

**DOĞAL ZEOLİTLERDE  
AMONYAK (NH<sub>3</sub>) ADSORPSİYONU**

**A. Yavuz ÇELİK**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Fizik Anabilim Dalı**  
**2000**

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****ADSORPTION OF AMMONIA (NH<sub>3</sub>) ON NATURAL ZEOLITES****A.Yavuz ÇELİK****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Science****Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI****2000**

Ammonia (NH<sub>3</sub>) is often used in the production of the plastic and fibrous matters, in the freezing systems and the production of the fertilizer, in the cleaning of the oily matters at houses. However, it also produces the pollution of the smell. The adsorption by natural zeolites belonging to Manisa Gördes region of this dangerous gas which effects the animals is to give the basis of this study.

In this study, the natural zeolites (clinoptilolite) belonging to Manisa Gördes region is prepared its ionic forms Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup> and Mg<sup>+2</sup> with 0.1N, 0.5N, 1N by the heated pile method. The adsorption grafic of natural zeolite and its ionic forms at room temprature (~20 °C) are plotted out by making adsorption with the vapor of 1N ammonia (NH<sub>3</sub>) solution. The ammonia (NH<sub>3</sub>) adsorption of natural zeolite and ionic forms was axamined by getting their IR spektrums.

In conclusion of the ammonia (NH<sub>3</sub>) adsorption experiments made over natural zeolite (clinoptilolite) and its ionic forms belonging to Manisa Gördes region, it is seen that the 1N Ca<sup>+2</sup> modified zeolite is better adsorbed one of the ammonia (NH<sub>3</sub>) gas than the other modified zeolites.

**Keywords: Ammonia, Adsorption, Natural Zeolite, Modified Zeolite, Clinoptilolite**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, deneysel çalışmalarım için gerekli bütün imkanları sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana yardım eden arkadaşlarım; Araş.Gör. Sedef DİKMEN, Araş.Gör. Ertuğrul İZCİ ve Araş.Gör. Türkay AYTEKİN'e teşekkür ederim. Zeolit numunelerin IR spektrumlarının çekilmesinde yardımcı olan O.G.Ü Fen-Ed. Fak. Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Güneş SAPÇI, Araş.Gör. Abdullah ALGIN ve Araş.Gör. Suat PAT'a, çalışmalarım sırasında kendisinden yardım aldığım Gürkan BUZLU ve Erol YILMAZ'a, çalışmalarımın her aşamasında manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Ebru ÇELİK'e ve sevgili aileme maddi, manevi desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. AMONYAK (NH <sub>3</sub> ).....	2
2.1. Amonyakın Bulunuşu ve Fiziksel Özellikleri.....	2
2.2. Amonyakın Kimyasal Özellikleri.....	2
2.3. Amonyakın Elde Edilmesi.....	3
2.4. Amonyak İle İlgili Çalışmalar.....	3
2.5. Amonyak Sentezi (Haber-Bosch Yöntemi).....	5
2.6. Sıvı Amonyakın Genel Özellikleri.....	5
2.7. Amonyakın Kullanım Alanları.....	6
3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	
3.1. Giriş.....	9
3.2. Adsorpsiyon Tipleri.....	11
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	14
3.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	15
3.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	16
3.3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi.....	17
3.4. Gazların Katılar Üzerinde Adsorpsiyonu.....	19
3.5. Adsorpsiyon Olayının Uygulamaları.....	20
4. ZEOLİTLER	
4.1. Giriş.....	21
4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri.....	22

4.3. Doğal Zeolitler.....	25
4.3.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri.....	25
4.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri.....	26
4.3.3. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları.....	29
4.3.3.1. Adsorpsiyon Uygulamaları.....	29
4.3.3.2. İyon Değiştirici Olarak Uygulamaları.....	31
4.3.3.3. Katalizör Uygulamaları.....	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI	
5.1. Amonyak (NH <sub>3</sub> ) Çözeltilerinin Hazırlanışı.....	33
5.2. Doğal Zeolitlere 0.1N,0.3N ve 0.5N'lik Amonyak (NH <sub>3</sub> ) Adsorpsiyonu.....	34
5.3. Doğal Zeolit Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	39
5.4. Doğal Zeolit Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarına Amonyak (NH <sub>3</sub> ) Adsorpsiyonu.....	40
5.5. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formların Ortalama Gözenek Çapları.....	42
6. SONUÇ, YORUM VE ÖNERİLER.....	43
7. KAYNAKLAR.....	46

## EKLER

1. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Oda Sıcaklığında (~20 °C)  
1N'lik Amonyak (NH<sub>3</sub>) Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafikleri
2. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının IR Spektrum Eğrileri

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Amonyak Sentezi (Haber–Bosch Yöntemi).....	5
Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.....	12
Şekil 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar eğrisi.....	13
Şekil 3.3. 20 °C’de CO <sub>2</sub> Gazının Odun Kömürü Üzerinde Adsorpsiyon Grafiği.....	15
Şekil 3.4. Brunauer, Emmet ve Teller’in Sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyonizoterm tipi.....	18
Şekil 4.1. Si <sup>4+</sup> veya Al <sup>3+</sup> iyonunun O <sup>2-</sup> iyonları tarafından çevrelenerek oluşturduğu dörtyüzlü O-O=a $\sqrt{2}$ , Si-O=a $\sqrt{3/2}$ .....	23
Şekil 4.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları.....	24
Şekil 4.3. a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması.....	24
Şekil 4.4. Natrolit yapısında görülen (Si,Al) dörtyüzlülerin oluşturduğu zincir yapı.....	27
Şekil 5.1. Oda Sıcaklığında (~20 °C) Manisa Gördes Zeolitinin Adsorpsiyon Grafiği.....	35
Şekil 5.2. Oda Sıcaklığında (~20 °C) 0.5 N’lik Amonyak Çözeltisindeki Manisa Gördes Zeolitinin Adsorpsiyon Grafiği.....	37
Şekil 5.3. Oda Sıcaklığında (~20 °C) 0.3 N’lik Amonyak Çözeltisindeki Manisa Gördes Zeolitinin Adsorpsiyon Grafiği.....	38
Şekil 5.4. Oda Sıcaklığında (~20 °C) 0.1 N’lik Amonyak Çözeltisindeki Manisa Gördes Zeolitinin Adsorpsiyon Grafiği.....	38
Şekil 5.5. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcılı ve ısıtıcılı iyon değişim sistemi.....	40

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Amonyagın Sağlık İçin Tehlikeli Olduğu Durumlar.....	7
Çizelge 2.2. Amonyagın Fiziksel zellikleri.....	8
Çizelge 2.3. Amonyagın Sıcaklık, Buhar Basıncı ve Yoğunluk İlişkisi.....	8
Çizelge 3.1. 15 °C`de 1 Atm Basıncıta Gazların 1gr Odun Kömürü Üzerinde Adsorpsiyonu.....	14
Çizelge 3.2. 20 °C`de CO <sub>2</sub> Gazının Odun Kömürü Üzerinde Adsorpsiyonu.....	15
Çizelge 4.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	29
Çizelge 5.1. Oda Sıcaklığında (~20 °C) beş gün boyunca alınan lmler.....	35
Çizelge 5.2. Manisa Gördes zeolitinde üç farklı ortam için on gün boyunca oda sıcaklığında (~20 °C) alınan lmler.....	36
Çizelge 5.3. Doğal Zeolit ve çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Oda Sıcaklığında (~20 °C) 1N`lik Amonyak (NH <sub>3</sub> ) Adsorpsiyonu (M.Z: Modifiye Zeolitler).....	41
Çizelge 5.4. Doğal Zeolit ve İyonik Formların Ortalama Gözenek apları.....	42

## 1.GİRİŞ

İnsanoğlu yaşamı boyunca s¼rekli doğayı kirletmiş ve hala kirletmeye devam etmektedir. Teknolojinin gelişmesi ile doğa kirliliği artmaktadır. D¼nyadaki insan n¼fusunun hızlı artışı, insanların ihtiyaçlarını da artırmaktadır. İhtiyaçlar artıkça insanlar doğaya daha fazla atık bırakmaktadır. Bırakılan atıkların bazıları doğa tarafından yok edilmesi uzun yıllar alır. Bazıları ise doğada kalıcı izler bırakarak insan yaşamını etkiler.

Fabrika bacalarından, motorlu taşıtların egzozlarından çıkan zehirli gazlar ve konutlardaki ısıtma ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılan k¼m¼r¼n atık ¼r¼nleri atmosfere verilmesi ile hava kirliliği sorunu ortaya ¼ıkarmıřtır. Hava kirliliği bitki ¼rt¼s¼nden, k¼¼¼k canlılara kadar b¼t¼n canlı hayatını etkilemektedir. Hava kirliliğine koku, g¼r¼lt¼ kirliliği de eklenince insan yaşamının ne kadar tehlikede olduğu a¼ıkça g¼r¼lmektedir. İnsanoğlunun karşı karşıya kaldığı b¼t¼n bu kirlilikleri insanoğlu meydana getirmiş, zararını yine kendi g¼rm¼řt¼r. Doğayı bu tehlikeden kurtarma g¼revi de insanoğluna d¼řmektedir. Bu nedenle bilim adamlarının ¼alıřmaları, doğada biriken ve insan sağlığını tehdit eden b¼t¼n zararlı maddelerin tutulması y¼n¼nde yoğunlaşmıştır.

Hava kirliliği ve g¼r¼lt¼ kirliliği insanlığın birlikte yaşayıp fark edebildi kirliliklerdir. Koku kirliliği gibi ¼ok fazla farkında olmadan birlikte yaşadığımız kirliliklerde vardır. Koku kirliliğin başında karbondioksit CO<sub>2</sub> ve NH<sub>3</sub> gibi gazlar vardır. Koku kirliliğine sebep olan amonyak (NH<sub>3</sub>) sadece koku acısından yaşamımızı etkilemiyor. Amonyak (NH<sub>3</sub>) sağlık a¼ısından da yaşamımızı tehdit etmektedir. Bu sebepten dolayı doğa kirliliğine sebep olan amonyak (NH<sub>3</sub>) gibi maddelerin tutulması ve kullanımını kontrol altına almak amacıyla bilim adamları ¼nemli ¼alıřmalar yapmaktadır. Bu ¼alıřmalarda yine doğa ¼r¼n¼ olan zeolitler kullanılmaktadır.

Bu ¼alıřmada insan sağlığını ve yaşamını tehdit eden amonyak (NH<sub>3</sub>) gazının adsorplanması amaçlanmıştır. Manisa G¼rdes y¼resine ait klinoptilolitin iyonik formları hazırlanarak hangisinin amonyağı daha iyi tuttuğu tespit edilmiştir.



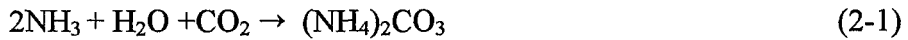
## 2.AMONYAK (NH<sub>3</sub>)

### 2.1. Amonyakın Bulunuşu ve Fiziksel Özellikleri

Genellikle doğal kaynaklardan gelir. Suda kolay çözüldüğü için yağmur sularında amonyum sülfat olarak bulunur. Azot içeren organik bileşenlerin parçalanma ürünü olup, üre ve ürik asitten enzimlerin emilimi ile ortaya çıkar. Kimyasal bileşimi NH<sub>3</sub>'tür. Bu gaz havadan hafiftir. Yoğunluğu 0.529'dır. Bir litre soğuk su, bir atmosferde 1000 litre amonyak eritir, işte bu eriğe amonyak denir. Atmosferde soğuk su ile elde edilen amonyak eriği ısıtılır veya uzun zaman havayla temasta bırakılırsa bütün amonyağını kaybeder ve geride sadece su kalır. Amonyak gazı basınçla kolaylıkla sıvı hale geçer. Bu sıvı çabuk uçurularak soğukluk elde edilebilir (Özdemir1981).

### 2.2. Kimyasal Özellikler

Amonyak gazı klor gazı ile ayrıştırılabilir. Klor amonyağın hidrojenini alır; HCl yapar ve amonyağın azotu serbest hale gelir. Lağımdan çıkan gazlar arasında en fazla amonyak bulunur; bu da klor ile ayrışarak kokunun büyük bir kısmını yok eder. Amonyak gazı ve amonyak eriği asitle birleşerek bir takım tuzlar oluşturur. Örnek olarak organik maddelerin kokmasından amonyak gazı, karbondioksitle birleşerek amonyum karbonatı oluşturur (Özdemir 1981).



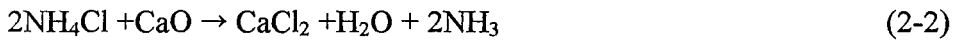
Amonyak yağları erittiği inden, yağlı eşyaları temizlemekte kullanılır. Amonyak tuzların formüllerini yazarken NH<sub>3</sub> formülüne H eklendikten sonra asit köklerinin yanına yazılır. Bu nedenle meydana gelen NH<sub>4</sub> monovalan bir metal yerine geçer. Bu nedenle H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> asitinin amonyak tuzu (NH<sub>4</sub>)CO<sub>3</sub> dür.

Amonyak hiçbir zaman serbest halde bulunmamıştır, fakat civa ile yaptığı malgama elde edilmiştir. Malgamada gayet kolay ayrışmaktadır. Ayrıştığı zaman civa, amonyak gazı ve hidrojen verir. NH<sub>3</sub> 20-40 mg/m<sup>3</sup> konsantrasyonunda da kokusundan tanınır, üst solunum yollarını tahriş eder. Maksimum değeri 50 ppm =

35 mg  $\text{NH}_3/\text{m}^3$ . Havadaki konsantrasyonu tayin için  $\text{NH}_3$  asit içerisinde absorblanır ve ardından kolorimetrik olarak tayin edilir (Özdemir 1981).

### 2.3. Amonyanın Elde Edilmesi

Endüstride amonyak, lağım sularından veya hava gazı fabrikalarında gazların yıkanmasından çıkarılır. Bunun için bu sular kireçle ısıtılır. Kireç kuvvetli baz olduğundan amonyanın yerine girer onu serbest hale koyar. Laboratuarda bir amonyum klorür üzerine kireç tesir ettirilir.

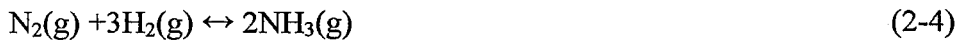


Endüstride amonyak, havanın azotu ile hidrojeninin uygun basınç altında katalizör kullanılarak elde edilir (Özdemir 1981).



### 2.4. Amonyak İle İlgili Çalışmalar

Amonyanın önemi, bir çok azot bileşiğine kolayca dönüştürüle bildiğinden kaynaklanmaktadır. 19. yüzyılın başında (1908) Fritz Haber amonyak sentezi için gerekli koşulları araştırdı. Labaratuvarında denemeler yapıldı. Haber yöntemini endüstriye uygulamak zamanın en önemli mühendislik sorunlarından biri haline gelmişti. Bu sorun Alman kimyacı Carl Bosch tarafından 1913 yılında çözüldü ve günde 30.000kg  $\text{NH}_3$  üreten bir fabrika kuruldu. Günümüzde bu kapasite 50 kat fazladır. Amonyak sentezi en önemli sorun tepkimenin bir denge tepkimesi, yani tersinir olmasıdır (Uyar 1994).

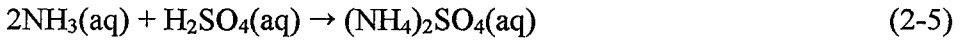


Yüksek verimde amonyak elde edilmesi için:

- a)Yüksek sıcaklık(400° C)
- b)Tepkimeyi hızlandıran bir katalizör

c)Yüksek basınç ( $\approx 200$  atm) şartların sağlanması gerekir. %100 verime ulaşabilmek için ortalama oluşan  $\text{NH}_3$ 'ü sürekli olarak ortamdan uzaklaştırmak; ve mutlaka ortamı  $\text{N}_2(\text{g})$  ve  $\text{H}_2(\text{g})$  ile beslenmelidir. Amonyak ortamdan sıvılaştırılarak uzaklaştırılır. Bu işlemin önemli sorunlarından biri  $\text{H}_2(\text{g})$  kaynağıdır. Genellikle doğal gaz kullanılır.

Amonyak hem doğrudan hem de bir çok azot bileşiğinin sentezinde kullanılır. En çok gübre olarak kullanılır. Tarlalara doğrudan sıvı amonyak şeklinde verilebilir. Ayrıca evlerde camları temizlemede kullanılır. Bazı azot bileşenlerinin sentezi için en basit yol, bir baz olan amonyağın uygun bir asitle nötrleştirilmesidir. Asit-baz sonucunda, önemli bir gübre olan amonyum sülfat oluşur (Uyar 1994).



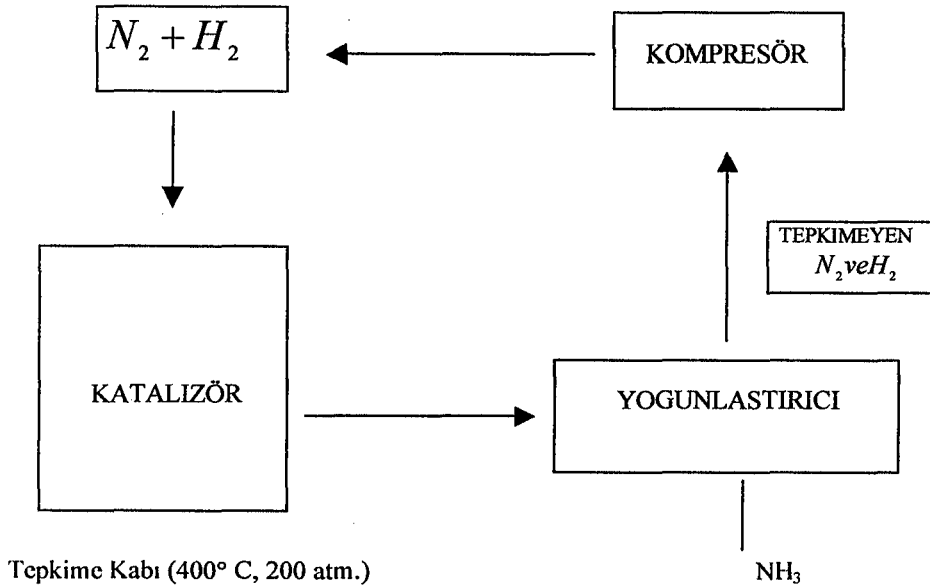
$\text{NH}_3$  (aq) ile  $\text{HCl}$  (aq)'nin tepkimesinden elde edilen amonyum klorür kuru pil bataryalarda, metallerin temizlenmesinde ve lehimcilikte kullanılır.  $\text{NH}_3$  (aq) ve  $\text{HNO}_3(\text{aq})$ 'dan elde edilen amonyum nitrat ise hem bir gübre, hem de bir patlayıcıdır.  $\text{NH}_3$  (aq) gibi amonyum sülfatları verir. Bu bileşikler, bitki için yaşamsal önemi olan N ve P taşıdıkları için iyi birer gübredirler. Ayrıca söndürmede de kullanılırlar. Üre, aşağıdaki basit tepkime ile amonyaktan elde edilir.



Üre kütlece % 46 azot içerir. Saf katı şeklinde, diğer amonyum tuzları ile karşılaştırılarak yada karışmış derişik çözeltiler halinde gübre olarak kullanılır. Üre aynı zamanda, küçükbaş hayvanların yemlerine ilave edilir. Bundan başka polimer ve peptit üretiminde önemli bir bileşendir. Amonyum nitratın patlayıcı özelliği, 1947'de Teksas'ta meydana gelen bir çok can alan amonyum nitrat patlamasına değin pek anlaşılmamıştır. Fritz Haber (1868-1934); bulduğu amonyak sentezi tepkimesi ucuz patlayıcı üretimine yol açtı. Bu da 1. Dünya savaşında Almanya için önemliydi. Savaştan sonra Haber kimya alanındaki

bilgilerini ülkenin hizmetine vererek savaşın yaralarının sarılmasına yardımcı oldu (Uyar 1994).

## 2.5. Amonyak Sentezi (Haber –Boch Yöntemi)



Şekil 2.1 Amonyak Sentezi (Haber-Bosch Yöntemi)

$N_2 - H_2$  karışımı katalizörün bulunduğu kaba gönderilir.  $N_2 - H_2 - NH_3$  karışımı bir yoğunlaştırıcıya gönderilerek soğutulur. Sıvılaştıran  $NH_3$  ortamdan alınır; geriye kalan  $N_2 - H_2$  karışımı yeniden tepkime kabına gönderilir. Verim genellikle % 100'dür (Uyar 1994).

## 2.6. Sıvı Amonyakın Genel Özellikleri

- Sıvı amonyak sıkıştırılmış veya sıvılaştırılmış amonyak gazıdır. Sıvı amonyak, amonyak gazının sudaki bir çözeltisi olan sulu amonyakla karıştırılmamalıdır.
- Amonyak gazı belirli basınç altında sıvılaşır ve basınç kaldırıldığında sıvı, gaz fazına döner. Bu özellik, gazı basınç altında bir sıvı olarak depolama ve taşıma imkanını sağlar.
- Normal şartlarda amonyak, keskin kokulu, renksiz ve uyarıcı bir gazdır. Amonyak gazının havadan daha hafif olması sebebiyle, yeterli havalandırma, gazın tehlikeli olacak kadar birikimini önler.

- Normal atmosfer basıncında ve  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında saf amonyak bir sıvıdır. Sıcaklık artıkça, amonyağın buhar basıncı artar ve belirli bir sıvı kütlesinin hacmi genişler.
- Havadaki amonyak buharı belirli sınırlar içinde alev alır.
- Amonyak, gümüş, klor, civa, iyot, brom, kalsiyum ve hipoklorürler gibi maddelerle temas halinde olduğunda patlayıcı bileşikler meydana gelir.
- Sıvı amonyak çeliği ve demiri paslandırmaz; ancak içinde çok az miktarda su olsa dahi amonyak, çinko, kalay, bakır ve pirinç gibi bakır esasları alaşımlarla reaksiyona girer. Diğer metallerin bir çoğu da amonyakla değişen derecelerde reaksiyona girer. Bu sebeple göstergelerde ve benzer donatılarda genellikle kullanılan, galvanize borular ve bağlantı elamanlarıyla demir ihtiva etmeyen metallerin çoğu dayanmaz.
- Sıvı amonyak, tehlikeli bir sıvıdır. Isındığı zaman büyük ölçüde genişler ve sıcaklığa bağlı olarak taşındığı kabı da patlatır.
- Amonyak değişik ölçülerde deriyi veya mukozayı tahriş eder. Geçici olarak görme ve solunum sistemine zarar verebilir, özellikle yüksek konsantrasyonlarda kalıcı sakatlık ve ölüme sebep olur. Amonyak deri üzerinde nemde çözünür ve acılı bir yanmaya neden olur. Sıvı halinde, amonyak cilde ciddi şekilde zarar verebilir. Sıvı amonyağın vücut ile temas ettiği yer bol su ile hemen yıkanmalıdır.

Deneysel çalışmada sıvı amonyak ile çalışan bütün personelin, amonyağın özelliğini ve acil durumlarda almaları gereken tedbirler konusunda yeterince eğitilmiş olmaları gerekir (TS 5797/Nisan 1988).

## 2.7. Sıvı Amonyakın Kullanım Alanları

Amonyak ekseriye yağlı maddelerin eritilmesinde, Solvey usulüyle sodyum karbonatın (sodanın) yapılmasında, bakırın üstündeki oksit tabakanın eritilmesinde ve bakırı temizlemekte kullanılır. Sıvı amonyak soğuk elde etmekte ve özellikle buz fabrikalarında kullanılır. Tıp alanında amonyak, böcek sokma ve ısırılarda yarayı kotarize etmek için kullanılır. Suya birkaç damla damlatılarak içilirse alkolün sarhoş edici etkisini yok eder. Yeşillik fazla yiyerek işkembeleri şişmiş hayvanlarda sulu eriyik halinde verilir. Amonyak, fazla karbondioksit ile

bileşerek amonyum karbonat yapar ve bu da işkembedeki sularda eriyerek hayvanın çatlamaşının önüne geçer. Amonyak tuzları (hava gazı fabrikalarından çıkan amonyum sülfat) iyi cins yapay gübredir. Adi gübrenin de müessir olması, içinde üreden doğan amonyum karbonattır (Şenvar 1981).

Amonyak üretim tesisleri, azotlu gübre üreten tesisler, plastik ve lifli madde üretimleri, doğal proteinlerin ve diğler azotlu bileşenlerin bozulması, NH<sub>3</sub>'ün soğutucu olarak kullanılmasından kaynaklanan amonyak, ciltle temasta ciddi bazik yanmalara, tenefüs sonucu solunum yollarında tahriş akut iltihaplanma, öksürük, akciğerde ödem, kronik bronş nezlesi, salyalaşma ve idrar kesilmesine yol açar. Üst solunum yollarında alkali etki gösterir solunum reflekslerine (öksürme ve nefes kesilmesi gibi) neden olur. Gözün kornea tabakasını göz küresi ile göz kapağının birleşim kısmını etkiler. 2000-5000 ppm'lik derişimleri geçici körlük ciddi göz tahribatına, 5000-10000 ppm'lik miktarları ise kısa sürede ölüme neden olur (Varcan 1992).

