

Makalenin Geliş Tarihi : 24.11.2006  
Makalenin Kabul Tarihi : 15.04.2007

## **GÖRDES YÖRESİ KLİNOPTİLOLİT ve İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ ISLANMA ISILARI TAYİNİ**

Meryem SAKIZCI<sup>1</sup>, Burcu ERDOĞAN<sup>2</sup>, Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI<sup>3</sup>

**ÖZET :** Bu çalışmada doğal Gördes klinoptiloliti (CL) ve iyon değiştirilmiş formlarının (CLNa1, CLNa2, CLCa1 ve CLCa2) islanma ısıları, 30 °C'de Calvet kalorimetresi ile ölçülmüştür. Doğal ve iyon değiştirilmiş formlar XRD, DTA ve TGA yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Katyonik formlar 1M NaCl (CLNa1), 1M Na(NO<sub>3</sub>) (CLNa2), 1M CaCl<sub>2</sub> (CLCa1) ve 1M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CLCa2) çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Klinoptilolit numunelerinin hem 1M Na- ve Ca- klorür çözeltileri ve hem de 1M Na- ve Ca-nitrat çözeltileri ile modifiye edilen formlarında, Ca<sup>2+</sup>-formlarının islanma ısılarının (CLCa1 (864 J/g) ve CLCa2 (431 J/g)), Na<sup>+</sup>-formlarının islanma ısılarından (CLNa1 (327 J/g) ve CLNa2 (91 J/g)) daha büyük oldukları belirlenmiştir. Böylece değiştirilen katyon türünün islanma ısı değeri üzerinde etkiye sahip olduğu ve her iki durumda da klinoptilolitin Na<sup>+</sup>-formuna göre daha büyük islanma ısısına sahip olan Ca<sup>2+</sup>-formunun, ısı değiştirici olarak kullanılmasının daha uygun olduğu bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELEKER :** Islanma Isısı, Doğal Zeolit, Modifiye Zeolit, Klinoptilolit, DTA-TGA.

## **DETERMINATION OF HEATS OF IMMERSION FROM GÖRDES REGION CLINOPTILOLITE and ITS ION- EXCHANGED FORMS**

**ABSTRACT :** In this study, immersion heats of clinoptilolite (CL) obtained from Gördes region and its cationic forms (CLNa1, CLNa2, CLCa1 ve CLCa2) were determined using Calvet calorimeter at 30 °C. Natural clinoptilolite and their modified forms were characterized by XRD, DTA and TGA methods. Cationic forms were prepared using 1M NaCl (CLNa1), 1M Na(NO<sub>3</sub>) (CLNa2), 1M CaCl<sub>2</sub> (CLCa1) ve 1M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (CLCa2) solutions. Among the immersion heats of modified clinoptilolite samples obtained by both 1M Na- ve Ca-chloride solutions and 1M Na- ve Ca-nitrate solutions, it was seen that the immersion heats of Ca<sup>2+</sup> - forms (CLCa1 (864 J/g) ve CLCa2 (431 J/g)) have higher values than those of Na<sup>+</sup> - forms (CLNa1 (327 J/g) ve CLNa2 (91 J/g)). Finally, it was found that modified cationic species influence the value of the immersion heat and for both cases; the use of Ca<sup>2+</sup> - forms with higher immersion heat values compared to Na<sup>+</sup> - forms is much more suitable as a heat changer.

**KEYWORDS :** Immersion Heat, Natural Zeolite, Modified Zeolite, Clinoptilolite, DTA- TGA.

<sup>1,2,3</sup> Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Yunusemre Kampüsü, 26420 ESKİŞEHİR.

## ***I. GİRİŞ***

Zeolitler, sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum gibi alkali ve toprak alkali elementlerin kristalize olmuş sulu aluminosilikatlarının oluşturdukları sonsuz üç boyutlu kristal yapılardır [1, 2]. Klinoptilolit yapısı höylandite çok benzemektedir ve tabakalı yapıdadır (HEU-tipi). HEU-tipi, örgü içinde birbirleriyle bağlanmış iki farklı mikro gözenek sistemini içerir. Birincisi A- ve B-tipi kanallardan, ikincisi ise C-tipi kanallardan oluşmaktadır. İskelet yapısı birbirine paralel olan on-kenarlı A- ve sekiz-kenarlı B-kanallarından ve bunlarla kesişen sekiz-kenarlı C-kanalından oluşmaktadır. A-kanalı ve B-kanalı, c-eksenine paraleldir. C kanalı ise, a-eksenine paraleldir. Kanalların serbest boyutlarının sırası ile, 4,4x7,2 Å ve 4,0x5,5 Å ve 4,1x4,0 Å olduğu belirlenmiştir [3]. Klinoptilolit doğada bol miktarda olması, yüksek katyon değişimi kapasitesine ve gaz adsorpsiyonu kapasitesine sahip olması nedeniyle ekonomik olarak en önemli doğal zeolitler arasında yer almaktadır.

