

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## KIRMIZI ÇAMURDAN YAPAY ZEOLİT SENTEZİ

DOKTORA TEZİ

Esra ALTINTIĞ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Vahdettin SEVİNÇ

Şubat 2007

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIRMIZI ÇAMURDAN YAPAY ZEOLİT SENTEZİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Esra ALTINTIĞ**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 02 / 02 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr. Ahmet GÜL  
Jüri Başkanı**

**Prof. Vahdettin SEVİNÇ  
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Tefik GEDİKBEY  
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Ali Osman AYDIN  
Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. Ahmet ALP  
Jüri Üyesi**

## İÇİNDEKİLER LİSTESİ

|                                      |      |
|--------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR.....                        | ii   |
| İÇİNDEKİLER LİSTESİ.....             | iii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | vi   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ.....                | vii  |
| TABLolar LİSTESİ.....                | xi   |
| ÖZET.....                            | xiii |
| SUMMARY.....                         | xiv  |

### BÖLÜM 1.

|            |   |
|------------|---|
| GİRİŞ..... | 1 |
|------------|---|

### BÖLÜM 2.

|  |    |
|--|----|
| ZEOLİTLER.....   | 3  |
| 2.1. Zeolitlerin Tarihçesi.....                                | 3  |
| 2.2. Zeolitlerin Kimyasal Bileşimi ve Yapısı.....              | 3  |
| 2.3. Doğal Zeolitler.....                                      | 6  |
| 2.3.1. Doğal zeolitlerin oluşumu ve yapıları.....              | 6  |
| 2.3.2. Türkiye'deki doğal zeolitler ve rezervleri.....         | 7  |
| 2.3.3. Doğal zeolitlerin özellikleri ve kullanım alanları..... | 8  |
| 2.3.3.1. Kirlilik kontrolü.....                                | 10 |
| 2.3.3.2. Enerji.....   | 11 |
| 2.3.3.3. Tarım ve hayvancılık.....                             | 13 |
| 2.3.3.4. Madencilik ve metalurji.....                          | 14 |
| 2.3.3.5. Diğer kullanım alanları.....                          | 15 |
| 2.4. Yapay Zeolitler.....                                      | 16 |
| 2.4.1. Yapay zeolitlerin sentezi ve yapıları.....              | 17 |
| 2.4.2. Zeolit A yapısı ve özellikleri.....                     | 20 |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.4.3. Yapay zeolitlerin kullanım alanları.....         | 21        |
| <br>  |           |
| <b>BÖLÜM 3.</b>   |           |
| <b>KIRMIZI ÇAMUR.....</b>                               | <b>26</b> |
| 3.1. Boksit ve Mineralleri.....                         | 26        |
| 3.1.1. Alümina.....                                     | 26        |
| 3.1.2. Gibsit.....                                      | 27        |
| 3.1.3. Böhmit.....                                      | 27        |
| 3.1.4. Diasporit.....                                   | 27        |
| 3.2. Boksitlerin Jeolojik Oluşumları.....               | 28        |
| 3.3. Kullanım Alanları.....                             | 28        |
| 3.2. Boksitten Alümina Üretimi ve Kırmızı Çamur.....    | 28        |
| 3.3. Bayer Prosesi.....                                 | 29        |
| 3.3.1. Hammadde hazırlama bölümü.....                   | 30        |
| 3.3.2. Otoklav ve kırmızı çamur bölümü.....             | 30        |
| 3.3.3. Dekompozisyon ve hidrat filtrasyonu bölümü.....  | 30        |
| 3.3.4. Kalsinasyon bölümü.....                          | 30        |
| 3.3.5. Buharlaştırma.....                               | 30        |
| 3.4. Kırmızı Çamurun Oluşum ve Özellikleri.....         | 32        |
| 3.4.1. Kimyasal kompozisyon.....                        | 32        |
| 3.4.2. Mineralojik kompozisyon.....                     | 34        |
| 3.5. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi.....             | 34        |
| <br>  |           |
| <b>BÖLÜM 4.</b>   |           |
| <b>MATERYAL VE METOT.....</b>                           | <b>38</b> |
| 4.1. Deneylerde Kullanılan Maddeler ve Materyaller..... | 38        |
| 4.1.1. Standart zeolit A numunesi.....                  | 38        |
| 4.1.2. Kırmızı çamur.....                               | 38        |
| 4.1.3. Sodyum silikat çözeltisi.....                    | 38        |
| 4.2. Deneylerin Yapılışı ve Kullanılan Yöntemler.....   | 40        |
| 4.3. Kimyasal Yaş Analizler.....                        | 41        |
| 4.3.1. SiO <sub>2</sub> tayini.....                     | 41        |
| 4.3.2. R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini.....        | 42        |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3.3. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tayini.....                   | 42  |
| 4.3.4. Na <sub>2</sub> O tayini.....                                | 43  |
| 4.3.5. CaO tayini.....  | 43  |
| 4.3.6. Kristal suyu tayini.....                                     | 44  |
| 4.3.7. Kırmızı çamurda kızdırma kaybı.....                          | 44  |
| 4.3.8. Kalsiyum bağlama kapasitesi tayini.....                      | 44  |
| 4.4. Kullanılan Cihazlar.....                                       | 45  |
| 4.4.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS).....             | 45  |
| 4.4.2. Fourier transform infrared spektroskopisi analizi (FTIR)..   | 45  |
| 4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM).....              | 46  |
| 4.4.4. X- ışını kırınım cihazı (XRD).....                           | 46  |
| BÖLÜM 5.  |     |
| SONUÇLAR.....   | 47  |
| 5.1. Kırmızı Çamurun Analiz Sonuçları.....                          | 47  |
| 5.1.1. Kimyasal yaş analiz sonuçları.....                           | 47  |
| 5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazı Sonuçları.....       | 49  |
| 5.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları.... | 67  |
| 5.4. X-ışını Analiz (X-RAY) Sonuçları.....                          | 76  |
| BÖLÜM 6.  |     |
| TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....   | 96  |
| KAYNAKLAR.....  | 98  |
| ÖZGEÇMİŞ.....   | 104 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

|      |   |   |
|------|---|---|
| AAS  | : | Atomik absorpsiyon spektrometresi   |
| Å    | : | Angstrom  |
| °C   | : | Santigrat derece  |
| CEC  | : | Cation exchange capacity  |
| D4R  | : | Çift dört halkalı   |
| DPT  | : | Devlet planlama teşkilatı   |
| ESR  | : | Elektron spin rezonans  |
| FTIR | : | Fourier transform infrared spektroskopisi   |
| IR   | : | Infrared spektroskopisi   |
| KDK  | : | Katyon değişim kapasitesi   |
| K.K. | : | Kızdırma kaybı  |
| kV   | : | Kilo volt   |
| mA   | : | Miliamper   |
| meq  | : | Miliekivalent   |
| Nm   | : | Nanometre   |
| NMR  | : | Nükleer manyetik rezonans   |
| RT   | : | Oda sıcaklığı   |
| SEM  | : | Taramalı elektron mikroskobu  |
| TEA  | : | Tri etanol amin   |
| XRD  | : | X-Ray difraksiyonu  |
| ZSM  | : | Yüksek silisyum içerikli yapay moleküler elek (5 Å gözenek çapı)<br>[Na <sub>n</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>16</sub> ](Al <sub>n</sub> Si <sub>96-n</sub> O <sub>192</sub> ), n<27 |
| β    | : | Beta ışını  |
| γ    | : | Gama ışını  |
| µm   | : | Mikrometre  |
| θ    | : | Teta  |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 2.1. SiO <sub>4</sub> ve AlO <sub>4</sub> 'ün yapısı.....                    | 4  |
| Şekil 2.2. a.Ultramin b. zeolit A c. zeolit X.....                                 | 17 |
| Şekil 2.3. a.Dörtüzlü b. D4R yapısı.....   | 21 |
| Şekil 2.4. Gözenek boyut dağılımı: (a) zeolit (b) silika jel (c) aktif karbon....  | 22 |
| Şekil 3.1. Bayer prosesi akım şeması.....  | 31 |
| Şekil 5.1. Kırmızı çamurun 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....                     | 49 |
| Şekil 5.2. Kırmızı çamurun 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....                    | 49 |
| Şekil 5.3. Standart zeolit A'nın 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....               | 50 |
| Şekil 5.4. Standart zeolit A'nın 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....              | 50 |
| Şekil 5.5. 1 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....   | 51 |
| Şekil 5.6. 1 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 51 |
| Şekil 5.7. 2 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....   | 52 |
| Şekil 5.8. 2 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 52 |
| Şekil 5.9. 3 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....   | 53 |
| Şekil 5.10. 3 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı..... | 53 |
| Şekil 5.11. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 54 |
| Şekil 5.12. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı..... | 54 |
| Şekil 5.13. 5 nolu deneyde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....       | 55 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 5.14. 5 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 55 |
| Şekil 5.15. 6 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....   | 56 |
| Şekil 5.16. 6 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 56 |
| Şekil 5.17. 7 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....   | 57 |
| Şekil 5.18. 7 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 57 |
| Şekil 5.19. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....   | 58 |
| Şekil 5.20. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 58 |
| Şekil 5.21. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....   | 59 |
| Şekil 5.22. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 59 |
| Şekil 5.23. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 60 |
| Şekil 5.24. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı..... | 60 |
| Şekil 5.25. 11 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 61 |
| Şekil 5.26. 11 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı..... | 61 |
| Şekil 5.27. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 62 |
| Şekil 5.28. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı..... | 62 |
| Şekil 5.29. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı.....  | 63 |
| Şekil 5.30. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki                    |    |



|  |    |
|--|----|
| SEM fotoğrafı.....   | 63 |
| Şekil 5.31. 14 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki<br>SEM fotoğrafı.....  | 64 |
| Şekil 5.32. 14 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki<br>SEM fotoğrafı..... | 64 |
| Şekil 5.33. Kırmızı çamur numunesinin FTIR spektrumu.....                              | 68 |
| Şekil 5.34. Standart zeolit numunesinin FTIR spektrumu.....                            | 69 |
| Şekil 5.35. 1 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                      | 69 |
| Şekil 5.36. 2 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                      | 70 |
| Şekil 5.37. 3 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                      | 70 |
| Şekil 5.38. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                      | 71 |
| Şekil 5.39. 5 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                      | 71 |
| Şekil 5.40. 6 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                      | 72 |
| Şekil 5.41. 7 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                      | 72 |
| Şekil 5.42. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                      | 73 |
| Şekil 5.43. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                      | 73 |
| Şekil 5.44. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                     | 74 |
| Şekil 5.45. 11 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                     | 74 |
| Şekil 5.46. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                     | 75 |
| Şekil 5.47. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                     | 75 |
| Şekil 5.48. 14 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu.....                     | 76 |
| Şekil 5.49. Kırmızı çamurun X-ışını difraktometresi analizi.....                       | 77 |
| Şekil 5.50. Standart zeolit A'nın X-ışını diyagramı.....                               | 78 |
| Şekil 5.51. 3 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                   | 79 |
| Şekil 5.52. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                   | 80 |
| Şekil 5.53. 5 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                   | 81 |
| Şekil 5.54. 6 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                   | 82 |
| Şekil 5.55. 7 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                   | 83 |
| Şekil 5.56. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                   | 84 |
| Şekil 5.57. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                   | 85 |
| Şekil 5.58. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                  | 86 |
| Şekil 5.59. 11 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                  | 87 |
| Şekil 5.60. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı.....                  | 88 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 5.61. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün X- ışını diyagramı..... | 89 |
| Şekil 5.62. 14 nolu deneyde elde edilen ürünün X- ışını diyagramı..... | 90 |
| Şekil 5.63. %Kristalinitenin sıcaklıkla değişimi.....                  | 93 |
| Şekil 5.64. %Kristalinitenin kristallenme süresi ile değişimi.....     | 93 |
| Şekil 5.65. Kalsiyum bağlama kapasitesi grafiği.....                   | 95 |

## TABLolar LİSTESİ

|  |    |
|--|----|
| Tablo 2.1. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri.....                                 | 6  |
| Tablo 2.2. Türkiye’de tespit edilmiş, endüstriyel önemi olan zeolit yatakları ve türleri.....            | 8  |
| Tablo 2.3. Doğal zeolitlerin bazı özellikleri.....   | 8  |
| Tablo 2.4. Silika ve alüminyum kaynakları.....   | 19 |
| Tablo 2.5. Yapay zeolitlerin adsorplama alanında başlıca uygulamaları.....                               | 23 |
| Tablo 2.6. Zeolit A/polikarboksilat/karbonat sisteminin bütün kısımlarının fonksiyonu.....               | 25 |
| Tablo 3.1. Kırmızı çamurda bulunan kimyasal maddeler ve mineraller.....                                  | 33 |
| Tablo 5.1. Kullanılan kırmızı çamurun kimyasal yaş analiz sonuçları.....                                 | 47 |
| Tablo 5.2. Kırmızı çamurdan zeolit sentezinde gerçekleştirilen denemelerin sentez şartları.....          | 48 |
| Tablo 5.3. Elde edilen ürünlerin SEM elementel analiz sonuçları.....                                     | 66 |
| Tablo 5.4. Elde edilen ürünlerin % kimyasal bileşimleri.....   | 66 |
| Tablo 5.5. Zeolit A’nın karakteristik FTIR bantları.....   | 68 |
| Tablo 5.6. Kırmızı çamur için X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu.....                 | 77 |
| Tablo 5.7. Standart zeolit A numunesi için X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu.....    | 78 |
| Tablo 5.8. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu.....  | 80 |
| Tablo 5.9. 5 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu.....  | 81 |
| Tablo 5.10. 6 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu..... | 82 |
| Tablo 5.11. 7 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu..... | 83 |

|   |    |
|---|----|
| Tablo 5.12. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu.....  | 84 |
| Tablo 5.13. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu.....  | 85 |
| Tablo 5.14. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu..... | 86 |
| Tablo 5.15. 11 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu..... | 87 |
| Tablo 5.16. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu..... | 88 |
| Tablo 5.17. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu..... | 89 |
| Tablo 5.18. 14 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu..... | 90 |
| Tablo 5.19. Birinci yöntemden elde edilen ürünlerin % kristalinite değerleri.....                         | 92 |
| Tablo 5.20. Birinci yöntemde göre kalsiyum bağlama kapasitesi tayini sonuçları.....                       | 94 |

## TEŞEKKÜR

Doktora çalıŐmalarımın tım aŐamalarında yardımcı olan, çalıŐmam sũresince benden teŐvik ve fedakarlığını esirgemeyen hocam ve danıŐmanım, Sakarya Őniversitesi Eğitim Fakũltesi Dekanı, Prof. Vahdettin SEVİNÇ'e,

Doktora tezim boyunca yardım ve bilgilerini esirgemeyen hocalarım Kimya Bũlũm Başkanı Prof. Dr. Ali Osman AYDIN ve Doç. Dr. Ahmet ALP'e,

SEM Fotoğrafları ve X-Ray ekimlerimde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Hatem AKBULUT ve Uzman Fuat KAYIŐ'a,

Tezim sũresince yardımlarını benden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Gũlnur ARABACI, AraŐ. Gør. Őmer ŐZYILDIRIM, AraŐ. Gør. Semra YILMAZER, Őđr. Gør. AyŐegũl HANCI ve tım bũlũm elemanlarına,

Hayatımın tım aşamasında yanımda olan ve her tũrlũ fedakarlığı yapan aileme, TeŐekkũrlerimi sunarım.

Esra ALTINTIĞ

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Zeolit A, kırmızı çamur, füzyon, sentez.

Zeolitler, etkili büyük yüzey alanı ve gözenekli yapılarından dolayı iyon değiştirme ve adsorbsiyon, ayırma, katalitik reaksiyonlar gibi çeşitli endüstriyel proseslerde kullanılan alüminasilikat kristal yapısına sahip maddelerdir. Zeolit A veya zeolit NaA sodyumalümina silikatların yapay şeklidir. Günümüzde zeolit A, deterjan endüstrisinde fosfat tuzlarının yerine kullanılmakta ve bitki ve hayvan hayatı üzerinde zararlı etkiler gösteren fosfat kirlenmesini azaltmaktadır.

Bu çalışmada zeolit A boksitin liç atığı olan kırmızı çamurdan füzyon ve hidrojel yöntemi ile sentezlenmiştir. Zeolit A sentezinde kırmızı çamur ile sodyum hidroksit (1: 1) oranında homojen bir şekilde karıştırılmış, daha sonra karışım nikel krozede 500 - 600 °C'de muffle fırında 1 saat yakılmıştır. İkinci olarak füzyon ürünü destile suda çözülmüş ve daha sonra karışıma 4 mL sodyum silikat ilave edilmiştir. Karışım farklı sıcaklık (60, 80 ve 90 °C) ve zamanlarda (12, 16, 20, 24 saat) kristallendirilmiştir.

Elde edilen zeolit ürünlerinin mineralojik analizi X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile yapılmıştır. Morfolojik analizler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile yapılmıştır. Katyon Değişim Kapasitelerinin (KDK) ölçülmesinde kimyasal teknikler kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar zaman ve sıcaklığın kristalizasyonda önemli etkisi olduğunu göstermiştir. Füzyon yöntemi ile yapılan çalışmada en iyi sonuç 90 °C'de 16 saat kristallendirilen zeolitte görülmüştür.

## **RED MUD FROM ZEOLITE SYNTHESIS**

### **SUMMARY**

Keywords: Zeolite A, red mud, synthesis, fusion.

Zeolites are a class of crystalline aluminosilicate materials suitable for a variety of industrial processes, such as catalytic reactions separations, adsorption and ion exchange, due to their porous and open network structure resulting in a large effective surface area zeolite NaA or zeolite A is the synthetic form of sodium aluminosilicate. Nowadays zeolite A, which is a widely used synthetic zeolite, is used in detergent industry instead of phosphate salts to decrease phosphate pollution that has harmful effects on plant and animals.

In this study zeolite A has been synthesized by fusion method from red mud which is the waste of the leaching of bauxide. In the zeolite synthesis method the red mud precipitates were fused with sodium hydroxide (NaOH) in a 1:1 ratio to obtain a homogeneous mixture; it was then heated in a nickel crucible in air at 550 °C for 1 h. Secondly the fusion product was ground and dissolved in distilled water, then 4 mL sodium silicate solution added. The mixture was then crystallised under static conditions at different temperatures (60, 80 and 90 °C) and different times (12, 16, 20, 24).

The mineralogical analysis of the zeolite material produced was performed using X-Ray Diffraction (XRD). Scanning electron microscopy (SEM) was used to determine the morphology of zeolites, Fourier Transformed Infrared Spectrometry (FTIR) and Cation Exchange Capacity (CEC) techniques were used for chemical characterisation. Experimental results have demonstrated that parameters such as time and temperature have a significant effect on degree of zeolitisation achieved. The fusion method yields the best result for 90 °C and 16 hours.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değiştirme, adsorbsiyon ve katalitik özellikler, zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımlarına olanak sağlamaktadır. Böylece zeolitler kimya endüstrisi ve diğer endüstrilerde önemli bir ürün grubu haline gelmiştir [1].

Endüstride geniş uygulama alanlarının ortaya çıkması ve doğal zeolitlerin miktar ve özellik olarak bu alanlara uygun olmayışı yapay zeolitlerin üretimine ihtiyaç doğurmuştur. İlk olarak zeolit A, daha sonra da zeolit X ve Y sentezlenmiştir. Bugün ise 150'den fazla yapay zeolit çeşidi bulunmaktadır [1].

Zeolitler deterjanlarda fosfatlar yerine katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Birçok ülkede deterjan üretiminde kullanılan yapay zeolitler tüketici ve çevre açısından güvenlidir [2].

Yapay zeolitler genellikle sodyum-alüminyum silikat jellerinden 20 – 150 °C aralığın da, kuvvetli bazik ortamda üretilmektedir [2]. Bunun yanında son zamanlarda bilimsel literatürler incelendiğinde endüstriyel atıklardan da ciddi boyutta zeolit sentezlendiği görülmüştür.

Kırmızı çamur, Bayer prosesinden alüminyum üretimindeki en büyük atık sorunudur. Alümina fabrikaları kırmızı çamurları ya çevredeki sulara akıtılmakta ya da göl tipi alanlarda depolanmakta, ancak depolama metotları fabrikadan fabrikaya değişmekte ve çevreye zarar vermektedir. Akıtıldıkları çukurları kirleten atıklar, zamanla birikinti çukurlarının dolması ile yer sorunu çıkartmaktadır. Kırmızı çamur, alümina üretiminin ana çevresel sorunu olmasına rağmen içerdiği değerli bileşenler sebebiyle ikinci bir hammadde kaynağı olarak görülmektedir [3].



Bu çalışmada, alüminyum üretiminde boksitin liç atığı olan kırmızı çamur hammaddesinden kuvvetli bazik ortamda farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında zeolit sentezlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen zeolitlerin X-ışını çekimleri, FTIR çekimleri ve SEM fotoğraflarına bakılarak karakterizasyonu belirlenmiştir. Ayrıca kimyasal titrasyon yöntemiyle ürünlerin KDK kapasiteleri hesaplanmıştır.

## **BÖLÜM 2. ZEOLİTLER**

### **2.1. Zeolitlerin Tarihçesi**

İlk zeolit minerali 1756 yılında İsveçli mineralog Baron Cronstedt tarafından bulunmuştur. Cronstedt, çeşitli mineral kristallerini ısıttığında bunların toz haline geldiğini ve bu tozların da kaynayan sıvı molekülleri gibi hareket ettiğini gördü. Buradan, Yunanca kaynamak anlamına gelen “zeo” ile taş anlamına gelen “lithos” sözcüklerini birleştirerek kaynayan taş anlamındaki “zeolit” ismini vermiştir [4].

Zeolitlere, iki yüzyıl boyunca yalnız volkanik kayaların kovuklarında yer alan aksesuar mineral olarak bakılmış ve kristal analizi yapılmamıştır. Kristal yapıları ancak X-ışınları kırınımı, IR absorpsiyonu, NMR, ESR gibi analiz yöntemlerinin gelişmesi sonucu incelenebilmiştir [2].

Zeolitlerin iyon değiştirme yetenekleri alanında yapılan çalışmalar bir yanlışlığı da beraberinde getirmiş ve iyon değiştirme kapasitesine sahip tüm alüminosilikatlar “zeolit” adıyla anılmaya başlanmıştır. İlk zeolit mineralinin keşfinden iki yüzyıl sonra kimyacı Weigel ve Steinhoff, 1925 yılında suyu uçurulmuş zeolitlerin küçük organik molekülleri adsorbladıklarını ancak büyük molekülleri içerilerine kabul etmediklerini gözlemlemişlerdir [5].

Zeolitler, 1932 yılında Mc Bain tarafından, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özelliklerinden dolayı “moleküler elek” olarak adlandırılmıştır [1].

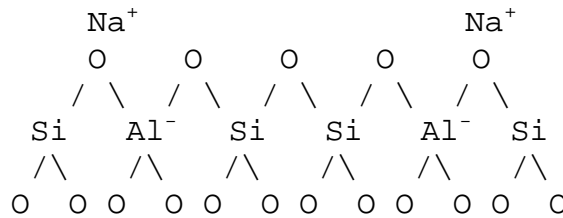
### **2.2. Zeolitlerin Kimyasal Bileşimi ve Yapısı**

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementleri içeren kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak bilinirler. Genel yapısal formülleri:

$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  şeklindedir. Bu formülde “M”, n değerlikli bir katyon ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$  v.b.) dur. Mol sayılarını gösteren x ve y ise zeolit türüne göre değişir.  $SiO_2/Al_2O_3$ 'ün mol oranı zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir [6].

Ayrıca zeolitlerin yapısal özelliklerine bakıldığında oksijen atomlarının sayısının silisyum ve alüminyum atomlarının toplam sayısına oranı için  $O/(Si+Al)=2$  yazılabilir. Kristal örgüsündeki Al/Si oranı değiştikçe farklı zeolitler oluşmaktadır. Bu oranın zeolitlerdeki en büyük değeri 1/1 ve mordenitte ( $Na_8(AlO_2)_8(SiO_2)_{40} \cdot 24H_2O$ ) olduğu gibi en küçük değeri de 1/5'tir [6].

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi,  $SiO_4$  ya da  $AlO_4$  dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4; alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan, bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu (ya da alüminyum iyonu) ile birleşebilir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi dörtyüzlülerin uzayda zincirleme birleşmelerinden, zeolitlerin bir bal peteğine benzeyen gözenek ve kanallar içeren kristal yapısı oluşur [2, 7].



Şekil 2.1.  $SiO_4$  ve  $AlO_4$ 'ün yapısı

Silisyum iyonunun yerini alüminyum iyonunun alması sonucu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi için ek bir artı yüke ihtiyaç duyulur. Bu ek artı yük, değişebilir katyonlarca ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{++}$ ) sağlanır [6].

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere

olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerir. Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ve 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 4 - 5, 6, 7 - 8 Å civarındadır. 6 Halkalı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2,5 Å kadardır. Ancak çok küçük moleküllerin ( $H_2O$  gibi) geçişine izin verir ve ayırma uygulamaları açısından pek önem taşımaz [2].

Zeolitleri benzer yapıdaki diğer mineral gruplarından ayıran en önemli özelliklerinden birisi de yapı içindeki kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Yapıda bu su moleküllerinin yer alabileceği bir boşluk vardır. Bu boşluklarda  $Na^+$ ,  $K^+$  ve  $Ca^{++}$  su molekülleri ile çevrilidir ve su molekülleri zayıf bağlarla hem artı yüklü katyonlara hem de silikat yapıya bağlıdır. Genellikle kalsiyumlu zeolitler diğerlerinden daha fazla su içerirler. Şabazit  $((Ca, Na_2)(Al_2Si_4O_{12}).6H_2O)$ , höylandit  $(Ca, Na_2)(AlSi_3O_8)_2.5H_2O$  ve stilbit  $(Ca, Na_2, K_2)(Al_2Si_7O_{18}).7H_2O$  yapısı içindeki su molekülleri potasyumdan daha çok kalsiyum katyonu ile bağlantılıdır [2, 8].

Zeolitlerin pencere çapları birçok sıvı ve gaz moleküllerinin büyüklükleri ile aynı düzeydedir. Zeolitler kristal yapının belirlendiği homojen bir pencereye sahip olduklarından, bir karışım içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalır [8].

Kimyasal bileşimlerine göre zeolitlerin sınıflandırılmaları silika/alümina mol oranına göre yapıldığı gibi aynı zamanda değişebilir katyonların tipine göre de yapılabilmektedir. Son otuzbeş yıl içinde 150'nin üstünde zeolit, laboratuvarlarda sentezlenmiştir. Doğada 7 tür zeolit mineralinin bol miktarda ve oldukça saf olarak bulunduğu anlaşılmıştır. Bu yapay ve doğal zeolit türlerinden günümüzde yaklaşık 14 tanesinin endüstriyel önemi vardır. Tablo 2.1'de endüstriyel öneme sahip olan zeolitler ve bazı özellikleri verilmiştir [8].

Tablo 2.1. Endüstriyel kullanımı olan zeolit türleri ve özellikleri [9]

| Tip           | Birim Hücre Bileşimi  | Boşluk Hacmi (mL/mL) | Gözenek Çapı (Å)          | Isıl Bozunma Sıc. (°C) | Si/Al Oranı |
|---------------|---|----------------------|---------------------------|------------------------|-------------|
| Zeolit A      | $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$          | 0,47                 | 4,2                       | 700                    | 1,00        |
| Zeolit X      | $\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$         | 0,50                 | 7,4                       | 772                    | 1,23        |
| Zeolit Y      | $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$         | 0,48                 | 7,4                       | 793                    | 2,43        |
| Mordenit      | $\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}$                | 0,28                 | 6,7x7,0                   | 1000                   | 5,0         |
| Zeolit ZSM-5  | $(\text{Li}, \text{Na})_2(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_{3,2m}$ | 0,53                 | -                         | -                      | >10         |
| Klinoptilolit | $\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}$                | 0,34                 | 8(3,3x4,6)<br>10(3,0x7,6) | -                      | 5,00        |
| Silikat-1     | $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}\text{F}_4(\text{TPA})_4$          | -                    | 5,4                       | -                      | $\infty$    |

## 2.3. Doğal Zeolitler

### 2.3.1. Doğal zeolitlerin oluşumu ve yapıları

Zeolitlerin keşfinin ilk zamanlarında bu minerallerin bazalit ve volkanik kaya boşluklarında oluştuğu öne sürülmüştür. Bu bulgular ışığında, zeolit oluşumları ortam koşulları ve oluşum mekanizmaları açısından aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır.

