

ZEOLİTLERDE ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON

Ülkü YÜCEL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

1992

**ZEOLİTLERDE ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON**

**Ülkü YÜCEL**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**1992**

# **ZEOLİTDE ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON**

**ÜLKÜ YÜCEL**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.**

**Danışman: Doç.Dr. Oğuz İNEL**

**Şubat - 1992**

Ülkü YÜCEL'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı ZEOLİTTE ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON başlıklı bu çalışma, jürimizce lisanüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Doç.Dr. Oğuz İNEL

Üye : Doç.Dr. Tefvik GEDİKBEY

Üye : Doç.Dr. Halil ÇETİŞLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....  
gün ve ..313-2..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr. Rüstem KAYA  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada iki zeolit örneğinin (doğal zeolit ve 10A moleküler elek) metilen mavisi (MM) ve orto fenantrolin (OF) adsorpsiyon verilerinden özgül yüzey alanı (ÖYA) belirlenmiş ve doğal zeolit üzerinde  $\text{NH}_4^+$  adsorpsiyon izotermini incelenmiştir.

MM, OF ve  $\text{NH}_4^+$  adsorpsiyonu kesikli (batch) ve adsorplanan derişiminin bir fonksiyonu olarak çalışılmış, çalışılan tüm derişim aralığında adsorpsiyon verilerinin Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, doğal zeolitin yüzey asit-baz özellikleri incelenmiştir. Zeolit yüzey asitliğinin ısı aktivasyon sıcaklığı ile değıştiği, ısı aktivasyon sıcaklığı  $200^\circ\text{C}$  olduğuunda maksimum yüzey asitliğine ulaştığı bulunmuştur.

## ANAHTAR KELİMELELER

Doğal zeolit	Fenantrolin
Sentetik zeolit	İyon değışimi
Adsorpsiyon	Kasyon değışim kapasitesi (KDK)
Langmuir adsorpsiyon izotermini	Yüzey asit gücü
Özgül yüzey alanı	Yüzey asit miktarı
Metilen mavisi	

## SUMMARY

In this work, specific surface areas of two zeolite samples (natural zeolite and 10A molecular sieve) were found from adsorption data of methylene blue (MB) and ortho-phenanthroline (OP) and the adsorption isotherm of  $\text{NH}_4^+$  was investigated on natural zeolite.

The adsorptions of MB, OF and  $\text{NH}_4^+$  were studied by the batch equilibration technique as a function of adsorbate concentration. The adsorption data over the whole range of concentrations used, follows Langmuir adsorption isotherm.

Also, surface acid-base properties of natural zeolite were investigated. It was found that surface acidity of zeolite are varying with its prior heating temperature. Surface acidity of zeolite reached at a maximum value when it is prepared at  $200^\circ\text{C}$ .

## KEY WORDS

Natural zeolite	Phenanthroline
Synthetic zeolite	Ion exchange
Adsorption	Cation exchange capacity (CEC)
Langmuir adsorption isotherm	Surface acid strength
Specific surface area (SSA)	Surface acid quantity
Methylene blue	

## TEŞEKKÜR

Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Tezi olarak yapılan bu çalışmada beni yönlendiren, her aşamada yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Oğuz İNEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında her türlü desteği veren ve deneysel çalışmamda yardımcı olan Doç.Dr. Ercengiz YILDIRIM, Doç.Dr. Halil ÇETİŞLİ, Öğr.Gör. Selaadin ÖNÇEK'e ve laboratuvarlarında çalışma olanağı veren Kimya ve Maden Mühendislikleri Bölüm Başkanlarına teşekkür ederim.

Bu seviyeye gelmemi sağlayan değerli hocalarıma, sevgili yüksek lisans arkadaşlarıma da sonsuz teşekkürler.

Hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ömrümce minnettarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖZET .....	iii
SUMMARY .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
2. ADSORPSİYON KAVRAMI .....	3
2.1. Temel Kavramlar .....	3
2.2. Adsorpsiyon İzotermi .....	7
2.2.1. Freundlich İzotermi .....	9
2.2.2. Langmuir İzotermi .....	9
2.2.3. Brauner-Emmett-Teller (BET) İzotermi .....	13
2.3. Çözüldüden Adsorpsiyon .....	15
2.4. Çözüldüden Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler .....	18
2.5. Adsorban Türleri ve Genel Özellikleri .....	19
2.6. Adsorpsiyon Uygulamaları .....	20
3. ZEOLİTLER VE ÖZELLİKLERİ .....	23
3.1. Zeolitlerin Kimyasal Bileşimleri ve Kristal Yapıları .....	26
3.2. Önemli Zeolit Mineralleri .....	35
3.2.1. Anaisim .....	35
3.2.2. Natrolit .....	36
3.2.3. Şabazit .....	36
3.2.4. Heulandit .....	37
3.2.5. Stilbit .....	38



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>SAYFA</u>
3.3. Klinoptilolit Zeolitinin Özellikleri .....	39
3.4. Yapay Zeolitlerin Üretimi .....	40
3.5. Zeolit Yapısında Bulunan Katyonların Önemi .....	44
3.6. Zeolitlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oranının Önemi ve Değiştirilme Olanakları .....	45
3.7. Zeolitlerin Adsorplama Özellikleri .....	46
3.8. Zeolitlerin Katalizör Olarak Özellikleri .....	49
3.9. Zeolitlerin İyon Değiştirici Olarak Özellikleri .....	49
3.10. Zeolitlerin Kullanım Alanları .....	50
3.10.1. Zeolitlerin Adsorbent Olarak Kullanımları .....	52
3.10.2. Zeolitlerin Katalizör Olarak Kullanımları .....	55
3.10.3. Zeolitlerin İyon Değiştirici Olarak Kullanımları .....	56
3.10.4. Zeolitlerin Geri Kazanma ve Depolama İşlemlerinde Kullanılması .....	59
3.10.5. Zeolitlerin Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılması .....	60
3.11. Zeolit Petrografisi .....	61
3.12. Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları .....	62
3.13. Doğal Zeolit ve Zeolit Uygulamalarındaki Gelişmeler ....	64
3.14. Türkiye'deki Doğal Zeolit Yatakları .....	66
4. KATILARDA ÖZGÜL YÜZEY ALANI .....	68
4.1. Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi .....	68
4.2. Boyar Madde Adsorpsiyonu .....	70
4.3. Metilen Mavisi (MM) Adsorpsiyonu .....	72
4.4. Orto-fenantrolin (OF) Adsorpsiyonu .....	73
5. KATYON DEĞİŞİMİ .....	75
5.1. Zeolitlerde İyon Değişimi .....	75
5.2. Zeolitte Katyon Değişimi .....	77
5.3. Zeolitte Katyon Değişim Kapasitesi .....	81

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>SAYFA</u></b>
5.4. Zeolitin Etkin Katyon Değişim Kapasitesi .....	82
5.5. Zeolitin Katyon Seçiciliği .....	83
5.6. Doğal Zeolitlerde İyon Değişiminin Kullanım Alanları ..	85
6. KATI YÜZEY ASİT-BAZ'LIĞI .....	87
6.1. Katı Asit ve Bazlar .....	87
6.2. Yüzey Asit Tayin Yöntemleri .....	90
6.2.1. Sulu Ortamda Katı Yüzey Asitliğinin Tayini .....	90
6.2.2. Susuz Ortamda Asitlik Tayini .....	91
6.2.3. Görünen Renk İndikatörü Yöntemi .....	92
6.2.3.a Katı Yüzey Asit Gücünün Tayini .....	92
6.2.3.b Katı Yüzey Asitliğinin Tayini .....	95
6.2.4. Kalorimetrik Yöntem ile Yüzey Asitliğinin Tayini .....	95
6.2.5. Spektroskopik Yöntem .....	96
6.2.6. Baz Buharı Adsorpsiyonu .....	98
6.2.7. DTA ve TGA ile Yüzey Asitlik Tayini .....	99
6.3. Yüzey Asitlik Tayin Yöntemlerinin Karşılaştırılması ....	101
7. DENEYSEL KISIM .....	102
7.1. Zeolit Örneklerinin Hazırlanması .....	102
7.1.1. DTA ve TGA Verileri .....	102
7.2. MM Adsorpsiyonu .....	105
7.2.1. Doğal Zeolitte MM Adsorpsiyonu I .....	105
7.2.2. Doğal Zeolitte MM Adsorpsiyonu II .....	108
7.2.3. Sentetik Zeolitte MM Adsorpsiyonu .....	111
7.3. OF Adsorpsiyonu .....	113
7.3.1. Doğal Zeolitte OF Adsorpsiyonu .....	113
7.3.2. Sentetik Zeolitte OF Adsorpsiyonu .....	116
7.4. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Adsorpsiyonu.....	119
7.5. Yüzey Asit-Baz Gücü .....	124

**İÇİNDEKİLER (devam)****SAYFA**

7.5.1. Yüzey Asit Miktarı .....	125
8. SONUÇ VE TARTIŞMA .....	128
<b>EKLER</b>	
<b>EK - A</b>	
<b>ÇALIŞMA DOĞRULARI</b>	
Şekil A.1. MM için Çalışma Doğrusu .....	132
Şekil A.2. OF için Çalışma Doğrusu .....	132
<b>EK - B</b>	
<b>SPEKTRUMLAR</b>	
Şekil B.1. MM Spektrumu .....	133
Şekil B.2. OF Spektrumu .....	134
<b>KAYNAKLAR</b> .....	135

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>SEKİL</u>	<u>SAYFA</u>
2.1. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri .....	8
2.2. Çözeltilerden Adsorpsiyon için Tipik Bir İzoterm .....	15
2.3. a. Asetik Asit'in Sulu Çözeltisinden Odun Kömürü Üzerine Adsorpsiyon İzotermi .....	16
b. Benzenin Etanoldeki Çözeltisinden Odun Kömürü Üzerine Adsorpsiyon İzotermi .....	16
2.4. İzotermelerin Sınıflandırılması .....	17
2.5. Stearik Asit'in Benzendeki Çözeltisinden Ni tozu Üzerine Adsorpsiyon Sıcaklığın Etkisi .....	19
3.1. Zeolit Kristal Yapısını Oluşturan Dört yüzeylilerin Zincir Bağlanmaları .....	27
3.2. Zeolit A ve Zeolit X'in Kristal Yapıları .....	30
3.3. Bazı Zeolitlerdeki Kanal Sistemleri .....	31
3.4. Analsim Kristalleri .....	35
3.5. Natrolik Kristalleri .....	36
3.6. Şabazit Kristalleri .....	37
3.7. Heulandit Kristalleri .....	38
3.8. Stilbit .....	38
3.9. Yapay Zeolit Üretimi .....	43
3.10. Bazı Adsorbentlerin Gözenek Boyut Dağılımı .....	48
3.11. Su Buharının Bazı Adsorbentlerde 25°C'da Adsorplama İzotermi .....	48
3.12. Endüstriyel bir Adsorplama Kurutma Biriminin Akım Şeması .....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>SEKİL</u>	<u>SAYFA</u>
3.13.Klinoptilolit'in İyon Değişirme Yöntemiyle Atıksu Değişirme Sistemi .....	58
4.1. Metilen Mavisi Katyonunun Yapısı .....	72
5.1. Bir Değişim İzoterminden Yararlanarak Değişim Reaksiyonuna ait $\alpha_B^A$ Seçicilik Katsayısının Bulunması .....	79
5.2. $A_s + B_z \rightleftharpoons A_z + B_s$ Reaksiyonuna Ait İyon Değişim İzotermi .....	80
5.3. İyon Değişiminden Önce ve Sonra Zeolit ve Çözeltideki Katyon Dağılımları .....	84
6.1. Şematik DTA ve TGA Eğrileri .....	100
7.1. Doğal Zeolit için DTA ve TGA Eğrileri (1)Natrolite (2)Mesolite (3)Scolecite (4)Thomsonite(5)Sonnardite (6)Edigtonite .....	103
7.2. Klinoptilolit için DTA ve TGA Eğrileri .....	104
7.3. (Doğal Zeolit-MM) Sistemi İçin Adsorpsiyon İzotermi .....	107
7.4. (Doğal Zeolit-MM) Sistemi İçin Langmuir İzotermi .....	108
7.5. (Doğal Zeolit-MM) Sistemi İçin Adsorpsiyon İzotermi .....	110
7.6. (Doğal Zeolit-MM) Sistemi İçin Langmuir İzotermi .....	111
7.7. (Sentetik Zeolit-MM) Sistemi İçin Adsorpsiyon İzotermi ..	112
7.8. (Sentetik Zeolit-MM) Sistemi İçin Langmuir İzotermi .....	113
7.9. (Doğal Zeolit-OF) Sistemi İçin Adsorpsiyon İzotermi .....	115
7.10.(Doğal Zeolit-OF) Sistemi İçin Langmuir İzotermi .....	116
7.11.(Sentetik Zeolit-OF) Sistemi İçin Adsorpsiyon İzotermi ....	117
7.12.(Sentetik Zeolit-OF) Sistemi İçin Langmuir İzotermi .....	118
7.13.(Doğal Zeolit-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) Sistemi İçin Adsorpsiyon İzotermi .....	122
7.14.(Doğal Zeolit-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) Sistemi İçin Langmuir İzotermi .....	123
7.15.(Doğal Zeolit-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) Sistemi İçin % Adsorpsiyon-Co Değişimi .....	123

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<b><u>ŞEKİL</u></b>	<b><u>SAYFA</u></b>
7.16. Zeolit Yüzey Asit Miktarının Isıl Aktivasyon Sıcaklığı ile Değişimi .....	127
A.1. MM Çalışma Doğrusu .....	132
A.2. OF Çalışma Doğrusu .....	132
B.1. MM Görünür Bölge Spektrumu .....	133
B.2. OF Görünür Bölge Spektrumu .....	134

## ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
2.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması .....	5
3.1. Doğal Zeolitlerin Sınıflandırılması .....	33
3.2. Doğal Zeolit Mineralleri ve Özellikleri .....	32
3.3. Zeolit A, X ve Y'nin Hidrojelden Üretim Koşulları .....	42
3.4. Endüstriyel Kullanım Alanı Olan Zeolit Türleri ve Özellikleri .....	51
3.5. Zeolitlerin Adsorplama Alanında Başlıca Uygulamaları .....	53
3.6. Zeolit Katalizörlerin Başlıca Uygulama Alanları .....	56
3.7. Zeolitlerin Başlıca İyon Değişirme Uygulamaları .....	59
6.1. Katı Yüzey Asit Gücü Tayininde Kullanılan Bazik İndikatörler .....	94
6.2. Asit Gücünün Spektrofotometrik Tayininde Kullanılan Bazik İndikatörler .....	97
7.1. Doğal Zeolit-MM Adsorpsiyonu Veri ve Hesaplamaları .....	107
7.2. Doğal Zeolit-MM Adsorpsiyonu Veri ve Hesaplamaları .....	110
7.3. Sentetik Zeolit-MM Adsorpsiyonu Veri ve Hesaplamaları	112
7.4. Doğal Zeolit-OF Adsorpsiyonu Veri ve Hesaplamaları .....	115
7.5. Sentetik Zeolit-OF Adsorpsiyonu Veri ve Hesaplamaları ...	117
7.6. MM Adsorpsiyon için Bulunan Langmuir Sabitleri ve ÖYA Değerleri .....	118
7.7. OF Adsorpsiyonu için Bulunan Langmuir Sabitleri ve ÖYA Değerleri .....	118
7.8. Doğal Zeolit-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Adsorpsiyonu Veri ve Hesaplamaları ....	122
7.9. Zeolit Yüzey Asit-Baz Gücü Tayininde Kullanılan İndikatörler .....	124
7.10. Yüzey Asit-Baz Gücü Tayininde Kullanılan İndikatörlerde Renk Değişimi .....	125
7.11. Zeolit Yüzey Asit Miktarının (mmol . g <sup>-1</sup> ) Isıl Aktivasyon Sıcaklığı ve Yüzey Asit Gücü ile Değişimi .....	126

## SİMGELELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
a	Aktivite
a	Etkin kesit alanı, m <sup>2</sup>
A	Yüzel asit merkezleri derişimi
A <sub>s</sub>	Çözeltideki A iyonuna ait eşdeğer kesir
A <sub>z</sub>	Zeolitteki A iyonuna ait eşdeğer kesir
b	Bir sabit
B <sub>s</sub>	Çözeltideki B iyonuna ait eşdeğer kesir
B <sub>2</sub>	Zeolitteki A iyonuna ait eşdeğer kesir.
C	BET denklemi sabiti
C	Çözelti denge derişimi, ppm, mmol L <sup>-1</sup> veya mmol/100 g
C <sub>0</sub>	Çözelti başlangıç derişimi, ppm, mmol L <sup>-1</sup> veya mmol/100 g
E	Yoğunlaşma ısısı
E <sub>1</sub>	Adsorpsiyon ısısı
f	Aktivite katsayısı
f	Faktör
HA	Katı yüzey
H <sub>0</sub>	Hammett asitlik fonksiyonu
H <sub>s</sub>	Asit merkezleri
k	BET denklemi sabiti
k	Langmuir denklemi sabiti
k	Freundlich denklemi sabiti
k	Sahte hız sabiti
k'	Desorpsiyon için sahte hız sabiti
K <sub>1</sub> , k <sub>2</sub>	Denge sabiti
K	Adsorpsiyon denge sabiti
ln	Doğal logaritma
m	Adsorban niteliği, g



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
M	Molalite
n	Freundlich denklemleri sabiti
n	Misel başına boya iyonu sayısı
N	Avagadro sayısı
pH	Hidrojen iyonu molar derişiminin kologaritması
P	Adsorplanan gazın kısmi basıncı
P <sub>0</sub>	Doygunluk basıncı
r	Korelasyon katsayısı
r <sub>ads</sub>	Adsorpsiyon hızı
r <sub>des</sub>	Desorpsiyon hızı
R	İdeal gaz sabiti
s	Baz merkezleri
S	Özgöl yüzey alanı, m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup>
T	Mutlak sıcaklık, K
x	Bir g adsorban tarafından adsorplanan miktar
X	Asit yapı miktarının baz yapı miktarına oranı
x <sub>m</sub>	Adsorplanan maksimum miktar
V <sub>g</sub>	Adsorplanan gaz hacmi
V <sub>m</sub>	Tek tabaka oluşması için gerekli gaz hacmi
W	Metilen mavisinin iyonik ağırlığı
Z	İyon değerlikleri
y	Değişim derecesi
ΔG	Serbest enerji değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
θ	Kaplanan yüzey kesri
<sup>A</sup> α <sub>B</sub>	Seçicilik katsayısı

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angstrom
DTA	Diferansiyel termal analiz
TGA	Termogravimetrik termal analiz
et al	ve diğerleri (yabancı dildeki kaynaklarda)
g	Gram
kcal	Kilokalori
K	Kelvin
KDK	Kasyon değişim kapasitesi
L	Litre
meg	mili eşdeğer gram
mg	miligram
mL	mililitre
mmol	milimol
MM	Metilen mavisi
nm	nanometre
OF	Orto-fenantrolin
ÖYA	Özgül yüzey alanı
ppm	Parts per million
SF	Seyrelme faktörü
vd	ve diğerleri

## 1. GİRİŞ

Gözenekli katıların doğadaki canlı, cansız bütün varlıklar üzerinde ve endüstrideki işlevi çok büyüktür. Başta toprak olmak üzere doğal kaynakların çoğu, kömürler, killer, zeolitler ve çoğu metal filizleri gözenekli yapıdadır. Taban suyu, petrol ve doğal gaz, jeolojik oluşumlarından bu yana gözenekli katılar içinde bulunurlar. Toprağın hava ve suyu tutması yanında toprakla bitki arasındaki madde aktarımında da gözenekli yapının önemi büyüktür.

Endüstriyel hammaddeler yanında, endüstriyel ürünlerin de çoğu gözeneklidir. Diğer taraftan silikajel, aktif kömür, kil ve zeolit gibi gözenekli katılar endüstride adsorban ve süzgeç olarak kullanılmaktadır.

Yapay ve doğal zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapılı sulu alüminyum silikatları olup, adsorpsiyon ve iyon değiştirme özelliklerine sahiptir. Yüksek iç yüzey alanları, uniform gözenek boyutları ve seçimlilik özelliği nedeniyle zeolitler diğer ticari adsorbentler (aktif alüminyum, silikajel, aktif karbon ...) arasında en önemli yeri tutmaktadır. Adsorbent olarak kullanımlarına ilaveten katalizör, iyon değiştirici, enerji geri kazanma, depolama ve dolgu maddesi olarak potansiyel kullanımları, özellikle son kırk yılda sanayide geniş çapta yerlerini almışlardır.

Yapay zeolitler doğal zeolitlere göre daha iyi adsorplayıcıdırlar. Günümüzde yaklaşık 40 kadar türü bilinen doğal zeolitler ancak işlendikten sonra verimli olarak kullanılabilirler. Ülkemizde de yaklaşık 50 milyon ton rezerve sahip klinoptilolit doğal zeoliti bulunmaktadır. Moleküler elekler adsorplananın çok küçük derişimlerinde bile büyük adsorplama gücüne sahiptirler. Seçici olarak adsorpladıkları, molekülleri boyutlarına göre ayırma olanağı sağlarlar. Sıcaklık yükselmesiyle adsorplama güçleri çok azalır ve oldukça yüksek sıcaklıklarda da adsorpladıkları maddeleri kristal

yapıları bozulmadan geri verirler. Adsorpladıkları madde ile kimyasal bir tepkimeye girmezler yani yalnızca fiziksel adsorpsiyon yaparlar. Doymamış organik bileşikleri ve polar molekülleri daha kolaylıkla adsorplarlar ve özellikle suyu en fazla adsorpladıklarından gaz ve sıvıların kurutulmasında kullanılırlar. Laboratuvarlarda yüksek vakum sağlamada ve endüstride petrol ürünlerinin ayrılmasında kullanılırlar. Desorpsiyon yapılarak binlerce kez yeniden kullanılabilirler için de çok ekonomiktirler.

## 2. ADSORPSİYON KAVRAMI

### 2.1. Temel Kavramlar

Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir gaz veya çözünenin birikimidir; ya da bir başka deyişle arayüzeyde derişim değişmesidir (Voyutsky, 1978; Berkem ve Baykut, 1984).

Burada gaz veya çözünen madde "adsorplanan", bunları adsorplayan katı veya sıvı da "adsorban" olarak isimlendirilir.

Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise "adsorpsiyon sistemi" adı verilir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Çözünen madde veya gaz molekülleri katının içine doğru yayılıyorsa olay adsorpsiyon'dur. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç "sorpsiyon" olarak adlandırılır (Voyutsky, 1978).

Adsorpsiyon olayında meydana gelen kütle aktarımı ters yönde olursa yani katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşirse bu olay desorpsiyon adını alır (Treybal, 1981).

Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbansın cinsine, sıcaklığa, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır.

Adsorpsiyonda, adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı olduğundan adsorplayıcının geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekir (Treybal, 1981; Satterfield, 1980).

Kömür üzerinde gazların adsorpsiyonu 18. yy'ın başlarındaki C. Scheele tarafından ileri sürülmüştür. Bir çözeltiden maddelerin adsorpsiyon olayına ilk defa 1785'de Rus bilim adamı T. Lowitz tarafından işaret edilmiştir. 1814'de İsveç'li bilim adamı N. Saussure tüm gözenekli yapıların, gazları adsorplama kapasitesi olduğunu ve bu durumda genellikle ısı açığa çıktığını bulmuştur. 19. yy'ın sonlarında Amerikan fizikçi G. Gibbs adsorpsiyon genel termodinamik kavramını çalışmıştır. 20 yy'da adsorpsiyon olayı I.

Langmuir, M. Polanyi, J. de Boer, L. Gurvich, N. Shilov, M. Dubinin, A. Kiselev, S. Braunver, P. H. Emmett, E. Teller, J.J. Kipling, C.H. Giles ve diğ erleri tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir (Voyutsky, 1978).

Katı yüzeylerde adsorpsiyon çok karmaşık bir süreçtir ve henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Buna rağmen katı yüzeylerde gerçekleş en tüm adsorpsiyon olayları iki ana gruba ayrılabilir: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ya da kısaca fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon.

Adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ dipol-dipol etkileşmesi ve van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşuyorsa adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleş en, yani aralarında kimyasal bağların oluştuğ u adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur (Berkem, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon, karışımındaki bileşenlerin bir fazdan diğ er faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirleme ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğ u gazlarda sıvılaşma ısısı mertebesindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğ undan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan gaz miktarı artan sıcaklıkla azalır. Fiziksel adsorpsiyon, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda önemli miktarda gözlenmez (Shoemaker, 1974).

Kimyasal adsorpsiyonda ise aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı mertebesindedir. Adsorplanmış tabaka monomolekül kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisiyle karakterize edilir ve bu yüzden ancak belirli minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gelişir.

Kimyasal adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklar da gerçekleşir (Satterfield, 1980).

Çizelge 2.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde önemli parametreler açıklanmıştır.

**Çizelge 2.1** Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Hill, 1977).

Parametre	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar sıvılar ve çözülmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir	Hızlı ve difüzyonla denetimi
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir. Adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etmeye eğilimlidir, fakat bu desorpsiyon ile engellenmiştir. Desorpsiyon, adsorpsiyon karşıtı bir süreçtir. Her adsorplanan derişimi için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumu vardır. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve daha yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon daha küçüktür (Voyutsky, 1978).

Bir gazın ve buharın bir katı üzerindeki adsorpsiyonu sistemin serbest enerjisindeki azalma ile birlikte oluşur. Adsorplanan gaz molekülleri ya tamamen tutunurlar, ya da yüzey üzerinde serbestçe

iki boyutlu hareket edebilirler. Adsorpsiyondan önce gaz molekülleri üç boyutta serbest hareket ettiklerinden, adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalır. Adsorplanmış gaz daha düzenli bir duruma geldiği için entropide bir azalma olur ve

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.1)$$

bağıntısına göre adsorpsiyon olayı daima ekzotermik (ısı veren) bir olay olacaktır.

Pratikte bu sebeple adsorpsiyon ekzotermik bir süreç olarak bilinmektedir ve endotermik adsorpsiyon olacağı söz önüne alınmaz. Halbuki kemisorpsiyonda bir molekül ayrışırsa ve eğer molekülün ayrışma enerjisi, yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyükse süreç endotermik olabilir. Kendiliğinden oluşan süreçlerde Gibbs serbest enerji değişimi negatif olmalıdır. Yalnızca endotermik adsorpsiyon durumunda büyük bir pozitif entropi değişimi gözlenebilir (Hill, 1977).

Uygulamada fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ayırdedilebilmesi için deneysel çalışma gerekir. Bu ayırım yapılırken gözönünde bulundurulacak bazı kriterler aşağıda özetlenmiştir.

En önemli kriter adsorpsiyon süreçlerine eşlik eden entalpi değişiminin büyüklüğüdür. Fiziksel adsorpsiyonda genellikle adsorplanan gazın, molü başına 2-6 kcal . mol<sup>-1</sup> ısı açığa çıkar. Fiziksel adsorpsiyon ısısı bazen 20 kcal . mol<sup>-1</sup> değerine ulaşabilir. Fiziksel adsorpsiyon sonucu açığa çıkan enerji genellikle gazların sıvılaşma ısıları kadardır. Bu ısı buharlaşma ısısı ve süblimleşme ısısı arasındadır. Kemisorpsiyona eşlik eden entalpi değişimi fiziksel adsorpsiyondakinden oldukça büyüktür ve genellikle 20-50 kcal . mol<sup>-1</sup> arasında değişir. Çok nadir 20 kcal . mol<sup>-1</sup>'in altında, bazı hallerde ise 100 kcal . mol<sup>-1</sup> değerinden fazla olur.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ayrılması için ikinci kriter sürecin oluşma hızıdır. Genellikle fiziksel adsorpsiyonda kimyasal adsorpsiyona göre çok daha hızlı gerçekleşir. Desorpsiyon hızı da



adsorpsiyon tipine karar verilmesinde yol gösterir.

Üçüncü bir kriter sıcaklık aralığı veya adsorplanan miktara sıcaklığın etkisidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı sıcaklık artışı ile daima düzenli olarak azalır. İşlem basıncında normal kaynama noktasının ve hatta maddenin kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda önemli derecede kemisorpsiyon olabilir.

Adsorpsiyon tipleri arasında ayırım yapabilmek için diğer bir karakteristik, gaz-katı etkileşmesindeki spesifiklik (spesificity) derecesidir. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir. Adsorplanan maddenin kısmi basıncının doygunluk buhar basıncına oranının yeterince büyük olması sağlanmışsa verilen bir gaz için tüm yüzeylerde fiziksel adsorpsiyon olacaktır. Kemisorpsiyon katının yüzeyinde oluşan bir tepkime olduğuna göre ve tepkime olasılığı maddelerin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesifiktir ve kemisorpsiyon yalnızca, adsorplanan adsorban ile bir kimyasal bağ oluşturulabilecek durumda ise gerçekleşir (Hill, 1977; Shoemaker, D. 1974).

## 2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir (Gregg, 1982). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacıyla çeşitle matematiksel modeller verilmiştir. Bu modeller Langmuir, Freundlich, Brauner-Emmett-Teller (BET) ve Temkin izotermi olarak bilinir. Bu izotermi gerçekte dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir (Satterfield, 1980).

Adsorpsiyon izotermi Brauner, Deming ve Teller tarafından beş ana kategoriye ayrılmıştır. Buna BDDT sınıflandırması da denir (Şekil 2.1).

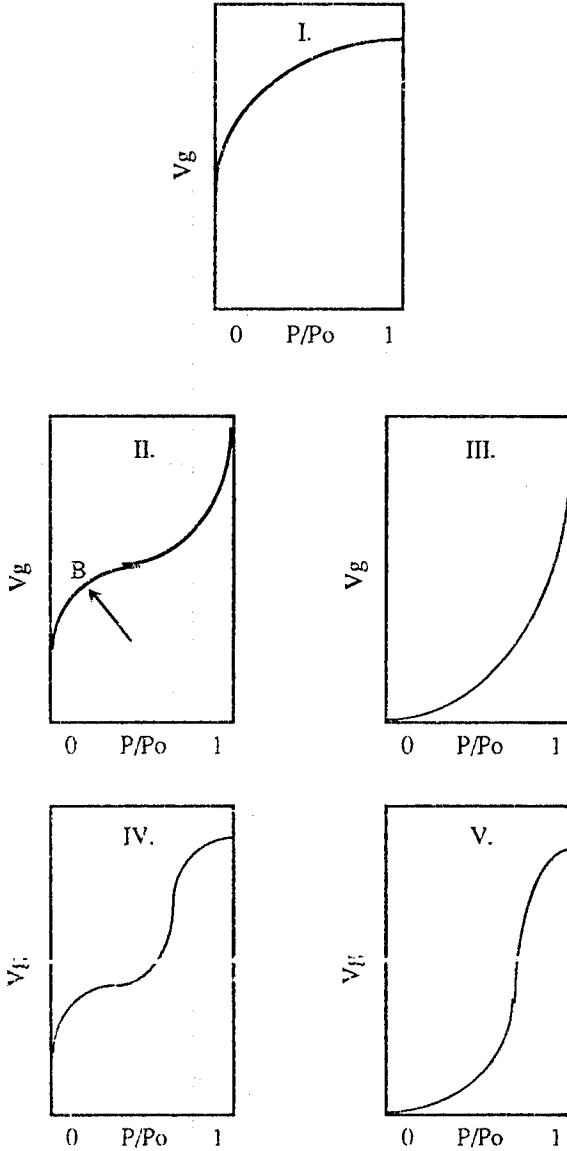
I. tip izotermi Langmuir tipi olarak bilinir ve genellikle tek tabaka oluşumuna karşılık gelen bir sınırlayıcı adsorpsiyon

değerine monotonik bir yaklaşım ile karakterize edilirler. Bu tip davranış kemisorpsiyon için beklenen bir olaydır.

Diğer izotermelerde bu tek tabaka tamamlamasına karşılık gelen bir doygunluk sınırına erişilmez. II. tip normal olarak fiziksel adsorpsiyonda gözlenen çok tipik bir örnektir. B noktası (eğrinin dik kısmı) kabaca tek tabakanın tamamlanmasına karşılıktır.

IV. tip davranış II. tipe benzer ve sağ tarafta ordinata yatay yaklaşım ile sınırlı gözenek hacmini belirtir. Bu tip eğri nispeten gözenekli yapılarda gözlenir.

III. ve V. tiplere bağlı olarak daha az rastlanır. Bunlar tek tabaka adsorpsiyonu oluşturan kuvvetlerin bağlı olarak zayıf olduğu durumlardır ((Hill, 1977).



Şekil 2.1. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri (Satterfield, 1980)

### 2.2.1. Freundlich İzotermi

Freundlich bağıntısı adsorplanan madde miktarının denge basıncı ile ilişkisini vermektedir. Freundlich izotermi genellikle sıvı çözültiden adsorpsiyon için kullanıldığı gibi, gazların adsorpsiyonu için de kullanılır (Treybal, 1981).

Freundlich izotermi, adsorpsiyon ısısının yüzey örtüsü ile logaritmik olarak azaldığını kabul etmektedir. Freundlich izotermi aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir:

$$x/m = kC^n \quad (2.2)$$

Burada;

x: m gram katı tarafından adsorplanan madde

C: Çözelti denge derişimi

k, n: denel sabitlerdir ve  $n < 1$  dir (Weber, 1972).

Freundlich eşitliği orta derişim aralığında kullanılır, düşük ve yüksek derişimlerde iyi sonuç vermez. Çünkü düşük derişimlerde  $x/m$ , C'nin birinci kuvvetiyle orantılıdır, yüksek derişimlerde ise  $x/m$ , C'den bağımsız olan sabit bir limit değere ulaşır. (2.2) bağıntısı aşağıdaki gibi doğrusal biçimde yazılabilir:

$$\ln(x/m) = \ln k + n \cdot \ln C \quad (2.3)$$

$\ln C$ 'ye karşı,  $\ln(x/m)$ 'in grafiği, eğimi n ve kesim noktası  $\ln k$  olan bir doğrudur (Hill, 1977).

### 2.2.2. Langmuir İzotermi

1915 yılında I. Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan Langmuir izoterm denklemini gaz-katı adsorpsiyonunda

her basınç aralığında kullanılmaktadır. Eşitlik langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir (Albayrak, 1990).

Özellikle kimyasal adsorpsiyon için türetilen Langmuir izotermi kataliz uygulamalarında basitliği ve katalizli reaksiyonlar için kinetik ifadelerin türetilmesinde başlangıç noktası oluşturması açısından önemlidir (Satterfield, 1980; Hill, 1977).

Langmuir izotermi, oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelir ve bu izoterm için türetme yapılırken yüzeyde adsorplanan gazın derişimi veya örtülmüş yüzey kesri, adsorplanan miktarın ölçüsü olarak kabul edilir. Türetmede şu varsayımlar geçerlidir:

1. Adsorbanın bütün yüzeyi, adsorpsiyon için eşit aktiviteye sahiptir.
2. Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
3. Bütün adsorpsiyon aynı mekanizmayla gerçekleşir.
4. Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.
5. Adsorplanan gaz tabakasının katı üzerindeki kalınlığı en fazla monomoleküler bir tabaka olabilir.
6. Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutulabilir; fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe edilebilir.
7. Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Adsorpsiyon tam bir monomoleküler tabaka örtüsüyle sınırlandırıldığından, herhangi bir andaki yüzey iki kısımda düşünülebilir (Satterfield, 1980). Eğer adsorplanan gaz tarafından işgal edilen yüzeyin kesri  $\theta$  ile gösterilirse ve adsorplanan bir başka madde yoksa, yüzeyin boş kalan kesri  $(1-\theta)$  olacaktır. Adsorplanan gazın kısmi basıncı  $p$  ise, adsorpsiyon hızı aşağıdaki gibi verilebilir:

$$r_{ads} = k \cdot p \cdot (1 - \theta) \quad (2.4)$$

Burada  $k$ , "sahte (pseudo) hız sabiti" olarak kabul edilir.

Desorpsiyon hızı sadece adsorplanan moleküllerin sayısına bağlıdır.

$$r_{des} = k^1 \theta \quad (2.5)$$

Burada  $k^1$ , desorpsiyon süreci için sahte hız sabitidir. Dengede adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşittir.

$$k \cdot \rho \cdot (1 - \theta) = k^1 \cdot \theta \quad (2.6)$$

Böylece adsorplanan tarafından işgal edilen yüzey kesri,

$$\theta = \frac{k \cdot \rho}{k^1 + k \cdot \rho} \quad (2.7)$$

şeklindedir. Eğer adsorpsiyon hız sabitinin desorpsiyon hız sabitine oranı, adsorpsiyon denge sabiti, ( $K = k/k^1$ ) olarak alınırsa (2.8) denklemi yazılabilir.

$$\theta = \frac{K \cdot \rho}{1 + K \cdot \rho} \quad (2.8)$$

İşgal edilen yerlerin kesri, gerçekte adsorplanan gaz hacminin,  $V_g$ , tek tabaka oluşması için gerekli olan gaz hacmine,  $V_m$  oranına eşittir.

$$\theta = \frac{V_g}{V_m} \quad (2.9)$$

Her iki hacimde standart şartlarda veya sabit bir referans sıcaklık ve basıncında ölçülür. Son iki denklem adsorplanan miktar ve gaz

basıncı arasındaki bağıntıyı verecek şekilde birleştirilebilir.

$$V_g = \frac{V_m K \cdot \rho}{1 + K \cdot \rho} \quad (2.10)$$

$\rho$ 'ye karşı  $V_g$ 'nin grafiği, I. tip bir izoterm (Şekil 2.1) verir.  $\rho$ 'nin düşük değerlerinde  $K \cdot \rho$  terimi 1 ile karşılaştırıldığında küçüktür ve adsorplanan miktar basınçla lineer olarak değişir. Yüksek basınçlarda  $K\rho$  terimi, 1 yanında büyüktür ve yüzey kaplanması yaklaşık olarak tamamlanmıştır. Bu durumda  $V_g$ ,  $V_m$  değerine yaklaşır.

Son denklem, deneysel veri analizinde kullanılan birkaç ifadeye dönüştürülebilir. Buna rağmen genellikle aşağıdaki biçimi tercih edilir.

$$\frac{\rho}{V_g} = \frac{1}{V_m \cdot K} + \frac{\rho}{V_m} \quad (2.11)$$

I. tip adsorpsiyon davranışı geçerliyse,  $\rho$ 'ye karşı çizilen  $\rho/V_g$  grafiği, eğimi  $1/V_m$ , kesim noktası  $1/V_m \cdot K$  olan bir doğru olmalıdır.

Langmuir denklemi çözüldüğü takdirde adsorpsiyon için aşağıdaki gibidir.

$$\frac{c}{x/m} = \frac{1}{k \cdot b} + \frac{c}{b} \quad (2.12)$$

Burada,

$c$ : çözünenin denge derişimi

$x$ :  $m$  gram madde tarafından adsorplanan miktar

$b, k$ : denel sabitlerdir.

Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabaka olduğu hallerde

geçerli olduğundan yüksek basınç veya derişimlerde adsorpsiyon değeri bir maksimuma erişmelidir. Halbuki Freundlich eşitliği adsorpsiyonun basınç veya derişimle sürekli olarak artması gerektiğini belirtir (Weber, 1972).

### 2.2.3. Braunuer Emmett Teller (BET) İzotermi

Braunuer , Emmet ve Teller, adsorban üzerinde adsorplanan gaz moleküllerinin sıkışarak çok tabakalı bir adsorpsiyon oluştuğu varsayımından hareketle bir izoterm türetilmiştir. BET izotermi olarak bilinen bu eşitlik, Langmuir izoterminde izlenen yolun bütün tabakalara uygulanmasıyla çıkarılır (Hill, 1977). BET denklemi olarak bilinen bağıntı  $p/p_0$  bağıl denge basıncında adsorplanan gaz veya buharın normal şartlardaki hacmi  $V_g$  olmak üzere şu şekildedir:

$$\frac{p/p_0}{V_g(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{c - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.13)$$

BET denklemine göre çizilen grafik  $0,05 < p/p_0 < 0,35$  aralığında bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi ve ordinatı kestiği noktadan sırasıyla  $V_m$  tek tabaka kapasitesi ve  $C$  sabiti bulunabilir.  $C$  değeri birinci tabakanın  $E_1$  adsorpsiyon ısısına, adsorplanan maddenin  $E$  yoğunlaşma ısısına ve mutlak sıcaklığa bağlı olup yaklaşık olarak şöyle verilir:

$$C \cong \exp (E_1 - E) / R \cdot T \quad (2.14)$$

Eğer  $E_1 \gg E$  ise  $c \gg 1$  ve  $1/C \cong 0$  alınabilir. Buna göre ordinatı kesim noktası  $1/V_m \cdot C \cong 0$  ve eğimi;

$$\frac{C - 1}{V_m \cdot c} \equiv \frac{1 - 1/C}{V_m} \equiv \frac{1}{V_m} \quad (2.15)$$

olan denklem aşağıdaki şekli alır.

$$\frac{\rho/\rho_o}{V_g \cdot (1 - \rho/\rho_o)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{\rho}{\rho_o} \quad (2.16)$$

Bu koşullar BET denkleminin düşük basınçlarda grafiği orijinden geçen bir doğrudur. Bu yaklaşım ile yapılan hata, deney hatalarından daha küçüktür. Buna göre  $0,05 < \rho/\rho_o < 0,35$  aralığında birtek adsorpsiyon ölçümünde elde edilecek nokta orijinden geçirilerek BET doğrusu elde edilir. Bu doğru yardımıyla yüzey alanı bulmaya "tek nokta yöntemi" adı verilir (Treybal, 1981).