**Çizelge 2.1. Amonyakın Sağlık İçin Tehlikeli Olan Durumları (TS 5797/Nisan 1988).**

Amonyak buharı konsantrasyonu (ppm V/V)	Genel Tesir	Tesir Etme Süresi
25	İnsanların çoğunluğu tarafından hissedilen koku.	En fazla 8 çalışma saati
100	Vasat işçi için kötü tesiri yoktur.	Uzun süreler için tedbirsiz kalmaya izin verilmez.
400	Hemen burun ve boğaz yanması ve kaşınması.	Etkisi en fazla bir saat sürer.
700	Hemen göz yanması ve kaşınması.	Etkisi en fazla bir saat sürer.
1700	Sürekli öksürük ciddi göz,burun ve boğaz yanması.	30 dakikadan sonra öldürücü olabilir.
2000-5000	Sürekli öksürük ciddi göz,burun ve boğaz yanması.	15 dakikadan sonra öldürücü olabilir.
5000-10000	Solunum spazmı, çabuk nefes kesilmesi.	Birkaç dakika içinde öldürücüdür.

Çizelge 2.2. Amonyagın Fiziksel Özellikleri (TS 5797/Nisan 1988).

Özellik	Değerler
Kaynama noktası	-33.5 °C
Donma noktası	-77.70 °C
Kritik sıcaklık	132.40 °C
Kritik basınç	11.425 MPa (116.58 kgf/cm <sup>2</sup> )
Gizli ısı (1.0132x10 <sup>2</sup> kPa; -33 °C)	1370.76 kJ/kg
Sıvı yoğunluğu	Çizelge 2.3.'e bakınız.
Buhar basıncı	"
Buhar yoğunluğu	"
Alevlenme sınırı (havadaki hacimce %)	%16 - %25
Alevlenme sıcaklığı	651°C

Çizelge 2.3. Amonyagın sıcaklık, buhar basıncı ve yoğunluk ilişkileri (TS 5797/Nisan 1988).

Sıcaklık °C	Basınç (Gauge) KPa (kgf/Cm <sup>2</sup> )	Sıvı Yoğunluğu kg/m <sup>3</sup>	Doymuş Buhar Yoğunluğu kg/m <sup>3</sup>
-50	-60,4(-0,62)	702	0,381
-45	-46,7(-0,48)	696	0,500
-40	-29,5(-0,30)	690	0,645
-35	-8,1(-0,08)	684	0,823
-30	18,175(-0,19)	678	1,038
-25	50,3 (-0,51)	671	1,297
-20	88,9(-0,91)	665	1,604
-15	135,0(1,38)	659	1,966
-10	189,6(1,93)	652	2,390
-5	253,6(2,59)	645	2,883
0	328,1(3,35)	639	3,452
5	414,4(4,23)	632	4,108
10	513,7(5,24)	625	4,859
15	627,0(6,40)	618	5,718
20	755,9(7,71)	610	6,694
25	901,4(9,20)	603	7,795
30	165,2(10,87)	595	9,034
35	1248,6(12,74)	588	10,431
40	1453,1(14,83)	580	12,005
45	1680,1(17,14)	571	13,774
50	1931,3(19,71)	563	15,756

### 3. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

#### 3.1.Giriş

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz çalışmalarında aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon ile ilgili ilk sistematik araştırmalar 1814'de Saussure tarafından yapılmıştır. "Adsorpsiyon" terimi ilk defa 1881 yılında kayser tarafından ileri sürmüştür.

Sabit basınçta bir gazın veya buharın aktiflenmiş bir katı ile teması sonucunda gazın veya buharın hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncın düştüğü gözlenir. Bu durumda gaz moleküllerinin bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay; ya gaz veya buharın katı içinde çözünmesi ya da katı yüzeyine tutunması şeklinde gerçekleşebilir. İşte bir gaz veya buharın katı ile temas ettirildiği takdirde gaz moleküllerinin katı içine girmesi olayına "absorpsiyon (soğurma)", katı yüzey üzerine tutunması olayına "adsorpsiyon (yüze tutunma)" denir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyorsa bu kez "sorpsiyon" olayından söz edilir. Gaz veya buharı tutan katıya "adsorplayıcı (adsorbent)", katının yüzeyine tutunan gaz veya buharı da "adsorplanan" adı verilir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin yüzeyden ayrılması olayına da "desorpsiyon" olayı denir (Yörükoğulları 1997).

En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri ve çeşitli metal filizlerini verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler ise adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır (Sarıkaya 1993).

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belirli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir.



Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır (Berken ve Baykut 1980).

Adsorpsiyon esnasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı bir adsorpsiyon ısı meydana gelmektedir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden oluştuğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$ , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$  de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3-1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı

$$\left( \frac{\partial nP}{\partial T} \right)_V = \frac{-\Delta H}{RT^2} \quad (3-2)$$

şeklinde verilen Clasius-Clapeyron denkleminde hesaplanabilir (Cebe 1987, Sarıkaya 1983).

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak “gözenek” adı verilir. Genişliği 2 nm’den küçük olanlara “mikrogözenek”, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara “mezogözenek”, 50 nm’den büyük olanlara ise “makrogözenek” denir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmi “ölgül gözenek hacmi”, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise “ölgül yüzey alanı” adı verilir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından ölgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, ölgül yüzey alanının büyüklüğü ölgül gözenek hacminin ve gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının “gözenek boyut dağılımı” denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası

yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

### 3.2. Adsorpsiyon Tipleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeylerdeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeylerine nüfuz ederken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler neticesinde “kapiler kondenzasyon” adı verilen iç yüzeylerde yoğunlaşmaya gireceklerdir. Atom, molekül veya iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen zayıf etkileşme van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür bir adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir.

Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon şu şekilde kıyaslanabilir:

I- Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.

II- Adsorpsiyon ısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük oranındadır.

III- Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikili sistemin türüne bağlıdır.

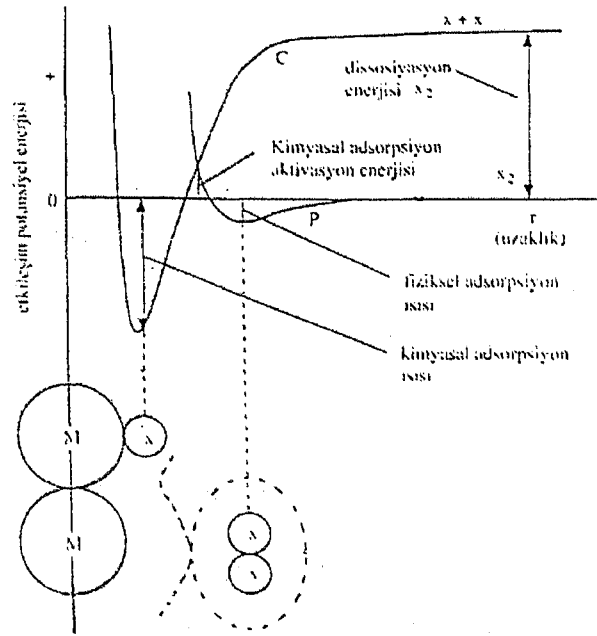
IV- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.

V- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

VI- Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllu şeklinde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllu veya çok moleküllu tabaka şeklinde gerçekleşebilir.

VII- Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplananın tekrar kazanılması için bazı sistemlerde tercih edilmektedir.

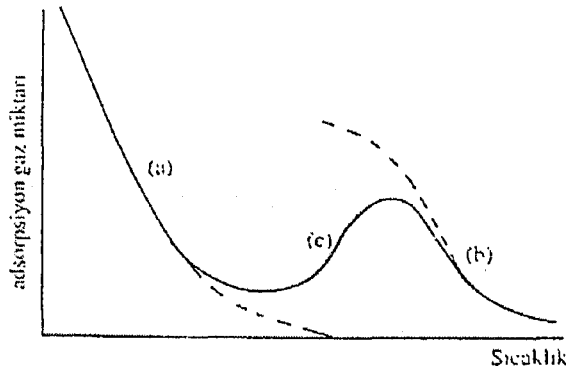
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark potansiyel enerji eğrileriyle gösterilebilir.



Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri (Cebe 1987)

Şekilde M metali adsorplayıcı,  $X_2$  diatomik gazı ise adsorplanan olarak alınmıştır. P eğrisi  $X_2$  ve M arasındaki fiziksel adsorpsiyonu, C eğrisi  $X_2$  ve M arasındaki kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonda ayrılan  $X_2$  gazı nedeniyle uzak mesafelerde ayrışma enerjisi oluşur. Sadece

kimyasal adsorpsiyon meydana geldiğinde gerekli olan aktivasyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisi ile karşılanmaktadır. Ancak her iki adsorpsiyon olayının oluşması halinde, önce fiziksel adsorpsiyon daha sonra kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Şekil 3.1.'deki P ve C eğrilerinin kesişme noktası kimyasal adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisini belirler. Aktivasyon enerjisi yüksek ise düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon iyice azalır. Bu nedenden dolayı pratikte sadece fiziksel adsorpsiyon oluşacaktır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Şekilde fiziksel adsorpsiyonu a eğrisi, b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir (Yörükoğulları 1995).



**Şekil 3.2.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi.

Gazların adsorpsiyonu incelendiğinde iki tip adsorpsiyonun olduğu görülmüştür. Birinci tip adsorpsiyon Van der Waals adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon, ikinci tip adsorpsiyon ise aktiflenmiş adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon adını alır.

#### **a) Van der Waals Adsorpsiyonu (Fiziksel Adsorpsiyon )**

Bu tip adsorpsiyonu pek çok maddeler özellikle düşük sıcaklıklarda gösterir. Bu adsorpsiyon ısısı genel olarak küçük olup 5-10 kcal/mol

civarındadır. Moleküller adsorbent yüzeyine Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır.

Van der Waals adsorpsiyonunda belli koşullarda adsorpsiyon derecesi gazın sıvılaştırma yeteneğine bağlıdır. Yani gaz ne kadar kolay sıvılaşıyorsa, o kadar çok adsorbe olur. Çizelge 3.1'de bazı gazların odun kömürü üzerinde adsorpsiyonu ve bu gazın sıvıların kaynama noktaları verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** 15° C'de 1atm.Basınçta gazların 1gr odun kömürü üzerinde adsorpsiyonu

Gaz	Adsorbe Edilen Hacim	Kaynama Noktası
SO <sub>2</sub>	380 ml	263.1°K
NH <sub>3</sub>	181 ml	239.7° K
H <sub>2</sub> S	99 ml	213.5°K
CH <sub>4</sub>	16.2 ml	117.7° K
N <sub>2</sub>	8.0 ml	77.3° K

### b) Aktiflenmiş (Kimyasal) Adsorpsiyon

Bu tip adsorpsiyondaki adsorpsiyon ısı fiziksel adsorpsiyona göre çok daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon olayı nadir olur ancak yüksek sıcaklıkta kendini gösterir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Bu tip adsorpsiyonda gaz molekülleri adsorbente kimyasal bağlarla bağlıdır. Bu yüzden bu tip adsorpsiyon ısı yüksek olup olay tersinir değildir (10-100 kcal/mol) (Şenvar 1981).

### 3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıklarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya "Adsorpsiyon İzotermi" adı verilir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi izotermiyle anlaşılabilir.

### 3.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta yapılan bir adsorpsiyonda deneysel bulgular bir grafiğe geçirilirse elde edilen eğrilere izotermeler denir. Bu izotermelerden biride Freundlich tarafından ampirik olarak bulunmuştur. Şöyle ifade edilmiştir:

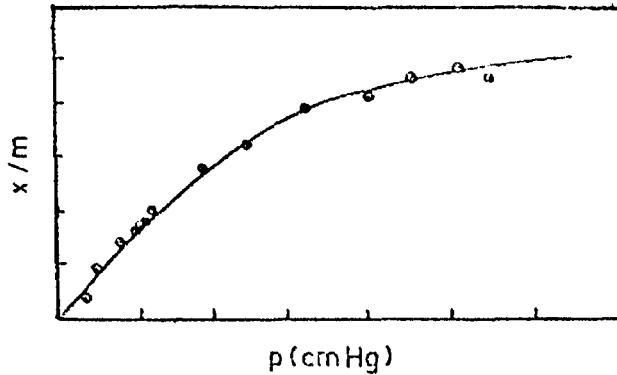
$$x/m = k p^6 \quad (3-3)$$

Burada  $x$  adsorbe edilen gazın hacmi,  $m$  adsorbe eden maddenin kütlesi,  $p$  gazın kısmi basıncıdır.  $k$  ile  $p$  birer sabittir. Çizelge 3.2`de 20 °C`de CO<sub>2</sub> gazının odun kömürü üzerinde adsorpsiyonuna ait deneysel değerler verilmiştir (kömür miktarı  $m=2.964$  gr).

Çizelge 3.2. 20 °C de CO<sub>2</sub> gazının odun kömürü üzerinde adsorpsiyonu

CO <sub>2</sub> kısmi basıncı P (cm Hg )	Adsorplanan gaz hacmi x(cm <sup>3</sup> )	x/m
2.0	14.4	4.859
2.9	19.5	6.579
8.5	46.4	15.65
18.6	77.5	26.15
50.0	131.2	44.26

Çizelge 3.2`de verilen değerler grafiğe geçirilirse aşağıdaki şekil elde edilir.



Şekil 3.3. 20 °C de CO<sub>2</sub> gazının odun kömürü üzerinde adsorpsiyon grafiği

Bu eğri 20°C için geçerlidir. Sıcaklık arttıkça eğri alt tarafa doğru kayar ve yatay olmaya başlar. Sıcaklık düştükçe eğri dikleşmeye başlar. Freundlich denklemi yukarıdaki eğriye uymaktadır. Herhangi bir sistemde k ve b sabitlerinin tayini için denklemin logaritması alınır.

$$\text{Log } (x/m) = \log k + \log p \quad (3-4)$$

Bu son bağıntıya göre log (x/m) değerleri ordinatta ve log p absiste olmak üzere grafiğe alınırsa bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi b ve ordinatı kestiği yerin değeri log k olduğundan b değeri hesaplanabilir (Şenvar 1981).

### 3.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon olayını gösteren diğer bir denklemde Langmuir tarafından bulunan

$$x/m = k_1.p / 1 + k_2.p \quad (3-5)$$

denklemdir. Burada x, m ve p daha önceki denklemdaki ifadeleri gösterir. k<sub>1</sub> ve k<sub>2</sub> sabitlerdir. Bu denklemin sonuçları deneysel sonuçlarla daha iyi uyum göstermektedir. Özellikle adsorbentin doygunluğa eriştiği yüksek basınçlarda Langmuir denklemi Freundlich denkleminde daha iyi sonuçlar vermektedir. Langmuir denklemine göre üç özel hal düşünülebilir.

#### a) Gaz Basıncı Çok küçükse:

k<sub>2</sub>.p <<1 olacağından k<sub>2</sub>.p değeri 1'in yanında ihmal edilebilir ve Langmuir denklemi

$$x/m = k_1.p \quad (3-6)$$

şeklini alır. Birim adsorplayıcı kütlesi başına adsorplanan gaz miktarı gazın basıncı ile doğru orantılıdır.

$$x/m = k_1 \cdot p \quad (3-7)$$

**b) Gaz Basıncı Yüksekse:**

$1 \ll k_2 \cdot p$  olacağından  $k_2 \cdot p$ 'nin yanında 1 ihmal edilebilir. Langmuir denklemi şu hale gelir:

$$x/m = k_1 / k_2 \quad (3-8)$$

Buradan çıkan sonuç ise adsorplanan miktar sabit kalıyor, özellikle yüksek basınç ve sıcaklıkta eğriler apsis eksenine paralel hale gelmektedir. Bu yukarıdaki sonuca uymaktadır.

**c) Gaz Basıncı Orta Değerde İse:**

$0 < m < 1$  değerlerinde adsorpsiyon olayı

$$x/m = k \cdot p^n \quad (3-9)$$

Şeklinde bir denkleme uymaktadır. Bu denklem Freundlich denkleminin aynısıdır. Burada  $n$  bir sabit olup adsorbent (adsorplayan) ve adsorplanan maddelerin cinsine bağlıdır. Bir çok adsorbentler için, özellikle orta ve yüksek sıcaklıklarda  $n < 1$  dir. Bu yüzden adsorplanan gaz basınç artışından daha az bir hızla artar. Sıcaklık azalınca  $n$  değeri 1'e yaklaşır ve adsorpsiyon basınçla daha orantılı olmaya başlar. Bu hal özellikle düşük basınçlarda doğrudur (Şenvar 1981).

### 3.3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından  $P/P_0$  bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için,



$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[ \frac{C-1}{V_m \cdot C} \right] \cdot (P/P_0) \quad (3-10)$$

şeklinde verilmiş olup C sabiti,

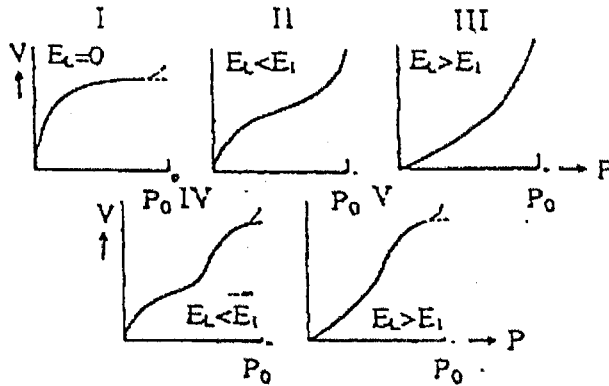
$$C \approx \exp(E_1 - E_L)/RT \quad (3-11)$$

olarak verilir. Burada  $E_1$ ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi,  $E_L$ ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T; mutlak sıcaklıktır.

$(P/P_0)$  değerlerine karşı  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

$\left[ \frac{C-1}{V_m \cdot C} \right]$  doğrunun eğimi,  $\frac{1}{V_m \cdot C}$  doğrunun kaymasıdır.

BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir Denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmasıdır. Brunauer, bilinen örneklere göre 5 tür izoterm ileri sürmüştür (Şekil 3.3) (Yörükoğulları 1993).



Şekil 3.4. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi (Yörükoğulları 1997)

**TİP I:**

Langmuir izotermdir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermiler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

**TİP II:**

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermdir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı  $E_1$ 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları  $E_L$ , yoğunlaşma ısısına eşittirler ( $E_1=E_2=.....E_L$ ). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

**TİP III:**

Adsorpsiyon ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir adsorpsiyon izotermdir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermini verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ( $P/P_0=0,05-0,35$  mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

TİP IV ve TİP V izotermi kapiler kondenzasyonun oluşmasıyla meydana gelmektedir (Yörükoğulları 1995).

**3.4. Gazların Katılar Üzerinde Adsorpsiyonu**

- a) Adsorbent maddenin birim kütlesi başına adsorplanan gaz miktarı gazın kısmi basıncı ile beraber artar. Adsorbent madde doymuş hale gelince, bundan sonra gaz basıncının artışı ile daha fazla adsorpsiyon olmaz.

- b) Adsorbe edilmiş olan gaz ile adsorbe edilmemiş gaz arasında bir denge vardır. Gazın basıncı azalınca adsorplanmış gazın bir kısmı gaz fazına geçer.
- c) Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon derecesi azalır. Sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise o gaz iyi adsorplanır ve sıcaklık azaldıkça gazın adsorpsiyonu artar.

Örnek:

Oksijen gazının kritik sıcaklığı - 119 °C olduğu için, oda sıcaklığında oksijen kömür tarafından adsorplanmaz. Fakat kritik sıcaklığı +132 °C olan amonyak gazı ve bütün zehirli gazlar adsorplanır. Zehirli gaz maskesinde bu yüzden aktif kömür başarı ile kullanılır. Ayrıca gaz adsorpsiyonu çok hızlı bir reaksiyondur.

- d) Adsorpsiyon derecesi sadece adsorbent maddenin yüzeyine değil bu maddenin kimyasal yapısında bağlıdır (Şenvar 1981).

### 3.5. Adsorpsiyon Olayının Uygulamaları

Gazların adsorpsiyonunun bir uygulaması yüksek vakum yapılmasıdır. Düşük sıcaklıkta çok ince toz haline dağılmış olan kömür bir çok gazı tamamen adsorbe eder ve bazı hallerde  $10^{-4}$  mm-Hg basıncına inen vakum elde edilir.

Başka bir uygulama ise istenmeyen zararlı ve zehirli gazların tutularak ortadan kaldırılmasıdır. Zehirli gaz maskelerinde bu olaydan yararlanılır (Şenvar 1981)

## 4. ZEOLİTLER

### 4.1. Giriş

Son yıllarda zeolitlerin adsorpsiyon uygulamaları konusunda önemli ve etkin çalışmalar yapılmıştır. “Zeolit” doğal ya da yapay olmak üzere atomik düzeyde gözenekli yapıya sahip sulu alumino silikat bileşiklerine verilen isimdir. İlk olarak İsveç’li minerolog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunmuştur. Bu kristaller ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı Yunanca kaynayan taş anlamına gelen “zeolit” adını almıştır.

Minerologlar, zeolit kristallerini iki yüzyıl boyunca yerbilimleri açısından önemi olmayan, volkanik kayaçların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak görmüşlerdir. Zeolitler üzerinde ilk deneysel çalışmalar 1857 yılında A. Domour tarafından yapılan zeolitlerin su atma tersinirliği ile 1858 yılında E. Erchorn’un gerçekleştirdiği iyon değişim özelliklerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, iyon değişim özelliği gösteren tüm aluminosilikatlar zeolit olarak tanımlanmıştır. Yanlış tanımlama X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesiyle birlikte kristal yapılarının tayin edilmesine kadar sürmüştür.

G.Friedel, 1896 yılında zeolitler üzerinde bazı gazların ve alkolün adsorplandığını göstermiştir. 1925 yılında Wiegel ve Steinhoff, suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorpladıklarını, büyük molekülleri ise bünyelerine kabul etmediklerini bulurlar. Zeolitlerin gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranmasından dolayı 1932 yılında McBain tarafından “moleküler elek” olarak adlandırılmıştır. Şabazit ise moleküler elek olarak kullanılan ilk doğal zeolit türüdür (Yörükoğulları 1997).

Endüstriyel alanda etkin bir şekilde kullanımı olan zeolitlerin volkanik kayaçların kovuklarında sınırlı miktarda bulunması, bilim adamlarını yapay zeolit üretme metodlarını bulmaya yöneltmiştir. İlk sentezleme çalışmaları İngiltere’de Barrer ve A.B.D’de Union Carbide firması tarafından başlatılmış, aynı anda doğada da doğal zeolit arama çalışmaları hızlandırılmıştır. 18. yüzyılın ikinci yarısından bu yana sürdürülen araştırmalar sonucu doğada yaklaşık 39 tür zeolit

kristali bulunmuştur ve son 35 yıl içinde laboratuvarlarda 150'nin üzerinde zeolit sentezlenmiştir. Bugün A.B.D., İtalya, Japonya ve Yeni Zelanda başta olmak üzere Türkiye ve Kanada'da zengin ve saf doğal zeolit rezervlerinin bulunduğu bilinmektedir. Doğal zeolitlerin en yaygın olanları eriyonit, mordenit, şabazit ve klinoptilolit türleridir. Ülkemizde ise genel olarak gözlenen doğal zeolit türü klinoptilolit ve analsim olup, diğer doğal zeolit türlerine çok az rastlanmıştır. Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları detaylı etüdü yapılmış olan Bigadiç-Balıkesir yöresinde bulunmakta olup, 500 milyon tonluk bir rezerve sahiptir. Manisa-Gördes sahası ise yaklaşık 20 milyon ton olduğu tahmin edilen rezervi ile ikinci büyük zeolit yatakları olarak bilinmektedir. Türkiye genelindeki zeolit rezervinin ise yaklaşık 50 milyar ton olduğu ileri sürülmektedir (Yörükoğulları 1997, İzci 1995).

Araştırmacılar 1950 yılına kadar zeolitlerin susuzlaştırma, adsorpsiyon ve iyon değişimi özelliklerini ortaya çıkarmak amacı ile farklı nitelikte deneyler yapmışlardır. Özellikle şabazit ve mordenit türü zeolitlerin ilginç adsorplama özelliklerinin olduğunu ve bazı gazları çok iyi adsorpladıklarını görmüşlerdir (Yörükoğulları 1993).

#### 4.2. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri

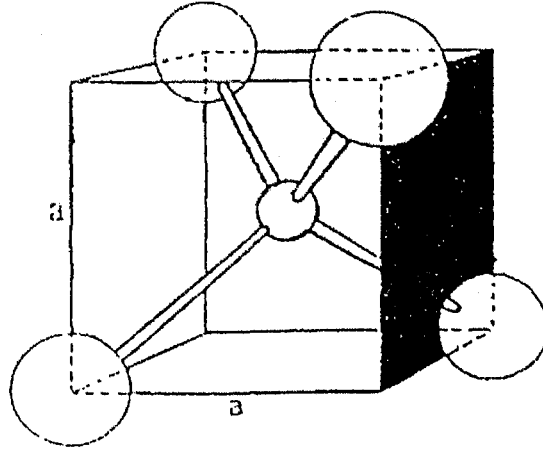
Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel olarak kristalografik birim hücre için yapısal formülü;



şekindedir. Burada  $M_1^+$ ;  $Na^+$  yada  $K^+$  gibi tek değerlikli bir katyon,  $M_2^{++}$  ise  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$  gibi iki değerlikli bir katyondur.  $SiO_2/AlO_2$  mol oranı ( $y/x$ ) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir (Yörükoğulları 1993).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi  $SiO_4$  ya da  $AlO_4$  dört yüzlüdür. Bu dört yüzlünün merkezinde, oksijen iyonundan çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de tetrahedra oksijen iyonları bulunur (Şekil 4.1). 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) değeri kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Silisyum iyonun yerini alüminyum iyonunun alması sonucu

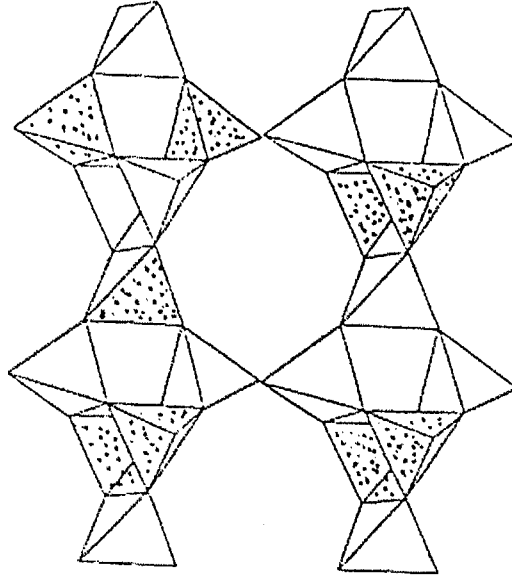


**Şekil 4.1.**  $\text{Si}^{4+}$  veya  $\text{Al}^{3+}$  iyonunun  $\text{O}^{2-}$  iyonları tarafından çevrelenerek oluşturduğu dört yüzlü  $\text{O-O}=a\sqrt{2}$ ,  $\text{Si-O}=a\sqrt{3}/2$  (Dyer 1988).

