

PAPER DETAILS

TITLE: MANISA-GÖRDES DOĞAL ZEOLİTİNİN (KLİNOPTİLOLİT) BET İZOTERM
KARAKTERİSTİKLERİ

AUTHORS: İ Özkirim,E Yörükogulları

PAGES: 65-70

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/444020>



CHARACTERISATION OF BET ISOTHERM FROM MANİSA-GÖRDES NATURAL ZEOLITE (CLINOPTILOLITE)

İ. ÖZKIRIM* & E. YÖRÜKOĞULLARI**

*Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara
iozkirim@hacettepe.edu.tr

**Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Eskişehir
eyorukog@anadolu.edu.tr

ABSTRACT

Gas adsorption is an important method for the characterisation of porous materials. Adsorption of nitrogen is the method generally used for the determination of porous solids. The adsorption of various gases by natural and modified natural zeolites stems from the layers they have in their structures. Zeolites having different channel dimension, behaving like molecular sieves adsorb various gases selectively. In this study, BET adsorption isotherms of the natural zeolites of Manisa-Gördes were examined. The modified forms of natural zeolites from Manisa-Gördes, were prepared in three different normalities (0,1, 0,5, and 1N) Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} by using basic solution with the method of Batch. The density, specific surface area and pore diameters of these forms were characterised by determining the nitrogen adsorption.

Keywords: Adsorption, Clinoptilolite, Isotherm, Natural Zeolite

MANİSA-GÖRDES DOĞAL ZEOLİTİNİN (KLİNOPTİLOLİT) BET İZOTERM KARAKTERİSTİKLERİ

ÖZET

Gaz adsorpsiyonu, gözenekli malzemelerin karakterizasyonu için önemli bir metottur. Gözenekli katıların belirlenmesinde genel olarak azot adsorpsiyonu kullanılır. Doğal ve modifiye edilmiş doğal zeolitlerin, çeşitli gazları adsorplayabilmesi yapılarında bulunan kanallardan kaynaklanmaktadır. Farklı kanal boyutundaki zeolitler, moleküler elek gibi davranarak çeşitli gazları seçici olarak adsorplar. Bu çalışmada Manisa Gördes doğal zeolitinin BET adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Manisa Gördes yöresinden alınan doğal zeolit modifiye formları, üç farklı normalitede (0,1, 0,5 ve 1 N) Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} tuz çözeltileri kullanılarak ısıtmalı yığın yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu formların; yoğunlukları, özgül yüzey alanları ve gözenek çapları azot adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir.

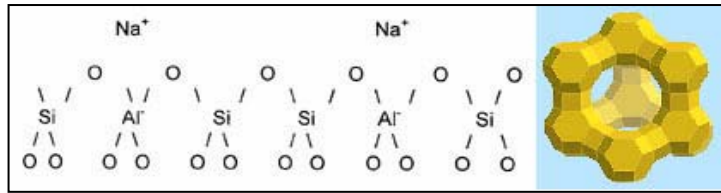
Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Doğal Zeolit, İzoterm, Klinoptilolit

1. GİRİŞ

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



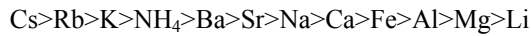
şeklindedir. Burada M^+ genellikle Na, K, Li, M^{++} ise genellikle Ca, Mg, Fe, Ba, Sr'dir (Kocakuşak ve arkadaşları, 2001). Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da Al_2O_3 dörtyüzlüsüdür (Şekil 1). Bu dörtyüzlülerin değişik şekilde uzayda birleşmelerinden zeolitın gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı meydana gelir (Dyer, 1988).