Başlangıçta diğerleri gibi bu denklem de gazlar için tüketildiği halde daha sonraları çeşitli araştırmacılar tarafından çözeltilen adsorpsiyon süreçleri için modifiye edilmiştir (Satterfield, 1980).

Çözeltilen adsorpsiyon için (2.12) nolu eşitlikte bağıl basınç,  $(\rho/\rho_o)$ , yerine  $(C/C_o)$ , adsorplanan gaz hacmi,  $V_g$  yerine  $x/m$  ve  $C$  sabiti yerine  $k$  yazılır.

$$\frac{C}{x/m \cdot (C_o - C)} = \frac{1}{V_m \cdot k} + \frac{k - 1}{V_m \cdot k} \cdot \frac{C}{C_o} \quad (2.17)$$

BET denkleminin yeniden düzenlenen bu şekli  $C/C_o$  ve  $C/[x/m \cdot (C_o - C)]$  koordinatlarında düzgün bir doğru gösterir. Doğrunun eğimi

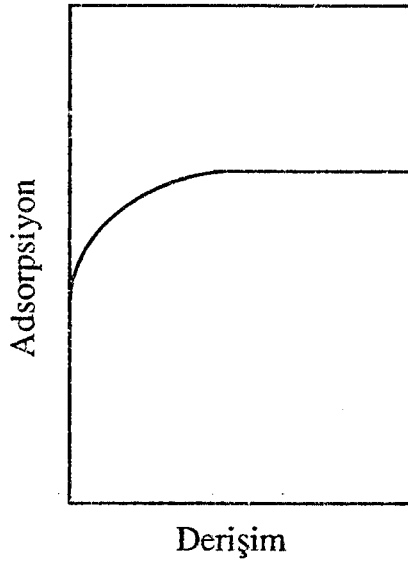
$f = k - 1 / V_m$   $k$  ve düşey eksenini kesim noktası  $1/V_m$  k'dır.



### 2.3. Çözeltiden Adsorpsiyon

Sıvı fazdan adsorpsiyon ile ilgili ilk çalışmalar Freundlich tarafından yapılmıştır. İlk deneylerde genellikle sulu çözeltiler ve adsorban olarak da çeşitli tipde odun kömürü kullanılmıştır.

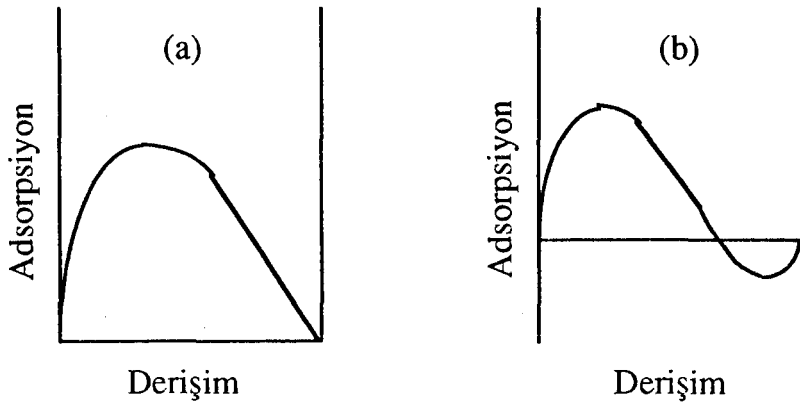
Özellikle çözeltiden katı çözünenin adsorpsiyonunda gözlenen en yaygın izoterm, Şekil 2.2'deki gibidir. Bu tür doygunluğa ulaşmış izotermeler için Freundlich eşitliği uygulanmaz. Böyle sistemler için Lanmuir denklemi iyi sonuç verir.



Şekil 2.2. Çözeltiden Adsorpsiyon İçin Tipik Bir İzoterm

Çözeltiden adsorpsiyonda Freundlich ve Langmuir eşitlikleri ile açıklanmayan izotermelere de rastlanır (Kipling 1951; Inel Vd'nden, 1989). Oda sıcaklığında asetik asit ve su her oranda karışabilir. Odun kömürü üzerinde bu karışımdan asetik asit adsorpsiyonu tüm derişim aralığında çizilirse Şekil 2.3.a'daki izoterm ele geçer. Etalon-benzen sistemi için odun kömürü üzerinde benzen adsorpsiyonu ise Şekil 2.3.b.'dekine benzer bir izoterm verir. Çözeltiden adsorpsiyonda çözünen yanında çözücü de adsorplanabileceğinden bu tip izotermeler elde edilebilir. Şekil 2.3.b'deki izotermde benzenin negatif adsorpsiyonu, etanolün tercihli adsorpsiyonu görülmektedir.

Tamamen çözünen ikili sıvı karışımların adsorpsiyon izotermelerinde her iki uçta adsorpsiyon sıfır olur. Sıfır adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde her iki bileşenin tekdüze adsorpsiyonlarını gösterir, yani bu noktalarda çözeltinin bileşiminde değişim gözlenmez. Bu şekilde çözelti derişiminden hesaplanan adsorpsiyon, "gözlenen", "seçimli" veya "karma" adsorpsiyon olarak ifade edilir.



**Şekil 2.3** a.: Asetik Asitin Sulu Çözeltisinden Odun Kömürü Üzerine Adsorpsiyon İzotermi.  
b.: Benzenin Etanoldeki Çözeltisinden Odun Kömürü Üzerine Adsorpsiyon İzotermi.

Bazı varsayımlarla ve uygun buhar adsorpsiyon verilerini kullanarak karma adsorpsiyon izotermelerinden bileşenlerin bireysel adsorpsiyon izotermeleri belirlenir.

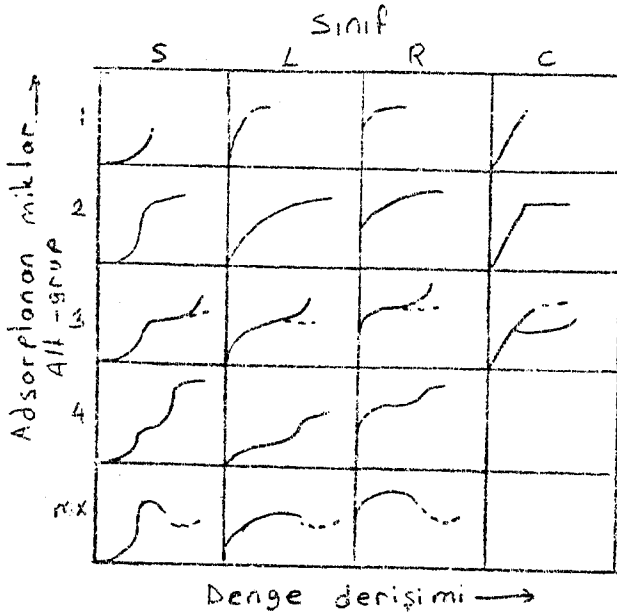
Giles ve çalışma arkadaşları tarafından çözeltilerden adsorpsiyon için izotermelerin sınırlandırılması Şekil 2.4.'te gösterildiği gibi yapılmıştır.

Tüm izotermeler başlangıç eğilimlerine göre dört ana sınıfa ayrılır ve herbir sınıf için eğrinin üst kısmının şekline bakılarak hangi alt gruba girdiği belirlenir. Dört ana sınıf: S,L (Langmuir tipi), H (high affinity) ve C (constant portition) izotermeleri olarak isimlendirilir. En iyi bilinen Şekil L eğrileri ve özellikle L2 tipinde olanlardır.

**S tipi:** Bu tür izotermlere şu hallerde rastlanır.

- Çözücünün kuvvetle adsorpladığı haller.
- Adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu haller
- Adsorplanan moleküllerin tek fonksiyonlu olduğu haller

**L tipi:** Bu izoterme yüzeydeki merkezlere çözücünden kuvvetli bir rekabet olmadığı hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde adsorplanan moleküller doğrusal veya düzlemsel yapıda olup S tipinin aksine ana eksenleri yüzeye paraleldir.



Şekil 2.4. İzotermlerin Sınıflandırılması (Giles et al., 1960)

**H tipi:** Adsorplanan ile adsorban arasında kuvvetli bir eğilim (affinity) olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde bile kemisorpsiyon söz konusudur.

**C tipi:** Bu tür izoterm, çözelti ile adsorban arasında adsorplananın sabit paylaşımını gösterir ve özellikle tekstil elyafında gözlenir (Giles et al., 1960).

## 2.4. Çözeltiden Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

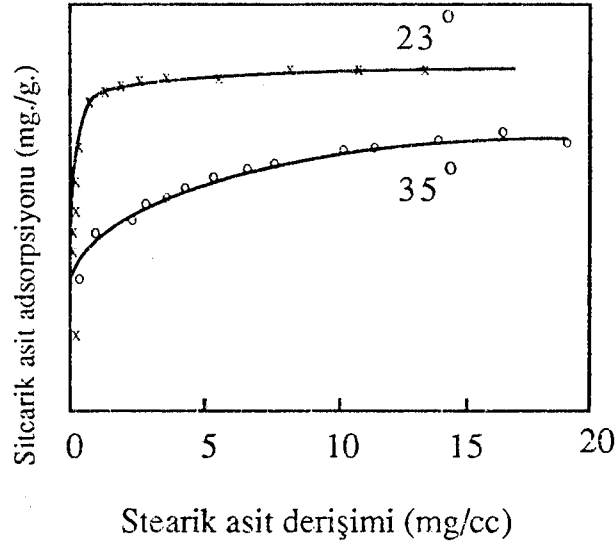
Bir madde yüksek yüzey gerilimi bir çözücünde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha kuvvekle adsorplanır. Örneğin, odun kömürü tarafından benzoik asidin su içindeki adsorpsiyonu, di etileter içindeki adsorpsiyonuna oranla 10 kat daha büyüktür. (20°C de suyun yüzey gerilimi 72,8 dyn/cm, eterin yüzey gerilimi ise 16,5 dyn/cm dir).

Öte yandan yaklaşık olarak aynı yüzey gerilimli çözücülerde, çözünenin çözünürlüğünün artmasıyla adsorpsiyon azalır (Lundelius, 1920). Örneğin, iyotun CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> ve CCl<sub>4</sub> içindeki çözeltilerinden odun kömürü üzerine adsorpsiyonunda, aynı bir x/m değeri elde etmek için üç çözelti arasındaki derişim oranı 4,5:2:1 olmalıdır. Aynı sıcaklıkta I<sub>2</sub>'un bu çözücülerdeki çözünürlük oranı ise sırasıyla 4,8:1,8:1'dir.

Adsorban yüzey ile adsorplanan moleküler arasındaki karşılıklı çekim kuvvetleri adsorpsiyonda önemli rol oynar. Bazı organik bileşiklerin homolog serilerinin sulu çözeltilerindeki adsorpsiyonunda adsorpsiyon miktarlarındaki sıranın düzenliliği "Traube kuralı" olarak bilinir. Örneğin aktif karbon üzerinde okzalik asit, sütsinik asit ve adipik asit homolog serisinin sulu çözeltilerinin adsorpsiyonu incelendiğinde, moleküle apolar-CH<sub>2</sub> grubunun artan sayıda eklenmesiyle adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir (Önal vd., 1988). Çünkü polar yüzeyler polar adsorplananları, apolar yüzeylerde apolar adsorplananları tercihli olarak adsorplar (Shaw, 1970).

Sıcaklığın etkisine gelince, Şekil 2.5.'de görüldüğü gibi, özellikle düşük derişimlerde izoterm sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Yüksek derişimlerde ise izotermeler aynı limit değere ulaşırlar (Daniel, 1951). Bunun sebebi, sıcaklık arttıkça çözünen ile yüzey arasındaki (ve adsorplanmış komşu çözünen molekülleri arasındaki)

çekim kuvvetlerinin zayıflamasıdır. Ayrıca sıcaklık arttıkça çözünen maddenin çözücüdeki çözünürlüğü de artmaktadır.



Şekil 2.5. Stearik asitin benzendeki çözeltisinden Ni tozu üzerine adsorpsiyon sıcaklığın etkisi.

## 2.5. Adsorban Türleri ve Genel Özellikleri

Bütün katılar adsorban olarak kabul edilebilir. Fakat endüstride kullanılan adsorban sayısı oldukça kısıtlıdır. Bir adsorbanın endüstriyel proseslerde kullanılabilmesi için şu özelliklere sahip olması gerekir.

- Ucuz olması ve kolaylıkla tekrar kullanılabilmesi
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi
- Fiziksel sağlamlığı olmalı
- Kimyasal reaksiyonlara girmemeli
- Kapasitesi yüksek olmalı
- Bir karışımdan belirle bir veya birkaç madde ayrılmak isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermeli

Adsorplanan madde miktarı, adsorbanın yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Bu yüzden adsorbanların özgül yüzey alanlarının büyük

olması istenir. Bu büyük özgül yüzey alanının sağlayabilmek için de, adsorbanların gözenekli yapıları vardır (Treybal, 1981; Hill, 1977).

## 2.6. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonunda gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların giderilmesinde gaz reaksiyonlarının katalizinde vb. işlemlerde yararlanıldığı gibi bunun dışında katı-sıvı, sıvı-gaz ve sıvı-sıvı adsorpsiyonları da çeşitli uygulama alanları bulmaktadır. Bazı çöktürme işlemlerinde iyon seçiciliği nedeniyle adsorpsiyonun önemi büyüktür. Birçok çözeltilerin renklerinin giderimi ve sularının arıtılmasının esası çözeltiden adsorpsiyondur. Adsorpsiyon uygulamalarından biri de kromtografik analizdir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin bir adsorban tarafından farklı hızla adsorpsiyonuna dayanır. Aşağıda kısaca adsorpsiyonun çeşitli uygulamaları özetlenmiştir.

Gaz evre adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları şunlardır;

- a) Gazların kurutulması
- b) Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi
- c) Bir buharlaştırıcıyı terkeden havadan çözücünün geri kazanımı
- ç) Gazların fraksiyonu

Sıvı evre adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları ise;

- a) Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması
- b) Fermentasyon ürünleri ve katı özütlerinden biyolojik

kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanılması

- c) İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması
- ç) Ham şeker şuruplarının renginin giderimi
- d) Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması
- e) Koku lezzet ve renk iyileştirme için su-sağlama ön işlemleri
- f) İzomerik aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması.

(Albayrak, 1990; Vermeulen et al., 1985).

Adsorpsiyonun en önemli uygulamasından biri kromatografik analizdir. Bu yöntem botanikçi Tswett tarafından 1903 te keşfedilmiştir, fakat otuz yıl sonra önem kazanmış olup bugün en etkin ayırma yöntemlerinin başında gelir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin bir adsorban tarafından farklı hızda adsorpsiyonuna dayanır. Uygun bir adsorban kolonunda bir karışım geçirilmek suretiyle karışım bileşenlerine ayrılır. Önceleri yöntem renkli maddelere uygulanmış olduğundan kromatografi ismi buradan gelmiştir. Bileşenlerin ayrılmak istenilen karışım uygun bir çözücüde çözülür ve bir adsorbanın içeren bir kolondan geçirilir. Karışımındaki bileşenlerin adsorplanma hızına göre kolonun yukarıdan aşağıya doğru çeşitli bölgelerinde bileşenlerin kısmi bir selektif adsorpsiyon meydana gelir. Bundan sonra kolona saf çözücü ilave edilir. Çözücü yukarıdan aşağıya indikçe her bir cisim az miktarda çözünür ve kolonun aşağı kısımlarında tekrar adsorplanır. Böylece uygun bir teknikle saf bileşenlerin birbirinden tamamiyle ayırmak olanağı vardır (Berkem, 1980).

Adsorpsiyon önemli bir uygulama alanı ise elektrolitlerin adsorpsiyonudur. Elektrolitlerin adsorpsiyonunda tamamiyle farklı olaylar kendini gösterir. Bir elektrolit örtülmemiş açık bir yüzey tarafından normal bir şekilde adsorplanabilir. Fakat çoğu zaman yüzeyde bir elektrolit adsorplanmış bulunabilir. Bu durumdaki bir

adsorban bir elektrolit çözeltiye batırılacak olursa, bu sonucu tamamiyle adsorplanmaz, fakat adsorbanda bulunan iyonlarla çözeltiler arasında bir alışveriş olur. Bu alışveriş adsorpsiyonu normal adsorpsiyondan tamamiyle farklı bir karakter gösterir. Örneğin;  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  den başlayarak hazırlanmış Prolüzit ( $\text{MnO}_2$ ) bir  $\text{KCl}$  çözeltisi içine konulacak olursa potasyum iyonları adsorplanır ve eşdeğer miktarda hidrojen iyonları çözeltiye geçer. Bu hidrojen iyonları prolüzinin hazırlanışı sırasında adsorplanmış olan sülfat asidinden ileri gelir. Fakat  $\text{SO}_4^-$  iyonları başka anyonlarla değiştirmezler, bunlar  $\text{H}^+$  iyonlarına göre yüzeye daha sıkı bağlanmıştır. Yüzeyde bir çift elektrik tabakası meydana gelir ve bu da bir potansiyel meydana getirir (Berkem, 1980).



### 3. ZEOLİTLER VE ÖZELLİKLERİ

İlk zeolit mineralinin keşfi 1756 yılında olur. İsveçli mineralog Rredrick Cronstedt, İsveç'in Lappmark bölgesinde Svappari bakır ocaklarında iyi oluşmuş, değişik türde kristal örnekleri toplar. Bu kristaller, ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyun çıkarken köpürmesinden dolayı Cronstedt tarafından Yunanca «kaynayan taş» anlamına gelen «zeolit» olarak adlandırılır. Çok geçmeden yerbilimciler bazalt ve volkanik kayaların kovuklarında büyük, güzel görümlü, değişik türde zeolit kristallerini bulmaya alıştılar. Böylece 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana, volkanik kayaların oyuk ve kovuklarında bulunan türden zeolit kristalleri mineral koleksiyonlarında ve yerbilimi müzelerinde yerlerini alırlar. Yıllar içinde doğada 35 tür zeolit minerali bulunur, ancak bunların yerbilimleri açısından önemi ya da ne işe yaradıkları konusunda uzun süre pek bir şey bilinmez (Mumpton, 1986).

Zeolitler üzerindeki ilk araştırma A. Damour tarafından 1857 yılında yapılmıştır. A. Damour bu çalışmasında bu minerallerin su atma (dehydration) tersinirliğini gözledi. Zeolitlerdeki suyun karakteri ile ilgili çalışmalar A. Damour'dan sonra da devam etmiştir. Bu konuyla ilgili araştırmalar ve tartışmalar devam etmektedir.

A. Damour'un çalışmasıyla hemen hemen aynı yıllarda H. Eichorn 1858'de zeolitlerin, tuz çözeltileriyle iyon-değişme (ion-exchange) özelliklerini inceledi. Bu çalışma 1905 yılında sert suların yumuşatılmasında zeolit kullanılmaya başlamasına kadar endüstriyel bir uygulama alanı bulmadı. C. Doelter, 1890 yılında çözeltilerden ilk olarak zeolitleri sentezlemeyi başardı. Bu çalışmadan kısa bir süre sonrada G. Friedel, 1896'da susuz (dehydrate) zeolitler üzerinde gazların, alkolün ve diğer bazı maddelerin adsorblandığını gösterdi (Yörükoğulları, 1985).

Zeolitlerin ne işe yarayabilecekleri konusunda, ipucu, ilk zeolit

mineralinin keşfinden yaklaşık iki yüzyıl sonra, kimyacı Weigel ve Steinhoff'un araştırmalarından ortaya çıkar. Weigel ve Steinhoff 1925 yılında suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını ancak büyük molekülleri içerilerine kabul etmediklerini bulurlar. Zeolitler molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliklerinden dolayı 1982'de McBain tarafından «molekül elekleri» olarak adlandırılır. 1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorplama ve iyon değiştirme özelliklerine ilişkin yayınlar başlıca iki kaynaktan oluşmaya başlar. Bu kaynaklar İngiltere'de Barrer'in ve Japonya'da Sameshima'nın laboratuvarlarıdır. Çoğunlukla Şabazit ve mordenit türü zeolitler üzerinde yapılan bu çalışmalar zeolitlerin ilginç adsorplama özelliklerini olduğunu ortaya koyarlar. Ancak bazalt kayaların oyuklarında bulunabilen bu mineraller o yıllarda ender bulunan mineraller arasında sayılırlar ve endüstriyel uygulama için gerekli miktarlarda üretimleri yapılamamaktadır. Bu durumda zeolitleri yapay olarak üretmek düşünülür. Önce İngiltere'de Barrer ve daha sonra da A.B.D.'de Union Carbide firmasının Linde bölümünden Milton zeolitlerin hidrotermal sentezi üzerinde deneylere başlarlar. İlk sentez çalışmaları yüksek sıcaklıklarda ve çözünürlükleri fazla olmayan maddelerle yapılır. Bu çalışmaların pek başarılı oldukları söylenemez. Elde edilen kristallerin gözenekleri küçük ve gözenek pencereleri dardır. Daha sonra çözünür maddelerle ve düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmalar başarılı olur. Milton ve çalışma arkadaşlarının amacı havanın oksijenini azotundan ayırabileceği düşünülen çabazit zeolitini yapmaktır. Çalışmalar sırasında doğada bulunmayan ancak çabazitten daha üstün molekül eleme özelliği olan bir zeolit türü üretilir. Zeolit A olarak adlandırılan bu zeolit bugün de en yüksek miktarda üretimi yapılan zeolitlerden biridir. Linde bölümü 1960'lı yıllarda zeolit A'nın yanısıra, doğada çok az miktarda bulunan fojasit mineralinin yapısal benzerleri olan zeolit X ve Y kristallerini üretmeyi başarır. A, X ve Y zeolitleri ticari

bakımdan bugün en çok önem taşıyan zeolitlerdir. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda yaklaşık 150 zeolit türü sentez edilmiştir (Lefond, 1975).

X-ışınları tekniği kullanılarak zeolitlerin yapı analizi L. Pauling ve J.H. Taylor tarafından 1930'da, W.H. Taylor ve çalışma arkadaşları tarafından 1933'de yapılmıştır. Zeolitlerin yapı analizleri sonucunda, yapının 3-10 Å arasında değişen kanalları ve boşlukları olduğu ortaya çıkarıldı. Bu boşluklar yük dengesini sağlayan katyonlar ve su molekülleri tarafından doldurulmaktadır. Hem katyonlar hem de su molekülleri diğer bazı maddelerde de görüldüğü gibi, yerdeğiştirme, tersinir dehidrasyon ve iyon değiştirme gibi moleküllerin serbestçe hareket yeteneğine sahiptirler (Kirk-Othmer, 1981).

Bir yandan yapay zeolit üretimi ile ilgili çalışmalar sürerken öte yandan yerbilimciler zeolitlerin gerçekten ender bulunur mineraller olup olmadıklarını araştırmaya başlarlar. 1950'li yıllarda X-ışını kırınım tekniği yerbilimcilerce kullanılır bir yöntem olur. Yerbilimciler petrografik mikroskopla baktıklarında gözlenebilir boyutta kristaller içermediğini gördükleri, «tüf» ya da «değişime uğramış volkanik kül» olarak adlandırdıkları örneklerin X-ışını kırınım görüngelerini alırlar. «Tüf», «volkanik kül» ya da «cam» olarak adlandırılan örneklerin bir bölümünün klinoptilolit, erionit, mordenit, filipsit, analsim ve diğer zeolitler bakımından zengin olduğu anlaşılır. Öyle ki, on-yirmi yıl öncesinin ender bulunur bir mineral gurubu sayılan zeolitlerin sadece bir türü olan klinoptilolitin, sedimanter kayalarda en yaygın bulunan silikat bileşiği olduğu yargısına varılır. Bugün A.B.D., Japonya, Sovyetler Birliği, İtalya, Yeni Zelanda başta olmak üzere, Yugoslavya, Bulgaristan ve Türkiye'de saf ve zengin zeolit mineral yataklarının varlığı bilinmektedir (Yücel, 1984).

Yapay zeolitler, doğal zeolitlere göre teknik avantaja sahiptirler. Bu avantajları yanında saf olmaları, belli bir tipte olmaları, ticari olarak temin edilebilmeleri, istenen gözenek boyutunda

sentezlenebilmeleri bu zeolit türünü endüstriyel amaçlar için daha kullanılır yapmaktadır. Yapay zeolitlerin belirtilen özelliklerinden dolayı araştırmalar bu malzemeye kaymıştır. Son yıllarda geniş ve saf zeolit yatakları dünyanın çeşitli yörelerinde bulunmuştur. Doğal zeolitlerin geniş yataklar halinde doğada bulunması bu malzemeye ilgiyi arttırmıştır. Bu ilgi, doğal zeolitlerin yapay zeolitlere göre 100 defa daha düşük fiyatta olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla beraber doğal zeolitlerin işletmesi henüz gelişme safhasındadır (Yörükoğulları, 1985).

### 3.1. Zeolitlerin Kimyasal Bileşimleri ve Kristal Yapıları

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel yapısal formülleri

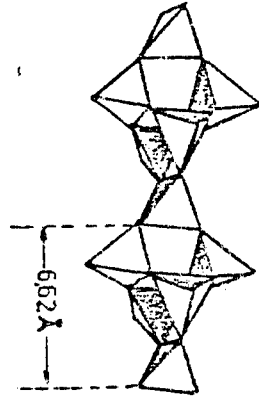


olarak verilebilir. Burada  $M^+$ ,  $Na^+$  ya da  $K^+$  gibi tek değerli bir kation,  $M^{++}$  ise  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$  gibi iki değerli bir kationdur.  $SiO_2/Al_2O_3$  mol oranı ( $y/x$ ) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $SiO_4$  ya da  $AlO_4$  dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve köşelerde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitlerin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün

dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlarca sağlanır (Barrer, 1964).

Zeolitler temelde  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlülerin (tetrahedronlarının) üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler. Yapıdaki her oksijen iki dörtyüzlü tarafından paylaşılır (Şekil 3.1.). Böylece  $O/(Al+Si)=2$  atomik oranı meydana gelir. Üç değerli alüminyumun dörtyüzlülerde yer alması sonucu açığa çıkan eksi yükün Ca, Na, K gibi artı yüklü alkali metal ve toprak alkali iyonları tarafından dengelenmeleri gerekir. Tam dengeli bir yapıda silisyum yerini alüminyum en fazla 1/1 oranında alabilir. Bu durum, aynı temel silikat yapısına sahip feldispat gurubu minerallerde eksi yükün Ca, Na, K gibi katyonlar tarafından dengelenmesi şeklindedir. Yalnız feldispatlarda artı yüklü katyonlar yapı içindeki küçük boşluklarda yer alırlar ve oksijen atomları ile çepeçevre sarılmaları nedeniyle yapı bozulmadan yer değiştirmezler. Aynı durum zeolitlerde farklı durum göstermektedir (Break, 1975).



Şekil 3.1. Zeolit Kristal Yapısını Oluşturan Dörtyüzlülerin Zinzir Bağlanmaları (Break, 1975).

Dörtyüzlülerin oluşturduğu alüminasilikat temel yapısında Na,

Ca, K katyonlarının yer aldığı boşluklar daha büyük olup tüm boşlukları doyuramadıkları için kolaylıkla yer değiştirebilirler.

Zeolitlerin benzer yapıdaki mineral gruplarından ayrılan en önemli özelliklerinden birisi de yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Yapıda bu su moleküllerinin yer alabileceği bir kaç olası boşluk bulunmaktadır. Bu boşluklarda Na, Ca, K katyonları su molekülleri ile çevrilirler ve su molekülleri zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapısına bağlıdır. Genel olarak yapısında kalsiyum iyonu bulunan zeolitler diğer zeolitlere göre daha fazla su içerirler. Şabazit, höylandit ve stilbit yapısı içindeki su molekülleri potasyumdan daha çok kalsiyum katyonu ile bağlantılıdır.

Zeolitler ısıtıldıklarında, 100-350°C'de su molekülleri yapıda değişiklik oluşturmadan, birçok mineralde görülenin tersine, belli sıcaklıklarda kesikli olarak değil, sürekli şekilde yapıdan ayrılırlar (Mumpton, 1986).

Suyun yapıdan uzaklaşması sırasında katyonlardan bazıları da dışarı atılırlar. Yapıda elektrik dengesini korumak için bazı katyonlar kanalların çeperlerinde veya kanal yakınlarındaki boşluklar içinde yer alırlar ve diğer katyonlarla her zaman yer değiştirebilirler. Su moleküllerinin ve katyonlardan bazılarının atılması kanallardaki tıkanmaların giderilmesini sağlar. Ancak tutulan katyonların özellikleri kanal açıklığını büyük ölçüde etkiler. Örneğin elektrik yükünün dengelenmesi için  $Ca^{++}$  katyonu iki  $Na^+$  katyonunun yerini alabilir. Böylece kanal genişliği artar.  $Na^+$  katyonu yerini daha büyük  $K^+$  alırsa kanal genişliği azalır. Yapıda katyonlar ne kadar az bulunurlarsa, o kadar dolaşım özgürlüğüne sahiptirler. Ayrıca tek yüklü ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) daha zayıf elektrik yükleriyle bağlı olduklarından, çift yüklü ( $Ca^{++}$ ) daha hareketlidir.

Birçok zeolitlerin temel kristal yapısı, dört yüzeylilerin birleşmesinden oluşmuş basit bir yüzeylilerin (polihedronların) üç yönlü bağlanması ile şekillenir. Bu çok yüzeylilerin birbirine bağlanma şekli çok değişik olabilir ve bağlanma zeolitlerin kanal

özelliklerini belirler. Kanallar bir, iki veya üç yönde birbirleriyle ilişkili oluşabilirler.

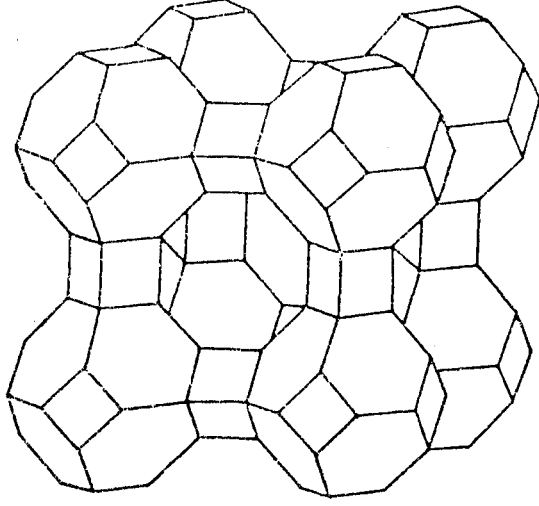
Dört veya altı çokyüzeylelinin birleşmesinden oluşan tek veya çift sıralı halkaların birbirine bağlanması ile kübik yapı hegzagonal prizma yapısı ortaya çıkar (Break, 1975).

Bazı zeolitlerin yapıları dörtyüzlülerin oluşturduğu çokyüzlüler tarafından daha iyi tanımlanabilir. Bu çokyüzlülerin en önemlilerinden biri olan kesik kübik sekizyüzlülerden oluşan yapay A ve X zeolitlerinin kristal yapıları Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.

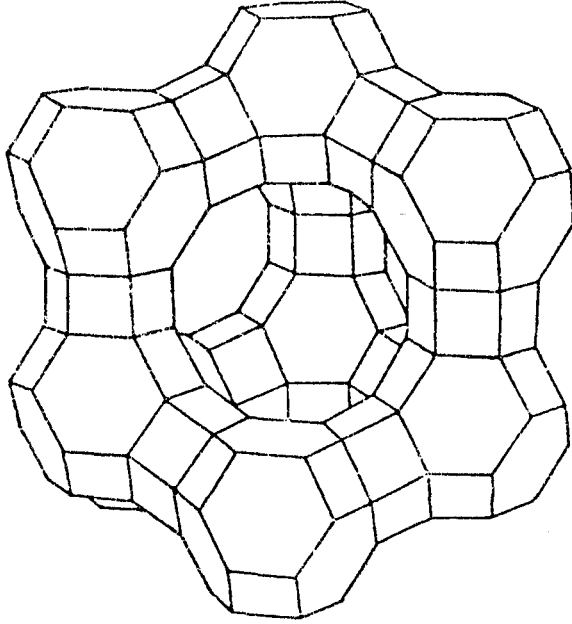
Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencereler 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerir.

Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6, 7 Angstrom dolayındadır. Dört ya da altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar, çünkü altı elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2.5Å kadardır ve ancak çok küçük moleküller (örneğin su) bu pencerelerden geçebilir.

Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir. Bu kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Zeolitlerin boşluk sistemleri bir, iki ya da üç boyutta uzanabilir. Şabazit, erionit, mordenit ve klinoptilolit türü zeolitlerin kristal yapıları projeksiyonlar biçiminde Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.



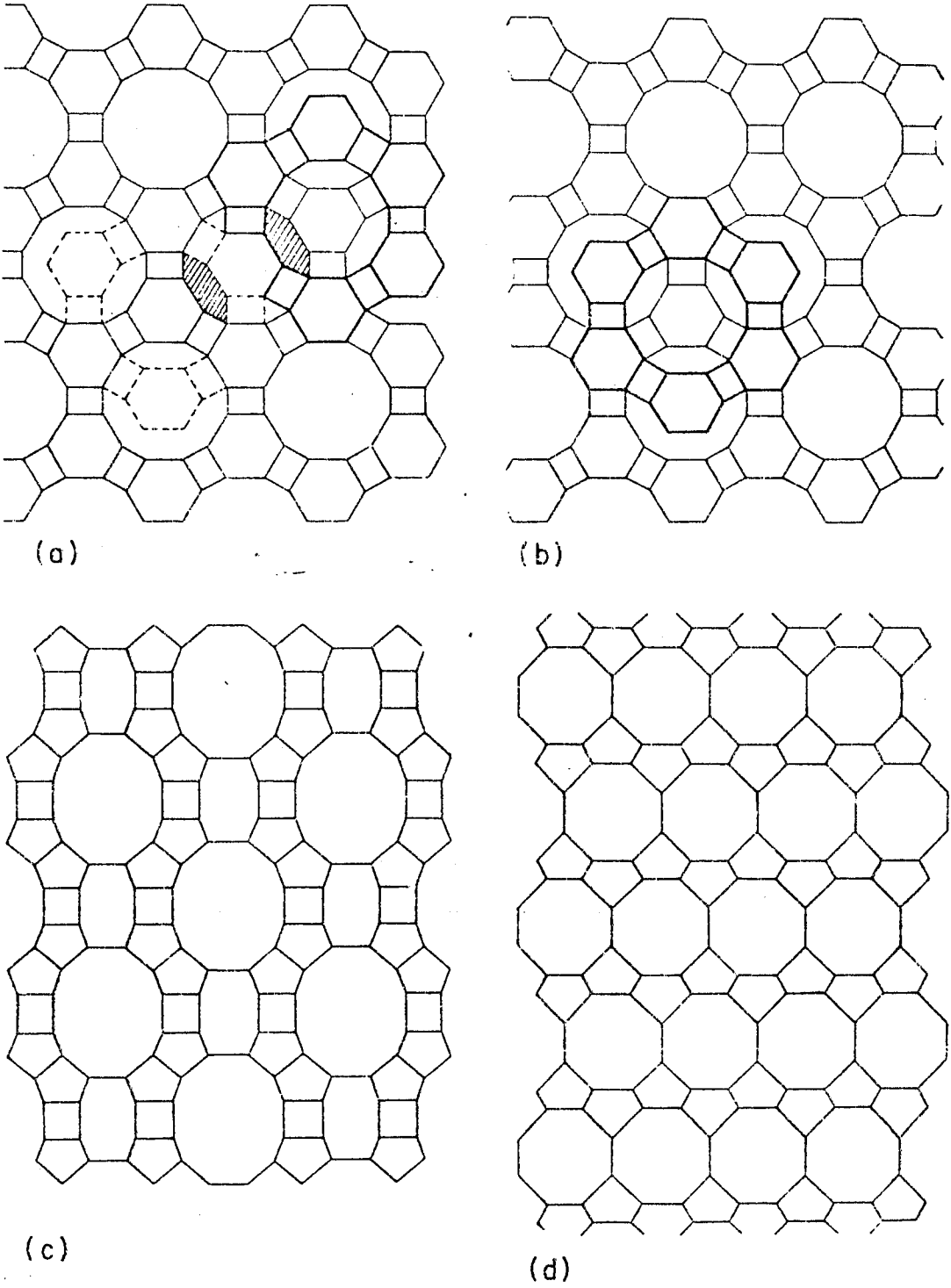
ZEOLİT A



ZEOLİT X

Şekil 3.2. Zeolit A ve zeolit X'in kristal yapıları. Çokyüzlülerin köşelerinde Si ya da Al atomları ve kenarların orta noktalarına yakın yerlerde oksijen atomları bulunmaktadır.





**Şekil 3.3.** Bazı zeolitlerdeki kanal sistemleri. (a) Şabazit, (b) erionit, (c) mordenit, (d) klinoptilolit.

Projeksiyonlar idealleştirilmiş olup çizgilerin kesişme noktaları Si ya da Al atomunu ve çizgiler oksijen köprülerini göstermektedir.

Doğal ve yapay zeolitlerden çoğunun kristal yapısı bilinmektedir. Çizelge 3.1.'de bilinen ve endüstride kullanılan bazı zeolitlerin özellikleri görülmektedir.

Zeolitlerin sınıflandırılması çok yüzeylilerin dizilimlerine göre yapılmaktadır. Bugün 150 değişik yapıda yapay zeolit üretilmiştir. Bunlardan bazılarının kristal yapıları bilinen doğal zeolitlere benzemektedir. Fakat birçoğunun kristal yapısı henüz çözümlenmemiştir.

Zeolitlerin sınıflandırılması çeşitli şekilde yapılmaktadır. Bunlardan biri aşağıdaki Çizelge 3.2.'de verilmiştir (Barrer, 1978).

Çizelge 3.2. Doğal Zeolitlerin Sınıflandırılması

1- <u>Analsim Grubu</u> Analsim Lomontit	5- <u>Höylandit Grubu</u> Höylandit Kliniptilolit Stilbit
2- <u>Natrolit Grubu</u> Natrolit Tomsonit Edingtonit	6- <u>Mordenit Grubu</u> Mordenit Ferriyetit Deshiartit
3- <u>Şabazit Grubu</u> Şabazit Eriyonit Gmelibit	7- <u>Foyasit Grubu</u> Foyasit Linde A
4- <u>Filipsit Grubu</u> Filipsit Gismondin	8- <u>Melanofiyagit Grubu</u> <u>Klarat</u> Melanofiyagit Grubu ZSM-39

Çizelge 3.1. Doğal Zeolit Mineralleri ve Özellikleri (Mumpton, 1986).

Mineral	Kimyasal Bileşimi	Kristal Sistemi	Kristal öz. ağı. gm cm. <sup>-3</sup>	Kristal Boşluğu %	Kanal Yönü Sayısı	Kanal Genişliği	Isı Dayanımı
Analsim (Analcime)	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16} \text{Si}_{32} \text{O}_{96}) \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$	Kübik	1,85	18	1	2,6	yüksek
Filipsit (Phillipsite)	$(\text{Na}, \text{K})_{10} (\text{Al}_{10} \text{Si}_{22} \text{O}_{64}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$	Ortorombik	1,58	31	2	4,2 - 4,4	düşük
Eriyonit (Erionite)	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_9 (\text{Al}_9 \text{Si}_{27} \text{O}_{72}) \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$	Hekzagonal	1,51	35	3	3,6 - 5,2	yüksek
Foyasit (Faujasite)	$\text{Na}_{58} (\text{Al}_{53} \text{Si}_{134} \text{O}_{348}) \cdot 240 \text{H}_2\text{O}$	Kübik	1,27	47	3	7,4	yüksek
Şabazit (Chabazite)	$(\text{Ca}, \text{Na})_6 (\text{Al}_{12} \text{Si}_{24} \text{O}_{72}) \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$	Hekzagonal	1,45	47	3	3,7 - 4,2	yüksek
Natrolit (Natrolite)	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16} \text{Si}_{24} \text{O}_{80}) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Ortorombik	1,76	23	2	2,6 - 3,9	düşük
Mordenit (Mordenite)	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	Ortorombik	1,70	28	2	6,7 - 7,8	yüksek
Höyländit (Heulandite)	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8 \text{Si}_{28} \text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	Monoklinal	1,69	39	2	4,0 - 5,5	düşük
Klinoptilolit (Clinoptilolite)	$(\text{Na}_4 \text{K}_4) (\text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	Monoklinal	-	39	-	-	yüksek
Sülbit (Stülbite)	$\text{Ca}_5 (\text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72}) \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$	Monoklinal	1,64	39	2	4,1 - 6,2	düşük

Diğer bir sınıflandırma ise aşağıdaki gibidir.

