,97x_1x_3 + 0,34x_1x_4 + 1,59x_1x_5 - 0,53x_2x_3 + 0,53x_2x_4 - 0,22x_2x_5 - 0,094x_3x_4 + 0,031x_3x_5 + 0,34x_4x_5 + 5,95x_1^2 - 2,05x_2^2 - 10,05x_3^2 + 1,45x_4^2 - 2,05x_5^2 \quad (7.1)$$

$$X_{Al} = 34,94 + 10,06x_1 + 3,62x_2 - 0,65x_3 - 5,09x_4 + 5,65x_5 - 0,72x_1x_2 + 1,09x_1x_3 - 1,97x_1x_4 + 0,47x_1x_5 - 0,91x_2x_3 + 0,28x_2x_4 + 0,22x_2x_5 - 1,91x_3x_4 - 0,34x_3x_5 - 0,78x_4x_5 + 1,86x_1^2 + 7,36x_2^2 - 15,14x_3^2 + 1,36x_4^2 + 0,86x_5^2 \quad (7.2)$$

Elde edilen (7.1) denklemi klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyonu sırasında deneysel parametrelerin çözünen silisyum yüzdesi ile arasındaki ilişkiyi, (7.2) denklemi ise deneysel parametrelerin çözünen alüminyum yüzdesi ile arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

(7.1) denkleminin korelasyon katsayısı 0,97, (7.2) denkleminin korelasyon katsayısı 0,88 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen model denklemlerinin istatistiksel anlam açısından uygunluklarının test edilmesi için ANOVA analizi uygulanmıştır. ANOVA analizi sonuçları Çizelge 7.3 ve 7.4'te verilmiştir.

Çizelge 7.3 Klinoptilolit katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen silisyum için ANOVA analizi

	Serbestlik derecesi (v)	Karelerin toplamı (SS)	Ortalama kare (MS)	F Oranı
Model	20	15861,82	793,09	48,55
Kalan	29	473,70	16,33	
Toplam	49	16335,52		

Çizelge 7. 4 Klinoptilolitin katı sıvı ekstraksiyonunda çözünen alüminyum için ANOVA analizi

	Serbestlik derecesi (v)	Karelerin toplamı (SS)	Ortalama kare (MS)	F Oranı
Model	20	6918,78	345,94	11,05
Kalan	29	907,54	31,29	
Toplam	49	7826,32		

Ek A'dan F_{çizelge}'nin değeri % 99,9 önem seviyesi için 3,54 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi ile elde edilen F_{hesaplanan}'ın değeri Çizelge 7.3 ve 7.4'te görüldüğü gibi silisyum için 48,55, alüminyum için 11,05'tir. F_{hesaplanan} > F_{çizelge} olduğundan, elde edilen model denklemler klinoptilolitin ultrases uygulanarak NaOH çözeltisi ile katı sıvı ekstraksiyonu deneylerini % 99,9 anlamlılık düzeyinde tanımlamaktadır.

7.5 Deneysel Tasarım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deneysel tasarımda kullanılan parametrelerin seviye değerleri elde edilen (7.1) ve (7.2) numaralı model denklemlerine yerleştirilmiş, çözünen silisyum ve alüminyum yüzdeleri hesaplanmıştır. Gerçekleştirilen deneylerden elde edilen ölçüm sonuçlarının model denklemlerinden hesaplanan sonuçlar ile karşılaştırılması Çizelge 7.5 ve 7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7. 5 Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda çözünen Si yüzdesinin deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması

Deney no	Sıcaklık (°C) (x ₁)	NaOH (M) (x ₂)	Ultrases gücü (W) (x ₃)	Ortalama partikül boyutu (µm) (x ₄)	Zaman (dk) (x ₅)	Çözünen Si yüzdesi (% ağı)	
						Deneysel	Hesaplanan
1	75	3	20	29	40	79,99	80,61
2	55	3	20	69	40	25,77	29,56
3	75	1	20	69	40	52,71	51,80
4	55	1	60	29	40	23,49	26,20
5	55	3	20	29	40	34,27	33,19
6	55	3	60	29	20	26,10	25,98
7	65	2	40	49	20	36,02	39,09
8	65	3	40	49	30	58,41	53,56
9	65	2	40	49	30	47,53	46,96
10	65	2	40	49	40	52,07	50,73
11	55	1	60	69	40	18,15	20,07
12	55	2	40	49	30	36,42	35,2
13	65	2	20	49	30	42,26	40,38
14	55	1	20	69	40	18,65	18,14
15	65	2	40	49	30	47,58	46,96
16	75	1	60	29	40	59,12	58,62
17	65	2	40	49	30	46,48	46,96
18	65	2	40	49	30	47,28	46,96
19	65	2	40	49	30	47,10	46,96
20	55	1	60	29	20	16,98	17,95
21	75	1	60	69	40	51,38	50
22	75	3	60	29	40	70,01	72,9
23	75	3	60	69	40	75,65	74,27
24	55	3	60	29	40	35,64	33,38
25	55	1	20	29	20	17,24	17,67
26	75	1	20	29	40	54,99	56,19
27	65	2	40	49	30	47,83	46,96
28	75	3	20	69	20	64,68	63,34
29	55	1	20	69	20	13,95	10,62
30	75	3	20	69	40	77,41	78,34
31	75	3	20	29	20	71,90	66,97
32	65	2	40	29	30	52,45	50,85
33	65	2	60	49	30	31,37	36,44
34	75	1	60	29	20	46,03	44,98
35	55	3	60	69	20	21,02	20,61
36	75	3	60	29	20	59,75	63,16
37	55	3	20	69	20	17,12	20,92
38	65	1	40	49	30	28,85	36,26