Bir katı, tepkimeye girmediği bir sıvı içerisinde daldırıldığı zaman “ıslanma ısı” (heat of wetting or heat of immersion) adı verilen belirli miktarda ısı açığa çıkmaktadır. Bu ıslanma ısı, bir katı yüzeyinin ıslanması sonucunda su moleküllerinin katı yüzeyi üzerinde adsorplanmış bir tabaka oluşturmasıyla ilgilidir. Bir katının farklı sıvılar içerisindeki ıslanma ısıları genelde farklıdır. Çünkü ıslanma ısı, hem kullanılan sıvı için katının mevcut olan yüzey alanına, hem de katı yüzeyi ve daldırılan sıvı arasındaki özel etkileşmelere bağlıdır [4].

Islanma ısısının meydana gelişine ilgili çeşitli görüşler ileri sürülmüştür. Fakat bunlardan hangisinin esas olarak etkili olduğu tam olarak açıklanamamıştır. İleri sürülen görüşlere göre; a) Sıvı moleküllerinin katı yüzeylerinde adsorbe edilmesi sonucu adsorbe olan moleküllerin hareketlerinin azalması, bunun sonucu adsorbe olmayan ve çözeltide kalan moleküllerin enerjilerinin artması, b) Kılcal borularda sıvının adsorbe edilmesi sonucu meydana gelen sıkışma, c) Adsorbe eden yüzey ile adsorplanan sıvı arasında meydana gelen tepkime, d) Adsorbe edilen iyonların hidrasyona uğramaları, ıslanma ısısının meydana gelmesine sebep olan en önemli faktörlerdir [5].

Islanma (daldırma) entalpisi  $\Delta H_{imm}$ , bir katının içinde çözünmediği yada tepkimeye girmediği bir ıslanma sıvısı içine atıldığı zaman, sabit sıcaklıkta

oluşan entalpi değişimi olarak tanımlanır. Daldırma kalorimetresi, zeolit ve su arasındaki etkileşme derecesini ölçmektedir. Belirli bir sıvı-katı sisteminin daldırma entalpisi ile katının yüzeyi arasındaki ilişkiyi bulmaya dayalı yapılan ilk çalışmalarda, Harkins ve arkadaşları [6] başarılı olmuştur. Buna göre, daldırma entalpisinin sıvının içindeki elverişli yüzey alanı ile doğrudan orantılı olduğu belirtilmiştir [4]. Yüzey alanı, yüzey kimyası ve gözeneklerde meydana gelen herhangi bir değişim, ıslanma ısısının değişimi ile sonuçlanmaktadır [1]. Islanma ısısı ölçümleri, katıların çalışılmasında ilk defa Mitscherlich [7] tarafından 1899 yılında uygulanmıştır. Daha sonra 1934 yılında Janert [8] yeni bir teknik ve aletler önermiş ve bir dizi ölçümler yapmıştır. Mitscherlich ve çalışma arkadaşları, 1956 yılında topraktaki nem miktarı ile ıslanma ısısı arasındaki ilişkileri incelemek için yaptıkları çalışmalarda, topraktaki su miktarı arttıkça ıslanma ısısının arttığını bulmuşlardır. Yine aynı araştırmacılar yüzey alanı ile ıslanma ısısı arasında çok yakın bir ilişki olduğunu belirtmişlerdir [5].