Şekil 1. SiO_4 veya AlO_4 Dörtyüzlülerinin Kimyasal Formülleri ve Zeolit Yapısında Temel Yapı Birimi

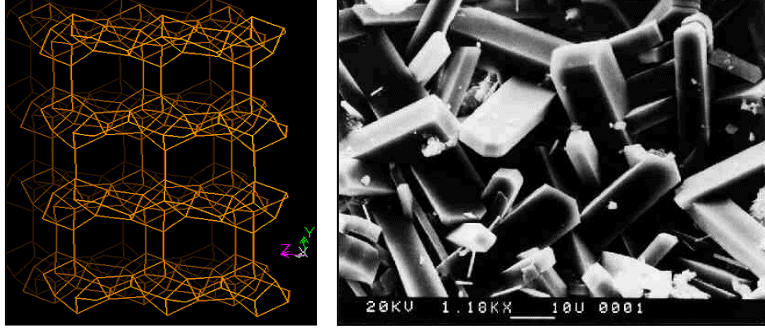
Zeolitler adsorbent, iyon değ iş tiricisi ve katalizör olarak kullanılırlar. Zeolitler adsorbent olarak arıtma ve ayırma iş lemlerinde kullanılırlar. Arıtma, gaz yada sıvı bir akım içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulmasıdır. Arıtma uygulamaları, zeolitlerin polar yada polarize olabilen molekül lere karşı gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesi ve seçicilik özelliğine, ayırma iş lemleri ise zeolitlerin molekül eleme özelliğine, gözenek boyutuna ve zeolit yüzeyin seçiciliğine dayanır (Gottardi ve Galli, 1985). Aktive edilmiş doğ al zeolitlerin çeş itli gazları adsorplayabilme özellikleri, yapılarındaki kanallardan kaynaklanmaktadır. Bu kanallar sayesinde zeolitler moleküler elek gibi davranarak çeş itli gazları seçici olarak adsorplar (Fraissard ve Conner, 1997). Zeolitlerin azotu seçimli adsorplama özelliklerinden yararlanarak ortalamalara oksijence zenginleştirilmiş hava sağ lanabilmektedir (Kocakuşak ve arkadaşları, 2001).

Doğ al zeolitler içinde en yaygın olanları; Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Ş abazit, Eriyonit, Mordenit'dir (Dyer, 1988). Klinoptilolitin değ iş ebilir katyonları Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} dir. Ames, klinoptilolitin katyon seçiciliğ inin,



şeklinde olduğunu gözlemiştir (Flanigen ve Mumpton, 1977). Klinoptilolitin ısı l kararlılığ ı yaklaşık 700 °C' dir (İzci, 2001). Klinoptilolit, amonyak ve diğ er toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplamaktadır (Yörükoğ ulları, 1997). Ş ekil 2 de Klinoptilolit mineralinin ş ematik ve SEM görüntüleri verilmiştir.

Rezervlerin büyüklüğü ve kullanım potansiyeli açısından Türkiye'nin en önemli zeolit kaynağı bu çalışmada kullanılan Batı-Anadolu klinoptilolitleridir (Çetinel ve arkadaşları, 1996).



Şekil 2. Klinoptilolit Mineralinin Şematik ve SEM Görüntüleri

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Manisa-Gö rdes yöresine ait klinoptilolit türü doğ al zeolit üzerinde yapılan deneysel ç alışmalar üç aş amadan oluş maktadır. Birinci aş amada, zeolit in ısı tmal y ığ ın yöntemiyle farklı iyon de ğ iştirilmiş form lar ı haz ır lanm ıştır. İkinci aş amada, bu numunelerin yoğunluk lar ı Nova 2200 marka "Yüksek Hız lı Gaz Sorpsiyon Analizö rü" ile tespit edilmiştir. Ü çüncü aş amada azot gaz adsorpsiyonu sonucu tekli ve çok lu nokta BET özgül yüzey alan lar ı belirlenmiş, izoterm e ğ rileri elde edilmiş ve gözenek ç aplar ı bulunmuştur.

Zeolit numunelerinin iyon de ğ iştirilmiş form lar ının haz ır lanmas ı için, üç farklı normalitede (0,1, 0,5 ve 1 N lik) Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} çözeltileri kullanılmıştır. Haz ır lanan bu çözeltilerin her birine 10 ar gram zeolit ilave edilir ve ısı tıc ılı magnetik kar ıştırıc ıda $98^{\circ}C$ de 2 saat kaynatma iş lemi yapılır. Bu iş lem sonunda çözeltiler süzölerek elde edilen numune, kaynama sıcaklı ğ ındaki deiyonize su ile 6 defa yıkanır. Yıkanan numuneler süzölerek etüvde $110^{\circ}C$ sıcaklıkta 16 saat boyunca aktiflenir.

