



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

İ. ÖZKIRIM* & E. YÖRÜKOĞULLARI**

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

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

ABSTRACT

Gas adsorption is an important method for the characterisation of porous materials. Adsorption of nitrogen is the method generally used for the determination of porous solids. The adsorption of various gases by natural and modified natural zeolites stems from the layers they have in their structures. Zeolites having different channel dimension, behaving like molecular sieves adsorb various gases selectively. In this study, BET adsorption isotherms of the natural zeolites of Manisa-Gördes were examined. The modified forms of natural zeolites from Manisa-Gördes, were prepared in three different normalities (0,1, 0,5, and 1N) Na⁺, Li⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ by using basic solution with the method of Batch. The density, specific surface area and pore diameters of these forms were characterised by determining the nitrogen adsorption.

Keywords: Adsorption, Clinoptilolite, Isotherm, Natural Zeolite

MANİSA-GÖRDES DOĞAL ZEOLİTİNİN (KLİNOPTİLOLİT) BET İZOTERM KARAKTERİSTİKLERİ

ÖZET

Gaz adsorpsiyonu, gözenekli malzemelerin karakterizasyonu için önemli bir metottür. Gözenekli katıların belirlenmesinde genel olarak azot adsorpsiyonu kullanılır. Doğal ve modifiye edilmiş doğal zeolitlerin, çeşitli gazları adsorplayabilmesi yapılarında bulunan kanallardan kaynaklanmaktadır. Farklı kanal boyutundaki zeolitler, moleküler elek gibi davranarak çeşitli gazları seçici olarak adsorplar. Bu çalışmada Manisa Gördes doğal zeolitinin BET adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Manisa Gördes yöresinden alınan doğal zeolit modifiye formları, üç farklı normalitede (0,1, 0,5 ve 1 N) Na⁺, Li⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ tuz çözeltileri kullanılarak ısıtmalı yığın yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu formların; yoğunlukları, özgül yüzey alanları ve gözenek çapları azot adsorpsiyonu ile karakterize edilmiştir.

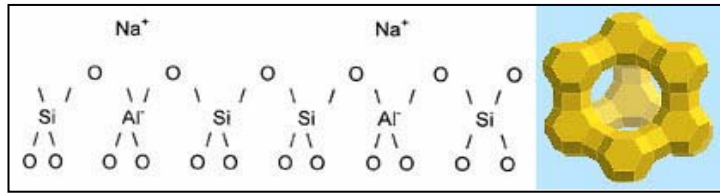
Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Doğal Zeolit, İzoterm, Klinoptilolit

1. GİRİŞ

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



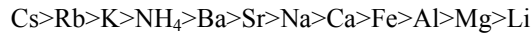
şeklinde dir. Burada M^+ genellikle Na, K, Li, M^{++} ise genellikle Ca, Mg, Fe, Ba, Sr'dir (Kocakuşak ve arkadaşları, 2001). Zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da Al_2O_3 dörtyüzlüsüdür (Şekil 1). Bu dörtyüzlülerin değişik şekilde uzayda birleşmelerinden zeolitin gözenek ve kanalları içeren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