Zeolitlerin hidrasyon işleminin termodinamik bilgileri, zeolitlerin ısı değiştirici olarak kullanılabilmesi için gereklidir. Zeolitlerin ıslanma ısısı özellikleri, güneş enerjisi depolama ve tarım gibi alanlarda uygulama bulmaktadır. Zeolitlerdeki hidrasyonun termodinamik özellikleri çeşitli yöntemler ile elde edilmiştir. Bu yöntemler; susuzlaştırılmış zeolitlerin su içine daldırılmaları (Daldırma Kalorimetresi), zeolitlerin hidrofilik asit içinde çözünmesi (HF çözeltisi kalorimetresi), ani sıcaklık düşürme kalorimetresi ve faz dengesi deneyleridir. Barrer ve Cram [9] ve Coughlan ve Carroll [10], değişen katyon tipi, yapı tipi, Si/Al oranı gibi hidrasyon enerjisini etkileyen faktörlerin daldırma kalorimetresi çalışmalarını geniş çaplı yürütmüşlerdir. Barrer ve Cram, katyon yarıçapının artması ile zeolit birim gramı başına düşen hidrasyon entalpisinin daha az ekzotermik olduğunu göstermişlerdir. Katyon cinsine göre sonuçlar  $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$  ve  $Mg^{+2} > Ca^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2}$  şeklinde sıralanmıştır. İki değerlikli sıra, tek değerlikli sıraya göre daha yüksek ekzotermik daldırma entalpisi sonuçları verir [9]. Coughlan ve Carroll, verilen bir yapı için katyon başına düşen hidrasyon enerjisi ile katyon yarı çapının tersi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermişlerdir. Kawai ve çalışma arkadaşları, zeolitlerin hidrofilik-hidrofobik karakterlerini temas açısını da göz önünde bulundurarak daldırma ısısıyla incelemişlerdir. Sudaki daldırma ısısının, zeolitlerin Si/Al oranı

ile yakın ilişkili olduğunu bulmuşlardır [11]. Carey ve Bish,  $Ca^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  ile değiştirilmiş doğal klinoptilolitlerin ıslanma ısılarını %2'den %85'e kadar değişen aralıkta su içeren numuneler üzerinde izotermal daldırma kalorimetresi kullanarak ölçmüşlerdir. Islanma ısıları değerleri Ca-klinoptilolit > Na-klinoptilolit > K-klinoptilolit şeklindedir [12]. Carey ve Bish'in aynı numunelerle termogravimetrik çalışmaları ile, belirledikleri hidrasyon entalpisi sonuçları karşılaştırılmıştır. Islanma ısıları verileri, hidrasyon entalpisi değerlerine benzerdir. Fakat daha küçük genliktedir ve termodinamik özelliğin doğrudan ölçümünü ifade ettiğinden dolayı daha doğru ve kesin sonuç verdiği düşünülmektedir [12-13]. Petrova ve arkadaşları [14], Bulgaristan'ın Beli Plast bölgesinden aldıkları saflaştırılmış klinoptilolitleri ısı değiştirici olarak kullanmak için  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  iyon değiştirilmiş klinoptilolitlerin adyabatik su-buhar absorpsiyon kalorimetresi ile hidrasyon entalpilerini ölçmüşlerdir. Değişen katyonların  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  sırasına göre hidrasyon entalpilerinin daha egzotermik olduğunu bulmuşlardır [14].

Bu çalışmanın amacı, klinoptilolitin doğal ve iyon değiştirilmiş çeşitli formlarının ıslanma ısılarının Calvet tipi daldırma kalorimetresi ile tayin edilmesi ve elde edilen bu verilerden hangi formun ısı değiştirici olarak uygun olduğunun belirlenmesidir.

## **II. MATERYAL ve METOD**

### **II.1. Materyal**

Bu çalışmada, Gördes (Manisa) yöresindeki Dedeçam tepeden alınan numune kullanılmıştır. Numunenin kimyasal bileşimi (ağırlıkça %): 70.9  $SiO_2$ , 12.4  $Al_2O_3$ , 1.21  $Fe_2O_3$ , 2.54  $CaO$ , 0.83  $MgO$ , 0.28  $Na_2O$ , 4.46  $K_2O$ , 0.089  $TiO_2$ , <0.01  $MnO$  ve 0.02  $P_2O_5$  olarak belirlenmiştir. Bu analiz, MTA-MAT tarafından yapılmıştır. Doğal zeolit örneğinin, % 80-85 oranında klinoptilolit ve az miktarda kuvars, opal ve illit içerdiği belirlenmiştir.

### **II.2. Metod**

Klinoptilolit numuneleri 1M Na- ve Ca-klorür çözeltileri ve 1M Na- ve Ca-nitrat çözeltileri ile hazırlanmıştır. <125 $\mu$ m parçacıkları içeren klinoptilolit tozları, 1M NaCl,  $CaCl_2$ ,  $Na(NO_3)$ ,  $Ca(NO_3)_2$  çözeltileri içerisinde 100°C'de 24 saat

değiştirilmiştir. İyon değişimi işleminden sonra elde edilen Na- ve Ca-klinoptilolitleri, kaynamış deiyonize su ile tekrar tekrar yıkanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Doğal klinoptilolit ve iyonik formları, X-ışını kırınımı cihazında (Rigaku RINT2200 Difraktometre)  $\text{CuK}\alpha$  ışınımı (1,5418 Å) kullanılarak 40 kV ve çalışma akımı 30 mA'de  $5^\circ$  ile  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) aralığında çalışılarak karakterize edilmiştir. XRD ölçümleri Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi'nde yapılmıştır.