Nova 2200 marka "Yüksek Hız lı Gaz Sorpsiyon Analizö rü" kullanılarak numunelerin yoğunluk lar ı, tekli ve çok lu nokta BET yüzey alan lar ı, ortalama gözenek ç aplar ı tespit edilir ve izoterm e ğ rileri çizilir.

3. SONUÇLAR VE TARTIşMA

3.1. Doğ al Zeolit ve İyon De ğ iştirilmiş Form lar ın Yo ğ unluk lar ı

Manisa-Gö rdes yöresine ait doğ al zeolit ve iyon de ğ iştirilmiş form lar ının yo ğ unluk de ğ erleri Çizelge 1 de verilmiştir.

Çizelge 1. Doğ al Zeolit ve İyon Değ iştirilmiş Formlarının Yoğ unlukları

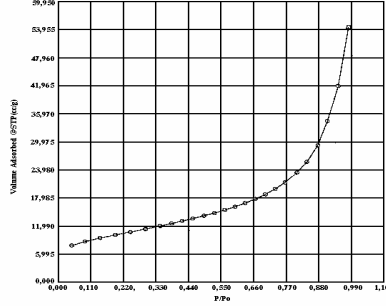
Numune Adı	Yoğ unluk (g/cm ³)
Doğ al Zeolit	2,20
0,1N Na ⁺	2,49
0,5 N Na ⁺	2,59
1N Na ⁺	2,67
0,1N Li ⁺	2,14
0,5 N Li ⁺	2,24
1N Li ⁺	2,47
0,1N K ⁺	2,65
0,5 N K ⁺	2,77
1N K ⁺	2,84
0,1N Ca ²⁺	2,39
0,5 N Ca ²⁺	2,47
1N Ca ²⁺	2,50
0,1N Mg ²⁺	2,56
0,5 N Mg ²⁺	2,65
1N Mg ²⁺	2,69

3.2. Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgöl Yüzey Alanları ve İzoterm Eğ risi

Manisa-Gö rdes yöresine ait doğ al zeolit ve iyon değ iştirilmiş formların tekli ve çoklu nokta BET özgöl yüzey alanları Çizelge 2 de verilmiştir. İzoterm eğ risi ise şekil 3'de 0,1 N Li⁺ için verilmiştir.

Çizelge 2. Doğ al Zeolit ve İyon Değ iştirilmiş Formlarının Yüzey Alanları

Numune Adı	Tekli Nokta BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Çoklu Nokta BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BET Korelasyon Katsayısı
Doğ al Zeolit	52,369	53,427	0,999893
0,1N Na ⁺	51,710	60,924	0,999887
0,5 N Na ⁺	51,572	60,860	0,999860
1N Na ⁺	51,905	60,909	0,999870
0,1N Li ⁺	34,823	34,792	0,999567
0,5 N Li ⁺	36,836	36,673	0,999463
1N Li ⁺	37,996	37,808	0,999448
0,1N K ⁺	42,931	62,477	0,999794
0,5 N K ⁺	51,601	61,737	0,999891
1N K ⁺	51,617	61,382	0,999962
0,1N Ca ²⁺	34,354	33,712	0,948430
0,5 N Ca ²⁺	34,161	34,549	0,999863
1N Ca ²⁺	34,699	34,693	0,999618
0,1N Mg ²⁺	35,532	35,493	0,999587
0,5 N Mg ²⁺	32,904	32,884	0,999588
1N Mg ²⁺	34,056	34,009	0,999565



Şekil 3. Azot gaz adsorpsiyonu

3.3. Doğ al Zeolit ve İyon Değ iştirilmiş Formlarının Ortalama Gözenek Çapları

Doğ al Zeolit ve İyon Değ iştirilmiş Formlarının Ortalama Gözenek Çapları Çizelge 3 de verilmiştir.

