

ALÜMİNYUM KLORÜRDEN ZEOLİT SENTEZİ

Özge Sezgin, Esra Altıntığ, Vahdettin Sevinç

Özet – Endüstride ve diğer amaçlar için kullanılan minerallerin önemli gruplarından biri de zeolittir. Deterjan sanayiinde su yumuşatıcı, temizleyici, kalıntı oluşumunu azaltıcı, toprakta dağılma özellikleri ile fosfat tuzları yerine geçebilen zeolit A, fosfatlar nedeniyle meydana gelen çevre kirlenmesini en aza indirmiştir. Bu çalışmada zeolit A, 70°C ve 90°C’lerde sodyum silikat ve alüminattan elde edilmiştir. Zeolitlerin tek tek Na₂O, Al₂O₃, SiO₂ ve H₂O yüzdeleri bulunmuştur. Sıcaklık artışının zeolit verimine etkisi incelenmiştir. Bunun yanında zeolit A bir de 90°C’de organik madde (triethanolamin) ilavesi ile elde edilmiştir. Bu zeolitin de verimi ve yüzdeleri bulunmuş diğer zeolitlerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler – Zeolit A, sentez

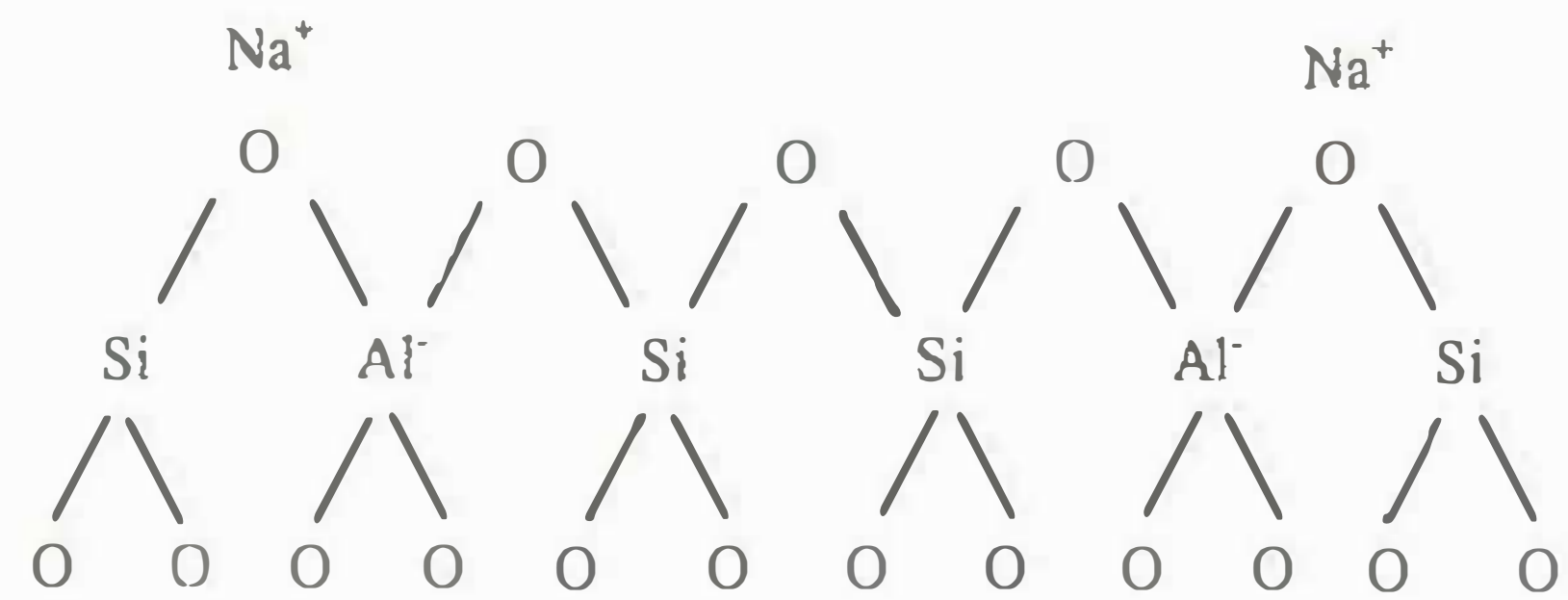
Abstract – One of the popular groups of minerals, which is mainly used in industry and for other purposes and collected by the collection owners, is zeolite. Zeolite A, which is used instead of phosphate salts because of its characteristics as water softener, as cleaner, as dregs finisher and along with its feature of easily dissolving in the soil, has minimized the pollution caused by phosphates. In this research, zeolite A is obtained from sodium silicate and aluminate at 70°C and 90°C. The percentages of Na₂O, Al₂O₃, SiO₂ and H₂O of zeolite have been found. The effect of temperature raise in the outcome of zeolite has been searched. Besides this, zeolite A is also obtained at 90°C with the addition of organic material. The percentages and the outcome of zeolite have been found and compared to the others.