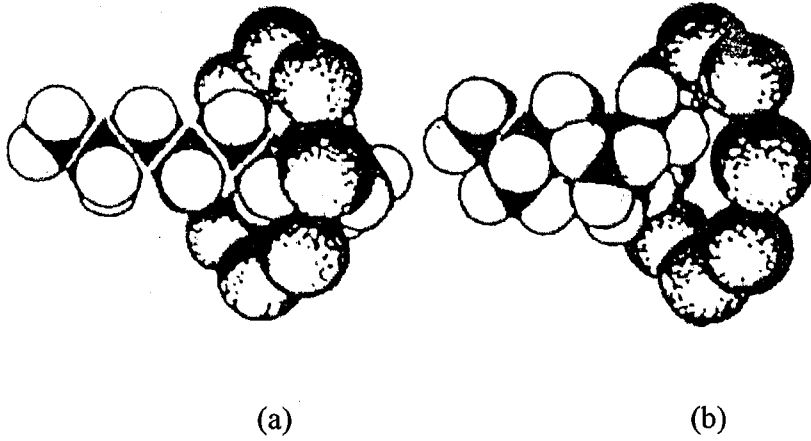
dört yüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir (+1) yüküne ihtiyaç vardır. Bu (+1) yükü  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  gibi değişebilir katyonlarca sağlanır. Dört yüzlülerin bu şekilde birleşmesiyle bir zincir oluşur. Bu zincirler birbirine aradaki  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  ve  $\text{K}^+$  iyonlarıyla bağlanarak, ortası kanal gibi açık olan, bal peteği görünümüne sahip üç boyutlu bir kristal yapı oluşturur (Şekil 4.2).

Zeolitlerin en önemli karakteristik özellikleri, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir. Bu su moleküllerinin, hem katyonlara hem de silikat yapısına sıkı bağlı olduğu zeolitlerde, kristal yapısında herhangi bir değişim olmaksızın, su kaybı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, büyük boşluklu bazı zeolitlerde yüzeye tutunan su, düşük sıcaklıklarda zeoliti terkeder. Susuzlaştırma (dehidrasyon) adı verilen bu işlem sonucunda zeolitin kristal yapısı bir, iki ve üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Zeolit  $100-350^{\circ}\text{C}$  aralığında birkaç saat ısıtıldığında kanallardan geçebilecek büyüklükteki su ( $\text{H}_2\text{O}$ ), amonyak ( $\text{NH}_3$ ), civa buharı ( $\text{Hg}$ ) vb. moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Zeolitler, bu özelliklerden dolayı “moleküler elekler” olarak adlandırılırlar. Şekil 4.3’de  $4,5\text{\AA}$  çaplı gözeneklere sahip CaA tipi sentetik zeolitin kanallarından birine pentan gibi  $4,3\text{\AA}$  çaplı hidrokarbon

girebilmekte,  $5\text{\AA}$  çaplı izo pentan ise girememektedir (Mumpton 1986, Yörükoğulları 1997, Orhun 1997).



Şekil 4.2. Zeolit yapıyı oluşturan dörtyüzlülerin zincir bağlanmaları (Dyer 1988)



Şekil 4.3. a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi.

b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması (Orhun 1997)

Zeolitlerin, aluminosilikat anyon çatısında tutulan katyonların, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yerdeğişimine olanak sağlaması özelliği, farklı nedenlerle yoğun şekilde incelenmektedir. İyon değişimi yoluyla, katyonların girişinden, ana zeolitin gözenek çapının değiştirilmesinde yararlanıldığı zeolit modifikasyonu konusu oldukça ilgi çekmektedir. Örneğin Zeolit A'nın gözenek çapı yaklaşık 5Å'dur. Zeolit A'nın sodyum katyonuyla iyon değişimi yapması durumunda sodyum katyonları pencere yakınlarında yer alarak pencere boyutunu 4Å'na indirirler. Bu tür zeolitlere "modifiye zeolitler" denir. İyon değişim yoluyla gözenek veya pencere boyutlarının değişimi olanağının yanı sıra, gözeneklere yerleşen katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki yük dağılımını etkiler. Bu durum adsorplama özelliklerini de değiştirecektir. İyon değişimi işlemleriyle ilgili çalışmalar, zeolitlerin endüstrideki kullanım alanlarını artırmaktadır.

Doğal zeolitlerin oluşumu hakkında çeşitli görüşler vardır. 1950 yılına kadar zeolitlerin volkanik kayaların içerisinde oluştuğu görüşü vardı. Daha sonra zeolitlerin düşük dereceli başkalaşım ve genç yaşlı tortul kayaların oluşmasından sonra aluminosilikatların gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Volkanik camların çoğu, doğal zeolitlerin oluşumu için gerekli aluminosilikat ortamlarıdır. Bunun dışında kil mineralleri feldspatlar, Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler (Ünalı 1995, Orhun 1997).

### 4.3. Doğal Zeolitler

#### 4.3.1. Doğal Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitler, düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu durum toplam hacimlerinin %50'sini boşlukların ve toplam yüzey alanlarının yaklaşık %90'ını geniş iç yüzey alanları (1000 m<sup>2</sup>/g) oluşturmasıyla açıklanabilir. Ayrıca uniform gözenek boyutları ve seçicilik özelliği nedeniyle diğer ticari adsorplayıcılar (aktif aluminyum, silika jel, aktif karbon...) arasında en önemli yeri tutmaktadır. Silika jel ve aktif karbon gibi adsorplayıcıların gözenek boyutları 10Å ile 100Å gibi çok geniş aralıkta değişirken zeolitin kristal



yapısına bağı olarak 3Å ile 10Å arasında tek bir kanal çapına sahiptir (Ülkü, Turgut 1991).

Zeolitlerin başka bir önemli özellikleri de diğer adsorplayıcılara kıyasla adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla fazla değişmemesi nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır. Zeolitlerdeki SiO<sub>2</sub>/AlO<sub>2</sub> mol oranının yüksek olması onların ısıya karşı dayanıklı olduklarını göstermektedir. Zeolitler yapılarında bulunan suyu 150<sup>0</sup>C-200<sup>0</sup>C'de, kristal suyunu ise yaklaşık 700<sup>0</sup>C'de atabilmektedir. Aynı zamanda asit ile muamele edildiklerinde iç gözeneklerinin büyümesi yanısıra gözenekler daha homojen bir şekil alabilirler (Orhun ve Yörükoğulları 1994).

#### 4.3.2. Önemli Doğal Zeolit Türleri

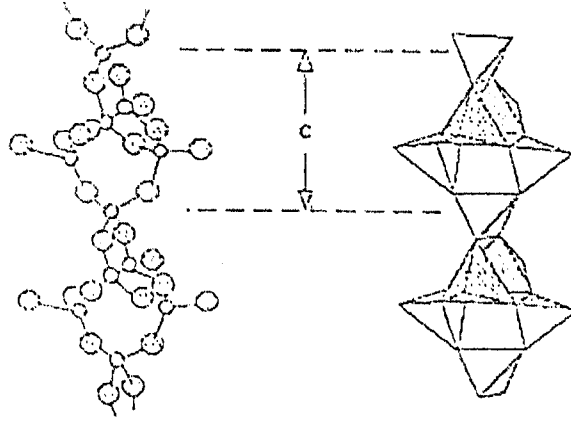
Zeolitler genel olarak yapısal özelliklerine göre yedi gruba ayrılır. (Çizelge 4.1)

##### a) Analsim; Na<sub>16</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>16</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>32</sub>].16H<sub>2</sub>O

Cam parlaklığında, renksiz, genellikle kristal biçiminde bir mineraldir. Kristal sistemi kübiktir. Küflü kum taşlarının metamorfizmasının ilk evresinde oluşur. Analsimin %14,1'ini Na<sub>2</sub>O, %23,2'sini Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %54,5'ini SiO<sub>2</sub> ve %8,2'sini H<sub>2</sub>O oluşturur. Sertliği 5-5,5, yoğunluğu 2,25 g/cm<sup>3</sup> ve kırılma indisi 1,48-1,49'dur. Kristal özgül ağırlığı 1,85 g/cm<sup>3</sup> olan analsimin kanal genişliği 2,6Å ve Si/Al=1,63'dür. Kalsiyumca zengin analsim türü dehidratlandığında oda sıcaklığında argon, azot, metan ve etan gibi molekülleri kolay adsorplar (Glauco Gottardi-Galli 1985, Dyer 1988).

##### b) Natrolit; Na<sub>16</sub>[(AlO<sub>2</sub>)<sub>16</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>24</sub>].16H<sub>2</sub>O

(Si, Al)O<sub>4</sub> dörtyüzlülerinden oluşan dörtlü halka serbest uçlar paylaşarak başka bir (SiO<sub>4</sub>) veya (AlO<sub>4</sub>) dörtyüzlüsü ile diğer bir halkaya bağlanır. Böylece C eksenine paralel sürekli bir zincir oluşur (Şekil 4.4). Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu 2,23 g/cm<sup>3</sup> ve Si/Al oranı 1,44-1,58 arasındır. Sodyumca zengin bir yapıya sahip olmasına rağmen bazen yapısında Ca<sup>2+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonları bulunabilir.



**Şekil 4.4.** Natrolit yapısında görülen (Si,Al) dörtyüzlülerin oluşturduğu zincir yapı

Kristal özgül ağırlığı  $1,76 \text{ g/cm}^3$  olup 8 halkalı kanalların genişliği  $2,6 \times 3,9 \text{ \AA}$ 'dur. Adsorplayabileceği en büyük molekül amonyak ( $\text{NH}_3$ ) molekülüdür. Toplam boşluk hacmi %22, kinetik çapı  $\sigma = 2,6 \text{ \AA}$ 'dur (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).

**c) Şabazit;  $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$**

Kristal sistemi rombohedraldir. Sertliği 4-5, yoğunluğu  $2,05-2,10 \text{ g/cm}^3$ , 8 halkalı kanal genişliği  $3,7 \times 4,2 \text{ \AA}$  ve 6 halkalı kanal genişliği  $2,6 \text{ \AA}$ 'dur. Kristal boşluğu %47, Si/Al oranı 1,6-3 arasındadır. Isıya oldukça dayanıklı bir zeolit mineralidir. %47  $\text{SiO}_2$ , %20  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %5  $\text{CaO}$ , % $\text{N}_2\text{O}$  ve %21  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan oluşur. Stabil bir yapıya sahip olan şabazit diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Genelde  $\text{Ca}^{++}$  iyonları içeren yapı, bazen  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  içerebilir (Glauco Gottardi-Galli 1985, Dyer 1988).

**d) Filipsit;  $(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$**

Kristal sistemi ortorombik, yoğunluğu  $2,15 \text{ g/cm}^3$  olan filipsit türünün Si/Al oranı 1,7-2,4 arasındadır. Toplam boşluk hacmi %30 olup kristal özgül ağırlığı  $1,58 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Kristal yapısı  $200^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde bozulabilir. Adsorplayabileceği en büyük molekül su ( $\text{H}_2\text{O}$ ) molekülüdür. Kinetik çapı  $\sigma = 2,6 \text{ \AA}$ , toplam boşluk hacmi %30'dur (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).

**e) Höylandit;  $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}].24\text{H}_2\text{O}$**

Höylandit zeolit olarak ilk defa tanımlanan bir mineraldir. Doğada çok geniş bir alana dağılmış zeolit grubudur. Bir çok ülkede geniş rezervlerinin bulunması ve önemli özelliklere sahip olması, araştırmalarda tercih sebebi olmaktadır. Höylanditin kristal yapısı monoklinik, 8 halkalı kanal genişliği  $4,0 \times 5,5 \text{Å}$ 'dur. 10 halkalı yapıda bu değer  $4,4 \times 7,2 \text{Å}$ 'a çıkar. Sertliği 3.5-4, yoğunluğu  $2,18-2,2 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Camsı bir görünümü vardır. Renksiz veya sarı, kırmızı renklerde olabilir. %9,2 CaO, %16,8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %59,2  $\text{SiO}_2$ , %14,8  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun bileşiminden oluşur.  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleri bakımından zengin olan mineralde su miktarı 30 mole kadar çıkabilir. Kristal özgül ağırlığı  $1,69 \text{ g/cm}^3$ , kinetik çapı  $\sigma = 2,6 \text{Å}$ 'dır. Eğer  $130^\circ\text{C}$ 'de dehidratlanırsa, adsorplayabileceği en büyük molekül  $\text{NH}_3$ 'tür (Dyer 1988, Tsitsishvili 1992).

**f) Mordenit;  $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}].24\text{H}_2\text{O}$**

Kristal yapısı ortorombiktir. Kristal yoğunluğu  $2,13 \text{ g/cm}^3$  olan mineralin, %28'lik bir kristal boşluğu vardır. 8 halkalı yapının kanal genişliği  $6,7-7,8 \text{Å}$ 'dur. Si/Al oranı 4,17-5,0'dır. Oldukça kararlı bir yapısı vardır. Adsorplayabileceği en büyük molekül  $\text{C}_2\text{H}_4$ 'tür. Havanın oksijence zenginleştirilmesinde endüstriyel alanda önemli bir yeri vardır.

**g) Fojasit;  $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**

Kübik yapıya sahip, yoğunluğu  $1,91 \text{ g/cm}^3$ 'tür. 12 halkalı kanal genişliği  $7,4 \text{Å}$ , kristal özgül ağırlığı  $1,27 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Oldukça kararlı yapısı olan mineralin adsorplayacağı en büyük molekülün  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}$  olduğu bilinmektedir.

**Çizelge 4.1. Zeolitlerin Sınıflandırılması (Tsitsishvili 1992).**

<b>Zeolit Grubu</b>	<b>Zeolitler</b>
Analsim	Analsim, Lömandit,
Natrolit	Natrolit, Tetranatrolit, Mesolit, Tomsonit, Edingtonit
Şabazit	Şabazit, Omelitit, Eriyonit, Ofredit, Gmelinit
Filipsit	Filipsit, Harmotom, Garronit, Gismandit
Höylandit	Höylandit, Klinoptilolit, Stilbit
Mordenit	Mordenit, Ferriyerit, Deshiartit
Fojasit	Fojasit, Linde A

#### **4.3.3. Doğal Zeolitlerin Genel Kullanım Alanları**

Zeolitler, gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstri alanında oldukça etkin bir yere sahiptirler. Yapılarındaki adsorplanmış suyun yapıdan kolayca uzaklaştırılması sonucu aktif hale gelen silika jel, aktif karbon ve zeolitler günümüzde en çok kullanılan ticari adsorbentlerdir. Sentetik zeolitler doğal zeolit türlerine göre daha mükemmel özelliklere sahip olmalarına rağmen doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye etme imkanının olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğinin kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur. En fazla endüstriyel kullanımı olan bazı doğal zeolitler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Zeolitlerin genel kullanım alanlarını özelliklerine göre üç ana başlık altında toplamak mümkündür.

##### **4.3.3.1. Adsorpsiyon Uygulamaları**

Zeolitlerin adsorbent olarak tercih edilmesinde etken özelliklerden biri, düşük kısmi basınçlarda bile bazı sıvı ve gazlar için gösterdiği yüksek adsorplama

kapasiteleridir. Zeolitlerin adsorbent olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir:

- 1) Arıtma
- 2) Ayırma

Arıtma, gaz yada sıvı bir materyalin içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulması olarak tanımlanabilir. Arıtma işlemi zeolitin polar yada polarize olabilen moleküllere karşı gösterdiği yüksek kapasite ve seçicilik özelliği ilkesine dayanmaktadır. Genelde materyalin içinde bulunan safsızlığın oranı %3 veya daha azdır. Örneğin doğal gazın içinde kaliteyi bozan  $H_2S$  (hidrojensülfür),  $CO_2$  (karbondioksit), kükürt bileşenleri,  $H_2O$  (su buharı),  $N_2$  (azot), He (helyum) ve  $C_5H_{10}$  (pentan) gibi safsızlıklar mevcuttur.  $H_2S$  zehirleyici,  $CO_2$  boğucu gazlardır. Su buharı ise doğal gazın ısı değerini düşüren etkidir (Gündoğmuş 1993). Zeolit kullanarak doğal gaz istenen saflığa dönüştürülebilir. Yine su, kükürtlü hidrojen karbondioksit gibi gazlar, petrol ve petrokimya ürünlerinden zeolitler kullanılarak arıtılabilir (Munson 1976).

Bazı arıtma işlemlerinde zeolitin molekül eleme özelliğinden yararlanır. Örnek olarak  $3\text{\AA}$  zeoliti etilen fabrikalarında parçalanma ürünü gazın kurutulması esnasında etilen ve daha ağır hidrokarbonların tutulması gösterilebilir (Hayhurst, Lee 1988).

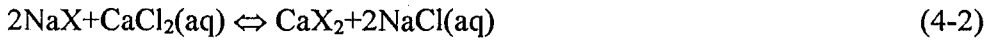
Hava kirliliğinin kontrolü (baca ve egzoz gazlarından  $NO_x$  ve  $SO_x$  tutularak ayrılması), biyogazın saflaştırılması, güneş enerjisini depolama-soğutma işlemleri, parçalama ürünü gazların kurutulması, civa, fosfor gibi buharların giderilmesi ve çift camlı pencerelerde nem tutucu olarak kullanımları yine arıtma işlemi uygulamalarıdır.

Ayırma işlemlerinin zeolitlerin moleküler eleme özelliğine dayandığı söylenebilir. Ayırma işlemlerinde adsorplanan madde karışımın %3 ile %50 oranında önemli bir kısmını oluşturur. Özellikle kimya endüstrisinde ayırma işlemlerinin uygulamalarına sıkça rastlanmaktadır. Havadan oksijen ve azot eldesi, normal parafin/izoparafin ayrılması, ksilen ve olefinlerin ayrılması adsorpsiyona dayalı ayırma işlemleriyle gerçekleştirilir (Yörükoğulları 1997).

Zeolitlerin diğerk ilginç kullanımları, depolanması güç olan gazların adsorplanarak depolanmasıdır (Munson 1976). Hidrojen depolama ortamı olarak zeolit kullanımı, zeolitlerdeki kapsülasyon çalışmalarından alınan olumlu sonuçlardan sonra önem kazanmıştır (Altan 1996). Yine zeolitlerin metan ya da doğal gaz adsorpsiyonu çalışmaları yapılmıştır (Predescu, Tezel, Stelmeck 1991). Doğal gazın zeolit gibi büyük gözeneklere sahip adsorbentler üzerinde depolanması ile doğal gazla çalışan araçların yakıt depolarının kapasitelerine artış getirecektir (Munson, Clifton 1971).

#### 4.3.3.2. İyon Değıştirici Olarak Uygulamaları

İyon değıştiriciler, değışebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözüner olmayan katı maddelerdir. İyon değıştirici, bir elektrolit çözelti ile temasta iken bu iyonlar aynı işaretli diğerk iyonların stokiyometrik olarak eşdeğerk miktarıyla yer değıştirebilir. Tipik bir katyon değışimi;



şeklindedir. Bu eşitlik iyon değışimiyle suyun sertliğinin giderilmesi işlemini ifade eder. Burada  $CaCl_2$  çözeltisi (sert su)  $Na^+$  formundaki katı iyon değıştirici ile işleme tabi tutuluyor. İyon değıştirici, çözeltiden  $Ca^{+2}$  iyonlarını uzaklaştırır ve  $Na^+$  iyonlarıyla  $Ca^{+2}$  iyonlarının yerdeğıştirmesini sağlar. Bu işlem sonunda  $Na^+$  formundaki katyon değıştirici  $Ca^{+2}$  formuna dönüşür (Orhun 1997).

Zeolitlerdeki iyon değışiminden suyun sertliğini giderici bileşen olarak deterjan üretiminde, nükleer reaktörlerin sıvı atıklarındaki izotopların tutulmasında, kentsel ve tarımsal atık suların arıtılmasında ve giderek artan çevresel uygulamalarda yararlanılmaktadır.  $NH_4^+$ , balıklar ve sudaki canlılar için toksik etki göstermesinin yanında alglerin hızla büyümesine uygun bir ortam oluşturarak, göller ve akarsulardaki doğal yaşam dengesinin alt üst olmasına yol açmaktadır. 1971'de bu soruna bir çözüm bulmak amacı ile Tahoe gölünde hareketli bir iyon değışim ünitesi inşa edilmiştir (Orhun 1997). Yurdumuzda Bigadiç klinoptiloliti atık sulardan  $NH_4^+$  giderilmesi uygulamalarında kullanılan potansiyel bir adaydır (Sirkecioğlu, Şenatalar 1991). Yine zeolitlerin  $NH_4^+$

iyonlarını tutma yeteneği sayesinde Bigadiç yöresi zeolitleri kullanılarak hemodiyaliz sıvısının rejenerasyonu yapılmıştır (Taşal 1991).

Kullanılmış nükleer yakıt elemanları, bir nükleer reaktörden uzaklaştırılınca, havuzların dibinde depolanır. Derin su diplerinde depolama, uzun zaman dilimi için düşünülürse  $Cs^{137}$  ve  $Sr^{90}$  gibi radyoizotoplar şeklinde fisyon ürünlerinin suyun dibinde oluşmasına yol açacaktır. Bu ürünleri içeren suyun arıtılması gerekir. Uzun bir süreden bu yana nükleer endüstride zeolitler arıtma amaçlı kullanılmaktadır (Orhun 1997).

Yaklaşık 20 yıldan beri, deterjanlarda kullanılan polifosfatların çevreye verdiği zararın giderek artması, deterjan sektörünü çevreye daha az zarar veren bir bileşenin kullanılabilirliğini araştırmaya yöneltmiştir. Kaliteli bir çamaşır yıkama için gereken suyun sertliğini gideren polifosfatlar yerine zeolitlerin kullanımı çevre açısından sorunu çözmüştür (İzci 1995).

#### 4.3.3.3. Katalizör Uygulamaları

Otomobil egzozundan yayılan zehirli gazları tutmak amacı ile aluminosilikat yapılı zeolitler ve sentetik moleküler eleklerden tasarlanan katalizörler üzerinde 1949 yılından bu yana çalışılmaktadır (Sakızcı 1997).

Parçalama, hidrokraking, metil alkolden benzin eldesi,  $NO_x$  indirgenmesi, hidrojenleme, izomerleşme gibi işlemler yine katalizör uygulamalarını kapsar (Ülkü, Turgut 1991).

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmalarında Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından temin edilen Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolit (klinoptilolit) üzerinde yapılan deneysel çalışmalar yedi aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada toz halindeki Manisa Gördes doğal zeolit klinoptilolitine hiçbir işlem yapılmadan 0.1N, 0.3N ve 0.5N'lik Amonyak (NH<sub>3</sub>) çözeltisi ile birlikte desikatör içine konularak beş gün boyunca oda sıcaklığında (~20 °C) adsorbe ettirilmiştir. İkinci aşamada gravimetrik olarak alınan ölçümler beş gün boyunca kaydedilerek adsorpsiyon zaman grafiği çizilmiştir. Üçüncü aşamada toz halindeki doğal zeolitin ısıtmalı yığın yöntemi ile iyon değiştirilmiş formları hazırlanmıştır. Dördüncü aşamada ısıtmalı yığın yöntemi ile hazırlanan zeolit numunelere 1 N'lik Amonyak (NH<sub>3</sub>) çözeltisinin buharı on gün boyunca oda sıcaklığında adsorbe ettirilmiştir. Beşinci aşamada 1 N'lik Amonyak (NH<sub>3</sub>) çözeltisinin buharını oda sıcaklığında adsorbe ettirilen modifiye zeolitler gravimetrik olarak on gün boyunca ölçülerek kaydedilmiştir. Altıncı aşamada 1 N'lik Amonyak (NH<sub>3</sub>) çözeltisiyle adsorbe ettirilen modifiye zeolitlerin adsorpsiyon zaman grafikleri çizilerek, IR spektrumları çektilmiştir. Yedinci aşamada ise Amonyak (NH<sub>3</sub>) adsorbe ettirilen zeolitlerin adsorpsiyon zaman grafikleri ve IR spektrumları yorumlanmıştır.

### 5.1. Amonyak (NH<sub>3</sub>) Çözeltilerinin Hazırlanışı

Merck marka %25'lik Amonyakın yoğunluğu  $d=0.91$  g/ml molekül ağırlığı  $M_A=17$ 'dir. 100 ml 0.1N'lik NH<sub>3</sub>, 100 ml 0.3N'lik NH<sub>3</sub>, 100 ml 0.5N'lik NH<sub>3</sub> ve 100 ml 1N'lik NH<sub>3</sub> çözeltileri hazırlamak için aşağıdaki yol izlenmiştir.