Çizelge 7. 5 Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda çözünen Si yüzdesinin deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması (devamı)

39	75	1	20	29	20	36,87	41,67
40	75	1	60	69	20	32,46	33,85
41	75	3	60	69	20	60,10	59,15
42	55	1	20	29	40	23,87	23,89
43	65	2	40	49	30	47,51	46,96
44	75	2	40	49	30	68,61	70,62
45	65	2	40	49	30	47,87	46,96
46	55	3	20	29	20	22,20	25,91
47	75	1	20	69	20	33,88	35,86
48	55	1	60	69	20	11,58	10,43
49	65	2	40	69	30	43,74	44,97
50	55	3	60	69	40	30,04	29,37
					Toplam	2112,38	2103,18

Çizelge 7. 6 Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda çözünen Al yüzdesinin deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması

Deney no	Sıcaklık (°C) (x ₁)	NaOH (M) (x ₂)	Ultrases gücü (W) (x ₃)	Ortalama partikül boyutu (µm) (x ₄)	Zaman (dk) (x ₅)	Çözünen Al yüzdesi (% ağı)	
						Deneysel	Hesaplanan
1	75	3	20	29	40	57,85	57
2	55	3	20	69	40	29,33	32,2
3	75	1	20	69	40	40,04	37,08
4	55	1	60	29	40	22,52	26,72
5	55	3	20	29	40	36,01	35,62
6	55	3	60	29	20	23,33	21,78
7	65	2	40	49	20	26,37	30,15
8	65	3	40	49	30	57,72	45,92
9	65	2	40	49	30	37,25	34,94
10	65	2	40	49	40	44,97	41,45
11	55	1	60	69	40	14,82	14,54
12	55	2	40	49	30	24,65	26,74
13	65	2	20	49	30	22,85	20,45
14	55	1	20	69	40	21,86	20,7
15	65	2	40	49	30	33,93	34,94
16	75	1	60	29	40	67,82	55,34
17	65	2	40	49	30	36,56	34,94
18	65	2	40	49	30	35,48	34,94
19	65	2	40	49	30	35,05	34,94
20	55	1	60	29	20	14,93	15,92

Çizelge 7. 6 Parametre seviye değerleri ve bu şartlarda çözünen Al yüzdesinin deneysel ve hesaplanan değerlerinin karşılaştırılması (devamı)

21	75	1	60	69	40	31,50	35,28
22	75	3	60	29	40	50,76	59,2
23	75	3	60	69	40	41,05	40,26
24	55	3	60	29	40	36,29	33,46
25	55	1	20	29	20	19,48	13,08
26	75	1	20	29	40	44,24	49,5
27	65	2	40	49	30	35,93	34,94
28	75	3	20	69	20	31,98	33,9
29	55	1	20	69	20	13,66	11,66
30	75	3	20	69	40	44,03	45,7
31	75	3	20	29	20	47,80	42,08
32	65	2	40	29	30	38,29	41,39
33	65	2	60	49	30	16,22	19,15
34	75	1	60	29	20	47,17	42,66
35	55	3	60	69	20	15,81	13,84
36	75	3	60	29	20	42,06	45,64
37	55	3	20	69	20	17,61	22,28
38	65	1	40	49	30	26,19	38,68
39	75	1	20	29	20	30,31	37,64
40	75	1	60	69	20	23,76	25,72
41	75	3	60	69	20	30,87	29,82
42	55	1	20	29	40	27,17	25,24
43	65	2	40	49	30	33,65	34,94
44	75	2	40	49	30	47,99	46,86
45	65	2	40	49	30	34,82	34,94
46	55	3	20	29	20	19,51	22,58
47	75	1	20	69	20	29,25	26,16
48	55	1	60	69	20	9,03	6,86
49	65	2	40	69	30	34,37	31,21
50	55	3	60	69	40	23,46	22,4
					Toplam	1627,6	1623,38

Çözünen silisyum yüzdesi ile sıcaklık, konsantrasyon, güç, ortalama partikül boyutu ve zaman arasındaki ilişkiyi veren (7.1) numaralı model denklemi incelenmiştir. Denklemin katsayılarına bakıldığında sıcaklık (x_1), konsantrasyon (x_2) ve zaman (x_3) için elde edilen katsayıların pozitif, ultrases gücü (x_4) ve ortalama partikül boyutu (x_5) için elde edilen katsayıların negatif olduğu görülmektedir. Sıcaklık (x_1) için bulunan katsayının 17,71 gibi pozitif bir değer olması sıcaklık arttıkça çözünen silisyum yüzdesinin artacağını, NaOH konsantrasyonu (x_2) için bulunan katsayının 8,65 gibi bir değer olması,