DTA-TGA deneyleri, Setsys Evaluation Seteram termal analiz cihazında yapılmıştır. Yaklaşık olarak 40mg zeolit ve aynı miktarda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  referans maddesi kullanılmıştır. Sıcaklık  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ . ısıtma hızında,  $30^\circ\text{C}$ 'den  $1000^\circ\text{C}$ 'ye kadar artırılmıştır. DTA-TGA deneyleri Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi'nde yapılmıştır.

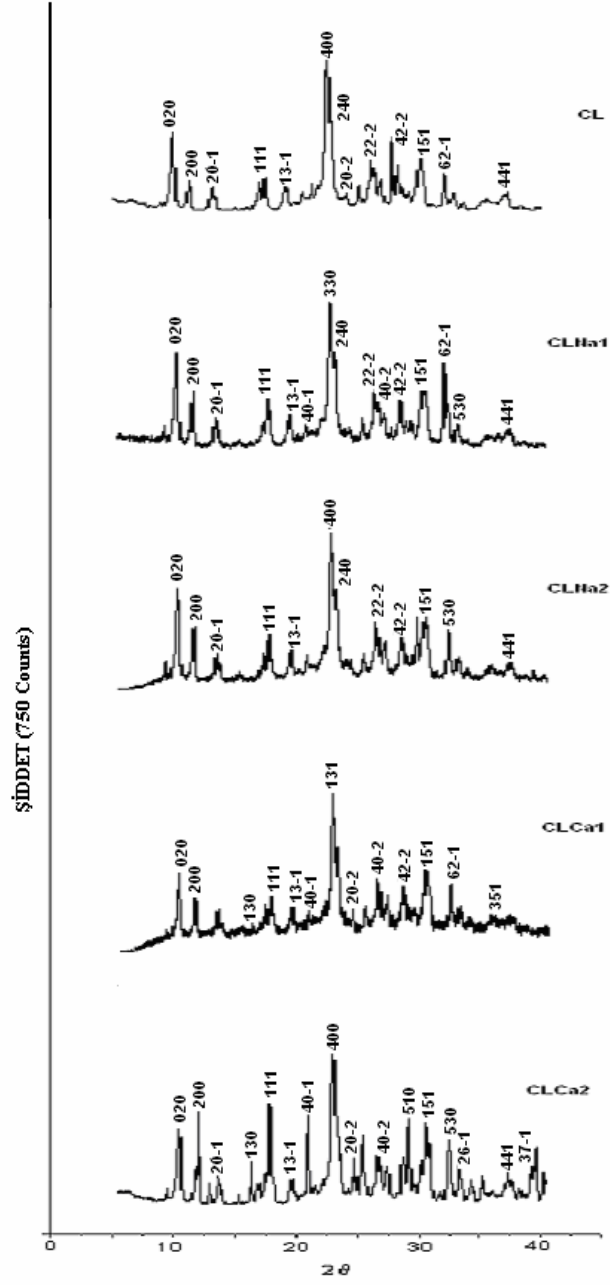
Islanma ısıları,  $30^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık olarak 40 mg numune kullanılarak SETERAM Calvet-tipi C 80 daldırma kalorimetresi ile ölçülmüştür. Islanma ısıları ölçümleri Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi'nde yapılmıştır.