- Denizsel ortam oluşumu,
- Gölsel ortam oluşumu,
- Tuzlu göller ve playalarda doğrudan oluşum,
- Gömülme başkalaşımı sırasında oluşum,
- Volkanik kayalarda çatlak dolgusu şeklinde oluşum,
- Hidrotermal ve sıcak su kaynağı etkileri sonucu oluşum.

Bu oluşumlar için ana malzeme volkanik küller veya volkanik kökenli çözeltilerdir. Denizsel veya gölsel ortama karışan kül boyutundaki malzeme, bu ortamlarda çözünerek hidrolize uğrar ve zeolit sentezi gerçekleşir. Bu sentez için gerekli iyon ve moleküller doğrudan doğruya volkanizmanın son ürünü olarak hidrotermal çözeltiler tarafından da getirilebilir [10, 11].

Zeolit oluşumlarında mineral içeriği, pH, suda çözülmüş iyon derişimi, basınç ve sıcaklıkla değişir. Örneğin, pH'ın artmasıyla zeolit oluşum reaksiyon hızı artar, sudaki çözülmüş iyon derişiminin artmasıyla da volkanik camların zeolite dönüşümleri daha kolay olur. Metal katyonlarının ve bunların birbirine oranlarının da oluşan zeolit türünü etkilediği saptanmıştır. Kalsiyum zeolitleri sodyum karbonatlı göl birikimlerinde oluşmakta, potasyum filipsit  $(1/2 K)_3(Al_3Si_5O_{16}).6H_2O$  ise Na/K oranı 6 - 150 arasında değişen göllerde oluşmaktadır. Oluşan zeolit türünü etkileyen diğer önemli faktörler sıcaklık ve basınçtır. Basıncın artmasıyla sıcaklık da artar, daha az sulu zeolitler oluşmaya başlar ve zamanla susuz alümina silikatlara dönüşme görülür. Gömülme sıcaklığının 150 °C üzerine çıktığı durumlarda zeolitlerin feldspatlara  $(K, NaAlSi_3O_8)$  dönüştüğü görülmüştür [10].

Doğal zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çok yüzlülerin arasındaki boşluklardır. Yapı içinde tek bir kanal olabileceği gibi, farklı boyutlu birkaç tip kanalda bulunabilmektedir. Katyonların zeolit yapısındaki yerleri bellidir. Ancak zeolit minerali türleri arasında farklılık görülmektedir [9].

### 2.3.2. Türkiye'deki doğal zeolitler ve rezervleri

Yurdumuzda ilk doğal zeolit oluşumları 1971 yılında Gölpazarı - Göynük civarındaki analsim  $(Na(AlSi_2O_6).H_2O)$  oluşumlarında bulunmuştur. Bunu Ankara'nın batısında bulunan analsim ve klinoptilolit  $(Na_6(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}.24H_2O)$  yatakları izlemiştir. Ülkemizde genel olarak gözlenen zeolit türü daha çok klinoptilolit ve analsim olup, diğer doğal zeolit türüne çok az rastlanmıştır.

Türkiye'de detaylı etüdü yapılan tek zeolit rezervi Manisa - Gördes sahasıdır. Bu sahada 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Yine Bigadiç - Balıkesir yöresinde ise Türkiye'nin en önemli zeolit yatakları tespit edilmiş olup kolayca işletilebilecek 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Türkiye genelinde doğal zeolit rezervinin 50 milyar ton olduğu bildirilmiştir. Tablo 2.2'de Türkiye'de tespit edilmiş, endüstriyel önemi olan zeolit yatakları ve türleri görülmektedir [2].

Tablo 2.2. Türkiye'deki, endüstriyel önemi olan zeolit yatakları ve türleri [2]

| Bölge                                | Zeolit Türleri      |
|--------------------------------------|---------------------|
| Balıkesir - Bigadiç                  | Klinoptilolit       |
| Emet - Yukarı Yoncağağaç             | Klinoptilolit       |
| Kütahya - Şaphane                    | Klinoptilolit       |
| Gediz - Hisarcık                     | Klinoptilolit       |
| Manisa - Gördes                      | Klinoptilolit       |
| İzmir - Urla                         | Klinoptilolit       |
| Kapadokya Bölgesi (Tuzköy – Kayseri) | Şabazit ve Eriyonit |

### 2.3.3. Doğal zeolitlerin özellikleri ve kullanım alanları

Günümüzde birçok zeolit minerali tanımlanmış, özellikleri araştırılmış ve doğal zeolitlerden daha çok sayıda yapay zeolit üretilmesine rağmen bunlardan çok azı ticari olarak değerlendirilebilmektedir. Ticari olarak değerlendirilen doğal zeolitler başlıca mordenit ( $\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), şabazit ( $(\text{Ca}, \text{Na}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), eriyonit ( $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_{4,5}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ), klinoptilolittir ( $\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) [8]. Bu zeolitleri ait bazı özellikler Tablo 2.3'de gösterilmektedir.

Tablo 2.3. Doğal zeolitlerin bazı özellikleri [10]

| Zeolit        | Difüzyon Kontrolü |            |                    | Adsorb Yerleri | Sorpisyon Özellikleri |                |                                 |                               | pH Kararlılığı |
|---------------|-------------------|------------|--------------------|----------------|-----------------------|----------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------|
|               | Si/Al             | Halka Tipi | Halka Boyu(Å)      |                | H <sub>2</sub> O      | N <sub>2</sub> | nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |                |
| Analsim       | 2,0               | 6          | 2,8                | Kanal          | 8                     | 0              | 0                               | 0                             | -5             |
| Şabazit       | 1,4-2,8           | 8          | 4,1x3,7            | Kovuk          | 28                    | 20,0           | 10                              | 0                             | -4             |
| Klinoptilolit | 2,7-5,3           | 10<br>8    | 7,9x3,5<br>4,4x3,0 | Kanal          | 14                    | 11,0           | 4,0                             | 9,0                           | <2             |
| Eriyonit      | 3,0-4,0           | 8          | 4,2x3,6            | Kovuk          | 20                    | 15,0           | 9,0                             | 0                             | -3             |
| Ferriyerit    | 3,2-6,2           | 10<br>8    | 5,4x4,2<br>4,7-3,4 | Kanal          | 12                    | 11,5           | -                               | 7,5                           | <2             |
| Mordenit      | 4,4-5,5           | 12         | 7,0x6,7            | Kanal          | 15                    | 15,4           | 6,5                             | 8,8                           | <2             |
| Filipsit      | 1,3-2,9           | 8<br>8     | 4,2x4,4<br>2,8x4,4 | Kanal          | 22                    | -              | 0                               | 0                             | -4             |

Tablo 2.3'de görüldüğü gibi Si/Al mol oranları şabazit ve filipsit gibi doğal zeolitlerde 1,3 - 1,4 gibi düşük değerler alırken klinoptilolit, mordenit ve ferriyerit gibi zeolitlerde 5 - 6 gibi yüksek değerler alabilmektedir.

Gözenek boyutu analsimde 2,8 Å, mordenitte ise 7,0 Å civarındadır. Analsimde bulunan bu küçük gözenekler yalnızca su gibi çok küçük moleküllerin çok yavaş adsorblanmasına olanak sağlar. Gözenek boyutları yaklaşık 4,0 Å civarında olan eriyonit ve şabazit gibi doğal zeolitler ise n-parafinleri adsorblarken, izoparafinleri adsorblayamaz. Mordenitin ideal gözenek boyutu 7,0 Å olup benzen gibi büyük molekülleri adsorbsiyonuna şans tanır. Oysa bu gözenek boyutu yalnızca yapay zeolitlerde ve mordenit doğal zeolitinin geniş gözenek varyanslarında görülür. Doğal mordenit genel olarak küçük gözenek karakteristiği gösterir ve gözenek boyutu yaklaşık 3,8 Å civarındadır. Gözenek boyutunun küçük olması ise yapı bozukluğu nedeniyle kanal sisteminde meydana gelen tıkanıklıkla açıklanır [5].

Sulu çözeltilerde zeolitin kararlılığı pH'ın fonksiyonu olup yapının Si/Al mol oranıyla kontrol edilir. Mordenit, ferriyerit ve klinoptilolit asit - kararlı zeolitler olup, Si/Al mol oranı 5 - 6 olmaktadır. Zeolitlerin gözenek çapları dışarıdan yapıya sokulabilecek katyonlar vasıtasıyla değiştirilebilir. Bu tür zeolitlere “modifiye zeolitler” adı verilir. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri gözenek çaplarının değiştirilmesidir [2].

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabilirliği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen ikinci mineral olarak volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizsel ve gölssel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla doğal zeolit kullanım alanları hızla genişlemiştir [12, 13].

Zeolitler son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelmiştir. Doğal zeolitlerin bu özelliklerinden yararlanan kullanım alanları; kirlilik kontrolü, enerji, tarım - hayvancılık, maden - metalürji ve diğer kullanım alanları olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir [13].



### 2.3.3.1. Kirlilik kontrolü

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır [11, 12, 14]. Kirlilik kontrolünde kullanılan alanlar şu şekildedir:

#### a) Radyoaktif atıkların temizlenmesi

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{45}\text{Ca}$  gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte zararsız hale getirilmektedir. Uzun yıllardan beri nükleer endüstrisinin bu gibi arıtma problemlerinin çözümünde zeolitler kullanılmaktadır. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır [12, 13, 14].

#### b) Atık suların temizlenmesi

şehirlerin ve endüstriyel tesislerin atık sularında bulunan azot, balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmanın yanı sıra bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin  $\text{Pb}^{++}$ ) zeolitler tarafından tutulmaktadır. Ayrıca sulama, sel suları, azotlu gübreler ve hayvan dışkısı, nehir ve gölleri kirletmektedir. Bunu önlemek için doğal ve suni gübreler, klinoptilolitle karıştırılarak kullanıldığında azotun fazlası tutularak zararsız hale getirilmekte ve gübre kullanımında tasarruf sağlanmaktadır [12, 15].

#### c) Baca gazlarının temizlenmesi

Aktive edilmiş doğal zeolitlerin çeşitli gazları adsorbilme özellikleri, büyüklükleri sırasıyla zeolit türüne göre 2,5 – 4,3 Å arası değişen, yapılarındaki kanallardan kaynaklanmaktadır [10]. Bir zeolit türünden diğerine değişen bu spesifik kanal boyutu, zeolitlerin moleküler elek gibi davranarak çeşitli gazların seçici olarak adsorblanmasına yol açmaktadır. Bu özelliği sayesinde zeolitler petrol ve kömür

kullanılan tesislerin bacalarından çıkan CO<sub>2</sub> ve diğer kirletici gazlar (CO, SO<sub>2</sub> v.b.) ayrılabilir [10]. Mordenit ve klinoptilolitin bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur [14].

#### d) Petrol sızıntılarının temizlenmesi

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genişletilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metil oksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0,5 g/cm<sup>3</sup> ve yağ adsorblama kapasitesi 0,97 g olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır [10].

#### e) Oksijen üretimi

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır [12, 16]. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanılarak bu ortamlara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok yapay zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir [13].

### 2.3.3.2. Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında yapay ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır [10, 17].

a) Kömürden enerji elde edilmesi

Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yeraltında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler kömürün yeraltında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan  $SO_2$ 'nin yanında patlayıcı özellikteki azot oksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir. Fakat bu kullanım yaygın değildir [12].

b) Doğal gazların saflaştırılması

Zeolitler 1969 yılından beri kirlili ve saf olmayan doğal gazlardan  $SO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $H_2S$  ve  $CO_2$ 'nin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu işlem aktive olmuş doğal zeolitlerin çeşitli gazları adsorblayabilme özelliğinden kaynaklanmaktadır. Zeolit üzerinde değişen kanalların boyutları zeolitin gazları adsorblamasını sağlamaktadır. Doğal zeolitlerin bazılarında, zeolitin %47'si bu kanallardan oluşan gözeneklerden oluşmakta ve bu zeolitlerin yüzey alanları  $500 m^2/g$  değerine kadar ulaşabilmektedir. Böylece oldukça yüksek gaz adsorblama değeri elde edilmektedir [12, 13, 18].

c) Güneş enerjisinden faydalanma

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su alıp verme özelliğinden yararlanarak klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve güneş enerjisi transferinde ısı değiştiricisi olarak kullanılması mümkün görünmektedir [12].

d) Petrol ürünleri üretimi

Burada genellikle, adsorbsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan yapay zeolitler kullanılmakla birlikte petrol ve gaz içeren alanların aranmasında önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Doğal gazlardan su ve  $CO_2$ , mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır.

Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir [12, 17].

### 2.3.3.3. Tarım ve hayvancılık

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek, içeriğini kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükselmesini kontrol etmek amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır [16]. Tarım ve hayvancılıkta kullanıldığı alanlar şu şekildedir:

#### a) Gübreleme ve toprak hazırlanması

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum içeriği seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılmasını ve gübre tasarrufunu sağlamaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorbladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve setleşmeyi de önlemektedir [12, 17].

#### b) Tarımsal mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve adsorblama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcısı olarak yararlanılmaktadır [12, 18].

#### c) Toprak kirliliği kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasından yararlanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb, Cd, Zn, Cu gibi istenmeyen bazı ağır metallerin tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan <sup>90</sup>Sr miktarının büyük ölçüde azaldığı da saptanmıştır [12, 18].

#### d) Besicilik

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve mordenittir [12].

#### e) Organik madde muamelesi

Bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır [13].

#### f) Su kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır [12, 13].

### 2.3.3.4. Madencilik ve metalurji

Zeolitler madencilik ve metalurjide şu alanlarda kullanılmaktadır:

#### a) Maden yataklarının aranması

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonyada tüflü kumtaşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit, holanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir [13, 17].

## b) Metalurji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayinde  $\text{CaCO}_3$  ve doğal zeolit karışımı Cu - Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir [13].

### 2.3.3.5. Diğer kullanım alanları

#### a) Kağıt endüstrisi

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gün geçtikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit 10 mikrona kadar öğütüldüğünde aşındırma endeksi %3'den az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kağıda göre çok daha hafif kağıt üretimi mümkündür [12, 13, 18].

#### b) İnşaat sektörü

Zeolitik tüf yatakları, birçok ülkede puzzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolitik puzzolanlar, son beton ürününün daima yeraltı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulunmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarında kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermesi nedeniyle betonun katılaşma sürecinde açığa çıkan kirecin nötralleşmesini sağlayabilmektedir [12].

#### c) Sağlık sektörü

Doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerle kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolitin florürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak

kullanılmasıdır. Aynı madde Küba’da ülser ve ishal tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için kullanılmaktadır [12, 18, 19].

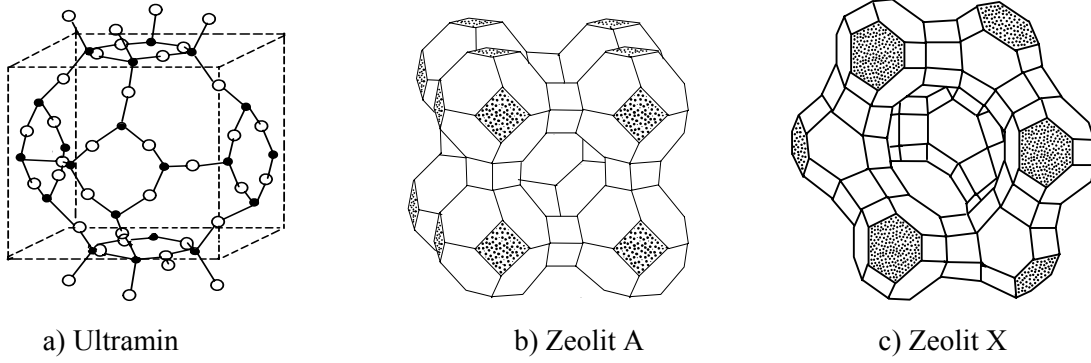
#### d) Deterjan sektörü

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak zeolitler fosfatların yerine kullanılmaktadır [12].

### 2.4. Yapay Zeolitler

Doğal zeolit minerallerinin, doğada volkanik kayaların boşluk ve çatlaklarındaki miktarının geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz olması, bilim adamlarını yapay zeolit üretmeye zorlamıştır. Yapay zeolitlerin yapısını ilk defa Barrer aydınlatmaya çalışmış ve 1953 yılında 30’dan fazla yapay zeolit çeşidi hazırlanmıştır [12].

Zeolit mineralinin en küçük yapıtaşları olan düzgün dörtyüzlü geometrisindeki  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  ve  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  iyonları oksijen köprüleri ile birleşerek Şekil 2.2a’da görülen ultramin adlı alümina silikatın birim hücrelerini oluştururlar. Bir zeolit minerali olmayan ultramarinin birim hücresi zeolitler için daha büyük bir yapıtaşı olmaktadır. Bu yapıtaşları basit kübik sisteme göre istiflenirse formülü  $\text{Na}_{12}(\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  olan ve Şekil 2.2b’de görülen A tipi yapay zeolit oluşur. Küpün merkezinde çapı 0,42 nm olan bir boşluk oluşur. Ortada ve 0,42 nm genişliğindeki pencerelere sahip  $0,775 \text{ nm}^3$  hacmindeki bu büyük boşluk; 0,20 nm genişliğinde pencerelere sahip  $0,157 \text{ nm}^3$  hacmindeki 8 küçük boşluk tarafından sarılmıştır. Bu 8 küçük boşluğu oluşturan Ultramin yapısındaki her bir yapıtaşına sodalit grubu da denir. Eğer bu sodalit grupları elmas yapısında sıralanırsa Şekil 2.2c’deki X tipi yapay zeolitler oluşur. Böylece sodalit gruplarının farklı şekillerde istiflenmesi yanında değişebilen katyonlarında farklı olması ile farklı özelliklere sahip çok sayıda yapay zeolit üretilmektedir. Bunlardan bazılarının adları 3A, 4A, 5A, 10X ve 13X şeklinde sıralayabiliriz [6].



Şekil 2.2a. Ultramin  
b. zeolit A  
c. zeolit X [6]

Zeolit yapı olarak keşfinden sonra endüstriye girişi 1954 yılında “Union Carbide” laboratuvarında Milton tarafından zeolit A ve zeolit X’in senteziyle başlamıştır. Bu zeolitler katı, sıvı ve birçok gaz sisteminde adsorbent olarak kullanılmıştır. Ayrıca modifiye edilerek çeşitli kataliz sistemlerinde kullanılırlar [1, 12].

Yapay zeolitlerin adlandırılmasının pratik sistemi yoktur ve birçok modifikasyonu henüz tasarlanmamıştır. Bu nedenle yapay zeolit bileşimi ve yapısını terimlerle göstermede basit sembollere dayanan bir sistem kullanılmaktadır [12].

#### 2.4.1. Yapay zeolitlerin sentezi ve yapıları

Yapay zeolitler doğal zeolitlere göre birçok anahtar avantajlara sahiptir. Yapay zeolitler benzerlik, tekdüzelik ve saf faz halinde üretilmektedir. Bundan dolayı istenen zeolit yapısını üretmek mümkündür [12].

Yapay zeolitlerin ilk meydana getirilenleri (örneğin zeolit A, X, Y) genellikle düşük silika/alümina oranına ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Bu zeolitler mordenitin bir sentetik şeklidir. İkinci meydana getirilen zeolitler (ZSM - 5, ZSM - 11, ZSM - 48 gibi) daha yüksek silika/alümina oranına sahiptirler [12, 20, 21].

Yapay zeolitler genellikle Na - alüminat jellerinden 20 - 150 °C sıcaklık aralığında, kuvvetli bazik ortamda üretilmektedir. Belirli bir reaksiyon süresi sonunda oda sıcaklığında soğutulan karışım filtre edilerek ayrılan kristaller su ile yıkanır ve



kurutulur. Bununla beraber birçok zeolitin alkali alüminosilikat jellerinden sentezlenebiliyor olmasına rağmen, zeolit sentezi ayrıca amonyum iyonu özellikle tetrametil amonyum (TMA) katyonu içeren sistemlerde de gerçekleştirilebilmektedir. Sisteme tuz veya baz eklenmesiyle katılan  $\text{NH}_4^+$  iyonu, bu katyon etrafında oldukça açık bir kristal yapı oluşumunu sağlar. Ayrıca karşı iyon gibi hareket ederek zeolit örgüsünün yükünü dengeler ve elde edilecek yapıyı belirlemede önemli rol oynayarak kristal yapıyı ve morfolojiyi belirler [9]. Bilimsel literatür incelendiğinde son zamanlarda çeşitli endüstriyel atıklardan da zeolit sentezlendiği görülmektedir. Örneğin alüminyum endüstrisinin atıklarından 4A ve 13X zeolitleri elde edilmiştir [22].

Zeolitlerde kristalizasyon süresi birkaç saat sürebildiği gibi, günlerce de sürebilir. Zeolit sentezinde kristalizasyon aşaması şu şekilde sıralanır.

- Başlangıç jelinin oluşumu,
- Zamanla bu jelin çözünmesi,
- Zeolit yapının oluşumu,
- Kristalizasyonun devamı, jel ve çözelti fazından kristal büyümesi,
- Oluşan ilk metastabil fazın çözünmesi,
- Metastabil faz çözünürken, daha stabil bir kristal fazın oluşup büyümesi,
- Metastabil fazın çözünmesi,
- Dengedeki fazın nükleasyonu,
- Sonuç kristal ürünün kristalizasyonu ve kristal büyütmesi.

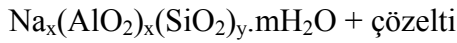
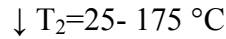
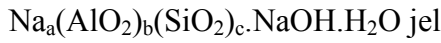
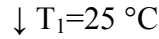
Hidrojel olarak tanımlanan sulu metal alüminasilikat jeli çözeltilerinden, katı ve kolloidal çözeltilerinden hazırlanabilir [8, 23].

Zeolit üretim proseslerinde kullanılan silika ve alüminyum kaynakları Tablo 2.4'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Silika ve alüminyum kaynakları

| Silika Kaynakları                | Alüminyum Kaynakları  | Kil Kaynakları  |
|----------------------------------|---|-----------------|
| Sodyum silikat çözeltileri       | Sodyum alüminat çözeltisi   | Ham kaolin      |
| Silika jel                       | Alüminyum tuzları (sülfat, klorür ve NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) | Metakaolin      |
| Kolloidal silika                 | Kolloidal alümina   | Halloysit       |
| Şekilsiz katı silika             | Alüminyum oksit   | Volkanik camlar |
| Uçucu külden elde edilen silikon |   |                 |

Zeolit jelinin hazırlanması ve kristalizasyonu Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemi için aşağıdaki reaksiyonlarla ifade edilir.



(Zeolit Kristali)

Kristalizasyonda kristallenme süresi zeolit türüne göre değişir. Kristalizasyonu etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir.

Başlangıç bileşimi

- SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- [OH<sup>-</sup>]

- Katyonlar, cinsleri ve konsantrasyonları

- İnorganik

- Organik

- Anyonlar, (OH<sup>-</sup>) hariç cinsleri ve konsantrasyonları

- H<sub>2</sub>O

Zaman

Sıcaklık

- Çok düşük, 25 – 60 °C

- Düşük, 90 – 120 °C

- Orta, 120 – 200 °C
- Yüksek, 250 °C ve daha yukarısı

Jel karışım faktörleri

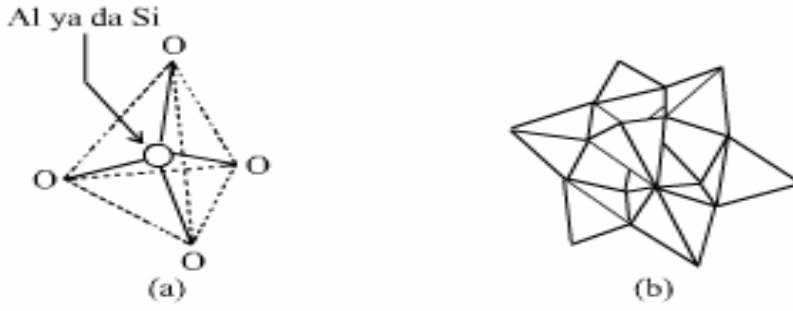
- Karıştırma hızı
- Bekletme
- Karıştırma sırası
- Karışımın tabiatı

Zeolit sentezinde başlangıç maddelerinin karıştırılması sonrasında zaman ilerledikçe katı ve sıvı faza ayrılan bir jel oluşumu gözlenir. Kristalizasyon ilerledikçe oluşan zeolit kristalleri başlangıç jeli karışımından daha büyük yoğunluğa sahip olduklarından dibine çökmektedirler. Katı, sıvı faz ayrılması ve çökme gözlenerek reaksiyonun kristal oluşumunun tamamlandığını gösteren en güvenilir yöntem katı fazın X-ışınımı kırınımı grafikleridir. Kristal oluşumu X-ışını kırınım tekniğinin yanı sıra, infrared spektroskopisi (IR), azot adsorpsiyonu ve pH ölçümü gibi yöntemler kullanılarak da saptanabilir. Özellikle IR spektroskopisi X-ışını kırınım yöntemine çok paralel sonuçlar vermektedir [8].

Üretilen kristal türü  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mol oranına çok bağımlıdır. Başlangıç jelinin yüksek silika içeriği  $\alpha$ -Kuartz ( $\text{SiO}_2$ ) oluşumuna sebep olmakta ve alüminyum miktarındaki artışta ise ZSM - 5 ve mordenit oluşumuna sebep olmaktadır [8, 24].

#### 2.4.2. Zeolit A yapısı ve özellikleri

Yapay zeolitlerden en çok kullanılan zeolit A'nın alümina silikat yapısı iki çeşit çok yüzlüden meydana gelmiştir. Bunlardan birincisi 8 adet dört yüzlünün basit bir küp biçimi verecek şekilde düzenlenmesinden oluşan D4R (dört çift halkalı), diğeri ise 24 adet dört yüzlüden oluşan kesik sekiz yüzlü, bir diğeri adıyla  $\beta$  kafesidir. Zeolit A'nın alümina silikat yapısı 12,3 Å kenar uzunluğuna sahip bir küpün orta kısmına bir D4R biriminin yerleşmesi ile meydana gelir. Şekil 2.3a ve b şekillerinde bir dörtyüzlü ve D4R yapısını oluşturmak üzere dizilişi görülmektedir.



Şekil 2.3a. Dörtüzlü  
b. D4R yapısı

Bu düzenleme küpün köşelerine yerleşmiş kesik sekizyüzlü ( $\beta$  kafesi) birimlerini oluşturur. Kesik sekizyüzlü  $6,6 \text{ \AA}$  serbest çapa sahiptir ve 36 kenar, 24 köşe; altısı kare, 8 ise altıgen olmak üzere 14 adet yüze sahiptir. Kesik sekizyüzlünün her bir köşesinde bir dörtüzlü atomu (Al, Si) bulunmakta, oksijen atomları ise bu atomlar arasında yer almaktadır [4].

Zeolit A sentezi genellikle  $25 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$  ler arasında; seçilen sıcaklığa, kullanılan başlangıç maddelerine, jeldeki su derişimine bağlı gerçekleşmektedir. Zeolit A uzun süre alkali ortamda kaldığında zeolit P ( $\text{Na}_6(\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{32}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) yapısına dönüşür ve oluşan zeolit P kristalleri ortamdaki zeolit A kristalleri yüzeyinde oluşur. Çok derişik ortamda zeolit P hidroksisodalit ( $\text{Na}_4(\text{AlSiO}_4)_3\text{Cl}$ ) yapısına dönüşür [8].

### 2.4.3. Yapay zeolitlerin kullanım alanları

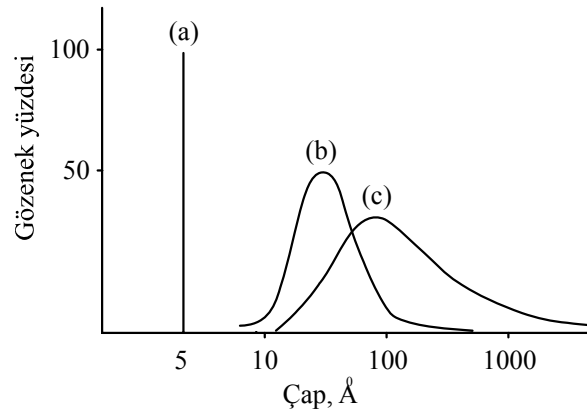
Zeolitlerin ticari olarak değerlendirilmesinde topoloji, bileşim, iç boşluk ve kanalların yapısı, kation değiştirme özelliği, tanecik büyüklüğü, çevre koşullarında yapının kararlılığı ve yapı bozuklukları gibi faktörler göz önünde tutulmaktadır [8].

Sentezlenen ilk zeolitler (örneğin zeolit A, zeolit X, zeolit Y) genelde düşük silika/alümina oranına ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptirler. Bu zeolitlerin iyon seçiciliği aşağıdaki şekilde sıralanmıştır [25].