Keywords – Zeolite A, synthesis

I. GİRİŞ

Zeolitler 1756 yılında İsveçli mineralog Alex Frederich Crostedt tarafından bulunmuştur. Zeolit kelimesi klasik Yunan alfabesinde “çabukça ısınan, kaynayan taş” anlamına gelmektedir [1]. İlk bulunan zeolit numuneleri volkanik orjinli olanlardır. Daha sonra hidrotermal ve çökerme yolu ile “sedimenter zeolit” oluşumları da bulunmuştur. Zeolitler dünyada ancak 1960’lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlanmıştır. Türkiye’de ise varlıkları ilk defa 1971’de tespit edilmiştir [2,3].

Zeolitler çerçeve yapılı (Al-O-Si) kristal silikat grubundandır [1]. Zeolitler Si₄⁴⁻ ve AlO₄⁵⁻ tetrahedranları birbirine bağlanmasından oluşmuş silikatlar iskeletidir [4]. Yani zeolit yapısında “temel yapı birimi” SiO₄ veya AlO₄ dörtyüzlüdür. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al atomları, köşelerde ise oksijen atomları vardır [1]. Bu yapı Şekil 1’de gösterilmiştir [4].



Şekil 1. SiO₄ veya AlO₄ Dörtyüzlülerinin Kimyasal Formülleri

Dörtyüzlülerin oluşturduğu iskelet, kationlar ve su molekülleri formülde görüldüğü şekilde bir genel zeolit birim hücresi kimyasal formülü oluşmaktadır. (M⁺, M⁺⁺)_y [(Al_ySi_{x-y})_xO_{2x}].nH₂O’da M⁺ genelde Na, K, Li ve M⁺⁺ ise Ca, Mg, Fe, Ba, Sr’dur [5].

Zeolitler doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılmıştır. Doğal zeolitlerin kullanım alanları sentetik zeolitlerin üretimine sebep olmuştur. Bugün 150’den fazla sentetik zeolit minerali mevcuttur. Sentetik zeolitler doğal zeolitlere göre saflık ve tekdüzelik gibi birçok avantaja sahiptir [3].

Moleküler elek zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri adsorpsiyon, katalitik özellikler ve iyon değiştirirmediir [4]. Bu özelliklerinden dolayı kimya endüstrisinde ve diğer endüstrilerde önemli bir ürün grubu haline gelmiştir [3]. Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır [6]. Radyoaktif atıkların temizlenmesi, atık suların temizlenmesi, baca gazlarının temizlenmesi, petrol sızıntılarının temizlenmesi, oksijen üretiminde kullanılmaktadır [6,7,8].

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı, kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da gelişmekte olan değişik kaynaklarından karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır [2,7]. Bu alanda zeolit doğal gazların saflaştırılmasında, kömürden enerji elde edilmesinde, güneş enerjisinden faydalanmada, petrol ürünleri üretiminde kullanılmaktadır [2,4,7]. Zeolitler aynı zamanda tarım ve hayvancılıkta; gübreleme ve toprak hazırlanması, tarımsal mücadele, besicilik, toprak kirliliğinin kontrolü gibi alanlarda kullanılmaktadır [6,7]. Madencilik ve metalurji, kağıt endüstrisi, inşaat sektörü zeolitlerin kullanıldığı diğer endüstrilerdir [4,7].

II. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada zeolit A'nın sentezi hidrojel prosesi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Sentezde $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 'dan elde edilen alüminat çözeltisi, Ege Kimya'dan temin edilen Na_2O : 8,59 % w, SiO_2 : 27,90 % w bileşimindeki sodyum silikat çözeltisi ve sodyum hidroksit reaktifleri kullanılmıştır.

1 mol $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 'nun %25'lik çözeltisine P^H 6,19 olana kadar %20'lik NaOH çözeltisi ilavesiyle $Al(OH)_3$ çöktürülmüştür. Çökelti nuçeden süzölmüş ve yıkama suyunda klor iyonları kalmayınca kadar saf su ile yıkanmıştır. Alüminata çevrilip kullanılacağı için kurutulmamıştır. $Al(OH)_3$ magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde 40-50°C'ye ısıtılıp karıştırılırken % 20 NaOH çözeltisi ilavesiyle ($P^H = 11,3$) tamamen çözölerek alüminat çözeltisi elde edilmiştir. 64 gr alüminat çözeltisi ve 11,25 ml % 20'lik NaOH çözeltisi (0,135 mol Na_2O) beher içinde magnetik karıştırıcı termostatlı ısıtıcıya yerleştirilmiştir. 12 ml Na_2SiO_3 çözeltisi (0,134 mol SiO_2) 1:1 seyreltilip damlatma hunisine konmuştur. Alüminat çözeltisinin sıcaklığı 60-70°C'de sabit tutulup, kuvvetli ve düzgün bir şekilde karıştırılırken Na_2SiO_3 çözeltisi damla damla 1,5 saatte ilave edilmiştir. Ege Kimya'dan temin edilen zeolit ve Ge.Bond. P (standart zeolit A) ile aşılama yapılmıştır. Oluşan jel 80-90°C su banyosunda 2 saat kristallendirilmiştir. Bu süre zarfında çözelti hacmi sabit tutulmuştur. Azalma olduğunda aynı sıcaklıkta su ilave edilmiştir. Kristallenme sonunda çözelti sıcaklığı 70-75°C'ye düşürüldüğünde gooch krozeden süzölmüştür. Yıkama suyunun P^H , 1, 7,5-8 olana

kadar sıcaklığı 70-75°C olan destile su ile yıkanmıştır. 105°C'de 1,5 saat kurutulmuştur.