### ***III. BULGULAR ve TARTIŞMA***

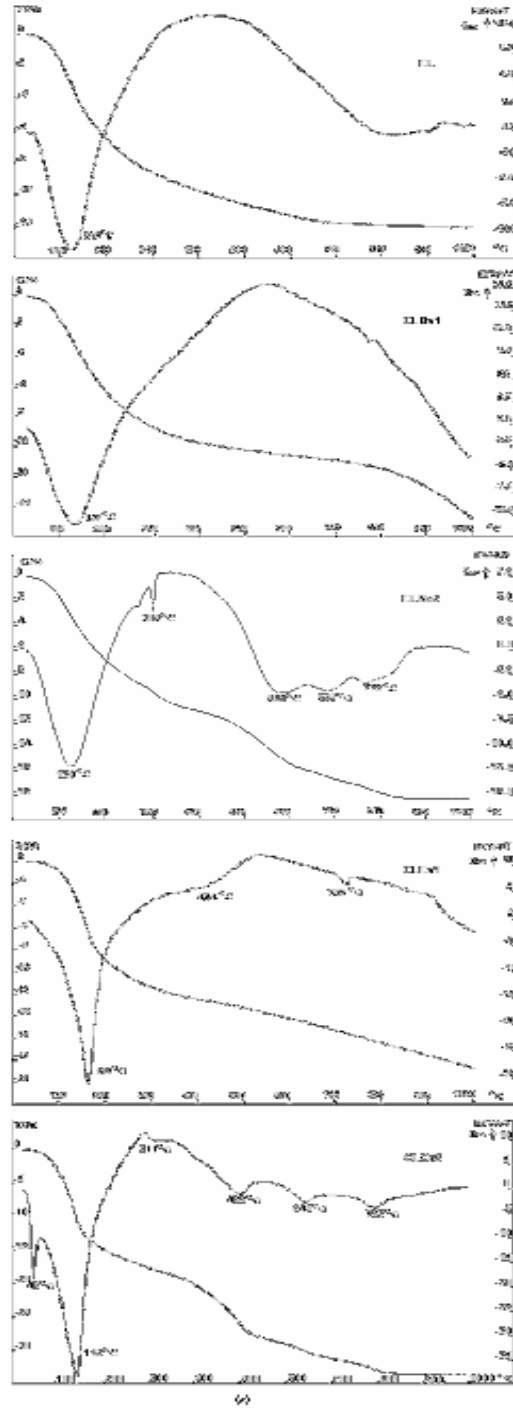
Klinoptilolit numunelerinin X-ışını kırınımı diyagramları Şekil 3.1'de verilmiştir. X-ışını kırınımı diyagramlarında, sırasıyla  $2\theta=9.87^\circ$ ,  $22.4^\circ$  ve  $30^\circ$ 'de klinoptilolite ait olan karakteristik pikler görülmüştür [15].

Doğal klinoptilolit ve katyonik formlarının DTA-TGA eğrileri Şekil 3.2'da verilmiştir. Numunelerin DTA eğrilerinde, CL ( $125^\circ\text{C}$ ) ve CLNa1 ( $135^\circ\text{C}$ ) numunelerinde tek bir endotermik pik gözlenmiştir.

CLCa1 ve CLCa2 numunelerinin yapılarındaki suyu diğerlerine kıyasla daha yüksek sıcaklıkta attıkları belirlenmiştir. CLCa1 numunesi, üç aşamalı bir dehidrasyon işlemine uğramıştır ve  $162^\circ\text{C}$ ,  $424^\circ\text{C}$  ve  $725^\circ\text{C}$ 'de olmak üzere üç tane endotermik pik gözlenmiştir. Numunelerin DTA eğrilerinden de görüldüğü gibi, CLNa2 numunesinde beş ve CLCa2 numunesinde ise altı tane endotermik pik gözlenmiştir.



Şekil 3.1. Doğal ve modifiye klinoptilolitin X-Işını kırınımı diyagramı.



Şekil 3.2. Klinoptilolit numunelerinin DTA-TGA eğrileri.

Klinoptilolit numunelerinin DTA eğrilerinde 200°C'ye kadar görülen büyük pikler, numunelerin yapılarındaki adsorplanmış suyun kaybıyla ilgilidir.

Klinoptilolit numunelerinin TG analizi sonucunda elde edilen kütle kayıpları, Çizelge 3.1'de verilmiştir. TG eğrilerinde 30°C-1000°C aralığında, % 11-33 arasında değişen bir kütle kaybı görülmektedir. Numuneler arasında Ca<sup>2+</sup>-formlarının (CLCa1 ve CLCa2) kütle kaybının, Na<sup>+</sup>-formlarına oranla (CLNa1 ve CLNa2) daha büyük olduğu belirlenmiştir. Genellikle en çok su kaybı, 30°C-500°C arasındadır.