Tek değerlikli iyonlar için seçiciliği  $\text{Ag} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Rb} > \text{Li} > \text{Cs}$  şeklinde, iki değerlikli iyonlar için seçiciliği ise  $\text{Zn} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Mg}$  şeklindedir.

Bu zeolitlerin yaptığı en iyi şey suyu kolayca adsorblaması ve kristal yapısını bozmadan adsorbladığı suyu geri verebilmesidir. Zeolitlerin bu özelliğine desorbsiyon denir ve bundan dolayı zeolitler desikant olarak kullanılmaktadırlar. Sentezlenen ikinci zeolitler (ZSM - 5 gibi) düşük konstrasyon, yüksek nem ve sıcaklık muamelelerinde etkilidirler. Yüksek silika zeolitleri pek çok alanda adsorban olarak kullanılmaktadırlar [12, 14, 26, 27, 28, 29].

Zeolitler tekdüze boşluk yapısına sahip olduklarından, genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbanlardan ayrılırlar. Şekil 2.4'de aktif karbon, silika jel ve zeolit gibi özel olarak geliştirilen adsorbantların gözenek boyutları dağılımının karşılaştırması yapılmıştır. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi bu adsorbantların içinde sadece zeolit molekül boyutları düzgün gözenekler içermektedir. Bu tekdüze boşluk sisteminden dolayı zeolitler tarafından bir gaz karışımı içinden sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorblanır. Daha büyük moleküller zeolitlerin moleküler elek özelliğinden dolayı dışarıda kalır [2, 8].



Şekil 2.4. Gözenek boyut dağılımı: (a) zeolit (b) silika jel (c) aktif karbon [2]

Zeolitlerin adsorban olarak kullanım alanları arıtma ve ayırma işlemleri olarak iki ana grupta toplanabilir. Genel olarak arıtma uygulamalarının zeolitlerin polar ya da polarize olabilen moleküllere olan yüksek kapasite ve seçicilik özelliklerine, ayırma işlemlerinin ise zeolitlerin molekül eleme özelliğine dayandığı söylenebilir. Tablo 2.5'de yapay zeolitlerin adsorban olarak kullanım alanları verilmektedir [8].

Tablo 2.5. Yapay zeolitlerin adsorplama alanında başlıca uygulamaları

| Aritma İşlemleri   | Ayırma İşlemleri  |
|--|---|
| I- Kurutma   | I- n-parafin/iso-parafin ayrılması                        |
| II- CO <sub>2</sub> tutulması (Doğal gaz ve havanın sıvılaştırılarak ayrılması)                            | II- Ksilenin ayrılması                                    |
| III- Kükürt bileşiklerinin tutulması (Doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının tatlılaştırılmasında) | III- Olefinlerin ayrılması                                |
| IV- Çevre kirlenmesini önlemede (Ağır metallerin atık sularından ayrılması)                                | IV- Havadan oksijen ve azot eldesi                        |
|  | V- Şekerlerin (Fruktoz, dekotroz, polisakkarid) ayrılması |

Yapay zeolit kristallerinin adsorbsiyon özelliklerinden proseslerde yararlanmak için, ticari maddeler yüksek oranda kristal zeolit ile beraber asal bir bağlayıcı içeren tabletler şeklinde hazırlanmıştır. Bu kümelerin oluşumu tabletlerde makro gözenekleri oluşturmaktadır. Bu da adsorban kapasitesini arttırmaktadır [12, 18].

Zeolitlerin önemli özelliklerinden biri de gaz adsorblamasıdır. Güçlü elektrostatik alan içinde zeolit gözenekleri, polar moleküller ile (su gibi) güçlü olarak birbirini etkiler. Apolar moleküllerde bu elektrik alanın kuvvetli polarizasyonu yüzünden kuvvetlice adsorbe edilebilmektedir. Bu sayede zeolitler koku giderilebilmesinde ve bazı gazların gaz karışımlarından kolayca ayrılmasında kullanılmaktadırlar [10, 13, 14]. Zeolitler gaz adsorblama özelliklerinden dolayı baca gazlarındaki CO<sub>2</sub> ve diğer kirlenici gazları da ayırabilmektedir [10]. Bu özellikle radyoaktif atıkların temizlenmesinde ve petrol sızıntılarının temizlenmesinde kullanılmaktadır. Radyoaktif atıkları adsorblayan zeolitler onları ortamdan uzaklaştırmakta ve zeolitle birlikte gömülüp zararsız hale getirilmektedir [12, 14, 15].

Zeolitler aynı zamanda katalizör ve katalizör taşıyıcı olarak da geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Geniş yüzey alanları, kristal yapısında bulunan SiO<sub>4</sub> ve AlO<sub>4</sub> dörtyüzlülerinin belirli ve tekrarlanabilir dizilişte olmaları zeolitleri katalitik uygulamalar için seçici kılmaktadır. Genel olarak yapay zeolitlerin katalitik kullanım alanları dört ana başlık altında toplanabilir.

- Petrol işlenmesi,
- Petrokimya sanayi,
- Kimyasal maddeler sentezi,
- Kirlilik kontrolü [8, 10, 11, 30].

Zeolit esaslı katalizörler; katalitik kırınım, hidro kırınım, parafinli kırınım, parafinli ve bileşenli aromatiklerin izomerleşmesi, metanolün hidrokarbonlara çevrilmesi proseslerinde kullanılmaktadır [12, 19]. En önemli ve sürekli genişleyen uygulama alanı sıvı katalizörlü kırınımdır. Bu işlem için gerekli olan asitlik, geniş gözenekli, nadir toprak metalleri ile yer değiştirebilen katyonlar içeren zeolit Y katalizörleridir. Zeolit ile katalizörlerin ilavesi ürün kalitesini ve verimin yükselmesini sağlayan reaksiyon sıcaklığına erişebilmesini hızlandırmaktadır. Hidro kırınımında ise yüksek kaynama noktalı petrol ürünleri, yüksek basınçta ve sıcakta, çift emülsiyonlu katalizör kullanımıyla parçalanarak düşük kaynama noktalı ürünleri oluşturmaktadır. Sıvı katalizörlü parçalanmada olduğu gibi hidro kırınımında zeolit Y kullanılmaktadır [18, 27].

Yapay zeolitler iyon değiştirici özellikleri sayesinde deterjanlarda katkı maddesi olarak geniş kullanım alanına sahiptirler. Deterjanlarda çevre kirliliğine sebep olan fosfatların yerine kullanılan  $\text{Na}^+$  formunda sentezlenen zeolit A, normal yıkama sıcaklığında hızlı bir değişim gerçekleştirerek, sertlik gidermede  $\text{Ca}^{+2}$  seçiciliğine sahiptir, fakat  $\text{Mg}^{+2}$  seçiciliği bakımından başarılı olamamaktadır. Üreticiler bu nedenle  $\text{Mg}^{+2}$ 'yi da uzaklaştırmak için zeolit X'in  $\text{Na}^+$  formu kullanılmıştır. Bazı deterjanlarda NaA ve NaX karışımları birlikte bulunmaktadır. Deterjanlarda kullanılmak üzere geliştirilen zeolit A kristalleri özel bir kristal morfolojisine sahip parçacık boyutu özellikleri taşımaktadır. Bu morfolojide, daha çok kübik yapıda ve kenarları küt görünümündedir. Bu sayede makinede çalkalanan çamaşırın parçacıklarla teması sonucu yıpranmaları engellenmiş olmaktadır. Zeolit A, polikarboksilat, sodyum karbonat üçlü sistemi trifosfatların yerine geçmektedir. Yapıcı sistem zeolit A/polikarboksilat/karbonat sisteminin bütün kısımlarının fonksiyonu Tablo 2.6'da verilmiştir [12, 16].

Tablo 2.6. Zeolit A/polikarboksilat /karbonat sisteminin bütün kısımlarının fonksiyonu [10]

| <b>Zeolit A (%15 - 25)</b>  | <b>Polikarboksilat (%2 - 5)</b>           | <b>Karbonat</b>           |
|---|---|---------------------------|
| İyon değişimi su yumuşatıcı temizleme işlemi  | Başlangıç etkisi kalıntı engelleme        | Alkalilik temizleme       |
| Partiküle edilmiş toprakla koagülasyon moleküler olarak disperse edilmiş kütle adsorbsiyonu | Toprağın dispersiyonu toprak süspansiyonu | CaCO <sub>3</sub> oluşumu |
| Toprak süspansiyonu   | Durağan etki temizleme işlemi             |                           |

Yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve su tutmasıyla tarımda kullanılan zeolit toprağın nemini ve hayvan gübresi kokusunu kontrol etmektedir [12, 31].

Yapay zeolitlerden soğutucuların arıtılmalarında da yararlanılmıştır. Soğutma ve dondurma sistemleri yalıtım devrelerinde genellikle kloro - floro hidrokarbonlardan oluşan su ile harekete geçen bozunmalara karşı korunmalıdır. Bu etki sadece suyu adsorblayan zeolit ile doldurulmuş tüplerle sağlanmaktadır [16, 18].

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalması, su ve hava kirliliği nedeniyle olmaktadır [8, 12, 15]. Oksijen eksikliği hayvan, bitki ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak oksijence zengin hava sağlanabilmektedir [10]. Ayrıca hayvan yemlerine ilave edilen zeolit yem giderinin düşmesine, az kokulu dışkılar alınmasına ve daha besili hayvanlar üretilmesine sebep olmaktadır [3, 13].

Ayrıca yapay zeolitlerde kağıt endüstrisi, inşaat sektörü ve sağlık sektöründe kullanılmaktadır [12, 13].



## BÖLÜM 3. KIRMIZI ÇAMUR

### 3.1. Boksit ve Mineralleri

Alüminyum üretiminde kullanılan en önemli hammadde boksit cevheridir. Boksit bir mineral olmayıp, diasporit ( $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ), böhmit ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ), hidrarjilit (gibsit) ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) ve alümina ( $Al_2O_3$ ) minerallerinin bir karışımıdır. Boksitler ayrıca silis, demir oksitler ve titanyum oksitler içerirler. Bu yan bileşenler boksit cevherinin kalitesini belirlemektedir. Boksitler genel olarak %40 civarında  $Al_2O_3$ , %30 dan az  $Fe_2O_3$  ve bir miktar silis içerir [3, 32, 33, 34, 35].

Boksitler, içerdikleri demir minerallerinin cins ve oranlarına bağlı olarak; kahve, kırmızı, pembe, açık sarı, kirli sarı, bej, gri ve alacalı gibi değişik renklerde olabilmektedir. Toprağımsı ve kirli görünümüne sahip olanların yanında masif, oldukça sert ve parlak olanları da mevcuttur [32].

#### 3.1.1. Alümina

Alümina doğada hidroksiti ve oksidi şeklinde bulunur. Doğada saf olarak bulunan  $Al_2O_3$  e korund denir. Korund beyaz renklidir, fakat farklı renklerde ortaya çıkması eser miktarda içerdiği safsızlıktan meydana gelir. İçinde bir miktar  $Cr_2O_3$  bulunan  $Al_2O_3$  yakut, titan ve demir karışımı ihtiva edene ise safir denir [36].

Alümina oranı yüksek boksit cevherlerinde ya da korund olarak isimlendirilen cevherde alüminyum oksit  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  şeklinde gösterilmiş olup hegzagonal kristal yapısına sahiptir. Bu kristal yapıdaki  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  doğada elmaştan sonra en sert mineraldir. Sertliği 9 mohs olup özgül ağırlığı  $4,0 - 4,1 \text{ g/cm}^3$  arasındadır [37].

### 3.1.2. Gibsit

Gibsit sertliği 2,5 – 3,5 mohs ve özgül ağırlığı 2,3 – 3,4 g/cm<sup>3</sup> arasında değişen boksit cevheridir. Al(OH)<sub>3</sub> ya da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O formülleri ile gösterilen gibsit bazen monoklinik ve bazende hegzagonal sistemde kristallenen  $\gamma$  – alümina trihidrattır [38, 39].

### 3.1.3. Böhmit

Böhmit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O bileşiminde bir  $\gamma$ - alümina monohidrattır. Özgül ağırlığı 3,0 – 3,2 g/cm<sup>3</sup> ve sertliği 3,5 – 5,0 mohs civarındadır. Doğada genellikle demir mineralleri ile karışık küçük kristaller olarak ortaya çıkan böhmit ortorombik kristal sistemine sahiptir. Kırmızı kahverengiden grimsi kahverengiye kadar değişen renkleri görölmektedir [39].

### 3.1.4. Diasporit

Diasporit minerali  $\alpha$  – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ - alümina monohidrat) yapısına sahip, ortorombik kristallerden meydana gelmiştir. Kimyasal bileşimi itibariyle böhmite benzemekte ancak kristal yapılanması bakımından farklılık göstermektedir. Diasporit böhmitin diyajenez ve hafif metaformizma ile değişmesinden meydana gelmiştir. Sertliği daha yüksek (6,5 – 7,0 mohs) bir boksit minerali olan diasporit tabii olarak korund ve zımpara ile birlikte dolomit ve garnüler kil taşları veya kristalize şistler halinde yer almaktadır [39].

## 3.2. Boksitlerin Jeolojik Oluşumları

Boksit cevherleri, jeolojik oluşumlarına göre iki gruba ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi lateritik diğeri ise karstik boksitleridir. Lateritik boksitlere aynı zamanda silikat boksitleri adı verilmekte olup, silikat kayalarının tropik koşullarda değişmelerinden oluşan bol hidrarjilitli boksitlerdir. Değişime uğrayan kaya bazik boksit olduğunda demir oranı da yüksek olmakta ve yalnızca laterit ismi verilmektedir. Boksitin orijinini teşkil eden ana kayaçta önce nefelinli feldisfatlar

yüzeysel değişme ile kaolinleşmiş, daha sonra özellikle tropik yağmur tarafından silis, alkali ve toprak alkaliler yıkanıp giderken saf alüminyum minerallerin ise kılcal çatlaklar yolu ile hafif asitli sular tarafından yüzeye taşınmıştır [37].

### 3.3. Kullanım Alanları

Alüminyum minerallerinden gipsit, böhmit ve diasporit içeren boksitler genellikle metalik alüminyum üretiminde, diasporit zaman zaman zımpara taşı üretiminde yüksek tenorlu boksitler veya boksitlerden üretilen alümina, refrakter malzeme üretiminde, korund ise aşındırıcı ve kesici malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca özel renk ve desene sahip korund kristalleri süs taşı (yakut, safir gibi) olarak ta kullanılabilir. Metalik alüminyum ise, elektrik, kimya, inşaat, tıp ve otomotiv sanayinde her alanda kullanılabilen hafif bir metaldir [35].

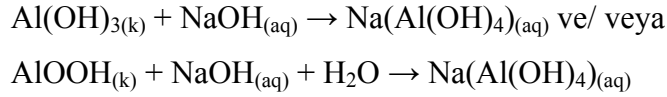
### 3.4. Boksitten Alümina Üretimi ve Kırmızı Çamur

Alüminyum metali üretilirken elde edilen ilk madde alüminadır [3]. Alümina üretimi için en çok kullanılan yöntemler dört ana grupta toplanabilir.

a) Asidik Yöntemler: Bu yöntemde elde edilen alümina saf değildir. Ayrıca çok pahalı cihazlar gerektiğinden ve kullanılan asidin geri kazanılması çok zor olduğundan ekonomik değildir.

b) Elektrotermik Yöntemler: Bu yöntemde çok fazla elektrik enerjisi tüketimi söz konusudur. Ayrıca üretilen alümina yeterli saflıkta olmadığından uygulama alanı pek yoktur [3, 40].

c) Bazik Yöntemler: Günümüzde en yaygın uygulama boksitlerin Bayer Prosesine göre NaOH çözeltilerinde çözümlendirilmesidir. Boksitteki mineraller, cinsine göre (örneğin gipsit kolay, böhmit ve diasporit zor çözünür) 150 - 250 °C sıcaklıkta, 10 - 30 atmosfer basınç altında ve farklı NaOH derişimlerinde (bu derişimler Na<sub>2</sub>O cinsinden verilmektedir) reaksiyona tabi tutulur. Cevherdeki alüminyum, aşağıdaki reaksiyonlarına göre sodyum alüminat şeklinde çözeltilmeye alınır.



Cevherdeki demir, titanyum ve kalsiyum oksitler bazik çözelti ile reaksiyona girmezler ve kalıntı olarak kalırlar. Silika ise kısmen reaksiyona girer ve sodyum alüminyum silikat bileşimini oluştururlar. Dolayısı ile cevherin silika içeriğine bağlı olarak bir miktar alkali ve alümina kaybı söz konusudur. Bu sebeple bazik yöntemlerde cevherin silis modülü ( $M_{Si} = \%Al_2O_3/\%SiO_2$ ) çok önemlidir. Düşük silikalı cevherler için “Bayer Prosesi”, yüksek silikalı cevherler için “Deville - Pechiney Prosesi” olmak üzere iki tip bazik yöntem dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır.

d) Kombine Prosesi: Diğer kullanılan yöntemlere ek olarak birde Bayer Prosesi ile Spekani (Sinter) Prosesinin birlikte tatbik edildiği “Kombine Prosesi” mevcuttur.

Kırmızı çamur, Bayer Prosesi ile alümina üretimi sırasında oluşan bir atıktır. Üretime giren boksit cevherlerinin yaklaşık %35 - 40'ı çamur olarak atığa geçmekte ve daha sonra yıkanarak atık barajına pompalanmaktadır [3, 40].

### 3.5. Bayer Prosesi

100 Yılı aşkın süredir boksit minerallerinden alümina üretiminde en ekonomik olarak kullanılan yöntem “Bayer Prosesi” denir. Bu proses 5 ana bölümden oluşmaktadır [41].

#### 3.5.1. Hammadde hazırlama bölümü

Boksit cevheri kırılır, ezilir ve daha sonra belli sıcaklık ve uygun şartlar altında (NaOH) ile birlikte öğütülür. Bu işlemden sonra ham pulp hazırlanır [41].

### 3.5.2. Otoklav ve kırmızı çamur bölümü

Bu bölümde ham pulp ön ısıtıcılarla ısıtıldıktan sonra, otoklavda basınç altında (36 atm) ve dolaylı buharla (235 °C) ısıtılarak reaksiyona sokulur. Burada alümina sodyum alüminat olarak sıvı faza geçer ve çözülmeyen atık hafif bir şekilde soğutulur. Katı atıkta kabaca silikat kumu ve kırmızı çamur vardır. Alümina çözeltiye alındıktan sonra geri kalan katı faza kırmızı çamur denir. Çöktürme işleminden sonra kırmızı çamur alt akımdan alınır, ters akımlı yıkama sistemi ile yıkandıktan sonra atık barajına pompalanır. Filtre edilir ve filtre edilen atık herhangi bir kirletici kalmayınca kadar yıkanır [41].

### 3.5.3. Dekompozisyon ve hidrat filtrasyonu bölümü

Bu bölümde doymuş sodyum alüminat çözeltisi aşılama hidratıyla  $[Al(OH)_3]$  karıştırılıp dekompozitlere gönderilir. Burada meydana gelen hidroliz olayı sonucu alüminyum hidroksit kristalleri elde edilir [41].

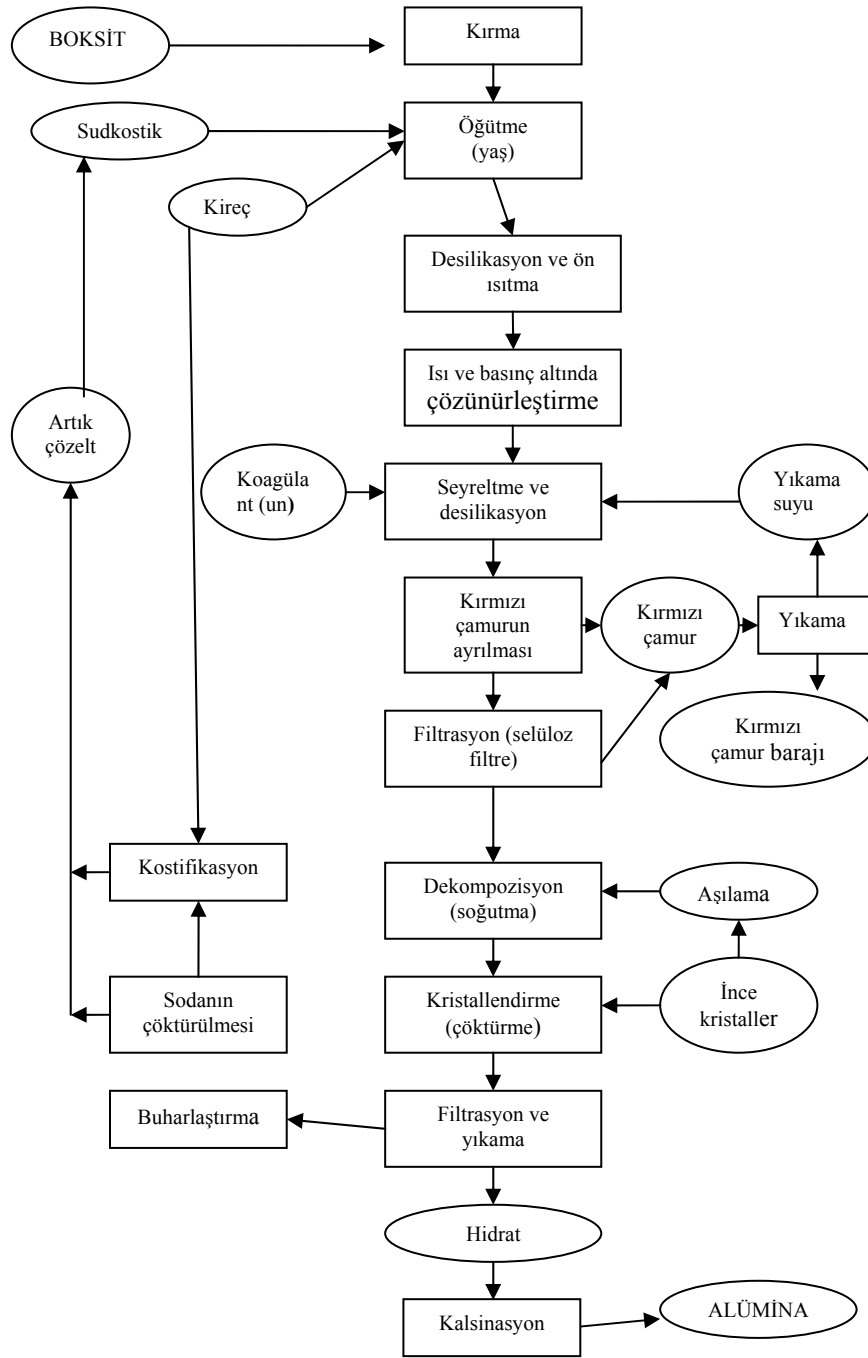
### 3.5.4. Kalsinasyon bölümü

Burada hidrat ürünlerinin büyük kristalleri yıkanır ve daha sonra fiziksel ve kimyasal suyu uçurulur. 1000 °C'de fırından ayrılan alümina, tekrar soğutucularda soğutulduktan sonra elektroliz ya da alümina depolarına sevk edilir [41].

### 3.5.5. Buharlaştırma

Bu bölümde zorunlu olarak çözeltiye giren suların çözeltilerden ayrılması ve soda ayırımı yapılır. Ayrıca buharlaştırma işlemi sırasında ortaya çıkan sıcak sular kazan dairesinde ve çeşitli kademelerde kullanılmak üzere başka bölümlere gönderilir [3, 42, 43].

Bayer Prosesinin akım şeması Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Bayer prosesi akım şeması [33]

### 3.6. Kırmızı Çamurun Oluşum ve Özellikleri

Boksitlerin işlendiği alümina üretimindeki atık madde, Bayer prosesinde çözünürleştirme sırasında meydana çıkar. Kırmızı çamurun kimyasal ve mineralojik kompozisyonu boksitin ayrı kompozisyonundan ve uygulanan teknolojiye etkilenir [42].

#### 3.6.1. Kimyasal kompozisyon

Boksitlerin çözünürleştirilmesi sırasında toplam alüminanın %76 - 93 kadarı alüminat çözeltisinde sıvı faza geçer. Boksitteki silis  $\text{SiO}_2$  veya alüminyum silikatlar halinde demir, titan ve az miktarda bulunan Ga, V, P, Ni, Cr, Mg gibi maddeler katı kısımda kalarak kırmızı çamuru oluşturur. Boksit atıklarının diğer iki ana bileşeni sodyum ve kalsiyum genellikle boksitte bulunmayıp atığa teknolojik işlemler sonucu geçerler [43].

Kırmızı çamurun kimyasal kompozisyonu genel olarak; %30 - 60  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %5 - 20  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %1 - 20  $\text{SiO}_2$ , %1 - 10  $\text{Na}_2\text{O}$ , %2 - 8  $\text{CaO}$ , % 5 - 6  $\text{TiO}_2$  ve %5 - 15 kızdırma kaybı oranındadır. Tane büyüklüğü 1 mikronla 2 mm arasında değişir ve çoğu 10 mikronun altındadır. Yoğunluk ise 2,7 – 3,2 ton/m<sup>3</sup> arasında değişir. Tablo 3.1’de kırmızı çamurda bulunan kimyasal maddeler ve mineraller verilmektedir [44].

Tablo 3.1. Kırmızı çamurda bulunan kimyasal maddeler ve mineraller [44]

| Bileşen   | Mineralojik Adı                       | Yapısı ve Gösterilişi   |
|---|---------------------------------------|---|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Gipsit                                | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O)   |
|   | Böhmit                                | AlOOH (β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O)  |
|   | Diosporit                             | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O  |
|   | Alumogötit                            | Fe/AlOOH  |
|   | Sodyum alüminyum silikatlar (sodalit) | NAS, 3(Na <sub>2</sub> OAl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2SiO <sub>2</sub> )Na <sub>2</sub> XnH <sub>2</sub> O |
|   | Kalsiyum alüminyum silikatlar         | CAS   |
|   | Tri-kalsiyum alüminyum silikat        | 3CaOAl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .6H <sub>2</sub> O   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Hematit                               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
|   | Götit                                 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O  |
|   | Manyetik                              | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  |
|   | Pirit                                 | FeS <sub>2</sub>  |
|   | Markazit                              | FeS <sub>2</sub>  |
| SiO <sub>2</sub>  | Kuartz                                | SiO <sub>2</sub>  |
|   | Sodalitler                            | NAS   |
|   | Kalsiyum alüminyum silikatlar         | CAS   |
| TiO <sub>2</sub>  | Sodyum titanat                        | Na <sub>2</sub> OTiO <sub>2</sub>   |
|   | Kalsiyum titanat                      | CaOTiO <sub>2</sub>   |
|   | Sodyum meta titanat                   | NaHTiO <sub>3</sub>   |
| Na <sub>2</sub> O   | Sodalitler                            | NAS   |
|   | Sodyum titanatlar                     | Na <sub>2</sub> O.TiO <sub>2</sub>  |
|   | Diğer sodyum tuzları                  |   |
| MgO   | Magnezyum alüminyum silikatlar        | MAS   |
|   | Magnezum hidroksitler                 | Mg(OH) <sub>2</sub>   |
|   | Dolomit                               | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
|   | Manyezit                              | MgCO <sub>3</sub>   |
| CaO   | Trikalsiyum alüminat                  | 3CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O  |
|   | Kalsiyum titanat                      | CaOTiO <sub>2</sub>   |
|   | Fosforit                              | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>   |
|   | Florit                                | CaF <sub>2</sub>  |
|   | Kalsiyum meta vanadat                 | Ca(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
|   | Kalsiyum alüminyum silikatlar         | CAS   |
|   | Apatit                                | Ca <sub>5</sub> [(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F]   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | Kalsiyum meta vanadat                 | Ca(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| Kızdırma Kaybı 1100 °C'ye kadar ayrılan kristal su, ısı ile ayrılan CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> ve organik maddeler |                                       |   |



### 3.6.2. Mineralojik kompozisyon

Atıkların mineralojik kompozisyonu kısmen boksitin değişmeyen fazlarına bağlıdır, kısmen de ani oluşan fazlardan ya da proses teknolojisi sırasındaki kontroller sırasında tayin edilir.