Amonyakımız %25'lik olduğundan, yani 100 gramda 25 gram NH<sub>3</sub> vardır. O halde;

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow 0.91 = \frac{100}{V} \Rightarrow V = 109.89 \text{ ml} \quad (5-1)$$



$$M = \frac{n}{V}$$

$$\Rightarrow M = \left[ \left( \frac{m}{M_A} \right) / V \right] = \left[ \left( \frac{25}{17} \right) / 109.8910^{-3} \right] \Rightarrow M = 13.382 \text{ molar} \quad (5-2)$$

$$n = \frac{m}{M_A}$$

Yukarıda  $d$  yoğunluk,  $m$  kütle,  $V$  hacim,  $M_A$  molekül ağırlığı ve  $n$  mol sayısıdır. Amonyakın tesir değeri ( $T_d$ ) 1 olduğundan Amonyak için molarite ve normalite değerleri aynıdır. O halde Molarite ile Normalite arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$N = M \cdot T_d \quad (5-3)$$

0.1N, 0.3N, 0.5N ve 1N'lik 100 ml  $\text{NH}_3$  Çözeltileri hazırlanırken aşağıdaki yol izlenmiştir.

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \Rightarrow N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad (5-4)$$

$N_1 = 0.1N$ ,  $V_1 = 100 \text{ ml}$  ve  $N_2 = 13.382 \text{ ml}$  ise  $V_2$  şöyle hesaplanır.

$$0.1 \cdot 100 = 13.382 \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = 0.747 \text{ ml} \quad (5-5)$$

%25'lik  $\text{NH}_3$ 'ten 0.747 ml alınarak deiyonize su ile 100 ml'ye tamamlanarak 0.1N'lik 100 ml  $\text{NH}_3$  çözeltisi hazırlanmış olur. Aynı şekilde 0.3N, 0.5N ve 1N'lik amonyak ( $\text{NH}_3$ ) çözeltileri hazırlanmıştır.

## 5.2. Doğal Zeolitlere 0.1,0.3 ve 0.5N'lik Amonyak ( $\text{NH}_3$ ) Adsorpsiyonu

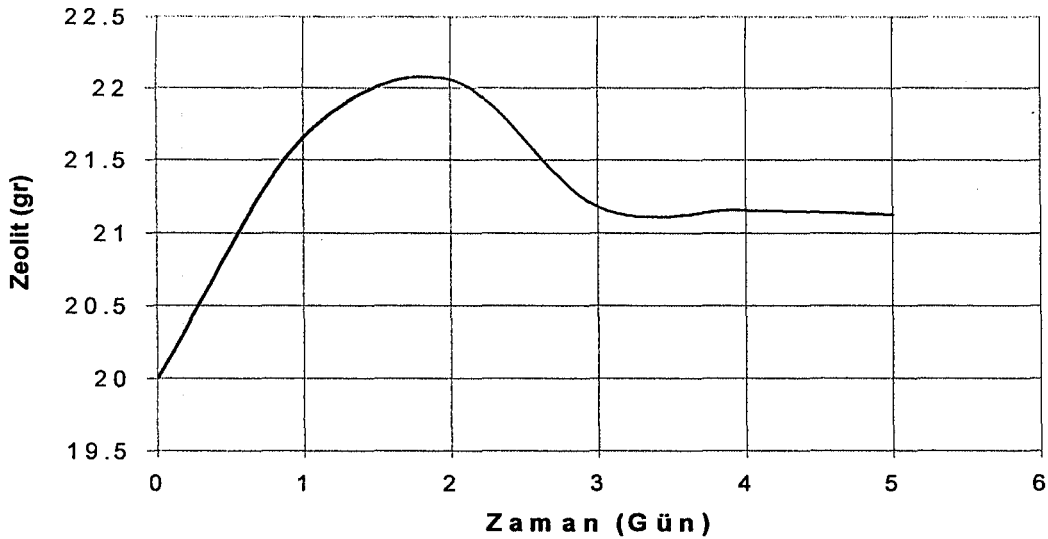
Öncelikle desikatörün gerekli temizliği yapıldı. Daha sonra Manisa Gördes yöresine ait klinoptilolit zeoliti alınarak tozlarından arındırıldı. Saat camı üzerine 20 gram Manisa Gördes yöresine ait klinoptilolit zeoliti ve bir beher içine de silikajel yerleştirerek etüvde  $110^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca ısıtılarak

hem zeolitin hemde silikajelin yapılarında ihtiva ettikleri suyu atmaları sağlandı. Ardından etüvden çıkarılan zeolit tekrar tartılarak desikatör içine yerleştirildi. Desikatörün kapağı ve üst tıpası vazelin ile yağlanarak kapatıldı. Daha önce hazırlamış olduğum 0.1N'lik 100 ml Amonyak ( $\text{NH}_3$ ) çözeltisi bir beher içine konularak desikatöre yerleştirildi. Oda sıcaklığında ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) birer gün (24 saat) arayla beş gün boyunca zeolit hızla tartılarak kaydedilmiştir. Su moleküllerini adsorpladığını kolayca görebilmek için desikatör içine neminden arındırılmış silikajel ikinci günün ölçümü sonunda yerleştirilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Oda Sıcaklığında ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) Beş Gün Boyunca Alınan Ölçümler

Süre (Gün)	Başlangıç (gr)	1.Gün (gr)	2.Gün (gr)	3.Gün (gr)	4.Gün (gr)	5.Gün (gr)
Zeolit	20	21.66	22.06	21.18	21.16	21.13

İkinci günün ölçümü sonunda ortama silikajel konulmasının nedeni ortamda bulunan  $\text{NH}_3$ 'ün tamamen adsorplanması için ortamda bulunan  $\text{H}_2\text{O}$  (su) moleküllerini silikajelle toplayarak zeolitin tamamen  $\text{NH}_3$ 'ü adsorplamasını sağlamaktır.



**Şekil 5.1.** Oda Sıcaklığında ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) Manisa Gördes Zeolitinin Adsorpsiyon Grafiği

Birinci ve İkinci günün ölçümlerinden de anlaşılacağı gibi Manisa Gördes zeoliti  $\text{H}_2\text{O}$  (su) ve  $\text{NH}_3$  (amonyak) moleküllerini adsorplamış ve üçüncü gün ortamda nemi tutmak için silikajel olduğundan ölçümlerde bir

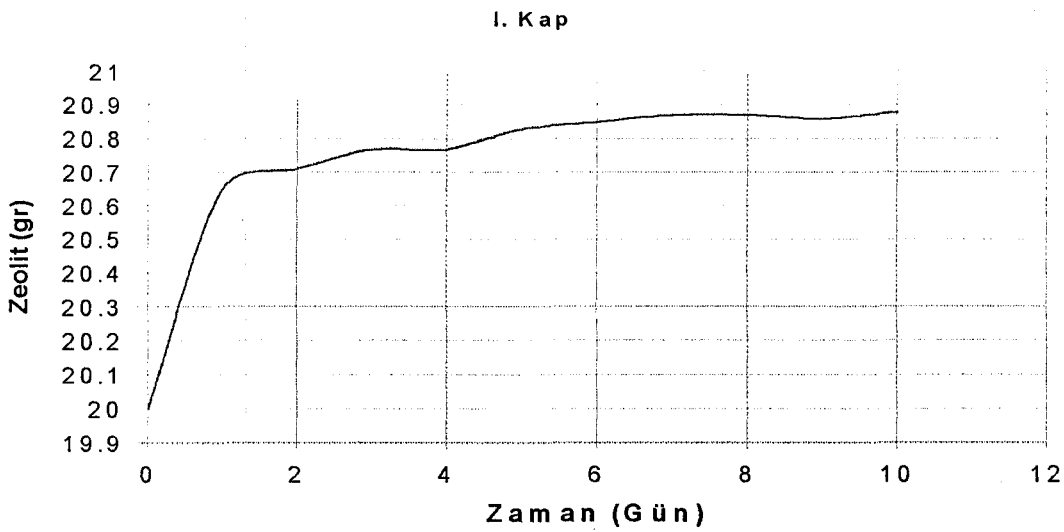
miktar düşüş olduğu görülmektedir. Ortamda bulunan nemin kaynağı 0.1N  $\text{NH}_3$  çözeltisinden buharlaşan sudur. İlk iki gün zeolit hem su hemde amonyak moleküllerini adsorplamış, üç, dört ve beşinci gün ise ortamda bulunan silikajel hem ortamdaki nemi hemde zeolitın adsorpladığı nemi tuttuğu için ikinci günden sonra alınan ölçümlerde bir düşüş gözlenmiştir. Bu deneyde Manisa Gördes zeolitinin  $\text{NH}_3$ 'e karşı davranışı ve silikajelin etkisi gözlenmiştir.

Aynı şekilde üç deney düzeneği hazırlandı. Üçer tane desikatör, saat camı ve beher alarak gerekli temizlikleri yapıldıktan sonra Manisa Gördes zeoliti toz haline getirildi. Ardından saat camlarının her birinin üzerine 20'şer gram Manisa Gördes zeoliti, beherlerin üçüne de aynı miktarda yeteri kadar silikajel (nem tutucu) konularak etüvde 110 °C'de 6 saat süreyle ısıtılarak içinde bulundurdukları nem uzaklaştırıldı. Isıtma işleminin hemen ardından zeolitler hızlı bir şekilde tartarak desikatör içine sırayla yerleştirildi. Hızlı bir şekilde tartılarak desikatöre konmasının nedeni nemi uzaklaştırılmış olan zeolitın tekrar nem almamasıdır. Aynı şekilde desikatör içine silikajellerde hızlı bir şekilde yerleştirildi. Ardından I. kaba 0.5N'lik, II. kaba 0.3N'lik ve III. kaba 0.1N'lik Amonyak ( $\text{NH}_3$ ) çözeltisinden 100 ml konuldu. Desikatörlerin aynı koşullar altında olmasına özen gösterildi. Daha sonra 24 saat (bir gün) arayla ölçüm almak üzere beklemeye alındı. Alınan ölçümler çizelge 5.2'de verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Manisa Gördes Zeolitinde Üç Farklı Ortam İçin On Gün Boyunca Oda Sıcaklığında (~20 °C) Alınan Ölçümler

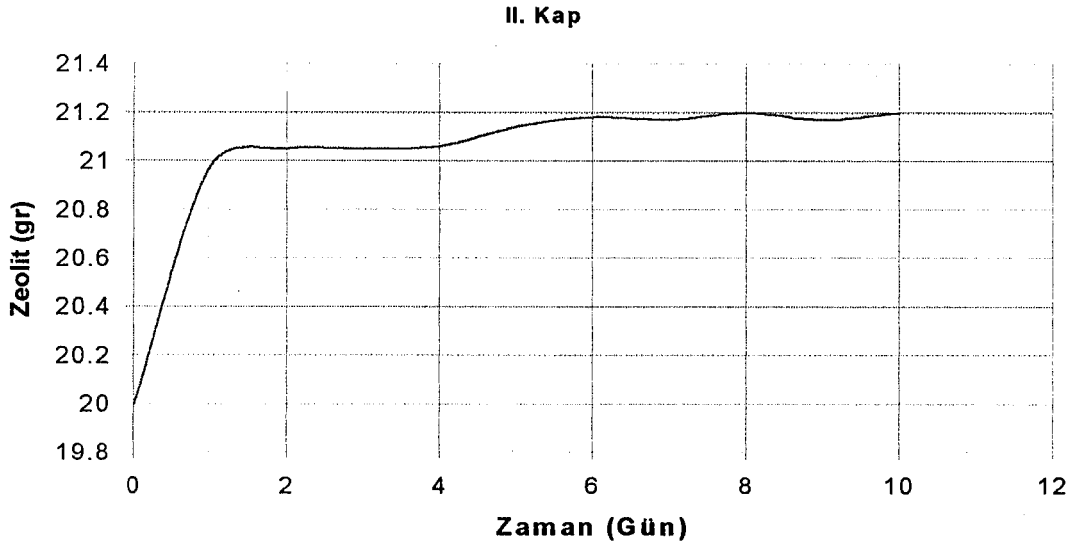
Zaman (gün)	I. Kap Zeolit (gr)	II. Kap Zeolit (gr)	III. Kap Zeolit (gr)
Başlangıç	20	20	20
1.	20.65	20.98	21.13
2.	20.71	21.05	21.15
3.	20.77	21.05	21.04
4.	20.77	21.06	21.03
5.	20.83	21.14	21.12
6.	20.85	21.18	21.16
7.	20.87	21.17	21.16
8.	20.87	21.20	21.15
9.	20.86	21.17	21.16
10.	20.88	21.20	21.16

Deney için hazırlanan kapların üçünde de  $\text{NH}_3$  çözeltisinden 100'er ml, Manisa Gördes zeolitinden 20'şer gram ve yeteri kadar silikajel vardır. Kaplar içindeki çözeltilerin normaliteleri açısından farklılık vardır. Kaplardan birincisinde 0.5N'lik, ikincisinde 0.3N'lik ve üçüncüsünde de 0.1N'lik amonyak ( $\text{NH}_3$ ) çözeltileri vardır. Birinci, ikinci ve üçüncü kaplarda bulunan zeolit numuneler genellikle ilk 24 saat içinde adsorpsiyonun büyük bir kısmını tamamlamıştır. Daha sonraki günlerde meydana gelen adsorpsiyonun hızı ilk güne göre daha yavaştır. Meydana gelen adsorpsiyon, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve küçük çaplı gözeneklerin gazla dolması şeklinde gerçekleşmiştir.



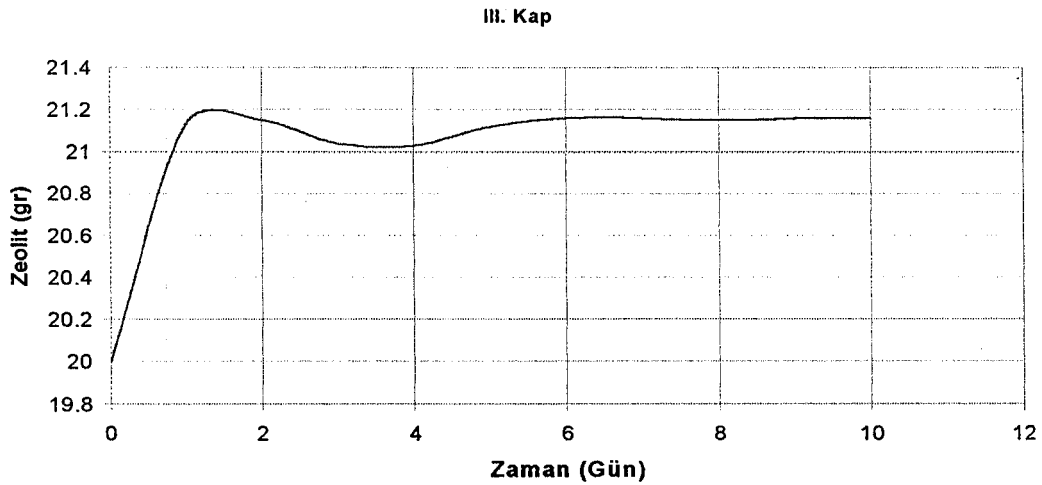
Şekil 5.2. Oda Sıcaklığında ( $\sim 20$  °C) 0.5N'lik Amonyak Buharındaki Manisa Gördes Zeolitinin Adsorpsiyon Grafiği

I. kapta bulunan zeolit numune adsorpsiyonun büyük bir kısmını ilk 24 saat içinde tamamlamıştır. Üçüncü ve dördüncü gün adsorpsiyon yavaşlayarak daha sonraki ölçümlerde artmıştır.



**Şekil 5.3.** Oda Sıcaklığında ( $\sim 20$  °C) 0.3N'lik Amonyak Buharındaki Manisa Gördes Zeolitinin Adsorpsiyon Grafiği

II. kapta bulunan zeolit numunemiz ilk 24 saat (gün) içinde adsorpsiyonun büyük bir çoğunluğunu tamamlamıştır. Numunemizin adsorpsiyonu ikinci ve dördüncü günler arasında yavaşladığı, beşinci günden sonra yavaş yavaş artarak maksimuma ulaşmıştır.



**Şekil 5.4.** Oda Sıcaklığında ( $\sim 20$  °C) 0.1N'lik Amonyak Buharındaki Manisa Gördes Zeolitinin Adsorpsiyon Grafiği

III. kapta bulunan zeolit numune adsorpsiyonun büyük çoğunluğunu ilk 48 saat içinde tamamlamıştır. İkinci günden sonra alınan ölçümlerden de anlaşılacağı

gibi zeolit numunemizin adsorpsiyonu düşüş göstererek, dördüncü günden itibaren artarak maksimuma ulaşmıştır.

Alınan ölçümler sonucunda çizilen grafiklerden de anlaşılacağı gibi II. kapta bulunan zeolit numunemiz diğerlerine göre gramatik olarak daha fazla amonyak (NH<sub>3</sub>) adsorplamıştır.

### 5.3. Doğal Zeolitın Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Manisa Gördes yöresine ait zeolit (klinoptilolit) numunelerin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için 0.1N, 0.5N ve 1N'lik Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup> ve Ca<sup>+2</sup> çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerdeki madde miktarı (5-9)'da verilmiştir.

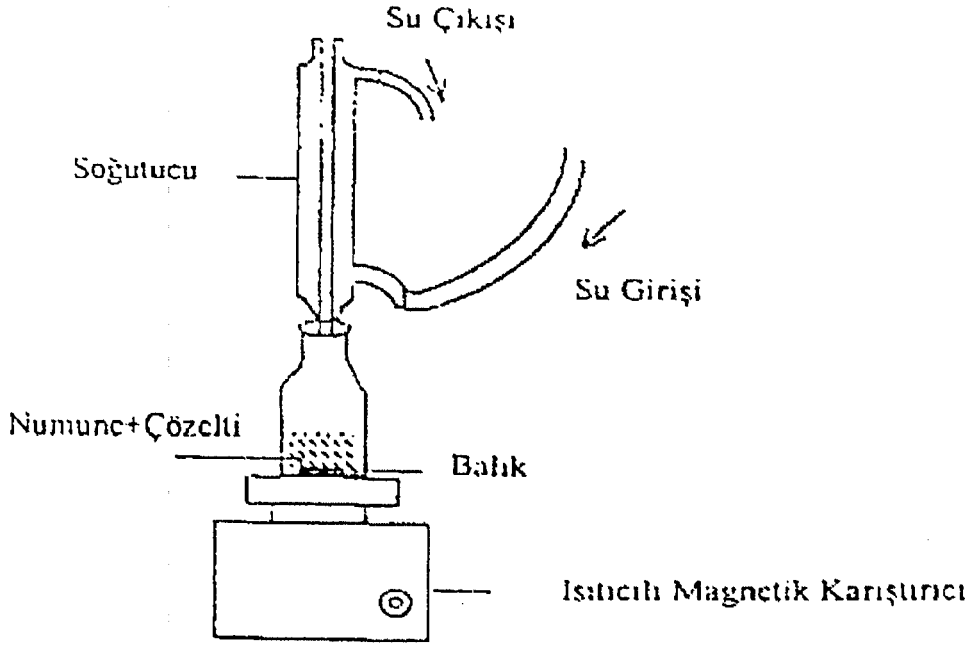
$$m = \frac{NeV}{1000} \quad (5-6)$$

Burada m; gram cinsinden madde miktarı, N; çözeltinin normalitesi, e; çözünen maddenin eşdeğer gramı, V; cm<sup>3</sup> cinsinden çözeltinin hacmidir.

Bir tuz için eşdeğer gram sayısı, tuzun molekül ağırlığının toplam katyon değerliğine bölümü olarak tanımlanır (Mortimer 1984).

Manisa Gördes yöresine ait zeolit (klinoptilolit) numunelerin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması ısıtmalı yığın yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> tuzları Merck marka alınmıştır.

Isıtmalı yığın yönteminde; NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> tuzlarının 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 0.1N, 0.5N ve 1N'lik çözeltilerinin içine toz haline getirilen zeolitlerden 20'şer gram atılarak şekil 5.1'de görülen ısıtıcı magnetik karıştırıcıda 98 °C'de 2saat kaynatılmıştır. Daha sonra çözelti süzülerek elde edilen numuneler, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 8 defa yıkandıktan sonra süzülerek etüvde 110 °C sıcaklıkta 16 saat boyunca aktiflenmiştir.



Şekil 5.5. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcılı ve ısıtıcıli iyon değişim sistemi

#### 5.4. Doğal Zeolitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarına Amonyak (NH<sub>3</sub>) Adsorpsiyonu

Isıtmalı yığın yönteminde; NaCl, LiCl, MgCl<sub>2</sub> ve CaCl<sub>2</sub> tuzlarının 0.1N, 0.5N ve 1N'likte iyonları değiştirilmiş 12 numune ve 1 tane de doğal zeolit numune olmak üzere toplam 13 numunenin her birinden 10'ar gram olarak ayrı ayrı desikatörler içine yeteri kadar silikajel ve 1N'lik 100 ml Amonyak (NH<sub>3</sub>) çözeltisiyle birlikte yerleştirilmiştir. Daha sonra bir gün (24 saat) arayla 10 gün boyunca ölçüm almak üzere beklemeye alındı. Desikatörlerin aynı koşullar altında olmasına ve ölçümlerin tam 24. saatin sonunda alınmasına özen gösterildi. Bu deney sırasında alınan ölçümler aşağıdaki gibidir.

**Çizelge 5.3.** Zeolitin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Oda Sıcaklığında (~20 °C) 1N'lik Amonyak (NH<sub>3</sub>) Adsorpsiyonu (M.Z: Modifiye Zeolitler)

M. Z	Zeolit (gr)	1.Gün (gr)	2.Gün (gr)	3.Gün (gr)	4.Gün (gr)	5.Gün (gr)	6.Gün (gr)	7.Gün (gr)	8.Gün (gr)	9.Gün (gr)	10Gün (gr)
1N Mg <sup>+2</sup>	10	10.41	10.58	10.65	10.81	10.87	11.01	10.95	10.87	11.03	11.30
0.5N Mg <sup>+2</sup>	10	10.49	10.60	10.54	10.70	10.70	10.86	10.78	10.67	10.76	11.06
0.1N Mg <sup>+2</sup>	10	10.51	10.61	10.58	10.72	10.79	10.88	10.85	10.77	10.85	11.15
1N Ca <sup>+2</sup>	10	11.45	11.92	12.40	12.51	12.78	13.14	13.21	13.01	13.34	14.08
0.5N Ca <sup>+2</sup>	10	10.35	10.48	10.45	10.59	10.58	10.70	10.66	10.75	10.70	11.04
0.1N Ca <sup>+2</sup>	10	10.46	10.55	10.58	10.59	10.70	10.80	10.80	10.66	10.83	11.15
1N Na <sup>+1</sup>	10	10.79	11.30	11.79	11.72	11.94	12.63	12.75	12.50	12.86	13.77
0.5N Na <sup>+1</sup>	10	10.43	10.54	10.63	10.77	10.82	10.92	10.96	10.96	11.03	11.31
0.1N Na <sup>+1</sup>	10	10.21	10.43	10.32	10.53	10.59	10.79	10.51	10.33	10.83	11.10
1N Li <sup>+1</sup>	10	10.79	11.15	11.10	11.33	11.25	11.43	11.70	11.88	12.28	12.49
0.5N Li <sup>+1</sup>	10	10.76	10.89	11.11	11.13	11.23	11.40	11.51	11.61	11.97	12.27
0.1N Li <sup>+1</sup>	10	10.50	10.60	10.66	10.58	10.66	10.83	10.77	10.70	11.01	11.34
Doğal Zeolit	10	10.57	10.65	10.79	10.74	10.73	10.93	11.00	10.98	10.85	11.23

Ortamda bulunan zeolit numunelerin katı yüzeyleri ile adsorplanan amonyak (NH<sub>3</sub>) molekülleri arasında zayıf etkileşmeler sonucu fiziksel adsorpsiyon, amonyak (NH<sub>3</sub>) gazı ile zeolit arasında kuvvetli etkileşmeler sonucunda kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir. Çizelge 5.3'den de anlaşılacağı gibi Manisa Gördes zeolitinin çeşitli iyon değiştirilmiş formlarına 1N'lik amonyak (NH<sub>3</sub>) adsorpsiyonunda; 1N'lik Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarıyla iyonları değiştirilmiş zeolit numuneler 0.1N ve 0.5N'lik Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarıyla iyonları değiştirilmiş zeolit numunelere göre daha fazla amonyak (NH<sub>3</sub>) adsorplamıştır. İyon değiştirilmiş formları hazırlanırken normalite değeri düştükçe numunelerin amonyak (NH<sub>3</sub>) adsorpsiyonu azalmaktadır. 1N'lik Ca<sup>+2</sup> iyonlarıyla hazırlanan modifiye zeolit numune 1N'lik Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarıyla hazırlanan numunelere göre daha fazla amonyak (NH<sub>3</sub>) adsorplamıştır (1N Ca<sup>+2</sup> > 1N Na<sup>+</sup> > 1N Li<sup>+</sup> > 1N Mg<sup>+2</sup>).



### 5.5. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Ortalama Gözenek Çapları

Doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formlarının ortalama gözenek çapları numunenin gözeneklerini dolduran gazın hacmi, gözenegin hacmine eşit olur. Toplam hacim ve yüzey alanı bilindiğine göre;

$$d_p = \frac{V}{S} \quad (5-7)$$

bağıntısıyla "Nova Data Reduction" programıyla ortalama gözenek çapı hesaplanır (S. Dikmen 1998).