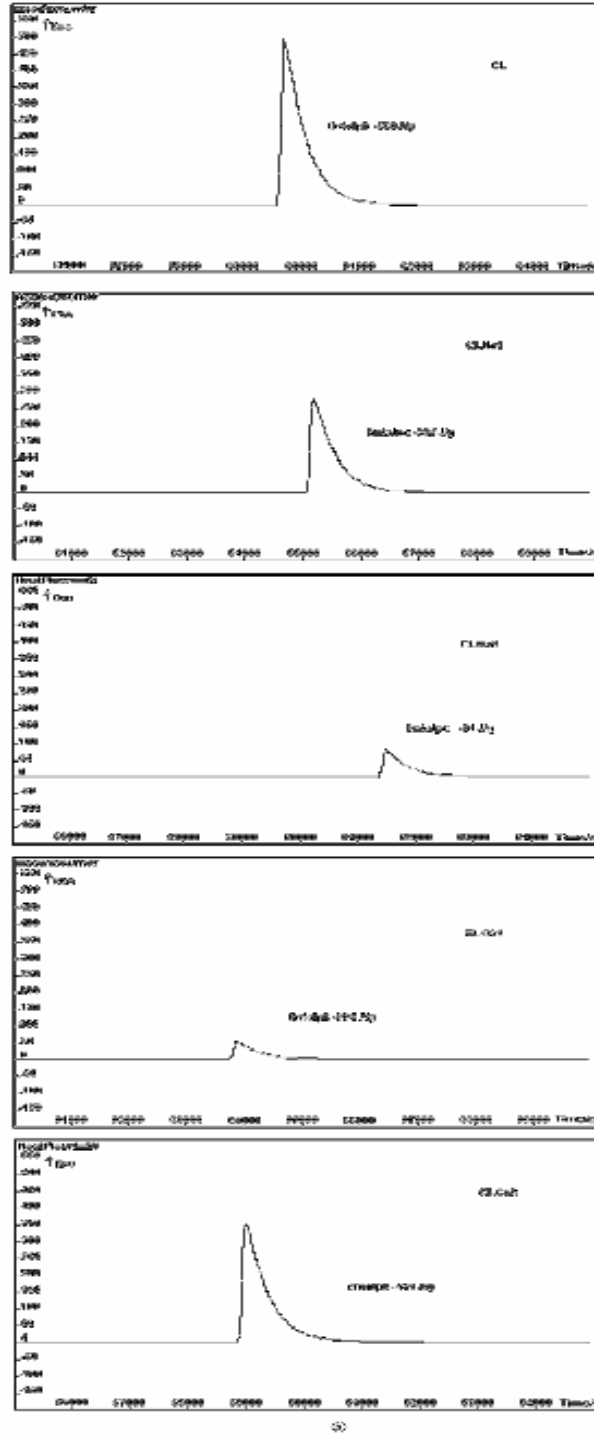
Doğal klinoptilolit ve modifiye formlarının ıslanma ısılarının belirlenmesi amacıyla kullanılan daldırma kalorimetresi yönteminde; hidrasyon derecesinin bir fonksiyonu olarak hidrasyon integral entalpilerinin ölçümleri yapılır. Bir numune susuzlaştırılarak önce cam bir tüp içerisine kapatılır ve daha sonra tüp kırılarak numunenin kalorimetre içerisindeki suyla teması sağlanır. Bu yöntemi kontrol etmede karşılaşılan bir takım güçlükler vardır. Suyu daldırılan numune içerisindeki su miktarının bilinmesi, numune tarafından adsorplanan su miktarının tam olarak belirlenebilmesi için gereklidir. Ayrıca numune susuzlaştırılırken yapısında oluşabilecek bazı değişiklikler nedeniyle, numune daldırıldığında tam kapasitesinde suyu adsorplayamayabilir. Bu yöntemin avantajlarından birisi ise hidrasyon entalpisinin doğrudan ölçülebilmesidir [15]. Calvet tipi kalorimetre, numunelerin ıslanma ısılarının belirlenmesi için oldukça kolay ve uygun bir yöntemdir.

Çalışmada kullanılan numunelerin ıslanma ısıları, 180°C'de 1 saat etüvde tutulduktan sonra ölçülmüştür. C-80 model Calvet kalorimetresi ile yapılan deney sonuçları Şekil 3.3' te verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Doğal klinoptilolit ve modifiye formlarının TG analizi verileri.

<b>Numune Adı</b>	<b>Kütle Kaybı (%)</b>
CL	11.98
CLNa1	14.76
CLNa2	18.21
CLCa1	18.68
CLCa2	33.40





Şekil 3.3. Klinoptilolit numunelerinin ıslanma ısı eğrileri.