Minerallerin reaksiyonları sonucu açığa çıkan gazlara en iyi örnek, silisin alüminat çözeltisi ile yaptığı reaksiyondur; bu reaksiyonla sıcaklık, kostik konsantrasyonu, reaksiyon zamanı, katı bileşenlerle miktarları, çözeltideki safsızlıklar gibi teknolojik parametrelere bağlı olarak değişen kompozisyonlarda sodyum alüminyum silikatlar aşağıdaki formüle göre meydana gelir:

$3(\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2)\text{Na}_2\text{X}.\text{nH}_2\text{O}$  burada X:  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{AlO}_2^-$  olabilir. Boksitlerin çoğunda demir bileşenleri, Bayer çözeltisinde katı fazda bulunur. Boksitteki götit formunda bulunan demir bileşeni genellikle kırmızı çamurun çökme ve filtrasyon işlemlerine olumsuz yönde etki eder. Bu durumda çözünürleştirme işlemine CaO, sülfatlar, klorürler gibi katkı maddeleri ilave edilir. Kontrol edilen şartlar altında götit hematit haline dönüşür ve sonuç olarak çamurun çökme ve filtrasyon karakteristikleri iyileşir [41].

### 3.7. Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi

Kırmızı çamurun %90'ının 10 mikronun altında tane boyutuna sahip olması, değerlerin kazanımı açısından gravitasyonel, magnetik ve boyutsal ayırmaların etkili olmadığı önceki çalışmalarda saptanmıştır. Kırmızı çamurun değerlendirilmesi üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmaları iki ana grupta incelemek mümkündür. Birincisi kırmızı çamurun tümünü veya bazı bileşenlerini hammadde olarak kullanıp kimyasal ürünler elde etme amacına dönük araştırmalar, ikincisi kırmızı çamurun inşaat sektöründe veya başka amaçlarla olduğu gibi iki ana grupta incelemek mümkündür [33, 44].

Kırmızı çamurun toplu değerlendirilmesini hedef alan sinter ya da izabe yöntemiyle pik demir üretimi ve cürufun işlenmesi yolu dışında pek çok değerlendirme seçenekleri vardır. Bunların başlıcaları kırmızı çamurun,

- Atık su arıtımında adsorban,
- Kauçuk endüstrisinde dolgu maddesi,
- Radyoaktif atıkların giderilmesinde hammadde,
- Ekilebilir toprak ıslahında kullanımı,
- Seramik yer karosu pigmenti,
- Hafif inşaat malzemesi ve izolasyon malzemesi olarak,
- Aşındırıcı,
- Çimentoya katkı maddesi olarak kullanımındadır.

Çok çeşitlilik gösteren bu uygulama alanlarının ortak özellikleri, kırmızı çamurun içerdiği bütün değerlerin bir arada kazanımına olanak vermeleridir. Bu nedenle son yıllarda giderek önem kazanan çözüm şekillerinden biri, kırmızı çamurun sinter ve izabe işlemleriyle pik demire indirgeyerek demiri kazanmak, izabe sırasında cürufa geçen alümina, sodyum oksit, titandioksit, zirkonyum, uranyum, toryum ve nadir toprak metallerini liç işlemi, hidrolitik çöktürme, klorinasyon, kristalizasyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi çeşitli yöntemler elde etmektir. Sayılan bu maddeler alındıktan sonra cürufun liç artığı gübre, çimento v.b. yapımında kullanılmaktadır [33].

Çengelolu Seydişehir kırmızı çamurunu  $H_2SO_4$ 'de çözmüş, çözeltideki  $Fe^{+3}$  ü metalik demirle  $Fe^{+2}$  ye indirgemiş, 60 °C'de konsantre edip -5 °C'de  $FeSO_4.6H_2O$  elde etmiştir. pH 1,5 olan demiri ayrılmış çözeltilinin kaynatılmasıyla titanın hidroliz olarak çökmesi sağlanmıştır. Çökelekten  $TiO_2$ , çözelti kısmından ise alkol veya aseton ilavesiyle şap elde edilmiştir [45].

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, nitrik asitli ortamda kırmızı çamurun sulu çözeltilerdeki metil mavisi gibi bazik boyaların absorbanı için uygun olduğu termodinamik olarak belirlenmiştir [46].

Çengeloğlu ve arkadaşları kırmızı çamuru sulardaki florun uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. Kırmızı çamuru asitle muamele ederek aktifleştirmenin florun uzaklaştırılma verimini arttırdığını tespit etmişlerdir [47].

Gupta ve arkadaşları da kırmızı çamurun sulu çözeltilerdeki Cd ve Zn için uygun adsorbant olduğunu masa üstü kolon uygulamalı deneyler ile göstermişlerdir [48].

Kırmızı çamurun hafif yapı malzemesi ve ısı izolasyon maddesi üretiminde kullanılması amacı ile bazı çalışmalar yapılmıştır. Kırmızı çamurdan tuğla yapım tekniği üzerinde ilk kez Almanya'da çalışılmıştır. Metot bir tuğla fabrikasında yıllardan beri uygulanmaktadır [42].

Genç ve arkadaşları modifiye edilmiş kırmızı çamuru sulardaki inorganik arseniğin uzaklaştırılması için adsorbant olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada zaman, parça boyutu, pH, adsorbant miktarı ve sıcaklık önemli parametrelerdir [49].

Gupto ve arkadaşları atık sulardan kanserojenik ve yüksek oranda zehirli bileşikler olan klorofenol ve türevlerinin uzaklaştırılmasında kırmızı çamurun kullanılabileceğini göstermişlerdir. Bu geliştirilen proses ile oldukça ekonomik, hızlı ve yenilenebilir olarak fenolik bileşiklerin atık sulardan uzaklaştırılması sağlanmıştır [50].

Kauçuk endüstrisinde kırmızı çamur dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

Dekoratif tuğla üretiminde %25 - 30 portland çimentosuna %15 – 30 öğütülmüş taş ve diğer karışımlarla beraber %18 – 21 kırmızı çamur karıştırılarak sertliği ve mukavemeti arttırılmıştır [3].

Erçağ ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kırmızı çamur dolomit ve kok ile karıştırılarak 1100 °C'de sinterleştirilmiş ve pellet haline getirilmiştir. Pig demir ve slag üretmek için 1550 °C'de eritilmiştir. Slag 90 °C'de %30 luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç yapılarak SO<sub>2</sub> ile indirgenmiştir. Daha sonra %10'luk Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile muamele edilerek sulu çözeltilerden silika ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geri kazanılmıştır [51].

Kimyasal fosfat bağlı seramiklerden özellikle magnezyum, demir ve alüminyum içerikli olanları uçucu kül, mineral atıklar, kırmızı çamur, çelik endüstri atıkları ve doğal tahta fiberlerinden sentezlenebilmektedir. Bu seramikler özellikle zararlı radyoaktif atıkların zararsız hale getirilmesinde, yol ayırımında ve yağ temelli çimento yapımında kullanılırlar [52].

Kırmızı çamurun ziraata elverişli toprakların geliştirilmesinde kullanılabileceğini, ancak böyle bir uygulamanın kırmızı çamurun taşıma masrafları nedeni ile uygun olmayacağı belirtilmektedir [3].

## **BÖLÜM 4. MATERYAL ve YÖNTEM**

### **4.1. Deneylerde Kullanılan Maddeler ve Materyaller**

#### **4.1.1. Standart zeolit numunesi**

Moleküler elek özelliği gösteren zeolitler, sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum gibi IA ve IIA grubu elementlerin kristal alüminyum silikatlarıdır. Bu çalışmada kullanılan standart zeolit Merck firmasından temin edilmiştir.

#### **4.1.2. Kırmızı çamur**

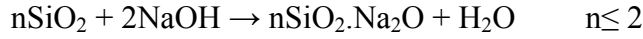
Çalışmalarda kullanılan kırmızı çamur, Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. Genel Müdürlüğü Tesislerinden temin edilmiştir. Yaş olan numune havada kurutulmuştur. Daha sonra etüvde (Nüve F.N.400 (0 - 250 °C) 105 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar bekletilerek bütün analizler ve denemeler bu kurutulmuş kırmızı çamur ile yapılmıştır.

#### **4.1.3. Sodyum silikat çözeltisi**

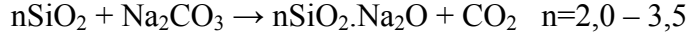
Çalışmalarda kullanılan sodyum silikat çözeltisi ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) Ege Kimya A.Ş.’den temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  çözeltisinin % kimyasal bileşimleri % 9,13  $\text{Na}_2\text{O}$ , % 27,07  $\text{SiO}_2$ , % 63,80  $\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Yoğunluğu (d) 1,39 g/mL dir.

Sodyum silikat çözeltisi iki ayrı yöntemle elde edilebilir. Bunlardan birincisi direkt yöntemdir. Bu yöntemde silis otoklavlarda 180 – 220 °C sıcaklıkta basınç altında NaOH ile çözünürleştirilir.



İkinci yöntemde ise 1200 °C’de özel fırınlarda silis sodyum karbonat ile ergitilerek katı silikat üretilir.



Ele geçen katı silikat (su camı) otoklavda buhar basıncı altında su ile çözünürleştirilir, çok açık yeşil renkli berrak sodyum silikat çözeltisi (cam suyu) elde edilir.

Sodyum silikatlar  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$  oranlarına bağlı olarak çeşitlendirilebilirler. İki ayrı oran tanımı kullanılmaktadır. Bu oranlar aşağıda verilmiştir.

$$\text{Moleküler oran (Rm)} = \frac{n_{\text{SiO}_2}}{n_{\text{Na}_2\text{O}}} \quad \text{Ağırlık oranı (Ra)} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{Na}_2\text{O}}} \quad \text{İki oran arasında;}$$

$\text{Ra} = 0,969 \text{ Rm}$  bağıntısı bulunmaktadır [4].

$\text{SiO}_2$  zayıf asidik bir oksittir ve kuvvetli bazlarda yavaşça çözünür ve  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (sodyum meta silikat) ve  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  (sodyum orto silikat) gibi bir seri silikat oluşturur. Bu bileşikler suda bir miktar çözünür ve bundan dolayı bazen “su camı” olarak isimlendirilirler. Oluklu mukavva yapımında yapıştırıcı olarak ve çamaşır deterjanlarında temizleme etkisini arttırıcı olarak kullanılırlar.

Silikat anyonları bazdır ve asit ile muamele edildiklerinde, silisik asidi verirler. Silisik asit kararsız olup silika vermek üzere parçalanır. Bununla beraber elde edilen silika kristal bir katı veya toz şeklinde değildir. Silika, çözeltinin asitliğine bağlı olarak, koloidal bir dispersiyon, jelatimsi bir çökelek veya bütün suyun içinde hapsedildiği katımsı bir jel olarak elde edilir. Hidratlaşmış silikatlar olarak isimlendirilirler ve hafif seramik malzeme üretiminde kullanılırlar [53].

## 4.2. DeneYlerin Yapılışı ve Kullanılan Yöntemler

Çalışmanın ilk aşamasında Seydişehir Alüminyum Tesislerinden alınan kırmızı çamur numunesinde herhangi bir işlem görmeden nem tayini yapılmıştır. Nemi uzaklaştırılmış numunede hammaddelerin içerdiği buharlaşabilen yabancı madde miktarını veren kızdırma kaybı tayinleri yapılmıştır. Kızdırma kaybı tayininde Nüve 4800 (0 – 1000 °C) marka furnace fırın kullanılmıştır. Bu işlemlerin ardından kırmızı çamurun kimyasal analizi yapılarak kimyasal bileşimi belirlenmiştir.

Seydişehir Alüminyum Tesislerinin atık ürünü kırmızı çamur ilk önce 200 °C’ de 4 saat kurutulmuştur. Daha sonra 2 farklı yöntem kullanılarak zeolit elde edilmeye çalışılmıştır.

Birinci yöntemde 10 g hassas terazide (Libror EB–3200 SHIMADZU) tartılan kırmızı çamur 10 g NaOH ile homojen bir şekilde harmanlanıp nikel krozede 550 °C’de muffle fırında 1,5 saat kalsine edilmiştir. Daha sonra ürünler 250 mL destile suda çözülmüştür. 24 saat oda sıcaklığında Nüve marka shaker (çalkalayıcıda) de çalkalanmıştır. Çalkalama esnasında karışıma 4 mL sodyum silikat 1,5 – 2,0 saatte damla damla ilave edilmiştir. Oluşan Jel farklı sıcaklık (60, 80, 90 °C) ve saatlerde (12, 16, 20, 24 saat) kristallenmeye bırakılmıştır. Kristaller siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülerek birkaç kez destile su ile yıkanıp (süzüntünün pH’ı 10 oluncaya kadar) 1 gece 105 °C’de etüvde kurutulmuştur.

İkinci yöntemde 10 g kırmızı çamur 100 mL 2,5 M NaOH çözeltisi ile iyice karıştırılmıştır. Hidrojel denilen bu yöntemde karışım yaklaşık 4 saat magnetik karıştırıcı ısıtıcıda (100 °C) ısıtılmıştır. Karıştırma esnasında 4 mL sodyum silikat karışıma 1,5 – 2,0 saatte damla damla ilave edilmiştir. Daha sonra bu çözeltilerde oda sıcaklığında 24 saat sallayıcıda çalkalanmıştır. Oluşan jeller farklı sıcaklık ve sürelerde kristallenmeye bırakılmıştır. Bu kristaller de siyah bantlı süzgeç kağıdından pH’ı 10 oluncaya kadar yıkanarak filtre edilmiştir. Daha sonra bu kristaller 1 gece 105 °C’de etüvde kurutulmuştur.

### 4.3. Kimyasal Yaş Analizler

#### 4.3.1. SiO<sub>2</sub> tayini

Etüvde kurutulmuş numuneden yaklaşık 1 g alınarak pilatin krozedde karbonat eritişine tabi tutulduktan sonra bir muffla fırında adi sıcaklıktan başlayarak 1,0 – 1,5 saat içinde 800 – 850 °C'ye ısıtılır ve bu sıcaklıkta da en az 1 saat tutulur. Erimiş karışımı ihtiva eden kroze biraz soğutulduktan (erimiş kütle krozenin kenarlarına yayılarak donduktan) sonra, içerisinde 100 mL sıcak su (40 - 50 °C) bulunan 400 mL lik bir behere dikkatle alınarak üstü saat camı ile kapatılır. Karışım sukunet bulduktan sonra behere dikkatle derişik HCl akıtılarak kroze muhteviyatının çözünüp krozedden çıkması temin edilir. Kroze ve kapağı destile su ile beher içine dikkatle yıkanır. Bütün bu işler sonunda beher muhteviyatı 200 - 250 mL yi geçmemelidir. Saat camı ve beherin üst iç yanları da bir piset yardımı ile ve mümkün olduğu kadar az su ile yıkanır.

Eritiş yapılmış ve eritişten sonra kroze muhteviyatı çözümlenerek içerisinde alınmış olan beher (içinde bir cam baget olmak şartı ile) bir su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Buharlaştırmanın sonuna doğru beher muhteviyatı cam baget ile beherin alt yan yüzeyinde ezilerek kütle devamlı ufalanır. İyice kuruyan beher muhteviyatı sonra, önce 3 - 4 mL su ve bilahare 4 - 5 mL derişik HCl ile muamele edilip, yukarıda anlatılan tarzdeki buharlaştırma işlemi iki kere daha tekrarlanır. Sonunda, behere 5 mL derişik HCl ve 100 mL H<sub>2</sub>O katılarak, saat camı ile örtüldükten sonra bek üzerinde kaynatılmadan ısıtılır, sıcakta biraz dinlendirilir ve siyah bant bir süzgeç kağıdı yardımı ile huniden 250 mL lik bir balon joje içine dikkatle süzülür. Huni muhteviyatı ılık destile su ile iyice yıkanır. Huni muhteviyatı dikkatle bir sabit tartımlı kroze alınarak 900 °C'de yakılır (önce yavaş ve dikkatle ısıtılmak şartı ile). Soğutulularak tartılır [a gram]. Daha sonra üzerine bir kaç damla su, 6 damla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 10 mL HF ilave edilir. Daha sonra çeker ocakta ısıtıcı üzerine kuruluğa kadar buharlaştırılır. 100 °C' de etüvde tutulur. Sabit tartım için desikatöre alınır. 20 dakika sonra kroze tartılır (b). Başlangıçta alınan numune tartımı T ise;



$$\% \text{SiO}_2 = \frac{a - b}{T} \times 100$$

şeklinde hesaplanır.

#### 4.3.2. R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayini

Silis tayininden elde edilen 250 mL'lik süzüntüden 100 mL alınarak 400 mL'lik bir behere konur. Behere 2 g NH<sub>4</sub>Cl, takriben 1 mL %3'lük H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi katıldıktan sonra, saat camı kapatılarak, ısıtılır ve birkaç dakika hafifçe kaynatılır. Bir piset yardımı ile saat camı ve beher kenarları beher içine yıkandıktan sonra, yarı seyreltik amonyak çözeltisini bir baget yardımı ile behere akıtılarak (beher muhteviyatı hafifçe amonyak kokuncaya kadar), Al(OH)<sub>3</sub> ve Fe(OH)<sub>3</sub> birlikte çöktürülür. Amonyagin fazlasından kaçınmak gerekir. 1 - 2 saat kadar, ağzı kapalı olarak su banyosunda bekletilen numune daha sonra siyah bant süzgeç kağıdından süzülür ve hafif amonyaklı saf su ile çökelti süzgeç kağıdının dibinde toplanacak şekilde iyice yıkanır. Dikkatle sabit tartımda bir krozeeye alınan çökelti, önce bir bek üzerinde çok hafif ve dikkatle kül edilir. Daha sonra yaklaşık 800 °C'de kızdırılan (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) karışımı, desikatörde soğutulduktan sonra tartılır [m gram]. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) karışımına R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> denirse

$$\% \text{R}_2\text{O}_3 = \frac{m \times 2,5}{T} \times 100$$

olacaktır. T=Silis tayinin başlangıcında alınan numune miktarı olup 1,000 g dır.

Silikat tayininden elde edilen süzme ve yıkama suları birleştirilmiş ve alüminat tayini için saklanmıştır. Üzerine amonyum asetat tamponundan (pH=5) 10 mL ve 10 mL 0,01 M T-III çözeltisi konulmuştur. Sonra 5 dk kaynatılıp soğutulmuştur. Xylen oranj indikatörü ve 0,01 M ZnSO<sub>4</sub> ile geri titrasyon yapılmıştır.

Gerçek Sarfiyat = 10 – Sarfiyat

1 mL Titriplex – III = 2,698 mg Al<sup>+3</sup>

### 4.3.3. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayini

Silis tayininden ele geçen süzüntüden 100 mL alınır. Bir erlen içindeki bu çözeltinin pH değeri yaklaşık 2,5'a ayarlanır (0,1 N NaOH çözeltisi ilavesi ve pH metre yardımı ile). Daha sonra 5,0 gr sülfosalisilil asidin 95 mL suda çözülmesinden hazırlanmış olan indikatör çözeltisinden 1 mL ilave edilir ve kırmızı renk kayboluncaya kadar 0,1 Molar Titripleks III çözeltisi ile titre edilir [54].

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,996 \times S$$

Not: Titrasyon çözeltinin normalitesi 0,1 ve faktörü 1,0 olduğu takdirde, T = 1,0000 dir. S, bu titrasyonda sarfedilen titripleks III çözeltisidir (mL olarak).

### 4.3.4. Na<sub>2</sub>O tayini

Temiz bir platin kroze içinde yaklaşık 0,5 g numune tartılmış, üzerine 3 mL 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 10 mL % 40'lık HF eklenerek çeker ocakta silisyum uzaklaştırılması için kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Sonra 1 - 2 damla saf su ve derişik HCl platin kroze konup çözelti çözününceye kadar ısıtıcı üzerinde ve çeker ocakta buharlaştırma işlemine devam edilmiştir. Kalıntı kalmaması için özellikle dikkat edilmiştir. Çözülme işlemi tamamlanınca çözelti 250 mL'lik balon jøjeye alınmış ve saf su ile tamamlanmıştır. Buradan alınan çözeltinin atomik absorpsiyonda sodyum miktarına bakılmıştır [4].

### 4.3.5. CaO Tayini

R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tayininden ele geçen çözeltide CaO tayini gravimetrik olarak şöyle yapılabilir. Süzüntü, 400 mL lik bir beher içinde, dikkatli bir şekilde hacminin 1/3'ü azalınca kadar buharlaştırılır. Biraz soğutulan çözeltiye fenolftaleinin pembe rengi görününceye kadar (1/1) amonyum oksalatın 50 mL sudaki çözeltisi bir baget yardımı ile akıtılır. Dikkatle 1 - 2 dakika ve yavaşça karıştırılır. Saat camı kapatılarak su banyosu üzerinde 2 -3 saat (veya bir gece kendi halinde) bekletilir. Daha sonra siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülür. Soğuk ve hafif amonyaklı su ile iyice

yıkanır. Sabit tartımlı bir kroze alınır. Hafifçe yakılarak ince kül edilir ve sonra 900 °C’de 2 - 3 saat kızdırılarak kroze muhteviyatı CaO’e dönüştürülür. Desikatörde soğutulur ve tartılır [m gram].

Analiz numunesindeki CaO in yüzde miktarı;

$$\% \text{CaO} = \frac{m \times 2,5}{T} \times 100$$

şeklinde verilen formül ile hesaplanır. Burada T başlangıçta alınan örnek miktarı olmaktadır.

#### 4.3.6. Kristal suyu tayini

Zeolitin kristal suyunu tespit etmek için elde edilen zeolit sabit tartımlı porselen kroze (T<sub>1</sub>) 0,1 g tartılıp desikatörde biraz kurutulmuştur. Daha sonra 375 - 380 °C’lik fırında 2 saat kızdırılmıştır. (T<sub>2</sub>) ve ağırlık kaybı tayin edilmiştir [4].

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \times 100$$

#### 4.3.7. Kırmızı çamurda kızdırma kaybı

1,000 g etüvde 105 °C de kurutulmuş numuneden alınarak, sabit tartımlı bir kroze (tercihen platin kroze) bir muffle fırında sırasıyla 600 °C ve sonra 950 °C’de net 3 saat ısıtılır. Soğuduktan sonra tartılarak 600 °C ve 950 °C’ler deki ağırlık azalmaları % olarak hesaplanırlar.

Not: 600 °C deki ağırlık azalması Al(OH)<sub>3</sub>’ten

950 °C’deki ağırlık azalması ise Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>’ten ve alüminyumsilikattan ileri gelir.

#### 4.3.8. Kalsiyum bağlama kapasitesi tayini

Zeolit numunesinden yaklaşık 200 mg tartılıp 400 mL'lik bir behere alındı. (300 mg CaO/L) sertliğinde hazırlanan CaCl<sub>2</sub> çözeltisinden 200 mL ilave edilip oda temperaturünde 10 dakika karıştırılarak hemen süzöldü. Süzöntü 0,1 M lık EDTA çözeltisi ile titre edildi [8]. KDK (meq /100 g örnek) aşğıdaki formöle göre hesaplanmıştır. T örnek miktarını göstermektedir.

$$KDK = \frac{\text{mL EDTA} \times 0,1 \text{ M EDTA}}{T} \times 100$$

#### 4.4. Kullanılan Cihazlar

##### 4.4.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra gaz haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem ya elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtölmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin (çözelti veya katı) karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilir. Analizler Shimadzu AA - 6701F marka AAS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

##### 4.4.2. Fourier transform infrared spektroskopisi analizi (FTIR)

Infrared (titreşim) spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını adsorblaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopidir. Infrared spektroskopisi daha çok yapı analizlerinde kullanılır, çoğu kez elektronik ve diğör spektroskopi teknikleriyle birlikte uygulanır. Her maddenin kendi içindeki atomların titreşimlerine dayanan spesifik infrared spektrumu vardır. FTIR ise elde edilen karmaşık sinyallerin frekans ağırlıklı sinyallere dönüştürölmesine dayanan tekniktir.

Spektrofotometre cihazında okutulmak üzere numuneden yaklaşık 1,00 mg alınıp etüvde kurutulmuş KBr'ün 200 mg'ı ile karıştırılmış, 10000 kg/cm<sup>2</sup> basınç için 30 dakika vakum altında tutularak potasyum bromür pelletleri hazırlanmıştır. Mattson Infinity Series FTIR spektrofotometresi kullanılarak, hazırlanmış numune içeren pelletler 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> (100 scans) arasındaki FTIR spektraları okutulmuştur.

#### 4.4.3. Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM)

Numunelerin SEM analizlerinin gerçekleşmesi amacı ile Kırmızı çamur ve zeolit numuneleri 100 °C'de 12 saat kurutulmuştur. SEM analizi yapılacak olan numuneler öncelikle karbon bantlarına konularak Edwards Sputter Coater S150B cihazı ile vakumda tutulup altın ile kaplanmıştır. Numunelerin altın yüzeyine tutulup tutulmadığına Polaron Quipment No: 603019 cihazı ile bakılmıştır. Altın kaplı numunelerin kristal fotoğrafları JEOL JSM - 6060 LV Electron Probe Micro analizör cihazı ile incelenmiştir.

#### 4.4.4. X-ışını kırınım cihazı (XRD)

Kırmızı çamurun kalitatif faz (mineralojik) analizi RİGAKU XRD - 6000 cihazı ile Cu X-ışını tüpü ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) kullanılarak yapılmıştır. Cihaz 40 kV ve 30 mA akımda çalıştırılmıştır.

**Kristalinite:** Elde edilen ürünlerin kristalinitesi hesaplanmıştır. Bunun için sentezlenen zeolit A örneklerinin X-ışınları diyagramında elde edilen karakteristik piklerinin bağıl şiddetlerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla referans zeolit A numunesi kullanılmıştır. % Kristalinite değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

**% Kristalinite=** (Elde edilen zeolitin bağıl şiddetleri toplamı/Referans zeolitin bağıl şiddetleri toplamı)  $\times 100$  [55, 56, 57].

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

### 5.1. Kırmızı Çamurun Analiz Sonuçları

#### 5.1.1. Kimyasal yaş analiz sonuçları

Kırmızı çamurdan zeolit sentezinden önce kırmızı çamurun kimyasal analizleri yapılmıştır.

Zeolit numunelerinin ve kırmızı çamurun nem dengesine gelmeleri için 2 hafta süre ile desikatörde bekletildikten sonra yaş kimyasal analizleri yapılmıştır. Kırmızı çamurun yaş kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.1’de verilmiştir

Tablo 5.1. Kullanılan kırmızı çamurun kimyasal yaş analiz sonuçları

| Bileşik Adı                    | % Bileşim |
|--------------------------------|-----------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 36,73     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,00     |
| SiO <sub>2</sub>               | 16,49     |
| Na <sub>2</sub> O              | 10,60     |
| TiO <sub>2</sub>               | 5,37      |
| CaO                            | 2,08      |
| K.K.                           | 8,20      |

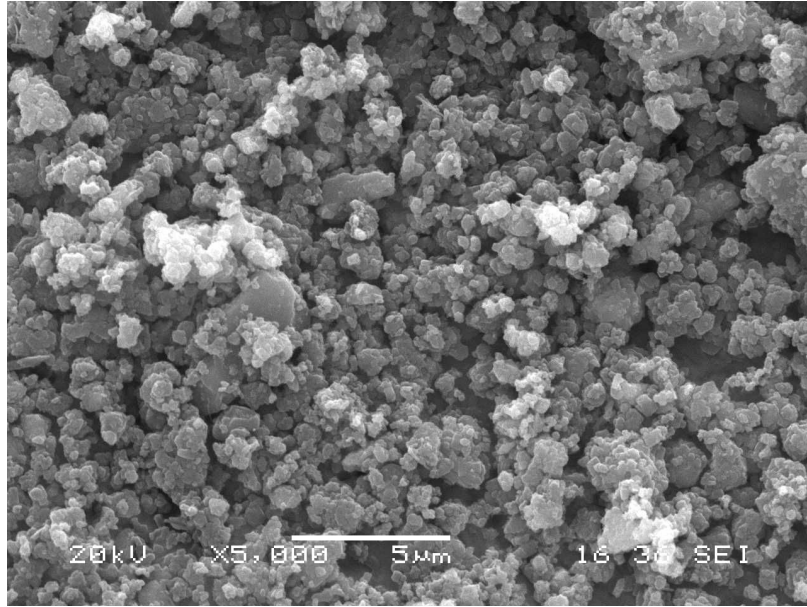
Kırmızı çamurdan zeolit sentezinde gerçekleştirilen denemelerin sentez şartları Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Kırmızı çamurdan zeolit sentezinde gerçekleştirilen denemelerin sentez şartları

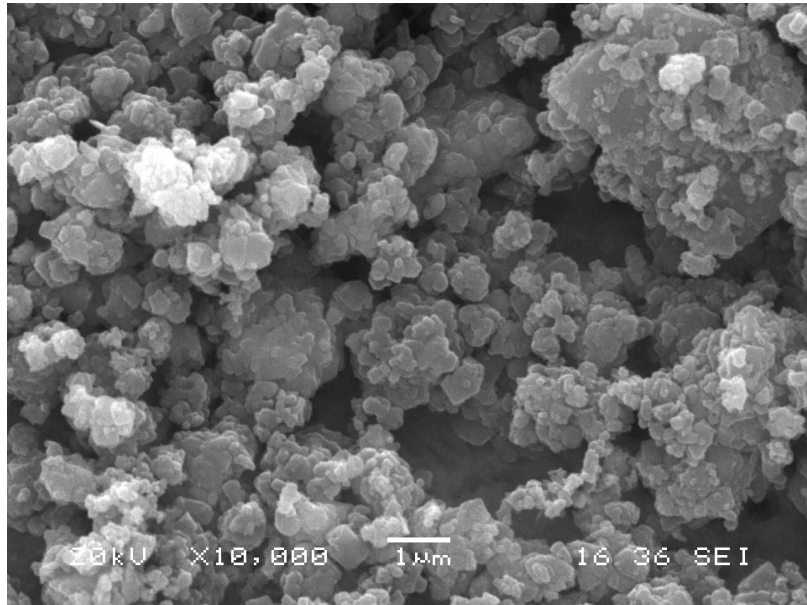
| Deney No | Sentez Sıcaklığı (°C) | Yöntem      | Kristallendirme Süresi (h) |
|----------|-----------------------|-------------|----------------------------|
| 1        | 60                    | Füzyon      | 12                         |
| 2        | 60                    | Füzyon      | 16                         |
| 3        | 60                    | Füzyon      | 20                         |
| 4        | 60                    | Füzyon      | 24                         |
| 5        | 80                    | Füzyon      | 12                         |
| 6        | 80                    | Füzyon      | 16                         |
| 7        | 80                    | Füzyon      | 20                         |
| 8        | 80                    | Füzyon      | 24                         |
| 9        | 90                    | Füzyon      | 12                         |
| 10       | 90                    | Füzyon      | 16                         |
| 11       | 90                    | Füzyon      | 20                         |
| 12       | 90                    | Füzyon      | 24                         |
| 13       | 80                    | Hidrotermal | 16                         |
| 14       | 90                    | Hidrotermal | 16                         |

Kırmızı çamurdan füzyon ve hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen tüm denemelerde elde edilen kristaller, X-ışını kırınım yöntemi ile tespit edilmişlerdir. Ayrıca bu kristallerin SEM fotoğrafları çekilerek kristallerin şekilleri gözlenmiş ve FTIR çekimleri ile zeolit A'nın karakteristik pikleri belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin SEM, FTIR ve X-ışını kırınım sonuçları standart zeolit numunesiyle karşılaştırılmıştır.