### I.- «LİFLİ» ZEOLİTLER (en az iki dilinimli)

Mezotip	$[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \text{Na}_3, 2\text{H}_2\text{O}$
Skolesit	$[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \text{Ca}, 3\text{H}_2\text{O}$
Tomsonit	$[\text{Si}_2(\text{Si}, \text{Al}) \text{Al}_2\text{O}_{10}]_2 \text{NaCa}_2, 5\text{H}_2\text{O}$
Laumontit	$[\text{Si}_2\text{AlO}_6] \text{Ca}, 4\text{H}_2\text{O}$

### II.- «LAMELLİ» ZEOLİTLER (tek dilinimli)

Heulandit	$[\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{18}] \text{Ca}, 6\text{H}_2\text{O}$
Stilbit	$[\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{18}] \text{Ca}, 7\text{H}_2\text{O}$

### III.- «İZOMETRİK» ZEOLİTLER (iyi dilinim yok)

Harmatom	$[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{16}] \text{Ba}, 6\text{H}_2\text{O}$
Fillipsit	$[\text{Si}_5\text{Al}_3\text{O}_{16}] \text{KCa}, 6\text{H}_2\text{O}$
Şabazit	$[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{12}] (\text{Ca}, \text{Na}_2), 6\text{H}_2\text{O}$
Analsim	$[\text{Si}_2\text{AlO}_6] (\text{Na}_2, \text{Ca}), 2\text{H}_2\text{O}$

### IV.- SAHTE ZEOLİTLER

Apofillit	Fillosilikat	$[(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2   (\text{OH}, \text{F})] \text{KCa}_4, 8\text{H}_2\text{O}$
Prehmit	Nezosubsilikat	$[\text{Si}_2\text{O}_7   \text{SiO}_4] \text{Ca}_2 (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2, \text{H}_2\text{O}$
Datolit	Tektosilikat	$[\text{SiBO}_4   \text{OH}] \text{Ca}$
Pektolit	İnosilikat	$[\text{SiO}_3]_3 \text{HNaCa}_2$

Bütün bu minerallere kalsit, klorit vs. ile birlikte bilhassa volkanik taşların boşluklarında rastlanır. Genel olarak feldspat ve feldspatoidlerin değişimi neticesi hasil olurlar. Daha nadiren, metamorfik ve magmatik taşların çatlaklarında bulunurlar (Roubault, 1972).

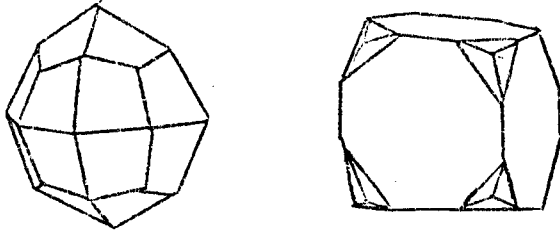
### 3.2. Önemli Zeolit Mineralleri

#### 3.2.1. Analsim - $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Kristallografi: Kübik;  $4/m \bar{3} 2/m$ . Genellikle trapezoedr (Şekil 3.4.) bazen küb ile trapezoedr bileşik şekilleri görülebilir (Şekil 3.4.). Çoğunlukla kristal biçiminde olup nadir olarak masif meydana gelen örnekler vardır.

Fiziksel özellikler: Sertlik 5-5,5, yoğunluk 2,27, parlaklık ise camsıdır. Renksiz ve beyaz sahip olabilirken, saydam-yarısaydam özellik gösterir. Kırılma indisi 1,48-1,49 dur.

Bileşim:  $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşimindeki oksit yüzdeleri;  $\text{Na}_2\text{O}$  %14,1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  %23,2,  $\text{SiO}_2$  %54,5,  $\text{H}_2\text{O}$  %8,2. Bir miktar K, Na yerine geçebilir.



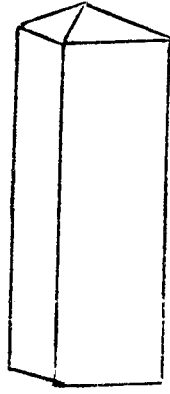
Şekil 3.4. Analsim Kristalleri

Tanınması: Alevi sarıya boyar (sodyum), ergimesi renksiz cam yapar. Kapalı tüplerde su verir. Serbest büyüyen kristalleri ve camsı parlaklığı ile tanınır. Kristalleri lösitle benzer fakat kolay ergimesi, su bulundurması ve bulunuş biçimi ile ayrılır.

Bulunuşu: Analsim volkanik kayaların boşluklarında kalsit ve diğer zeolit mineralleri ile beraber bulunur. Bazen analsim kayacın esas minerallerinden biri veya volkanik kayaların ayrışım ürünü olarak bulunabilir. Analsim ayrıca sedimanter kayalarda ikinci mineral olarak bulunur.

### 3.2.2. Natrolit - $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Kristallografi: Ortarombik;  $mm2$ . Prizmatik kristaller yapar (Şekil 3.5.). Boyuna çizgili prizma zonları ile iğnemsî bir görünüm kazanırlar. Genellikle ışınal kristal grupları halinde bulunur. Lifsel, masif veya taneli olabilir.



Şekil 3.5. Natrolit Kristali

Fiziksel özellikler: (100) yüzeyinde dilinim mükemmeldir. Sertliği 5-5,5, yoğunluğu 2,25 ve camsı parlaklıktadır. Mineral rengi ise renksiz veya beyaz olup ender olarak sarı tonlu veya kırmızıdır. Saydam veya yarı saydamdır.

Bileşim:  $\text{Na}_2\text{O}$  %26,8,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  %26,8,  $\text{SiO}_2$  %47,4,  $\text{H}_2\text{O}$  %9,5 dir. Bir miktar K, Na yerini alabilmektedir.

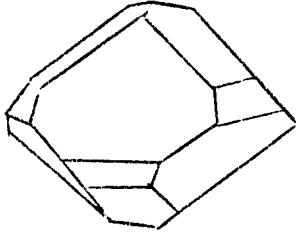
Tanınması: Alevi sarı sodyum rengine boyar ve ergimesi saydam cam yapar. Kapalı tüpte su verir. HCl'de çözünür ve buharlaşma ile jelatin oluşturur.

Bulunuşu: Natrolit karakteristik olarak kalsit ve diğer zeolitlerle beraber bazaltlardaki boşluklar içinde bulunur.

### 3.2.3 Şabazit - $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kristallografi: Hekzegonal-R;  $3\ 2/m$ . Genellikle romboedr biçimli kristaller yapar. Açılar dike yakındır. Kristalde birden fazla farklı

romboedr bulunabilir (Şekil 3.6.). Çok sık olarak girik ikizlenmeler yapar.



Şekil 3.6. Şabazit Kristali

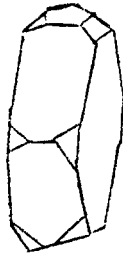
Fiziksel özellikler: Dilinim (1011) yüzeyinde iyi değildir. Sertlik 4-5, yoğunluk 2,05-2,15 olup, camsı parlaklığa sahiptir. Mineral rengi beyaz, sarı, pembe veya kırmızı olup, saydam-yarı saydam özellik gösterir.

Tanınması: Kalsitten iyi olmayan dilinim ve HCl ile tepkimesinde köpürmemesiyle ayrılır. Şişerek ergir ve cam yapar. Hidroklorik asitte çözünür. Bu çözünmede silis ayrılır fakat jel yapmaz. Kapalı tüpte çok su verir.

Bulunuşu: Şabazit genel olarak diğer zeolitlerle beraber bazaltlar içindeki boşlukları doldurmuş olarak bulunur. Ayrıca tortul kayalarda ikincil mineral olarak bulunur (Winchell, 1961).

#### 3.2.4. Heulandit - $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kristallografi: Monoklinik; 2/m. Kristalleri ortarombik simetrlili gibi görünür (Şekil 3.7.). Çok sık olarak (010) yüzeylerinin egemen olduğu elmas biçimli kristaller yapar.



Şekil 3.7. Heulandit Kristali

Fiziksel özellikler: Dilinim (010) yüzeyinde mükemmel. Sertlik 3,5-4 ve yoğunluk 2,18-2,2 olup camsı, (010) yüzeylerinde inci parlaklığına sahiptir. Mineral rengi; renksiz, sarı veya kırmızı olabilmektedir. Saydam-yarı saydam özellik gösterir.

Tanınması: Köpürerek ergir ve beyaz cam oluşturabilir. Kapalı tüpte su verir. Kristal şekli, tek yöndeki mükemmel dilinimi ve bu dilinim yüzeyindeki inci parlaklığı ile tanınır.

Bulunuşu: Heulandit bazik magmatik kayalarda stilbit ile birlikte bulunur. Sedimenter kayalarda ikincil mineral olarak gelişir (Frestas, 1984).

### 3.2.5. Stilbit - $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Kristallografi: Monoklinik; 2/m. Kristaller genellikle tabular veya demet yağışlımları halinde görülür, (Şekil 3.8.), bazen haç ikizleri yaparlar.



Şekil 3.8. Stilbit



Fiziksel özellikleri: Dilinim (010) yüzeyinde mükemmeldir. Sertliği 3,5-4, yoğunluğu 2,1-2,2 olup camsı parlaklık ve kırılma düzleminde inci parlaklığı gösterir. Rengi ise sarı, kahverengi veya kırmızı olup yarı saydamdır.

Tanınması: Dilinimi, dilinim yüzeyindeki inci parlaklığı ve kristal yığışım biçimi ile tanınır. Köpürerek ergir ve beyaz bir mine yapar. HCl'de çözünür ve silis jel yapmaz. Kapalı tüpte su verir.

Bulunuşu: Stilbit, bazalt ve benzer diğer kayaçların boşluklarında diğer zeolitler, özellikle heulandit ve kalsitle beraber bulunur (Hurlbut, 1971; Heinrich, 1965).

### 3.3. Klinoptilolit $((Na_4K_4)(Al_8Si_{40}O_{96}) \cdot 24H_2O)$

#### Zeolitin Özellikleri

Doğal klinoptilolit ve hōlandit aynı kristal yapıya sahip fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir. Bu zeolitlerin X ışını diyagramları hemen birbirlerinin aynısı olduğundan bu metod ile ayırt edilmeleri imkansızdır. Klinoptilolitik silika bakımından hōlandite göre daha zengindir ve ısıya daha fazla dayanıklıdır. Klinoptilolitde  $SiO_2/Al_2O_3$  mol oranı genellikle 8,5 ile 10,5 arasında değişmektedir. Hōlandit ısıtıldığında  $230^\circ C$  de hōlandite B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte ve  $350^\circ C$  de tamamen amorfleşmektedir, buna karşılık klinoptilolit  $700^\circ C$  ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Bu iki zeolit mineralini ayırt etmek için ısıya karşı dayanıklılık deneyleri gerekmektedir. Adsorbent olarak kullanım söz konusu olduğunda klinoptilolit dehidratasyonda kararlılığı bakımından hōlandite göre daha uygun bir materyaldir (Mumpton, 1960).

Alüminosilikatlar mineral asitlerle muamele edildiklerinde yapılarındaki kationlar hidrojen iyonları ile değişebilir ve aynı zamanda Al-O-Si bağları hidroliz olarak alüminyum yapıdan çıkarılabilir. Birçok alüminyumlu mineraller hidroliz sonucu kolloidal silika ve alüminyum tuzlarına parçalanır. Silika

bakımından zengin bazı zeolitlerde kolloidal silikanın yerini silika jeli alır. Zeolitlerde silika/alümina oranı arttıkça silika jelin zeolitin kristal yapısının özelliklerini daha fazla taşıyacağı tahmin edilir. Böylece silika bakımından zengin zeolitlerin asitlerle muamelesi sonucu bu zeolitlerin kristal yapılarının özelliklerini, dolayısı ile molekül eleme özelliklerini, taşıyan asite dayanıklı silika bakımından zengin adsorbentler hazırlanabilir. Klinoptilolit zeoliti silika bakımından zengin bir zeolittir ve asit ile muamelesinden ilginç adsorptif özellikleri olan molekül elekleri hazırlanabilir. Bir zeolitin asitle muameleye rağmen kristal yapılarını koruyabilmeleri ayrıca şu bakımlardan önem taşır; doğal zeolitlerin kanal ve gözeneklerinde geçişi engelleyen amorf maddeleri asit ile yıkayarak zeoliti aktifleştirmek mümkün olmaktadır. Ayrıca asite karşı dayanıklı doğal zeolitler kükürt dioksit, hidrojen sülfür ve karbon dioksit gibi gazların tutulmasında ve klor gibi asidik gazların kurutulması uygulamalarında avantajlı duruma sahip olabilirler (Barrer, 1964).

### 3.4. Yapay Zeolitlerin Üretimi

Adsorpsiyon olayı keşfedilmeden beri fiziksel adsorplayıcı olarak ekseri kömür, çeşitli oksit jelleri, silika jel, tabii zeolitler ve son yıllarda da sentetik zeolitler kullanılmaktadır.

Deneyler göstermiştir ki sentetik zeolitler diğerlerine nazaran daha iyi adsorplayıcıdır. Çünkü adsorplanan maddenin çok küçük konsantrasyonlarında bile büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Seçici olarak adsorpladıklarından molekülleri boyutlarına göre ayırma imkanını sağlarlar, yani molekül eleği olarak kullanılırlar. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasiteleri çok az azalır ve oldukça yüksek sıcaklıklarda da adsorpladıkları maddeyi kristal yapıları bozulmadan geri verirler. Adsorplanan madde ile kimyasal bir reaksiyona girmezler. Doymamış organik bileşikleri ve polar

molekülleri daha kolaylıkla adsorplarlar ve bilhassa suyu hepsine tercih ettiklerinden gaz ve sıvıları kurutma işlerinde kullanırlar. Laboratuvarlarda yüksek vakum elde etmede ve teknikte petrol ürünlerinin ayrılmasında da kullanılmaktadır. Ayrıca binlerce defa desorbe edilip yeniden kullanıldıkları için de ekonomiktirler.

Yapay zeolit üretimini amaçlayan ilk çalışmalarda, doğal zeolitlerin oluştuğu jeotermal koşullarda olduğu gibi yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta sentez çalışmaları yapılmıştır. Ancak zeolit A, X ve Y'nin sentezlerini atmosfer basıncında ve 100°C'ı geçmeyen sıcaklıklarda gerçekleştirilebildiği, 1955-1965 yılları arasında yapılan çalışmalarda bulunmuştur. Böylesine uygun sentez koşullarında üretilen ve doğal eşdeğerleri olmayan zeolit A, X ve Y'nin geniş kullanım alanları bulabilmesi molekül eleği endüstrisinin hızla gelişmesini sağlamıştır. Yüksek sıcaklıklarda üretilen zeolitler üzerinde çalışmalar süregelmektedir, ancak bugün de yapay molekül eleği endüstrisinin temel ürünleri, uygun sentez koşullarında üretilen zeolit A, X ve Y olmakta devam etmektedir (Kırk Othmer, 1981).

Yapay zeolit üretim yöntemleri, kullanılan hammadde kaynaklarına bağlı olarak ikiye ayrılabilir:

1. Hidrojelden üretim yöntemi: Bu yöntemde sodyum silikat (su camı), çöktürülmüş amorf silika tozu, alüminyum trihidrat ve kostik soda ile hazırlanan sodyum alüminat peltesi gibi endüstriyel anlamda yüksek saflıkta hammaddeler kullanılır. Amorf hammaddelerle hazırlanan hidrojelin reaktifliği yüksektir.

2. Doğal minerallerin hammadde olarak kullanımı: Yapay zeolit üretiminde kil minerallerinin kostik soda kullanımıyla zeolite dönüştürülmesi, ya da zeolit yapısındaki alüminyum boksitten sağlanması örneklerinde olduğu gibi doğal mineraller de hammadde olarak kullanılabilirler.

Hidrojelden zeolit A, X ve Y üretimi için kullanılan hammadde miktarları ve hidrojel bileşimi Çizelge 3.3.'de verilmiştir. Şekil 3.9. bu üretim yönteminin akım şemasını göstermektedir.

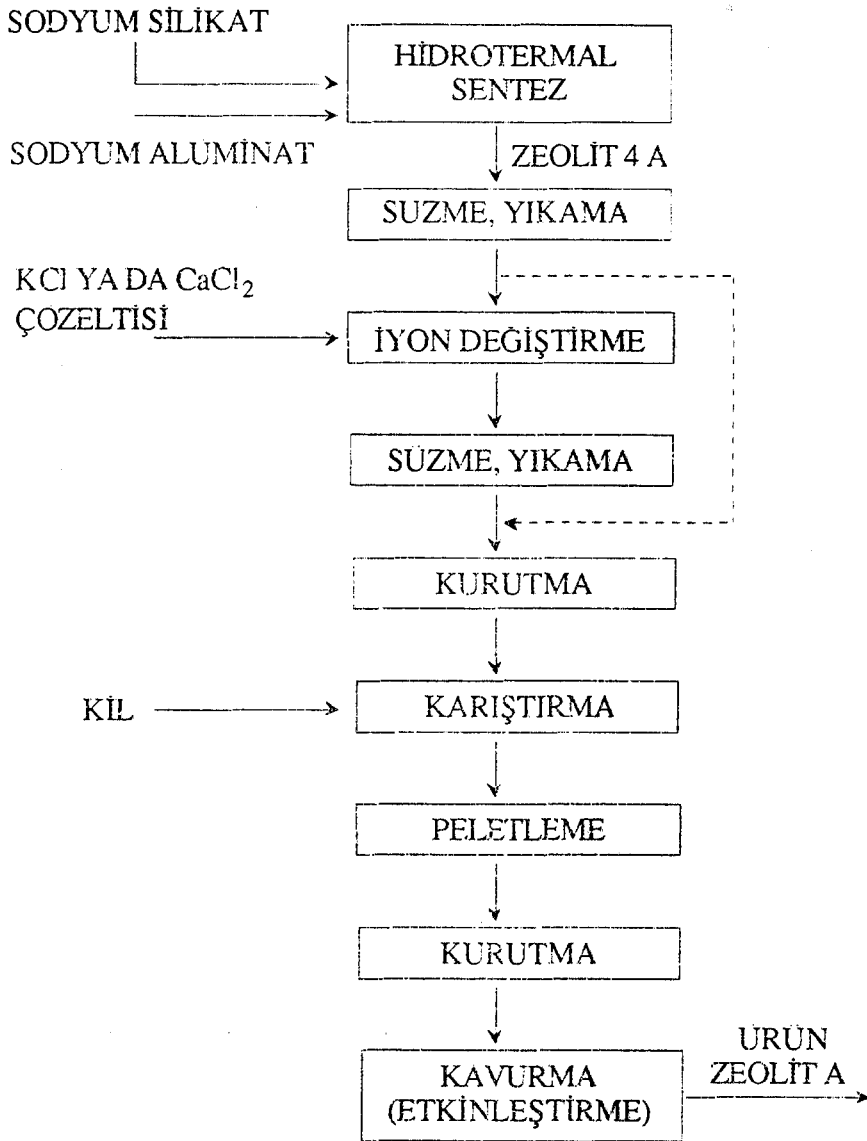
Çizelge 3.3. Zeolit A, X ve Y'nin Hidrojelden Üretim Koşulları

Hammaddeler	Kuru temelde 1000 kg zeolit A, X ya da Y üretimi için kullanılan miktar (kg)		
	Zeolit A	Zeolit X	Zeolit Y
Sodyum silikat (%9,4 Na <sub>2</sub> O, %28,4 SiO <sub>2</sub> )	1350	3000	-
Toz silika	-	-	1450
Alüminyum trihidrat (%65 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %35 H <sub>2</sub> O)	575	500	340
Kostik soda çözeltisi (%50 NaOH)	870	1600	1400
Su	3135	7687	5300
Jel kompozisyonu, mol	Zeolit A	Zeolit X	Zeolit Y
Na <sub>2</sub> O	2,04	4,09	4,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1,0	1,0
SiO <sub>2</sub>	1,75	3,0	10,6
H <sub>2</sub> O	70	176	161

Sıcaklık : 90-105°C

Basınç : ~1 atm.

Her iki üretim süresinde de üretilen zeolit sodyum katyonu içerir. Elde edilen ürün ise ince toz görünümündedir. Bu toz içersindeki zeolit kristalleri genellikle 0,5-5 µm boyutlarındadır. Ancak zeolitlerin katalizör ve arsobent olarak kullanım alanlarında toz zeolit kullanımı uygun olmaz. Bu nedenle zeolitlerin parçacık (palet, granül ya da boncuk) haline getirilmeleri gerekir. Parçacık yapımında bağlayıcı olarak değişik türde killer kullanılır. Parçacık üretiminde ürünün aşınma dayanıklılığının yüksek olmasının yanısıra ürünün makro gözenekliliğinin de istenilen düzeyde tutulması gerekir. Boncuk biçiminde üretilen parçacıkların aşınma dayanıklıkları genellikle daha yüksek olmakla birlikte makro gözeneklikleri daha düşüktür.



Şekil 3.9. Yapay Zeolit Üretimi

Zeolit ürünün kullanımı  $\text{Na}^+$  dışında bir katyonu gerektiriyorsa, zeolit üretim süreci ek olarak bir iyon değişirme işlemi de içerir. Çizelge 3.3.'de belirtilen koşullarda üretilen ve  $\text{Na}^+$  katyonu içeren zeolit A'nın  $\text{K}^+$  ya da  $\text{Ca}^{++}$  iyonu içeren türleri, sodyum A (diğer adıyla 4A) zeolitiin potasyum ya da kalsiyum tuzu sulu çözeltileri ile iyon değişirmesi yoluyla üretilir (Yücel, 1984; Break, 1980).

### 3.5. Zeolit Yapısında Bulunan Katyonların Önemi

Zeolitlerin kristal yapılarında bulunan  $AlO_4$  dörtyüzlüsü yapıya eksi bir yük getirir ve bu yükün katyonlar tarafından dengelenmesi gerekir. Katyonlar şu bakımdan önem taşırlar:

1. Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar başka iyonları içeren çözeltilerle temasa gelmeleri durumunda bu iyonlarla yer değiştirebilirler. bu yöntemle bir zeolitin değişik katyonlar içeren türleri hazırlanabilir.

2. Sulu ortamda hareket edebilen katyonlar zeolitlerin içerdiği su ısıtılarak uçurulduğunda zeolitin gözenek ve kanallarında belirli yerleri seçer ve sabit duruma geçebilirler. Katyonlarca seçilen bu yerler zeolitin pencerelerine yakın ise zeolitin pencere boyutu bir ölçüde daraltılmış olur. böylece katyon değiştirilmesi ile bir zeolitin etkin pencere boyutu değiştirilebilir. Sekiz oksijen iyonu içeren pencerelerle birleşen üç boyutlu bir gözenek sistemi olan zeolit A'da (Şekil 3.2) pencere çapı yaklaşık 5 Angstrom'dur. Ancak zeolit A sodyum katyonları içerdiğinde, bu katyonların bazıları pencere yakınlarında yer alırlar ve pencereleri bir ölçüde kapatarak etkin pencere boyutunu 4 Angstrom'a indirirler. Eğer sodyum iyonları potasyum iyonları ile değiştirilirse, bu iyonlar sodyumdan daha büyük boyutlu olduklarından etkin pencere çapı daha da küçülerek 3 Angstrom'a iner. Eğer bu katyonların yerini kalsiyum iyonları alırsa, bir kalsiyum iyonu değerlikçe iki sodyum ya da potasyum iyonuna eş değer olduğundan, pencere önündeki katyonlar çekilir ve pencere etkin çapı 5 Angstrom olur. Böylece katyon değiştirme ile aynı zeolitin değişik pencere boyutlarında ce dolayısıyla değişik molekül eleme özellikleri olan türleri hazırlanabilir.

3. Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki elektrik yükü dağılımını etkiler. Bu nedenle katyon değiştirme yoluyla zeolitin adsorplama özellikleri ve katalitik etkinlikleri değiştirilebilir (Mumpton, 1986).

### 3.6. Zeolitlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Oranının Önemi ve Değiştirilmesi Olanakları

Bazı zeolitlerde  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlüleri  $\text{SiO}_4$  ile değiştirilebilir ve bu durum kristal yapısında bir değişikliğe neden olmaz. Başka bir deyişle bazı zeolitlerin  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı belirli sınırlar içerisinde değiştirilebilir. Zeolit A ve zeolit X'de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı yaklaşık olarak ikidir. Bu oran zeolitler için ulaşılabilecek en yüksek alüminyum miktarıdır. Löwenstein kuralı uyarınca bir oksijen iyonu iki alüminyum iyonuna bağlanamaz, yani Al-O-Al bağları oluşturulamaz. Bu durumda zeolit A ve X, en yüksek katyon kapasitesi olan zeolitlerdir. Bu özelliklerinden dolayı A ve X bilinen gözenekli maddeler arasında en heterojen iç yüzeyi olan maddelerdir. Çünkü alüminyumsilikat yapısı içerisinde yuvalanan katyonlar yüksek elektrostatik alan gradyanları oluştururlar. Bu zeolitler su gibi polar moleküller ile polarize olabilen moleküllere yüksek ilgi ve seçicilik gösterirler ve kurutma ve saflaştırma uygulamalarında geniş ölçüde kullanımları bu özelliğe dayanır.

Alüminyum bakımından zengin zeolitlerin aside ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azdır. Bunun nedeni, dörtyüzlülerde bulunan alüminyum yerlerinin su buharına, suya ve aside karşı zayıf olmasından ileri gelir.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı arttıkça zeolitlerin asitlere ve sıcaklığa karşı dayanıklılıklarının arttığı gözlenmiştir. Örneğin  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı yaklaşık 10 olan mordenit zeoliti sıcaklığa ve asitlere karşı yüksek kararlılık gösterir. Zeolit X ile aynı kristal yapıda olan zeolit Y'de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı 3-6 arasındadır ve  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı 2-3 arasında olan zeolit X'e oranla sıcaklığa karşı daha dayanıklıdır. Bu ve diğer bazı özelliklerinden dolayı zeolit Y, parçalanma, hidrojenle parçalanma ve izomerleşme katalizörü olarak kullanılmaktadır.

Bazı zeolitlerde alüminyumun bir bölümü mineral asitleri aracılığıyla ya da kompleks oluşturma yoluyla yapıdan uzaklaştı-

rılabilir. Örnek olarak mordenitin kristal yapısındaki alüminyumun %90'a kadar olan bölümünün mineral asitler kullanılarak yapıdan uzaklaştırılması ve  $\text{SiO}_2$  bakımından zengin mordenit türleri hazırlanması gösterilebilir. Bu işlem mordenitin kristal yapısında önemli bir değişikliğe neden olmaz. Klinoptilolit mineralinden de benzer yöntemlerle kristal yapısındaki alüminyum azaltılabilir. Ancak belirli bir oranda alüminyumun çıkartılmasından sonra kristal yapıda bazı değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Diğer bir yöntem de amonyak ile kationları değiştirilmiş olan zeolitin ısıtılarak amonyakın uçurulmasıdır. Böylece katyondan yoksun molekül elekleri hazırlanabilir ve petrokimya alanında katalitik tepkimeler için kullanılabilirler (Semmens, 1984).

### 3.7. Zeolitlerin Adsorplama Özellikleri

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri, daha önce de belirtildiği gibi, bal peteğine benzer tekdüze, mikrogözenekli bir yapıya sahip olmalarıdır. bu mikrogözenekler yine mikropence-relerle birleşip bir, iki ya da üç boyutlu boşluk sistemleri oluştururlar. Üç boyutlu sistemlere yapay A ve X zeolitleri örnek gösterilebilir. Diğer bazı zeolitlerde ise boşluk sistemleri kanallar biçimindedir. Mordenit zeolitinin bir boyutlu kanallar biçiminde bir boşluk yapısına sahip olduğu söylenebilir.

Zeolitlerde pencere çapları zeolitin ve içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 3-13Å<sup>o</sup> arasında değişir. Bu boyutlar birçok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin mikrogözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile

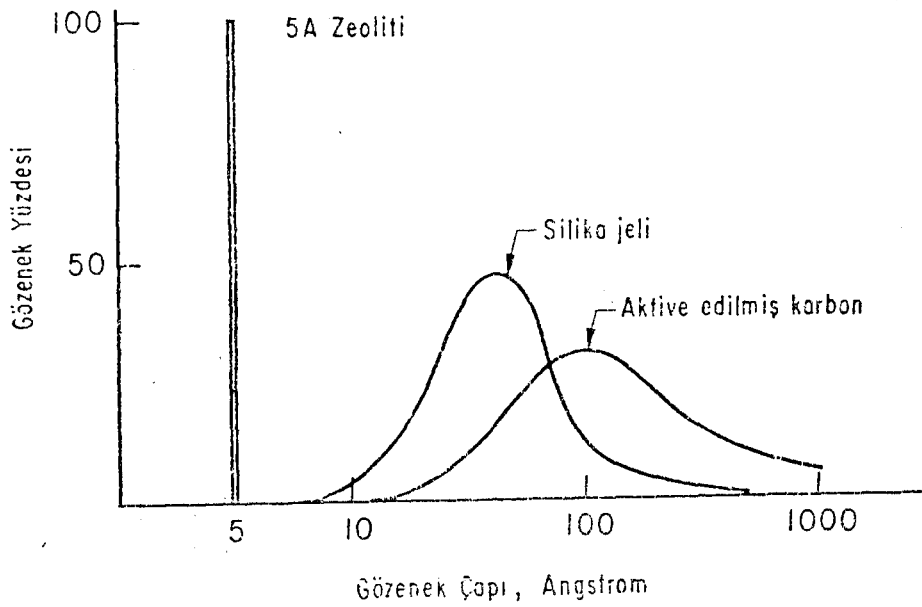


doldurulabilir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliğinden dolayı «molekül elekleri» adı verilmiştir. Zeolitler tekdüze bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbanlardan ayrılırlar (Şekil 3.10.). Zeolitler, ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. bu özelliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Zeolitlerin bu iki adsorplama özelliği bundan 15-20 yıl önce hayal bile edilemeyen bazı arıtma ve ayırma işlemlerini bugün mümkün kılmıştır. Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma biçiminde düşünmek daha doğru olur. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısı boşluklarının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genellikle yüzde biri kadardır.

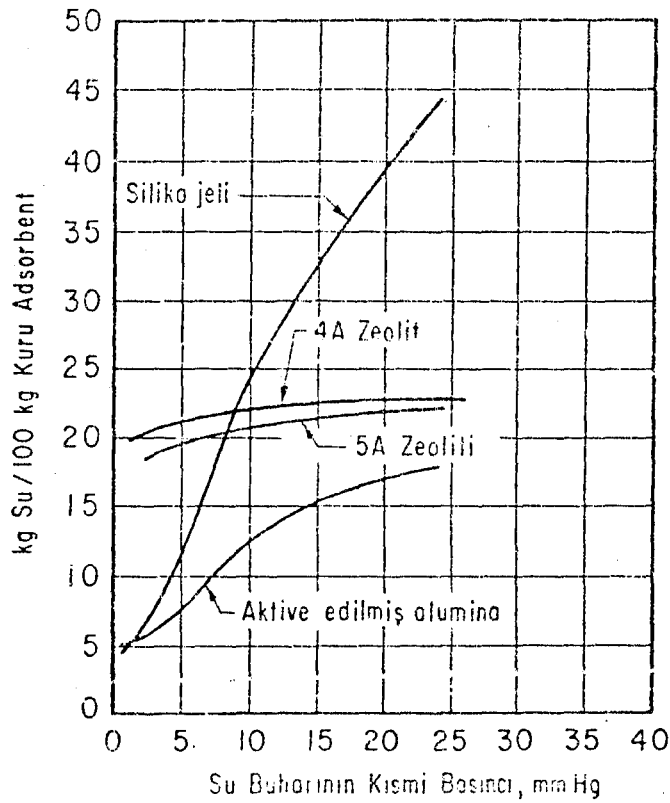
Bir gaz ya da sıvı ile temas ettirilen susuzlaştırılmış zeolitin gözenekleri bu moleküllerce hızla doldurulur ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorplama olayı durur. Sabit sıcaklıkta ve denge durumunda adsorplanan madde miktarının akışkanın derişiminin ya da kısmi basıncın fonksiyonu olarak gösterildiği ve «adsorplama izotermi» denilen grafikler, bu nedenle zeolitlerde genellikle bir dik açı biçiminde olurlar. Şekil 3.11. su buharının bazı zeolitlerle ve diğer adsorbentler için adsorplama izotermi vermiştir. Görüldüğü gibi zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir. Bu durum zeolitlerin gazlar ve sıvılar içinde düşük derişimleri olan bazı safsızlıkların arıtılmasında geniş ölçüde kullanıma yol açmıştır.

Zeolitlerin adsorbent olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbentlere oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama

kapasitelerine sahip olmalarıdır (Mumpton, 1986).



Şekil 3.10. Bazı Adsorbanların Gözenek Boyut Dağılımı



Şekil 3.11. Su Buharının Bazı Adsorbanlarda 25°C'da Adsorplama İzotermi

### 3.8. Zeolitlerin Katalizör Olarak Özellikleri

Zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler ve alkanların parçalanması ve izomerleşmesiyle aromatik alkillenmesi gibi karbonyum iyonunun olduğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Amorf silika-alümina katalizörlere göre zeolitler değişik özellikler gösterirler. Zeolitlerin kristal yapılarından gelen özelliği  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$  dörtyüzlülerinin belirli ve tekrarlanabilir bir dizilişleri olmasıdır. Asit yerlerin kuvveti ve yoğunluğu zeolitin yapısına, bileşimine ve katyon türüne bağlıdır. Çoğu durumlarda katalitik etkinlik gösteren merkezler yapıdaki katyonların bulunduğu yerler olarak gösterilebilir. Zeolitlerin katalizör olarak etkinlikleri amorf silika-alümina katalizörlerden çok daha fazladır ve tepkime ürününün bileşimi birçok durumlarda çok değişiktir. Bunun nedeni genellikle zeolitlerin molekül eleme özelliklerinden ileri gelir. Çoğu tepkimelerde ancak zeolit pencerelerinden geçebilen moleküller katalitik etkinlik gösteren yerlere ulaşabilir ve dönüşüme uğrarlar ve böylece zeolitler molekül boyut ve biçimine göre seçicilik gösterirler.

İki fonksiyonlu (dual function) zeolit katalizörler, zeolit katyonlarının metal iyonlarıyla değiştirilmesi ve bu metal iyonlarının elementel metale indirgenmesi ile hazırlanabilir. bunun bir örneği hidrokraking katalizörü olarak kullanılan platinli zeolit Y'dir (Kırk-Othmer, 1981).

### 3.9. Zeolitlerin İyon Değiştirici Olarak Özelliği

Zeolitlerin üçüncü önemli özelliği seçici olarak katyon değiştirebilmeleridir. Zeolitlerin endüstride ve evlerde kullanılan suların sertliğini gidermek amacıyla kullanılması için 1950'lerde yapılan çalışmalar, bu alanda aynı amaçla geliştirilen organik iyon değiştirici reçinelerin özellikle rejenerasyonda daha üstün olduğunu

ortaya çıkarmıştır. Ancak son yıllarda çevre kirlenmesinin önlenmesine yönelik çalışmalar sonucu zeolitlerin iyon değiştirme özelliklerine dayalı uygulamalar geliştirilmiştir. Zeolitlerin iyon değiştirici olarak kullanılmakta olduğu uygulamalarla geliştirilmekte olan kullanım alanları vardır. Bölüm 5'de zeolitlerin iyon değiştirici özellikleri geniş biçimde ele alınmıştır.

### 3.10. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin çeşitli uygulama alanları üzerinde çalışılmakta olmasına ve bu açıdan taşıdıkları potansiyelin oldukça geniş görünmesine karşın, günümüze dek ancak Çizelge 3.4.'de verilen az sayıda doğal ve sentetik zeolit, ticari kullanım alanı bulmuştur. Bu oniki temel zeolit tipinin bir bölümü, şimdilik tek bir ticari uygulama alanına sahiptir. Bunlara örnek olarak, yalnızca iyon-değiştirici olarak kullanılan F ve W zeolitleri ile, yalnızca katalitik uygulamalarda kullanılan ZSM-5 zeoliti gösterilebilir. X ve Y gibi bazı zeolitler ise hem adsorpsiyon hem de kataliz alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

A, X, Y ve ZSM-5 gibi önemli sentetik zeolitler doğada mineral olarak bulunmamaktadırlar. Ticari uygulama alanı bulan sentetik zeolitlerden yalnızca «Zeolon» olarak bilinen «geniş kanallı» mordenitin tip olarak doğal karşılığı vardır, fakat bu doğal zeolit de kanal yapısındaki farklılıktan ötürü sentetik Zeolon gibi katalitik uygulamalarda değil, adsorpsiyon alanında kullanılmaktadır (Sand, 1968).

Doğal zeolitlerin, sentetiklerle kıyaslandığında, görece olarak daha ucuz olmalarına karşın, değerlendirilmeleri konusunda daha az yol katedilmiş olmasının çeşitli nedenleri vardır. Doğada geniş ve istenen saflıkta oluşumlar halinde bulunan tiplerin sayılı oluşu, dolayısıyla da gözenek boyutu ve boşluk hacimlerinin sınırlılığı, doğal zeolitlerin, kullanımlarını kısıtlayan gerçek sakıncalarıdır.

Bileşimlerinin tekdüze (uniform) olmayışı ve yer yer içerdikleri safsızlıklar, özellikle katalitik uygulamalarda aranan duyarlılıktaki tekrarlanabilirliği (reproducibility) sağlayamamaktadır. Ancak, doğal zeolitlerin safsızlıklarından arındırılmaları ve bazı ön işlemler ile etkileştirilmelerinin (activation) bugüne dek yeterince araştırılmamış olması da bu minerallerin göreceli değerlerinin çoğunun henüz belirlenmemiş olmasına yol açmıştır. Sentez araştırmalarını başlatarak, çok «özel» katalitik uygulamalara yönelik olarak sürdüren Mobil ve Union Carbide gibi güçlü araştırma gruplarının, araştırmaların doğrultusunda belirlenmesinde oldukça önemli bir etkileri olduğu söylenebilir (Breck, 1975).

**Çizelge 3.4. Endüstriyel Kullanım Alanı Olan Zeolit Türleri ve Özellikleri**

Zeolit Türleri	Gözenek Boyutları (Å)	Si/Al Oranı
<u>Doğal Zeolitler</u>		
Mordenit	(6,7x7)	(8,2-10)
Çabazit	(3,6x3,7)	(3,2-6)
Erionit	(3,6x5,2)	(5,8-7,4)
Klinoptilolit	(4,4x7,2)(4,1x4,7)	(8,5-10,5)
<u>Yapay Zeolitler</u>		
KA	3	2,0
NaA Kristal yapıları	4	2,0
CaA aynı	5	2,0
X	7,4	2-3
Y Kristal yapıları aynı	7,4	3-6
Mordenit	(6,7x7,0)	10
ZSM-5	(5,4x5,6)	30
Omega	(7)	6-8

Dikkatlerin daha çok sentetik zeolitler üzerine çekilmiş olması, doğalların değerlendirilmesi konusundaki çalışmalarını özellikle ABD ve bazı Avrupa ülkelerinde yavaşlatmışsa da, Japonya, Kore, SSCB ve Balkan ülkelerinde doğal zeolit oluşumlarına ilişkin araştırmalar

sürmüştür. Bu ülkelerde zeolit minerallerinin giderek yaygınlaşan kullanımları ve yapılan çalışmalar arasında katalitik uygulamaların da yer alması bu kanıyı desteklemektedir (Şenatalar, 1982).

Zeolitlerin kullanım alanları beş ana başlık altında toplanabilmektedir.

1. Adsorbent Uygulamaları
2. Katalizör Uygulamaları
3. İyon Değiştirici Olarak Uygulamaları
4. Enerji Geri Kazanma ve Depolama İşlemleri
5. Dolgu Malzemesi Olarak Uygulamaları (Ülkü, S., 1991)

### 3.10.1. Zeolitlerin Adsorbent Olarak Kullanımları

Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir: (1) Arıtma ve (2) Ayırma işlemleri. Arıtma, gaz ya da sıvı bir akımın içinde bulunması istenilmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Genel olarak safsızlıkların arıtılacak akım içersindeki oranı %3 ya da daha azdır. Örnek olarak su, kükürtlü hidrojen, karbon dioksit gibi gazların petrol ve petrokimya hammadde ya da ürünlerinden zeolitler kullanılarak arıtılması verilebilir. Ayırma işlemlerinde ise adsorplanan madde, karışımın önemli bir bölümünü oluşturur ve genel olarak %3-50 oranında bulunur. Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları Çizelge 3.5. özet olarak gösterilmiştir. Genel olarak arıtma uygulamalarının zeolitlerin ya da polarize olabilen moleküllere olan yüksek kapasite ve seçiciliği özelliklerine ve ayırma işlemlerinin ise zeolitlerin molekül eleme özelliğine dayandığı söylenebilir. Ancak hava içerisindeki oksijen ile azotun birbirlerinden ayrılması, bu moleküllerin boyutları arasındaki farklılığa değil, azotun quadrupl momentinin zeolit içersindeki katyonlarla etkileşmesi sonucu zeolit azota karşı daha fazla ilgi duyması ve böylece azotu seçici olarak adsorplamasına dayanır. Bazı arıtma işlemlerinde de zeolit

molekül eleği özelliği de kullanılır. Örnek olarak 3A zeolitinin etilen fabrikalarında parçalanma ürünü gazın kurutulmasında kullanımında, etilen ve daha ağır doymamış hidrokarbonların bu zeolit tarafından tutulmaması özelliğinin önem taşıması gösterilebilir.