Çizelge 3. Doğ al Zeolit ve İyonik Formlarının Ortalama Gözenek Çapları

Numune Adı	Ortalama Gözenek Çapları (°A)
Doğ al Zeolit	32,79
0,1N Na ⁺	22,85
0,5 N Na ⁺	21,50
1N Na ⁺	20,31
0,1N Li ⁺	39,07
0,5 N Li ⁺	32,69
1N Li ⁺	31,60
0,1N K ⁺	26,13
0,5 N K ⁺	24,58
1N K ⁺	22,41
0,1N Ca ²⁺	34,55
0,5 N Ca ²⁺	32,34
1N Ca ²⁺	30,12
0,1N Mg ²⁺	22,10
0,5 N Mg ²⁺	21,36
1N Mg ²⁺	20,98

Manisa-Gö rdes yöresi doğ al zeoliti (klinoptilolit) ve 15 farklı modifiye formu üzerinde yapılan çalışmalar doğ rultusunda řu sonuçlara varılmıştır.

Doğ al zeolit ve modifiye formlarının yoğunlukları incelendiğ inde 1N K⁺ formu en büyük yoğunluğ a (2,84 g cm⁻³), 0,1 N Li⁺ formu ise en az yoğunluğ a (2,14 g cm⁻³) sahiptir. Aynı modifiye formlar aralarında karşılaştırıld ında, normalitenin artması ile yoğunluğ un arttığ ı gözlenmiştir. Literatürde klinoptilolit türü doğ al zeolit yoğunluğ u 2,18 – 2,20 g cm⁻³’dür.

Numunelerin çoklu nokta BET özgül yüzey alanları tekli noktaya göre daha büyük değerler almıştır. En büyük BET özgül yüzey alanına 0,1 N K⁺ formu sahipken, 0,5 N Mg²⁺ formu en küçük yüzey alanına sahiptir.

Doğ al zeolit ve modifiye formlarından 1 N Na⁺ en küçük, 0,1 N Li⁺ en büyük ortalama gözenek çapına sahiptir. Gözenek çapı dağılımının artmasıyla özgül yüzey alanlarının küçüldüğü görülmüştür.

Oksijeni saf, ucuz ve etkili bir şekilde elde etmek için, 0,1 N Li⁺ formundaki Manisa-Gö rdes klinoptilolitinin kullanılması uygun bulunmuştur. Hava kirliliği ve diğer uygulama alanları göz önüne alınırsa, Manisa-Gö rdes zeolitinin gelecekteki pazar payı artacaktır.

Ayrıca, doğ al zeolit kaynaklarının kullanım düzeyini arttırmak amacı ile, zeolit karakterizasyon çalışmalarına ağırlık verilmesi, uygulamaya yönelik araştırmaların, iyi tanımlanmış zeolit malzemeler kullanılarak yapılması ve pazar geliştirme çalışmalarında kullanılan zeolit malzeme değerinin düşük olduğu alanlarda yoğunlaştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Çetinel, G., Esenli, F. ve Baş, H., “*Diğ er Endüstri Mineralleri 1*”, Yeni Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, D.P.T. Raporu, (1996), No: 2421, Ankara
- [2] ÇULFAZ, A., Yücel, H., Ural, A. T. ve Abusefa, A., “*Türkiyenin Doğ al Zeolit Kaynaklarının Teknolojik Değ erlendirmesi*”, DPT Proje, (1995), No: KTÇAG-DPT3, Ankara
- [3] Dyer, A., “*An Introduction To Zeolite Molecular Sieves*”, (1988), John Willey
- [4] Flanigen, E.M., and Mumpton, F.A., “*Commercial Properties of Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*”, (Ed:MUMPTON, F.A.), Mineralogical Society of America, 4 (1977), pp 165-169
- [5] Fraissard, J. and Conner, C.W., “*Physical Adsorption : Experiment, Theory and Applications*”, Kluwer Academic Publishers, (1997), pp 430-459
- [6] Gottardi, G. and Galli, E., “*Natural Zeolites Mineral and Rock*”, Springer Verlag, Berlin, (1985), 409 s
- [7] İzci, E., “*Gö rdes Yöresi Doğ al Klinoptilolitinin Doğ al ve İyon Değ iştirilmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi*”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2001), Eskişehir
- [8] Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T. ve Ayok, T., “*Doğ al Zeolitler ve Uygulama Alanları*”, M.A.M. Raporu, (2001), No: KM362, Kocaeli
- [9] Yö rükoğ ulları, E., “*Doğ al Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*”, Anadolu Üniversitesi Yayınları 58 (1997), No: 988, Eskişehir