## 5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazı Sonuçları



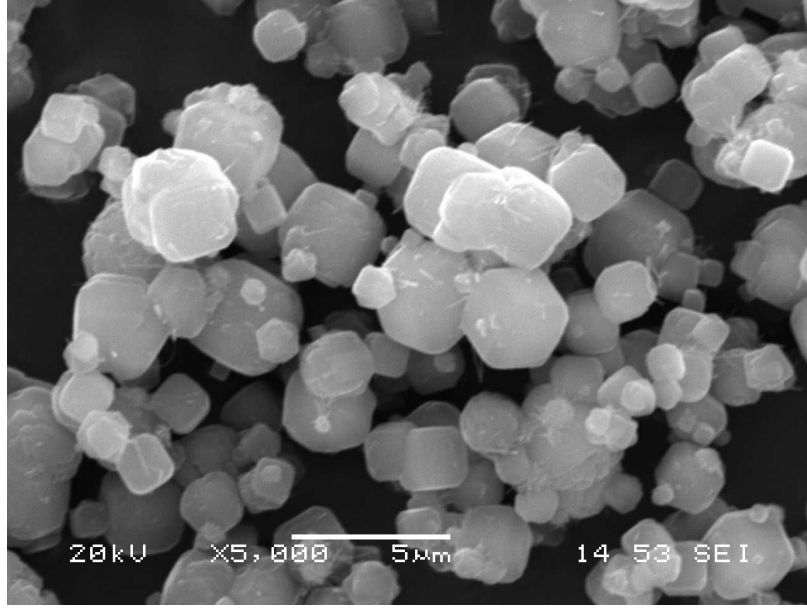
Şekil 5.1. Kırmızı çamurun 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı



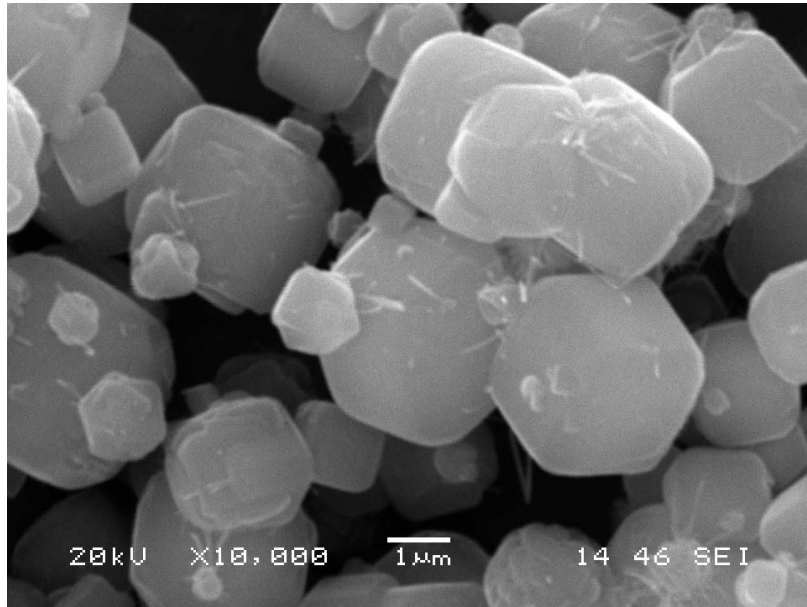
Şekil 5.2. Kırmızı çamurun 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.1 ve 5.2’de kırmızı çamurun SEM fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraflar kırmızı çamurun belirgin bir kristal şekli olmadığını göstermektedir.



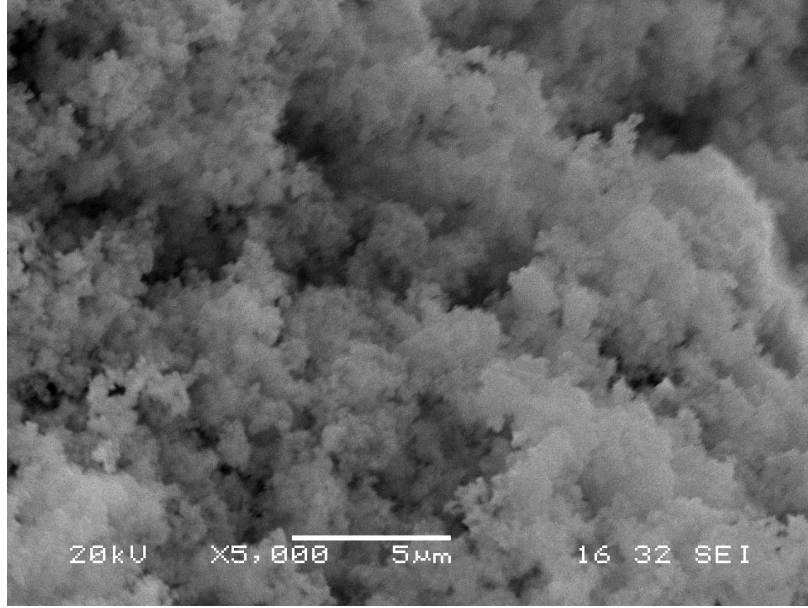


Şekil 5.3. Standart zeolit A'nın 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

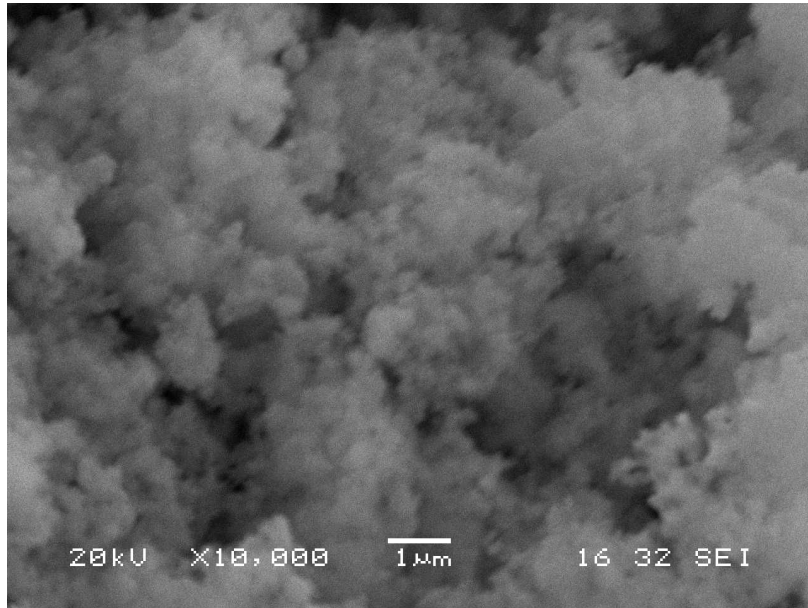


Şekil 5.4. Standart zeolit A'nın 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

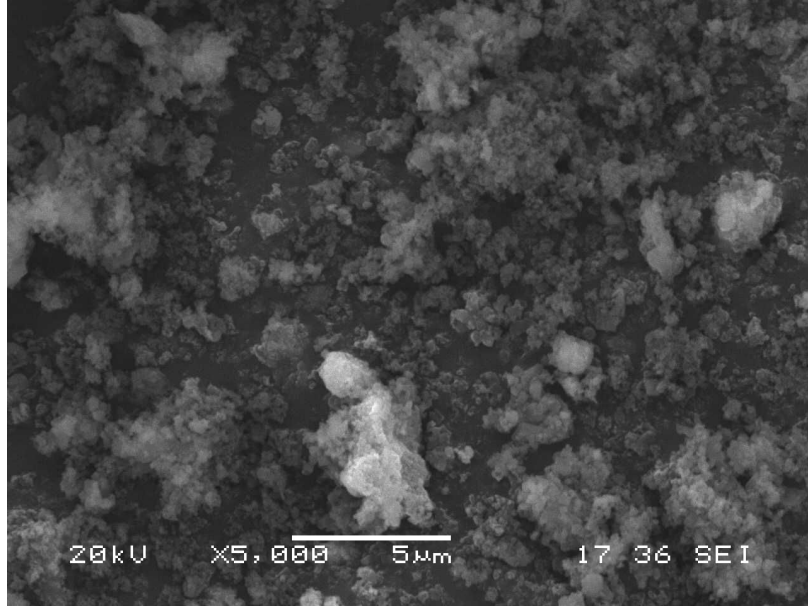
Zeolit A düzgün boyut dağılımlı belirgin kübik yapıya sahiptir. Şekil 5.3 ve 5.4'de standart zeolit A numunesinin SEM fotoğraflarında kübik yapı ve düzgün boyut dağılımı görülmektedir.



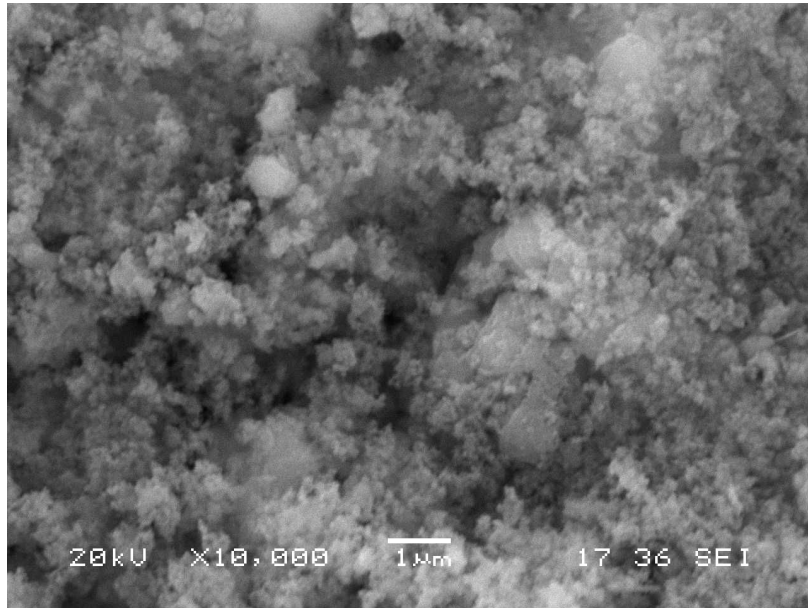
Şekil 5.5. 1 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı



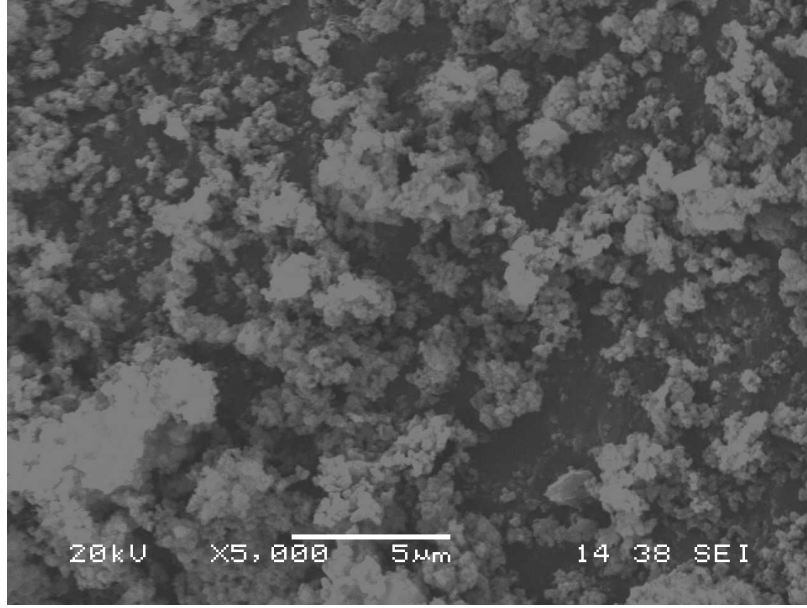
Şekil 5.6. 1 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı



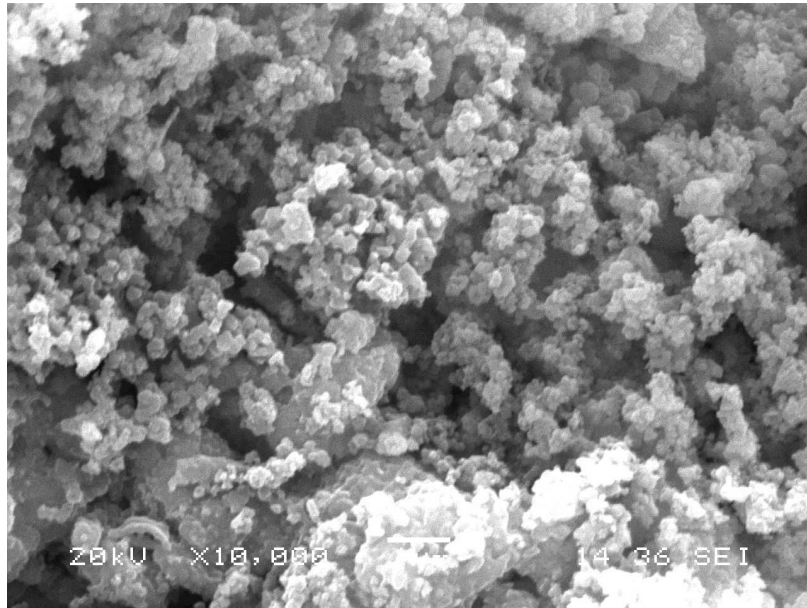
Şekil 5.7. 2 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı



Şekil 5.8. 2 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

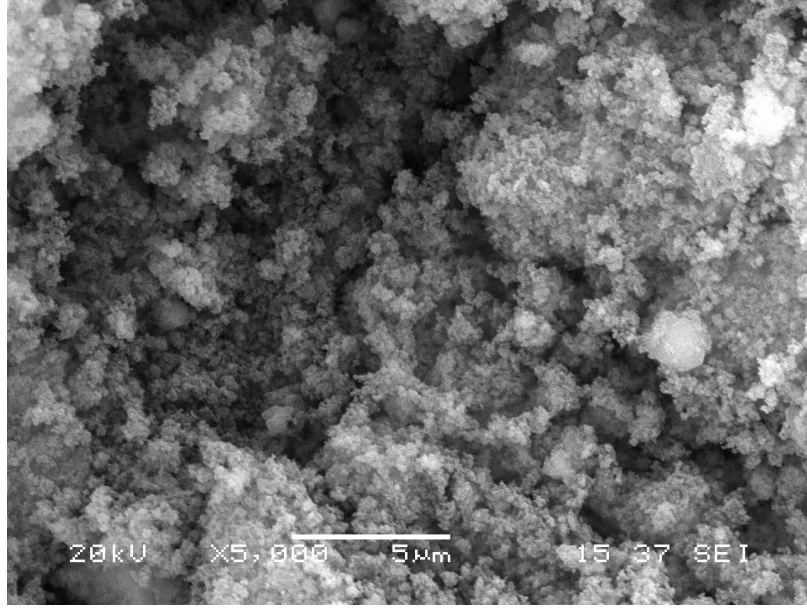


Şekil 5.9. 3 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

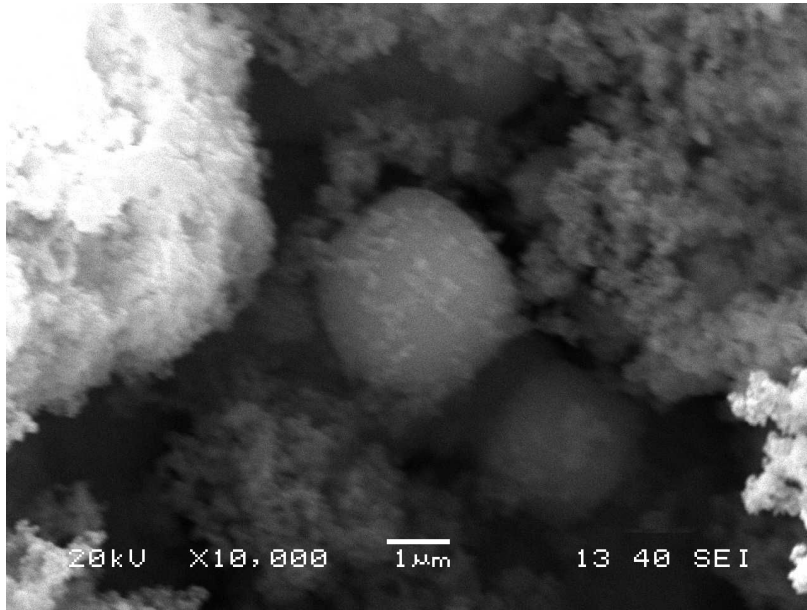


Şekil 5.10. 3 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.5'den 5.10'a kadar olan SEM fotoğrafları incelendiğinde amorf yapılar gözlenmektedir. Deney şartlarının kırmızı çamurun zeolite dönüşümü ve kristal bir yapı elde edilmesi için uygun olmadığı açık bir şekilde görülmektedir.

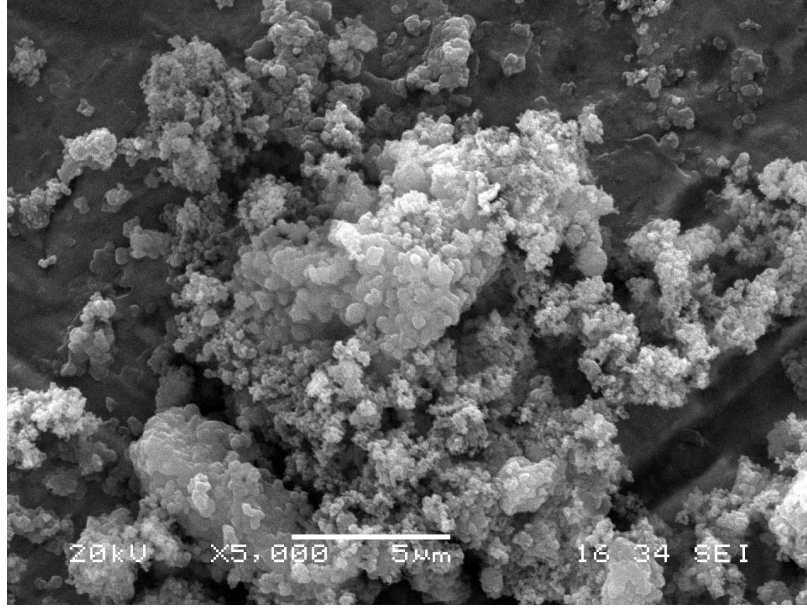


Şekil 5.11. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

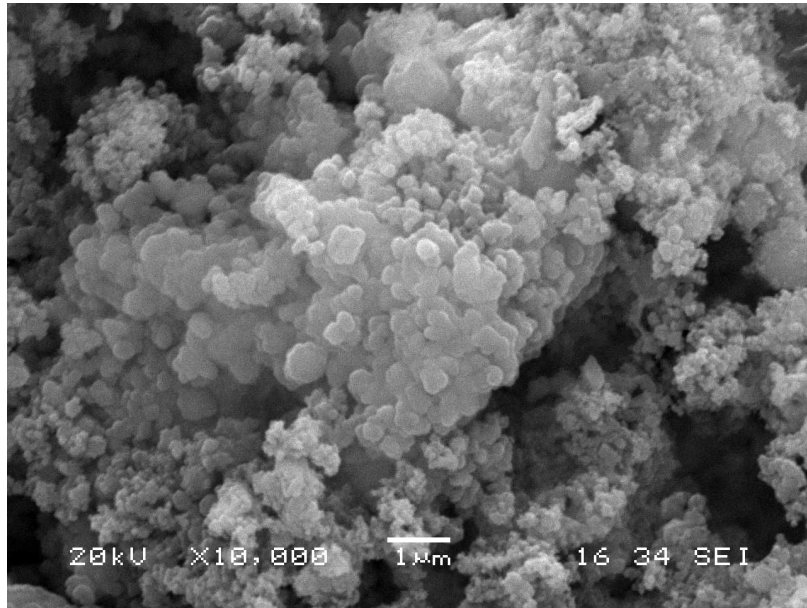


Şekil 5.12. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.11 ve 5.12’de 60 °C ve 24 saat kristallendirilen deneyden elde edilen ürünün SEM fotoğraflarına bakıldığında amorf yapılar arasında zeolit kristallerine benzer yapılar belirlenmiştir. Böylece aynı sıcaklıkta süre artışının olumlu etkisi gözlenmeye başlanmıştır.

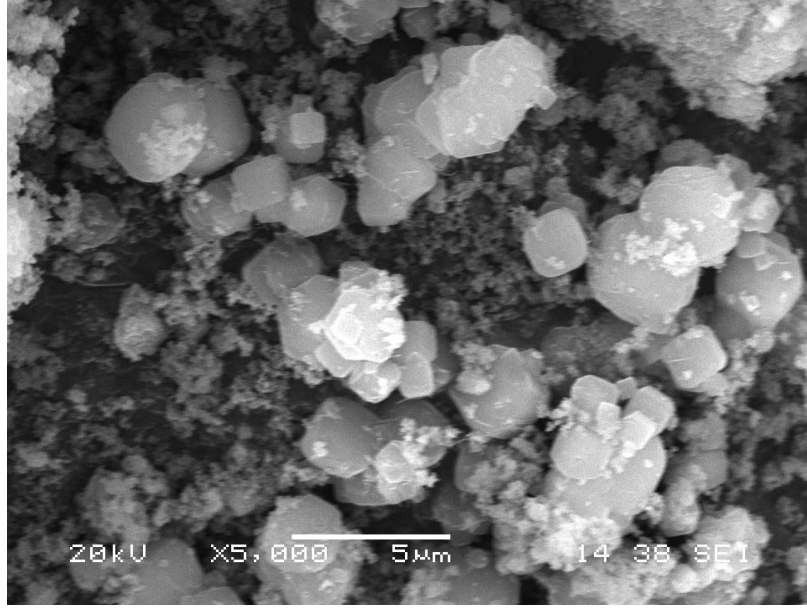


Şekil 5.13. 5 nolu deneyde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

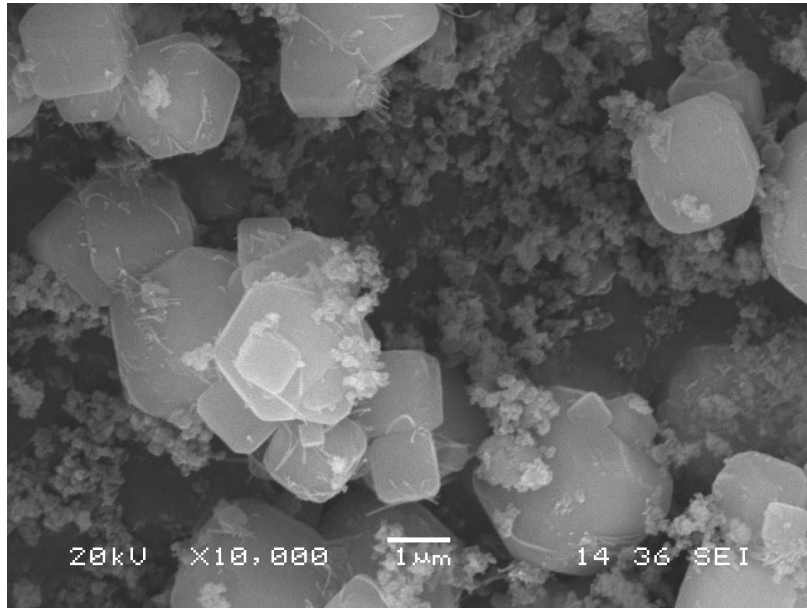


Şekil 5.14. 5 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.13 ve 5.14'deki 5 nolu deneyde elde edilen ürünün SEM fotoğraflarına bakıldığında zaman 12 saat sıcaklıkta 80 °C'ye çıkartıldığında amorf yapılar arasında küçük zeolite kristallerine rastlanmaktadır.



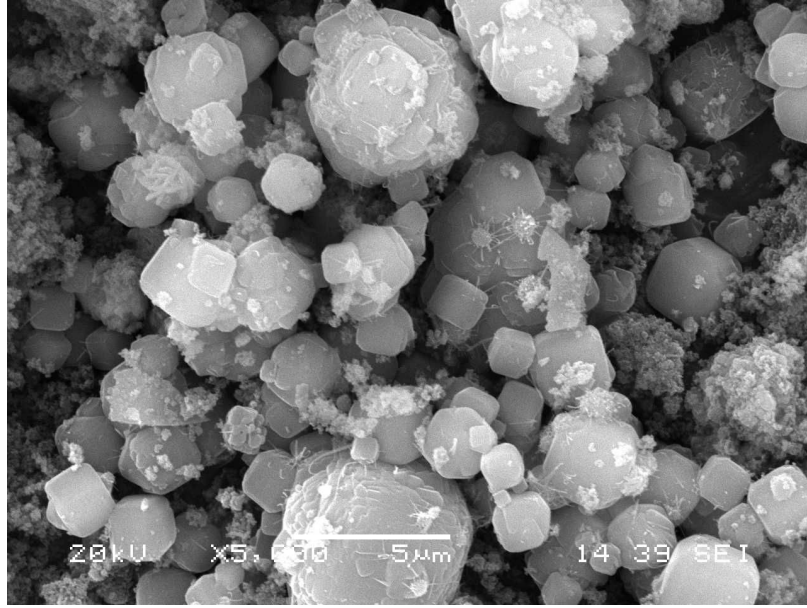
Şekil 5.15. 6 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı



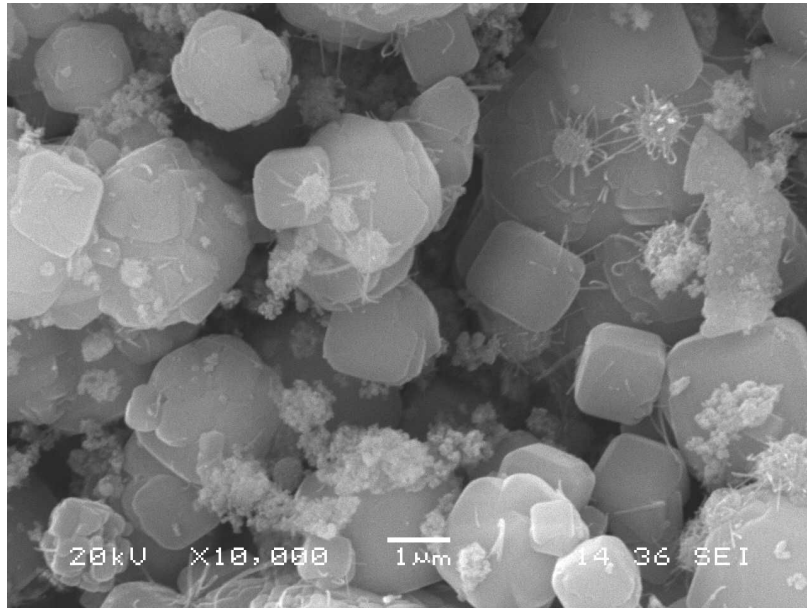
Şekil 5.16. 6 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.15 ve 5.16'da 6 nolu deneyde elde edilen ürünün SEM fotoğraflarına bakıldığında sıcaklık 80 °C'de sabitlenmesine karşılık zaman 16 saate çıkarıldığında daha büyük kristallerin oluştuğu gözlenmiştir.