Adsorplama alanında zeolitlerin kullanımı yapay zeolitlerin hakimiyeti altındadır. Ancak mordenit ve klinoptilolit gibi asite dayanıklı zeolit minerallerinin bazı asit gazların kurutulması ve arıtılmasında kullanım alanı bulabileceği anlaşılmaktadır.

Tipik bir zeolit kurutma biriminin akım şeması Şekil 3.12.'de gösterilmiştir. Kurutulacak gaz içerisinde bulunan katı ve sıvıların fiziksel olarak ayrılmasından sonra gaz akımı içinde adsorbent bulunan bir kolondan geçirilir. Zeolit adsorplama kapasitesi yönünden doyma noktasına yaklaşıncaya gaz akımı ikinci bir kolona çevrilir, bu arada birinci adsorplama kolonu gazın akış yönünün tersine akan sıcak bir diğer gaz ile rejenere edilir. Kolondan çıktıktan sonra bu sıcak gaz soğutulur ve içerisindeki su yoğunlaştırılarak ayrılır. Rejenere edilen kolon soğuk kuru gazla soğutulur ve yeniden adsorplamaya hazır duruma getirilir. Bu işlemlerin sürekli yenilenmesiyle sürecin kesiksiz çalıştırılması sağlanmış olur (Prilette, 1965).

### Çizelge 3.5. Zeolitlerin Adsorplama Alanında Başlıca Uygulamaları

#### A. Arıtma İşlemleri

##### I. Kurutma

Doğal gaz

Parçalanma ürünü gazlar  
(etilen fabrikalarında)

Çift camlı pencereler

Soğutma sistemleri soğutucu devreleri

##### II. CO<sub>2</sub> Tutulması

Doğal gaz

Havanın sıvılaştırmayla ayrılmasında

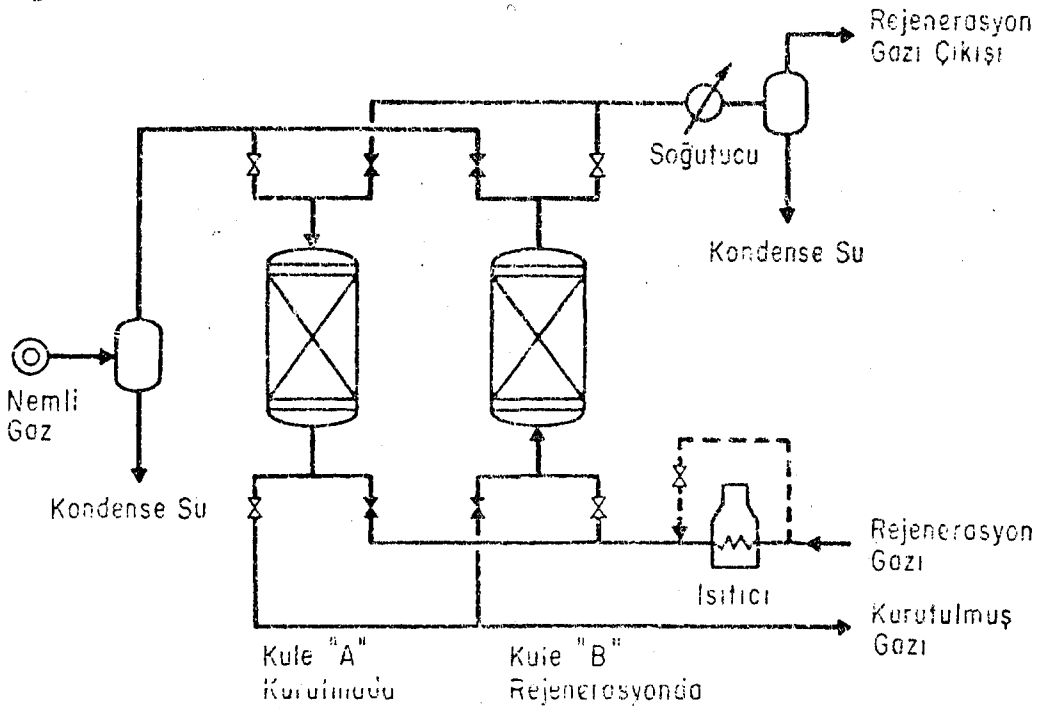
##### III. Kükürt Bileşiklerinin Tutulmasında

Doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol  
gazlarının saflaştırılmasında

IV. Çevre Kirlenmesinin Önlenmesi  
Hg, NO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub>'in atık akımlarından tutularak ayrılmasında

B. Ayırma İşlemleri

- I. Normal parafin/izoparafin ayırması
- II. Ksilenlerin ayrılması
- III. Olefinlerin ayrılması
- IV. Havadan oksijen (ve azot) eldesi
- V. Şekerlerin (fruktoz-dekstroz-polisakkarid) ayrılması



Şekil 3.12. Endüstriyel Bir Adsorplama Kurutma Biriminin Akım Şeması



### 3.10.2. Zeolitlerin Katalizör Olarak Kullanımları

Zeolit katalizörlerin en önemli endüstriyel uygulaması petrol arıtımında akışkan yataklı katalitik parçalama (kraking) birimidir. Bu katalizörler genellikle nadir toprak metalleri (örneğin lantan) içeren zeolit Y'dir. Zeolitler alüminyum silikat bir matriks içersinde %10 ile %40 arasında değişen oranlarda yerleştirilirler. katalitik parçalama katalizörlerinin batı ülkelerinde yıllık kullanımları yaklaşık 200.000 tondur ve fiyatları 900-2000 dolar/ton arasındadır. Tüm katalitik parçalama birimlerinde kullanılan katalizörlerin yaklaşık %90'ı zeolit katalizörlerdir. Zeolit katalizörlerin ikinci büyük kullanım alanı hidrokraking'dir ve lu alanda kullanılan katalizörlerin yaklaşık %50'si zeolit içermektedir.

Petrol sanayiinde kullanılan diğer zeolit katalizörler mordenit ve ZSM-5'tir. 1970'lerde Mobil firması tarafından bulunan ZSM-5 bugün en çok çeken katalizörler arasındadır. Silika bakımından zengin, etkin pencere boyutları  $6\text{\AA}$  olan ZSM-5 katalizörü metil alkolden bir basamakta benzin elde edilmesi gibi çok önemli bir sürecin geliştirilmesini sağlamıştır. Bu yöntemle kömürden üretilen sentez gazının metanol üretiminde kullanılması ve metanolden benzin üretilmesi, kömürden sıvı yakıt üretimi teknolojisine yeni bir boyut getirmiştir.

Çeşitli tepkimelerde katalitik etkinlik gösteren diğer zeolitler arasında ofretit, ferrierit, şabazit, gmelinit, erionit ve zeolit L sayılabilir.

Genel olarak doğal zeolitler katalizör olarak yapay zeolitlerle rekabet edememektedirler. Doğal zeolitlerin etkin pencere boyutlarının daha küçük olması ve adsorplama kapasitelerinin daha düşük olması bu durumun nedenleri arasında sayılabilir. Ayrıca çoğu doğal zeolitte bir safsızlık olarak bulunan demirin birçok katalitik tepkimede olumsuz etkileri olmakta ve bu durum doğal zeolitlerin katalizör olarak kullanımlarını güçleştirmektedir. Gene de doğal zeolitlerin katalizör olarak başarıyla kullanıldığı bazı

uygulamalar rapor edilmiştir. Macaristan'da %65-70 oranında mordenit ve klinoptilolit içeren doğal zeolitden hazırlanan katalizör ksilen izomerleştirmesinde kullanılmaktadır. Anlaşıldığına göre demir oksit, kuvars ve amorf silisli bileşenler gibi safsızlıkların bu uygulamada önemli sakıncaları görülmemektedir. Çizelge 3.6'da Zeolit katalizörlerin başlıca uygulama alanları verilmiştir (Mumpton, 1986; Yücel, 1984).

### Çizelge 3.6. Zeolit Katalizörlerin Başlıca Uygulama Alanları

<u>Sürec</u>	<u>Zeolit</u>
Parçalama (kraking)	RE-Y; HY; Mg, RE-Y
Hidrokraking	Ni, Mo, W ya da Pt-Pd yüklenmiş HY, Mortenit, Erionit
Izomerleşme	Pd yüklenmiş HY, RE-Y, ZSM-5
Reforming	Ni ve Co yüklenmiş Zeolit X
Alkilleme	CaY, LaX
Hidrojenleme	Ni-Co ya da Pt yüklenmiş CaX
NO <sub>x</sub> indirgemesi	Mordenit
Metil alkolden benzin eldesi	ZSM-5

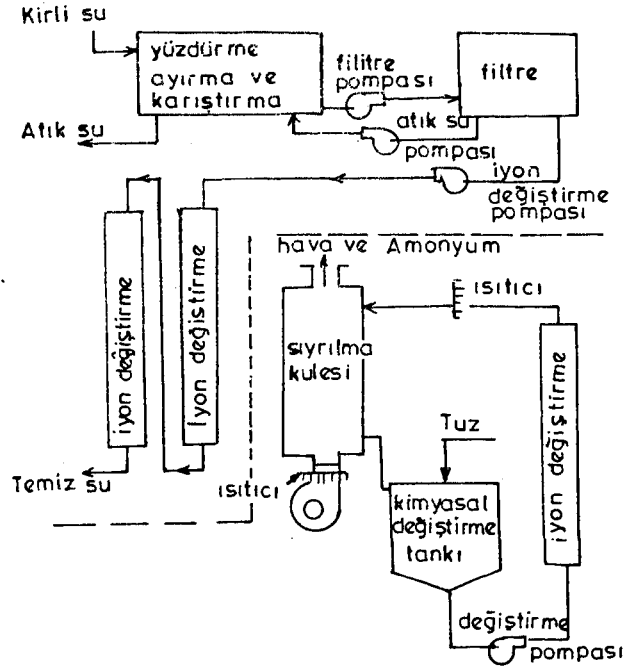
(Ticari adlarla ilgili notlar: RE-Y = nadir metalleri (rareearth) iyon biçiminde zeolit Y; HY = Katyonu hidrojen olan zeolit Y)

#### 3.10.3. Zeolitlerin İyon Değiştirici Olarak Kullanımları

Zeolitlerin iyon değiştiricisi olarak en önemli uygulama alanı deterjanda fosfatlar yerine kullanılmasıdır. Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Araştırma sonuçlarına göre zeolitlerin fosfatlar yerine ekonomik olarak kullanılabilceği ortaya çıkmıştır. Bu uygulamada zeolitlerin rejenere edilerek yeniden kullanılması

gerekmemekte ve bu nedenle zeolitlerin iyon rejenerasyonunda karşılaşılan güçlükler deterjan uygulamasında söz konusu olmamaktadır. Bu uygulamada yapay zeolitler A ve X üstün özellikli zeolitlerdir. En yüksek iyon değiştirme kapasitesi olan zeolit A aynı zamanda  $Ca^{++}$  iyonları için kristal yapısının belirlediği bir seçiciliğe de sahiptir ve bu nedenlerle deterjan katkı maddesi olarak kullanılan ilk zeolit olmuştur. Doğal zeolitlerinse gerek iyon değiştirme kapasitelerinin düşük olması ve gerekse düzgün olmayan morfojilerinin yarattığı sorunlar nedeni ile bu alanda uygulanabilmeleri güç olmaktadır (Yücel, 1984).

Zeolitlerin iyon değiştirme uygulamalarının geliştirilmesinde doğal zeolitlerin önemli yeri olmuştur. Nükleer endüstride sezyum ve stronsiyum radyoizotoplarının ayrılıp geri kazanılmasında doğal zeolitlerden çabazit, mordenit ve klinoptilolitlerin kullanılması bu konuda ilk uygulamalardır. Bu zeolitlerin üstün seçicilik kararlılık özellikleri zeolitlerin diğer iyon değiştirme uygulamalarının geliştirilmesine önayak olmuştur. Klinoptilolit in amonyum iyonlarına karşı gösterdiği üstün seçicilik bu zeolit in atık suların arıtılmasında kullanılabileceği göstermiştir. Yapay zeolitlerden Linde F ve Linde W bu araştırmalar sonucunda sentez edilip geliştirilmişlerdir. Yapay ve doğal zeolitlerin amonyum iyonlarının atık sulardan arıtılması uygulamasındaki üstünlüğü, bu zeolitlerin katyon seçiciliğinin çok yüksek olmasından dolayıdır. Oysa aynı amaçla kullanılması düşünülen organik iyon değiştirici reçinelerin katyon değiştirmede seçicilikleri çok fazla değildir. Şekil 3.13'de klinoptilolit in iyon değiştirici olarak kullanıldığı atık su arıtım şeması görülmektedir (Kirk-Othmer, 1981).



Şekil 3.13. Klinoptiolit'in iyon değişirme yöntemiyle atık su değişirme sistemi (Kırk-Othmer, 1981).

Çizelge 3.7. Zeolitlerin Başlıca İyon Değişirme Uygulamaları

Uygulamalar	Kullanılan Zeolit Malzeme	Zeolit Malzemenin Üstünlükleri
<b>I. Şimdiki Uygulamalar</b>		
1. Deterjan katkı maddesi	Zeolit A Zeolit X	Ca <sup>++</sup> ve Mg <sup>++</sup> iyonlarının seçici olarak tutulması, çevre kirlenmesine neden olmama.
2. Cs <sup>+</sup> ve Sr <sup>++</sup> radyoizotoplarının radyoaktif atıklardan ayrılması	Klinoptiolit Mordenit Linde AW-500	Radyasyona karşı dayanıklılık, az çözünürlük yüksek seçicilik, yapısal dayanıklılık.
3. Atık sularda NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> tutulması	Klinoptiolit Linde F Linde W	Diğer iyonlara oranla NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> iyonlarına karşı üstün seçicilik
<b>II. Potansiyel Uygulamalar</b>		
1. Radyoaktif meddelerin depolanması	Klinoptiolit Linde AW-500	Cs <sup>+</sup> ve Sr <sup>++</sup> iyonlarının ayrılmasında olduğu gibi
2. Su kültürlerinde	Klinoptiolit Linde AW-500	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> iyonu seçiciliği

## (Çizelge 3.7. Devam)

<u>Uygulamalar</u>	<u>Kullanılan Zeolit Malzeme</u>	<u>Zeolit Malzemenin Üstünlükleri</u>
3. Suni böbrek çözeltisinin rejenerasyonu	Klinoptilolit ve diğerleri	$\text{NH}_4^+$ iyonu seçiciliği
4. Hayvan yemi katkı	Klinoptilolit ve diğerleri	$\text{NH}_4^+$ iyonlarını seçici olarak tutarak hazmı kolaylaştırması
5. Gübre katkı maddesi	Klinoptilolit ve diğerleri	Katyonların $\text{NH}_4^+$ ve $\text{K}^+$ gibi bitki besleyicileri ile değiştirilerek toprağa yavaş biçimde verilmesi
6. Metallerin ayrılıp geri kazanılması	Klinoptilolit ve diğerleri	Bazı metallere karşı seçicilik

### 3.10.4. Zeolitin Geri Kazanma ve Depolama İşlemlerinde Kullanılması

Zeolit kurutma, ısı pompaları, soğutma işlemleri, iklimlendirme işlemlerinde de kullanılabilir. Zeolitler gözenekli yapıları nedeniyle hava ve hidrokarbonların kurutulması ve kurutma enerji ekonomisi sağlaması amacıyla kullanılmaktadır.

Doğal zeolitlerin adsorpsiyonlu ısı pompalarında kullanımı ile ilgili çalışmalar henüz gelişme aşamasında olup sistemin uygun konstrüksiyonu ile desorpsiyon-adsorpsiyon çevrimlerinin sürekli verimli olarak kullanım imkanı ortaya çıkacaktır.

Adsorpsiyon-Desorpsiyon çevrimlerinin enerji depolama konusunda gelecek vadettiği görülmektedir. Çevrim için en uygun çiftin seçimi sistemin performans için en önemli adımdır. Uzun süreli işlemler söz konusu olduğunda düşük sıcaklık uygulamaları için silikajel-su çifti elverişli olmasına rağmen, yüksek sıcaklık uygulamaları için en uygun çift zeolit-su çiftidir. Sıfır derecenin altında soğutma istenen sistemlerde Aktif karbon-metanol çifti elverişli gibi görünmekte ve enerji depolama için uygun çiftlerin

geliştirilebilmesi ile ilgili çalışmalar sürdürülmektedir (Ülkü, 1986).

### 3.10.5. Zeolitlerin Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılması

Zeolitler dolgu malzemesi olarak çeşitli yerlerde kullanılırlar.

Bunlar;

#### a) Çimento ve beton katkı maddesi olarak:

Düşük yoğunluğu nedeniyle zeolit, hafif inşaat malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca zeolitlerin silikat bileşimi de çimento yapımında kullanılan pozolan katkısı olarak kullanılmasında olanak sağlar.

Zeolitlerin genişmesi için gerekli olan sıcaklık (760-1200°C) çok yüksekte genişmiş klinoptilotitler daha fazla dayanıklıdır. Isıtıldıklarında hacimleri 4-5 kat artar (Lefond, 1975).

Sırbistandaki bazı klinoptolit yataklarından üretilen cevher 1200°C-1400°C de pişirildiğinde % 65 poroziteli ve 0,8 g/cm<sup>3</sup> özgül ağırlıklı hafif agrega malzemesi elde edilmiştir.

#### b) Kağıt Dolgu Maddesi:

Beyaz zeolit, aynı kaolin gibi kağıt yapımında dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu sanayide ince öğütülmüş, 10 m boyutunda yaş veya kuru olarak öğütülüp, sınıflandırılmış aşındırma indeksi % 3 olan ve beyazlığı % 80 olan klinoptilotit cevheri kullanılmaktadır (Lefond, 1975).

Japonya'da ayda 3000 ton beyaz zeolit kağıt sanayiinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

#### c) Ziraatte Kullanım

Killi toprakların hakim olduğu bölgelerde zeolit kullanımı toprağın azot emme yeteneğini artırır. Amonyum nitrat gübresinde katkı maddesi olarak kullanılır. Yüksek absorplama özelliği ile zirai mücadele ilaçlarının bitkilere uzun süre etkilemesi yönünde

kullanım bulmuştur.

#### d) Besicilikte Kullanım

Hayvan yemine katılan zeolitın canlının sindirim sistemindeki faaliyeti yavaşlattığı ve besinlerin uzun süre içinde sindirilmesini sağladığı saptanmıştır. Yeme % 5 lik klinoptilolit ilavesi, normal beslenmeye kıyasla % 25 lik ağırlık artımı sağlamıştır.

Tavukçulukta et verimi yanısıra yumurta verimini de arttırmıştır. Zeolitlerin önemli kullanım alanlarında biri çevre sağlığı alanında kullanılmalarıdır.

Çevre sağlığı alanında a- Radyoaktif atıkların depolanması, b- Ziraat atıksularının tutulması, c- Yağ ve petrol kirletmelerinin temizlenmesi, d- Tabii gaz temizlenmesi e- Oksijen ayırımı alanlarında kullanılmaktadır. Bu alanda kullanımına etki eden özelliği filtre kapağı rolü oynamasıdır. Tabii zeolitler  $Sr^{50}$ ,  $Cs^{130}$  gibi tehlikeli radyoaktif izotopları absorbe edebilmektedir. Zeolitler azot ve karbondioksit gibi gazları da emebilmektedir. Patlatılmış perlit, sodyum karbonat, tartarikasit ve zeolitten yapılan pelletler denize dökülmüş yağ ve petrolü emerek, toplanana kadar uzun süre su üstünde yüzebilmektedirler. Zeolitler maden aramalarında kullanılırlar.

Japonya'da Kuruko tipi mineralizasyonlarla zeolit oluşumlarının yakın ilgisi saptanmış ve zeolitlerin bulunduğu yörelerde Örtülü Cu-Pb-Zn yatakları bulunmuştur. Kuruko tipi ile benzer Cu-Pb-Zn mineralizasyonlarının var olduğu Doğu Karadeniz Bölgesinde benzer yaklaşımla yeni cevher yatakları bulunabilir.

Madencilik ve metalürjik uygulamalarda artık sulardan ağır metallerin süzülmesinde zeolitler kullanılır. Şabazit  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  iyonlarını,  $10^{-5}$  solüsyonlarından % 90'ını emer.

### 3.11. Zeolit Petrografisi

Zeolit minerallerinin oluşturduğu kayaların petrografik olarak

sınıflandırılması kullanışlı ve basit haliyle B. Alexiev ve E.G. Djourova tarafından yapılmıştır (Ataman, 1977).

1. Kayaçtaki zeolit oranı % 50'nin üzerinde olduğunu bu kayaca "zeolitit" denir.

a - Bir tek zeolit: Analsimik Zeolitit

b - İki Zeolit Minerali: Kliniptilolit-Filipsitik Zeolititler

c - Çok Mineralli: Zeolitit

2. Kayaçtaki zeolit oranının % 25-50 arasında değiştiği kayaç ise "Zeolitik kayaç" adını alır.

3. Zeolit oranı % 10-25 arasındaki kayaç ise "Zeolit içeren kayaç" olarak adlandırılır.

Yukarıdaki sınıflandırma göz önüne alındığında zeolitin doğada saf halde bulunması ender olarak karşılaşılabilecek bir durumdur. Doğal zeolitler tortul kayaçlarda kil mineralleri, feldispatlar, fildispatlar vb. birlikte bulunur (Kumbasar, 1977).

### 3.12. Doğal Zeolitlerin Oluşum Ortamları

Doğal zeolit oluşumları hakkındaki görüşler iki ana başlık altında toplanır. İlk görüş, 1950 yılından öncelere ait olup, zeolitlerin volkanik kayaların özellikle bazaltların boşluklarında ikincil olarak oluşması, ikinci görüş ise, son yıllara ait olup, zeolitler düşük dereceli metamorfik ve üçüncü zaman tortul kayaların önemli minerali olduğudur. Tortul kayalardaki zeolitler çok ince kristalli olduklarından, bu kristallerin kayaların görünümünden ayırt etmek çok zordur. Son yıllarda X-ışınları difraksiyonu ile tortul kayaları oluşturan ince kristalli zeolitlerin ayırt edilmesi kolaylaşmış böylece geniş doğal zeolit yatakları bulunmuştur (Barrer, 1978).

Zeolitler, diğer silikat mineralleri gibi değişik ortamlarda, değişik kayaçları oluştururlar. Tortul zeolit kayaçlarını oluşturan belli başlı zeolit mineralleri; analsim, şabazit, kliniptilolit, eriyonit, höylandit mordenit ve filipsittir. Bu minerallerden tortul kayaçlar



içinde en çok bulunanlar ise analsil ve kliniptilolittir (Sheppard, 1975).

Tortul kayalardaki zeolitlerin çoğu, tortulların gömülmesinden sonra aluminasilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların doğal zeolitlerin oluşmasına en uygun aluminasilikatlardır. Bunun dışında kil mineralleri, feldispatlar, feldispoitler ve Al-Si jelleride uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler (Sheppard, 1975).

Oluşum ortamlarına göre F.A. Mumpton zeolitleri altı grupta toplamıştır. Bunlar;

1. Kapalı tuzlu sulu göllerde biriken volkanik malzemenin gölsuyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan zeolit yataklarıdır. A.B.D. ve Doğu Afrika'daki Büyük Rift Vadisi'ndeki, eski ve yeni göl yataklarında bu tür zeolitler geniş alanlar kaplarlar.
2. Tatlı veya az tuzlu açık göllerde biriken volkanik malzemenin göl suyu ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan zeolit yataklarıdır. Bu zeolit yatakları da Kuzey ve Güney Amerika'da geniş alanlar kapladığı bilinmektedir.
3. Kıyı veya derin deniz ortamlarında biriken volkanik malzemenin deniz suyu ile kimyasal tepkimesi sonucu oluşan zeolit yataklarıdır. Bu gruptaki yataklar genel olarak homogen ve tıkmaz bir yapıya sahip olup, % 95'e kadar tek bir zeolit minerallerinden oluşabilirler. Japonya, Bulgaristan ve Yugoslavya'da bu tür yataklara rastlanılmıştır.
4. Düşük ısı ve gömülme metamorfizması ile volkanik malzemedен veya kalın tortul dizilim içindeki diğer Al-Si'lu malzemedен oluşan zeolit yataklarıdır. Bu yataklar saf olmadıklarından ekonomik değerleri yoktur.
5. Hidrotermal suların veya sıcak su kaynak sularının etkisi ile Al-Si'lu malzemenin bozunmasıyla oluşan yataklarıdır.
6. Göl veya denizlerde oluşan, fakat köken kayacın volkanik malzemedен olduğunu belirleyici kanıtları izlenemeyen zeolit

yatakları. Bu zeolit oluşumları çoğunlukla ikinci zaman tortulları içinde gömülmüşlerdir. Bu tip yataklara New Jersey (A.B.D.)'da Triyas tortulları içinde gözlenen analsim katmanları, Sovyetler Birliği'nde permien ve tretase yaşlı kayalar içinde gözlenen analsim ve kliniptilolitce zengin katmanlar örnek gösterilmektedir (İleri, 1978; Sheppard, 1975).

### 3.13. Doğal Zeolitler ve Zeolit Uygulamalarındaki Gelişmeler

Volkanik küllerin ve değişime uğramış tüflü kayaların çimento ve betonda puzzolan özelliği taşıyan katkı maddesi olarak kullanımı ilk çağlardan bu yana yapılagelmektedir. Bu malzeme aynı zamanda düşük yoğunluklu kesme taş olarak bina yapımında yüzyıllardır kullanılmaktadır. Bu malzemenin çoğu kez zeolit içerdikleri ise ancak son otuz yıl içinde belirlenebilmiştir. Sedimanter kayalarda zeolit oluşumlarının yaygınlığı ve zeolit malzemenin madencilik açısından kolay çıkartılabilme ve kolay işlenebilme özelliklerinin yanısıra doğal zeolitler, yapay zeolitlerle temel olarak aynı fiziksel ve kimyasal özellikleri taşımaktadırlar. İyon değişimi adsorplama ve molekül eleme, silisçe zengin bir kimyasal bileşim ve kristal yapı, doğal ve yapay zeolitlerin ortak özellikleridir. Potansiyel olarak yapay zeolitlerin kullanım alanlarında yararlanılabilecek olan doğal zeolitlerin üretimi, özellikle Japonya'da ayrıca A.B.D., İtalya, Yugoslavya, Bulgaristan, Macaristan, Almanya ve Meksika'da yapılmaktadır. Zeolit içeren tüflerin dünyada yıllık üretilmesi 300.000 ton dolayındadır. İtalya, Bulgaristan ve A.B.D.'de işletilmekte olan zeolitik yataklarının rezervleri yüz milyon tonun üzerinde olup bugünkü üretim düzeyinde tüketilemeyecek kaynaklardır.

Doğal zeolitler ucuz malzeme olmaları nedeniyle şimdiye kadar genellikle birim malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda kullanılmışlardır. Öte yandan yapay zeolitler katalizör ya da

adsorbent malzeme olarak değişik kimyasal süreçlerde kullanım alanları bulmuşlardır. Bu süreçlerde yapay zeolitler rejenere edilerek defalarca çevrimsel olarak kullanılmaktadır ve yararlı ömürleri birkaç yıl mertebesinde olmaktadır. Bu nedenle birim fiyatı 1000 dolar/ton ya da daha fazla olan yapay zeolitlerin adsorbent ya da katalizör olarak kullanıldıkları kimyasal sürecin toplam maliyetine katkısı sınırlı kalmaktadır. Zeolit malzemenin bir kez kullanılıp atılmasının söz konusu olduğu uygulamalarda ise malzeme maliyeti önemli olmaktadır. Bu tür kullanım alanlarında doğal zeolitlerin ucuz malzeme olma üstünlüğünün değerlendirmesi gerekir. Bu uygulamalara örnek olarak doğal zeolitlerin yapay gübre katkı maddesi ve toprak düzenleyicisi olarak kullanımları gösterilebilir.

Amonyum ve potasyum iyonlu zeolitler doğal gübre olarak kullanılabilirler. Toprak için besleyici değer taşıyan amonyum ve potasyum iyonları doğal zeolite iyon değiştirme yoluyla verilebilir. Organik katyon reçineleri ya da yapay zeolitler bu uygulama için söz konusu olmayacak düzeyde pahalı malzemelerdir. Öte yandan doğal zeolitlerin kimyasal üretim süreçlerindeki kullanımları için önemli bir engel oluşturabilen saf malzeme olmayışlarının bu uygulamada önemi yoktur. Bu uygulamada doğal zeolitler  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonları toprağa denetlenebilen bir hızda vermelerinin yanısıra, toprağın nem düzenleyici olarak da yararlı olmaktadır. Doğal klinoptilotit bu amaçla Japonya'da yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin yapay gübre taşıyıcı ya da katkısı olarak kullanım potansiyeli yılda milyonlarca ton malzemeyi gerektirebilecek düzeydedir. Bu tür ve boyutta kullanım için yapay zeolitler sözkonusu değildir (Mumpton, 1974).

Doğal zeolitlerin gelişmekte olan diğer bir kullanım alanı da yem katkı maddesi yapımıdır. Doğal klinoptilotit ve mordanit tavuk ve domuz yemine katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Amonyak iyonuna seçiciliği olan zeolit geviş getiren büyükbaş hayvanların sindirim sisteminde azotun daha verimli olarak kullanımı

sağlanmaktadır. Zeolitlerin yem katkı maddesi olarak kullanımı sağlanmaktadır. Zeolitlerin yem katkı maddesi olarak doğal zeolit için uygulanabilir olmaktadır (Yücel, H., vd., 1984).

### 3.14. Türkiye'deki Doğal Zeolit Yatakları

Yurdumuzda çeşitli tür ve saflıkta doğal zeolit yataklarının varlığı, özellikle Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Enstitüsü tarafından yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır (Ataman, G., vd, 1976; Ataman, G., 1977).

Bu çalışmalardan görüleceği gibi zeolit oluşum çalışmaları genel olarak İç ve Batı Anadolu'da yapılmıştır. Ankara yöresinde değişen saflıklarda magmatik analsimli kayaçlar bulunmuş, safsızlıkların da kil mineralleri olduğu gözlenmiştir. Bu yörede az miktarda klinoptilolite, klinoptilolitle karışık olarak eriyonite, analsime ve analsimle karışık olarak az miktarda filipsite rastlamıştık (Ataman, G., 1977).

İç Batı Anadolu'da Polatlı civarında neojen yaşlı marnlar içinde analsim; Mülk-Biçer Bölgesinde analsim, klinoptilolit; Bigadiç Bölgesinde Bor yataklarının taban tüflerinde klinoptilolit; Şaphane Bölgesinde klinoptilolit; Gediz Bölgesinde Çay Çinge-Çavak köyleri arasında analsim, klinoptilolit; Emet Bölgesinde klinoptilolit; Gördes Bölgesinde klinoptilolit bulunmuştur (Büyükakyol, 1988).  $Ca^{2+}$  ve  $K^{+}$  esaslı olmaları yönünden höandit minarelini andıran bu oluşumları, ısıl kararlılıkları ve diğer özelliklerinin araştırılmasıyla klinoptilolit yatakları olduğu kesinlik kazanmıştır (Şenatalar, A. vd., 1982).

Ege Bölgesinde, İzmir-Urla karayolları ve Aydın yöresinde de benzeri oluşumlara rasılanmıştır. Genel olarak, Ege Bölgesi'ndeki bu yatakların, yalnızca kaba rezerv hesaplarına göre 50 milyon ton olduğu, gerçek rezervlerin ise çok daha yüksek olmasının beklendiği bildirilmektedir (Ataman, G., 1977).

Şu anda Etibank ruhsat sahaları içinde bulunan Kestelek

Kolemanit işletmesi ve Bigadiç Madenleri işletmesi sınırları içinde zeolit yatakları bulunmaktadır.

Kestelek'de zeolitleşmenin mümkün olabileceği birim Neojen yaşlı volkana sedimanter karasal göl çökelleridir. Kalınlık 600-1200 m arasında değişmektedir. Jeolojik bulgular, formasyonların ekonomik açıdan yeterli büyüklüğe sahip olduğunu göstermektedir.

Bigadiç'te ise yapılan araştırmalara göre alt tuf biriminde hölandit ve klinoptilolit, üst tuf biriminde ise klinoptilolit yaygın zeolit minerali olduğu açıklanmıştır. Yapılan hesaplamalara göre içeriği % 100'e kadar yükselen  $45.842 \times 10^6$  ton rezerv bulunduğu saptanmıştır (Büyükakyol, M., 1988).

Analsim ve klinoptilolit dışındaki çabazit, eriyonit ve mordenit gibi, kullanım potansiyelleri olan doğal zeolit minerallerinin istenen miktarlarda ve saflıklarda bulunmadığı, Ürgüpteki rezervlerinin önemli bir ekonomik değer taşımadığı yapılan incelemeler sonucunda ortaya çıkmıştır (Berkün, S., 1981). Analsimin de kapalı yapılı, kil minerallerine benzer bir zeolit türü olması kullanım potansiyelini sınırlamaktadır. İlerideki araştırmalarda bu durumun değişmesi olanaklı olsa da, bugün yalnızca İç Batı ve Batı Anadolu'daki klinoptilolit yataklarının ekonomik değer taşıdıkları söylenebilir (Ataman, G., 1977).

Henüz bu doğal kaynağımızın değerlendirilmesiyle ilgili kayda değer bir çaba görülmemesine karşın, diğer ülkelerdeki klinoptilolit oluşumları için geliştirilmiş olan iyon değişimi ve adsorpsiyon alanındaki tüm uygulamalarda bu rezervlerin kullanılabileceğini söylemek mümkündür. Isıl kararlılıklarını  $500^{\circ}\text{C}$ 'ın üzerindeki sıcaklıklara kadar korudukları bulgusu katalitik uygulamalar için de ümit vericidir.

Gerek yeni zeolit rezervlerinin bulunmasına yönelik, gerekse de bilinen doğal zeolitlerin adsorban, iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanımlarına ilişkin araştırma çalışmalarının yaygınlaştırılmasının ülkemizin doğal kaynaklarının en iyi şekilde değerlendirilmesine katkıda bulunacağı açıktır (Şenatalar, A. vd., 1982).

## 4. KATILARDA ÖZGÜL YÜZEY ALANI

### 4.1. Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi

Yüzey kimyası, kataliz, adsorpsiyon araştırma ve uygulamalarında kullanılan katı maddelerin özgül yüzey alanı (ÖYA), onların en önemli karakteristiklerinden biridir. Yüzey alanı kavramı, katının dış yüzeyinden daha çok, küçük gözeneklerin yüzeylerini de içerecek şekilde iç yüzeyi ile bağlantılı olarak toplam yüzey alanıdır.

ÖYA genellikle katının birim kütlesi başına yüzey alanı olarak ifade edilir ve  $m^2 \cdot g^{-1}$  birimiyle verilir.

Yüzey alanı belirlenmesinde gaz veya buhar evre adsorpsiyonu, çözültiden çözünenin adsorpsiyonu gibi adsorpsiyona dayalı yöntemler ve elektron mikroskobu, ıslanma ısı, cıva porozimetresi, DTA tekniği, gaz geçirgenliği (permametri), partikül boyut verilerinden hesaplama ve radyasyon absorpsiyonu gibi adsorpsiyondan bağımsız çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca yüzey alanı belirlenmesi için otomatik sistemler bulunmaktadır (Gillot, 1987).

Yüzey alanı tayini için yukarıda bahsedilen birçok yöntem önerilmişse de uygulamada en güvenilir yöntem gaz veya buhar evre adsorpsiyonudur. Bu yöntemle yüzey alanı belirlenmesi uzun zaman alır ve yüksek vakum aparatları gereklidir. Yöntem, sabit bir sıcaklıkta miktarı bilinen katı tarafından adsorplanan gaz niceliğinin hacimsel veya gravimetrik olarak ölçülmesini gerektirir. Genellikle kullanılan yöntem Braunuer ve çalışma arkadaşlarının teorisine dayanmaktadır. Bu yüzden yöntem "BET (Braunuer, Emmett, Teller) Yöntemi" olarak bilinir.

BET tekniğinde her ne kadar diğer gaz veya buharlar kullanılıyorsa da genellikle azot gazı kullanılmaktadır (Gillot, 1987). Ayrıca, IUPAC tarafından bütün katıların yüzey alanı tayini için

standart bir yöntem olarak, 77°K'deki azot gazı adsorpsiyonunun BET analiziyle değerlendirildiği yöntem olarak önerilmiştir (Güzel ve Tez, 1988).

Çözeltilerden adsorpsiyon tekniklerinde kristalviolet, orange II, Ponceau IIR, asid blue 25, metilen mavisi gibi çeşitli boyar maddeler ve yüzey-aktif bileşikler, bazı yağ asitleri, fenol, p-nitrofenol gibi diğer bazı maddelerin adsorpsiyonu önerilmektedir.

Boyalar normal olarak, çözeltilerinin kolayca kolorimetrik olarak analiz edilebilmeleri nedeniyle kullanılır, fakat boya molekülleri çoğunlukla iyonik miseller<sup>1</sup> şeklinde adsorplandığından, adsorplanan taneciğin gerçek kesit alanı bilinemez. Bu yüzden ÖYA için çözelti adsorpsiyonu her zaman güvenilir değildir. Ayrıca belirli bir madde tüm adsorbanlar (veya diğer maddeler) üzerinde iyi sonuç vermez. Örneğin bir antrakinon asit yün boyası olan "acid blue 25" inorganik oksitler üzerinde iyi sonuç vermektedir.

Oda sıcaklığında p-nitrofenolün çözelti adsorpsiyonu ise; karbon, çimento, kömür, lifler, organik boyar maddeler ve şeker gibi suda çözünen bazı katılarda ÖYA ölçümleri için uygundur (Giles and Nakhwa, 1962).

Fenol adsorpsiyonu, hidrofobik maddeler iyi sonuç vermektedir. Hidrofilik maddelerin yüzey alanı tayininde ise fenolün CC<sub>4</sub>'deki çözeltisinin kullanılması önerilmektedir. Ancak fenol adsorpsiyonu ile yine de yüzey alanları olduğundan büyük çıkmaktadır.

Metilen mavisi ile bazı hidrofobik maddeler için yeterli sonuçlar alınabildiği halde, hidrofilik yüzeylerde boya etkilenmektedir (Boehm und Gromes, 1959).

Metilen mavisi ile silikajel, aktif kömür gibi bazı mikrogözenekli maddelerde çok küçük yüzey alanları elde edilmektedir (Inel, 1985).

Killerin yüzey alanı etilen glikol veya gliserol tutma yöntemiyle

<sup>1</sup> Birkaç molekül biraraya gelerek kümeleşir. Bu yapıya misel denir.

de belirlenir. Ancak bu metod da oldukça zaman alıcıdır. Daha sonra önerilen EGME (etilen glikol mono etil eter) metodu etilen glikol metoduna göre daha hızlı ve daha uygundur (Heilman et al., 1965).

Metilen mavisi yöntemi BET tekniğine göre hızlı, basit ve ekonomiktir. Aynı zamanda yöntem, kation değişim kapasitelerinin belirlenmesinde de kullanılabilir. Kil, oldukça sulu bir süspansiyon oluşturacak şekilde metilen mavisi çözeltisi ile muamele edildikten sonra araya karıştırılarak adsorpsiyon dengesine erişmesi için bir süre bekletilir. Süspansiyon santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra, bir spektrofotometre yardımıyla sıvı kısımdaki metilen mavisi derişimi belirlenir. Buradan kil tarafından adsorplanan metilen mavisi niceliğine, ardından da yüzey alanına geçilebilir (Gillot, 1987).

#### 4.2. Boyar Madde Adsorpsiyonu

Diğer gözenekli katılar gibi killer de çözeltiden boyar maddeleri adsorplayabilir. Boyar madde çözeltisi ile temasta olan katı yüzeyinin tümü bir tabaka şeklinde örtülür. Bu tabakanın bileşimi sıvı evrenin bileşimi ile dengededir. Katı yüzeyini sürekli olarak örten tabakanın bileşimi, sıvı evrenin bileşimi ve sıcaklık yanında, boyar maddenin adsorplanabilme eğilimine de bağlıdır (Kayıkçı, 1988).

İyonik boyar maddelerden bazıları iyonlaştıklarından bazik kation, bazıları ise asidik anyon vermektedir, sırasıyla metilen mavisi ve metanil sarısı gibi. Pozitif yüklü boyar madde iyonlarının sulu çözeltideki adsorpsiyonu, silika yüzeylerinin taşıdığı negatif yük nedeniyle oldukça kuvvetli oluşur. Negatif yüklü asidik boyar maddeler, bazik boyar maddelere göre daha az adsorplanırlar. Çünkü boyanın negatif yükü, negatif yüklü silika tabakası tarafından itilmektedir. Bu tür maddeler yüzeyle hidrojen bağı oluşturularak adsorplanabilirler.

Büyük pozitif iyonların killeri üzerindeki adsorpsiyonunda



tersinmez iyon değişimi (kemisorpsiyon) ile tersinir olan fiziksel adsorpsiyon birlikte olmaktadır.

Metilen mavisi gibi bazik boyar maddelerin killer tarafından adsorpsiyon kısmen tersinmez bir adsorpsiyon (eşdeğer miktarda katyonun yerdeğiştirmesi) ve kısmen de tersinir özellikte fiziksel adsorpsiyon rol oynar. Birinci süreç derişimden bağımsızdır.

Adsorpsiyon sırasında misellerin oluştugu ve bunların adsorplandığı düşünölmektedir. Çünkü adsorpan tarafından tutulan maksimum boyar madde miktarı tektabaka oluşturmak için gerekli miktardan çok fazla olmaktadır.