**Çizelge 5.4.** Doğal zeolit ve iyonik formlarının ortalama gözenek çapları (S. Dikmen 1998)

Numune Adı	Ortalama Gözenek Çapları (Å)
0.1N Mg <sup>+2</sup>	22.10
0.5N Mg <sup>+2</sup>	21.36
1N Mg <sup>+2</sup>	20.98
0.1N Ca <sup>+2</sup>	34.55
0.5N Ca <sup>+2</sup>	32.34
1N Ca <sup>+2</sup>	30.12
0.1N Na <sup>+</sup>	22.85
0.5N Na <sup>+</sup>	21.50
1N Na <sup>+</sup>	20.31
0.1N Li <sup>+</sup>	39.07
0.5N Li <sup>+</sup>	32.69
1N Li <sup>+</sup>	31.60
Doğal Zeolit	32.79

## 6. SONUÇ, YORUM VE ÖNERİLER

Kimyasal formülü  $\text{NH}_3$  olan amonyak genellikle doğal kaynaklardan gelir.  $20-40 \text{ mg/m}^3$  konsantrasyonunda kokusundan tanınır. Ciltle temas ettiğinde ciddi yanmalara, teneffüs sonucu solunum sisteminde tahriş, akut iltihaplanma, öksürük, akciğerde ödem, kronik bronş nezlesi, salyalanma ve idrar kesilmesine yol açar. Üst solunum yollarında alkali etki gösterir ve solunum reflekslerine (öksürme, nefes kesilmesi gibi) neden olur.  $2000-5000 \text{ ppm}$ 'lik derişimleri geçici körlük,  $5000-10000 \text{ ppm}$ 'lik derişimleri de ani ölümlere neden olur. Bunun yanında insan oğlunu koku kirliliği açısından da tehdit etmektedir. Bilim adamlarının çalışmaları insan oğlunun sağlığını ve yaşamını sürekli tehdit eden bu zararlı gazı tutma yönünde yoğunlaşmıştır. Bu alanda doğal zeolit kullanımı, doğal zeolit üzerinde amonyak ( $\text{NH}_3$ ) gazının adsorpsiyonu çalışmalarından alınan olumlu sonuçlardan sonra oldukça önem kazanmıştır.

Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolit (klinoptilolit) üzerinde yapılan amonyak ( $\text{NH}_3$ ) adsorpsiyonu çalışmalarında şu sonuçlara varılmıştır:

Öncelikle Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolitin amonyak ( $\text{NH}_3$ ) gazına karşı davranışının nasıl olduğunu görebilmek amacıyla zeolite hiç bir işlem yapmadan  $0.1\text{N}$ 'lik amonyak ( $\text{NH}_3$ ) çözeltisinin buharı adsorbe ettirildi. Doğal zeolitin amonyak ( $\text{NH}_3$ ) molekülleri ve su ( $\text{H}_2\text{O}$ ) moleküllerini birlikte adsorpladığı hem gravimetrik olarak hemde IR spektrumundaki piklerden anlaşılmıştır.

Toz haline getirilen Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolitten  $20$ 'şer gram alınarak üç ayrı desikatör içine, yeteri kadar silikajel ve  $100$ 'er ml  $0.1\text{N}$ ,  $0.3\text{N}$  ve  $0.5\text{N}$ 'lik amonyak ( $\text{NH}_3$ ) çözeltisiyle birlikte yerleştirilmiştir. II. kaptaki zeolit numune I. ve III. kaptaki numunelere göre daha fazla amonyak ( $\text{NH}_3$ ) adsorpladığı çizilen adsorpsiyon-zaman grafiklerden anlaşılmaktadır. Gravimetrik olarak alınan ölçümlerde numunelerde adsorpsiyonun büyük bir kısmını ilk  $24$  saat içinde tamamladığı gözlenmiştir. İlk  $24$  saatte zeolit numunenin yüzeyi ile amonyak ( $\text{NH}_3$ ) gazının molekülleri arasında çoğunlukla zayıf etkileşme sonucu fiziksel adsorpsiyon meydana gelir. İlk  $24$  saat içinde zeolit numune ile amonyak ( $\text{NH}_3$ ) gazının molekülleri arasında kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyona

Fiziksel adsorpsiyonun yanında kimyasal adsorpsiyonu da artırmak amacıyla zeolit numunelerin değişebilir kationlar olan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  formları hazırlanmıştır. İyonları değiştirilmiş formları hazırlanan zeolitlerin gözenek çaplarını değiştirilerek amonyak ( $\text{NH}_3$ ) adsorpsiyonunu cazip hale getirmeye çalışılmıştır. Doğal zeolit ve iyonları değiştirilmiş formlarının gözenek boyutları incelendiğinde 1N  $\text{Na}^+$  formu en küçük gözenek çapına (20.31 Å), 0.1N  $\text{Li}^+$  formu ise en büyük gözenek çapına (39.07 Å) sahiptir.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  formları karşılaştırıldığında, aynı iyonik formlar arasında normalite arttıkça gözenek çapları azalmaktadır. Normalite ile gözenek çapları arasında ters orantı olduğu görülmektedir. Doğal zeolit literatürde gözenek çapı 32.79 Å'dür.

0.1N, 0.5N ve 1N'lik  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  formları ile hazırlanan 12 modifiye zeolit gözenek çapları değiştirildiğinden amonyak ( $\text{NH}_3$ ) adsorpsiyonu daha cazip hale getirilmiştir. Amonyak ( $\text{NH}_3$ ) adsorbe ettirilen iyonları değiştirilmiş zeolitlerin adsorpsiyon-zaman grafikleri ile doğal zeolit adsorpsiyon-zaman grafikleri karşılaştırıldığında meydana gelen adsorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon şeklinde olduğu anlaşılmaktadır.

On iki modifiye zeolit ve bir doğal zeolit ile yapılan deneyler sonucunda amonyağı en iyi 1N  $\text{Ca}^{+2}$  formunun adsorpladığı anlaşılmaktadır. Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolit 1N  $\text{Ca}^{+2}$  formunun gözenek boyutu 30.12 Å, amonyak ( $\text{NH}_3$ ) gazının moleköl çapı 1.77 Å olduğundan zeolit amonyak adsorpsiyonu da uygun olmaktadır.

Amonyak ( $\text{NH}_3$ ) adsorbe ettirilen numunelerin IR spektrumları, NaCl disk kullanılarak yapılmıştır. Spektrumda 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 1475  $\text{cm}^{-1}$  ve 1375  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pikler nujolun kuvvetli pikleri, 720  $\text{cm}^{-1}$  de görülen pik ise nujolun zayıf pikleridir. Yapıda görülen su ( $\text{H}_2\text{O}$ ) moleküllerinin pikleri 3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Spektrumda 3600  $\text{cm}^{-1}$  ve 3800  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler zeolit numunelerin adsorbe ettiği amonyak ( $\text{NH}_3$ ) molekülleridir. Böylece zeolit numunelerin amonyağı adsorplayıp adsorplamadığını spektrumlardan görülmektedir. Adsorpsiyonun ne kadar olduğunu ise gravimetrik olarak alınan ölçümlerden ve çizilen adsorpsiyon-zaman grafiklerden anlaşılmaktadır. O halde Manisa Gördes yöresine ait doğal zeolit (klinoptilolit) amonyağı adsorbe

etmektedir. İyonları değiştirilmiş formlarının içinde 1N Ca<sup>+2</sup> formunun daha iyi adsorpladığı deneysel olarak ispatlanmıştır.

Yapılan çalışmaların amacı, insan yaşamını ve sağlığını sürekli tehdit eden amonyak (NH<sub>3</sub>) gibi zararlı maddelerin güvenli bir şekilde tutma sistemlerine alternatif olarak Doğal Zeolitler Üzerinde Amonyak (NH<sub>3</sub>) Adsorpsiyonu araştırmaları hızla devam etmektedir.

Koku kirliliğinin özömlenmesinde aktif bir rol oynayacak olan doğal zeolitler, gazların tutulmasında önemli bir yer alacaktır.

## KAYNAKLAR

1. ÜNAL, N., *Doğalgaz*, y. Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 104 5., 1995
2. YÖRÜKOĞULLARI, E. *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 58 s., 1997
3. ORHUN, Ö., *Zeolitlerde iyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 53 5., 1997
4. SARIKAYA, y., *Fizikokimya (2)*, Ankara Üniversitesi, Fen Fak. Kimya Bölümü, Fizikokimya Ana Bilim Dalı, Ankara, s. 632-649, 1993
5. CEBE, M., *Fizikokimya (2)*, Uludağ Üniversitesi, Basım Evi, Bursa, 1987
6. BERKEN, A., ve Baykut, S., *Fizikokimya (2)*, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, s. 787-817, 1980
7. YÖRÜKOĞULLARI, E., *Fiziksel Adsorpsiyon*, Yüksek Lisans Ders Notları, 1995
8. YÖRÜKOĞULLARI, E., *Zeolit Moleküler Elekler*, Doktora Ders Notları, 1993
9. ÜNALDI, T., *Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitinin iyon Değiştirilmiş Formlarının Co<sub>2</sub> Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1995
10. DYER, A., *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Willwy, P.80, 1988
11. TSITSISHVILI, G.V *Natural Zeolites*, p.4-17 Ellis Horwood, 1
12. GOTTARDI, G., GALLI, E., *Natural Zeolites*, Springer Verlag, Berlin, 1985
13. ÜLKÜ, S., TURGUT, F., *Zeolitler ve Uygulama Alanları*, 5. Ulusal Kil Sempozyumu, Eskişehir, s. 387-400, 16-20 Eylül 1991
14. HAYHURST, D.t., LEE J.C., *High Perresure Adsorption of Gases in Zeolites*, Journa of Cooloid and Interface Science, v.122, 2, April 1988
15. MUNSON, R.A, *Properties of Natural Zeolites*, Bur Mines TPR38, August, 11 pp, 1973

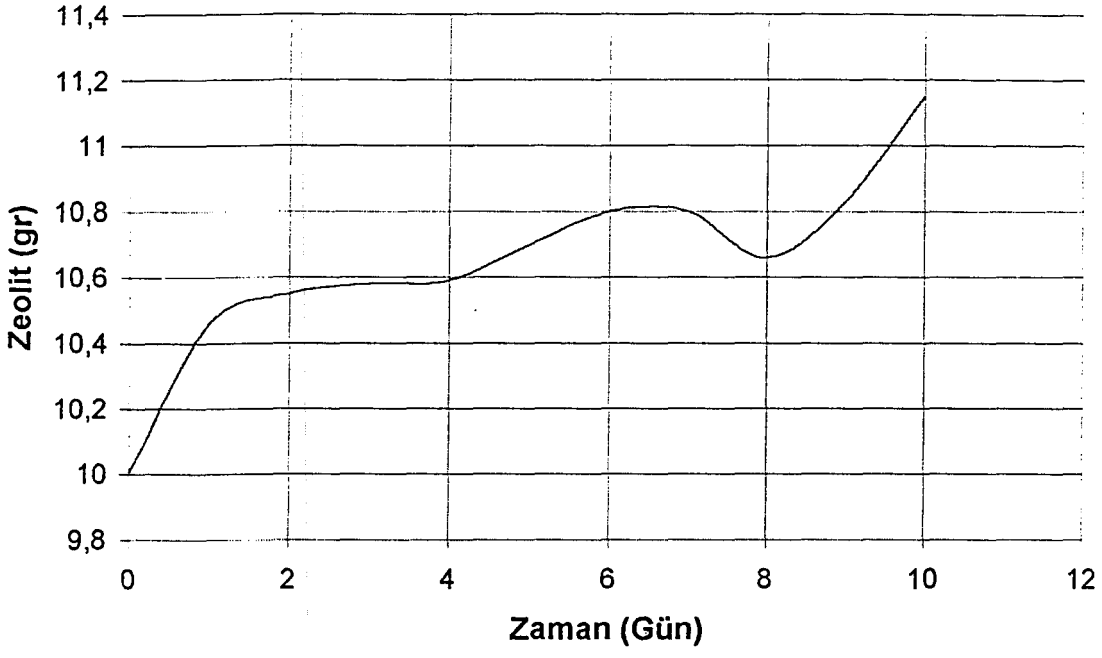
16. YÖRÜKOĞULLARI, E., TAŞAL, E., ve ORHUN, Ö., *Hemodiyaliz Sıvısının Doğal ve Modifiye Zeolitlerde Regenerasyonu*, 5. Ulusal Kil Sempozyumu, Eskişehir, s400-407, 16-20 Eylül 1991
17. İZCİ, E , *Doğal Zeolitlerin Deterjan Üretiminde Kullanılabilirliğinin incelenmesi*.Y. Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 59 s ,1995
18. SAKIZCI, M., *Zeolit ve Silikalit Üzerinde Ekzos Gazları ile Hidrokarbonların Adsorbsiyonu (Katalitik Konvertörler)*, y. Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, s.85., 1997
19. SİRKECİOĞLU, A., ERDEM-SENATALAR, A., *Bigadiç Klinoptilolit Rezervi için Ömeklerin Zeolit içeriklerini Belirlemekte Kullanılabilecek Pratik Bir Yöntem*, 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, O.D.T.Ü., Ankara, 13- 16 Eylül 1994
20. MUNSON, R.A. and J.R. CLIFTON, R.A., *Natural Gas Storage With Zeolites*, U.S. Bur. Mines Tech. Prog. Rept. 38, 1971
21. TEREM, H N , *Kimya Mühendisliği*, İstanbul Üniversitesi, 1971
22. MUSLU, y, *Su Temini ve Çevre Sağlığı*, İ.T.Ü. Kütüphanesi, 1983
23. ŞENVAR, C., *Temel Kimya*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 5 243-247. 1981
24. T S E, *Sanayide Kullanılan Susuz Amonyak-Buharlaştırma Kalıntısı-Tayini Gravimetrik Metot*. T S. 6201/1988
25. T S.E , *Teknik Amonyak*, T S. 835/Mart 1970
26. KARA, S, *Tehlikeli ve Toksik Atıkların Yönetimi*; Teknik, Yasal ve Yöresel Uygulamalar Kollakyumu ve Eskişehir'de Durum ve Çözüm Alternatiflerinin Uygulanabilirlik Yönünden Tartışılması Paneli, Eskişehir, 26-27 Kasım 1992
27. BAYKUT. F, BAYKUT, S. ve AYDIN, A., *Çevre Sorunları ve Korunma*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1987
28. VARCAN, N, *Çevre Sağlığı*, Açıköğretim Fakültesi Yayınları, No 359. 1992
29. *Dördüncü Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi*, İzmir, 1988

30. ÖZDEMİR. H.İ., *ilaveli Genel Anorganik ve Teknik Kimya*, İstanbul Teknik Üniversitesi Kitapları, 1046 s., 1981
31. PETRUCCI, R H, *General Chemistry Principles and Modern Applications*. California State University, San Bernardino Çeviri: UYAR T. , Palme Yayıncılık. Ankara s. 252-258. 1994
32. DIKMEN, S., *Doğal Gazın (Metan) Doğal Zeolitlede Adsorpsiyonu*, y. Lisans Tezi , Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 55 s., 1998.

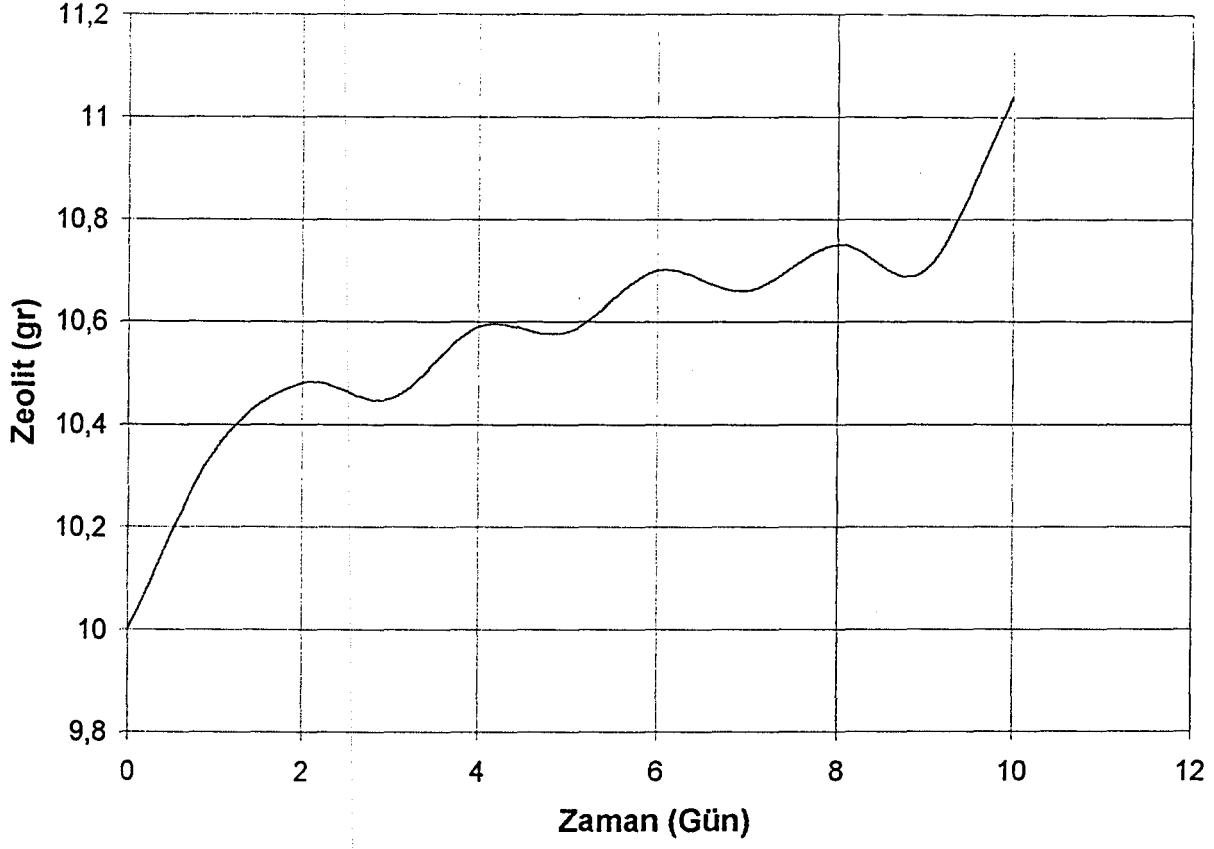
**EK 1.**

**DOĞAL ZEOLİT VE İYON DEĞİŞTİRİLMİŞ FORMLARININ  
ODA SICAKLIĞINDA (~20 °C) 1N'LİK AMONYAK (NH<sub>3</sub>) ÇÖZELTİSİNDEKİ  
ADSORPSİYON GRAFİKLERİ**

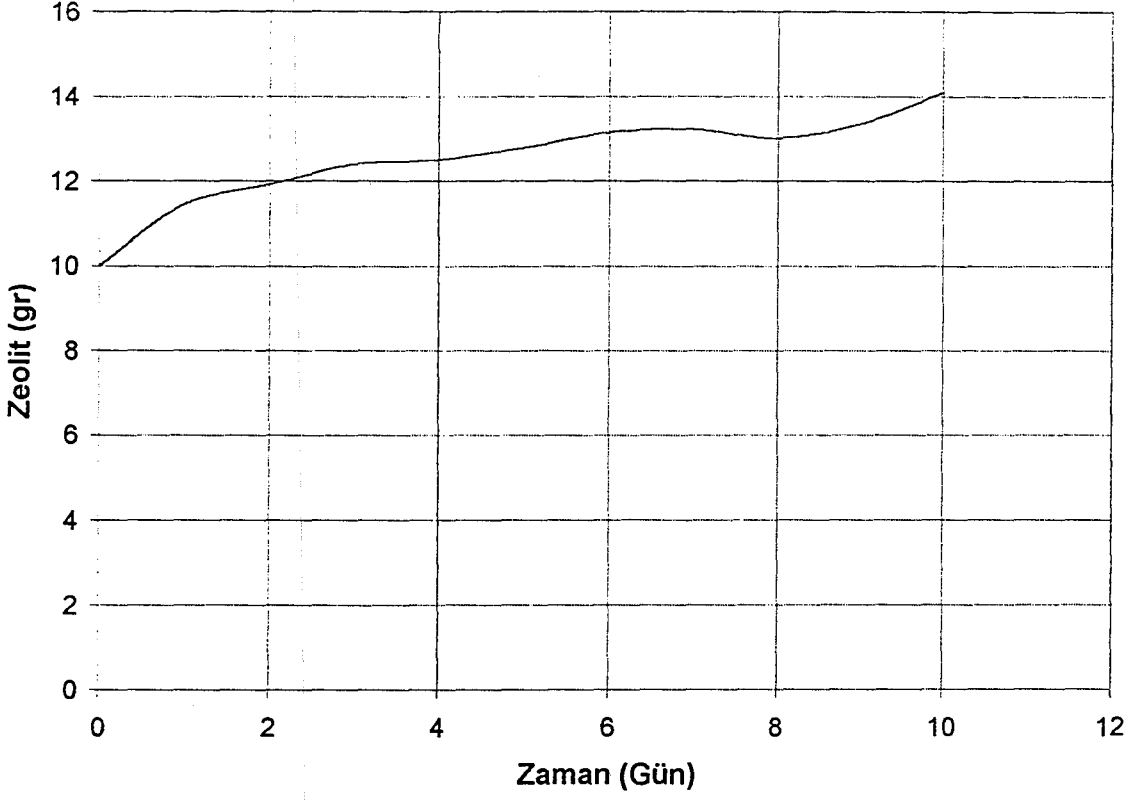




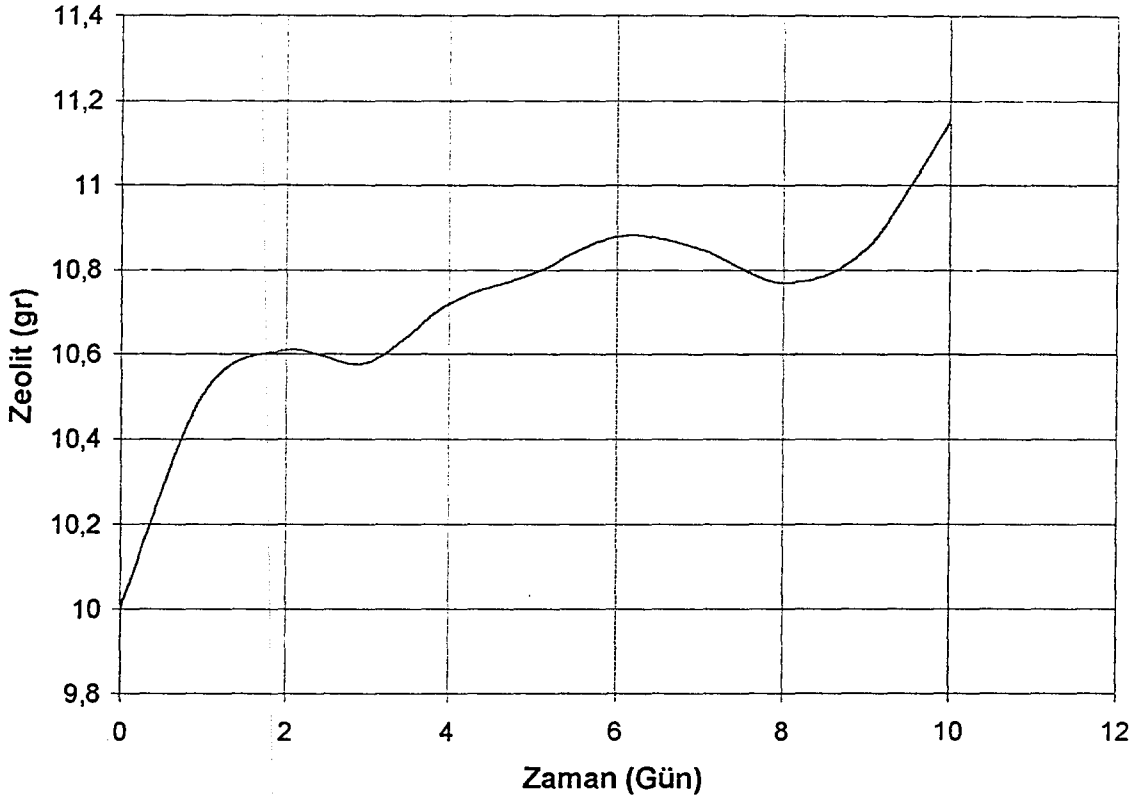
Şekil E1.1. 0.1N Ca<sup>2+</sup> İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği



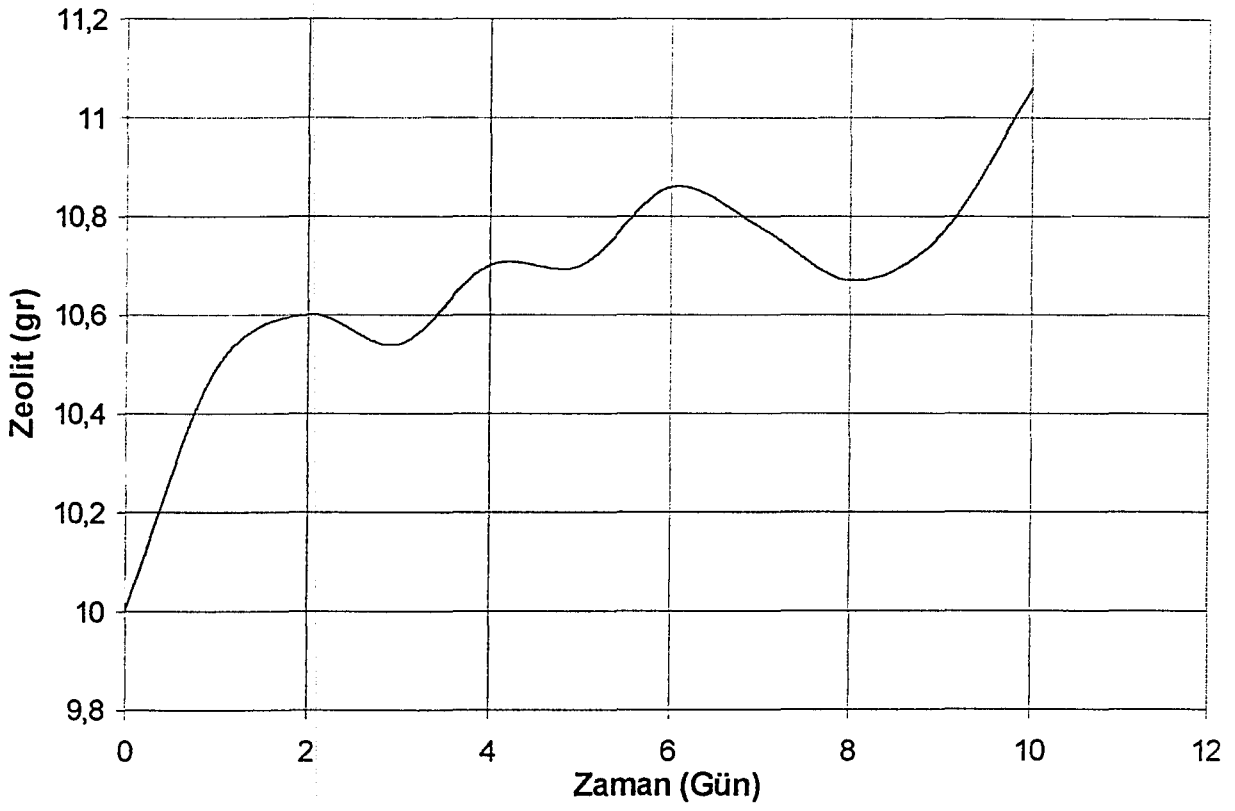
Şekil E1.2. 0.5N  $Ca^{+2}$  İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği



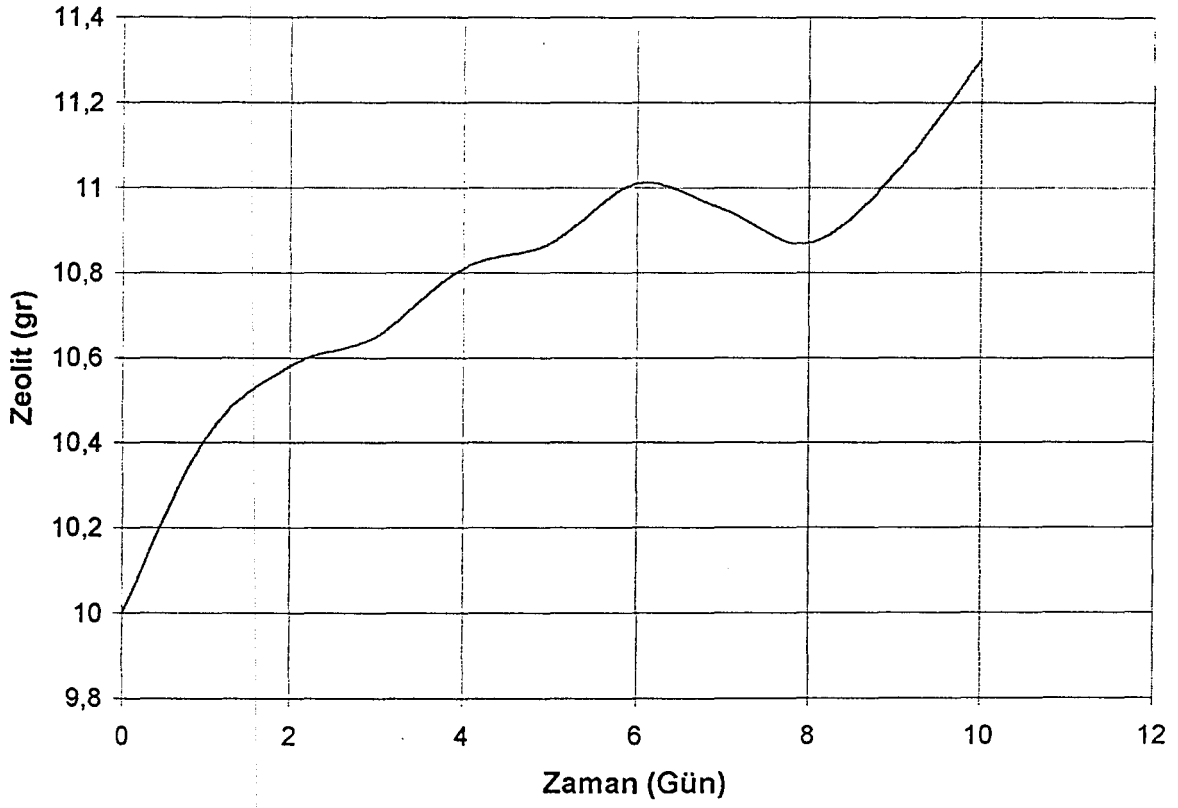
Şekil E1.3. 1N  $Ca^{+2}$  İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği



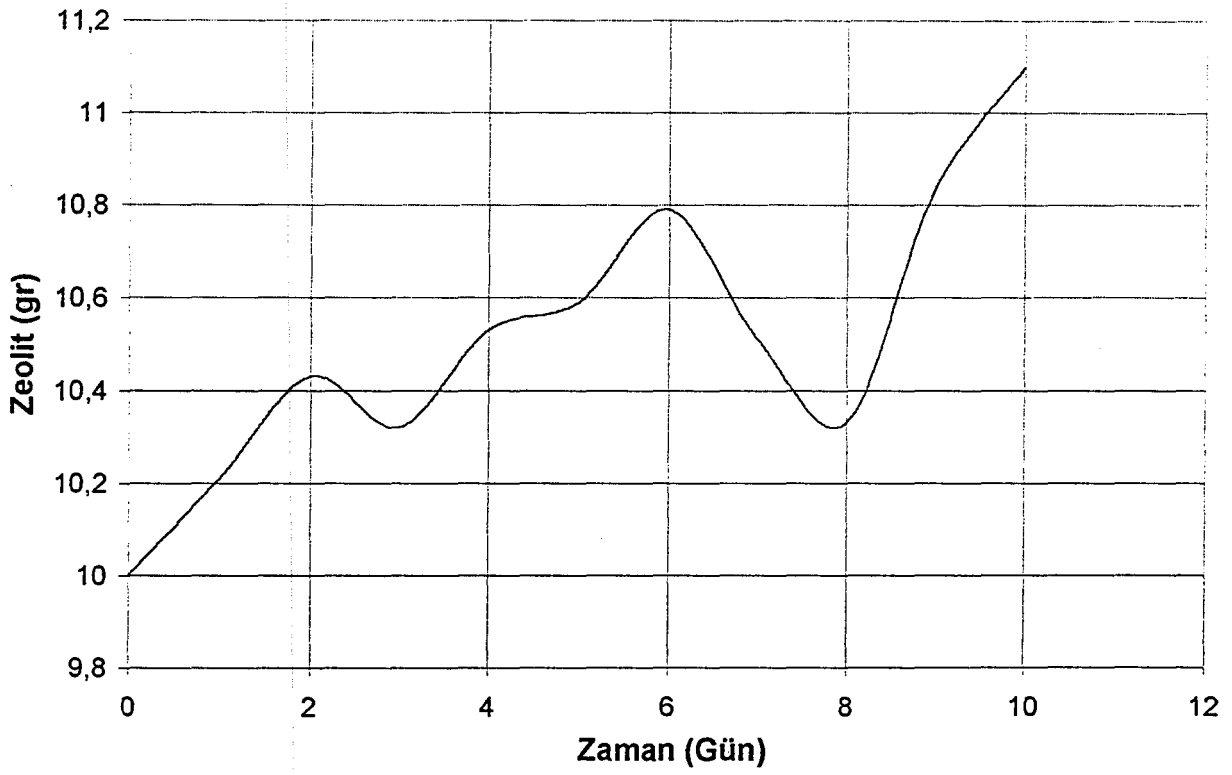
Şekil E1.4. 0.1N Mg<sup>2+</sup> İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği



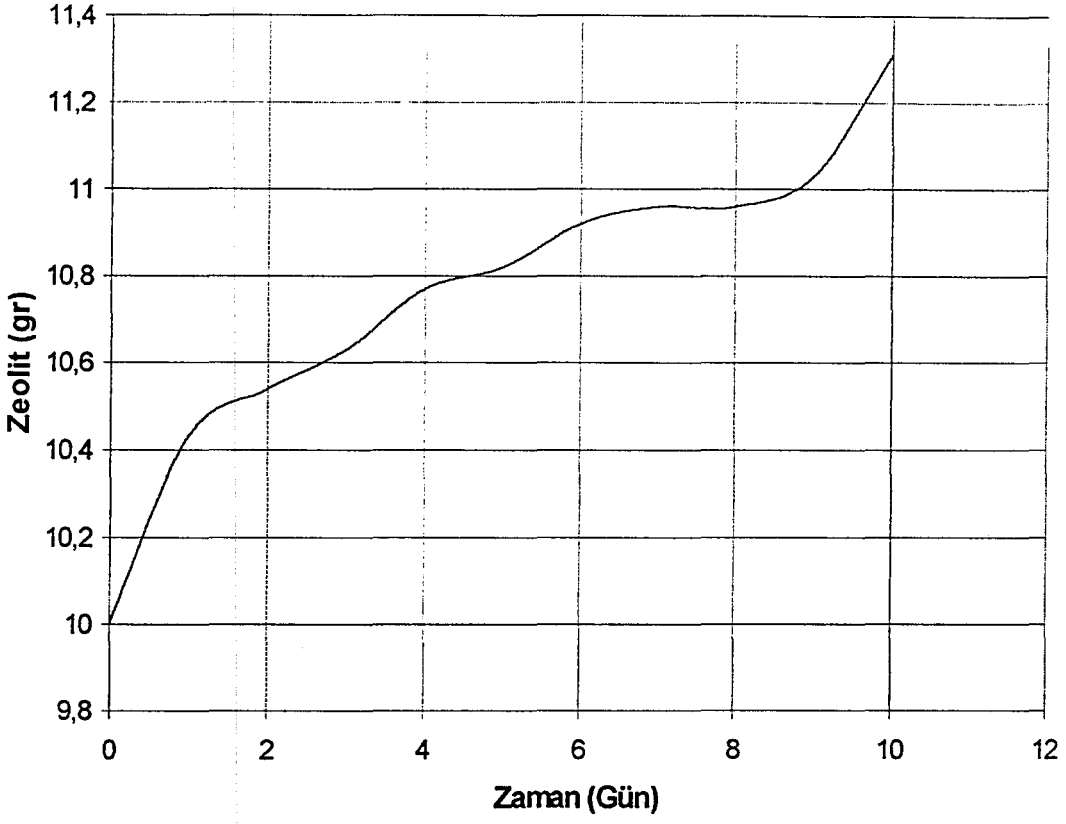
Şekil E1.5. 0.5N Mg<sup>-2</sup> İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği



Şekil E1.6. 1N Mg<sup>+2</sup> İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği

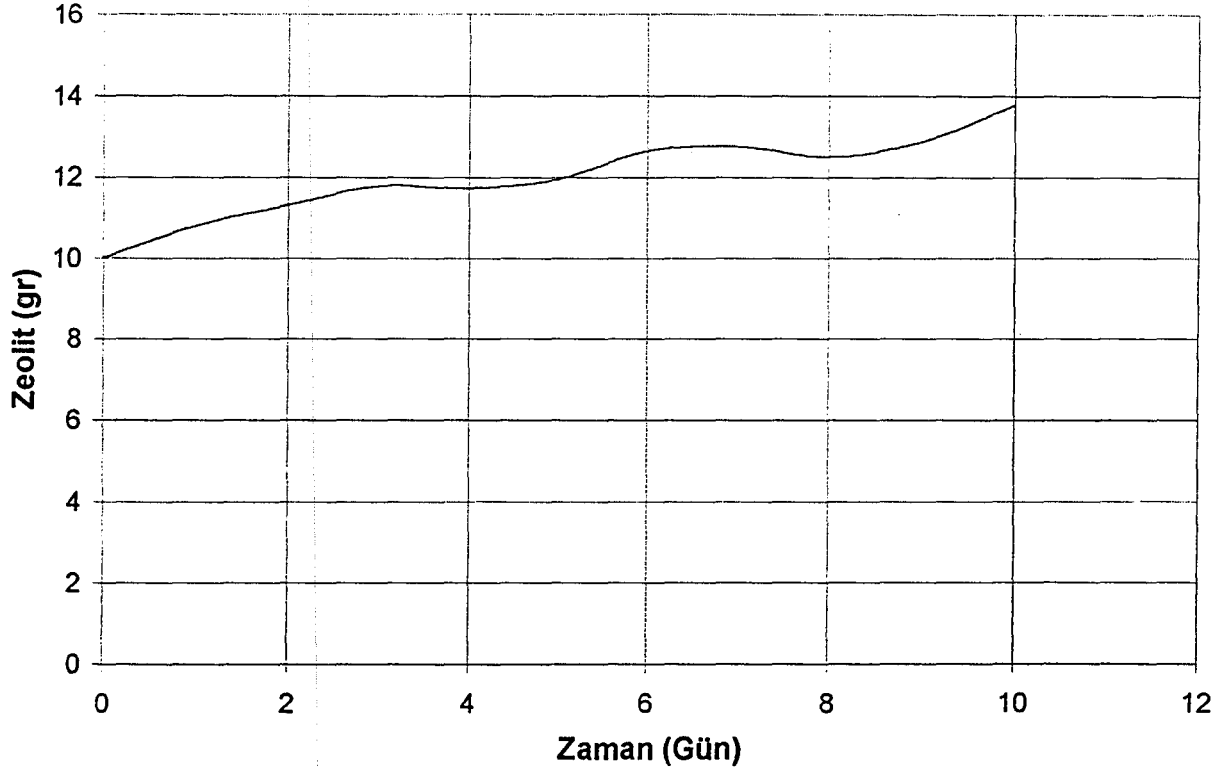


Şekil E1.7. 0.1N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği

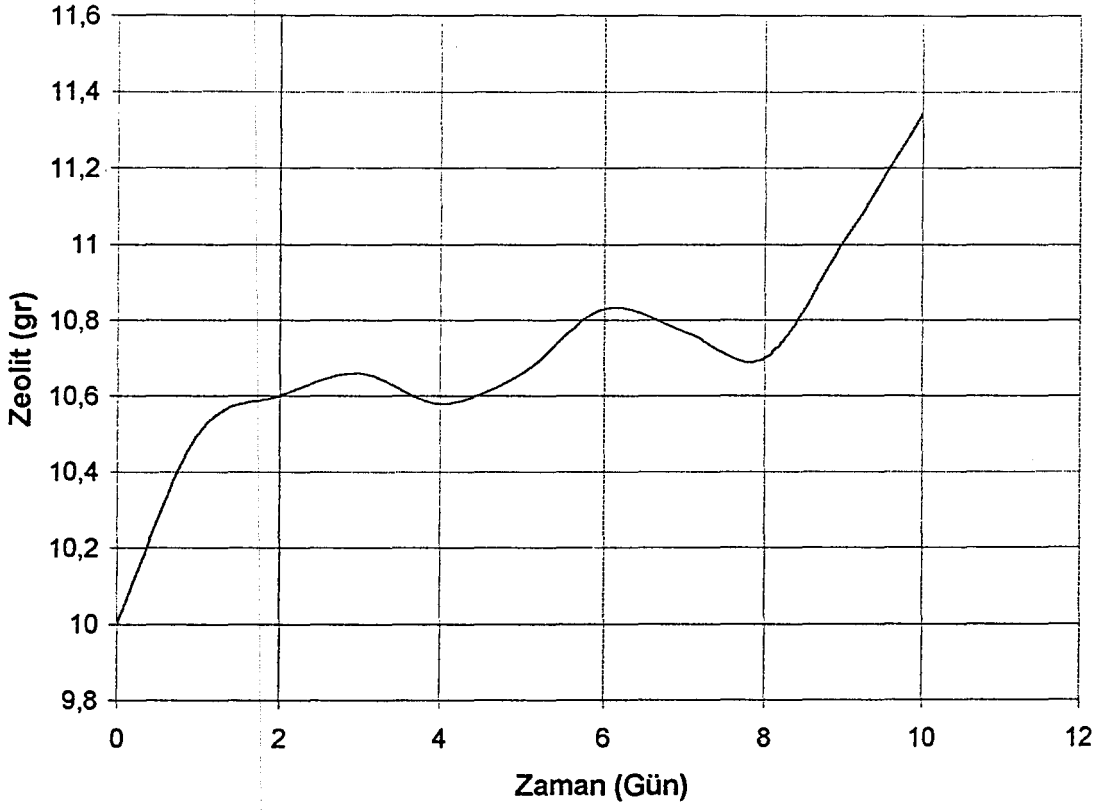


Şekil E1.8. 0.5N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği



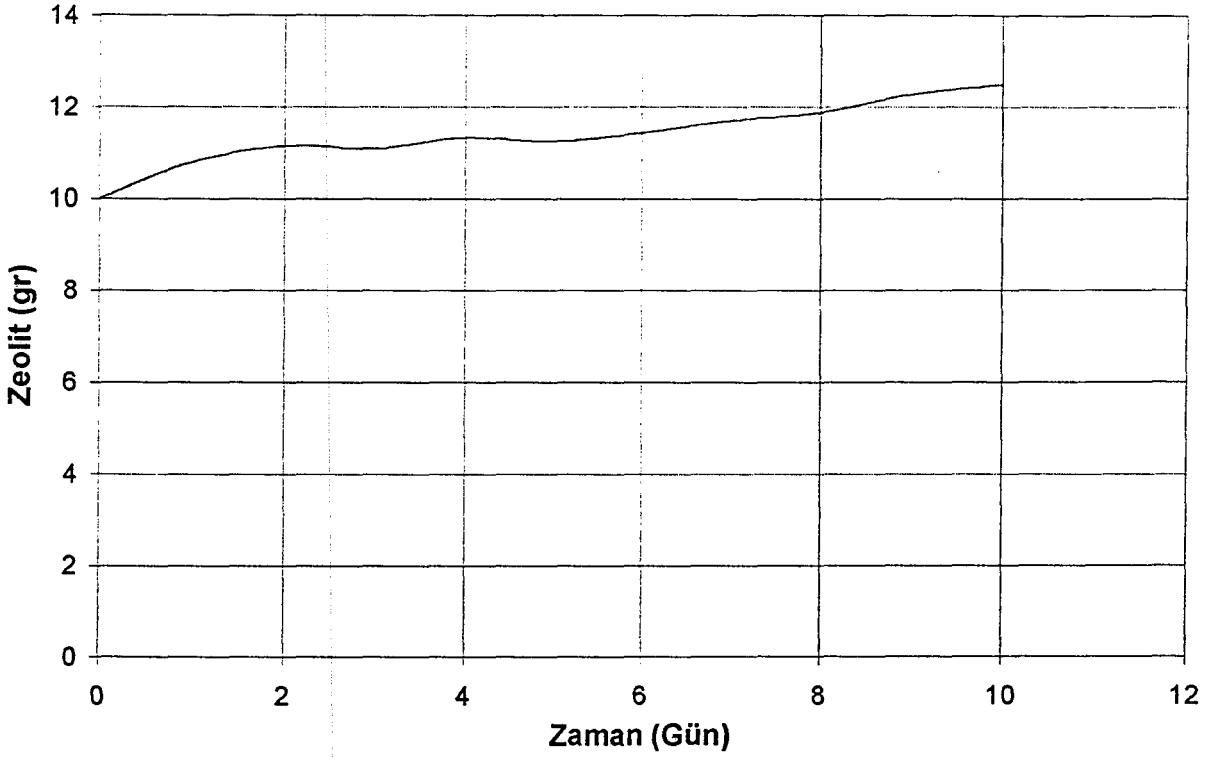


Şekil E1.9. 1N Na<sup>+</sup> İyonik Formununun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği

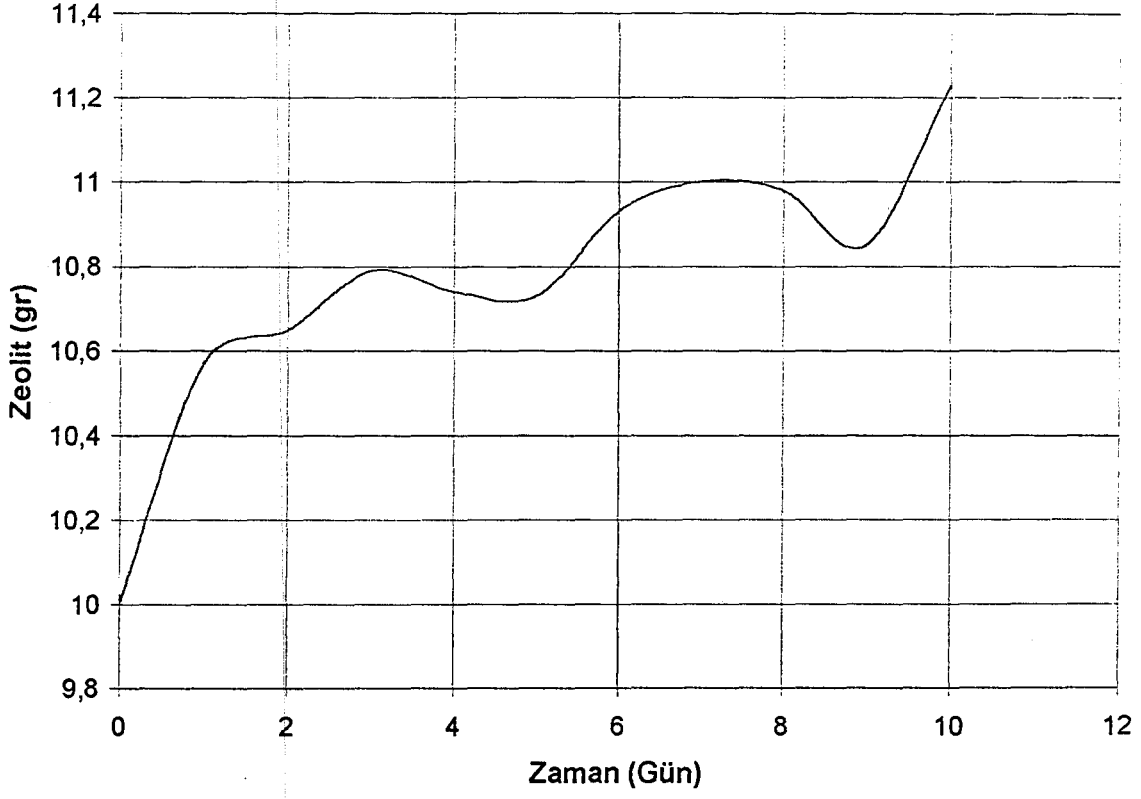


Şekil E1.10. 0.1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği





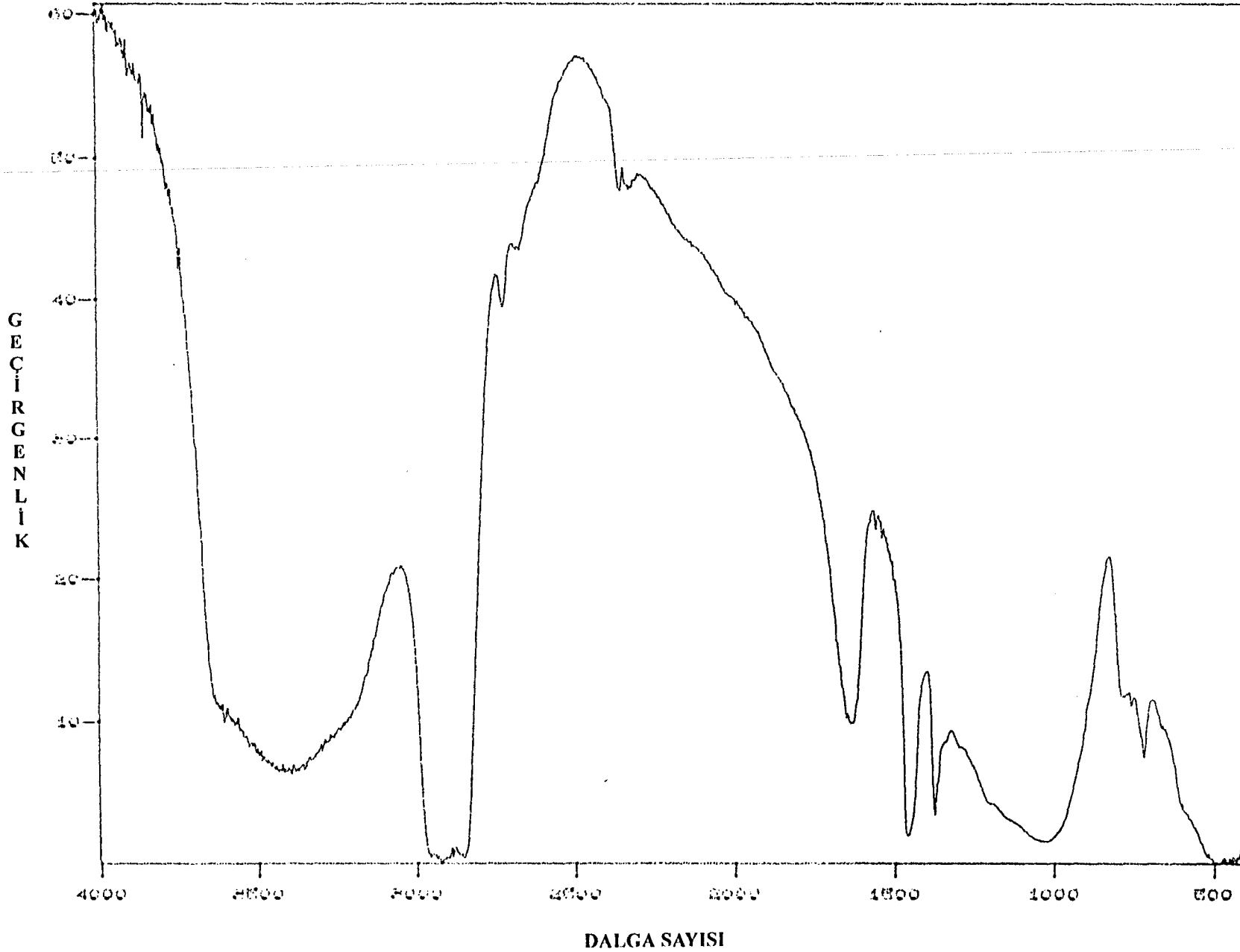
Şekil E1.12. 1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği



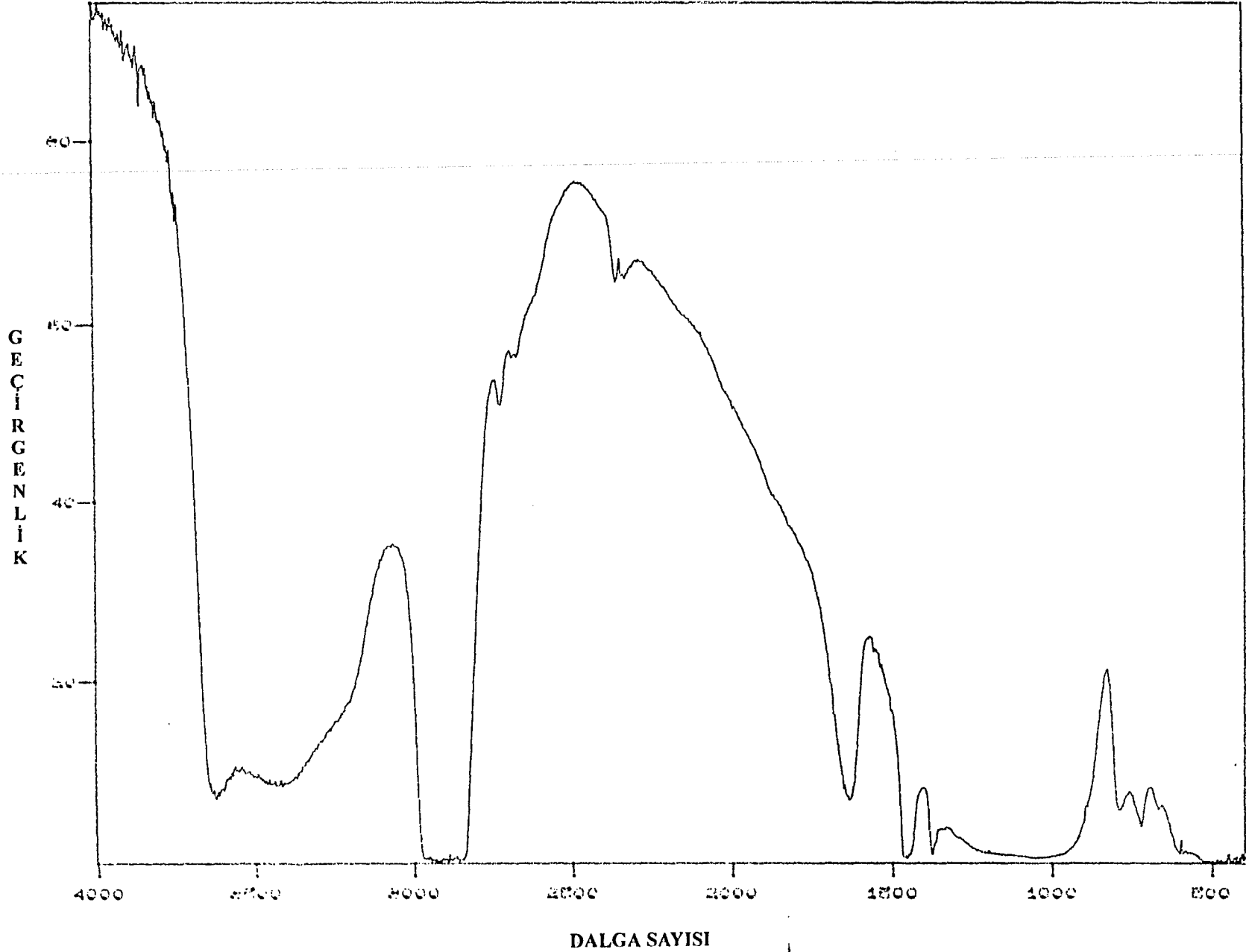
Şekil E1.13. Manisa Gördes Doğal Zeolitın 1N'lik Amonyak Çözeltisindeki Adsorpsiyon Grafiği



Şekil E2.1. 1N Ca<sup>+2</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi

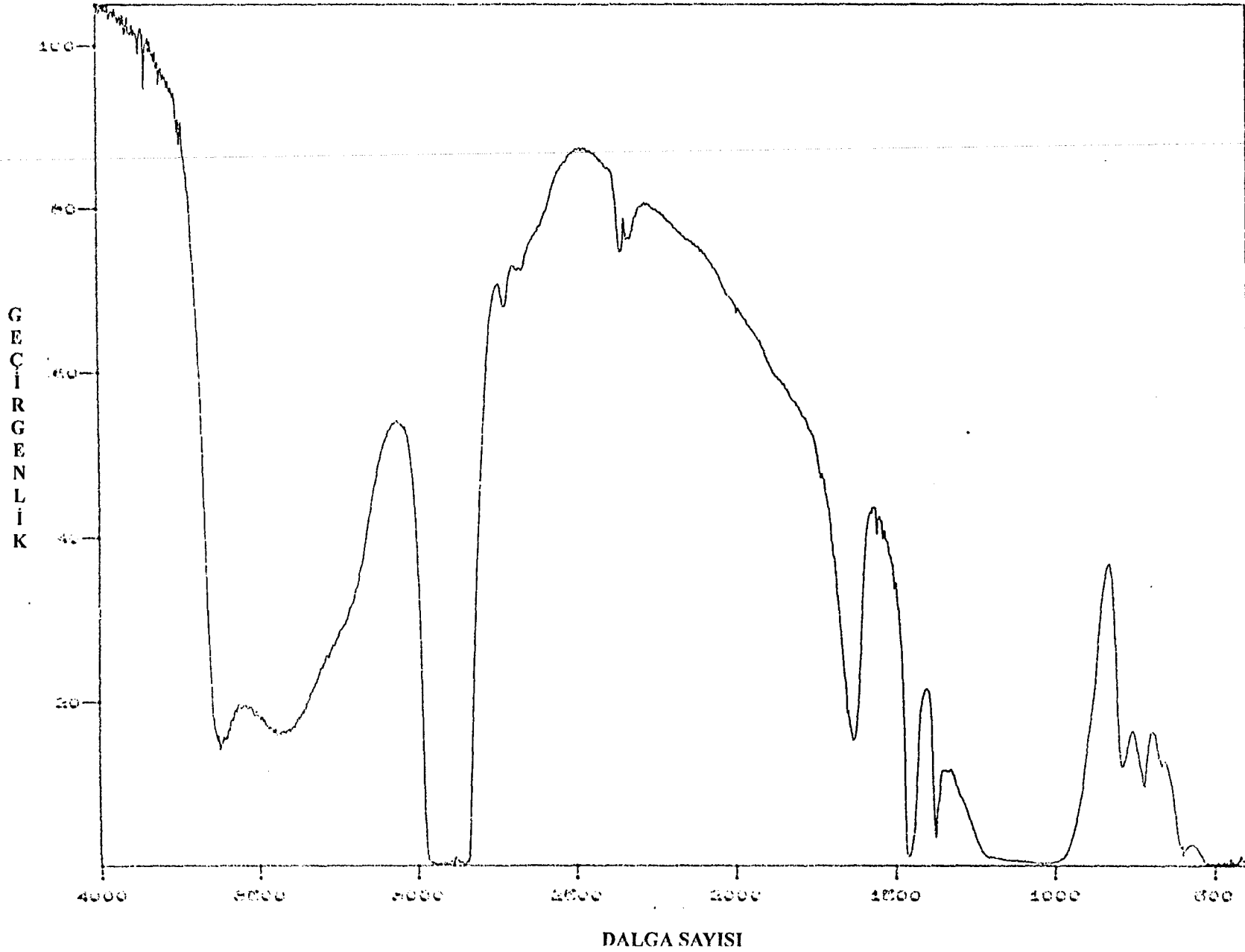


Şekil E2.2. 0,5N Ca<sup>2+</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi

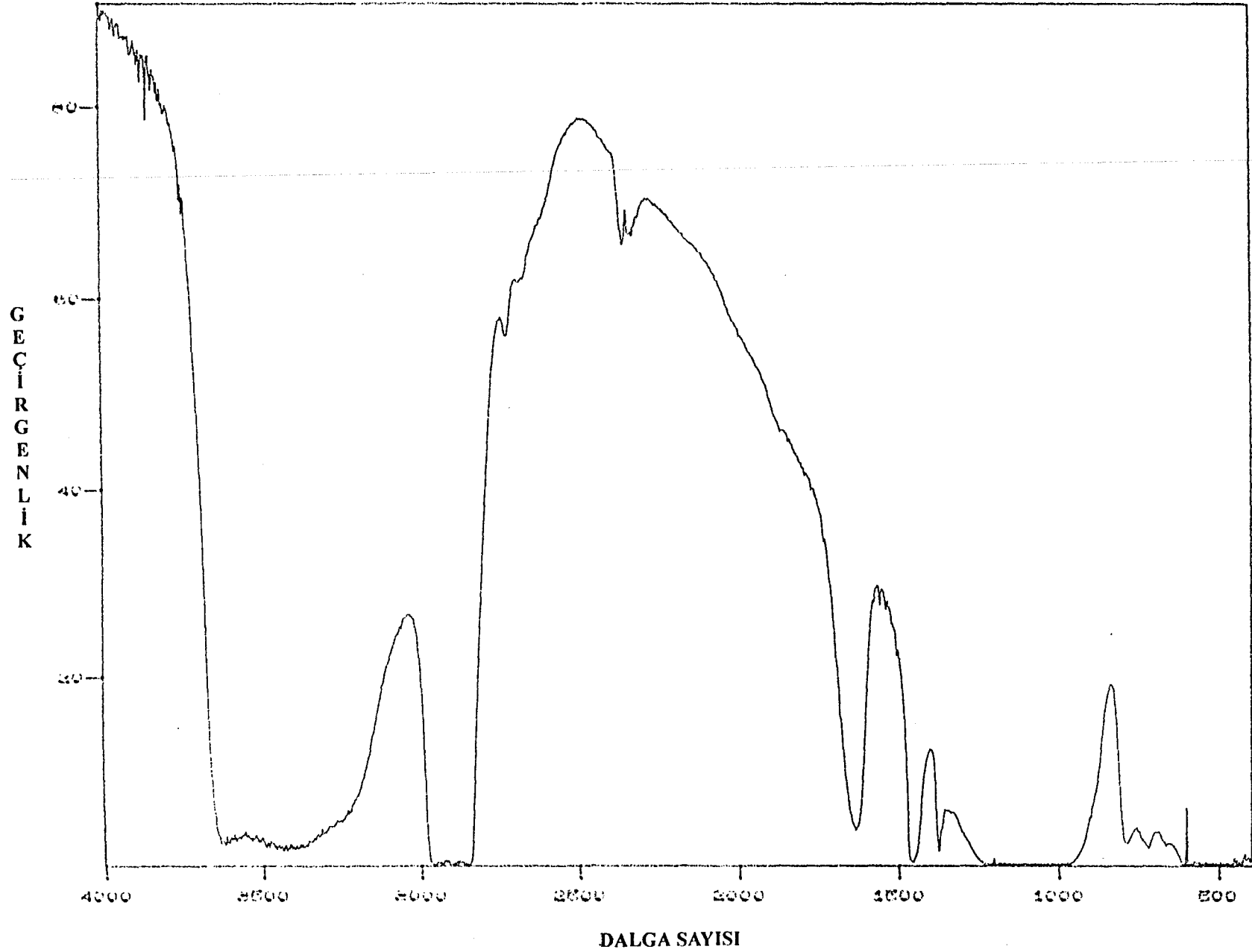




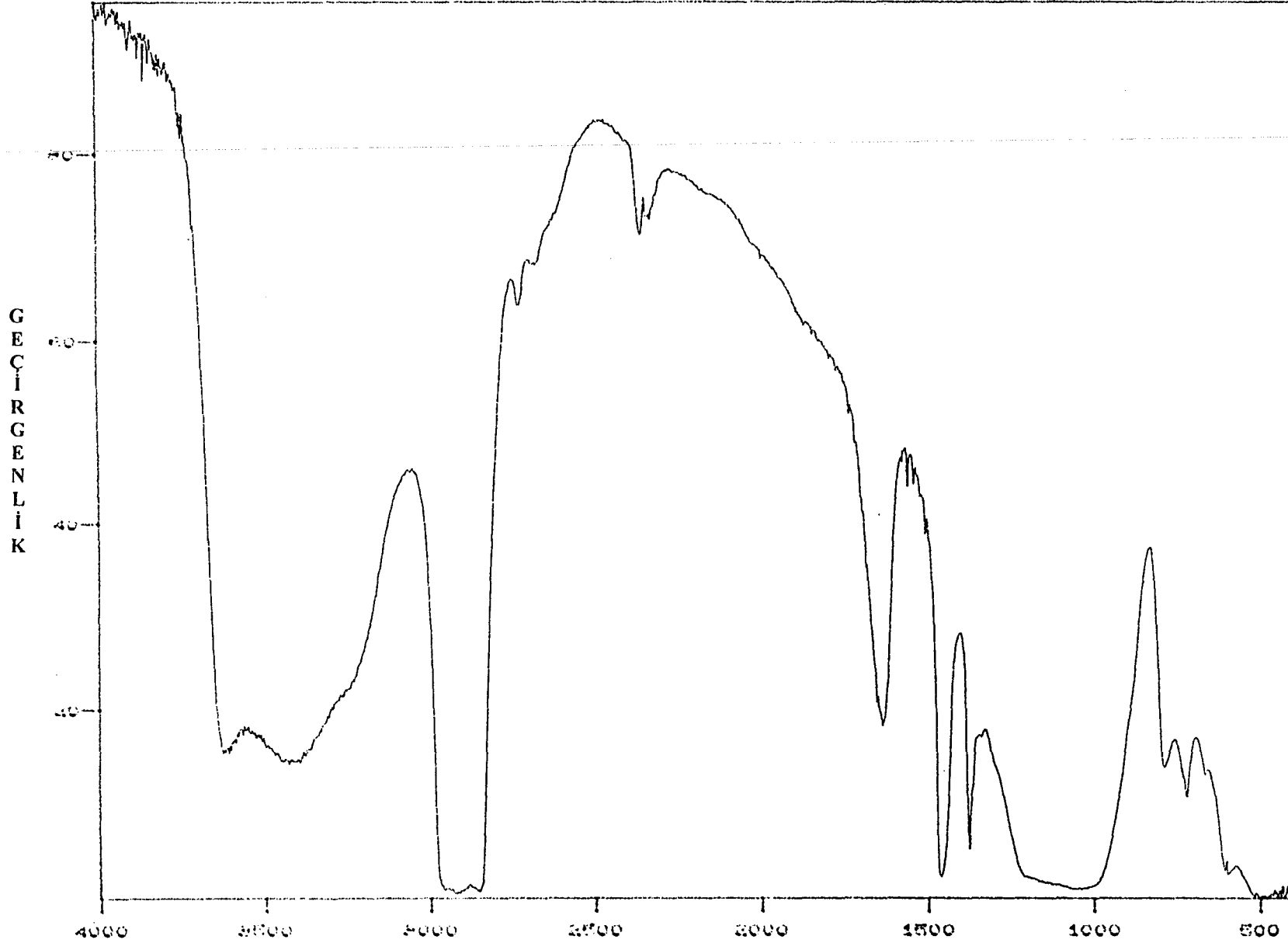
Şekil E2.3. 0,1N  $\text{Ca}^{+2}$  İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi



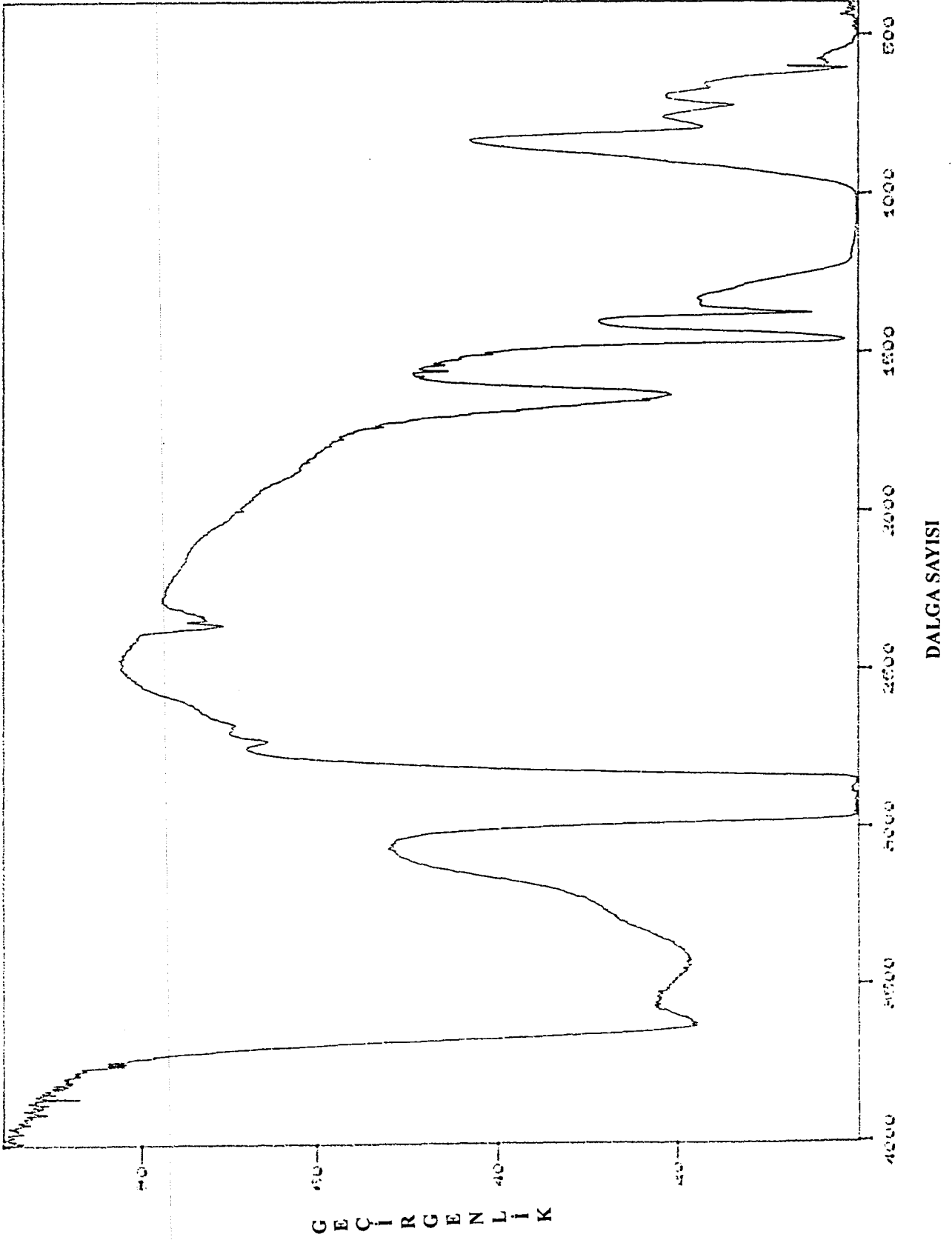
Şekil E2.4. 1N Mg<sup>+2</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi



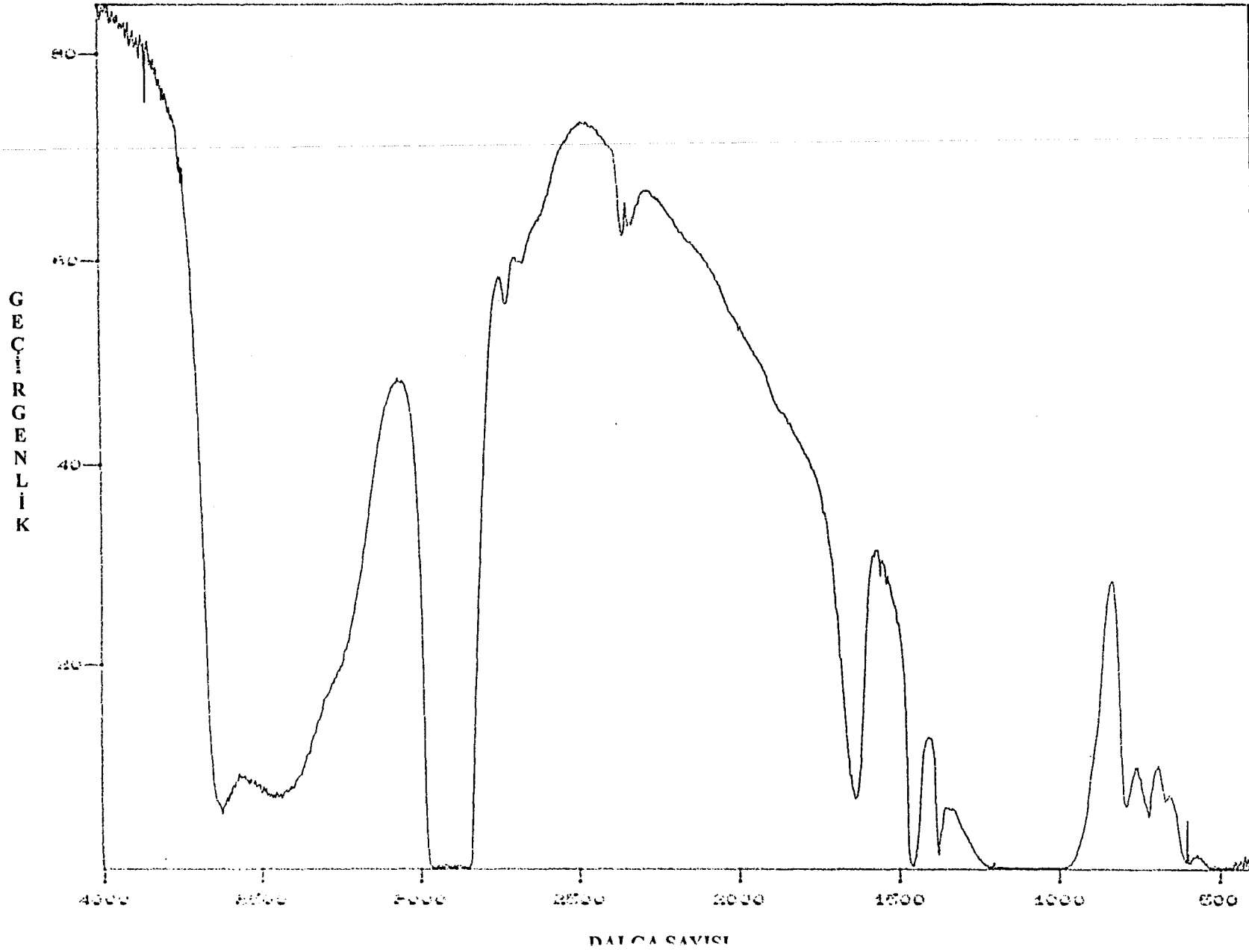
Şekil E2.5. 0,5N Mg<sup>2+</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi



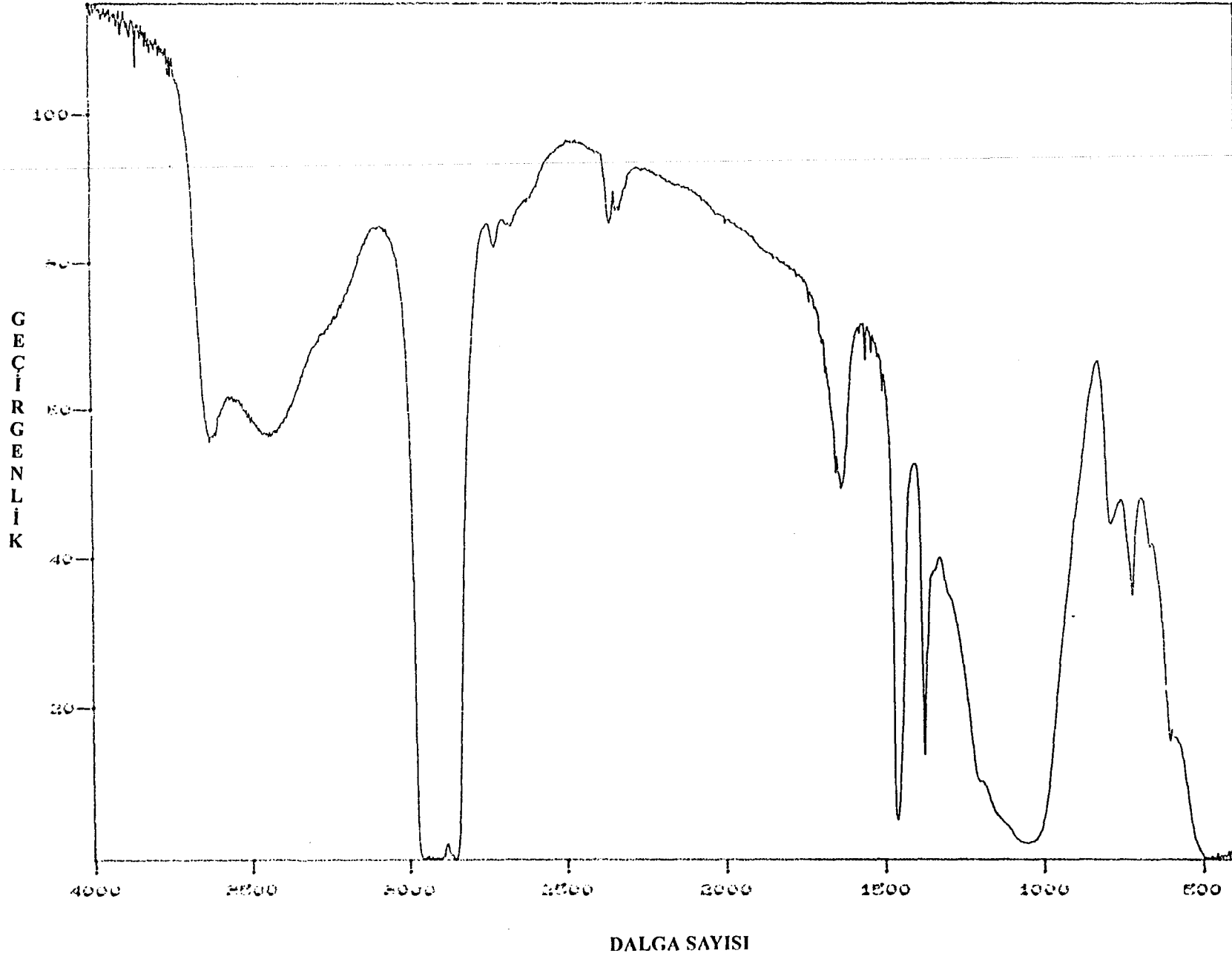
Şekil E2.6. 0,1N  $Mg^{+2}$  iyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi



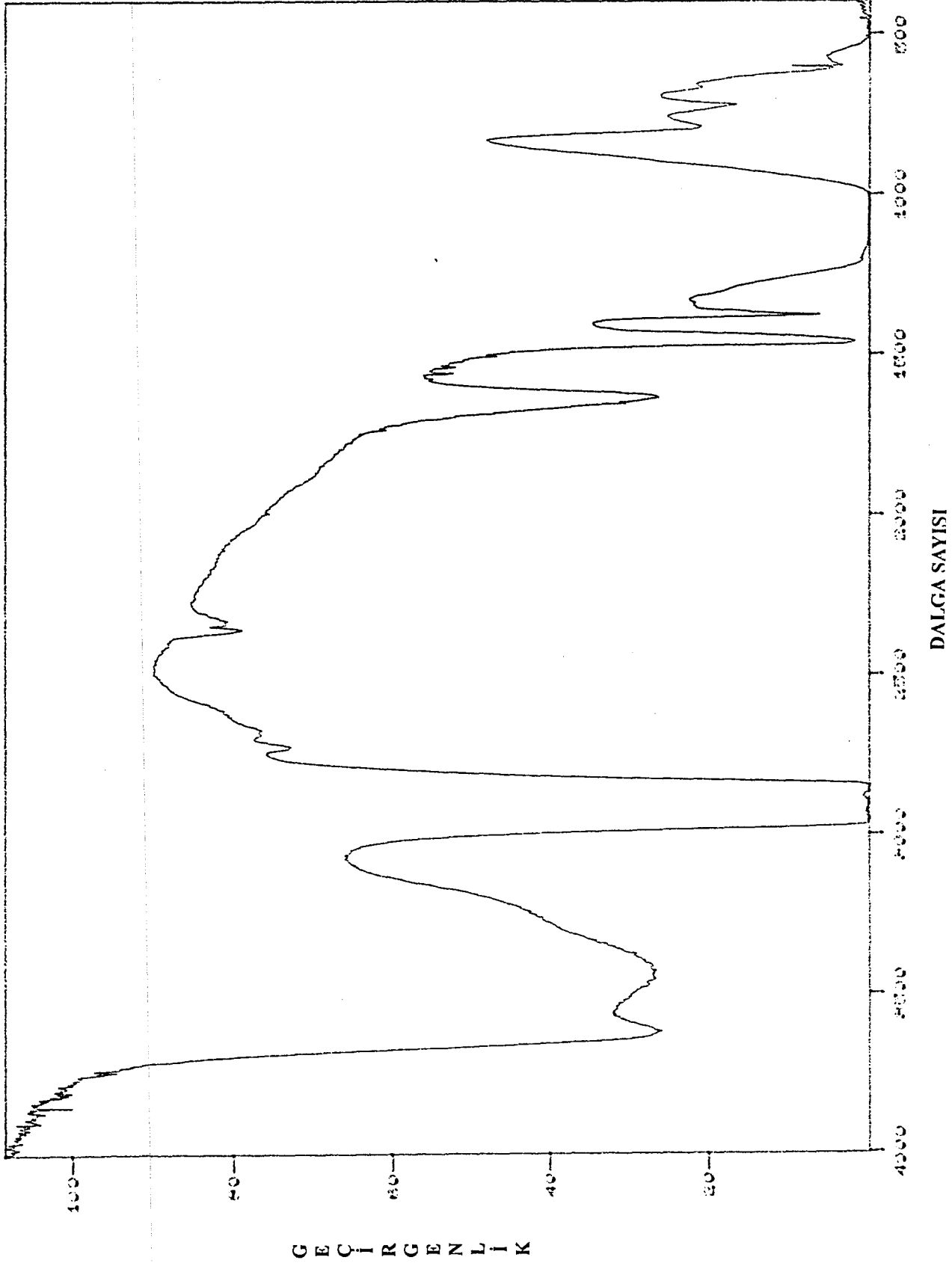
Şekil E2.7. 1N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi



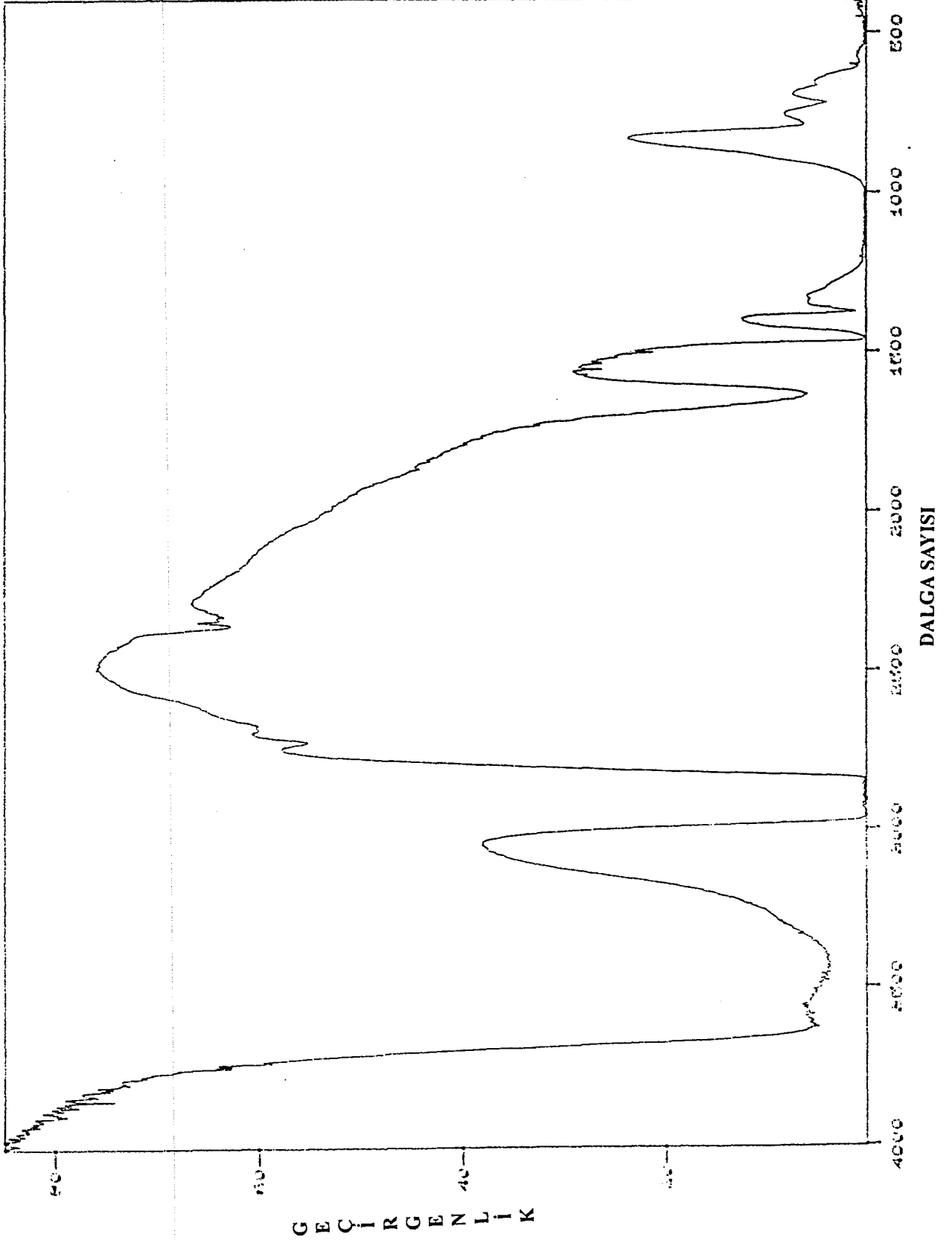
Şekil E2.8. 0,5N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi



Şekil E2.9. 0,1N Na<sup>+</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi

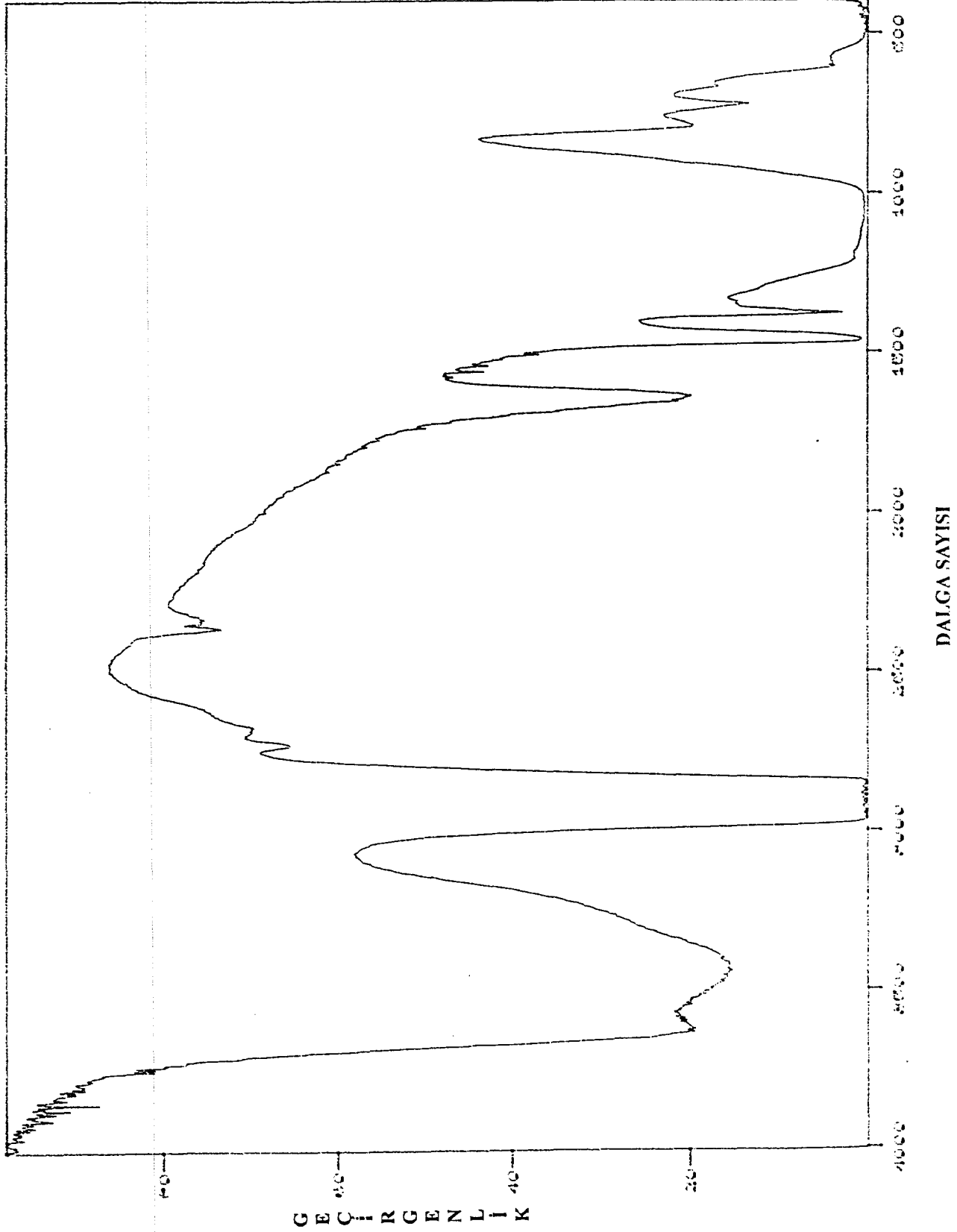


Şekil E2.10. 1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi

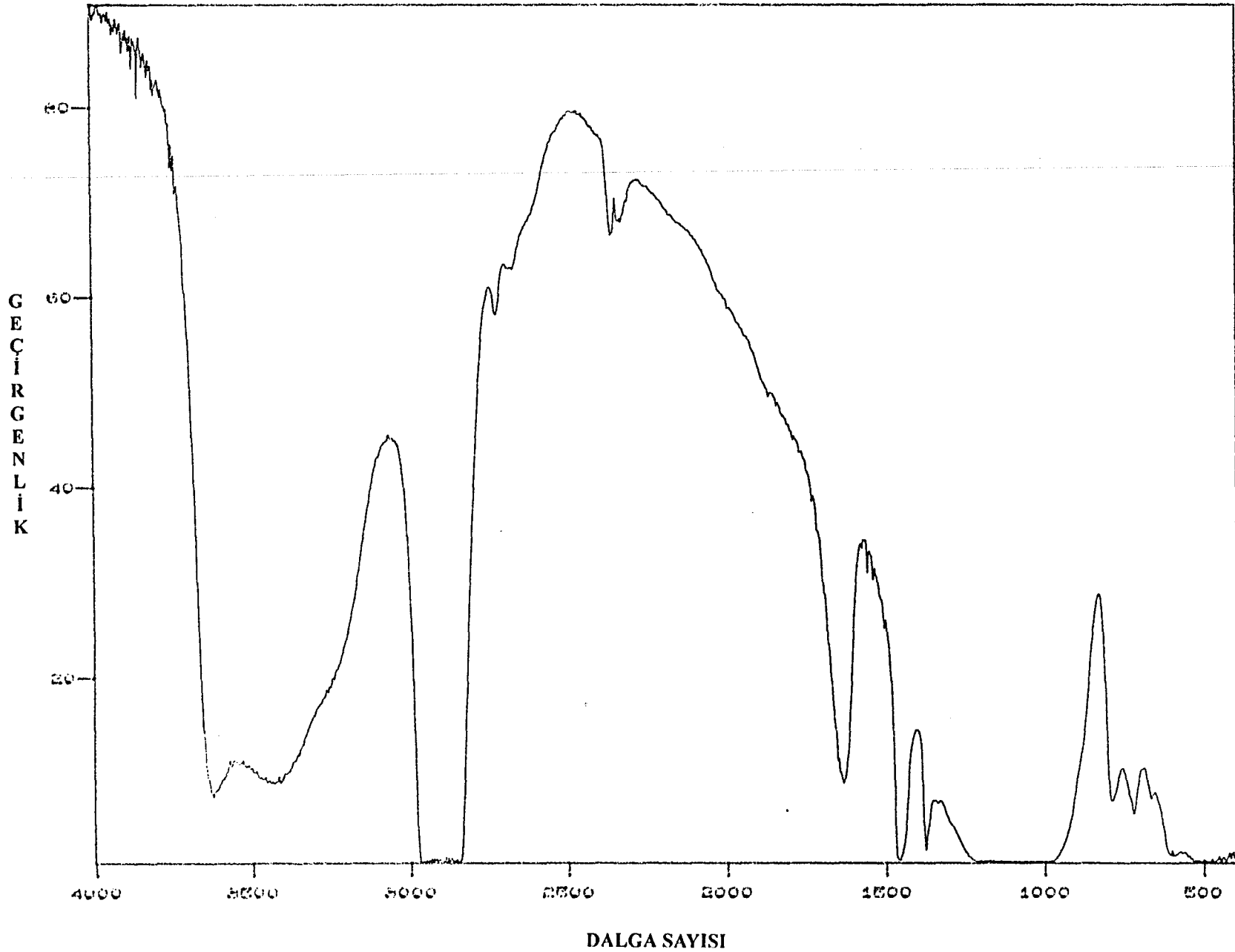




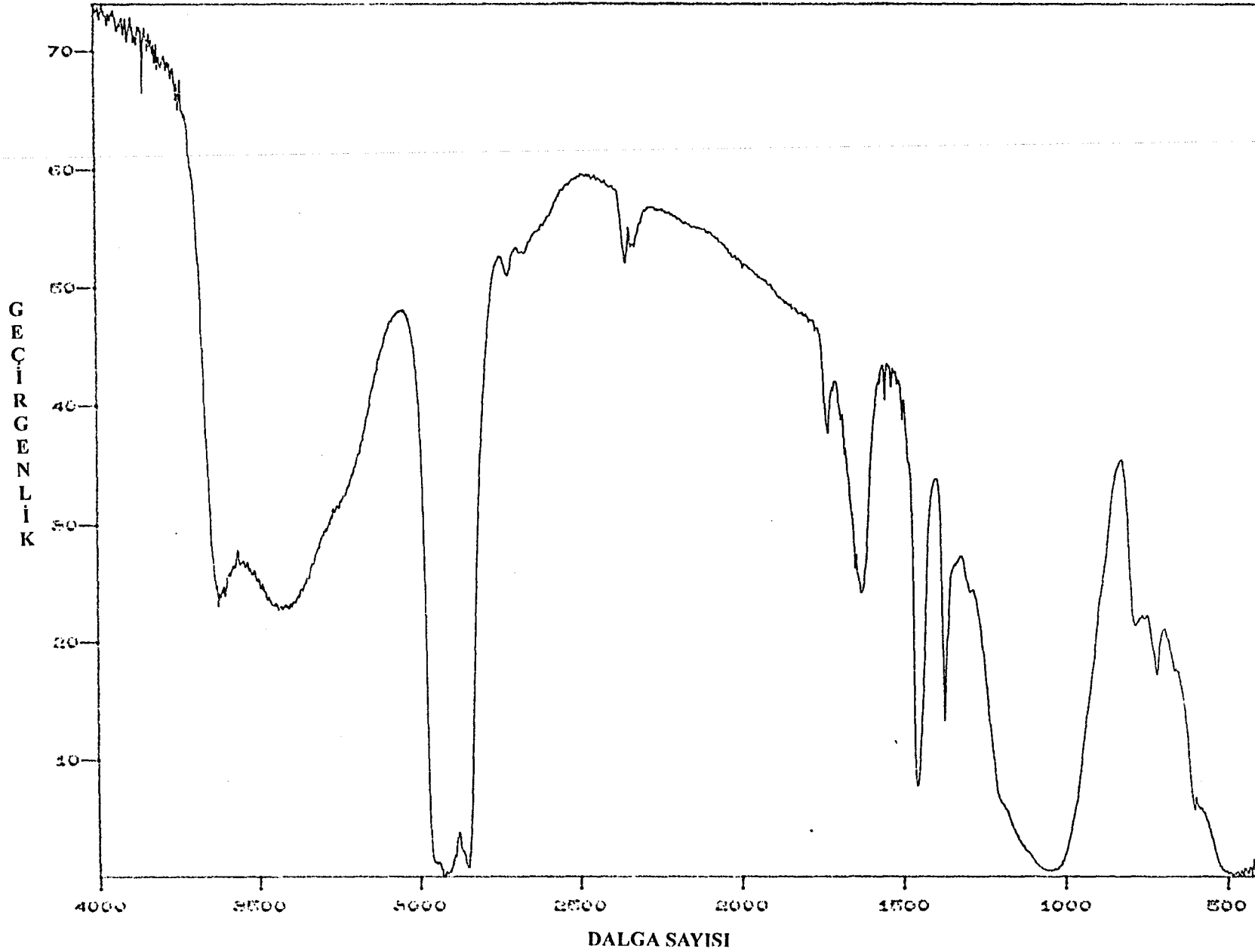
Şekil E2.11. 0,5N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi



Şekil E2.12. 0,1N Li<sup>+</sup> İyonik Formunun IR Spektrum Eğrisi

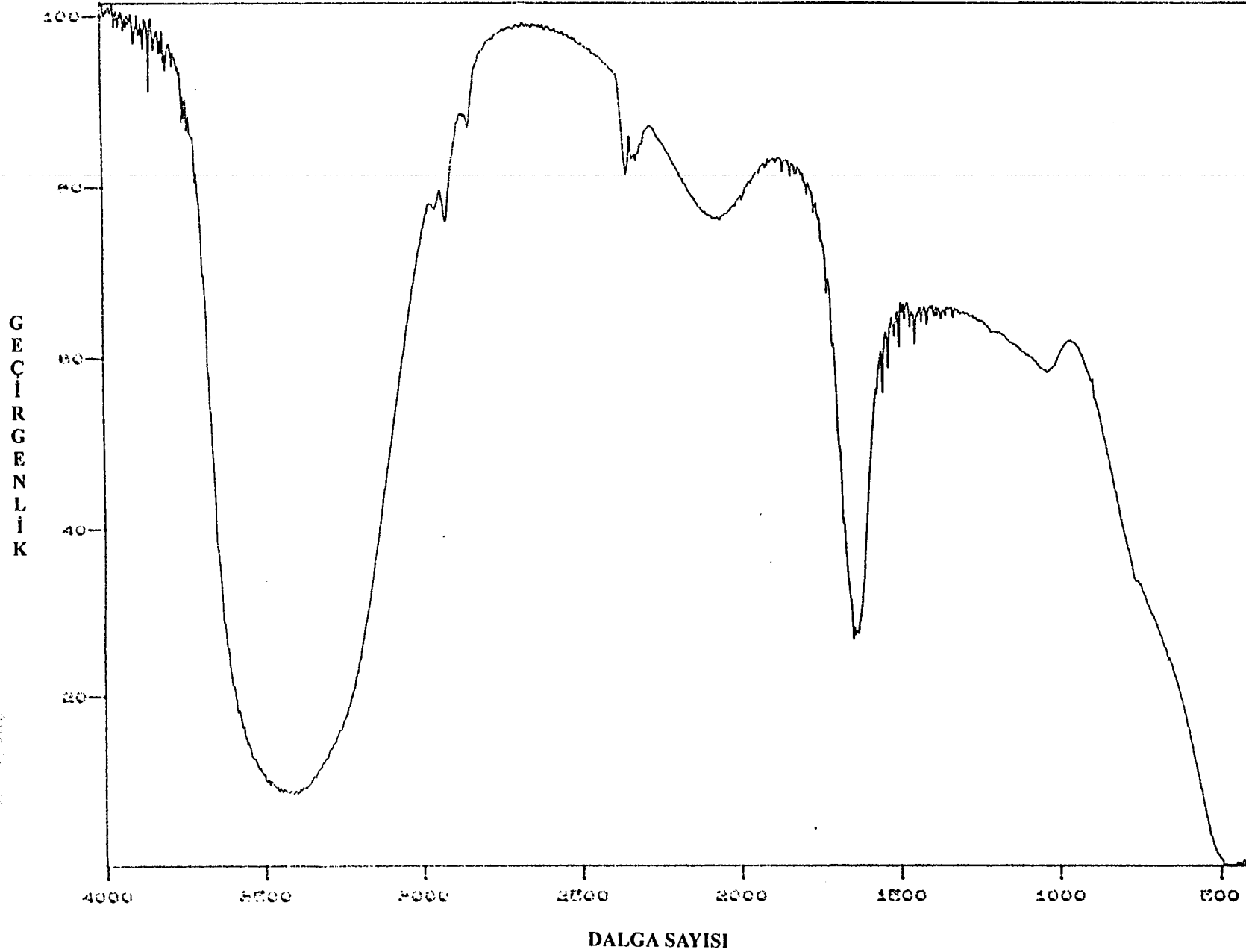


Şekil E2.13. Manisa Gördes Zeolitinin IR Spektrum Eğrisi



uzay  
sistemleri  
bilim ve teknoloji

Şekil E2.14. %25'lik Amanyanın IR Spektrum Eğrisi



Anadolü Çimento  
Merkez İnceleme