konsantrasyon arttıkça yine çözünen silisyum yüzdesinin artacağını, ancak sıcaklıktan daha az etkili olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte zaman (x_5) için bulunan katsayının 5,82 olması, bu parametrenin çözünen silisyum yüzdesi üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğunu ve bu etkinin sıcaklık ve konsantrasyona göre daha az olduğunu ifade etmektedir. Ultrases gücünün (x_3) katsayısının -0,47 ve ortalama partikül boyutunun (x_4) katsayısının -2,44 gibi negatif bir değer olması, bu parametrelerin arttırılmasının silisyumun çözünmesi üzerinde olumsuz etki yaptığını gösterir. Kat sayılara bakıldığında, ortalama partikül boyutunun artmasının ultrases gücündeki artışa göre daha fazla olumsuz etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Denklemdaki parametrelerin ikili etkileri incelendiğinde, silisyumun çözünmesine olumlu yönde en etkili parametrelerin, sıcaklık - konsantrasyon (x_1, x_2) olduğu, bu parametreleri sırasıyla sıcaklık - zaman (x_1, x_5), konsantrasyon - ortalama partikül boyutu (x_2, x_4), sıcaklık - ortalama partikül boyutu (x_1, x_4), ortalama partikül boyutu - zaman (x_4, x_5) ve ultrases gücü - zamanın (x_3, x_5) izlediği görülmektedir. Sıcaklık - ultrases gücü (x_1, x_3) çözünme üzerinde en fazla negatif etkiye sahiptir. Bu parametreleri konsantrasyon - ultrases gücü (x_2, x_3), konsantrasyon - zaman (x_2, x_5) ve ultrases gücü - ortalama partikül boyutunun (x_3, x_4) izlediği görülmektedir.

Parametrelerin kareli ifadelerinin katsayıları incelendiğinde, sıcaklık (x_1^2) ve ortalama partikül boyutunun (x_4^2) çok fazla arttırılmasının silisyumun çözünmesine olumlu etki yaptığı, konsantrasyon (x_2^2), ultrases gücü (x_3^2) ve zaman (x_5^2) parametrelerinin çok fazla arttırılmasının silisyumun çözünmesine olumsuz etki yaptığı görülmektedir.

Çözünen alüminyum yüzdesi ile ilgili model denklemi (7.2) incelendiğinde; alüminyum için de en etkili parametrenin sıcaklık olduğu bu parametreyi zaman ve NaOH konsantrasyonunun izlediği görülmektedir. Sıcaklık (x_1) için bulunan katsayı 10,06 gibi pozitif bir değerdir. Bu değer sıcaklık arttıkça çözünen alüminyum yüzdesinin artacağını ifade etmektedir. Zaman (x_5) için bulunan katsayının 5,65 olması zaman arttıkça çözünen alüminyum yüzdesinin artacağını ancak zamanın sıcaklığa göre daha az etkili olduğunu göstermektedir. NaOH konsantrasyonu (x_2) için bulunan katsayı değerinin 3,62 olması ise konsantrasyonun da alüminyumun çözünmesi üzerinde pozitif bir etkiye sahip olduğunu, sıcaklık ve zamana göre etkisinin daha az olduğunu göstermektedir.

Ultrases gücü (x_3) için bulunan katsayının -0,65, ortalama partikül boyutu (x_4) için bulunan katsayının -5,09 olması nedeniyle bu parametrelerin arttırılmasının alüminyumun çözünmesi üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğu görülmüştür. Silisyumun çözünmesine olumlu yönde en etkili parametre sıcaklık, olumsuz yönde en etkili parametre ortalama partikül boyutu olduğu gibi, alüminyum içinde aynı sonuç elde edilmiştir.

Alüminyumun çözünmesinde parametrelerin ikili etkisi incelendiğinde; pozitif yönde en etkili parametre sıcaklık - ultrases gücüdür (x_1, x_3). Daha sonra etkili olan parametrelerin sıcaklık - zaman (x_1, x_5), konsantrasyon - ortalama partikül boyutu (x_2, x_4) ve konsantrasyon - zaman (x_2, x_5) olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık - ortalama partikül boyutu (x_1, x_4) en fazla negatif etkiye sahiptir. Bu parametreleri ultrases gücü - ortalama partikül boyutu (x_3, x_4), konsantrasyon - ultrases gücü (x_2, x_3), ortalama partikül boyutu - zaman (x_4, x_5), sıcaklık - konsantrasyon (x_1, x_2) ve ultrases gücü - zaman (x_3, x_5) izlemektedir.

Parametrelerin kareli ifadelerinin katsayıları incelendiğinde ultrases gücü (x_3^2) dışındaki diğer parametrelerin; sıcaklık (x_1^2), konsantrasyon (x_2^2), ortalama partikül boyutu (x_4^2), ve zamanın (x_5^2) çok fazla arttırılmasının alüminyumun çözünmesine olumlu etki yaptığı, ultrases gücünün (x_3^2) ise çok fazla arttırılmasının alüminyumun çözünmesine olumsuz etki yaptığı görülmektedir.

Silisyum için elde edilen model denkleminin korelasyon katsayısı 0,97, alüminyum için elde edilen model denkleminin korelasyon katsayısı 0,88 olup 1'e yakın değerlerdir. Silisyum için hesaplanan F değerinin (48,55) ve alüminyum için hesaplanan F değerinin (11,05) çizelgeden okunan F değerinden (3,54) büyük olması denklemlerin % 99,9 oranında anlamlı olduğunu göstermektedir.

Gerçekleştirilen deneylerden elde edilen çözünen silisyum yüzdeleri ile model denklemlerinden hesaplanan çözünen silisyum yüzdelerinin karşılaştırılması Çizelge 7.5'te, deneylerden elde edilen çözünen alüminyum yüzdeleri ile model denklemlerinden hesaplanan çözünen alüminyum yüzdelerinin karşılaştırılması Çizelge 7.6'da verilmiştir. 50 deney için deneysel ve hesaplanan değerlerin toplamına bakıldığında, silisyum için % 9,2, alüminyum için % 4,2 fark görülmektedir. Bu değerler

de her bir deney için deneysel ve hesaplanan çözünen silisyum yüzdeleri arasındaki farkın % 0,184, her bir deney için deneysel ve hesaplanan çözünen alüminyum yüzdeleri arasındaki farkın % 0,084 olduğunu göstermektedir.