**Çizelge 3.2.** Doğal klinoptilolit ve modifiye formlarının ıslanma ısıları.

Numune	Islanma Isısı (J/g)
CL	-560
CLNa1	-327
CLNa2	-91
CLCa1	-864
CLCa2	-431

Doğal klinoptilolit ve modifiye formlarının ıslanma ısılarının CLNa2 (-91 J/g), CLNa1 (-327 J/g), CLCa2 (-431 J/g), CL (-560 J/g), CLCa1 (-864 J/g) sırasına göre daha çok ekzotermik olduğu görülmektedir. Klinoptilolit numuneleri arasında en büyük ıslanma ısı değeri CLCa1 (-864 J/g) numunesi sahipken, en küçük değere ise CLNa2 (-91 J/g) numunesinin sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 3.2).

#### **IV. SONUÇLAR**

Doğal klinoptilolit ve iyon değiştirilmiş formlarının, farklı ısıl davranışlar gösterdikleri ve su ile temas etmeleri sonucunda ıslandıkları zaman ısı veren (ekzotermik) bir reaksiyon oluşturdukları belirlenmiştir. Klinoptilolit numunelerinin ıslanma ısılarının formlara göre dizilişinin

$$\text{CLCa1} > \text{CLCa2} > \text{CLNa1} > \text{CLNa2}$$

şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır. 1M Na- ve Ca-klorür çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin ıslanma ısılarının, 1M Na- ve Ca-nitrat çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numunelerine kıyasla daha büyük oldukları görülmüştür. Hem 1M Na- ve Ca-klorür çözeltileri ile hem de 1M Na- ve Ca-nitrat çözeltileri ile modifiye edilen formlarda  $\text{Ca}^{+2}$ -formlarının ıslanma ısılarının,  $\text{Na}^{+}$ -formlarının ıslanma ısılarından daha büyük oldukları görülmüştür:

$$\text{CLCa1} (-864 \text{ J/g}) > \text{CLNa1} (-327 \text{ J/g}) ; \text{CLCa2} (-431 \text{ J/g}) > \text{CLNa2} (-91 \text{ J/g})$$

Ayrıca klorür çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin ıslanma ısılarının, nitrat çözeltileri ile modifiye edilen klinoptilolit numunelerinin ıslanma ısılarından daha yüksek çıkması, klorür çözeltileriyle modifiye edilen klinoptilolit numunelerindeki  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  oranının, nitrat çözeltileriyle modifiye edilenlere kıyasla daha fazla olmasına yorumlanabilir.

**Çizelge 4.1.** Na- ve Ca-klinoptilolit numunelerinin hidrasyon entalpileri [13].

<b>Numune</b>	<b>Hidrasyon Entalpisi (kJ/mol H<sub>2</sub>O)</b>
Na-Klinoptilolit	-74.19± 3.46
Ca-Klinoptilolit	-76.92± 2.88

$\text{Ca}^{+2}$ - formlarının ıslanma ısılarının,  $\text{Na}^+$ -formlarına oranla daha yüksek çıkması, bu numunelerin DTA-TGA analizleri ile de doğrulanmaktadır. Numunelerin TG eğrilerinde CLCa1 numunesi % 18.68 oranında su kaybı gösterirken, CLNa1 numunesi % 14.76 su kaybına sahiptir. Aynı şekilde CLCa2 numunesindeki su kaybı % 33.40 oranında iken CLNa2 numunesinde % 18.21'dir. Bir numunenin su kaybı değerinin daha az olması, bu numunenin su içerisine daldırıldığı zaman daha az su ile reaksiyona girdiğini ve ıslanma ısısının bu nedenle daha az olduğunu göstermektedir. DTA eğrileri de  $\text{Ca}^{+2}$ -formlarının ıslanma ısılarının,  $\text{Na}^+$ -formlarına oranla daha yüksek çıkmasını açıklamaktadır.  $\text{Ca}^{+2}$ -formları yapılarındaki suyu daha yüksek sıcaklıklarda verirken,  $\text{Na}^+$ -formları daha düşük pik sıcaklıklarında vermektedir.

Birçok çalışma zeolitlerdeki dehidrasyon/hidrasyon olayının, ekstra-çatı katyonlarının hidrasyon enerjileri ve dehidrasyon sırasında yapılarında meydana gelen değişimler tarafından kontrol edildiğini göstermiştir [17]. Değiştirilen katyonların hidrasyon karakterlerine göre farklı formlar için hidrasyon entalpilerinin  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  sırasına göre daha az ekzotermik olduğu belirtilmiştir [14]. Carey ve Bish [13],  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Na}^+$  ile modifiye edilmiş klinoptilolit formlarının hidrasyon entalpilerini elde etmişlerdir (Çizelge 4.1).  $\text{Mg}^{+2}$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  gibi yüksek hidrasyon enerjisine sahip katyonları içeren zeolit formları,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  gibi düşük hidrasyon enerjisine sahip katyon içeren formlara

göre önemli oranda daha fazla su içerirler ve sularını Bish tarafından da belirtildiği gibi daha yüksek sıcaklıklara kadar tutarlar [18].