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

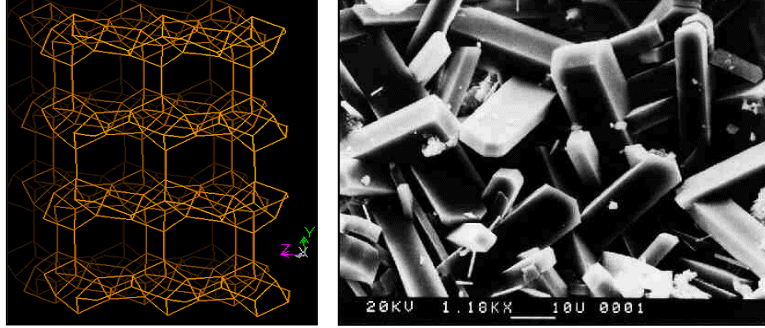
Zeolitler adsorbent, iyon değıştiricisi ve katalizör olarak kullanılırlar. Zeolitler adsorbent olarak arıtma ve ayırma işlemlerinde kullanılırlar. Arıtma, gaz yada sıvı bir akım içinde bulunması istenmeyen safsızlıkların tutulmasıdır. Arıtma uygulamaları, zeolitlerin polar yada polarize olabilen moleküllere karşı gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesi ve seçicilik özelliğine, ayırma işlemleri ise zeolitlerin molekül eleme özelliğine, gözenek boyutuna ve zeolit yüzeyin seçiciliğine dayanır (Gottardi ve Galli, 1985). Aktive edilmiş doğal zeolitlerin çeşitli gazları adsorplayabilme özellikleri, yapılarındaki kanallardan kaynaklanmaktadır. Bu kanallar sayesinde zeolitler moleküler elek gibi davranarak çeşitli gazları seçici olarak adsorplar (Fraissard ve Conner, 1997). Zeolitlerin azotu seçimli adsorplama özelliklerinden yararlanarak ortalamalara oksijenle zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir (Kocakuşak ve arkadaşları, 2001).

Doğal zeolitler içinde en yaygın olanları; Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Şabazit, Eriyonit, Mordenit'dir (Dyer, 1988). Klinoptilolitin değışebilir katyonları Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} dir. Ames, klinoptilolitin katyon seçiciliğinin,



şeklinde olduğunu gözlemiştir (Flanigen ve Mumpton, 1977). Klinoptilolitin ısı kararlılığı yaklaşık $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' dir (İzci, 2001). Klinoptilolit, amonyak ve diğer toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplamaktadır (Yörükoğulları, 1997). Şekil 2 de Klinoptilolit mineralinin şematik ve SEM görüntüleri verilmiştir.

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



Şekil 2. Klinoptilolit Mineralinin Şematik ve SEM Görüntüleri

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Manisa-Gö rdes yöresine ait klinoptilolit türü doğ al zeolit üzerinde yapılan deneysel ç alışmalar üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, zeolitın ısıtmalı yığı n yöntemiyle farklı iyon değ iştirilmiş formları hazırlanmıştır. İkinci aşamada, bu numunelerin yoğ unlukları Nova 2200 marka "*Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizö rü*" ile tespit edilmiştir. Ü çüncü aşamada azot gaz adsorpsiyonu sonucu tekli ve çoklu nokta BET ö zğ ü l yüzey alanları belirlenmiş, izoterm eę rileri elde edilmiş ve gözenek ç apları bulunmuştur.

Zeolit numunelerinin iyon değ iştirilmiş formlarının hazırlanması için, üç farklı normalitede (0,1, 0,5 ve 1 N lik) Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} ç ö zelteleri kullanılmıştır. Hazırlanan bu ç ö zeltelerin her birine 10 ar gram zeolit ilave edilir ve ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda $98^{\circ}C$ de 2 saat kaynatma işlemi yapılı r. Bu işlem sonunda ç ö zelti sü zülerek elde edilen numune, kaynama sıcaklığ ındaki deiyonize su ile 6 defa yıkanır. Yıkanan numuneler sü zülerek etüvde $110^{\circ}C$ sıcaklıkta 16 saat boyunca aktiflenir.

Nova 2200 marka "*Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizö rü*" kullanılarak numunelerin yoğ unlukları, tekli ve çoklu nokta BET yüzey alanları, ortalama gözenek ç apları tespit edilir ve izoterm eę rileri ç izilir.

3. SONUÇLAR VE TARTIşMA

3.1. Doğ al Zeolit ve İyon Değ iştirilmiş Formların Yoğ unlukları

Manisa-Gö rdes yöresine ait doğ al zeolit ve iyon değ iştirilmiş formlarının yoğ unluk değ erleri Ç izelge 1 de verilmiştir.