Silisyum için % 42,2 ortalama bir değer için % 0,184 yaklaşık 4/1000 oranında bir hataya karşılık gelmektedir. Alüminyum için % 32,5 ortalama bir değer için % 0,084 yaklaşık 2,5/1000 oranında bir hataya karşılık gelmektedir. Bu verilerden deneysel sonuçlar ile model denklemlerinden elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

7.6 Klinoptilolit Hesaplanan Si/Al Oranları

Ultrases uygulanarak gerçekleştirilen katı sıvı ekstraksiyonu sonunda elde edilen klinoptilolit hesaplanan Si/Al oranları Çizelge 7.7'de verilmiştir.

Çizelge 7. 7 Ultrases uygulanarak gerçekleştirilen katı sıvı ekstraksiyonu sonunda elde edilen klinoptilolit Si/Al oranları

Deney No	Sıcaklık (°C) (x ₁)	NaOH (M) (x ₂)	Güç (W) (x ₃)	Ortalama partikül boyutu (µm) (x ₄)	Zaman (dk) (x ₅)	Si/Al Oranı
1	75	3	20	29	40	2,22
2	55	3	20	69	40	4,92
3	75	1	20	69	40	3,69
4	55	1	60	29	40	4,62
5	55	3	20	29	40	4,81
6	55	3	60	29	20	4,45
7	65	2	40	49	20	4,07
8	65	3	40	49	30	4,38
9	65	2	40	49	30	3,91
10	65	2	40	49	40	3,99
11	55	1	60	69	40	4,50
12	55	2	40	49	30	3,94
13	65	2	20	49	30	3,50
14	55	1	20	69	40	4,87
15	65	2	40	49	30	3,71
16	75	1	60	29	40	5,80
17	65	2	40	49	30	3,95
18	65	2	40	49	30	3,82
19	65	2	40	49	30	3,81

Çizelge 7. 7 Ultrases uygulanarak gerçekleştirilen katı sıvı ekstraksiyonu sonunda elde edilen klinoptilolit Si/Al oranları (devamı)

20	55	1	60	29	20	4,57
21	75	1	60	69	40	3,32
22	75	3	60	29	40	2,85
23	75	3	60	69	40	2,30
24	55	3	60	29	40	4,65
25	55	1	20	29	20	4,81
26	75	1	20	29	40	3,78
27	65	2	40	49	30	3,81
28	75	3	20	69	20	2,43
29	55	1	20	69	20	4,66
30	75	3	20	69	40	1,89
31	75	3	20	29	20	2,52
32	65	2	40	29	30	3,60
33	65	2	60	49	30	3,83
34	75	1	60	29	20	4,78
35	55	3	60	69	20	4,39
36	75	3	60	29	20	3,25
37	55	3	20	69	20	4,71
38	65	1	40	49	30	4,51
39	75	1	20	29	20	4,24
40	75	1	60	69	20	4,15
41	75	3	60	69	20	2,70
42	55	1	20	29	40	4,89
43	65	2	40	49	30	3,70
44	75	2	40	49	30	2,82
45	65	2	40	49	30	3,74
46	55	3	20	29	20	4,52
47	75	1	20	69	20	4,37
48	55	1	60	69	20	4,55
49	65	2	40	69	30	4,01
50	55	3	60	69	40	4,22
				Başlangıçtaki Si/Al oranı		4,68

Klinoptilolit başlangıçtaki Si/Al oranı 4,68'dir. Çizelge 7.7'ye göre 42 deneyde Si/Al oranı azaltılmış, 8 deneyde azaltılamamıştır. Si/Al oranının azaltılmadığı deneylerde alüminyumun silisyuma göre daha fazla çözüldüğü görülmüştür. Elde edilen en düşük Si/Al oranı 1,89'dur. Bu oran 75 °C sıcaklıkta, 3 M NaOH konsantrasyonunda, 20 W ultrases gücünde, 69 µm ortalama partikül boyutunda, 40 dk'da elde edilmiştir.

7.7 Optimizasyon Uygulaması

Design Expert 8.0.6 programı ile model denklemlerinin optimizasyonu yapılmıştır. Programdan elde edilen seviye değerleri; x_1 sıcaklık için 0,79, x_2 konsantrasyon için 0,71, x_3 ultrases gücü için - 0,31, x_4 ortalama partikül boyutu için - 0,67 ve x_5 zaman için 0,67'dir. Optimum silisyum yüzdesi % 77, optimum alüminyum yüzdesi % 58 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar kullanılarak gerekli hesaplama yapıldığında klinoptilolit ultrases uygulanarak gerçekleştirilen katı sıvı ekstraksiyonu için elde edilen (7.1) ve (7.2) model denklemlerinin parametreleri için optimum noktalar Çizelge 7.8'de verilmiştir.