Çözeltiden katı adsorpsiyon genellikle sıcaklık arttıkça azalmasına rağmen, bazı boyar madde adsorpsiyonlarında bunun tersi gözlenir. Örneğin Janus Red B'nin sulu çözeltiden silikaya adsorpsiyonunda ve Lissamin Green BN'nin sulu çözeltiden alümina üzerine adsorpsiyon sürecin endotermik olduğu gözlenir. Burada agregasyon (yığışım) olayı da süreci etkilemektedir. Şayet çözücü olarak agregasyon önleyici bir çözücü (örneğin metanol) kullanılırsa süreç ısı veren olmaktadır (Giles et al., 1961; İnel vd.'nden, 1989).

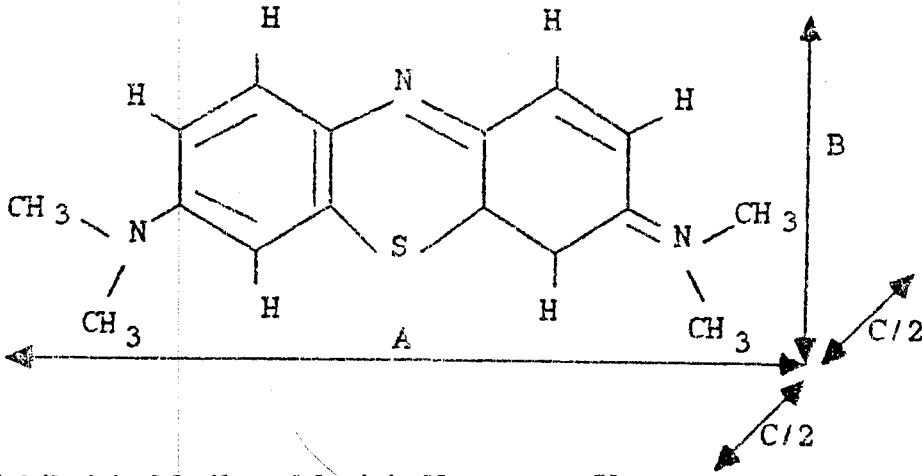
Boyar madde adsorpsiyonu ile killerin katyon değişim kapasitesinin ve yüzey alanının hesaplanması mümkündür. Bu amaçla kullanılabilcek bir boyar madde şu özelliklere sahip olmalıdır.

- a) Boyar madde polar katılar tarafından adsorplanabilmesi için polar olmalı
- b) Polar olmayan katılar tarafından adsorplanabilmesi için hidrofobik yapıda olmalı
- c) Küçük moleküllu ve tercihen molekül eksenini yüzeye dik olmalı
- ç) Misel oluşturmamalı
- d) Fazla yüzey-aktif olmamalı
- e) Kolayca derişimi belirlenebilmeli
- f) Genel olarak suda çözünebilir olmalı
- g) Molekül tek bir taraftan (düz, uçtan veya yandan) adsorplanmalı, molekül formülü ve boyutları bilinmelidir (Giles and Nakhwa, 1962).

### 4.3. Metilen Mavisi (MM)

Bazik ve katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin kimyasal adı "3,9-bisdimetilaminophenazothioniumchlorid" olup kapalı formülü  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$ , molekül ağırlığı 355.89 ve C.I.Nr.52015'dir. Metilen mavisini katyonun yaklaşık olarak boyu  $16 \text{ \AA}$ , eni  $8,4 \text{ \AA}$  ve kalınlığı  $4,7 \text{ \AA}$  büyüklüğündedir (bkz. Şekil 4.1).

MM katyonu düz (AB düzlemi), yan (AC düzlemi) veya uçtan (BC düzlemi) adsorplanabilmektedir. Bu durumlarda sırasıyla 135, 75 ve  $40 \text{ \AA}^2$ 'lik alanlar kaplamaktadır.



Şekil 4.1. Metilen Mavisi Katyonun Yapısı

Giles ve çalışma arkadaşları katı yüzeyde fiziksel olarak adsorplanan monoionik boyaların iyonik miseller oluşturduklarını bulmuştur ve yalnızca boyanın iyonik ağırlığına bağlı olarak misel başına ortalama boya iyonu sayısını aşağıdaki formülle vermişlerdir.

$$n = 1,2 \cdot 10^{-7} \cdot w^{2,93} \quad (4.1)$$

Metilen mavisini için ( $w = 285$ ),  $n = 1,87$ 'dir (Barker and Linge, 1981).

Metilen mavisinin killer üzerindeki adsorpsiyonunun AB, AC veya BC düzleminin hangisinden olduğu hakkında kesin bir bilgi yoktur. Ancak deneysel olarak bulunan literatür değerlerine bakıldığında molekülün yandan (AC düzlemi) adsorplandığı

düşünülmektedir.

Çeşitle referanslarda MM için etkin kesit alanı (tek bir molekülün kapladığı alan) farklı değerlerde verilmektedir. Örneğin;  $72 \pm 2 \text{ A}^{\circ 2}$  (Barker and Linge, 1981),  $102 \text{ A}^{\circ 2}$  (Tanın and Gürgey, 1987),  $105 \pm 3 \text{ A}^{\circ 2}$  (Kipling and Wilsan, 1960),  $102 \text{ A}^{\circ 2}$  (Giles et al., 1960; Giles and Trivedi, 1969).

Boyar madde adsorpsiyonu verilerine dayanarak tipik bir ÖYA hesaplaması aşağıdaki formülle yapılır

$$S = x_m \cdot N \cdot a/n \quad (4.2)$$

Burada;

$x_m$  : adsorplanan boya miktarı ( $\text{mol.g}^{-1}$ )

$N$  : Avagadro sayısı

$a$  :  $\text{m}^2$  olarak etkin kesit alanı

$n$  : Misel başına boya iyonu sayısı ( $n= 2$ )

(De Bussetti et al., 1980; Giles and Nekhwa, 1962; Giles and Trivedi, 1969).

#### 4.4. Orto-fenantrolin (OF) Adsorpsiyonu

Katıların yüzey alanlarının belirlenmesi için çeşitli yöntemler vardır (bkz. Alt bölüm 4.1.). 1,10- Fenantrolin (OF) adsorpsiyonu ile yüzey alanı tayini de bunlardan biridir. Çeşitli yöntemlerin doğruluk ve güvenilirliği birbirinden farklıdır; bazıları mutlak değer verirken, bazılarında kalibrasyona gereksinim vardır.

Lawriz ve Bower sulu çözeltiden OF adsorpsiyonu ile montmorillonit, illit ve kaolinit gibi bazı killer için güvenilir sonuçlar elde ederken, halloysit ve vermikulit mineralleri için OF adsorpsiyonu iyi sonuç vermemiştir (De Bussetti et al., 1980).

De Bussetti ve çalışma arkadaşları ilgili çalışmalarında adsorban olarak montmorillonit, kaolin, silikajel, sentetik amorf silika-alümina, sulu alüminyum oksit, alüminyum hidroksit ve

hematit olmak üzere yedi farklı özellikle madde kullanmışlardır. Bu maddeler üzerinde OF adsorpsiyonu derişim, PH ve zamanın bir fonksiyonu olarak çalışmışlar, adsorpsiyonun tersinmez olduğunu, izotermlerin Langmuir tipine uyduğunu belirlemişlerdir. Kinetik çalışma ile OF'nin miseller şeklinde adsorplandığını ve misel başına ortalama molekül sayısının 3,6 olduğunu, göstermişlerdir. Ayrıca adsorpsiyonun PH'ye bağı olduğunu, yaklaşık PH 6'da bir maksimuma erişildiğini ve PH 6'nın üzerinde yüzeydeki misellerin agregasyonu ile OF'nin kısmi desorpsiyonunun mümkün olabileceğini belirtmişlerdir.

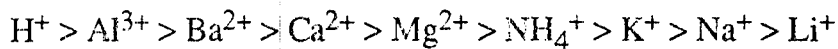
Adsorpsiyon çalışmasında OF, monohidrat veya hidroklorürü şeklinde kullanılabilir. Orto-fenantrolin mono hidratın,  $C_{12}H_8N_2 H_2O$ , molekül ağırlığı 198,23, erime noktası 117-120°C, sudaki çözünürlüğü 14 mmol . L<sup>-1</sup> , çözeltinin PH değeri 6,4'tür. Orto-fenontrolin hidroklorürün,  $C_{12}H_9N_2ClH_2O$ , molekül ağırlığı 234,69 erime noktası 224-228 °C, sudaki çözünürlüğü yaklaşık 2 mol . L<sup>-1</sup>, çözeltinin PH değeri 3'tür (De Bussetti et al., 1980).

## 5. KATYON DEĞİŞİMİ

Katyon değişimi ilk kez Thampson tarafından incelenmiştir. Thampson toprakların amonyakla karıştırılıp su ile özütlendikten sonra amonyanın büyük bir kısmının geride kaldığını bulmuştur. Daha sonra Way topraklarda katyon değişiminin silikat bileşikleriyle ilişkili olduğunu göstermiştir.

Bir katyonun diğeriyle değişimi "katyon değişimi" veya "baz değişimi" olarak bilinir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek katyonun miktarı "katyon değişim kapasitesi" olarak adlandırılır. Killerde anyon değişimi de söz konusu olmakla birlikte; katyon değişimi daha önemlidir (Ryan, 1978).

Her katyon aynı oranda yerdeğiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yerdeğiştirme dizisi verilmesi de imkansızdır. Bu sıra; deney koşullarına, katyona ve kil minarelleri özelliklerine bağlıdır. Katyonların adsorpsiyonunda yaklaşık bir tercih sırası aşağıdaki gibi verilebilir.



Buna göre  $H^+$  veya  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ile kolayca yerdeğiştirilebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekleşmez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış  $Ca^{2+}$ 'nin  $NaCl$  çözeltisi kullanarak  $Na^+$  ile yerdeğiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir  $NaCl$  çözeltisi kullanılması gerekir. Diğer taraftan eğer kil üzerinde  $Na^+$  adsorplanmışsa yerdeğiştirmesi sağlanabilir.

Killerde en yaygın değişebilir katyonlar bağıl çoklukları sırasında;  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ve  $N^+$ , anyonlar ise;  $SO_4^{-2}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_2^{2+}$  ve  $NO_3^-$  tir (Albayrak, 1990; Ryan, 1978).

### 5.1. Zeolitlerde İyon Değişimi

Zeolitlerde iyon değişimi, bir çözelti ya da eriyikteki iyonlarla, zeolitin kendi alümino silikat yapısındaki katyonların yer değişimi olarak tanımlanır. Endüstride, iyon değişimi oldukça çok uygulama

alanı bulmaktadır. İyon değişimiyle zeolitin yapısına giren katyonlar, zeolitin moleküler elek özelliklerini büyük çapta değiştirirler. Bu nedenle iyon değişimi yoluyla zeolit yapının değiştirilmesi konusunda çok sayıda araştırmalar yapılmaktadır. Bu işlem, periyodik cetveldeki elementlerin katyonlarının zeolit yapısına girmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir (Orhun, 1990).

Zeolitlerin katyon değişim özellikleri ilk kez Eichorn tarafından 1858'de gözlenmiştir. Son yıllarda Barrer ve Sherry gibi ünlü bir çok araştırmacı da bu konuda çalışmaktadır. Zeolitin dörtyüzlü yapısına zayıf bağlı olan değişebilir katyonların, başka bir iyon içeren çözelti ile zeolitin yıkanması sonucu, çözeltideki iyonlarla yerdeğiştirmektedir. Zeolitler, gram başına 3-4 milieşdeğer grama kadar katyon değişim kapasitesine sahip oldukları için, çok iyi iyon değiştiricilerdir. İyon değişim kapasitesi örgüdeki silisyum ve alüminyumun yer değiştirmesi ile sıkı ilişkilidir. Bu yer değişimi arttıkça, yük dengesi bozulur ve elektriksel nötrlük için gerekli alkali ve toprak alkali katyon sayısı da artar. Katyon değişimi;

- a) Katyon türlerinin (büyüklük, yük vb.) doğasına
- b) Sıcaklığa: Sıcaklığın KDK'ya etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça genel olarak KDK azalır.
- c) Çözeltideki katyon konsantrasyonuna
- d) Zeolitin yapısına bağlıdır.

Bazı zeolit türlerinde, katyonlar yapıya sıkı bağlarla bağlanabilirler. Bu durumda, zeolitin etkin KDK'si azalacaktır. Çözeltideki katyon büyüklüğü, zeolitin yapısındaki boşluklara giden kanallardan geçecek kadar küçük değilse, bu katyonlar örgüye giremezler, yani katyon eleme işlemi meydana gelir. Örneğin analsim, iyon yarıçapı  $1,49 \text{ \AA}$  olan  $Rb^+$  için yapısındaki  $Na^+$  iyonlarının hemen hemen tamamı değiştirir fakat iyon yarıçapı  $1,65 \text{ \AA}$  olan  $Cs^+$  için iyon değişimi yapmaz (Barrer, 1978; Breck, 1959).

## 5.2. Zeolitte Katyon Değişimi

Çözeltideki A katyonu ile zeolitteki B katyonu arasındaki değişim



şeklinde yazılabilir. Burada  $Z_A$  ve  $Z_B$  iyonlarının değerliklerini,  $\bar{A}$  ve  $\bar{B}$  ise zeolitteki A ve B ise çözeltideki katyonları temsil etmektedir. Her ikisinde bir değerli iki iyonun değişimine



örneği verilebilir. Biri bir, diğeri iki değerli iki iyonun değişimine örnek olarak



reaksiyonu verilebilir (Breck, 1984).

Bu reaksiyonlar, bir iyon değişim izotermi yardımıyla gösterilebilir. Bu izoterm, hem çözelti, hem de zeolitteki iyon denge konsantrasyonlarını belirtmektedir. Bu izotermi oluşturmak için şu işlemler yapılır. Hem A hem de B iyonlarını içeren çözeltiler içine, bilinen ağırlıklarda zeolit dökülür. Bu çözeltiler A ve B iyonlarını değişik konsantrasyonlarda içerirler.

Çözelti ve zeolit dengeye gelinceye kadar sabit sıcaklık ve basınçta, bir kap içinde çalkalanır. Denge halinde çözelti ve zeolit sistemindeki A ve B iyonlarının konsantrasyonları tayin edilir.

Çözeltiye geçen A iyonuna ait eşdeğer kesir,

$$A_s = \frac{Z_A M_A}{Z_A M_A + Z_B M_B} \quad (5.4)$$

olarak tanımlanır. Bu bağıntıda,  $M_A$  ve  $M_B$  çözeltideki iyonların molalitelidir. Benzer şekilde, zeolitteki A iyonuna ait eşdeğer kesir,

$$A_z = \frac{Z_A M_A}{Z_A M_A + Z_B M_B} \quad (5.5)$$

olacaktır. Burada  $M_A$  ve  $M_B$  zeolitteki iyonların molalitelidir. Eşdeğer kesirler arasındaki ilişki,

$$A_z + B_z = 1$$

$$A_s + B_s = 1$$

(5.6)

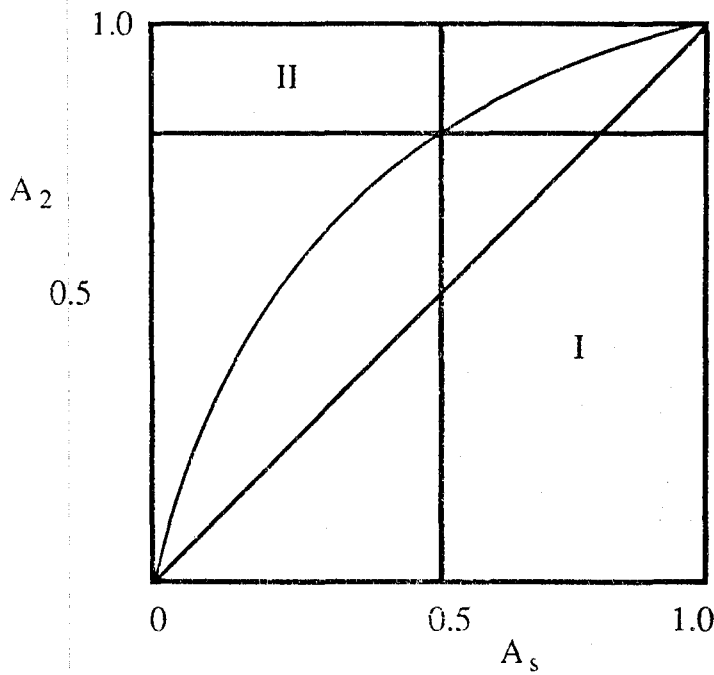
şeklindeir. Zeolitin iki iyondan birini seçmesi seçicilik katsayısı,

$$\alpha_B^A = \frac{A_z B_s}{A_s B_z} \quad (5.7)$$

yardımıyla tanımlanır.

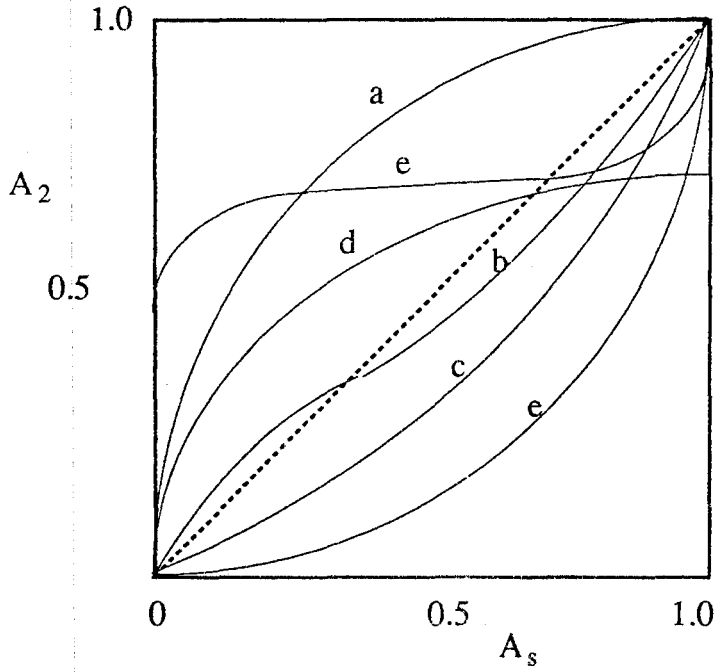
A iyonu seçilirse  $\alpha_B^A$  birden büyüktür (Hefferich, 1962). Seçicilik Katsayısı çözeltideki toplam konsantrasyona, sıcaklığa ve  $A_s$ 'ye bağlıdır, fakat konsantrasyon biriminin seçiminden bağımsızdır.  $\alpha_B^A$  katsayısı ile iyon değişim izotermi arasındaki ilişki Şekil 5.1 'de gösterilmektedir.





Şekil 5.1. Bir değişim izoterminden yararlanarak değişim reaksiyonuna ait  $\alpha_B^A$  seçicilik katsayısının bulunması (Kırk-Othmer, 1981)

Burada  $\alpha_B^A$  çarpanı (Şekil 5.1. deki I alanının II alanına oranı ile hesaplanabilir.  $\alpha_B^A = 1$  ise değişim idealdir. Normal olarak izoterm  $\alpha_B^A$  durumunu temsil eden köşegenden sapar ve böylece iki iyondan biri için seçicilik ortaya çıkar. Kristal yapıya sahip olmayan iyon değiştiricilerin çoğunda izoterm diyagramın (0,0) ve (1,1) noktaları arasında yer alır. Bununla beraber, zeolitler yapılarına tutulan ya da giren katyonların kabul edilememesinden dolayı bir çok istisnai izoterm gösterirler. Bu ise zeolitlerin moleküler elek özelliği ile açıklanır, yani giren iyonlar zeolitte başlangıçta iyonların bulunduğu bütün bölgelere ulaşamazlar. Giren katyonların eşdeğer gramının zeolitteki A1'un eşdeğer gramına oranı  $y$  değişim derecesi olarak tanımlanır. Bu durumda ise izoterm,  $y < 1$  olan noktada sonuçlanır (Şekil 5.2) (Kırk-Othmer, 1981).



Şekil 5.2.  $A_s + B_z \rightleftharpoons A_z + B_s$  reaksiyonuna ait iyon değişim izotermi (Kırk-Othmer, 1981)

Zeolitlerde katyon değişim izotermi beş çeşit olabilir (Şekil 5.2). (a) eğrisinde, zeolit giren A iyonu için seçicilik ( $\alpha_B^A < 1$ ) göstermektedir ve izoterm köşegenin üst tarafında yer alır. (c) eğrisinde, zeolit giren B iyonu için seçicilik  $\alpha_B^A$  gösterir ve izoterm köşegenin altında yer alır. Bir çok durumda seçicilik, değişim derecesi  $y$ 'le değişir ve sigmaya benzer bir (b) izotermi elde edilir. Yani zeolit hem A hem de B iyonu için değişen bir seçicilik sergilemektedir. (d) eğrisinde, giren iyon tarafından tam bir değişim gerçekleşmez.  $y_{\max} < 1$  olan bu durum, moleküler elek özelliğinden kaynaklanmaktadır. (e) eğrisindeki gibi bir durumda ortaya çıkan histeresiz etkisi, iki zeolit fazın oluşumuna bağlanabilir (Barrer, 1978; Breck, 1984).

### 5.3 Zeolitin Katyon Değişim Kapasitesi

Zeolitin temel yapısı olan silikat dörtyüzlülerde, dört değerlikli Si yerine üç değerlikle Al'un yerleşmesi, negatif yükün oluşumuna neden olur. Hareketli katyonlar ve pozitif iyonların belli sayısı yapıya girerek negatif yükü nötrleştirir. Bu hareketli katyonlar van der Waals kuvvetleri ile zayıf bağlı olduklarından, çözeltideki katyonlarla kolayca yerdeğiştirirler. Katyon değişim işlemi çözeltideki iyonların, kristal yapıdaki iyonlarla yerdeğiştirmesiyle oluşur. Bu işlem yalnızca yüzeyde değil, zeolit parçacığının her yerinde meydana gelir. Katyon değişim kapasitesi (KDK) zeolitin birim hacimde veya ağırlığındaki değişim yapabilecek katyonların sayısı olur ve zeolitin önemli bir karakteristiğidir (Mumpton, 1986; Orhun, 1990).

Kristal yapıda, belirli katyonların yapıya girebilmesi veya yerdeğiştirmesi kolayca gerçekleşmediği için KDK ni tayin etmek oldukça zor bir işlemdir. Zeolitlerde toplam KDK ni tayin etmek için kullanılan yöntem şöyledir;

Parçacık boyutu 12 mesh den küçük olan ve ağırlığı bilinen zeolit parçacıkları küçük bir kolona yerleştirilir. Zeoliti, Na formuna dönüştürmek için Zeolit 2n, NaCl çözeltisiyle iyice yıkanır. Sodyum değişimi yapmış zeolit 1N KCl çözeltisi kolondan oldukça yavaş bir hızla geçirilerek, zeolitin tamamen K formuna dönüştürülmesi sağlanır. Zeolitten geçirilen KCl çözeltisi toplanır ve çözeltideki sodyum konsantrasyonu ( C mili eşdeğer gram/litre) tayin edilir.

KCl çözeltisinin hacmi ( $V_{KCl}$  litre) ve kolondaki zeolitin ağırlığı (m gram) bilinirse, toplam katyon değişim kapasitesi

$$\text{Toplam KDK} = \frac{V_{KCl} \cdot C}{m} [=] \text{ me g/g} \quad (5.8)$$

olarak bulunur (Semmens, 1984).

#### 5.4. Zeolitin Etkin Katyon Değişim Kapasitesi

Doğada en fazla rastlanan zeolit türü olan klinoptilolit için toplam KDK gram başına 1,75-2,00 meg olarak bulunmuştur (Mumpton, 1986).

Bununla beraber toplam KDK, belirli bir uygulamada bir zeolit türünün ne kadar yararlı olduğu hakkında fikir vermez. Örneğin doğal zeolitin tarımsal uygulamasında, zeolit çözeltisi ile asla dengeye ulaşamayabilir, toplam KDK den, belirli bir iyonu yapıya almak veya yapıdan atmak konusunda yararlanamayız.

Üzerinde yapılan ön işlemler ne olursa olsun, yapısında değiştirilebilir konumlarda  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  iyonları bulunan zeolit saf ve homojen değildir. Bunun yanında çözeltide  $\text{NH}_4^+$  yanında diğer katyonlarla bulunabilir. Bu iyonlarda değişim işlemine katılacaklardır ve değiştirilebilir konumların bir kısmını işgal edeceklerdir. Öyleyse  $\text{NH}_4^+$  iyonları için, etkin KDK, toplam KDK'nin bir kesri olacaktır. Bu nedenle etkin KDK'nin tayin edilmesi gerekir. Doğal zeolite ait etkin KDK'nin ölçümü için aşağıdaki işlem yapılır.

Çözeltiden zeolite geçen iyonun, kolondan geçen ve kolona giren çözeltilerdeki konsantrasyonlar eşit oluncaya kadar akış hızıyla çözelti geçirilerek yıkanır. Zeolit kolondan geçirilen çözeltinin toplam (V, litre) ve çözeltideki son iyon konsantrasyonu (C meg/L) ölçülür. Kolona giren çözeltideki iyonun ilk konsantrasyonu ( $C_0$  meg/L) bilinirse, zeolitin etkin KDK'si,

$$\text{Etkin KDK} = \frac{V (C_0 - C)}{m} [=] \text{ meg/g} \quad (5.9)$$

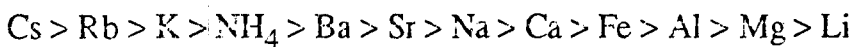
şeklinde bulunabilir. Burada m, zeolitin gram cinsinden ağırlığıdır (Semmens, 1984).

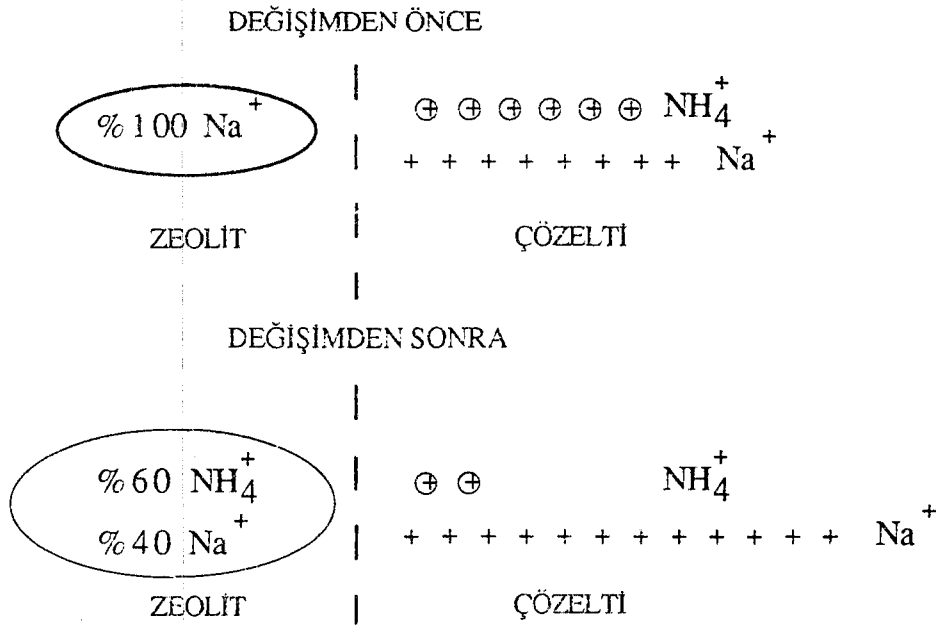
### 5.5. Zeolitin Katyon Seçiciliği

Zeolitin  $\text{NH}_4^+$  iyonuna ait etkin KDK, yalnız çözelti ve zeolitteki değişebilir iyon konsantrasyonuna değil seçiciliğinede bağlıdır. Zeolit bazı iyonları tercih eder ya da bu iyonlar için seçicidir, bazıları içinde daha az seçici olmaktadır. Seçicilik, katyonun büyüklük ve yüküne, zeolitin kristal yapısına ve katyon değişim bölgelerinin dağılımına bağlıdır. Zeolitin bir iyonu tutması, bir diğerini serbest bırakması şeklindeki katyon değişim olayında zeolitin seçiciliği görece bir olaydır.

Seçiciliğin nasıl belirlenebildiği ve seçicilik kavramını göstermek için bir reaksiyondaki  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{Na}^+$  değişimi olayı ele alınırsa; Na-Zeolitinin  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{Na}^+$  iyonlarını içeren çözeltiye yerleştirildiğini varsayalım (Şekil 5.3) ve çözeltilde başlangıçta  $6\text{NH}_4^+$  ve  $8\text{Na}^+$  katyonu bulunsun. Zeolit çözeltiye girdikten sonra iyon değişimi gerçekleşir ve denge haline ulaşır. Bu durumda çözeltilde  $2\text{NH}_4^+$  iyonu kalmışsa, zeolit yapısına  $4\text{NH}_4^+$  iyonu almış olacaktır. Elektriksel nötrlüğün korunması için, zeolitteki  $4\text{Na}^+$  iyonuda çözeltiye geçecektir. Böylece denge halinde çözeltilde  $12\text{Na}^+$  iyonu bulunacaktır. Zeolitteki 10 katyon değişim bölgesinde 6 sı  $\text{NH}_4^+$  tarafından, 4 ü  $\text{Na}^+$  tarafından işgal edilecektir.  $\text{NH}_4^+$  zeolit tarafından tutulmasından dolayı bu örnekte zeolit amonyum için sodyumdan daha çok seçicilik gösterir ( $\alpha_{\text{Na}}^{\text{NH}_4} > 1$ ).

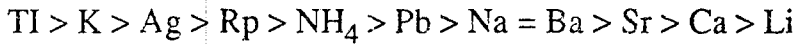
Benzeri işlemler değişik türdeki doğal zeolitlerdeki çeşitli katyonlar için yapılarak seçicilik katsayıları bulunur. Böylece belirli bir zeolit türüne ait katyon seçicilik dizisi oluşturabilir. Örneğin klinoptilolitte katyon seçicilik dizilişi aşağıdaki gibidir.



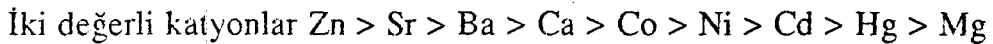
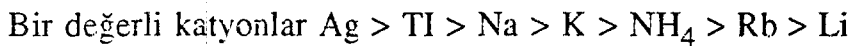


Şekil 5.3. İyon değişiminden önce ve sonra zeolit ve çözültideki katyon dağılımları (Semmens, 1984).

Şabalitte ise katyon seçicilik dizilişi şöyledir.



bu durumda klinoptilolit daha büyük katyonları tercih etmektedir. Diğer taraftan Zeolit A ise daha farklı türde katyon seçiciliği sergilemektedir.



NH<sub>4</sub> gibi büyük katyonlar seçiciliğin büyük oluşu, kentsel ve tarımsal atık sulardan bu iyonun uzaklaştırılması şeklindeki iyon değişim işleminin geliştirilmesine yol açmıştır. Bundan başka Cs ve Sr a olan ilgileri nedeniyle klinoptilolit, mordenit ve şabazit gibi zeolit türleri, radyoaktif atıkların atkivitelerinin giderilmesi için kullanılırlar (Breck, 1984; Ulusöz, 1990).

## 5.6. Doğal zeolitlerde iyon Değişiminin kullanım Alanları

Doğal zeolitlerin günümüzde belki de en çok kullanılması, iyon değişimi alanında olmuştur.

Bu alanlar,

- $\text{NH}_4^+$  giderme
- Metal ayırmaları
- Su temizlenmesi
- Radyoizotop temizlenmesi ve depolanması
- Deterjanların katkılanması
- Sentetik böbrek, Diyaliz sıvısının rejenerasyonu
- Su kültürü  $-\text{NH}_4^+$  giderme
- İyon değiştirici gübre yapımı
- Hayvan beslenmesi

şeklinde sıralabilir (Yücel, 1984). Bu uygulamaların çoğunda, sentetik zeolitler kullanılabildiği gibi doğal zeolitler de kullanmak mümkündür. Bu alanların bazılarında, örneğin  $\text{NH}_4^+$  iyonlarının giderilmesinde kullandıklarından zeolit rejener edilmekte fakat radyoizotop temizlenmesi, su kültürü ve deterjan yapımı alanlarında ise rejener edilmeden kullanılmaktadır.

Tarımsal atıklardan ve diğer atık sulardan  $\text{NH}_4^+$  u n giderilmesinde en uygun zeolit minerali klinoptilolittir. Jayonya'da klinoptilolit yatakları bu alanda yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu amaçla Na- değiştirilmiş klinoptilolit seri bağlı iki kolona doldurulmakta ve iyon değişiminden sonra  $\text{NH}_4^+$  iyonları ile doymuş hale gelen yatak, yüksek konsantrasyonlu  $\text{Na}^+$  iyonları ile yıkanarak rejener edilmektedir. Zeolitin yapısındaki katyonların tipi, iyon değişim kapasitesi ve seçiciliği etkilediğinden bu uygulamada zeolit, bir ön işleme tutulmadan kullanılabilir. Ayrıca  $\text{NH}_4^+$  iyonlarının giderilmesinden  $\text{NH}_4^+$ -klinoptilolit tekrar Na-klinoptilolite dönüştürülmesi sırasında  $\text{NH}_4^+$  iyonu nitrolayıcı bakteriler yardımıyla oksidasyona uğratarak, nitratlara dönüştü-

rülebilmektedir. Ayrıca deniz suyundan içme suyunun elde edilmesinde  $A_s$ -iyon değişimi yapılan doğal zeolitler kullanılmaktadır.

Atık sulardan zararlı metal katyonların giderilmesinde yine doğal zeolitler kullanılabilirler. Bu alanda yalnızca Şabazit endüstriyel alan bulmuştur. Şabazit  $Fe^{+2}$  ve gerekse  $Mn^{+2}$  iyonlarının konsantrasyonunu, uluslararası şartname değeri olan 0,1 ppm in altına düşürmüştür. Yurdumuzda da klinoptilolit üzerinde de bu alandaki çalışmalar sürmektedir (Yücel, 1984; Semmens, 1984).



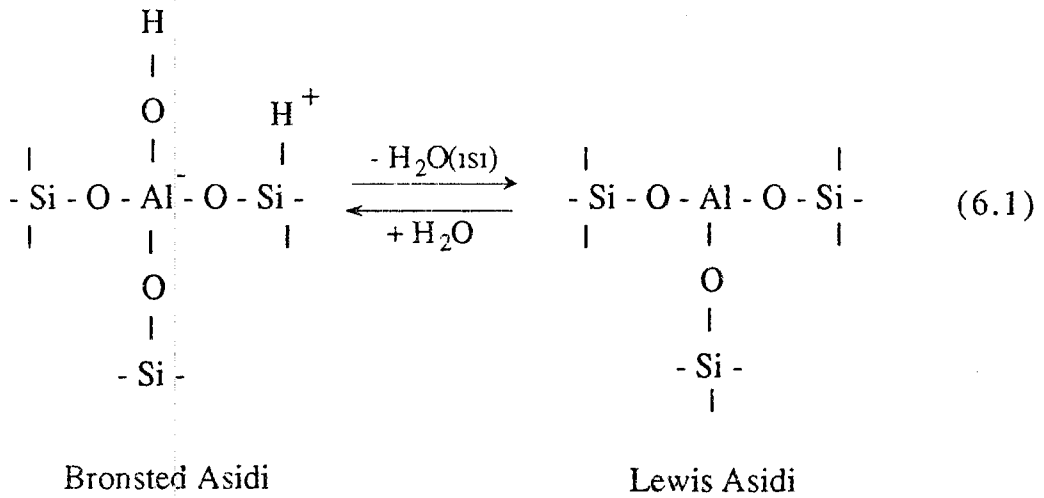
## 6. KATI YÜZEY ASİT-BAZLIĞI

### 6.1. Katı Asit ve Bazlar

Asit ve baz tanımlamalarında Arrhenius, Franklin, Bronsted, Germann, Lewis, Johnson, Shatenshtein, Pearson gibi çalışmacıların hipotezleri bulunmaktadır. Bu hipotezlerden Arrhenius, Bronsted ve Lewis'e ait olanları daha yaygın kullanılmaktadır. Arrhenius'a göre bir maddenin yapısında hidrojen veya hidroksil grubu var ve sulu ortamda çözüldüğünde ortamın hidrojen-hidronyum iyonu miktarını artıran veya azaltan etki gösteriyorsa bu maddeler sırasıyla asit veya baz olarak adlandırılır. Bronsted, asit ve baz tanımını biraz daha genelleştirerek; proton veren maddeyi asit, proton alan maddeyi baz olarak adlandırmaktadır. Reaksiyon sonucu proton veren asit Bronsted bazına dönüşürken proton alan baz ise Bronsted asitine dönüşmektedir. Aynı maddenin asit ve baz yapıları Bronsted asit-baz çiftini meydana getirir. Asit ve baz için en genel tanımı veren Lewis hipotezine göre ise; kimyasal reaksiyonda bulunan iki maddeden elektron boşluğu bulunduran ve elektron çiftini kabul eden madde asit, elektron çifti taşıyan ve elektron çifti veren madde bazdır (Çetişli, 1986).

Çoğunluğu katalizör veya katalizör destek maddesi olarak kullanılan katıların yüzey asit ve baz özellikleri tanımlanırken Bronsted ve Lewis asit-baz tanımları kullanılmaktadır. Katı asit; yüzeyine adsorplanan maddeye proton verebilen veya adsorplanan maddeden elektron çifti kabul eden, katı baz ise; yüzeyine adsorplanan maddeden proton alan veya adsorplanan maddeye elektron çifti veren maddelere denir (Tanabe, 1970). Katı madde yüzeylerinin yüzey asit-baz güçleri, asit-baz miktarları ve asit-baz merkezlerinin tabiatı ile ilgili katının sadece bileşimine bağlı olmayıp hazırlama yöntemi, ısı ve diğer aktivasyon şartları ile değişebilmektedir. Silika-alümina örneğinde olduğu gibi, ısı işlem

sonunda katı yüzey üzerindeki Bronsted asit merkezleri Lewis asit merkezlerine dönüşebilmektedir (Satterfield, 1980).



Katı asit olarak bilinen maddelerden bazıları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

1. Doğal kil mineralleri: Kaolin, bentonit, montmorillonit, fuller toprağı ve zeolitler gibi.
2. Bağlı inorganik asitler: Silica, kuatz, alümina ve diatome toprağına tutturulmuş sülfirik asit, fosforik asit, borik asit gibi.
3. Oksit karışımları: Silica-alümina, alümina-bora, alümina-krom (III) oksit, silica-toprak alkali oksitler gibi.
4. Bazı oksit ve inorganik bileşikler: ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazı sülfür, sülfat, nitrat, fosfat, klorat ve klorür bileşikleri gibi.

Yukarıda belirtilen katı asitlerden çoğunluğu belirli bir katalitik aktiviteye sahiptir. Katı asitlerin katalizlediğı endüstriyel önemi büyük reaksiyonlar arasında; hidrokarbonların izomerleşmesi, olefinlerin polimerleşmesi, alifalik ve arokatik hidrokarbonların olefinler ile alkillenmesi, hidrokarbonların kreakingi sayılabilir. Asit katalizli bu reaksiyonlar karbonyum iyonu araürünü üzerinden gerçekleşmekte olup karbonyum iyonu ise hidrokarbon türevlerinin

asit merkezleri ile reaksiyonundan meydana gelmektedir. Asit katalizli bu reaksiyonlar hakkında yayınlanmış birçok yayın bulunmaktadır (Çetişli, 1986; Moffat, 1978).

Katı baz olarak bilinen maddelerden bazıları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

1. Bağlı bazlar: Silica veya alüminaya tutturulmuş sodyum hidroksit, potasyum hidroksit; silica, alümina karbon içinde dispers halde alkali ve toprak alkali metaller gibi.
2. Oksit karışımları: Silica-alümina, silica-toprak alkali oksitler gibi.
3. Bazı oksit ve inorganik bileşikler: Toprak alkali oksitler, bazı karbonat ve bikarbonatlar gibi.

Baz katalizli hidrokarbonların reaksiyonları asit katalizli reaksiyonlarından daha az incelenmiş olup yakın bir geçmişe sahiptir. Katı baz katalizli hidrokarbon reaksiyonları arasında; basit olefinlerin çifte-bağ izomerleşmesi, olefinlerin dimerleşme ve oligomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların olefinler ile alkillenmesi, katılma ve eliminasyon reaksiyonları sayılabilir (Pines, 1981; Tanabe, 1970).

Bazı oksit ve oksit karışım yüzeylerinde hem asit, hem de baz merkezleri mevcut olup bu katıların katalitik aktiviteleri her iki tür merkezlerin fonksiyonudur. Bu maddelere çift (asit-baz) fonksiyonlu katalizörler denir. Katı asit ve baz gruplarında görüldüğü gibi çift fonksiyonlu katalizörlerin başlıcaları silica-toprak alkali oksit karışımları, bazı metal oksit ve oksit karışımlarıdır. Çift fonksiyonlu katalizörlerin katalizlediği başlıca reaksiyonlar; çift bağ izomerleşmesi, eliminasyon reaksiyonları, aseton ile alkoliler arasında hidrojen transferi reaksiyonları sayılabilir.