Klinoptilolit numunelerin ıslanma ısılarını elde etmek amacıyla elde ettiğimiz sonuçlar da, literatürdeki sonuçlara uyum sağlamaktadır. Elde edilen deney sonuçlarından, değiştirilen katyon türünün ıslanma ısısı değerleri üzerinde etkiye sahip olduğu ve ısı değiştirici olarak her iki durumda da  $\text{Na}^+$ -formuna göre daha büyük ıslanma ısısına sahip olan  $\text{Ca}^{+2}$ -formunun daha uygun olduğu bulunmuştur.

## **KAYNAKLAR**

- [1] F. Rouquerol, J. Rouquerol ve K. Sing, “*Adsorption by Powders and Porous Solids*”, Academic Pres, London, UK, 1999.
- [2] H. Bekkum, E. Flanigen ve J. Jansen, “*Studies in Surface Science and Catalysis*”, 58, Oxford, 1991.
- [3] M.W. Ackley, R.F. Giese ve R.T. Yang, “Clinoptilolite: Untapped potential for kinetic gas separations”, *Zeolites*, Vol.12, pp.780-788, 1992.
- [4] J. Silvestre-Albero, C. Gomez de Salazar, A. Sepulveda-Escribano ve F. Rodriguez-Reinoso, “Characterization of microporous solids by immersion calorimetry”, *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects.*, pp. 151-165, 2001.
- [5] N. Munsuz, “*Toprakların ıslanma ısıları üzerinde bir araştırma*”, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, Türkiye, 1970.
- [6] W.D. Harkins ve G. Jura, “Surfaces of Solids. XII. An Absolute Method for the Determination of the Area of a Finely Divided Crystalline Solid”, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol.66, No.919, pp.1362-1366,1944.
- [7] E. A. Mitscherlich, H. Kiel ve H. Janert, “Dissertation”, *J. Agric. Sci.*, Vol.24, pp.136, 1899.
- [8] H. Janert, “The application of wetting measurements to soil research problems”, *J. Agric. Sci.*, Vol.24, pp.136-150, 1934.

- [9] R. M. Barrer ve P. J. Cram, "Heats of immersion of outgassed and ion exchanged zeolites", *Molecular sieve zeolites-II (Ed: E.M. Flanigen, ve B. Sand.)*, American Chemical Society, Washington, pp.105-131, 1971.
- [10] B. Coughan ve L. Carroll, "Water in ion-exchanged L, A, X and Y zeolite; A heat of immersion and thermogravimetric study", Vol.72, pp.2016-2030, 1976.
- [11] T. Kawai ve K. Tsutsumi, "Evaluation of hydrophilic-hydrophobic character of zeolites by measurement of their immersional heats in water", *Colloid and Polymer Science*, Vol.270, No.7, pp. 711-715, 1992.
- [12] J.W. Carey ve D.L. Bish, "Calorimetric measurement of the enthalpy of hydration of clinoptilolite", *Clays and Clay Minerals*, Vol.45, No.6, pp. 826-833, 1997.
- [13] J.W. Carey ve D.L. Bish, "Equilibrium in the clinoptilolite-H<sub>2</sub>O system", *American Mineralogist*, Vol.81, pp. 952-962, 1996.
- [14] N. Petrova, T. Mizota ve K. Fujiwara, "Hydration heats of zeolites for evaluation of heat exchangers", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.64, pp. 157-166, 2001.
- [15] G.Gottardi ve E.Galli, "*Natural Zeolites*", Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [16] D.L. Bish, "Thermal behavior of natural zeolites", *Natural Zeolites'93 (Ed: D.W. Ming, and F.A. Mumpton.)*, Brockport, New York, pp.259-270, 1995.
- [17] T. Armbruster, "Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of sodium-poor, calcium-, potassium-, magnesium-rich clinoptilolite at 100 K", *Amer. Mineral.*, Vol.78, pp.260, 1993.
- [18] D.L. Bish, "*Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*", Academia Kiado, Budapest, pp.565, 1988.