Çizelge 7. 8 Model denklemleri için hesaplanan optimum noktalar

Sıcaklık (°C) (x_1)	NaOH konsantrasyonu (M) (x_2)	Ultrases gücü (W) (x_3)	Ortalama partikül boyutu (μm) (x_4)	Zaman (dk) (x_5)
72,9	2,71	33,8	35,6	36,7

SONUÇ ve ÖNERİLER

Ultrases uygulanarak klinoptilolit in NaOH ile katı sıvı ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği çalışmada; ultrases gücü ile birlikte sıcaklık, konsantrasyon, ortalama partikül boyutu, zaman gibi parametrelerin katı sıvı ekstraksiyon üzerindeki etkileri araştırılmış, deneysel tasarım yöntemi uygulanarak model denklemleri elde edilmiş, klinoptilolit in yapısındaki Si/Al oranı azaltılarak, yapısal özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Konsantrasyon, ultrases gücü, ortalama partikül boyutu ve zaman sabit tutulup sıcaklığın etkisi incelendiğinde; sıcaklık arttıkça çözünen silisyum ve alüminyum yüzdesinin arttığı gözlenmektedir.

Konsantrasyonun etkisini incelemek için diğer parametreler sabit tutularak gerçekleştirilen deneylerde, konsantrasyon artışının da çözünen silisyum ve alüminyum yüzdesini arttırdığı belirlenmiştir.

Ultrasesin etkisiyle ilgili deneylerde, ultrases gücü 20 W değerinden 40 W değerine çıkartıldığında hem silisyum hem de alüminyum için çözünme yüzdesinin arttığı, güç 60 W değerine çıkartıldığında ise çözünme yüzdesinin azaldığı ve 20 W'da elde edilen değerlerin altına düştüğü görülmektedir. Bu durumun sıvı içindeki kavitasyon olayı ile ilgili olduğu, yüksek güçlerde kavitasyon etkilerinin azaldığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuç bazı araştırmacılar tarafından ifade edilen, düşük sınırlarda etkili bir şekilde uygulanan ultrases gücünün verim üzerinde daha olumlu etkiye sahip olduğu görüşünü desteklemektedir.

Ortalama partikül boyutunun katı sıvı ekstraksiyonuna etkisi incelendiğinde; ortalama partikül boyutu arttıkça silisyum ve alüminyumun çözünme yüzdelerinin azaldığı görülmektedir.

Elde edilen model denklemlerine göre; silisyum ve alüminyumun çözünmesi üzerinde en etkili parametrenin sıcaklık olduğu, bu parametreyi silisyumda konsantrasyon ve zamanın izlediği, alüminyumda ise sırasıyla zaman ve konsantrasyonun izlediği görülmektedir. Ultrases gücünün çok fazla arttırılmasının silisyum ve alüminyumun çözünmesine olumsuz etki yaptığı model denklemlerinde de görülmektedir. Ortalama partikül boyutundaki artış da olumsuz etki yapmaktadır.

Gerçekleştirilen deneylerin büyük çoğunluğunda klinoptilolit yapılarındaki Si/Al oranının azaldığı, en düşük Si/Al oranının yüksek sıcaklık ve konsantrasyonda, düşük ultrases gücünde elde edildiği görülmüştür.

BET analizleri ile yüzey alanını en fazla arttıran parametrenin sıcaklık olduğu, ultrases gücünün arttırılmasının da yüzey alanını biraz arttırdığı, konsantrasyon artışının ise yüzey alanını azalttığı görülmektedir. Katı sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanan numunelerin ekstraksiyon uygulanmadan önceki haline göre mikro gözenek hacimlerinin azaldığı, mezo gözenek hacimlerinin arttığı belirlenmiştir.

Ultrases uygulamalı katı sıvı ekstraksiyon işlemi ile yapılarındaki Si/Al oranı azaltılan klinoptilolit TGA, DTG analizleri ile sıcaklığa karşı dayanımının azaldığı belirlenmiştir.

Deneysel şartlarda elde edilen çözünen silisyum ve alüminyum yüzdeleri ile model denklemlerinden hesaplanan çözünen silisyum ve alüminyum yüzdeleri karşılaştırıldığında her bir deney için silisyumda 0,004, alüminyumda 0,0025 oranında hata bulunmaktadır. Deneysel sonuçlar ile model denklemlerinden elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Model denklemlerinin optimizasyonu ile optimum noktalar sıcaklık için 72,9 °C, NaOH konsantrasyonu için 2,71 M, ultrases gücü için 33,8 W, ortalama partikül boyutu için 35,6 µm ve zaman için 36,7 dk bulunmuştur.

Klinoptilolit NaOH çözeltisi ile katı sıvı ekstraksiyonu 40 dk sürede 20, 40, 60 W ultrases güçleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Daha yüksek verim ve daha düşük Si/Al

oranları elde etmek için yüksek sıcaklık ve konsantrasyonda, düşük ultrases gücünde, süreyi arttırarak çalışmanın etkili olabileceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Aktel, F., (2005). Batı Anadolu Klinoptilolitinin Sodyum ve Amonyum Formlarında Kobalt ve Nikel İyonları ile İyon Değişimi ve Termodinamik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [2] NIVES Water Filtres, Zeolitin Görünümü,
http://www.nives.rs/images/en_filtre.html, 25 Kasım 2011.
- [3] Hagen, J., (2006). Industrial Catalysis, Second Edition, Wiley-VCH, Manheim.
- [4] Öter, Ö., (2002). Zeolitin Asit Baz Modifikasyonu ve Modifiye Zeolitin Çevre Koruma Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [5] Roland, E. ve Kleinschmit, P., (1996). Zeolites, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 28, VCH Verlagsgesellschaft, Germany.
- [6] İnan, Z., (2002). Klinoptilolit Bakımından Zengin Doğal Batı Anadolu Zeolitlerinin Toryum, Kadmiyum ve Krom Sorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [7] KeluargaMahasiswa Kimia FMIPA UGM, Zeolit Yapısı,
<http://kmmkimia.mipa.ugm.ac.id/zeolit>, 25 Kasım 2011.
- [8] Auerbach, S.M., Carrado, K.A. ve Dutta, P.K., (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Deccer, New York.
- [9] İzci, E., (2001). Gördes Yöresi Doğal Klinoptilolit Doğal ve İyon Değiştirmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [10] Nascimento, M.A.C., (2002). Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis, Cluwer Academic Publishers, London.
- [11] Tok, S., (2009). Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Bakır Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] Cejka, J., Bekkum, H., Corma, A. ve Schüth, F., (2007). Introduction to Zeolite Science and Practice, 3rd Revised Edition, Elsevier B.V., Oxford.
- [13] Ciullo, P.A., (1996). The Industrial Minerals, Noyes Publications, New Jersey.