Heterojen katalizörlerin katalitik aktiviteleri, katalizör bileşimine bağlılığı yanında katalizör hazırlanma ve aktivasyon işlemleri ile değişen katı yüzey özelliklerine de bağlıdır. Bu nedenle

heterojen katalizör araştırma ve kalite kontrollerinde katalizör yüzey alanının, gözenek büyüklüğü ve gözenek dağılımının "porozite", aktif merkez sayısının ve mekanik dayanıklılığının tayini alışıla gelmiş çalışmalardandır (Satterfield, 1980). Katı asit ve bazların katalizör ve katalizör destek maddesi olarak kullanılmalarında ise katalizörün katalitik aktivitesi diğer yüzey özellikleri yanında katı yüzey asit-baz özellikleri ile de değişmektedir. Katı yüzey asit özelliklerinin belirlenmesi hakkında yüzey baz özelliklerinin belirlenmesinden daha fazla yayın bulunmaktadır (Çetişli, 1986).

Bu çalışmada sadece zeolitin yüzey asitliği incelenmiştir. Bu nedenle sadece yüzey asit tayin yöntemleri üzerinde durulmuştur.

## 6.2. Yüzey Asit Tayin Yöntemleri

### 6.2.1. Sulu Ortamda Katı Yüzey Asitliğinin Tayini

Sulu ortamda katı yüzey asitliğinin tayini iki şekilde gerçekleştirilir. Birinci yöntem klasik titrasyon yöntemi olup kuvvetli baz NaOH veya KOH ile nötralleşebilen toplam yüzey asitliği belirlenir. Yüzey asitliği tayin edilecek katı, sulu ortamda çözünmemelidir. Belirli şartlarda hazırlanmış katıdan 0.5 g'lık tartım alınır ve derişimi belli baz çözeltisinin 10-15 ml'si ile bir erlende karıştırılır ve arasıra karıştırılarak bellibir süre beklenir. Asit-baz nötralleşme dengesi kurulmuş ortama fenolftalein damlatılır ve bazın fazlası derişimi belli HCl çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon verileri kullanılarak birim katı yüzey alanı başına asit miktarı hesaplanır.

Sulu ortamda katı yüzey asitliğinin ikinci yöntem ile tayini daha sık uygulanmaktadır. Bu yöntem ile katı yüzeyin Bronsted asitliği tayin edilmektedir. Birçok katalitik reaksiyonda Bronsted asit merkezleri Lewis asit merkezlerinden daha etkin rol almaktadır. Bu nedenle katı yüzeyin yalnız Bronsted asitliğinin

taini önemli olmaktadır. Yöntem "Proton Değişim Kapasitesinin Tayini" olarak da adlandırılabilir. Yöntemin temeli iyon değişimi prosesine dayanmaktadır. Bu amaçla %5'lik NaCl, KCl veya 0,1 N amonyum asetat çözeltileri kullanılır. Derişimi belli, verilen çözeltilerden belli miktar alınıp kapaklı erlene konur. Bir pH-metre ile çözeltinin pH'sı ölçülür ve not edilir. Belirli şartlarda hazırlanmış ve pudra haline getirilmiş katı örnekten belli bir tartım alınarak tuz çözeltisine ilave edilir. Katı yüzeyindeki Bronsted asidi protonlarının çözeltideki katyon ile yer değiştirmesi ve gerekli denge kurulması için belli bir süre karışım karıştırılır. Gerekli denge kurulmuş karışımın pH'sı ölçülür. İlk ve son pH değerleri kullanılarak veya son pH'nın ilk pH değerine gelinceye kadar karışımın seyreltik baz çözeltisi ile titrasyonunda harcanan baz miktarlarından ilgili katı yüzeyin Bronsted asitliği-proton değişim kapasitesi hesaplanır.

Birinci yöntem daha fazla olmak üzere, sulu ortamda katı yüzey asitliğinin tayini güvenilir değildir (Tanabe, 1970).

### 6.2.2. Susuz Ortamda Asitlik Tayini

Sulu ortamda katı yüzey asitliği tayini güvenilir olmaması nedeniyle geliştirilen bu yöntem grubunda çözücü olarak susuz aprotik çözücüler kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan çözücüler benzen, izooktan, karbontetraklorür gibi çözücülerdir. Çözücüde bulunacak su ve adsorplanabilecek nem, tayinleri etkilediği için ilgili katı hazırlandıktan tayin sonuna kadar ve kullanılacak çözücü ortam neminden korunmalıdır. Katıların katalizör olarak kullanıldıkları ortam ile katı yüzey asitliğinin tayin edildiği ortamın birbirine benzemeleri ve uygulama kolaylığı nedeniyle sık kullanılan bir yöntemdir (Çetişli, 1986).

### 6.2.3. Görünen Renk İndikatörü Yöntemi

#### 6.2.3.a. Katı Yüzey Asit Gücünün Tayini

C. Walling tarafından katı yüzey asit gücü, ilgili katının yüzeyine adsorplanan nötral baz yapıdaki indikatörü konjuge asit yapıya dönüştürme yeteneği olarak tanımlanmıştır (Forni, 1973). İndikatördeki yapı değişikliği, adsorplama sonucu katı yüzeyden indikatöre proton geçişi (Bronsted asidi) veya indikatörden katı yüzeye elektron çifti transferi ile (Lewis asidi) gerçekleşmektedir. Proton transferi ile neticelenen, katı yüzey (HA) ile nötral indikatör (B) arasındaki kimyasal adsorpsiyona ait reaksiyon



denklemleri ile verilebilir. Konjuge asit yapıdaki indikatörün disosyasyonu



denge sabiti

$$K_a = \frac{a_{H^+} + a_B}{a_{BH^+}} = a_{H^+} \frac{[B] f_B}{[BH^+] f_{BH^+}} \quad (6.4)$$

eşitliği ile verilebilir. İndikatör yapı değişikliğini proton transferi ile gerçekleştiren katı yüzeylerin yüzey asit gücü, Hammett ve Deyrup tarafından kantitatif olarak  $H_0$  fonksiyonu ile tanımlanmış olup ilgili fonksiyon

$$H_o = - \log \frac{a_H + f_B}{f_{BH^+}} \quad (6.5)$$

eşitliği ile verilmektedir. Denklem (6.4) ve (6.5) den

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (6.6)$$

eşitliği elde edilir. İlgili denklemlerdeki BH konjuge asit yapıdaki indikatör a aktivite, f aktivite katsayısını temsil etmektedir.

Elektron çifti transferi ile neticelenen katı yüzey (A) ile nötral baz indikatör (B) arasındaki kimyasal adsorpsiyona ait reaksiyon



denklemleri ile verilebilir. Konjuge asit yapıdaki indikatöre ait disosiyasyon dengesinin denge sabiti

$$K_a = a_A \frac{a_B}{a_{AB}} = a_A \frac{[B] f_B}{[AB] f_{AB}} \quad (6.8)$$

eşitliği ile verilebilir. İndikatör yapı değişikliğini elektron çifti kabul ederek gerçekleştiren katı yüzeylerin yüzey asit gücünü tanımlamada kullanılan  $H_o$  Hammett asitlik fonksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$H_o = pK_a + \log \frac{[B]}{[AB]} \quad (6.9)$$

Çözelti ortamında indikatörün nötral baz yapı ve konjuge asit yapıdaki derişimlerinin oranı (6.6 ve 6.9 denklemlerde eşitliğin sağ

tarafındaki ikinci terimlerde) 0,1 veya 10 olmasında ortamın rengi sırası ile indikatörün asit yapı veya baz rengi olacaktır. Çıplak göz ile renk dönüşümünün, ilgili yapıların %50 olmasında gözleendiği kabul edilerek yüzey asitlik fonksiyonu  $H_0$  indikatör  $pK_a$ 'na eşit alınır. Bu nedenle bir katı yüzeyin asit gücünü temsil eden  $H_0$  Hammett fonksiyonu ilgili katı yüzeyine adsorplandığında asit yapı rengi gözlenen indikatör  $pK_a$  değerine eşit veya küçük olduğu söylenir.  $H_0$ 'ın daha küçük sayısal değerleri daha güçlü yüzey asit gücüne karşılık olmaktadır. Katı yüzeyin  $H_0$  Hammett fonksiyonu, katı yüzeye adsorplandığında asit yapı renkleri gözlenen indikatörlerden en küçük  $pK_a$ 'lı indikatör ile baz yapı rengi gözlenen indikatörlerden en büyük  $pK_a$ 'lı indikatör  $pK_a$ 'ları arasında verilir.

Katı yüzey asit gücünün tayininde kullanılan sınırlı sayıdaki indikatörler Çizelge 6.1'de verilmiştir

**Çizelge 6.1. Katı Yüzey Asit Gücü Tayininde Kullanılan Bazik İndikatörler (Çetişli, 1986).**

İndikatörler	Merc. kat. $pK_a$	Verilen Özellikler (Çetişli,1986)		Verilen $pK_a$	Verilen Özellikler	
		Asit R.	Baz R.		Asit R.	Baz R.
4-nitroanilin				18,4	sarı	orange
2,4-dinitroanilin				15,0	sarı	viole
Bromothymol blue	6,0-7,6	sarı	mavi	7,1	sarı	mavi
Neutral red	6,8-8,0	kırmızı	sarı	6,8	kırmızı	sarı
Bromocresol purple	5,2-6,8	sarı	mor	6,0	sarı	mor
Methyl red	4,4-6,2	kırmızı	sarı	5,2	kırmızı	sarı
Bromocresol green	3,8-5,4	sarı	mavi	4,6	sarı	yeşil
Bromocresol blue	3,0-4,6	sarı	mor	3,8	sarı	mavi
Methyl yellow	2,9-4,0	kırmızı	sarı	3,2	kırmızı	sarı
Thymol blue	1,2-2,8	kırmızı	sarı	2,5	kırmızı	sarı
Crystal violet				0,8	sarı	mavi
Anthrachinon				-8,2	sarı	renksiz

Katı yüzey asit gücü deneme ile bulunur. Deney yöntemi bölüm 7.5'de verilmiştir.



### 6.2.3.b. Katı Yüzey Asitliğinin Tayini

Susuz ortamda indikatör yöntemi ile katı yüzey asit gücü tayin edilebildiği gibi aynı indikatörler kullanılarak yüzey asit miktarı da tayin edilebilmektedir. Yöntemin ilk uygulayıcısı M.W. Tamale olup H.A. Benesi tarafından geliştirilmiş ve birçok çalışmacı tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Yöntemin temeli titrasyona dayanmaktadır. Titre edici olarak ilgili indikatörlerden daha kuvvetli baz kullanılır. Yaygın kullanılan baz n-bütil amindir (Benesi, 1978).

Yüzey asitliğin tayini deneysel yöntemi bölüm 7.5.1'de verilmiştir.

Katı yüzey asitliği; kullanılan katının tanecik boyutu, ortamdaki nem veya çözücüdeki safsızlık su varlığı ile etkilenmektedir. İyi netice almak için tanecik boyutu 200 mesh ve daha küçük olmalıdır. Katı yüzeyine adsorplanan su, Lewis veya Bronsted bazı olarak yüzey asit gücü ve asitliği değiştirmektedir. Gerekli önlemler alınmalıdır. Baz sevmeyen katılarda, titrasyon bazı önce yüzeye adsorplanmış indikatör molekülleri ile değişmekte ve daha sonra gerçek asit merkezlerine göç etmektedir. Bazı durumlarda ise baz indikatörü yüzeyden atamamaktadır. Her iki durumda yüzey asitliğinin gerçek değerinin bulunması engellenmektedir. Bu nedenle gerçek dengelerin kurulması için baz çözeltisi ilavesi azar azar yapılmalı ve her ilaveden sonra birsüre beklenmelidir (Çetişli, 1986).

### 6.2.4. Kalorimetrik Yöntem ile Yüzey Asitliğinin Tayini

Renkli katı yüzeylerin asitlik tayini için geliştirilen yöntemin ilk uygulayıcısı Y. Tarambouze olup K. Tanabe tarafından geliştirilmiştir (Tanabe, 1970). Yöntemin esası kalorimetrik titrasyon olup katı yüzey üzerindeki asit merkezlerin asit

molekülleri ile reaksiyonunda açığa çıkan nötralleşme ısısına bağlı sıcaklık yükselmesi belirlenir. Titrasyon susuz çözücü ortamında gerçekleştirilir. Titrasyon çözeltileri olarak; yüzey asitliği için, n-butil amin, etil asetat, dioksan gibi maddeler kullanılmaktadır.

Yüzey asitliğinin kalorimetrik titrasyon yöntemi ile bulunan değerleri, aynı katıya ait yüzey asitliğinin indikatör yanında asit titrasyonu ile bulunan değerlerden daha büyük olmaktadır. Bunun nedeni kullanılan indikatör  $pK_a$  değerinden daha zayıf asit merkezlerinin bulunabileceği gerçeğine dayanmaktadır. Kalorimetrik titrasyon ile yüzeydeki tüm asit merkezleri bulunmaktadır. Halbuki indikatör yanında titrasyon ile bulunan asitlik kullanılan indikatör  $pK_a$  değerine karşılık olan  $H_0$  Hammett asitlik fonksiyonundaki asit merkezlerini kapsamaktadır (Tanabe, 1970).

#### 6.2.5. Spektroskopik Yöntem

İndikatör ve kalorimetrik yöntemlerin kusurlarını azaltmak için geliştirilen yöntemdir. H. P. Leftin tarafından ortaya konulan ve uygulanan yöntemde asit-baz indikatörlerine benzer boyar maddeler kullanılmaktadır. Boyar maddelerin susuz çözücü ortamındaki, asidik çözelti ortamındaki ve yüzey asit özellikleri incelenecek katı yüzeye adsorplanmış hallerindeki spektrumları karşılaştırılarak ilgili yüzeyin asit gücü belirlenmektedir. Kullanılacak boyar maddenin gözle görünür renk değişimine sahip olması gerekmediği ve yapı değişiminin daha hassas belirleme imkanı sağlaması yöntemin üstünlüklerindedir. Çizelge 6.2.'de görüldüğü gibi kullanılabilen indikatör sayısının fazla olması katı yüzey asitliğini daha dar aralıklı tayin edilmesini sağlamaktadır.

Yöntemin en büyük dezavantajı ise incelenecek olan materyalin katı olması ve katıların spektrumlarının alınmasındaki güçlüklerdir. Katıların uv/visible spektrumlarının alınabilmesi için optikçe

geçirgen olması gerekir. Kullanılacak ışık dalga boyundan daha küçük boyutta hazırlanan örneğin spektroskopi hücresine yerleştirilmesi de zorluk çıkarmaktadır. Bu amaçla silikajel ve silika-alümina gibi poröz camsı maddelerin diğer katı maddeler için destek maddesi olarak kullanılabileceğini gösteren H.P. Leftin spektrum için özel hücre geliştirmiştir.

**Çizelge 6.2.** Asit Gücünün Spektrofotometrik Tayininde Kullanılan Bazık İndikatörler (Çetişli, 1986).

İndikatörler	pK <sub>a</sub>
Phenylazonaphtylamine	4,0
P-Dimethylaminoazobenzene	3,3
Aminoazobenzene	2,8
Benzeneazodiphenylamine	1,5
P-Nitroaniline	1,1
α-Nitroaniline	-0,2
P-Nitrodiphenylamine	-2,4
2,4-Dichloro-6-nitroaniline	-3,2
P-Nitroazobenzene	-3,3
2,4-Dinitroaniline	-4,4
Benzalacetophenone	-5,6
P-Benzalacetophenone	-6,2
Antraquinone	-8,1
2,4,6-Trinitroaniline	-9,3
3-Choloro-2,4,6-trinitroaniline	-9,7
P-Nitrotoluene	-10,5
Nitrobenzene	-11,4
2,4-Dinitrotoluene	-12,8

Japon çalışmacı J. Kobayashi, polar olmayan çözücüde n-butil amin ile birlikte dimetil yellow, metil red ve bromofenol indikatörlerinin aynı anda silica-alümina yüzeyindeki rekabetli adsorpsiyon dengelerine ait spektrumlarından yararlanarak katı yüzey asit gücü ve asitliğinin tayin edebileceğini gösterdi. n-butil amin (B) ve indikatör (I) ün aynı anda katı yüzey üzerindeki asit

(Hs) ve baz (s) merkezlerine adsorpsiyon dengelerinin gerçekleştiğini kabul ederek

$$Cx^2 - k_1(A-C)x - k_1 A/k_2 = 0 \quad (6.10)$$

denklemini türetmiştir, Burada C yüzeye adsorplanmış amin derişimi, x indikatör spektrumundan elde edilen asit yapı miktarının baz yapı miktarına oranı, A yüzey asit merkezleri derişimi-miktarı-,  $k_1$  ve  $k_2$  denge sabitleri olup

$$k_1 = [I.Hs].[s]/[Hs].[I.s] \quad (6.11)$$

ve

$$k_2 = [B.Hs].[I.s]/[I.Hs].[B.s] \quad (6.12)$$

dengelerine karşılıktır. Denel veriler kullanılarak C, X,  $k_2$  ve A değerleri hesaplanır. Bulunan değerler kullanılarak (6.10) denkeleminden yüzey asit gücü tanımında kullanılan değeri  $k_1$  hesaplanır (Forni, 1973).

#### 6.2.6. Baz Buharı Adsorpsiyonu

Katı yüzey asit özelliklerinin tayininde kullanılan yöntemlerin en eskilerindendir. Adsorpsiyon yöntemi diğer katı yüzey özelliklerinin tayininde de sık kullanılan yöntemlerden biridir. Bir katı yüzey üzerinde buhar ve gazlar fiziksel, kimyasal ve kapiler kondensasyon ile adsorplanabilir. Fiziksel adsorpsiyon ve kapiler kondensasyon gözenekli tüm katılarda, bilhassa düşük sıcaklıklarda, gözlenir. Kimyasal adsorpsiyon ise daha spesifik olup nispeten yüksek sıcaklıklarda etkinliğini sürdürür. Baz buharları katı yüzeye fiziksel adsorplanabileceği gibi değişik güçlerdeki asit merkezlerine

kimyasal olarak adsorplanacaktır. Fiziksel adsorpsiyondan kaynaklanacak etkilerin ihmal edilebildiği şartlarda gerçekleştirilen kimyasal adsorpsiyon ısısı, desorpsiyon ısısı, desorpsiyon aktivasyon enerjisi ve belli şartlarda adsorplanan baz miktarlarından yararlanarak ilgili katı yüzeyin asit özellikleri tayin edilmektedir (Tanabe, 1970).

Adsorpsiyon yöntemi ile katı yüzey asit güçleri nisbi olarak belirlenmektedir. Aynı şartlarda hazırlanmış farklı katı yüzeylerin veya farklı şartlarda hazırlanmış aynı katı yüzeylerinin aynı baz ile kimyasal adsorpsiyon verileri değerlendirilerek ilgili katıların yüzey asit güçleri azalan veya artan düzende nisbi olarak tayin edilir.

Baz buharı adsorpsiyon yöntemi, katı yüzey asitliğinin tayininde daha sık uygulanmaktadır. Bir katının birim miktarı veya birim yüzey alanı başına kimyasal adsorplanan baz miktarı gravimetrik veya birim yüzey alanı başına kimyasal adsorplanan baz miktarı gravimetrik veya termogravimetrik olarak ölçülür.

Katı yüzey asit gücü ve asitliğinin tayininde kinolin, piridin, piperidin, trimetil amin, n-bütül amin, pirol ve amonyak gibi baz buharları kullanılmaktadır. Aynı şartlarda aynı katı yüzeyine farklı bazların adsorplanan miktarları değişik olabilmektedir. Kullanılan buharların baz güçlerinin ve moleküler yapılarının farklı olması bu durumun gözlenmesine neden olmaktadır (Çetişli, 1986).

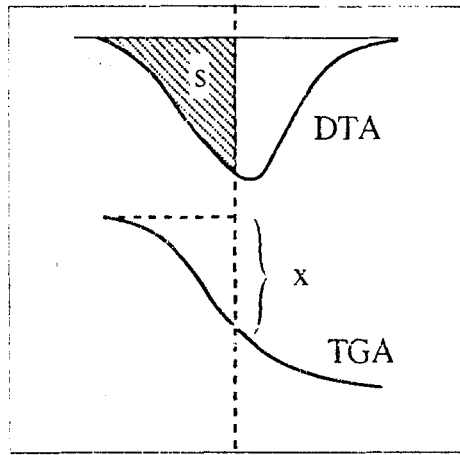
#### 6.2.7. DTA ve TGA ile Yüzey Asitlik Tayini

Buhar adsorpsiyon yönteminin özel uygulaması olan bu yöntem ile de hem asit gücü, hem de asitlik miktarı tayin edilebilmektedir. Yalnız başına DTA verileri kullanılması ile katı yüzeylerin nisbi asit güçleri tayin edilirken, DTA ve TGA verilerinin birlikte kullanılması ile nisbi asit güçlerindeki asitlikleri tayin edilir. Adsorpsiyon yönteminde kullanılan bazlar burada da kullanılmaktadır. Veriler daha spesifik şartlarda elde edildiği için adsorpsiyon neticelerinden

daha güvenilir neticeler elde edilir.

Farklı şartlarda hazırlanmış aynı katının veya aynı şartlarda hazırlanmış farklı katılar aynı baz buharını adsorplamaları sağlar. Her bir örneğin inert gaz ortamında DTA diyagramları alınır. DTA verilerinden her bir örneğin  $\Delta T-T^{\circ}\text{C}$  eğrileri çizilir. İlgili katıların desorpsiyon pik sıcaklıkları karşılaştırılarak nisbi yüzey asit gücü belirlenir. Zayıf asit gücündeki katı yüzeyden baz buharının desorpsiyonuna ait DTA pik sıcaklığı daha düşük sıcaklıkta elde edilir.

Japon çalışmacılar T. Shirotsaki ve çalışma arkadaşları, silika-alümina yüzeyine adsorplatılmış piridin, n-butil amin veya aseton'a ait DTA ve TGA verilerini kullanarak belirli desorpsiyon ısılarına karşılık yüzeyden desorplanan baz buharı miktarını belirlediler. Bulunan değerler nisbi asit güçlerindeki asitlik için kullanılır. Şekil 6.1.'de görüldüğü gibi DTA eğrisi tarafından tanımlanan S alanı adsorpsiyon desorpsiyon ısısı olarak, TGA eğrisinden ise katı yüzeyden desorplanan veya yüzeyde kalan baz miktarı (x) bulunur. x-s diyagramından herbir x değerine karşılık olan ds/dx değişimleri hesaplanır. ds/dx'e karşı x grafiği değişik asit güçlerdeki (desorpsiyon ısılarındaki) asit miktarları olarak bulunur (Çetişli, 1986; Tanabe, 1970).



Şekil 6.1. Şematik DTA ve TGA Eğrileri (Çetişli, 1986).

### 6.3. Yüzey Asitlik Tayin Yöntemlerinin Karşılaştırılması

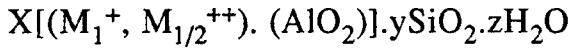
Katı yüzey asit özelliklerinin tayini için geliştirilen yöntemlerin uygulanabilirlik ve güvenilirlikleri aynı değildir. Sulu ortamda ve susuz ortamda indikatör ve kalorimetrik titrasyon yöntemleri oldukça kolay uygulanabilecek yöntemlerdir. Ancak uygulama kolaylığı arttıkça elde edilen verilerin güvenilirliği azalmaktadır. Katıların katalitik aktiviteleri ile yüzey asit özellikleri arasında gerçekçi korelasyonlar yapabilmek için DTA ve TGA ile desteklenmiş adsorpsiyon yöntemini tercih etmek gerekir. Oldukça zaman alıcı olması hızlı netice alınmasını engellemektedir. Çalışmacılar, seçtikleri hedefi ve eldeki imkanları dikkate alarak uygun yöntemi bizzat kendisi belirlemelidir (Çetişli, 1986).

## 7. DENEYSEL KISIM

### 7.1. Zeolit Örneklerinin Hazırlanması

Nemli zeolit örnekleri 105°C sıcaklığındaki etüvde kırma öğütme için uygun hale gelene kadar kurutuldu. Kurutulan örnekler öğütülerek 200 mesh elekten geçirilip, 105°C ta 24 saat kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere kapaklı cam kaplara konuldu.

Bu çalışmada kullanılan doğal zeolit, Bigadiç (Balıkesir) yöresinden alınmış,



yapısal formülüne sahip klinoptilolitçe zengin zeolit tüftür. Burada  $M^+$ ,  $Na^+$  ya da  $K^+$  gibi tek değerlikli katyon,  $M^{++}$  ise  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$  gibi iki değerli bir katyondur.  $SiO_2/Al_2O_3$  mol oran (y/x) zeolit türüne göre bağıl olarak 1 ile 5 arasında değişir. Kullanılan doğal zeolit örneğinin kimyasal analiz sonucu şöyledir (Yücel, 1984);

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	72.16	11.84	1.21	3.51	1.47	1.86	0.09	0.02	0.01	0.02

Klinoptilolit zeolitinin kristal sistemi monoklinal bir yapıya sahiptir ve özgül ağırlığı 2.16 dır. Kanal genişliği 3.9x5.4 Å° dur. Isıya dayanımı ise oldukça yüksektir (Mumpton, 1986). Sentetik zeolit olarak 10A zeoliti kullanılmıştır.

#### 7.1.1. DTA ve TGA Verileri

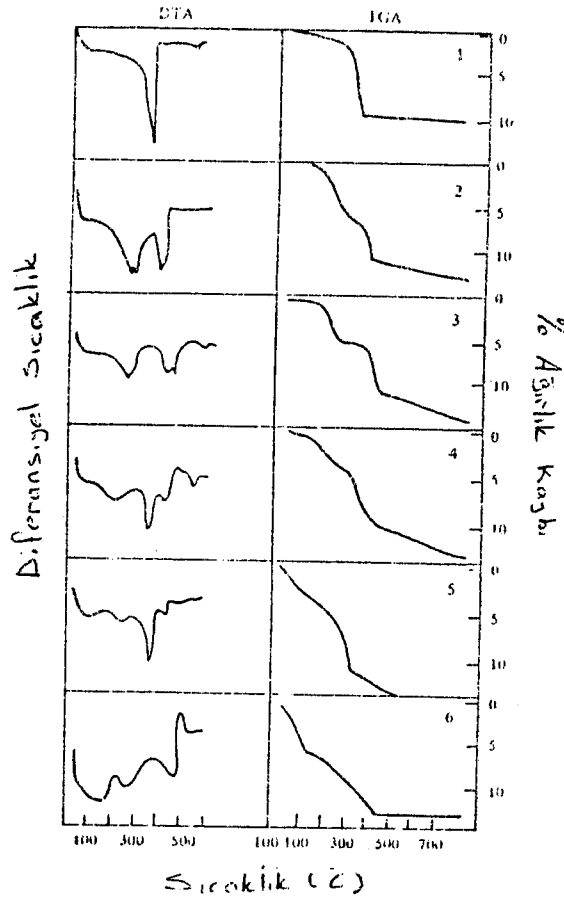
Çeşitli zeolit minerallerinin dehidrasyon özellikleri adsorptif amaçlı kullanım sözkonusu olduğu zaman önem taşır. Bazı minerallerinin suları uçurulduğu zaman kristal yapıda önemli bir değişiklik olmaz ve suyu tekrar adsorplayabilirler. Bazılarında ise dehidrasyon sonucu yapıda tersinmez değişiklikler meydana gelir,



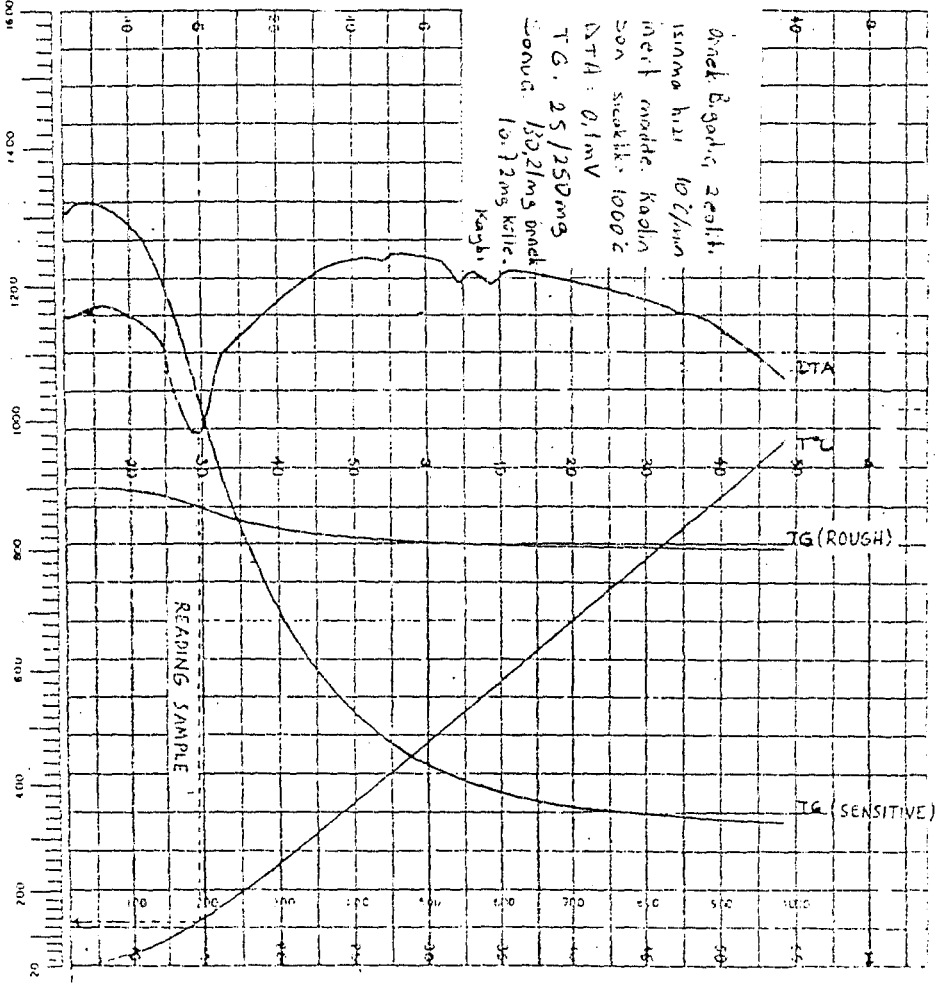
hatta kristal yapı tamamen bozulabilir. Termogravimetrik ve differansiyel termal analizler, (TG ve DTA), minerallerin dehidrasyon özellikleri hakkında bilgi verir (Yücel, 1984).

Genellikle zeolit minerallerinin DTA eğrileri düşük sıcaklıkta suyun yapıdan uzaklaşmasından dolayı "endotermik" ve yüksek sıcaklıkta bozunma, başka bir kristal yapıya dönüşme veya amorflaşma sebebiyle "ekzotermik" kısımlar gösterir.

Şekil 7.1 de bazı doğal zeolit örnekleri için DTA ve TGA eğrileri verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan klinoptilolitçe zengin doğal zeolitin DTA ve TGA eğrileri şekil 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.1. Doğal zeolit için DTA ve TGA eğrileri (1)Natrolite (2)Mesolite (3)Scolecite (4)Thomsonite (5)Sonnardite (6)Edigtonite



Şekil 7.2. Klinoptilolit için DTA ve TG eğrileri

## 7.2. MM Adsorpsiyonu

### 7.2.1. Doğal Zeolitte MM Adsorpsiyonu I

Doğal zeolit üzerinde MM çalışması iki farklı yöntemle yapılmıştır ve bulunan sonuçlar birbirinin aynısıdır. Bu yöntemlerden biri birim miktar zeolite göre farklı bağıl derişimlerde MM çözeltisi uygulamasıdır. Bu yöntemde zeolit miktarı yaklaşık 0,05 gr ile 0,4 gr arasında çeşitli tartımlar alınarak, önceden MM ile yaşlandırılmış (Barker and Linge, 1981) 50 mL lik jöjelere kondu. Üzerine 50 şer mL 150 ppm'lik stok MM çözeltisi ilave edildi. Böylece birim miktar Zeolite göre farklı "bağıl" derişimlerde MM çözeltisi hazırlanmış oldu. Sistemin adsorpsiyon dengesine erişmesi için jöjeler arasına çalkalanarak 25°C lik etüvde 48 saat bekletildi. Dengeye gelen çözeltilerdeki MM derişiminin belirlenmesi için çözeltiler 663 nm dalga boyunda maksimum absorbands 1 olacak şekilde suyla seyretildi. Seyreltilen çözeltilerin absorbandsları "Varian SuperScan 3 UV-Visible" spektrofotometresi ile ölçüldü. Hazırlanan çalışma doğrusundan (Şekil A.1) ve bulunan absorbands değerlerinden derişime geçildi. Her bir zeolit tarafından adsorplanan MM miktarı ve (2.12) denkleminde zeolitin ÖYA'nı hesaplandı.

#### Örnek Hesaplama

Zeolit örneği  $m = 0,0742$  g alınmış olsun. Bunun üzerine 50 mL stok MM ilave edildiğinde "adsorpsiyon öncesi" çözeltideki MM derişimi, Co, mmol/100 g zeolit cinsinden aşağıdaki gibi hesaplanır:

1000 mL stok çözeltide \_\_\_ 150 mg MM

50 mL stok çözeltide \_\_\_ 7,5 mg MM

100 g zeolit başına \_\_\_\_\_  $(7,5/0,0742) \cdot 100 = 10107,8167$  mg MM

100 gr zeolit başına \_\_\_\_\_  $10107,8167/319,86 = 31,6000$  mmol MM

Adsorpsiyon öncesi derişimi Co = 31,600 mmol/100 gr zeolit

Adsorpsiyon sonrası çözeltinin derişimi, seyrelme faktörü de hesaba girdiğinde, çalışma doğrusundan  $(3,29 \times 25) = 82,25$  ppm olarak bulunmuştur. Buna göre;

$$50 \text{ mL'de MM miktarı} = (82,25/1000) \cdot 50 = 4,113 \text{ mg}$$

$$100 \text{ gr zeolit başına} = (4,113 / 0,0742) \times 100 = 5543,127 \text{ mg}$$

$$100 \text{ gr zeolit başına} = 5543,127/319,86 = 17,3299 \text{ mmol MM}$$

Adsorpsiyon sonrası çözelti derişimi

$$C = 17,3299 \text{ mmol/100 g zeolit'dir.}$$

100 g zeolit başına adsorplanan miktar:

$$x/m = C_0 - C \quad (7.1)$$

$$x/m = 31,600 - 17,3299$$

$$x/m = 14,2700 \text{ mmol/100 g zeolit}$$

Diğer tartımlar içinde benzer şekilde yapılan hesaplamalar sonucu Çizelge 7.1 oluşturulmuştur.

Bu verilerden yararlanarak zeolit için denge derişimine karşı adsorplanan MM miktarı, (C'ye karşı x/m) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi ve C'ye karşı C/(x/m) değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir doğruları (Şekil 7.3-7.4) elde edilmiştir.

Langmuir doğrularının denklemleri ve korelasyon katsayıları "en küçük kareler" yöntemine göre regresyon analizi yapılarak hesaplanmıştır. Langmuir denklemi sabitleri, (k,b) hesaplanmıştır, bu değerlerden zeolitin özgül yüzey alanına geçilmiştir (Çizelge 7.6).

$$\text{Eğimi: } 1/b = 0,0699$$

$$\text{Kesim noktası: } 1/k \cdot b = 4,7536 \cdot 10^{-4}$$

$$k = 147,046 \text{ 100 g/mmol}$$

$$b = X_m = 14,306 \text{ mmol/100 g (alığınma kapasitesi)}$$

zeolitin özgül yüzey alanı

$$S = X_m \cdot N \cdot a/n$$

$$S = (14,306 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{g}}) \cdot (6,023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{\text{molekül}}{\text{mol}}) (72 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{molekül}}) / 2$$

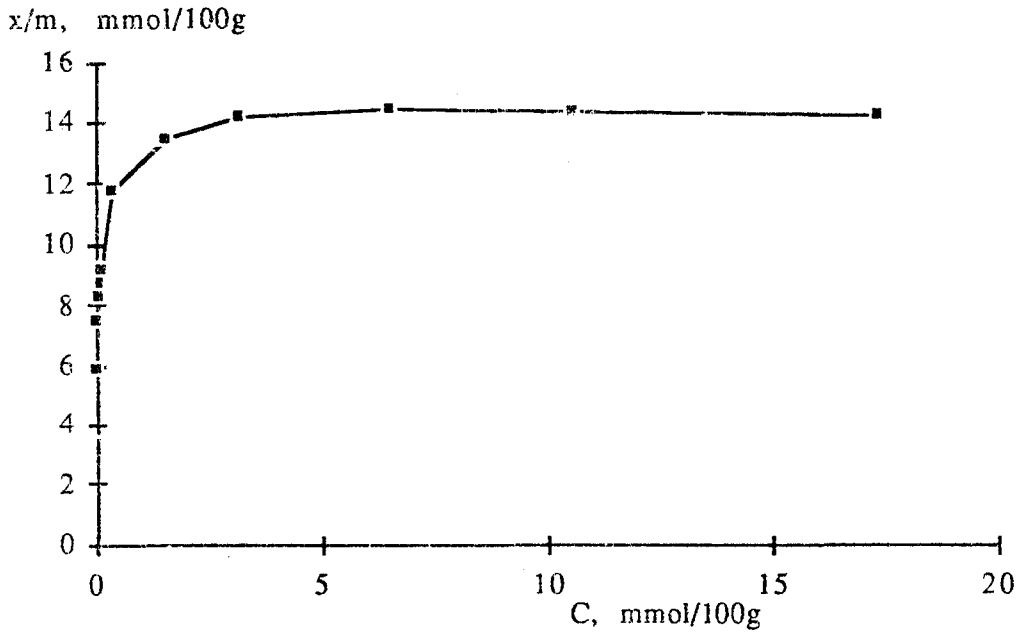
$$S = 31,019 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$a = 72 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{moleköl}$$

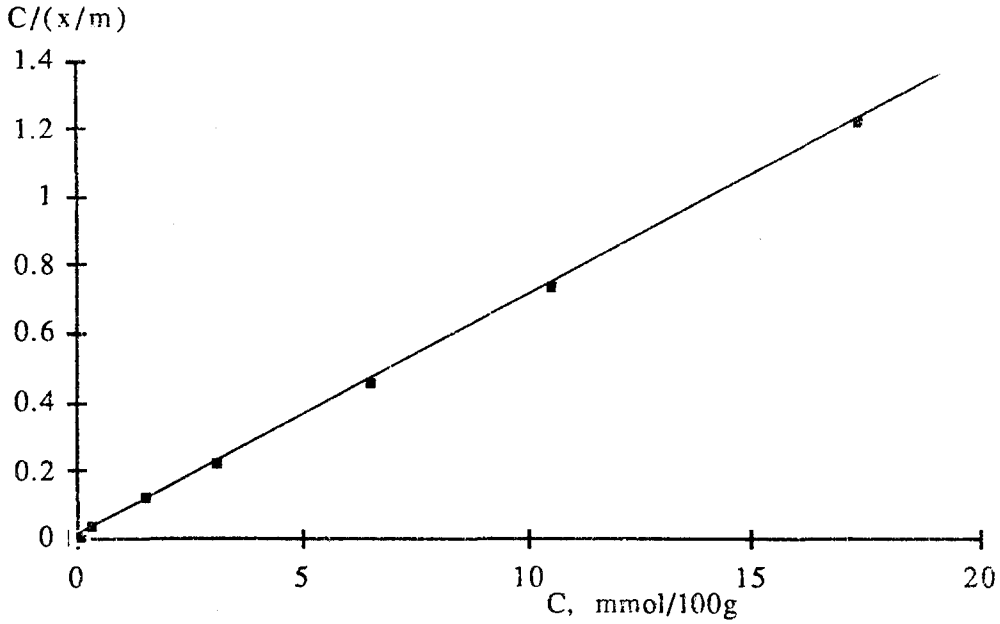
$n = 2$  alınmıştır (Barker and Linge, 1981)

Çizelge 7.1 Doğal Zeolit-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m, g	SF	A	$C_0, \frac{\text{mmol}}{100 \text{ gr}}$	$C, \frac{\text{mmol}}{100 \text{ gr}}$	$x/m, \frac{\text{mmol}}{100 \text{ gr}}$	$c/(x/m)$
0,4011	1	0,014	5,8458	0,0000	5,8459	0,0000
0,3130	1	0,031	7,4914	0,0000	7,4914	0,0000
0,2820	1	0,064	8,3149	0,0180	8,2969	0,0000
0,2525	1	0,229	9,2863	0,0812	9,2051	0,0088
0,1934	1	0,862	12,1241	0,3502	11,7639	0,0306
0,1562	25	0,121	15,0115	1,5110	13,5005	0,1119
0,1354	25	0,210	17,3175	3,1210	14,1965	0,2193
0,1120	25	0,369	20,9357	6,5221	14,4136	0,4525
0,0942	25	0,502	24,8917	10,5114	14,3803	0,7310
0,0742	25	0,602	31,600	17,3299	14,2700	1,2144



Şekil 7.3. (Doğal Zeolit-MM) Sistemi için Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 7.4. (Doğal Zeolit-MM) Sistemi için Langmuir Doğrusu

### 7.2.2. Doğal Zeolitte MM adsorpsiyonu II

Doğal zeolit üzerinde MM için yapılan ikinci çalışmada adsorban miktarları sabit tutulup üzerlerine ilave edilen MM çözeltilerinin derişimleri değiştirildi.