Çizelge 1. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Yoğunlukları

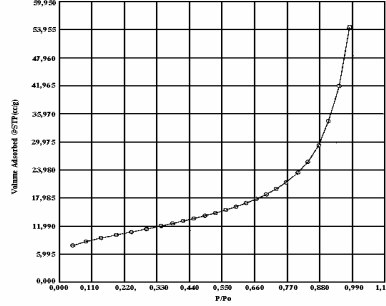
Numune Adı	Yoğunluk (g/cm ³)
Doğal Zeolit	2,20
0,1N Na ⁺	2,49
0,5 N Na ⁺	2,59
1N Na ⁺	2,67
0,1N Li ⁺	2,14
0,5 N Li ⁺	2,24
1N Li ⁺	2,47
0,1N K ⁺	2,65
0,5 N K ⁺	2,77
1N K ⁺	2,84
0,1N Ca ²⁺	2,39
0,5 N Ca ²⁺	2,47
1N Ca ²⁺	2,50
0,1N Mg ²⁺	2,56
0,5 N Mg ²⁺	2,65
1N Mg ²⁺	2,69

3.2. Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgül Yüzey Alanları ve İzoterm Eğrisi

Manisa-Gördes yöresine ait doğal zeolit ve iyon değiştirilmiş formların tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları Çizelge 2 de verilmiştir. İzoterm eğrisi ise Şekil 3'de 0,1 N Li⁺ için verilmiştir.

Çizelge 2. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Yüzey Alanları

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



Şekil 3. Azot gaz adsorpsiyonu

3.3. Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Ortalama Gözenek Çapları

Doğal Zeolit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Ortalama Gözenek Çapları Çizelge 3 de verilmiştir.

Çizelge 3. Doğal Zeolit ve İyonik Formlarının Ortalama Gözenek Çapları

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

Manisa-Gördes yöresi doğal zeoliti (klinoptilolit) ve 15 farklı modifiye formu üzerinde yapılan çalışmalar doğrultusunda şu sonuçlara varılmıştır.

Doğal zeolitin ve modifiye formlarının yoğunlukları incelendiğinde 1N K⁺ formu en büyük yoğunluğa (2,84 g cm⁻³), 0,1 N Li⁺ formu ise en az yoğunluğa (2,14 g cm⁻³) sahiptir. Aynı modifiye formlar aralarında karşılaştırıldığında, normalitenin artması ile yoğunluğun arttığı gözlenmiştir. Literatürde klinoptilolit türü doğal zeolitin yoğunluğu 2,18 – 2,20 g cm⁻³'dür.

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

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

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

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

KAYNAKLAR

- [1] Çetinel, G., Esenli, F. ve Baş, H., “*Diğer Endüstri Mineralleri 1*”, Yeni Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, D.P.T. Raporu, (1996), No: 2421, Ankara
- [2] ÇULFAZ, A., Yücel, H., Ural, A. T. ve Abusefa, A., “*Türkiye'nin Doğ al Zeolit Kaynaklarının Teknolojik Değerlendirmesi*”, DPT Proje, (1995), No: KTÇAG-DPT3, Ankara
- [3] Dyer, A., “*An Introduction To Zeolite Molecular Sieves*”, (1988), John Willey
- [4] Flanigen, E.M., and Mumpton, F.A., “*Commercial Properties of Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*”, (Ed:MUMPTON, F.A.), Mineralogical Society of America, 4 (1977), pp 165-169
- [5] Fraissard, J. and Conner, C.W., “*Physical Adsorption : Experiment, Theory and Applications*”, Kluwer Academic Publishers, (1997), pp 430-459
- [6] Gottardi, G. and Galli, E., “*Natural Zeolites Mineral and Rock*”, Springer Verlag, Berlin, (1985), 409 s
- [7] İzci, E., “*Gö rdes Yöresi Doğ al Klinoptilolitinin Doğ al ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi*”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2001), Eskişehir
- [8] Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T. ve Ayok, T., “*Doğ al Zeolitler ve Uygulama Alanları*”, M.A.M. Raporu, (2001), No: KM362, Kocaeli
- [9] Yörükoğulları, E., “*Doğ al Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*”, Anadolu Üniversitesi Yayınları 58 (1997), No: 988, Eskişehir