- [14] DPT, (1996). Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Yayın No: 2421-ÖİK:480, Ankara.
- [15] Zeolit (hoylandit-klinoptilolit) Öykü Bilgin zeolit-Blogcu, <http://bilginoyku.blogcu.com/zeolit-hoylandit-klinoptilolit/3587152>, 26 Kasım 2011.
- [16] Narin, G., (2001). A Chromatographic Study of Carbon Monoxide Adsorption in Clinoptilolite, The Thesis of Master of Science, İzmir Institute of Technology, İzmir.
- [17] Mumpton, F.A., (1978). Natural Zeolites: A New Industrial Mineral Commodity, Pergamon Press, Oxford.
- [18] Zeolit Kullanım Alanları, <http://www.madenler.info/zeolit-kullanim-alanlari>, 5 Ocak 2012.
- [19] Demirel, D.Ş., Demirel, R. ve Doran, İ., (2010). “Doğal Zeolitlerin Hayvancılıkta Kullanım Olanakları”HR.Ü.Z.F.Dergisi, 14(2):13-20.
- [20] The Sonochemistry Centre at Coventry University, Introduction to Sonochemistry, <http://www.sonochemistry.info/introduction.htm>, 20 Kasım 2011.
- [21] Scribd Home, Ultrasound Proje, <http://www.scribd.com/doc/27401258/Ultrasound-Proje>, 20 Kasım 2011.
- [22] Mason, T.J. ve Lorimer, J.P., (2002). Applied Sonochemistry: The Uses Of Power Ultrasound In Chemistry and Processing, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [23] Povey, M.J.W. ve Mason, T.J., (1998). Ultrasound in Food Processing, Blakie Academic & Professional, London.
- [24] Öner, E., (2002). Ultrasonik Enerjinin Tekstil Endüstrisinde Kullanımı, Sonokimya Ders Notları, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul.
- [25] Demirhan, E., (2007). Peynir Altı Suyundan Elde Edilen Laktozun Enzimatik Hidrolizinin İncelenmesi ve Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Cella, R. ve Stefani, H.A., (2008). “Ultrasound in Heterocycles Chemistry”, Tetrahedron, 65:2619-2641.
- [27] Bağda, E., (2006). Sediment Örneklerinin Ultrasonik Destekli Ardışık Ekstraksiyon ve Mikrodalga Çözündürme Yöntemleri ile Kimyasal Analize Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [28] Aydın, K., (2010). Klinoptilolitin Yapısal Özelliklerinin Katı Sıvı Ekstraksiyonla Değişimlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] Capote, F.P. ve Castro, M.L., (2006). Analytical Applications of Ultrasound, Elsevier, Cordoba.,

- [30] Kang, S.J. ve Egashira, K., (1997). "Modification of Different Grades of Korean Natural Zeolites for Increasing Cation Exchange Capacity", *Applied Clay Science*, 12:131-144.
- [31] Jha, V.K. ve Hayashi, S., (2009). "Modification of Natural Clinoptilolite Zeolite for its NH_4^+ Retention Capacity", *Journal of Hazardous Materials*, 169:29-35.
- [32] Özkan, F. ve Ülkü, S., (2005). "The Effect of HCl Treatment on Water Vapor Adsorption Characteristics of Clinoptilolite Rich Natural Zeolite", *Microporous and Mesoporous Materials*, 77:47-53.
- [33] Hernandez, N.A. ve Olguin, M.T., (2007). "Elemental Composition Variability of Clinoptilolite-Rich Tuff After the Treatment with Acid Phosphate Solutions", *Hydrometallurgy*, 89:374-378.
- [34] Watanabe, Y., Yamada, H., Tanaka, J. ve Moriyoshi, Y., (2005). "Hydrothermal Modification of Natural Zeolites to Improve Uptake of Ammonium Ions", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80:376-380.
- [35] Abello, S., Bonilla, A. ve Ramirez, J.P.,(2009). "Mesoporous ZSM-5 Zeolite Catalysts Prepared by Desilication with Organic Hydroxides and Comparison with NaOH Leaching", *Applied Catalysis A:General*, 364:191-198.
- [36] Ogura, M., Shinomiya, S., Tateno, J., Nara, Y., Nomura, M., Kikuchi, E. ve Matsukata, (2001). "Alkali Treatment Technique-New Method for Modification of Structural and Acid Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolites", *Applied Catalysis*, 219:33-43.
- [37] Cabrera, I.M., Espinosa, S., Groen, J.C., Linden, B., Kapteijn, F. ve Moulijn, J.A., (2006). "Utilizing Full Exchange Capacity of Zeolites by Alkaline Leaching: Preparation of Fe-ZSM-5 and Application in N_2O Decomposition", *Journal of Catalysis*, 238:250-259.
- [38] Zhao, L., Gao, J., Xu, C. ve Shen, B., (2011). "Alkali Treatment of ZSM-5 Zeolites with Different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ratios and Light Olefin Production by Heavy Oil Cracking", *Fuel Processing Technology*, 92:414-420.
- [39] Mao, R.L.V., Le, S.T., Ohayon, D., Caillibot, F., Gelebart, L. ve Denes, G., (1997), "Modification of The Micropore Characteristics of The Desilicated ZSM-5 Zeolite by Thermal Treatment", Elsevier Science.
- [40] Bijorgen, M., Joensen, F., Holm, M.S., Olsbye, U., Lillerud, K.P. ve Svelle, S., (2008). "Methanol to Gasoline over Zeolite H-ZSM-5: Improved Catalyst Performance by Treatment with NaOH", *Applied Catalysis A: General*, 345:43-50.
- [41] Rakoczy, R.A. ve Traa, Y., (2003). "Nanocrystalline Zeolite A: Synthesis, Ion Exchange and Dealumination", *Microporous and Mesoporous Materials*, 60:69-78.
- [42] Cimek, A., Komunjer, L., Subotic, B., Siroki, M. ve Roncevic, S., (1991). "Kinetics of Zeolite Dissolution: Part 1. Dissolution of Zeolite A in Hot Sodium Hydroxide", *Microporous and Mesoporous Materials*, 11:258-264.