0,25 g lık zeolit örnekleri üzerine (100-300 ppm) arası 50 mL MM çözeltisi ilave edildi. Sistemin adsorpsiyon dengesine erişmesi için jöjeler arasına çalkalanarak 25°C lik etüvde 48 saat bekletildi. Dengeye gelen çözeltilerdeki MM derişimlerinin belirlenmesi için çözeltiler 663 nm dalga boyunda maksimum absorbansı 1 olacak şekilde suyla seyreltildi. Seyretilen çözeltilerin absorbansları "Varian SuperScan 3 UV-Visible" spektrofotometresi ile ölçüldü. Hazırlanan çalışma doğrusundan (Şekil A.1) bulunan absorbans değerlerinden derişime geçildi. Her bir zeolit tarafından adsorplanan MM miktarı ve (2.12) denkleminde zeolitin ÖYA'nı hesaplandı.

### Örnek Hesaplama

Başlangıç derişimi:  $C_0 = 100$  ppm

Zeolit tartımı: 0,2530 g

Adsorpsiyon sonrası çözeltinin absorbanı 0,802 olarak okunmuştur. Çalışma doğrultusundan bu değere karşılık gelen derişim  $C = 4,1$  ppm bulunur.

Hacim 50 mL olduğuna göre, 1 g absorban tarafından tutulan MM miktarı:

$$\frac{x}{m} = \frac{(100 - 4,1)}{0,2530} \times \frac{50}{1000} = 18,953 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

Benzer işlemlerle zeolit örneği için çizelge 7.2 oluşturulmuştur. C'ye karşı  $x/m$  değerleri grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi (Şekil 7.5) ve C'ye karşı  $C/(x/m)$  değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir doğrusu (Şekil 7.6) elde edilmiştir. Regresyon analizi yapılmış ve Lanmuir denklemi sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 7.6). Regresyon analizi ile bulunan eğimden zeolitin ÖYA hesaplanmasına geçilmiştir.

$$\text{Eğim} : 1/b = 0,02274$$

$$\text{Kesim noktası: } 1/kb = 0,1554$$

$$k = 0,146 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$$

$$b = X_m = 43,975 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$$

Zeolitin özgül yüzey alanı (2.12) nolu denklemde,

$a = 72 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molekül}$   $n = 2$  (Barker and Linge, 1981) alınarak aşağıdaki gibi bulunur.

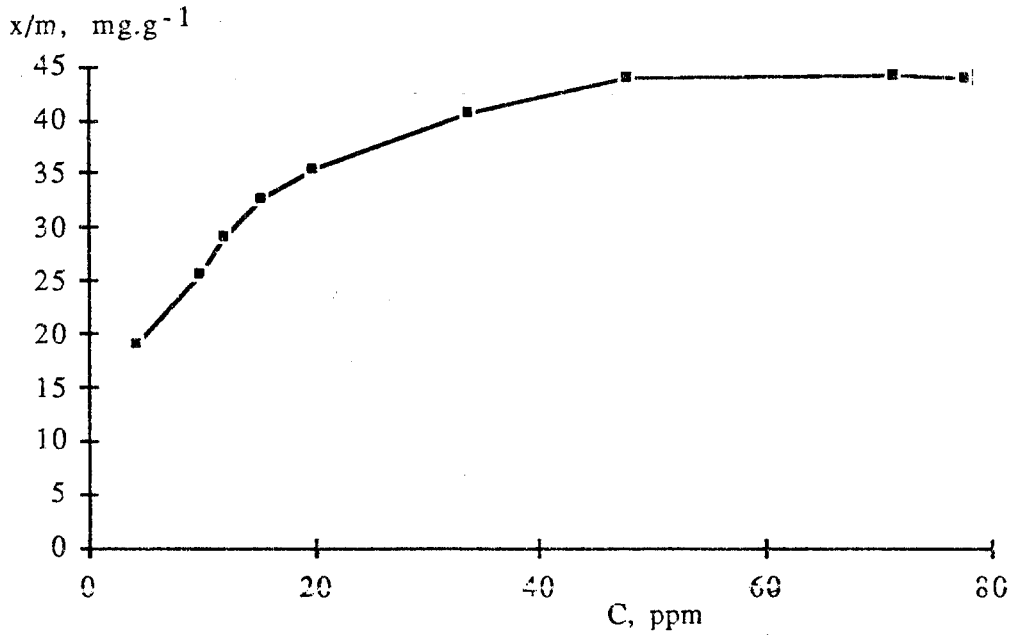
$$S = X_m \cdot N \cdot a/n$$

$$S = (43,975 \cdot 10^{-3}) (6,023 \cdot 10^{23}) (72 \cdot 10^{-20}) / (319,86 \text{ g/gmol}) (2)$$

$$S = 29,809 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

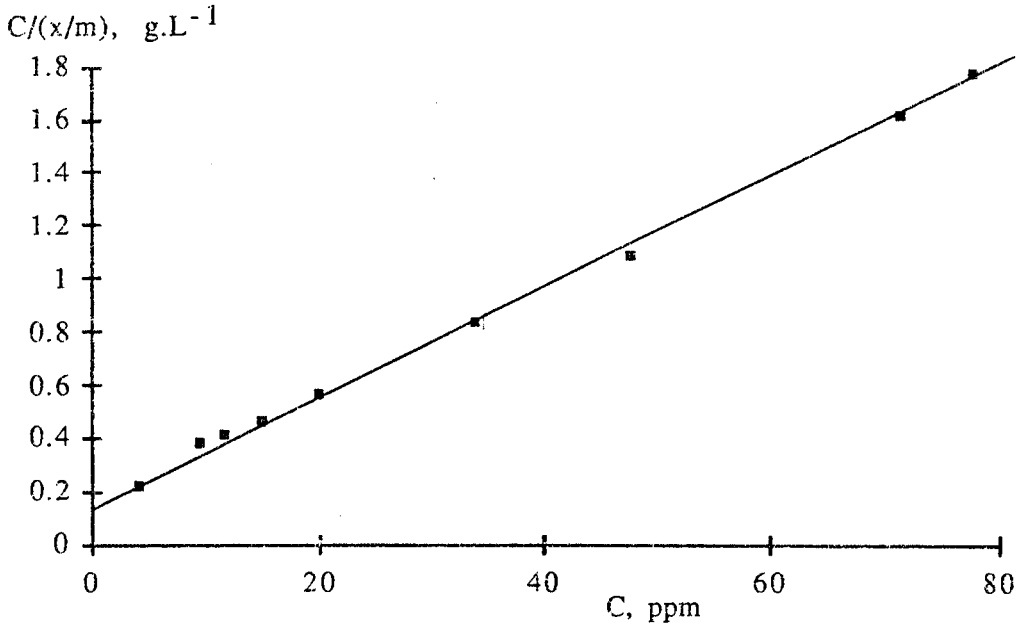
Çizelge 7.2 Doğal Zeolit-MM adsorpsiyon veri ve hesaplamaları

Co, ppm	m, g	SF	A	C, ppm	$x/m, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$C/(x/m), \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
100	0,2530	-	0,802	4,100	18,953	0,216
140	0,2553	5	0,377	9,625	25,512	0,377
160	0,2546	5	0,460	11,752	29,110	0,404
180	0,2533	5	0,592	15,011	32,502	0,462
200	0,2546	5	0,782	19,875	35,413	0,561
240	0,2541	25	0,264	33,752	40,614	0,831
270	0,2532	25	0,375	47,713	43,907	1,087
280	0,2545	25	0,560	71,254	44,022	1,619
300	0,2537	25	0,606	77,521	43,821	1,769



Şekil 7.5. (Doğal Zeolit-MM) Sistemi için Adsorpsiyon İzotermi





Şekil 7.6. (Doğal Zeolit-MM) Sistemi için Langmuir Doğrusu

### 7.2.3. Sentetik Zeolit - MM Adsorpsiyonu

10A sentetik zeolit-MM çalışması doğal zeolit-MM çalışması 2. yöntemindeki gibi yapılmıştır. Yani tartımlar sabit tutulup MM çözelti derişim aralığı değiştirilmiştir. 0,25 g lık 10A sentetik zeolit örnekleri üzerinde (40-300) ppm arası 50 mL MM çözeltisi ilave edildi. 48 saat sonra absorpsiyon değerleri ölçölüp, çalışma doğrusundan (Şekil A.1) ve absorbans değerlerinden derişime geçildi ve Çizelge 7.3 oluşturuldu. Şekil 7.7-7.8 da adsorpsiyon izoterm ve Langmuir doğrusu verilmiştir. Regresyon analizi yapılmış ve Langmuir sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 7.6) Regresyon analizi ile bulunan eğimden sentetik zeolitin ÖYA hesaplamasına geçilmiştir.

$$\text{Eğim: } 1/b = 0,0379$$

$$\text{Kesim noktası: } 1/k.b = 0,0355$$

$$k = 1,068 \text{ L. mg}^{-1}$$

$$b = X_m = 26.385 \text{ mg . g}^{-1}$$

sentetik zeolitin özgül yüzey alanı

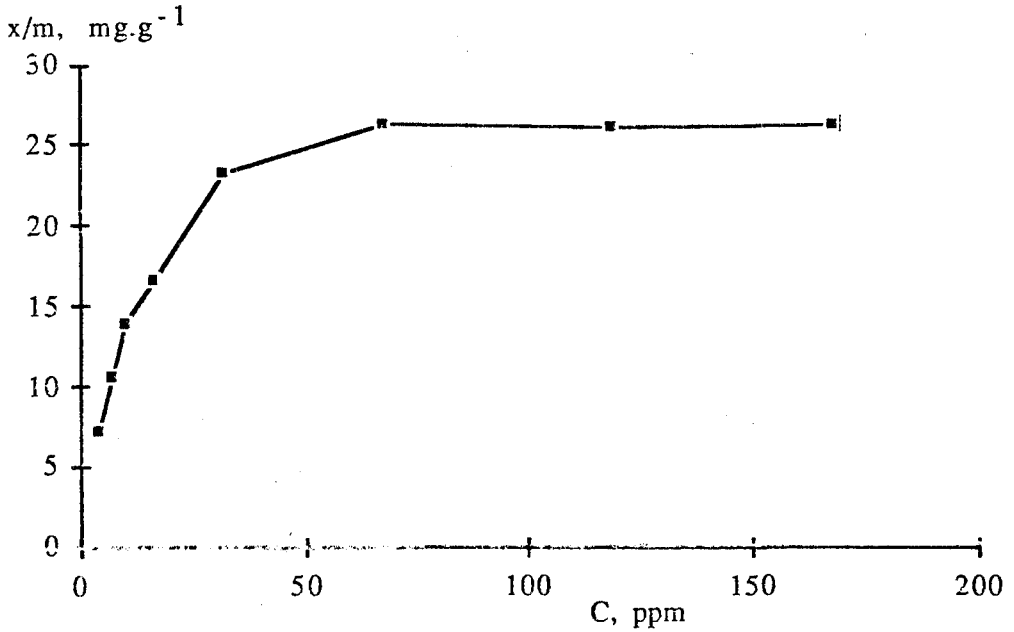
$$S = X_m \cdot N \cdot a/n$$

$$S = (26.385 \cdot 10^{-3}) (6,023 \cdot 10^{23}) (72 \cdot 10^{-20}) / (319,86) \quad (2)$$

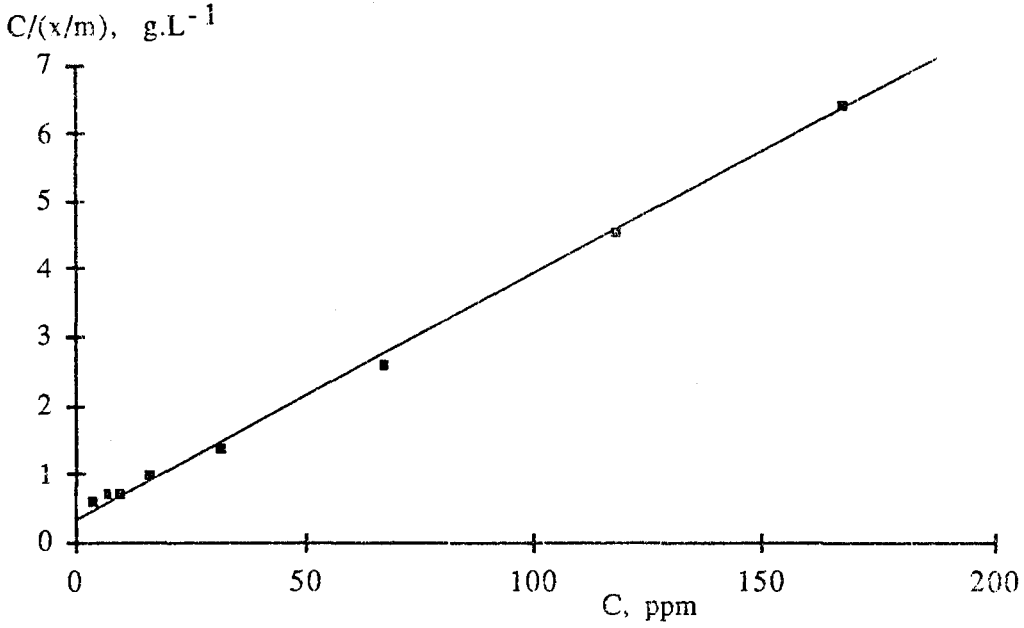
$$S = 17,886 \cdot \text{m}^2 \text{g}^{-1}$$

Çizelge 7.3. Sentetik Zeolit-MM adsorpsiyon veri ve hesaplamaları

Co, ppm	m, g	SF	A	C, ppm	x/m, mg . g <sup>-1</sup>	C/(x/m), g . L <sup>-1</sup>
40	0,2527	2,0	0,4123	4,1100	7,1013	0,5788
60	0,2515	2,0	0,7113	7,1600	10,5049	0,6816
80	0,2526	5,0	0,3812	9,7500	13,9054	0,7012
100	0,2544	12,5	0,2532	16,2510	16,4601	0,9873
150	0,2535	12,5	0,4891	31,8752	23,2988	1,3681
200	0,2530	25,0	0,5182	67,5013	26,1855	2,5778
250	0,2521	33,3	0,6820	118,3215	26,1163	4,5306
300	0,2529	50,0	0,6513	167,5012	26,1961	6,3941



Şekil 7.7. (Sentetik Zeolit-MM) Sistemi için Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 7.8. (Sentetik Zeolit-MM) Sistemi için Langmuir Doğrusu

### 7.3. OF Adsorpsiyonu

#### 7.3.1. Doğal Zeolitte-OF Adsorpsiyonu

OF adsorpsiyonu için herbirinin içinde yaklaşık 0,15 g adsorban bulunan 25 mL'lik balon jöjelerde 20 mmol . L<sup>-1</sup> lik stok OF kullanılarak, pH 5'te, farklı derişimlerde (1-8 mmol . L<sup>-1</sup> arasında değişen) çözeltiler hazırlandı. Arasına karıştıarak 25°C ta 24 saat tutulan süspansiyon beyaz bant süzgeç kağıdından süzöldü.

Süzüntüdeki OF kolorimetrik olarak belirlendi. Süzüntülerin denge pH'leri ölçöldü.

Kolorimetrik tayin için belirli miktarda (2,5-5 mL) aıman süzöntü, 2,5 ml % 10 luk hidroksilaminhidroklorür ve 2,5 mL % 0,2 lik FeSO<sub>4</sub> . 7H<sub>2</sub>O ile renklendirildikten sonra, pH si 3,5 olan sodyum asetat-asetik asit tamponu ile 25 mL'ye tamamlandı. Renklendirilen örneklerin absorbanları "Varian superScan 3 UV-Visible"

spektrofotometresinde 508 nm'de ölçüldü. Hazırlanan çalışma doğrusundan (Şekil A.2.) derişimler belirlendi. Başlangıç ve denge derişimlerinden zeolit tarafından tutulan OF niceliği bulundu. Her bir OF molekülünün  $60\text{Å}^2$  yer kapladığı kabul edilerek (De Bussetti et al., 1980) zeolitin yüzey alanı hesaplandı.

### Örnek Hesaplama

Başlangıç derişimi:  $C_0 = 3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Zeolitin tartımı:  $m = 0,1505 \text{ gr}$ .

Adsorpsiyon sonrası renklendirilen çözeltinin absorpsiyonu 0,552 olarak okunmuştur. Çalışma, doğrusundan bu değere karşılık gelen derişim  $C = 1,7642 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  bulunur.

Hacim 25 mL olduğuna göre, 1 g adsorban tarafından tutulan OF miktarı:

$$\frac{x}{m} = \frac{(3 - 1,7642)}{0,1505} \cdot \frac{25}{1000} = 0,2053 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

Benzer işlemlerle doğal zeolit örneği için Çizelge 7.4 oluşturulmuştur.  $C$ 'ye karşı  $x/m$  değerleri grafiğe geçirilerek absorpsiyon izotermi, (Şekil 7.9) ve  $C$ 'ye karşı  $C/(x/m)$  değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir doğrusu (Şekil 7.10) elde edilmiştir. Regresyon analizi yapılmış ve Langmuir denklemi sabitleri hesaplanmıştır. (Çizelge 7.8). Regresyon analizi ile bulunan eğimden zeolitin ÖYA hesaplanmasına geçilmiştir.

Eğim:  $1/b = 3,598$

kesim noktası:  $1/k \cdot b = 2,916$

$k = 1,234 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$

$b = X_m = 0,278 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

Özgül yüzey alanı (2.12) nolu denklemde  $a = 60 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molekül}$ ;  $n = 3,5$  (De Bussetti et al., 1980) alınarak aşağıdaki gibi bulunur.

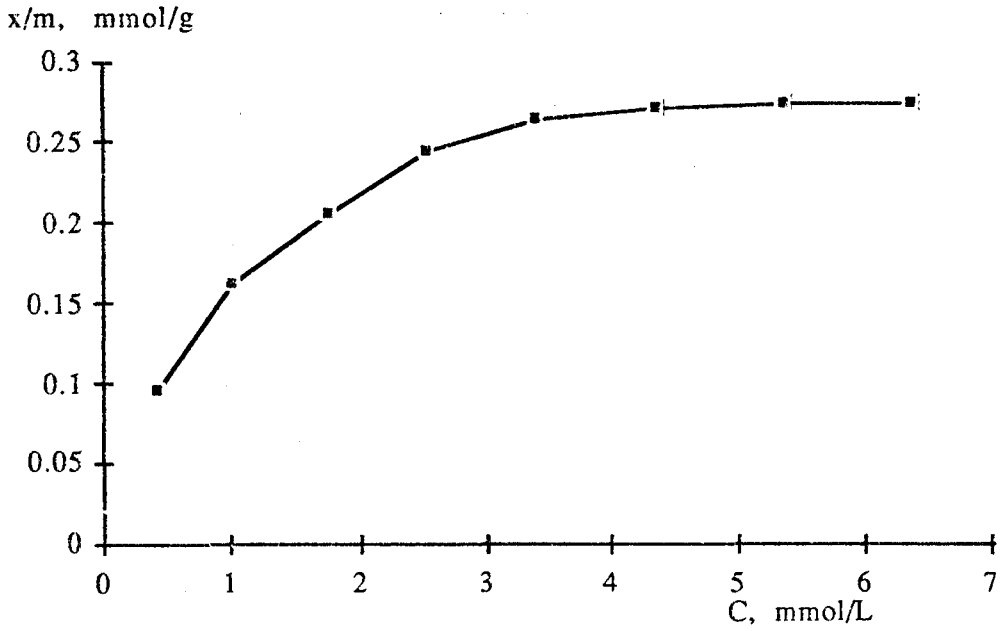
$S = X_m \cdot N \cdot a/n$

$S = (0,278 \cdot 10^{-3}) (6,023 \cdot 10^{23}) \cdot (60 \cdot 10^{-20}) / 3,5$

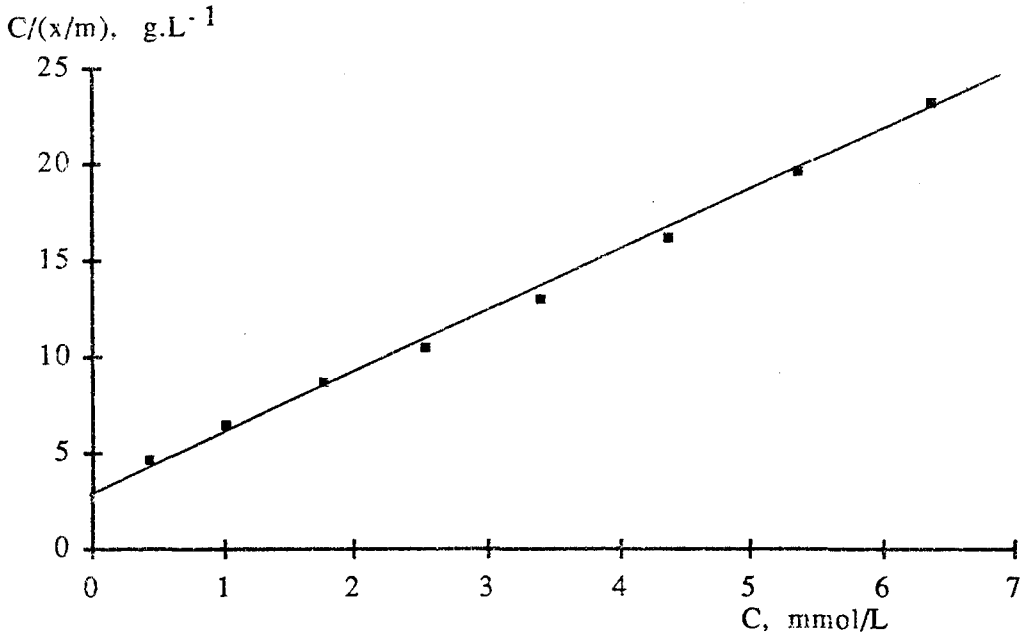
$$S = 28,704 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Çizelge 7.4. Doğal Zeolit-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

Co, mmol/L	m, g	pH	SF	A	C, mmol/L	x/m, mmol/g	C/(x/m)
1	0,1508	6,11	2	0,691	0,4312	0,0945	4,5630
2	0,1511	5,82	5	0,652	1,0210	0,1621	6,2986
3	0,1505	5,78	10	0,552	1,7642	0,2053	8,5933
4	0,1508	5,85	10	0,831	2,5308	0,2437	10,3849
5	0,1512	5,84	15	0,722	3,4051	0,2637	12,9128
6	0,1509	5,79	15	0,953	4,4623	0,2714	16,4418
7	0,1506	5,80	25	0,694	5,3504	0,2739	19,5341
8	0,1500	5,83	25	0,836	6,3561	0,2743	23,1720



Şekil 7.9. (Doğal Zeolit-OF) Sistemi için Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 7.10. (Doğal Zeolit-OF) Sistemi için Langmuir Doğrusu

### 7.3.2. Sentetik zeolitde OF Adsorpsiyonu

Sentetik zeolit için OF adsorpsiyonunda doğal zeolit için kullanılan deneysel yöntem kullanılmıştır. Başlangıç çözelti derişim aralığı 4-16 mmol . L<sup>-1</sup> arasında değişmektedir. Çizelge 7.5'de deney sonuçları verilmiştir. Şekil 7.11 ve 7.12 da adsorpsiyon izotermi ve Langmuir doğrusu elde edilmiştir.

$$\text{Eğim: } 1/b = 0,691$$

$$\text{kesim noktası: } 1/k.b = 0,089$$

$$k = 7,764 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$$

$$b = X_m = 1,447 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

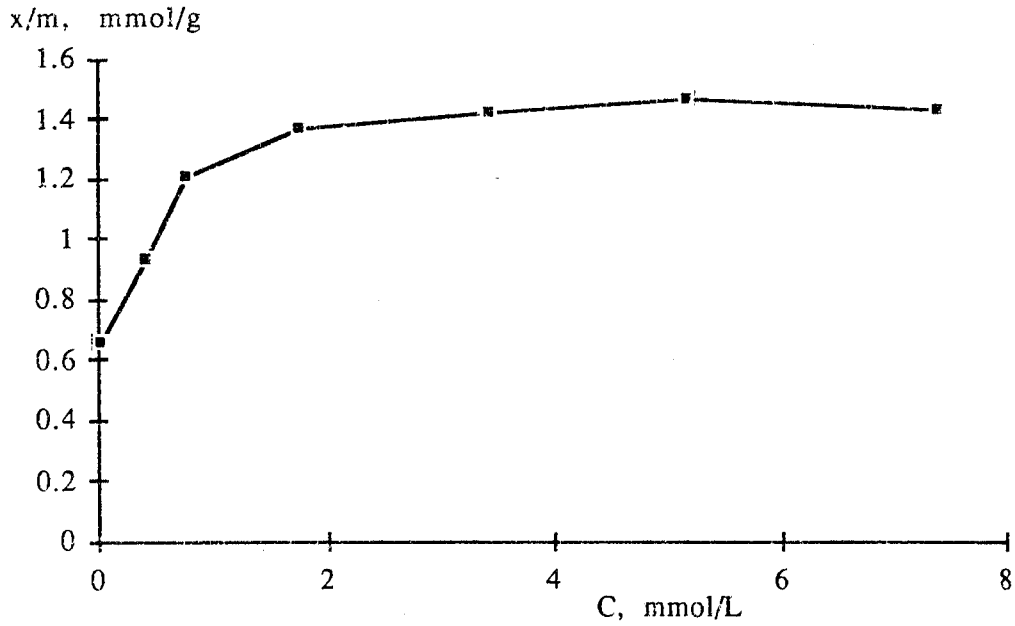
$$S = X_m \cdot N \cdot a/n$$

$$S = (1,447 \cdot 10^{-3}) (6,023 \cdot 10^{23}) (60 \cdot 10^{-20}) / 3,5$$

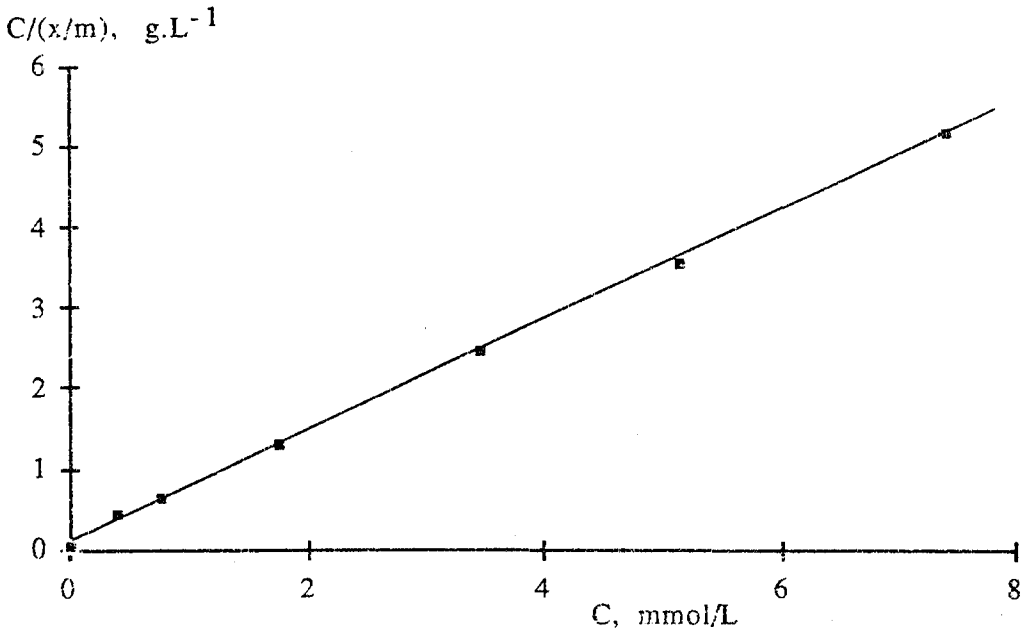
$$S = 149,405 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Çizelge 7.5. Sentetik Zeolit-OF Adsorpsiyonu Veri ve hesaplamaları

Co, mmol/L	m, g	pH	SF	A	C, mmol/L	x/m, mmol/g	C/(x/m)
4	0,1510	5,00	-	0,003	0,0255	0,6580	0,0388
6	0,1504	4,95	6,25	0,147	0,4063	0,9298	0,4370
8	0,1502	4,99	6,25	0,353	0,7656	1,2041	0,6358
10	0,1509	5,04	6,25	0,925	1,752	1,3668	1,2818
12	0,1507	5,10	16,67	0,659	3,459	1,4168	2,4413
14	0,1512	5,03	18,75	0,910	5,156	1,4623	3,5260
16	0,1506	5,05	25,00	0,983	7,375	1,4318	5,1509



Şekil 7.11. (Sentetik Zeolit-OF) Sistemi için Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 7.12. (Sentetik Zeolit-OF) Sistemi için Langmuir Doğrusu

Çizelge 7.6. MM adsorpsiyonu için bulunan Langmuir sabitleri ve ÖYA değerleri.

	r	k	b	ÖYA
Doğal zeolit 1	0,9999	147,046	14,306	31,019
Doğal zeolit 2	0,9990	0,146	43,975	29,809
Sentetik zeolit	0,9995	1,068	26,385	17,886

Çizelge 7.7. OF adsorpsiyonu için bulunan Langmuir sabitleri ve ÖYA değerleri

	r	k	b	ÖYA
Doğal zeolit	0,9992	1,234	0,278	28,704
Sentetik zeolit	0,9996	7,764	1,447	149,405



## 7.4 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Adsorpsiyonu

1 veya 2 g arasında doğal zeolit 1N 100 mL NaCl çözeltisi ile 70°C'da 1 saat karıştırıldı, soğuduktan sonra beyaz bant süzgeç kağıdından süzüldü ve distile su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu.

100 mL'lik balon jodelere 0,25 gr hazırlanan zeolitten konur ve üzerlerine 20-300 ppm arasında 100 mL NH<sub>4</sub><sup>+</sup> çözeltisi (NH<sub>4</sub>Cl den hazırlanmıştır) ilave edildi. Sistemin adsorpsiyon dengesine erişmesi için, jodeler arasına çalkalanarak, 25°C'lik etüvde 48 saat bekletildi. Dengeye gelen çözeltilerdeki NH<sub>4</sub><sup>+</sup> derişiminin belirlenmesi için çözeltiler süzöldükten sonra distilasyon işlemleri yapıldı.

Kjeldhal distilasyonunda kullanılan çözeltiler şunlardır:

Karışık indikatör: %95'lik alkol içinde 2 hacim %0,2 metil kırmızısı ile %95'lik alkol içinde 1 hacim %0,2 metilen mavisi karıştırılır. Bu çözelti her 30 gün için tazelenmelidir.

Boric asit indikatör çözeltisi: 20 g boric asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) damıtık suda çözölür. 10 mL karışık indikatör ilave edilerek amonyaksız su ile litreye tamamlanır. Her 30 günde bir bu çözelti tazelenmelidir.

Distilasyon işleminde süzölen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> çözeltisinin 50 mL'si kjeldhal balonuna konur ve üzerine 1 g NaOH ile kaynama taşları ilave edilir. Distilasyon toplama kabında 50 mL Boric asit indikatör çözeltisi bulunmaktadır. Distilasyon işleminin bitiminden sonra toplama kabındaki distilasyon çözeltisi distile su ile 100 mL tamamlanır ve bunun 20 mL'si 0,005N\* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile titre edilir (1 ml 0,005 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=96,21 µg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (Standart Methods, 1980; Kirli su el kitabı, 1975).

\* f = 1,069

Örnek Hesaplama

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ için } N_{\text{gerçek}} = 0,005 \times f = 0,005 \times 1,069 = 0,005345 \text{ N}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 \text{ 'in eş-gramı} &= 0,005345 \frac{\text{eş-gram}}{\text{litre}} \times (1 \cdot 10^{-3} \text{ lt}) \\ &= 5,345 \cdot 10^{-6} \text{ eş-gram} \end{aligned}$$

eş-gram  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{eş-gram NH}_3 = \text{eş-gram NH}_4^+$  olduğundan 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  'e karşılık gelen  $\text{NH}_4^+$  miktarı =  $5,345 \cdot 10^{-6}$  eş-gram  $\text{NH}_4^+$

$$\frac{5,345 \cdot 10^{-6} \text{ eş-gram NH}_4^+}{1 \text{ eş-gram NH}_4^+} \left| \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ g}} \right| \left| \frac{10^6 \mu\text{g}}{1 \text{ g}} \right| = 96,21 \mu\text{g NH}_4^+$$

$$\text{Başlangıç derişimi (Co)} = 100 \text{ ppm NH}_4^+$$

$$\text{Zeolit tartımı: } m = 0,2525 \text{ g}$$

Distilat'dan alınan 20 mL'lik numune için harcanan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  miktarı = 5,25 mL

$$20 \text{ mL çözeltide } \underline{\hspace{2cm}} 5,25 \times 96,21 \mu\text{g NH}_4^+$$

$$100 \text{ mL}^{**} \text{ çözeltide } \underline{\hspace{2cm}} \frac{5,25 \times 96,21}{20} \times 100 = 2525,51 \mu\text{g NH}_4^+$$

$$\text{NH}_4^+ \text{ denge derişimi (C)} = \frac{2525,51 \mu\text{g}}{50^{***} \text{ mL}} = 50,51 \text{ ppm}$$

$$\frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C)}{m} \times \frac{100^{****}}{1000}$$

$$= \frac{(100 - 50,51)}{0,2525} \times \frac{100}{1000}$$

\*\* Toplama kabındaki çözelti 100 mL seyreltilmiştir

\*\*\* kJeldhal balonuna distilasyon için konulan çözelti miktarı 50 mL'dir

\*\*\*\* Zeolit üzerine ilave edilen  $\text{NH}_4^+$  çözeltisinin hacmi 100 mL'dir

$$= 19,60 \text{ mg/g zeolit}$$

Çizelge 7.8'de doğal zeolit için adsorpsiyon değerleri verilmiştir. Şekil 7.13'de adsorpsiyon izotermi Şekil 7.14'de ise Langmuir doğrusu elde edilmiştir.

Enküçük kareler yöntemine göre Langmuir denklem sabitleri hesaplanmış ve bulunan eğimden

$$r = 0,999$$

$$\text{Eğim: } 1/b = 0,04365$$

$$\text{Kesim noktası: } 1/k.b = 0,1219$$

$$k = 0,3581 \text{ L.mg}^{-1}$$

$$b = X_m = 22,91 \text{ mg.g}^{-1}$$

$$\text{KDK} = 22,91 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \times \frac{1 \text{ meg NH}_4^+}{18 \text{ mg NH}_4^+} \times 100$$

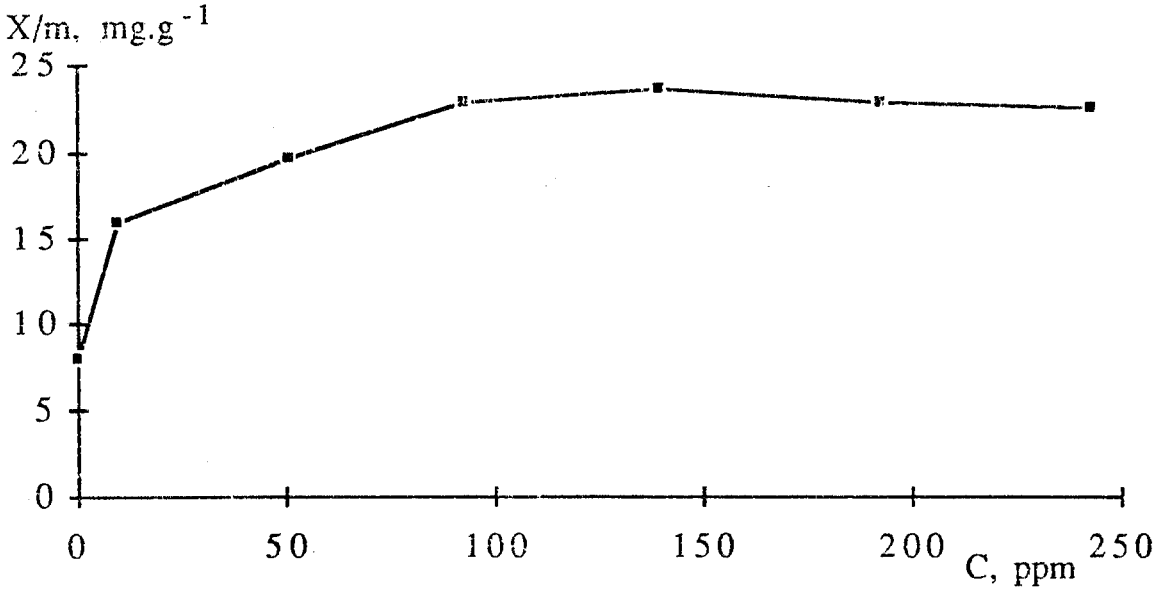
KDK = 127,28 meg/100g olarak bulunur.

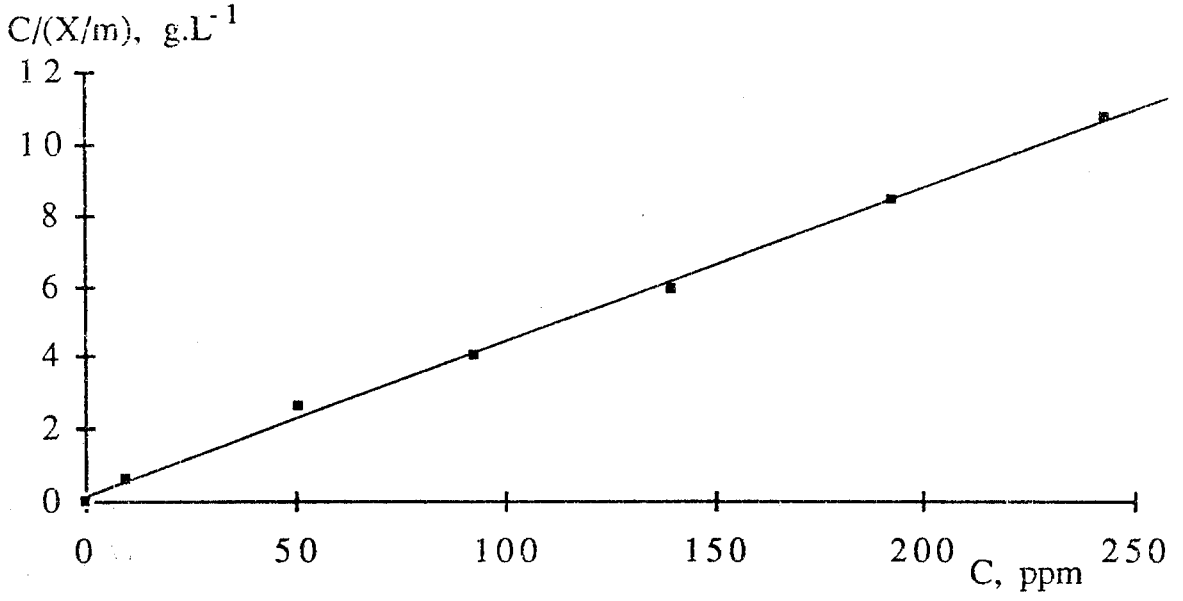
$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (7.1)$$

Herbir nokta için (7.1) nolu denklemden % adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır. Başlangıç derişimine karşı % adsorpsiyon değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.15).