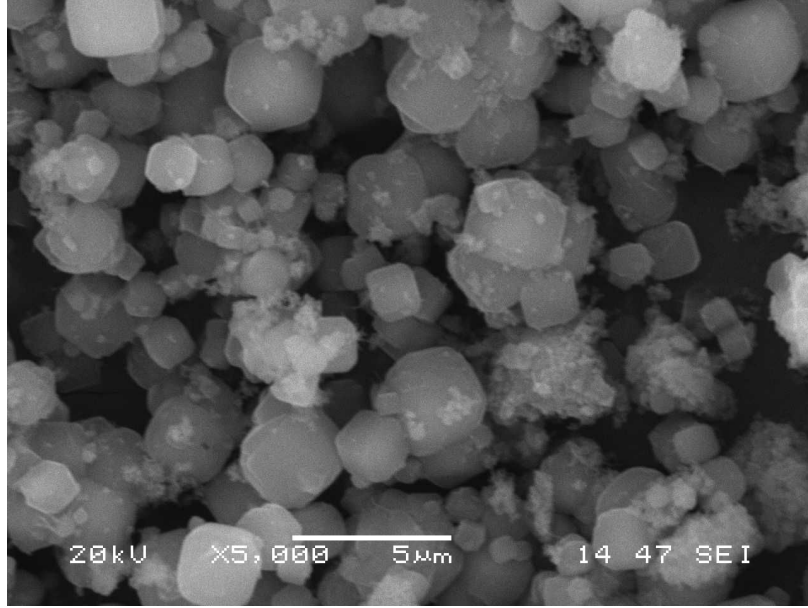
Şekil 5.17. 7 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı



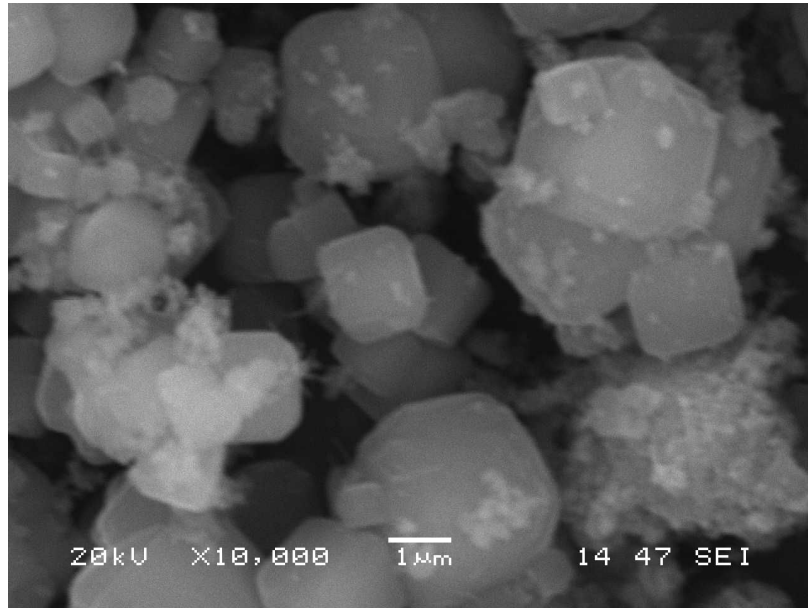
Şekil 5.18.7 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.17 ve 5.18’de 7 nolu deneyde elde edilen ürünün SEM fotoğraflarına bakıldığında amorf yapı azalarak kübik zeolit A kristallerinin arttığı açık bir şekilde görülmektedir.



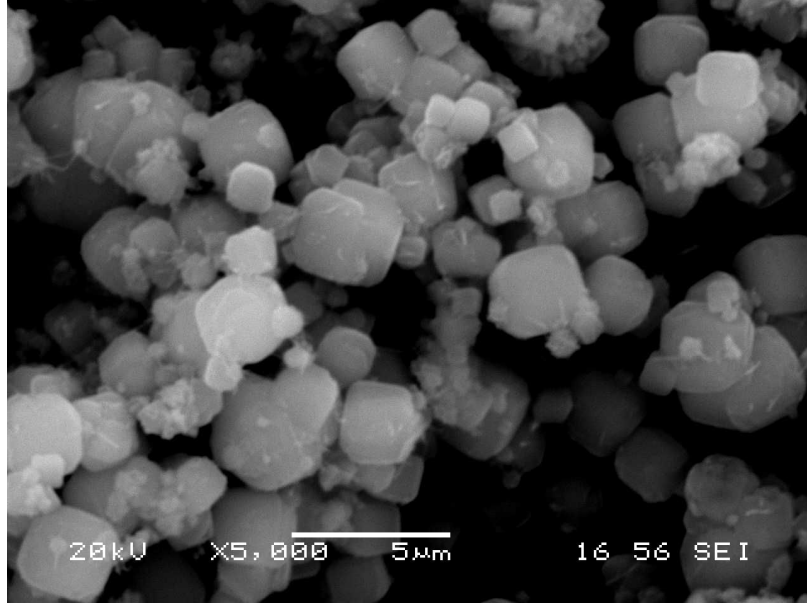


Şekil 5.19. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

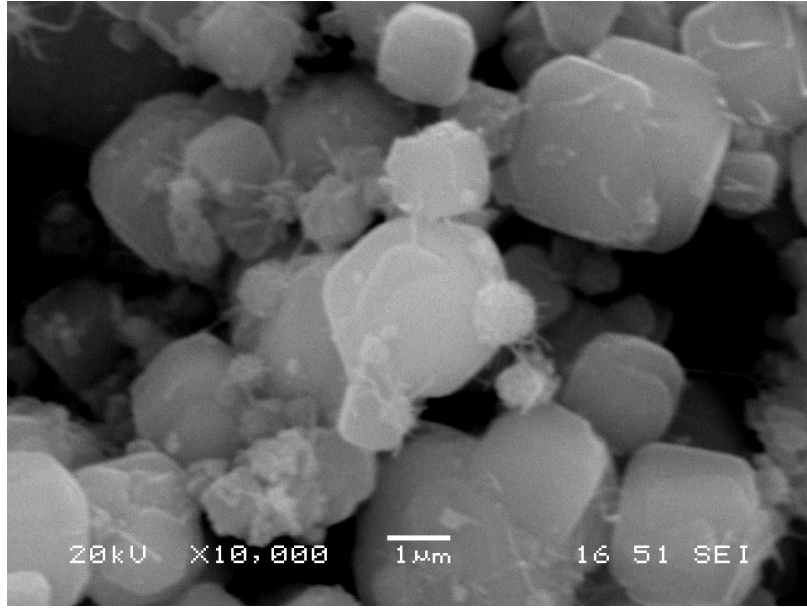


Şekil 5.20. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.19 ve 5.20’de ise 80 °C’de zamanın artmasıyla birlikte zeolit benzeri kübik kristallerin sayısının arttığı gözlenmektedir.

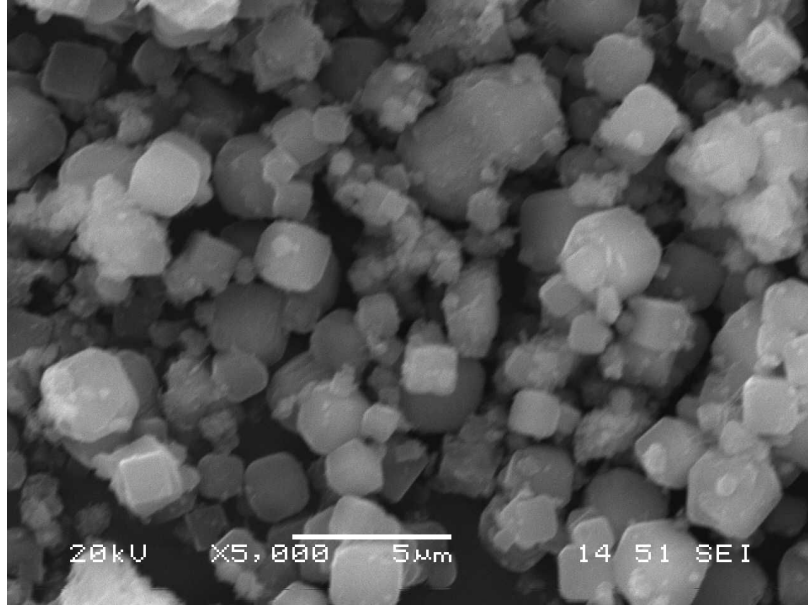


Şekil 5.21. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

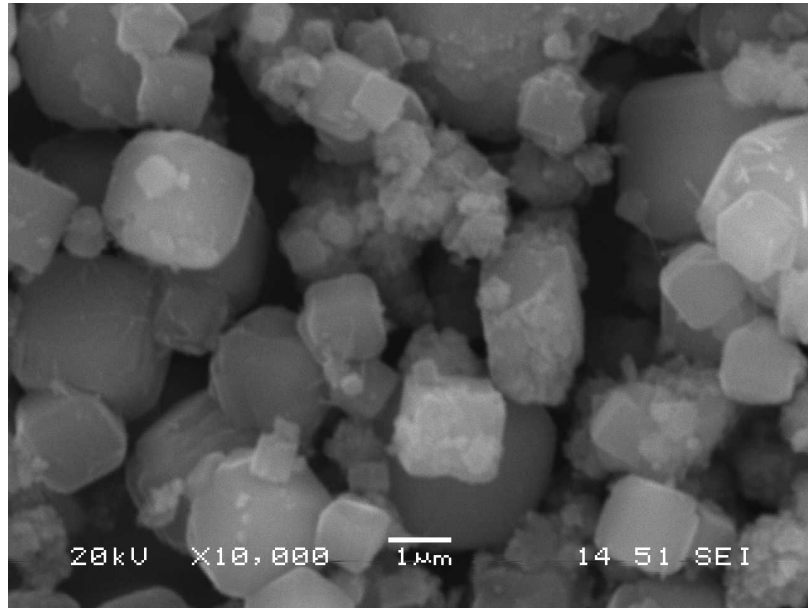


Şekil 5.22. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

9 nolu deneyde elde edilen ürünlerin Şekil 5.21 ve 5.22'deki SEM fotoğraflarına bakıldığında sıcaklığın 90 °C'ye yükselmesiyle zeolit A'ya benzer kristallerin oranının arttığı ve şekillerin belirginleştiği görülmektedir.

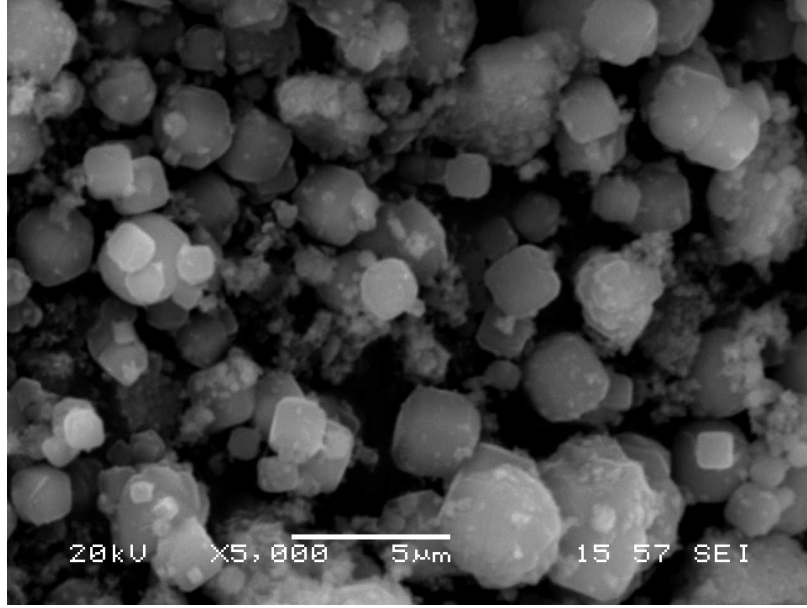


Şekil 5.23. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

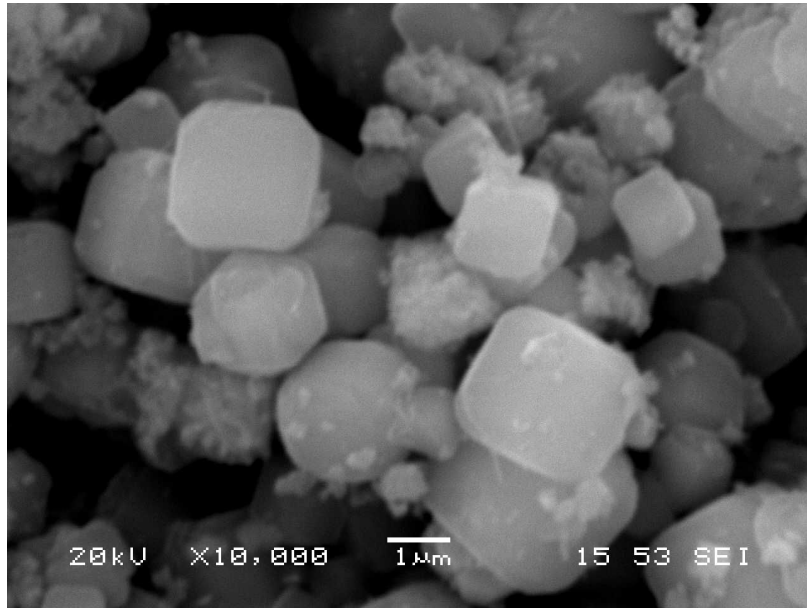


Şekil 5.24. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.23 ve 5.24'deki SEM fotoğraflarına bakıldığında 10 nolu deneyde elde edilen üründe kübik zeolit A kristallerine rastlanmaktadır. Bu sonuçlar 90 °C sıcaklık ve 16 saat kristallendirmenin kırmızı çamurdan zeolit A elde edilmesinde uygun şartlar olduğunu göstermektedir.

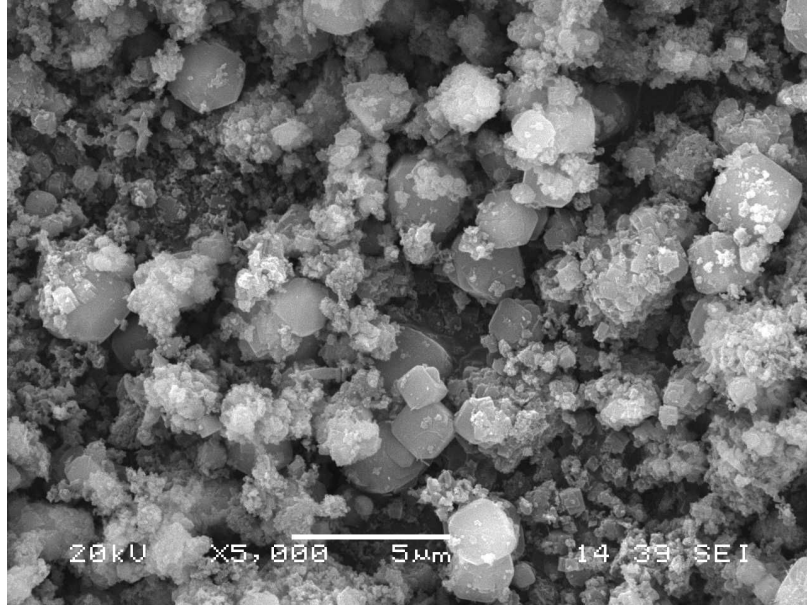


Şekil 5.25. 11 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

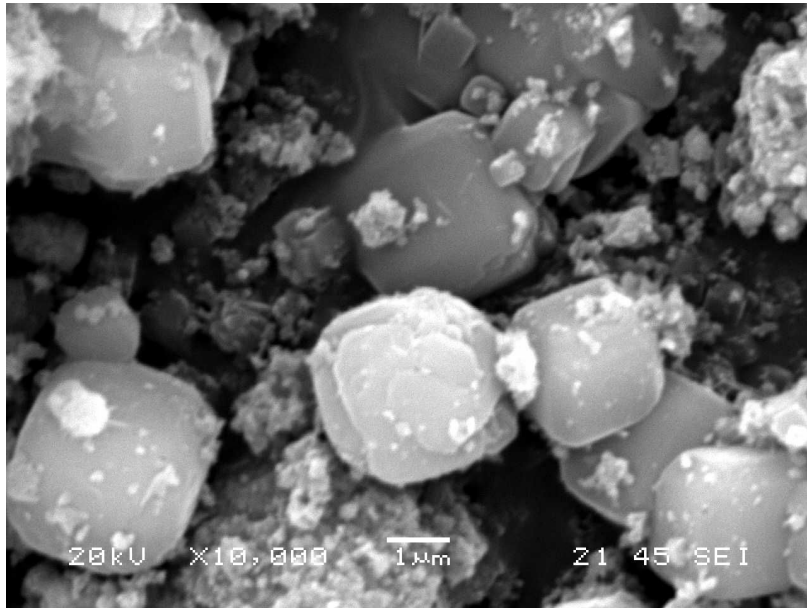


Şekil 5.26.11 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.25 ve 5.26'daki SEM fotoğrafları zeolit A yapısındaki kristallerin oranının arttığını ve bununla beraber az oranda da kübik kristallere yapışmış amorf yapılarda göstermektedir.

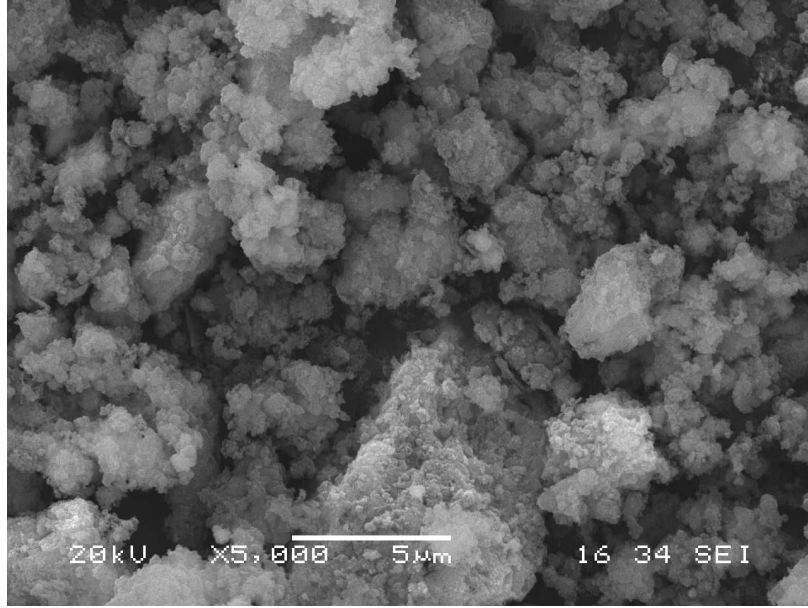


Şekil 5.27. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

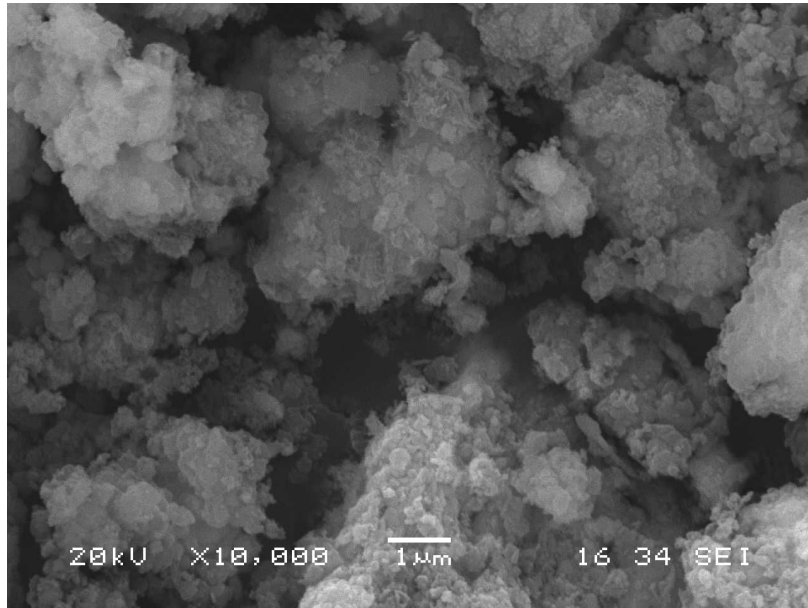


Şekil 5.28. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

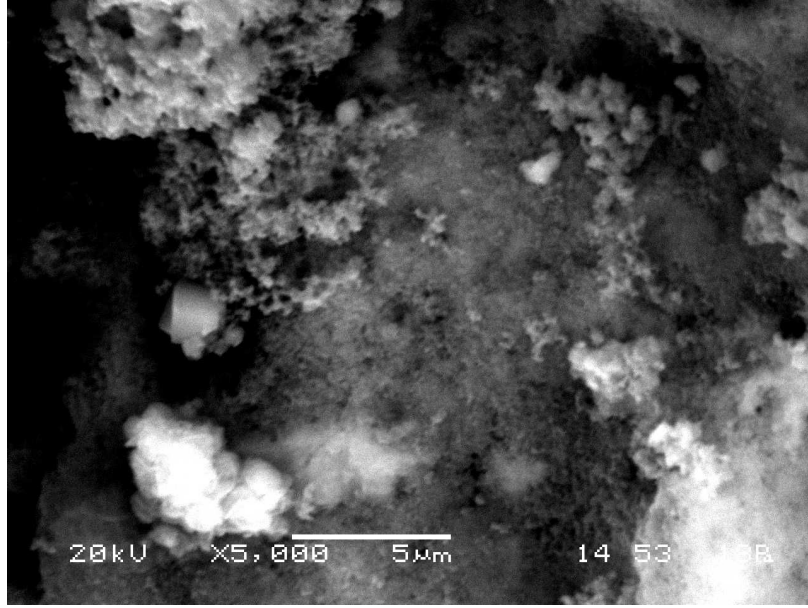
12 nolu numunenin SEM fotoğraflarında kübik yapı oranı oldukça azalmıştır, numunede amorf benzer düzensiz bir yapı büyük oranda gözlenmiştir.



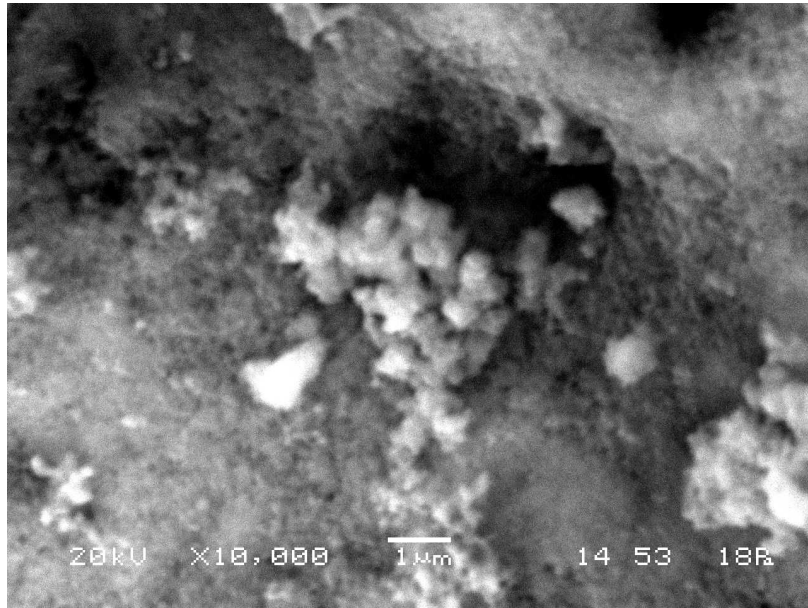
Şekil 5.29. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı



Şekil 5.30. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı



Şekil 5.31 14 nolu deneyde elde edilen ürünün 5000 büyütmedeki SEM fotoğrafı



Şekil 5.32. 14 nolu deneyde elde edilen ürünün 10000 büyütmedeki SEM fotoğrafı

Şekil 5.29'dan 5.32'ye kadar olan SEM fotoğraflarına bakıldığında ikinci yöntemde elde edilen ürünlerde zeolit A yapısına rastlanmamaktadır. Fotoğraflardan ikinci yöntemde kırmızı çamurdan zeolit A'ya dönüşümün gerçekleşmediği görülmektedir.

Kırmızı çamur yapısında farklı bileşenler bulundurduğundan belirgin kristal yapısı yoktur. Kırmızı çamurun tanecik boyutları SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi çok küçüktür ve heterojen bir dağılım göstermektedir.

Birinci yönteme göre 60 °C sıcaklıkta ve (12, 16, 20 ve 24 saat) zaman aralıklarında gerçekleştirilen deneylere ait SEM fotoğraflarında kübik kristal yapıya rastlanmamıştır. Bu sıcaklıkta zeolit A kristallerinin oluşmasının, en uzun deney süresi olarak seçilen 24 saatten daha fazla olduğu şartlarda gerçekleşeceği düşünülmektedir.

Birinci yönteme göre 80 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde zeolit A yapısının oluşmaya başlayıp kristallerin reaksiyon süresiyle arttığı gözlenmektedir. Şekil 5.13 den 5.20 ye kadar olan SEM fotoğraflarında 12 saat sonunda kübik yapıya neredeyse rastlanmazken 16 saatten itibaren 24 saate kadar zeolit A ya benzeyen kübik kristal yapıların oluşumu gözlenmektedir. Bununla birlikte fotoğraflarda gözlenen amorf ve bitişik yapılar artan kristallendirme süresiyle birlikte azalmaktadır. Bu sabit sıcaklıkta kristallendirme süresinin artmasıyla zeolit A kristallerinin oluşumunda artış gözlenmektedir.

90 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylere ait Şekil 5.21'den 5.28'e kadar olan SEM fotoğrafları incelendiğinde 12, 16 ve 20 saat kristallendirme süreleri sonucunda elde edilen ürünlerin kübik zeolit A kristalleri arasında çok belirgin bir fark gözlenmemekle birlikte, 80 °C de 24 saat kristallendirilen ürünlerin SEM fotoğrafları ile kıyaslandığında daha belirgin ve kübik kristallerin oluştuğu görülmektedir. 90 °C 24 saat kristallendirme sonucu oluşan ürünlerin SEM fotoğraflarında ise bu süreden itibaren zeolit A'nın kübik kristal yapısı bozunduğu ve amorf yapının arttığı görülmektedir. Bu deneysel veriler sıcaklık artışının da zeolit A'nın kübik yapısının oluşumunda etken olduğunu belirtmektedir.

Sonuç olarak birinci yönteme göre kırmızı çamurdan zeolit A sentezinde hem sıcaklık hem de kristallendirme süresi etken olup optimum sıcaklık 90 °C ve kristallendirme süresinin 16 ile 20 saat olduğu belirlenmiştir.