- [43] Şayan, E. ve Bayramoğlu, M., (2004). "Statistical Modelling and Optimization of Ultrasound Assisted Sulfuric Acid Leaching of TiO₂ from Red Mud", *Hydrometallurgy*, 71:397-401.
- [44] Öncel, M.S., İnce, M. ve Bayramoğlu, M. (2005). "Leaching of Silver from Solid Waste Using Ultrasound Assisted Thiourea Method", *Ultrasonics Sonochemistry*, 12:237-242.
- [45] Güngör, H. ve Elik, A., (2007). "Comparison of Ultrasound Assisted Leaching with Conventional and Acid Bomb Digestion for Determination of Metals in Sediment Samples", *Microchemical Journal*, 86:65-70.
- [46] Elik, A., (2007). "Ultrasonic Assisted Leaching of Trace Metals from Sediments as A Function of pH", *Talanta*, 71:790-794.
- [47] Zhang, H.F., Yang, X.H., Zhao, L.D. ve Wang, Y., (2009). "Ultrasonic Assisted Extraction of Epimedin C from Fresh Leaves of Epimedium and Extraction Mechanism", *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10:54-60.
- [48] Deng, J., Feng, X. ve Qiu, X., (2009). "Extraction of Heavy Metal from Sewage Sludge Using Ultrasound-Assisted Nitric Acid", *Chemical Engineering Journal*, 152:177-182.
- [49] Lopez, I., Cuello, S., Camara, C. ve Madrid, Y., (2010). "Approach for Rapid Extraction and Speciation of Mercury Using A Microtip Ultrasonic Probe Followed by LC-ICP-MS", *Talanta*, 82:594-599.
- [50] Jerman, T., Trebse, P. ve Vodopivec, B.M., (2010). "Ultrasound Assisted Solid Liquid Extraction (USLE) Of Olive Fruit (*Olea Europaea*) Phenolic Compounds", *Food Chemistry*, 123:175-182.
- [51] Avvaru, B., Roy, S.B., Ladola, Y., Chowdhury, S., Hareendran, K.N. ve Pandit, A.B., (2008). "Sono-Chemical Leaching of Uranium", *Chemical Engineering and Processing*, 47:2107-2113.
- [52] Du, F., Li, J., Li, X. ve Zhang, Z., (2011). "Improvement of Iron Removal from Silica Sand Using Ultrasound Assisted Oxalic Acid", *Ultrasonics Sonochemistry*, 18:389-393.
- [53] Saterlay, A.J., Hong, Q., Compton, R.G. ve Clarkson J., (2000). "Ultrasonically Enhanced Leaching: Removal and Destruction of Cyanide and Other Ions from Used Carbon Cathodes", *Ultrasonics Sonochemistry*, 7:1-6.
- [54] Bayraktar, T., (2007). *Kalite Geliştirmede Deneysel Tasarım ve Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.*
- [55] Festing, M., (1997). "Experimental Design and Husbandry", *Experimental Gerontology*, 32:39-47.
- [56] Çömlekçi, N., (2003). *Deney Tasarımı İlke ve Teknikleri, Alfa, 2003.*
- [57] Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, I., Pettersen, J. ve Bergman, R., (1998). "Experimental Design and Optimization" *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42:3-40.

- [58] Mason, R., Gunst, R.F. ve Hess, J.L., (1989). Statistical Design and Analysis of Experiments, Wiley, Newyork.
- [59] Morgan, E., (1991). Chemometrics: Experimental Design, John Wiley & Sons New York.
- [60] Box, G.E.P., Hunter, J.S. ve Hunter, W.G., (2005). Statistics for Experimenters, Second Edition, John Wiley & Sons, Canada.
- [61] NIST/SEMATECH, e-Handbook of Statistical Methods, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>, 15 Kasım 2011.
- [62] Top, S. S., (2011). MFI Tipi Zeolitlerin Yapısal Özelliklerinin Katı Sıvı Ekstraksiyonla Değişimlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [63] Box, G.E.P. ve Draper, N.R., (1987). Emprical Model Building and Response Surfaces, John Wiley & Sons, New York.