Aynı işlem sentez sıcaklığı 90°C ve yine sentez sıcaklığı 90°C alınıp organik madde (triethanolamin) ilavesiyle birer kere daha yapılmıştır. Her birinin Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 ve H_2O 'nun yüzdeleri ve verimleri hesaplanmıştır. Sıcaklığın ve organik madde (triethanolamin) ilavesinin verime ve yüzdelerine etkisi incelenmiştir.

III. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

III.1. Verim Hesapları

Yapılan çalışmada 1 mol %25'lik çözeltisinden 70,85 gr yaş $Al(OH)_3$ elde edilmiştir. Yaş $Al(OH)_3$ 'ün % 7,10 Al içerdiği bulunmuştur. Verim % 85,05 olmuştur. Yaş $Al(OH)_3$ 'ten alüminat elde edilmiştir. Alüminattaki Al miktarı % 1,57 bulunmuştur.

70°C'de 64 gr alüminat kullanarak yapılan çalışmada 4,88 gr zeolit elde edilmiştir. % 97,97 verime ulaşılmıştır. Aynı işlem sentez sıcaklığı 90°C alınarak tekrarlanmış ve 4,90 gr zeolit bulunmuştur. Verim %98,37 olarak elde edilmiştir. 90°C'de organik madde (triethanolamin) kullanılarak tekrar zeolit sentezi yapılmıştır. Elde edilen zeolit 4,91 gr olmuştur. % 98,57 verime ulaşılmıştır.

III.2. Kimyasal Hesaplamalar

Bu çalışmada hidrojel prosesiyle elde edilen zeolit sentez sıcaklığı 70°C ve 90°C ile sentez sıcaklığı 90°C ve organik madde (triethanolamin) kullanılarak yapılmıştır. Her zeolit tek tek Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 ve H_2O 'nun % miktarları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Sentezlenen Üç Zeolitın Yüzde Bileşenleri

% Bileşen Sentez Şartları	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
70°C	17,15	26,88	33,47	22,5
90°C	17,3	27,15	33,57	21,98
90°C ve triethanolamin	17,34	27,15	33,59	21,92

IV. SONUÇ

Yapılan çalışmalar sonucunda sıcaklığın verim üzerinde çok küçük bir etkisi olduğu gözlenmiştir. 90°C'de ilave edilen organik maddenin (triethanolamin) zeolit verimi üzerinde herhangi bir etkisi gözlenmemiştir.

Sıcaklık arttırıldığında Na_2O , Al_2O_3 ve SiO_2 yüzdelerinde artış, H_2O yüzdesinde azalma gözlenmiştir. Triethanolamin ilavesinin Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 ve H_2O

yüzdelerinde herhangi bir etkisi olduğu görülmemiştir. Triethanolamin ilavesinin kristallendirme hızını arttırdığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Meier, W.M., "Zeolite Structures – Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind. London, 10-27, 1968.
- [2] Mumpton, F.A., "Natural Zeolites, Mineralogy And Geology of Natural Zeolites", Short Course Notes 4, Mim. Soc. Am., Washington D.C., 1986.
- [3] Bürküt, Y., Güleç, K., "Yerli Zeolitlerin Sanayii ve Çevre Korumada Değerlendirilmesi", TC Başbakanlık DPT Sosyal Planlama Genel Md. Araş. Projesi, Proje No:23/90 K 120720, İTÜ Maden Fakültesi, 1996.
- [4] Breck, D.W., "Molecular Sieves: Structure, Chemistry And Use, Wiley & Sons, p.1-771, New York, 1974.
- [5] Dyer, A., "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", Jhon Willey, p.80, 1988.
- [6] Nitta, M., et al., "Proc. 5th Int. Conf. On Zeolites", Ed: L.V.C. Rees, Soc. Chem. Ind., p.291, Heyden, London, 1980.
- [7] Elsom, D.M., "Atmospheric Pollution – A Global Problem", 2nd Ed., Blackwell Publishess, Oxford, England, 1992.
- [8] Orhun, Ö., "Zeolitlerde İyon Değişirme", AÜ Fen Fakültesi Fizik Bölümü, AÜ Yayınları No:989, Fen Fakültesi Yayınları No:8, s:41-50, Eskişehir, 1997.