Tablo 5.3. Elde edilen ürünlerin SEM elementel analiz sonuçları

| Deney No    | Elementler |        |        |        |        |       |
|-------------|------------|--------|--------|--------|--------|-------|
|             | % Na       | % Al   | % O    | % Fe   | % Si   | Si/Al |
| Std. Zeolit | 13,504     | 14,980 | 57,600 | -      | 13,910 | 0,92  |
| 1           | 10,120     | 10,080 | 54,214 | 13,760 | 07,050 | 0,69  |
| 2           | 10,850     | 06,400 | 53,800 | 15,940 | 07,580 | 1,18  |
| 3           | 09,670     | 06,130 | 53,330 | 17,690 | 14,590 | 2,39  |
| 4           | 14,720     | 09,690 | 55,130 | 04,480 | 12,880 | 1,32  |
| 5           | 09,860     | 12,983 | 57,315 | 04,000 | 14,856 | 1,14  |
| 6           | 13,008     | 14,628 | 53,965 | 02,038 | 16,362 | 1,11  |
| 7           | 13,178     | 15,961 | 54,346 | 00,738 | 15,777 | 0,98  |
| 8           | 12,158     | 14,312 | 59,083 | 00,630 | 13,817 | 0,96  |
| 9           | 13,479     | 15,214 | 55,115 | 00,730 | 15,462 | 1,02  |
| 10          | 12,781     | 14,898 | 58,103 | 00,347 | 13,871 | 0,92  |
| 11          | 13,062     | 15,810 | 55,645 | 00,673 | 14,809 | 0,93  |
| 12          | 13,128     | 14,043 | 57,070 | 01,005 | 14,757 | 1,05  |
| 13          | 13,777     | 10,710 | 48,055 | 19,852 | 07,606 | 0,71  |
| 14          | 14,267     | 11,361 | 47,635 | 19,061 | 07,676 | 0,67  |

Tablo 5.4. Elde edilen ürünlerin % kimyasal bileşimleri

| Deney No    | Bileşenler        |                                 |                   |                                 |                   |  |
|-------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|--|
|             | %SiO <sub>2</sub> | %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %H <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Std. Zeolit | 29,81             | 28,30                           | 18,20             | -                               | 23,69             | 1,80   |
| 1           | 15,10             | 20,40                           | 13,64             | 19,66                           | 31,20             | 1,25   |
| 2           | 16,24             | 12,08                           | 14,62             | 22,77                           | 34,29             | 2,29   |
| 3           | 31,26             | 11,57                           | 13,33             | 25,27                           | 18,87             | 4,59   |
| 4           | 27,60             | 18,30                           | 19,84             | 06,40                           | 27,86             | 2,56   |
| 5           | 31,83             | 26,92                           | 13,29             | 05,71                           | 22,25             | 2,01   |
| 6           | 35,06             | 27,63                           | 17,53             | 05,71                           | 14,70             | 2,16   |
| 7           | 33,81             | 30,15                           | 17,76             | 01,05                           | 15,37             | 1,91   |
| 8           | 29,60             | 27,03                           | 16,39             | 01,05                           | 25,93             | 1,86   |
| 9           | 33,13             | 28,74                           | 18,17             | 00,90                           | 19,06             | 1,96   |
| 10          | 29,60             | 28,14                           | 17,23             | 00,50                           | 24,41             | 1,80   |
| 11          | 33,13             | 29,86                           | 17,61             | 00,96                           | 19,84             | 1,89   |
| 12          | 31,73             | 26,53                           | 17,69             | 01,44                           | 22,92             | 2,03   |
| 13          | 16,30             | 20,23                           | 18,57             | 28,36                           | 16,54             | 1,37   |
| 14          | 16,45             | 21,46                           | 19,23             | 27,23                           | 15,63             | 1,30   |

Tablo 5.4'de kırmızı çamurdan elde edilen örneklerin % kimyasal bileşimleri görülmektedir. Bu tablo incelendiğinde deney 1 - 7 arasındaki elde edilen ürünlerde yüksek oranda demir bileşeni bulunmasına rağmen, deney 7 - 12 arasındaki ürünlerde eser miktarda demir bulunmaktadır.

Günümüzde eser miktarda demir içeren zeolit malzemeler safsızlık içermelerine rağmen iyon değiştirici ve adsorban olarak kullanılmaktadır. Literatürde bu tür safsızlıkların çevre için zararlı etki göstermediği belirtilmiştir [58].

Zeolitin saflığı katalizör olarak kullanımında önemlidir. Fakat zeolitlerin çevre açısından adsorban/iyon değiştirici olarak kullanılmasında saflık çok önemli bir parametre değildir. Sonuç olarak adsorban karışımı kirlilik için bir faz transferi olarak kullanılabilir. Güvenli olarak kullanıldıktan sonra atılabileceği gibi seramik yapımında katkı maddesi olarak da kullanılabilirdiği yapılan çalışmalarda görülmüştür [58].

Ayrıca literatürde deterjan katkı maddesi olarak kullanılan zeolitlerin  $\text{Na}_2\text{O}$  içeriği %17 - 19,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriği %28 - 30,  $\text{SiO}_2$  içeriği %30 - 34  $\text{H}_2\text{O}$  ise %18 - 23 arasında değişmektedir [4]. Bu sonuçlara ilk dört deney dışındaki deneylerin uyduğu görülmektedir. Standart zeolit ile kıyasladığında benzer sonuçlar dikkat çekicidir.

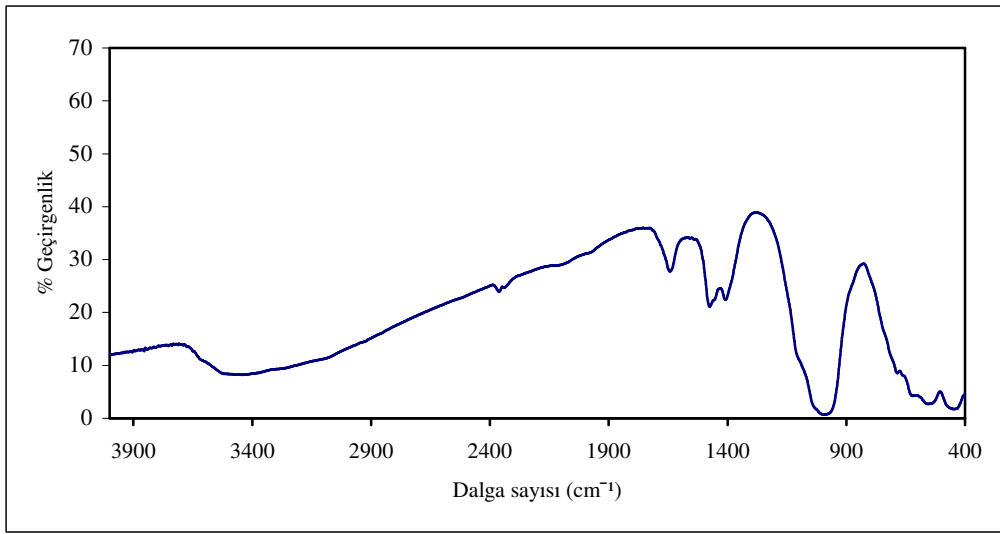
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mol oranı teorik olarak 2, pratik olarak yaklaşık 1,80 civarındadır [8]. Standart zeolit A'nın  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mol oranları 1,80 olup, 7, 8, 9, 10 ve 11 nolu deneylerden elde edilen ürünlerin mol oranlarının bu orana yakın olduğu görülmektedir. Deneylere bakıldığında genel olarak bu oranlara uyduğu görülmektedir. Bu ölçütler de göz önüne alındığında elde edilen zeolitlerin deterjan katkı maddesi olarak da kullanılabilirdiği düşünülebilmektedir.

### **5.3. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları**

Deneylerde kullanılan kırmızı çamurun ve Merck firmasından alınan ticari zeolitin FTIR spektrumları alınmıştır. Standart zeolit ve elde edilen zeolitlerin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır. Tablo 5.5'de zeolit A'nın karakteristik FTIR bantları verilmiştir.

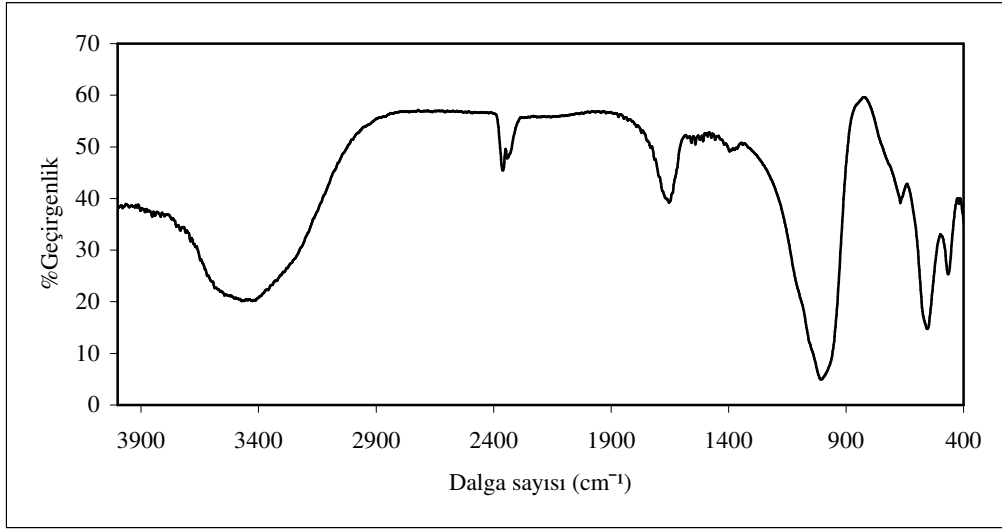
Tablo 5.5. Zeolit A'nın karakteristik FTIR bantları [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]

| FTIR Bant tipi                    | Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| T – O bağının asimetric gerilmesi | 1000 – 1500                      |
| T – O bağının simetric gerilmesi  | 660                              |
| T – O bağının eğilme titreşimi    | 464                              |
| D4R halkaları                     | 560                              |
| Su                                | 1600 – 1700                      |
| OH                                | 3400 – 3500                      |



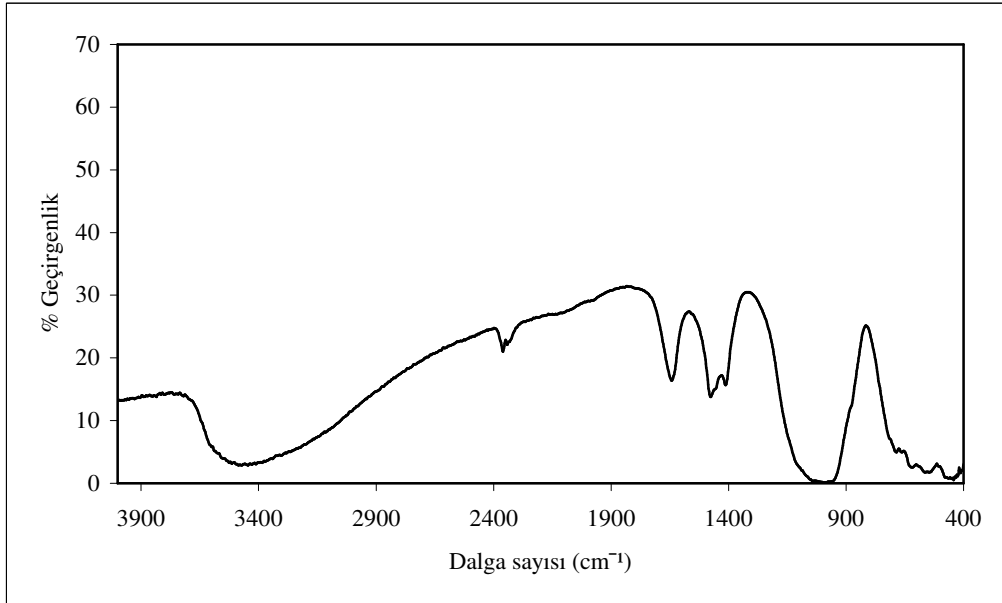
Şekil 5.33. Kırmızı çamur numunesinin FTIR spektrumu

Şekil 5.33'de kırmızı çamur numunesinin FTIR spektrumu verilmiştir. Kırmızı çamur 1630 cm<sup>-1</sup>, 550 cm<sup>-1</sup> ve 440 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında Fe<sup>+3</sup>- O<sup>-2</sup> uzama titreşim bantına sahiptir [58, 64]. Deneylerde kullanılan kırmızı çamur numunesinde de bu pikler mevcuttur. Spektrumdaki 900 - 1000 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler ise yapıda SiO<sub>2</sub> olduğunu gösterir. Ayrıca 1600 – 1700 cm<sup>-1</sup> arasında su pikleri ile birlikte 3400 - 3500 cm<sup>-1</sup>de OH pikleri bulunmaktadır. Bütün FTIR çekimlerinde 2400 - 2500 cm<sup>-1</sup> arasında görülen pikler CO<sup>2</sup> pikleridir.

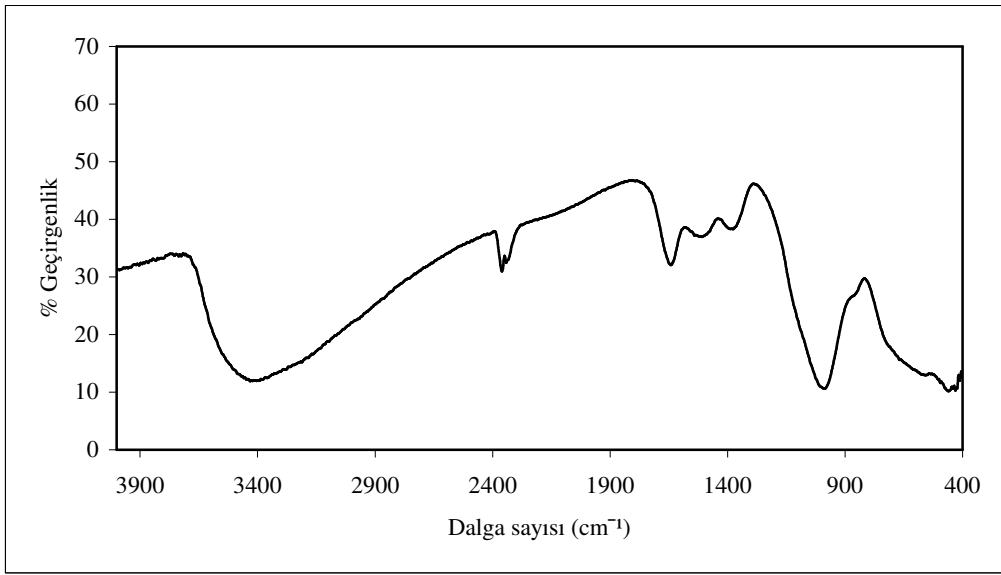


Şekil 5.34. Standart zeolit numunesinin FTIR spektrumu

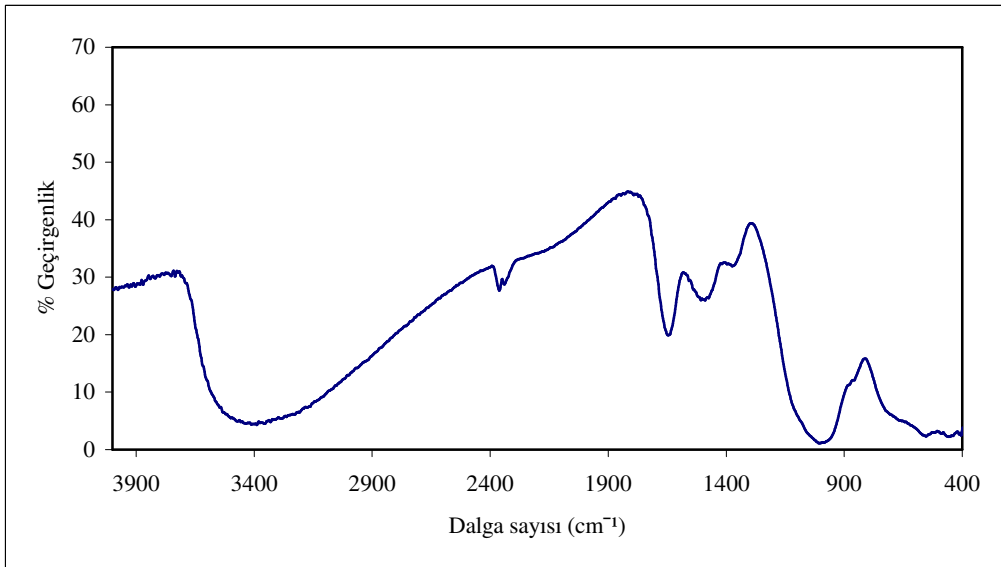
Şekil 5.34’de görülen standart zeolit numunesinin FTIR spektrumunda  $460\text{ cm}^{-1}$  Si-Al-O bağının eğilme titreşimlerini,  $560\text{ cm}^{-1}$  D4R halkalarını,  $660\text{ cm}^{-1}$  Si-Al-O bağının simetrik gerilmesini,  $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$  Si-Al-O bağının asimetrik gerilmesini, ayrıca  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$  su piklerini ve  $3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$ ’de OH piklerini ifade etmektedir.



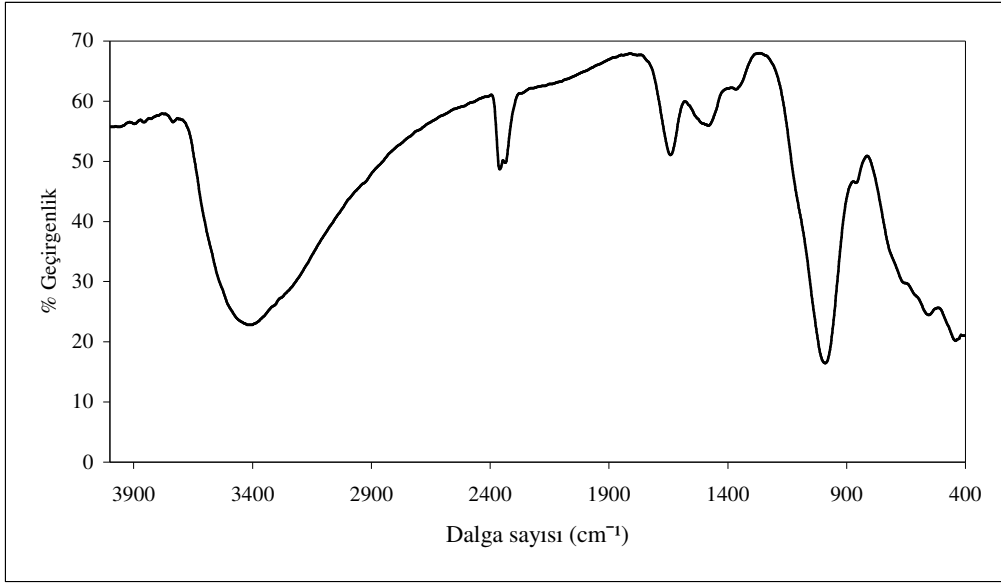
Şekil 5.35. 1 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu



Şekil 5.36. 2 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu

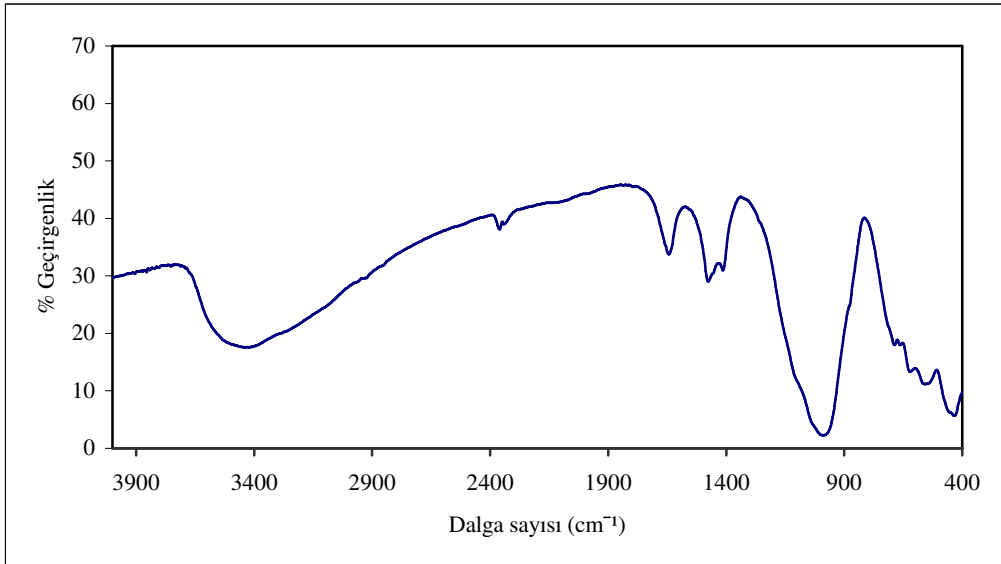


Şekil 5.37. 3 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu

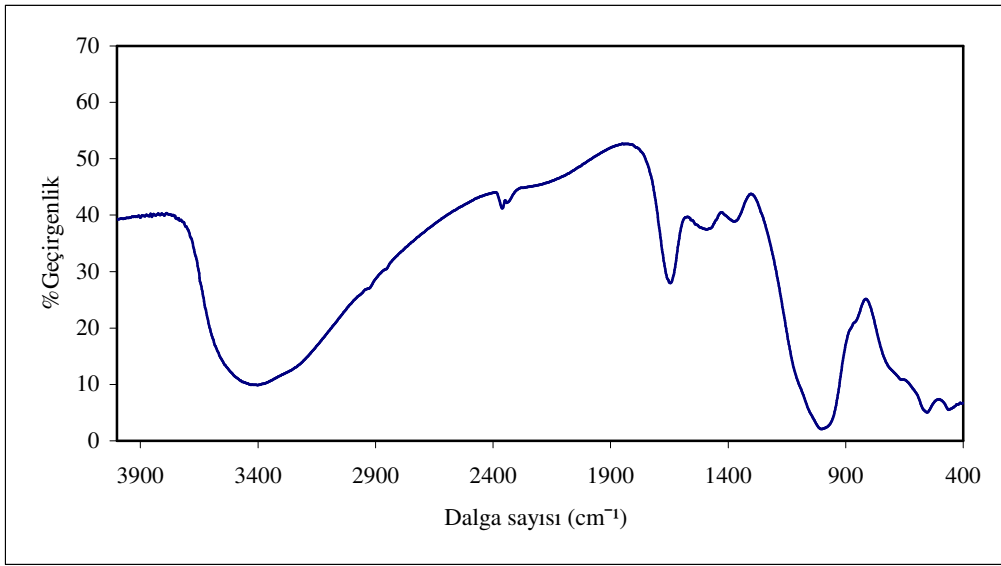


Şekil 5.38. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu

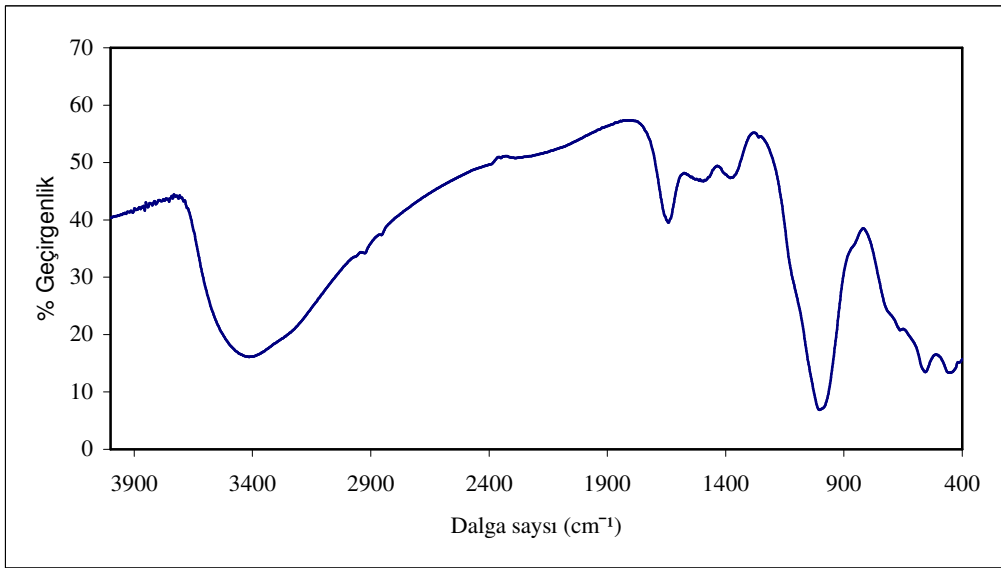
Şekil 5.35 - 5.38 arasındaki FTIR spektrumlarında zeolit yapıları için karakteristik olan  $460\text{ cm}^{-1}$ ,  $560\text{ cm}^{-1}$ ,  $660\text{ cm}^{-1}$  pikleri belirgin olarak görülmemektedir. Buna karşılık, şekillerde  $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$  arasında Si - Al - O bağının asimetrik gerilmesi,  $1600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ 'de su pikleri,  $3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$  arasında OH bağları görülmektedir.



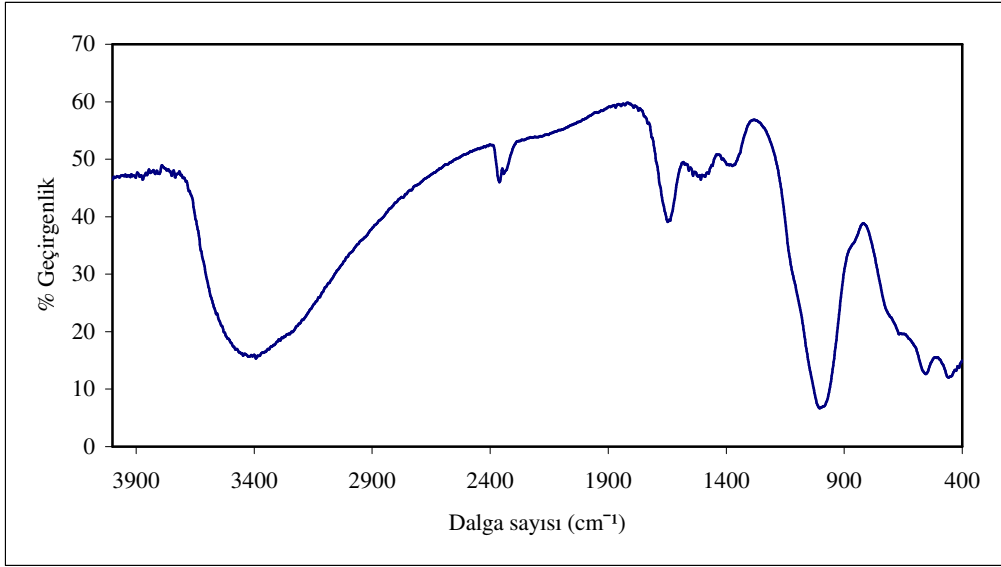
Şekil 5.39. 5 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu



Şekil 5.40.6 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu

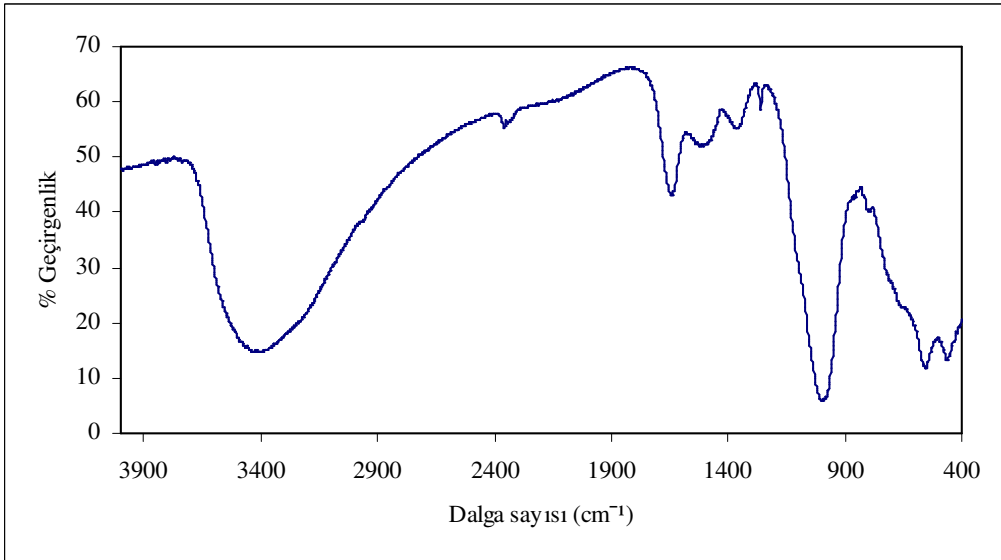


Şekil 5.41. 7 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu



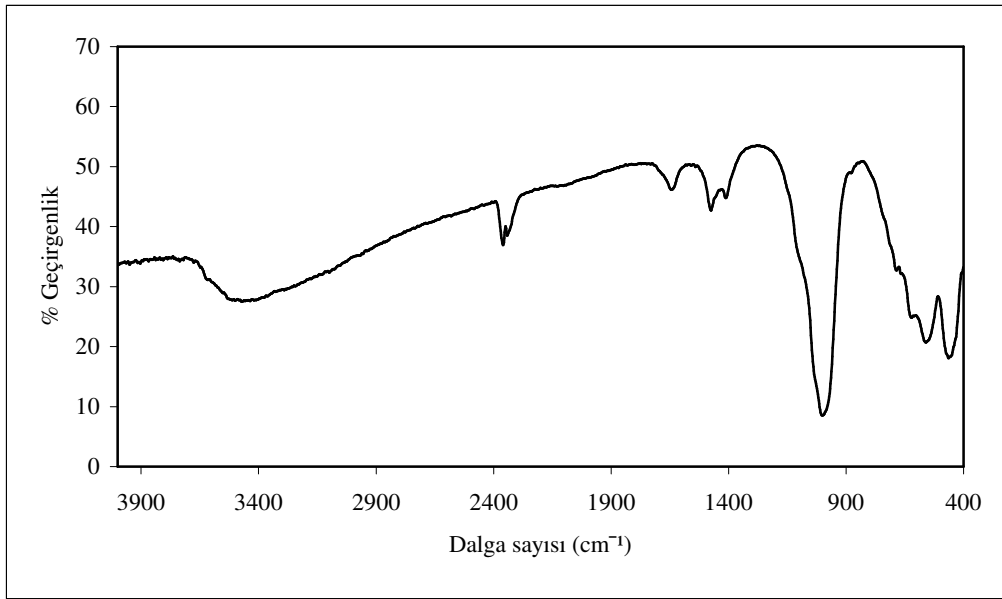
Şekil 5.42. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu

Şekil 5.39 – 5.42 arasındaki FTIR spektrumlarında  $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ 'deki su pikleri ve  $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki OH pikleri diğer şekillerle aynı olmakla beraber, zeolit için karakteristik olan  $450 - 660 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki piklerin belirginleşmeye başladığı görülmektedir.