İSTATİSTİKTE F ÇİZELGESİ

Seçilen önem seviyesinde regresyona (model) ait serbestlik derecesi (v_1) ile kalana ait serbestlik derecesinin (v_2) kesişiminden, F çizelge değeri bulunur [63].

Çizelge 1 F dağılımı (%0,1)

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24
1	4053*	5000*	5404*	5625*	5764*	5859*	5929*	5981*	6023*	6056*	6107*	6158*	6209*	6235*
2	998.5	999.0	999.2	999.2	999.3	999.3	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.5
3	167.0	148.5	141.1	137.1	134.6	132.8	131.6	130.6	129.9	129.2	128.3	127.4	126.4	125.9
4	74.14	61.25	56.18	53.44	51.71	50.53	49.66	49.00	48.47	48.05	47.41	46.76	46.10	45.77
5	47.18	37.12	33.20	31.09	29.75	28.84	28.16	27.64	27.24	26.92	26.42	25.91	25.39	25.14
6	35.51	27.00	23.70	21.92	20.81	20.03	19.46	19.03	18.69	18.41	17.99	17.56	17.12	16.89
7	29.25	21.69	18.77	17.19	16.21	15.52	15.02	14.63	14.33	14.08	13.71	13.32	12.93	12.73
8	25.42	18.49	15.83	14.39	13.49	12.86	12.40	12.04	11.77	11.54	11.19	10.84	10.48	10.30
9	22.86	16.39	13.90	12.56	11.71	11.13	10.70	10.37	10.11	9.89	9.57	9.24	8.90	8.72
10	21.04	14.91	12.55	11.28	10.48	9.92	9.52	9.20	8.96	8.75	8.45	8.13	7.80	7.64
11	19.69	13.81	11.56	10.35	9.58	9.05	8.66	8.35	8.12	7.92	7.63	7.32	7.01	6.85
12	18.64	12.97	10.80	9.63	8.89	8.38	8.00	7.71	7.48	7.29	7.00	6.71	6.40	6.25
13	17.81	12.31	10.21	9.07	8.35	7.86	7.49	7.21	6.98	6.80	6.52	6.23	5.93	5.78
14	17.14	11.78	9.73	8.62	7.92	7.43	7.08	6.80	6.58	6.40	6.13	5.85	5.56	5.41
15	16.59	11.34	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.47	6.26	6.08	5.81	5.54	5.25	5.10
16	16.12	10.97	9.00	7.94	7.27	6.81	6.46	6.19	5.98	5.81	5.55	5.27	4.99	4.85
17	15.72	10.66	8.73	7.68	7.02	6.56	6.22	5.96	5.75	5.58	5.32	5.05	4.78	4.63
18	15.38	10.39	8.49	7.46	6.81	6.35	6.02	5.76	5.56	5.39	5.13	4.87	4.59	4.45
19	15.08	10.16	8.28	7.26	6.62	6.18	5.85	5.59	5.39	5.22	4.97	4.70	4.43	4.29
20	14.82	9.95	8.10	7.10	6.46	6.02	5.69	5.44	5.24	5.08	4.82	4.56	4.29	4.15
21	14.59	9.77	7.94	6.95	6.32	5.88	5.56	5.31	5.11	4.95	4.70	4.44	4.17	4.03
22	14.38	9.61	7.80	6.81	6.19	5.76	5.44	5.19	4.99	4.83	4.58	4.33	4.06	3.92
23	14.19	9.47	7.67	6.69	6.08	5.65	5.33	5.09	4.89	4.73	4.48	4.23	3.96	3.82
24	14.03	9.34	7.55	6.59	5.98	5.55	5.23	4.99	4.80	4.64	4.39	4.14	3.87	3.74
25	13.88	9.22	7.45	6.49	5.88	5.46	5.15	4.91	4.71	4.56	4.31	4.06	3.79	3.66
26	13.74	9.12	7.36	6.41	5.80	5.38	5.07	4.83	4.64	4.48	4.24	3.99	3.72	3.59
27	13.61	9.02	7.27	6.33	5.73	5.31	5.00	4.76	4.57	4.41	4.17	3.92	3.66	3.52
28	13.50	8.93	7.19	6.25	5.66	5.24	4.93	4.69	4.50	4.35	4.11	3.86	3.60	3.46
29	13.39	8.85	7.12	6.19	5.59	5.18	4.87	4.64	4.45	4.29	4.05	3.80	3.54	3.41
30	13.29	8.77	7.05	6.12	5.53	5.12	4.82	4.58	4.39	4.24	4.00	3.75	3.49	3.36
40	12.61	8.25	6.60	5.70	5.13	4.73	4.44	4.21	4.02	3.87	3.64	3.40	3.15	3.01
60	11.97	7.76	6.17	5.31	4.76	4.37	4.09	3.87	3.69	3.54	3.31	3.08	2.83	2.69
120	11.38	7.32	5.79	4.95	4.42	4.04	3.77	3.55	3.38	3.24	3.02	2.78	2.53	2.40
∞	10.83	6.91	5.42	4.62	4.10	3.74	3.47	3.27	3.10	2.96	2.74	2.51	2.27	2.13

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Nihan AYDIN
Doğum Tarihi ve Yeri	02.01.1988/İstanbul
Yabancı Dili	İngilizce
E-posta	nihanaydin88@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Rıfat Canayakın Lisesi	2005