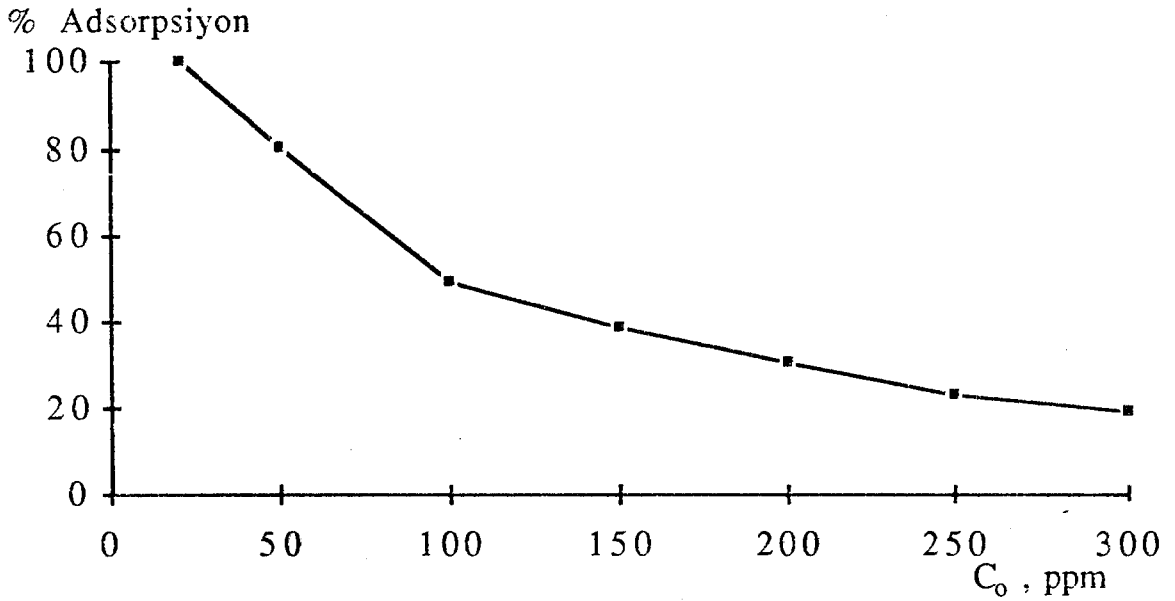
Çizelge 7.8. Doğal Zeolit-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Adsorpsiyon veri ve hesaplamaları

m, g	C <sub>e</sub> , ppm	0,005N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Sarfiyatı (mL)	C, ppm	x/m, mg.g <sup>-1</sup>	C/(x/m), g.L <sup>-1</sup>	% Ads.
0,2522	20	0,00	0,00	7,93	0,00	100,00
0,2542	50	1,02	9,81	15,81	0,62	80,36
0,2525	100	5,25	50,51	19,60	2,58	49,50
0,2517	150	9,60	92,36	22,90	4,03	38,43
0,2556	200	14,50	139,50	23,67	5,89	30,25
0,2524	250	20,00	192,42	22,81	8,44	23,03
0,2528	300	25,25	242,93	22,57	10,76	19,02

Şekil 7.13. Doğal Zeolit-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Sistemi için Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 7.14. Doğal Zeolit-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Sistemi için Langmuir Doğrusu



Şekil 7.15. Doğal Zeolit-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Sistemi için % Adsorpsiyon- $C_0$  Değişimi

## 7.5. Yüzey-Asit Baz Gücü

Zeolit yüzey asit-baz gücü, katı asit ve bazların yüzey asit-baz gücünün tayininde yaygın kullanılan "Susuz Aprotik Çözücü Ortamında Görünen Renk (Hammett) İndikatör Yöntemi" ile belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda hazırlanan doğal zeolitin (sıcaklık aralığı 100 ile 900 arasındadır ve bu sıcaklıklarda 6 saat bekletilmiştir) yüzey asit-baz gücü tayininde Çizelge 7.9.'da verilen indikatörlerin susuz benzendeki %0,1'lik çözeltileri kullanılmıştır. Deneylen, yaklaşık 0,1 g zeolit, 4 ml susuz benzen ve 20-30 µL indikatör çözeltisi kullanılarak 20 mL'lik test tüplerinde oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Test tüpleri sürekli kapalı tutularak tüplerde oluşan renkler başlangıçta çok kısa zaman aralıklarında olmak üzere 15 gün süre ile gözlemlenmiş ve renk değişimleri not edilmiştir (Çizelge 7.10.).

**Çizelge 7.9. Zeolit Yüzey Asit-Baz Gücü Tayininde Kullanılan İndikatörler.**

İndikatörler	(Çetişli, 1986) verilen	özellikler	
		Asit	Baz
4-nitroanilin	18,4	sarı	orange
Neutral red	6,8	kırmızı	sarı
Bromocresol purple	6,0	sarı	mor
Methyl red	5,2	kırmızı	sarı
Bromocresol green	4,6	sarı	yeşil
Thymol Blue	2,5	kırmızı	sarı
Crystal Violet	0,8	sarı	mavi

Çizelge 7.10. Zeolit Yüzey Asit-Baz Gücü Tayininde Kullanılan İndikatörlerde Renk Değişimi.

Sıcaklık, °C	4-nitroanilin	Neutral red	Bromocresol purple	Methyl red	Bromocresol green	Thymol Blue	Crystal violet
25	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	yeşil	orange	mavi
100	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	yeşil	orange	mavi
200	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	yeşil	orange	mavi
300	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	yeşil	orange	mavi
400	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	yeşil	orange	mavi
500	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	yeşilimsi sarı	orange	mavi
600	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	mavi
700	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	mavi
800	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	mavi
900	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	sarı	kırmızı	mavi

### 7.5.1. Yüzey Asit Miktarı

Yüzey asit-baz gücü belirlenen katıların yüzey asit ve baz miktarları; susuz aprotik çözücü ortamı ve seçilen uygun Hammett indikatörü yanında aynı çözücüde derişimi bilinen sırası ile n-bütül amin ve benzoik asit çözeltileri kullanılarak titrasyon yöntemi ile bulunmakta, hesaplanan yüzey asit-baz miktarı kullanılan indikatör Hammett Asitlik Fonksiyonuna ( $H_0 = pK_a$ ) bağlı olarak verilmektedir. Ön denemeler sonucu metil kırmızısı ( $pK_a = 5,2$ ) bromkresol green ( $pK_a = 4,6$ ) ve Thymol Blue ( $pK_a = 2,5$ ) uygun indikatörler olarak belirlenmiş ve deneyler aşağıdaki gibi yapılmıştır.

Kuru 8-10 test tüpüne aynı sıcaklıkta hazırlanan ve hava neminden korunan belli miktar (yaklaşık 0,1 gr) Zeolit ve üzerine 4 ml benzen ilave edilerek örnekler hazırlanmıştır. Her bir test tüpüne bir öncekinden 1-2 ml daha fazla ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  -  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mmol baza eşdeğer) olmak üzere susuz benzendeki 0,01 M n-butül amin çözeltilisinden konularak seri oluşturulmuştur. Adsorbsiyon dengesinin kurulması için zaman zaman test tüpleri karıştırılarak

6-24 saat bekletilen örneklerin herbirine seçilen uygun indikatörün aynı çözücüdeki çözeltisinden 2-3 damla konulmuş ve bir süre beklenerek tüplerde oluşan renkler gözlenmiştir. Deneyler süresince sistemin hava neminden etkilenmemesi için deney tüplerinin ağızları parafilm ile kapatılmıştır.

Belirli şartlarda hazırlanmış zeolitın kullanılan indikatör  $H_o$  fonksiyonuna göre yüzey asit miktarı; indikatör asit yapı renginin gözleendiği test tüplerinden en çok baz içeren tüp ile indikatör bazik yapı renginin gözleendiği tüplerden en az baz içeren tüpe konan n-bütül amin miktarları ve zeolit miktarından hesaplanmıştır.

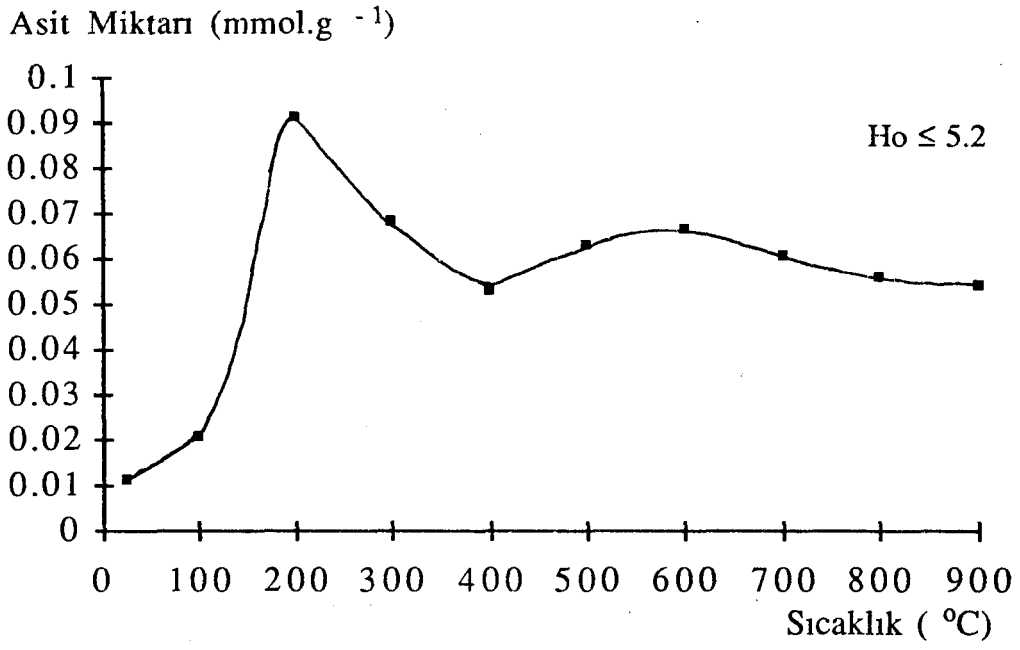
Deneyler; aynı sıcaklıkta hazırlanan zeolit için farklı indikatörler ve farklı sıcaklıkta hazırlanan zeolitler için aynı indikatörler kullanılarak tekrarlanmıştır (Çetişli, 1989).

Çizelge 7.11.'de seçilen 3 indikatör için harcanan n-butül amin miktarları verilmiştir. Şekil 7.16.'da sıcaklığa karşı asit miktarının değişimi grafiksel olarak verilmiştir.

**Çizelge 7.11.** Zeolit Yüzey Asit Miktarının ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ) Isıl Aktivasyon Sıcaklığı ve Yüzey Asit Gücü ile Değişimi

Isıl Aktivasyon $T \text{ } ^\circ\text{C}$	$H_o \leq 5,2$
25	0,01109
100	0,02051
200	0,09115
300	0,06775
400	0,05245
500	0,06253
600	0,06605
700	0,06022
800	0,05586
900	0,05389





Şekil 7.16. Zeolit Yüzey Asit Miktarının Isıl Aktivasyon Sıcaklığı ile Değişimi

## 8. SONUÇ VE TARTIŞMA

### MM ve OF adsorpsiyonu:

Bu çalışmada, sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle doğal ve yapay iki zeolit örneğinin özgül yüzey alanlarının belirlenebilmesi için, literatürde önerilen iki reaktif (MM ve OF) kullanılmıştır.

MM ve OF adsorpsiyonunda verilerin Langmuir adsorpsiyonu izotermine uyduğu belirlenerek en küçük kareler yöntemiyle Langmuir sabitleri hesaplanmış ve korelasyon katsayılarının (1.000)'e oldukça yakın çıktığı görülmüştür.

Bazı bentonitik kil örnekleri üzerinde yapılan bir çalışmada (Albayrak, 1990) MM ve OF kullanılarak belirlenen ÖYA değerleri, bu tür killer için literatür verilerine uygun olmakla beraber, bu çalışmada bulunan ÖYA değerleri  $N_2$  adsorpsiyonu ile belirlenen ÖYA değerlerinden daha küçük çıkmıştır. Bu durumun nedenleri arasında başlıca şunlar sayılabilir;

a) Zeolit örneklerinin "moleküler elek" özelliği göstermesi ve büyük moleküllerin küçük gözeneklere girememesi sonucu etkileşimin düşmesi.

b) MM ve OF'nin adsorban yüzeyinde kapladıkları moleküler alanlar için çeşitli araştırmacılar tarafından farklı alanlar önerilmesi ve bu değerlerin adsorbana bağımlı olması.

c) Sulu çözeltide "misel" oluşumu ve miseldeki molekül sayısının kesin olarak belirlenememesi.

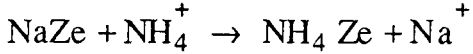
Doğal zeolitin MM ve OF adsorpsiyonundan bulunan ÖYA değerleri birbirine çok yakın çıkmasına rağmen, yapay zeolit için bu değerler oldukça farklı bulunmuştur. Yapay zeolitte gözenek yarıçaplarının doğal zeolite kıyasla daha tek düze olmasının bu sonucu doğurduğu düşünülmüştür.

Bu yüzden çözeltiden adsorpsiyon yöntemi özellikle karşılaştırmalı sonuç elde etmenin amaca yeteceği durumlarda,

ancak aynı tür katının farklı örneklerinin bağıl ÖYA değerlerinin belirlenmesi için önerilebilir.

### **NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorpsiyonu:**

Zeolit gözenek ve kanalları içinde bulunan ve zayıfça tutunan Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup> gibi değiştirilebilir katyonlar, değişik iyon içeren çözeltilerle temas ettirildiğinde, bu iyonlarla yer değiştirebilirler. Zeolitlerde iyon adsorpsiyonu iyon değişim mekanizması ile yürür. İyon değiştiriciliği doğal zeolitin en çok uygulama alanı bulmuş özelliklerinden birisidir. Na<sup>+</sup> ile doyurulmuş zeolitte bu iyon değişimi şöyle ifade edilebilir;



Zeolitler en etkin katyon değiştirici doğal materyallerdendir. Katyon değişim kapasiteleri bentonik killerin yaklaşık iki katıdır.

Çalışmada kullanılan klinoptilolit mineralince zengin zeolitik tüfler için katyon değişim kapasitesi (KDK), amonyum adsorpsiyon izoterminden 127 meg/100 g olarak belirlenmiştir.

Doğal zeolitte NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca derişime karşı % adsorpsiyon eğrisinden görüleceği üzere, çözeltideki NH<sub>4</sub><sup>+</sup> derişiminin artmasıyla % adsorpsiyon azalmaktadır. 20-50 ppm NH<sub>4</sub><sup>+</sup> içeren çözeltilerde % 100-% 80 arasında bir adsorpsiyon gözlenirken 300 ppm'lik çözeltilerde bu oran %20 lere düşmektedir.

Zeolitlerde KDK'nin büyüklüğünü etkileyen en önemli faktör kristal örgüdeki Si<sup>+4</sup> iyonları ile yer değiştiren Al<sup>+3</sup> miktardır. Yer değiştiren Al<sup>+3</sup> miktarı ne denli fazla olursa, elektriksel nötrallik için gerekli alkali ve toprak alkali miktarı ve dolayısıyla KDK'de büyük olacaktır. Ayrıca, zeolit gözeneklerinden geçemiycek denli büyük iyonlar adsorplanamazlar. Örneğin analcime mineralince zengin zeolit örnekleri kristal örgülerinde bulunan Na<sup>+</sup> iyonlarını

Rb<sup>+</sup> iyonları (İyonik yarıçap 1,49 °C) ile tamamen yer değiştirebilirken, Cs<sup>+</sup> (İyonik yarıçap 1,65 A<sup>0</sup>) ile yer değiştiremez (Breck, 1974).

Klinoptilolit için iyon seçiciliği aşağıdaki gibi bulunmuştur (Ames, 1960) Cs > Rb > K > NH<sub>4</sub> > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li. Klinoptilolit için amonyum iyonuna karşı bu belirgin seçiciliği dolayısıyla kentsel atık sulardan azot tasfiyesinde kullanılması için ilk çalışmalar Ames, 1967 ve Mercer, 1970 ile başlatılmıştır.

Ayrıca bu çalışmada amonyum adsorpsiyonuna zeolitteki değişebilir katyonların etkisini incelemek amacıyla zeolit örnekleri K<sup>+</sup> ve Ca<sup>+2</sup> katyonları ile doyurulduktan sonra herbir örnek üzerinde amonyum adsorpsiyon izotermi çizilmiş; fakat değişebilir katyonların belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.

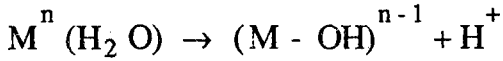
#### Yüzey asitliği:

4-nitroanilin, Neutral red, Bromocresol purple ve Metil red indikatörleri, farklı aktivasyon sıcaklıklarından hazırlanan tüm zeolit örnekleri üzerinde asit yapıda adsorplanmaktadır. Crystal violet indikatörü ise zeolit yüzeyinde bazik yapıda adsorplanmaktadır. Diğer iki indikatör ise, zeolit üzerinde uygulanan kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak zeolit yüzeyde asit veya baz yapıda adsorplanmaktadır. Tablo 7.10'da verilen neticelere göre 500°C kadar değişen sıcaklıklarda hazırlanan zeolit yüzey asit gücü 4.6 < Ho < 5.2, 500°C sıcaklık üzerinde hazırlanan zeolit yüzey azit gücü ise 0.8 < Ho < 2.5 olmaktadır.

Yüksek sıcaklıkta hazırlanan zeolit üzerinde asit yapıda adsorplanan indikatörler kullanılarak gerçekleştirilen yüzey asit miktarları güvenilir bulunmamıştır. Az miktar baz (n-bütül amin) ilavesi ile indikatörlerin baz yapı rengi gözlenmiştir. Metil kırmızısı kullanılarak belirlenen katı yüzey asit miktarı zeolitin hazırlanma sıcaklığı ile değişmektedir. Çizelge 7.11 ve Şekil 7.16'da görüldüğü gibi zeolit yüzeyinde Ho ≥ 5.2 asit gücündeki asit merkezleri miktarı

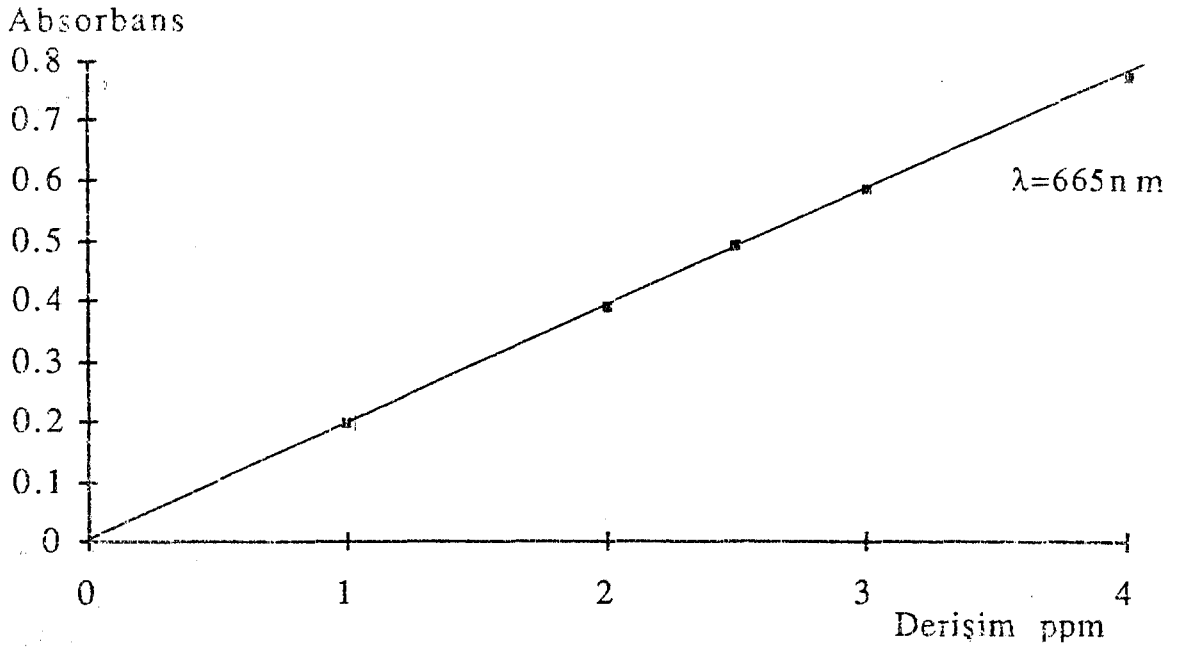
200°C ve 600°C hazırlanma şartlarında maksimum değerlere sahip iken diğer sıcaklıklarda hazırlanan zeolit yüzey asit miktarı daha düşüktür. 100°C altında hazırlanan zeolit yüzey asit miktarı diğer şartlardakinden daha da düşüktür.

Zeolit gözeneklerinde bulunan değişebilir katyonlar yüzeydeki su moleküllerini polarize ederek proton vermelerini kolaylaştırır ve yüzey asitliğini artırır.

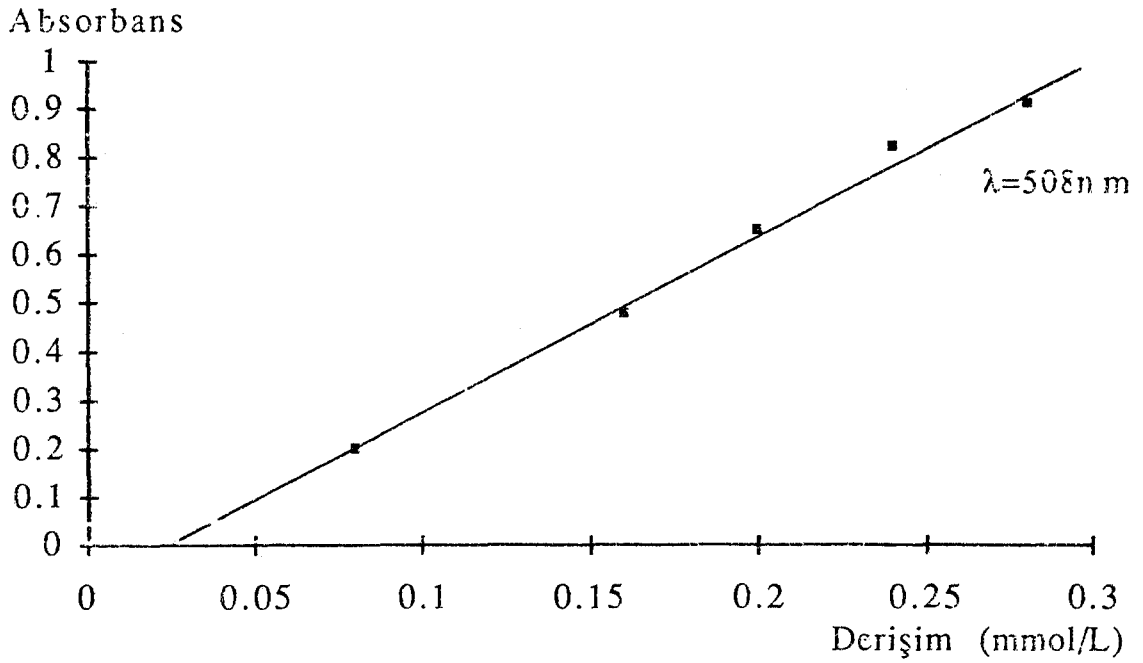


Isıl aktivasyon sıcaklığı 200 °C ye yükselirken adsorplanmış su moleküllerinin polarizasyonunu engelleyen gözenek suyunun uzaklaşmasıyla yüzey asitliği artar. Sıcaklığın daha da yükselmesiyle polarize olmuş su moleküllerinin de uzaklaşması sonucu yüzey asitliği düşer. Geriye kalan asitliğin kristale kimyasal olarak bağlı olan su molekülleri ve OH grupları (Bronsted asitliği) yanında kristal yüzeyindeki oktet boşluklarından (Lewis asitliği) kaynaklandığı sanılmaktadır.

**EK A**  
**ÇALIŞMA DOĞRULARI**



Şekil A.1. MM Çalışma Doğrusu



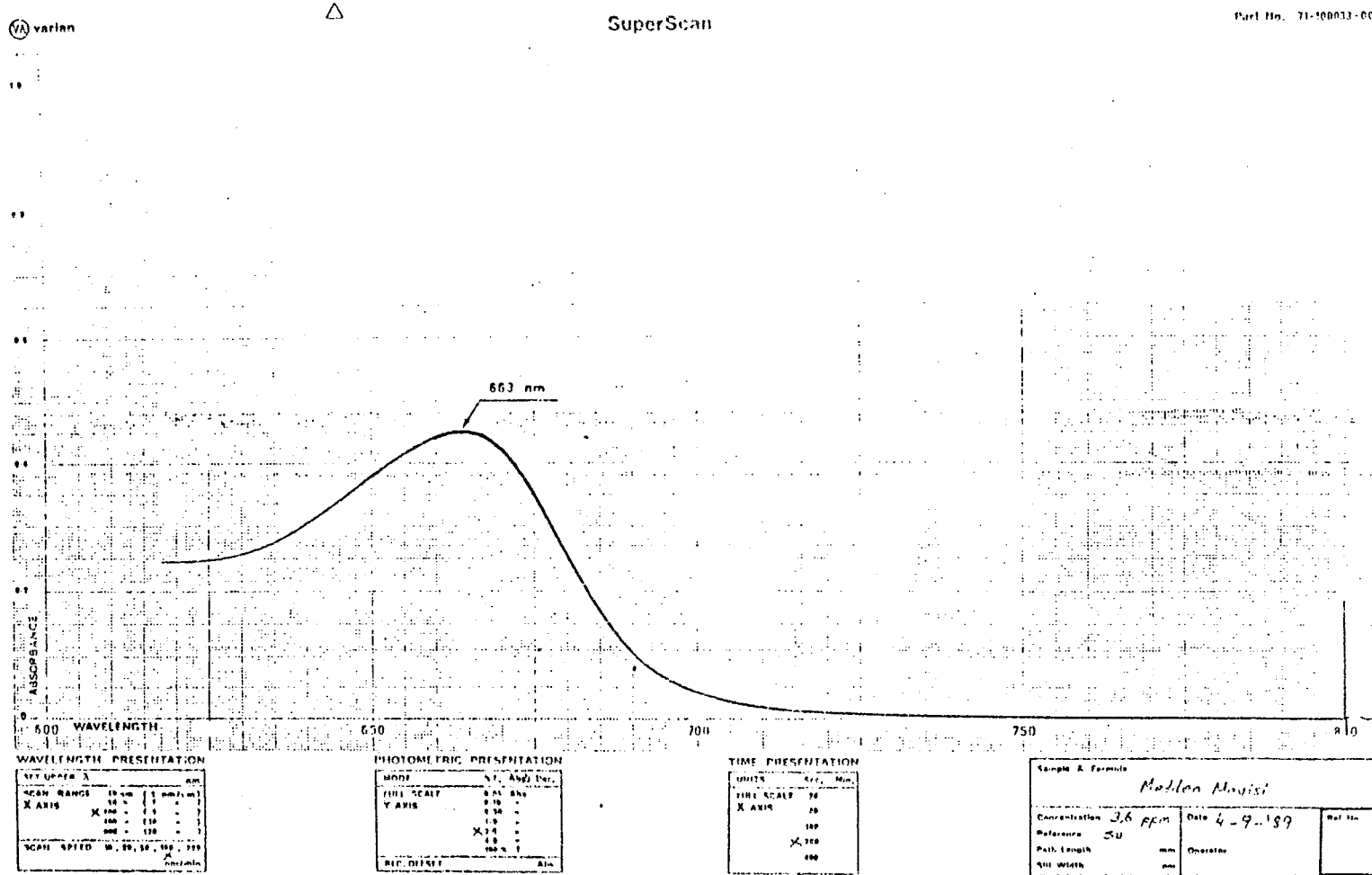
Şekil A.2. OF Çalışma Doğrusu

# EK-B SPEKTRUMLAR

varian

SuperScan

Part No. 71-10033-00



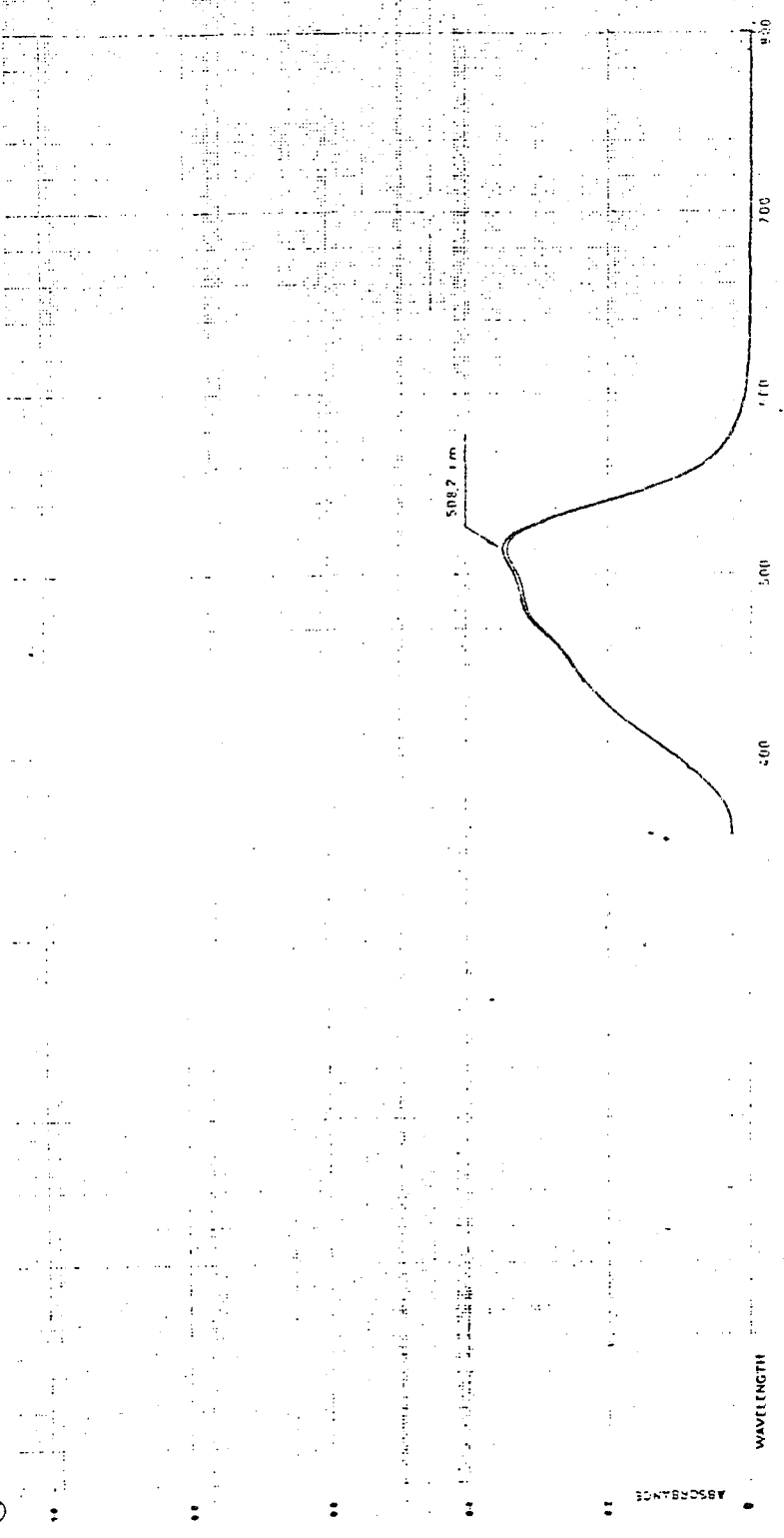
Şekil B.1. MM görünür bölge spektrumu

Part No. 71-10003-90

SuperScan



M version



<b>WAVELENGTH PRESENTATION</b> WAVELENGTH (nm) X AXIS SCALE (nm) Y AXIS SCALE (Abs)	<b>PHOTOMETRIC PRESENTATION</b> WAVELENGTH (nm) X AXIS SCALE (nm) Y AXIS SCALE (Abs)	<b>TIME PRESENTATION</b> WAVELENGTH (nm) X AXIS SCALE (nm) Y AXIS SCALE (Abs)	Sample & Remarks 1, 10 - Spectroscopia Concentration (g/l) _____ Date _____ Wavelength (nm) _____ Path Length (cm) _____
--	---	--	--

Şekil B.1. OF görünür bölge spektrumu



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Albayrak, F., 1990, Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 152s, (yayımlanmamış).
- Ames, L. L., Jr 1960 The cation sieve properties of clinoptilolite: Amer. Mineral. 45, 689-700.
- Ames, L. L. 1967 Zeolite removal of ammonium ions from agricultural waste-waters: Proc 13th Pacific Northwest Indust Waste Conf., Washington State Univ., Pullman, Washington, 135-152.
- Ataman, G., Buket, E., Çapan, Z., 1976, Ankara yöresinde yer alan analsimli magnetik koyaçlar hakkında kısa bir not, Yerbilimleri, C. 2, S.1, 3-5.
- Ataman, G., 1977, Batı Anadolu, Zeolit oluşumları, Yerbilimleri, C.3, s.1-2, 85-94.
- Barker, N.W., Linge, H.G., 1981, Methylene blue dye adsorption on sulphide minerals relevance to surface area measurements, Hydrometallurgy, 6(3-4), 311-326.
- Barrer, R. M., 1978, Cation exchange equilibria in zeolites and feldspathoids: In, Sand, L.B. and Mumpton, F.A., Eds., Academic Press, London, 385-395.
- Barrer, R.M., 1964, Moleculer sieve sorbents, from clinoptilolite, J. Chem., 42, 1481-1487.
- Benesi, H.A., Winqvist, B.H.C., 1978, Surface acidity of solid catalysts, Advences in Catal, 21, 97-182.
- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi yayınları, İstanbul, 812s.
- Berkün, S., 1981, Nevşehir-Ürgüp-Karain köyü civarının jeolojisi raporu, MTA, Ankara, 82s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Boehm, H.P, W., 1959, Bestimmung der spezifischen oberfläche hydrophiler stoffe aus der phenol adsorption, *Angew. Chem.*, 71, 65-69.
- Breck, D.W., Smith, J.V., 1959, Molecular sieves, *Scient Am.*, 200, 85-94.
- Breck, D.W., 1975, Synthetic zeolites: properties and aplications. industrial minerals and rocks, A.I.M.E. Press, NewYork, 1243-1257.
- Breck, D.W., 1984, Zeolite molecular sieves, Krieger Publ. Comp., Florida, 213p.
- Büyükakyol, M., 1988, Doğal zeolitler, *Etibank Bülteni*, 108-109, Ankara, 30-32s.
- Çetişli, H, 1986, Katı yüzey asit-baz özelliklerinin tayin yöntemleri, Anadolu Üniversitesi yayını No: 36, Cilt 2, Eskişehir, 187-210.
- Çetişli, H., 1989, Eskişehir Sepiolitinin yüzey asit-baz özellikleri, *Doğa Dergisi*, C.13, S.2, Ankara, 213-227.
- Daniel, S.G., 1951, *Trans Fraday Soc.*, 47, 1345.
- De Bussetti, S. G., Ferreiro, E. A., Helmy, A. K., 1980, Adsorption of 1,10-phenanthroline by some clay and oxides, *Clay and Clay Miner*, 28(2), 149-154.
- Frestas, M. H., Blyth, F. G., 1984, A geology for engineers, Seventh Edition, London, 307p.
- Forni, L., 1973, Comparasion of the methods for the determination of surface acidity of solid catalysts, *Catal. Rev.*, 8, 65-115.
- Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D., 1960, A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of spesific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Giles, C. H., Greczek, J. J., and Hakhwa, S. N., 1961, J. Chem. Soc. 93p.
- Giles, C. H. and Nakhwa, S. N., 1962, The measurement of specific surface areas of finely divided solids by solution adsorption, J. Appl. Chem., 12, 266-273.
- Giles, C. H., Trivedi, A. S., 1969, A rapid semimicro method for determination of specific surface of solids by dye adsorption, Chem, Ind. 1426-1427.
- Gillot, J. E., 1987, Clay in engineering geology, Developments in Geotechnical Engineering 41, Elsevier Sci. Publishing Co, Inc., Netherlands, 468p.
- Gregg, S. J., Sing, W., 1982, Adsorption surface area and porosity, Second Edition Academic Press, London, 303p.
- Güzel, F., Tez, Z., 1988, BET tek nokta ve çok nokta yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, Doğa Dergisi, 12, 2, 180-187.
- Heifferich, F., 1962, Ion exchange, Mc Graw Hill, NewYork, 342p.
- Hill, C.G., 1977, An introductio to chemical engineering kinetics and reactor desing, John Wiley and Sons. Inc., USA., 594p.
- Heilman, M.D., Carter, D. L. and Gonzalez, C. L., 1965, The ethylene glycol mono ethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area, Soil Sci., 100, 409-413.
- Heinrich, E., Wm., 1965, Microscopic indentification of minerals, NewYork, 413p.
- Hurlbut, J. R., Cornelius, S., 1971, Dana's manual of minerology, 8 th Edition, John Wileys and Sons Inc. NewYork, 576p.
- İnel, O., 1985, Katalizör yatağı olarak kullanılan bazı gözenekli maddelerin çözelti adsorpsiyonu yöntemi ile özgül yüzey alanlarının belirlenmesi, A.Ü.M.M.F. Dergisi cilt 2. Sayı 2. 125-135.
- İnel, O., Kayıkçı, N., Yörükoğulları, E., 1989, Bentonit türü killerde boyar madde adsorpsiyonu, VI. Kimya ve Kimya Müh. Semp, 9-14, Ekim, Ege Ün. Müh. ve Fen Fak.
- İleri, S., 1978, Zeoliter, Yeryuvaları ve İnsan, 40-45.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kayıkçı, N., 1988, Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyar madde adsorpsiyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir, 100s, (yayımlanmamış).
- Kirk-Othmer, 1981, Third Edition, Volume 15, John Wiley and Sons, NewYork, 638-669.
- Kirli su el kitabı, 1975, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü Araştırma Dairesi Başkanlığı, Yayın No, 582, Ankara, 153s.
- Kipling, J. J., 1951, Quart. Rev., 5, 60.
- Kipling, J. J., Wilson, R. B., 1960, Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas, J. Appl. Chem., 10, 109-113p.
- Kumbasar, I., 1977, Silikat mineralleri, İ.T.Ü. yayını, No: 1098, İstanbul, 170-177.
- Lefond, S. S., 1975, Industrial mineral and rocks, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, NewYork, 375.
- Lundelius, E. F., 1920, Kolloid, 2, 26, 145.
- Mercer, B. W. 1970 Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange: J Water Poll. Cout. Fed. 42, R95-R107.
- Moffat, J. B., 1978, Phosphates as catalysts, Catal. Rev. Sci., Eng., 18, 199-258.
- Mumpton, F. A., 1960, Clinoptilolite redefined, Amer. Min, 45, 351p.
- Mumpton, F. A., 1974, Natural Zeolites their propertie occurences and uses, Min. Sci. and Engineering, 6, 19-34.
- Mumpton, F. A., 1986, Minerology and Geology of natural zeolites, Min. Soc. of Am., Michigan, 273p.
- Orhun, Ö., Yörükoğulları, E., 1990, Doğal Zeolitlerin iyon değişimi özellikleri, A.Ü. Fen Ed. Fakültesi Dergisi, Eskişehir, 22-29.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Orhun, Ö., Yörükoğulları, E., Ünalı, T., 1991, Doğal zeolitin katyon değişimi kapasitesinin tayini, V. Uluslararası Kil Sempozyumu Bildirileri, Eskişehir, 219-226.
- Önal, Y., Tez, Z., 1988, Aktif karbon üzerinde bazı organik asit ve bazların sulu çözeltiden adsorpsiyonu, V. Kimya ve Kimya Müh. Sempozyumu, Ankara, 338-341.
- Pines, H., 1981, The chemistry of catalytic hydrocarbon conversions, Academic Press, London, 192p.
- Prilette, V. S., Rubin. M. K., 1965, Sorption and catalytic properties of natural zeolite, J, Catalysis C. 4, 310-311.
- Roubault, M. (Çev: Sağıroğlu, G.), 1972, Polizan mikroskepta minarellerin tayini, Gümüşsuyu, 356s.
- Ryan, W., 1978, Ceramic raw materials, Great Britain Ltd., 113p.
- Sand, L. B., 1968, Molecular sieves. Soc. Chem. Ind, London, 71p.
- Satterfield, C., 1980, Heterogeneous catalysis in practice, Mc Graw-Hill Book company, NewYork, 452p.
- Semmens, M. J., 1984, Cation-exchange properties of natural zeolites, Zeo-Agriculture: Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture (Eds. Pond W. G., Mumpton F. A.), Wesvies Press, Colorado, 347p.
- Shaw, D. J., 1970, Introduction to colloid and surface chemistry, Butterwort Co, Ltd., 131p.
- Sheppard, A. R., 1975, Zeolites in sedimentary rocks, Industrial Minerals and Rocks, (Ed. Lefords) NewYork, 1257-1262.
- Shoemaker, D., Gorland, C., Steinfeld, J., 1974, Experiments in physical chemistry. Third Edition. NewYork, 715p.
- Şenatalar, A.E., Çavdar, V., ve Kadıoğlu, E., 1982, Doğal Zeolitlerin kullanım potansiyelleri, İ.T.Ü. Dergisi, Cilt 40, 26-34.
- Standart Methods for the examination of water and waste water, APHA-AWWA-WPCF, 1985, 16th, 373-385.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tanabe, K., 1970, Solid acids and bases their catalytic properties, Kondonsha Ltd. and Academic Press, Tokyo, 342p.
- Tanın, S. and Gürgey, I., 1987, Investigation of the production of active carbon from rice hulls, *Chemica Acta Turcica*, Vol. 15, No: 3, 461-476.
- Treybal, R. E., 1981, Mass transfer operations, Third Edition, Mc Graw Hill Book Company Ltd., Tokyo, 784p.
- Ulusöz, S., 1990, Doğal Zeolitler yardımıyla radyoaktif atıkların temizlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 45 s. (yayımlanmamış).
- Ülkü, S., 1986, Natural Zeolites in energy storage and heat pumps, In *Drying of solids*, NewYork, 91-96.
- Ülkü, S., Turgut, F., 1991, Zeolitler ve uygulama alanları, V. Uluslararası Kil Sempozyumu Bildirileri, Eskişehir, 387-399.
- Yücel, H., Çulfaz, A., 1984, Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları, *O.D.T.Ü. Uyg. Arş. Dergisi*, 3, 10.
- Yörükoğulları, Ertuğrul, 1985, Güneş enerjisinin doğal zeolite depolanması, Doktora Tezi, Eskişehir, 264s, (yayımlanmamış).
- Vermeulen, T., Dougla, M., Hicster, N. K. and Klein, G., 1985, Adsorption and ion exchange, *perry's Chem. Eng. Handbook*, R. H. Perry, 16.
- Voyutsky, S., 1978, *Colloid chemistry*, Mir Publishing, Moscow, 560p.
- Weber, J. R. Walter, S., 1972, *Physico chemical processes for water quality control*, Michigan, 605p.
- Winchell, A, N., Winchell, H., 1961, *Elements of optical mineralogy*, 4th Edition, NewYork, 519p.