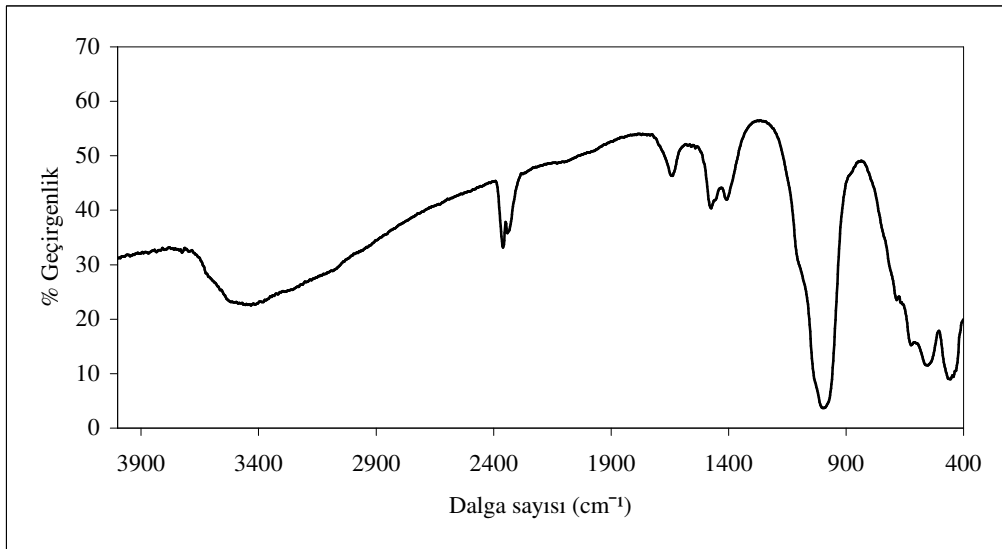
Şekil 5.43. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu



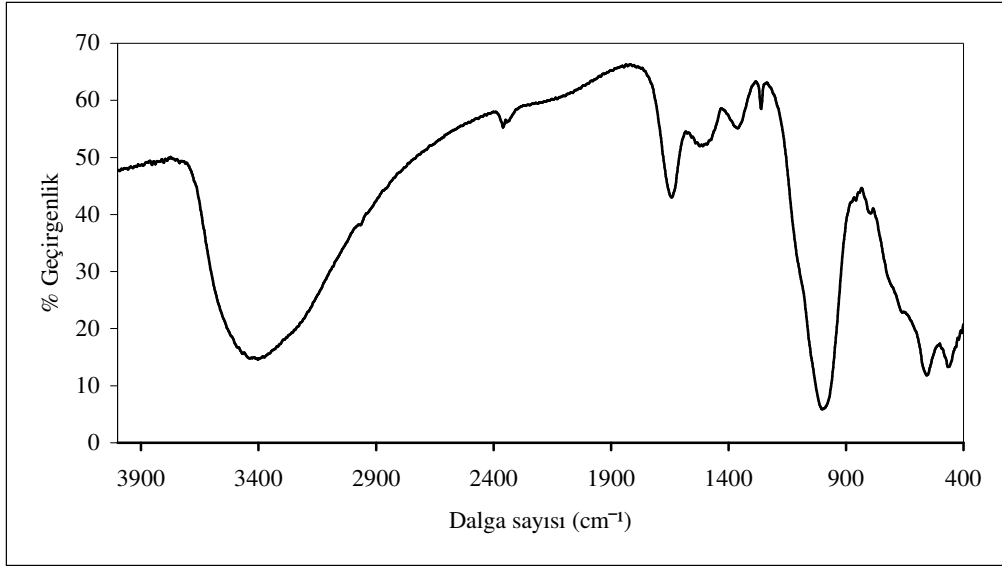


Şekil 5.44. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu

Şekil 5.43 FTIR spektrumunda  $400 - 660 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bütün karakteristik pikler belirginleşmeye başlamıştır. Şekil 5.44'de ise zeolit için karakteristik olan  $464 \text{ cm}^{-1}$ ,  $560 \text{ cm}^{-1}$  ve  $660 \text{ cm}^{-1}$  deki piklerin belirgin olarak öne çıktığı görülmektedir.

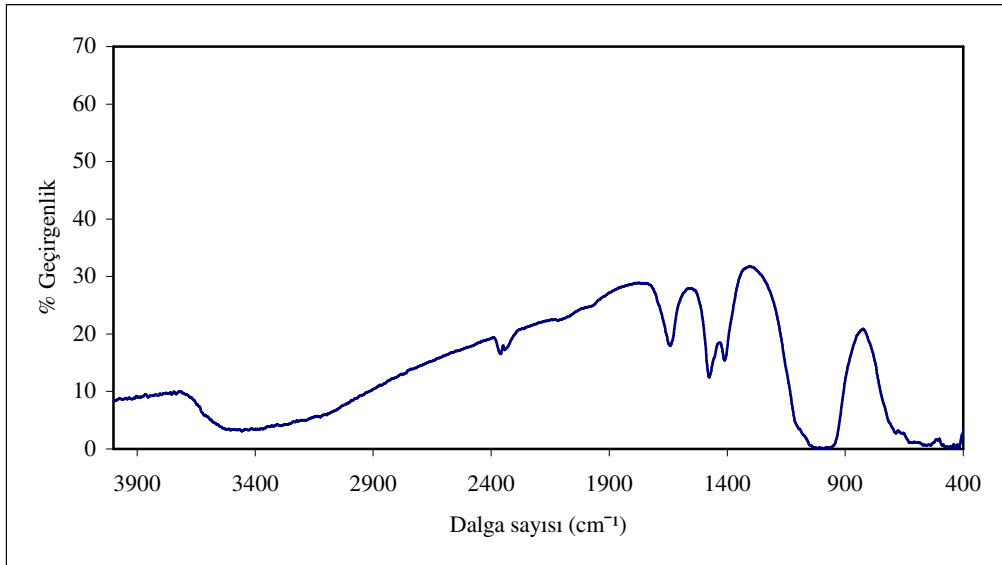


Şekil 5.45. 11 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu

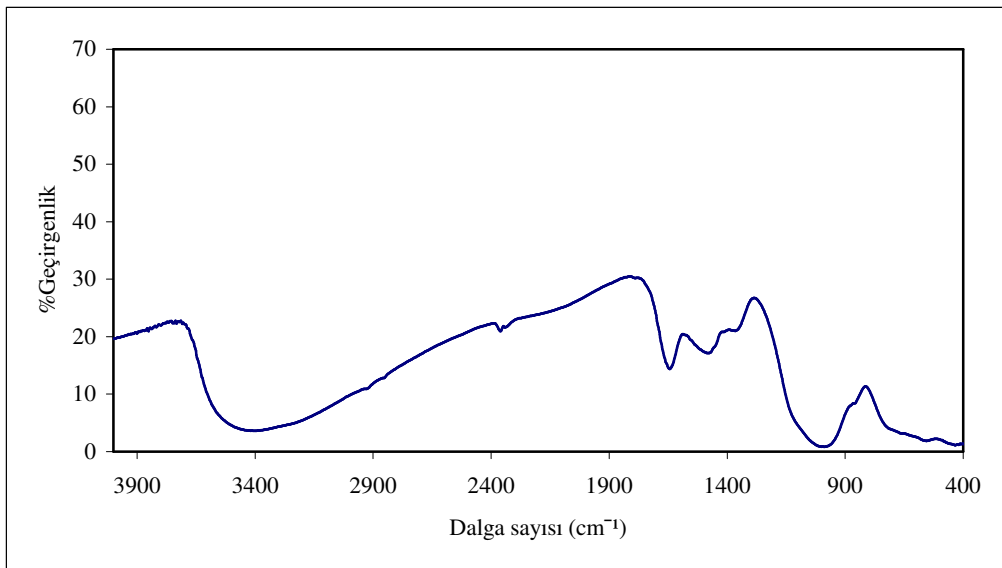


Şekil 5.46. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu

Şekil 5.45'deki FTIR spektrumu şekil 5.44'deki benzer yapısını korumakla beraber şekil 5.46 da zeolit için karakteristik pikler zayıflamaya başlarken su ve OH pikleri daha belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 5.47. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu



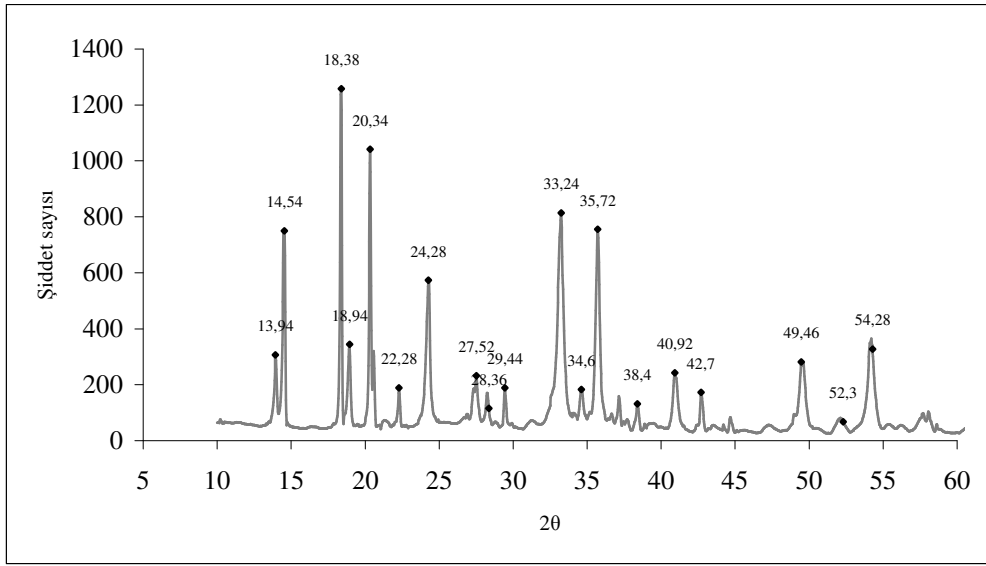
Şekil 5.48. 14 nolu deneyde elde edilen ürünün FTIR spektrumu

Şekil 5.47 ve 5.48'deki FTIR spektrumlarına bakıldığında zeolitın karakteristik pikleri kaybolurken, spektrumlar şekil 5.33'deki kırmızı çamurun FTIR spektrumuna benzemektedir.

Literatür incelendiğinde zeolit iskeletinin yapısal özelliklerinin  $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$  arasında olduğu belirlenmiştir. Zeolitlerde belirgin olarak dört tane karakteristik pik mevcuttur.  $1003$ ,  $666$ ,  $556$  ve  $464 \text{ cm}^{-1}$  dir.  $1003 \text{ cm}^{-1}$ ,  $666 \text{ cm}^{-1}$  ve  $464 \text{ cm}^{-1}$  bantları içtetral yapının  $\text{TO}_4$  tetra hedralindeki T - O bağlarının simetrik gerilme titreşimleri ve bükülme titreşim şekilleri ile asimetrik gerilme titreşimlerinden dolayıdır (T=Al ya da Si) [59, 60]. Deneylerden edilen ürünlerde bu pikler vardır fakat özellikle 8, 9, 10 ve 11 nolu deneylerde belirgin olarak göze çarpmaktadır. Standart zeolit A, kırmızı çamur ve bütün denemelerden elde edilen ürünlerde görülen  $900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki bantlar yapıda  $\text{SiO}_2$ 'in olduğunu gösterir. Bu sonuçlarda kendi aralarında karşılaştırıldıklarında en belirgin zeolit spektrumunu 10 nolu (Şekil 5.44) deneyden elde edilen ürünün verdiği görülmektedir.

#### 5.4. X-ışını (XRD) Analiz Sonuçları

Kırmızı çamur numunesinin kalitatif mineralojik analizini ortaya koyan X-ışını diyagramı Şekil 5.49'da görülmektedir.



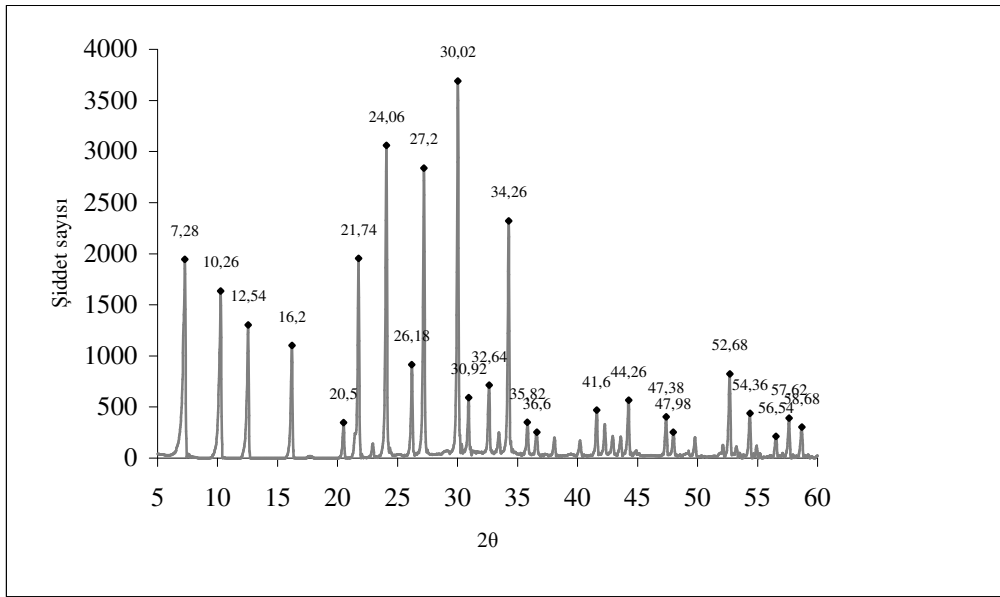
Şekil 5.49. Kırmızı çamurun X-ışını difraktometresi analizi

Tablo 5.6. Kırmızı çamur için X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

| Mineral Adı                     | Formülü   | 2θ Değeri |        |        | ASTM Kart No  |
|---------------------------------|---|-----------|--------|--------|---------------|
| Hematit                         | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                              | 24,28,    | 33,24, | 35,72, | 00-033 - 664  |
|                                 |   | 40,92,    | 49,46, | 54,28  |               |
| Sodyum alüminyum silikat hidrat | 1,01 $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$            | 14,54,    | 18,94, | 20,34, | 00-031 - 1270 |
|                                 | 1,68 $\text{SiO}_2$   | 27,52,    | 38,40, | 42,70  |               |
|                                 | 1,73. $\text{H}_2\text{O}$                                  | 52,30     |        |        |               |
| Sodalit                         | $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ | 13,94,    | 28,36, | 54,28  | 00-011 - 401  |

X-ışını difraktometresi ile yapılan kalitatif mineralojik analiz sonucunda kırmızı çamurda demirin  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  $\text{TiO}_2$  şeklinde, silisin 1,01  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ .1,68  $\text{SiO}_2$ .1,73  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}.\text{SiO}_2$  şeklinde, alüminyumun 1,01  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ .1,68  $\text{SiO}_2$ .1,73  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{NaAlO}_2$  şeklinde, sodyumun ise 1,01  $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$ .1,68  $\text{SiO}_2$ .1,73  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Na}_2\text{O}.\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaAlO}_2$  şeklinde olduğu görülmüştür.

Deneylerde referans olarak kullanılan zeolit A maddesinin X-ışınları diyagramı Şekil 5.50'de görülmektedir.

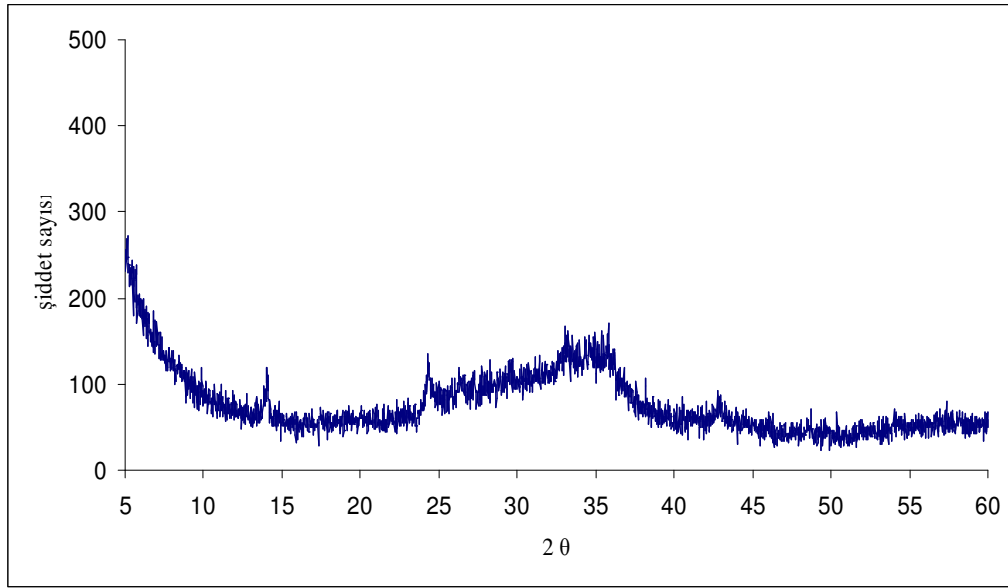


Şekil 5.50. Standart zeolit A'nın X-ışını diyagramı

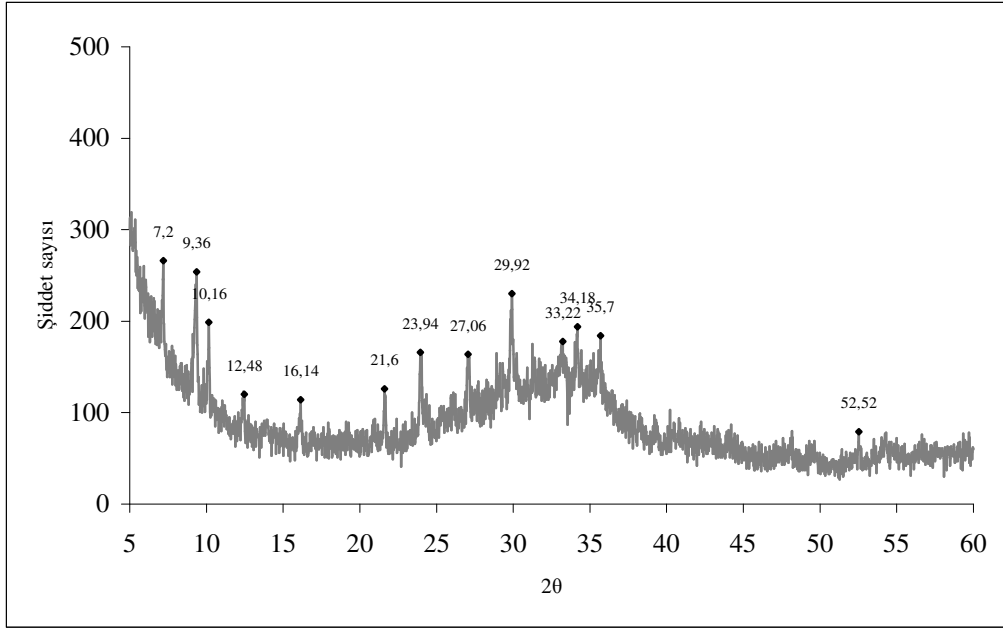
Tablo 5.7. Standart zeolit A numunesi için X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

| Mineral Adı | Formülü   | 2θ Değeri  | ASTM Kart No |
|-------------|---|--|--------------|
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216(\text{H}_2\text{O})$ | 07,28, 10,26, 12,54, 16,20,<br>20,50, 21,74, 24,06, 26,18,<br>30,92, 32,64, 34,25, 35,82,<br>36,60, 41,60, 44,25, 47,96,<br>52,66, 54,36, 56,54, 57,62,<br>58,68 | 00-039-0222  |
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27(\text{H}_2\text{O})$   | 07,28, 10,26, 12,54, 16,20,<br>20,50, 21,74, 24,06, 26,18,<br>30,92, 32,64, 34,25, 35,82,<br>36,60, 41,60, 44,25, 47,96,<br>52,66, 54,36, 56,54, 57,62,<br>58,68 | 01-073-2340  |

Tablo 5.7'de standart zeolitin karakteristik pikleri verilmiştir.



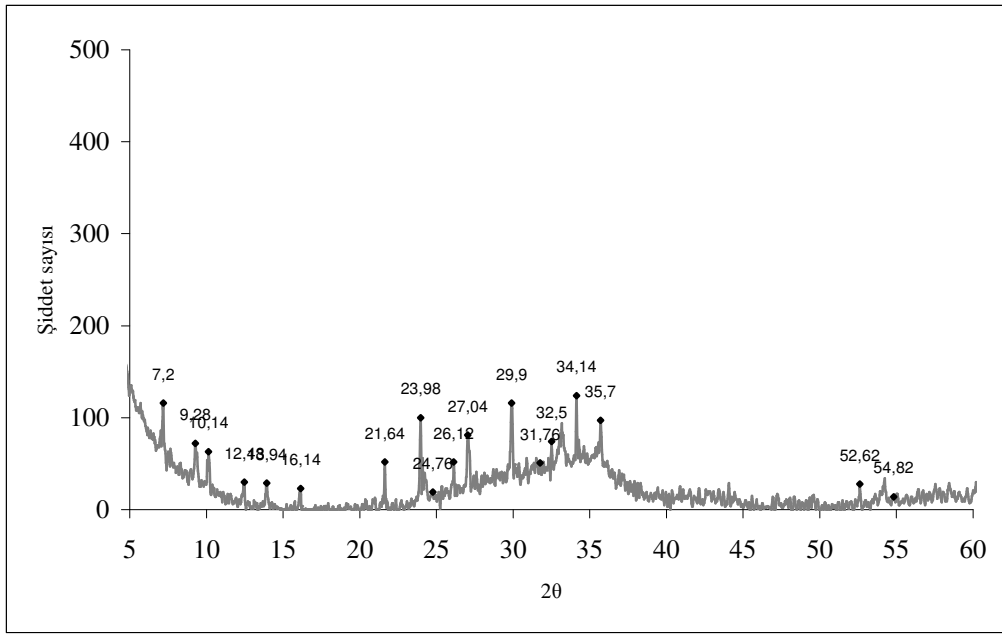
Şekil 5.51. 3 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı



Şekil 5.52. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı

Tablo 5.8. 4 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

| Mineral Adı | Formülü   | 2θ Değeri  | ASTM Kart No |
|-------------|---|--|--------------|
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_9\text{Si}_{96}\text{O}_{384}216(\text{H}_2\text{O})$          | 07,20, 10,16, 12,48,<br>16,14, 21,60, 27,08,<br>29,92, 33,22, 34,16,<br>35,70, 52,52 | 00-039-0222  |
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 (\text{H}_2\text{O})$ | 07,20, 10,16, 12,48,<br>16,14, 21,60, 27,08,<br>29,92, 33,22, 34,16,<br>35,70, 52,52 | 01-073-2340  |
| Şabazit     | $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$             | 09,20, 34,14   | 00-034-0137  |

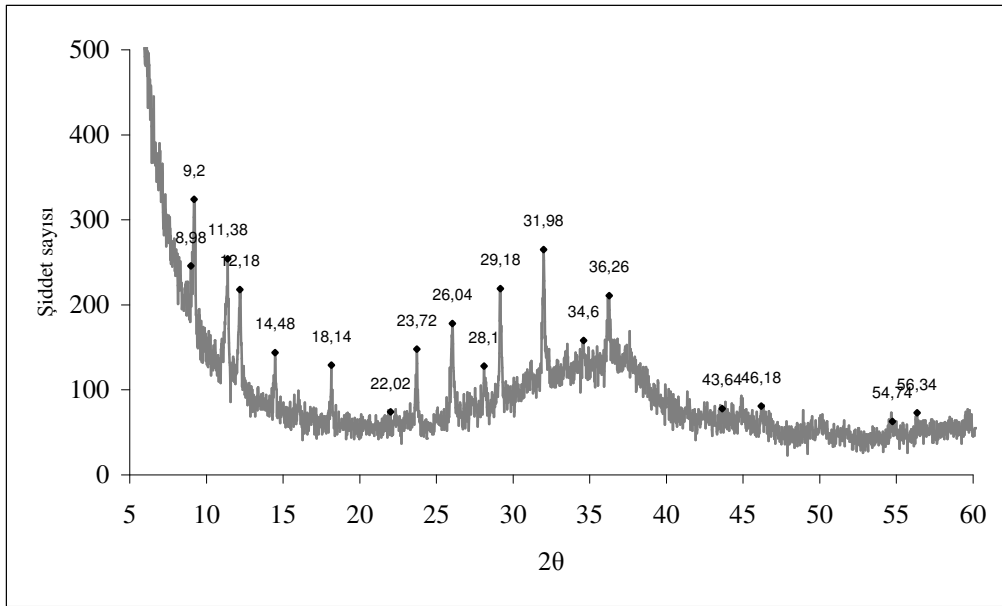


Şekil 5.53. 5 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı

Tablo 5.9. 5 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

| Bileşik Adı | Formülü  | 2θ Değeri  | ASTM Kart No |
|-------------|--|--|--------------|
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 (\text{H}_2\text{O})$  | 7,20, 10,14, 12,48, 16,14,<br>21,64, 23,96, 24,76, 26,12,<br>27,01, 29,9, 31,76, 32,50,<br>34,14, 35,7, 52,52. | 00-039-0222  |
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216(\text{H}_2\text{O})$ | 7,20, 10,14, 12,48, 16,14,<br>21,64, 23,96, 24,76, 26,12,<br>27,01, 29,9, 31,76, 32,50,<br>34,14, 35,7, 52,52. | 01-073-2340  |
| Şabazit     | $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$              | 9,20, 26,12, 34,14.  | 00-034-0137  |

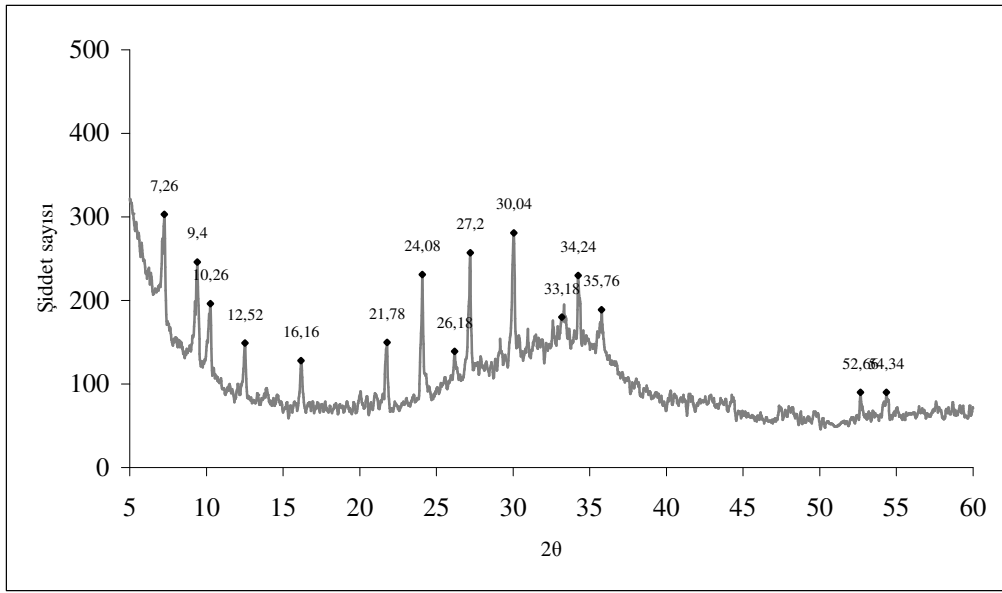




Şekil 5.54. 6 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı

Tablo 5.10. 6 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

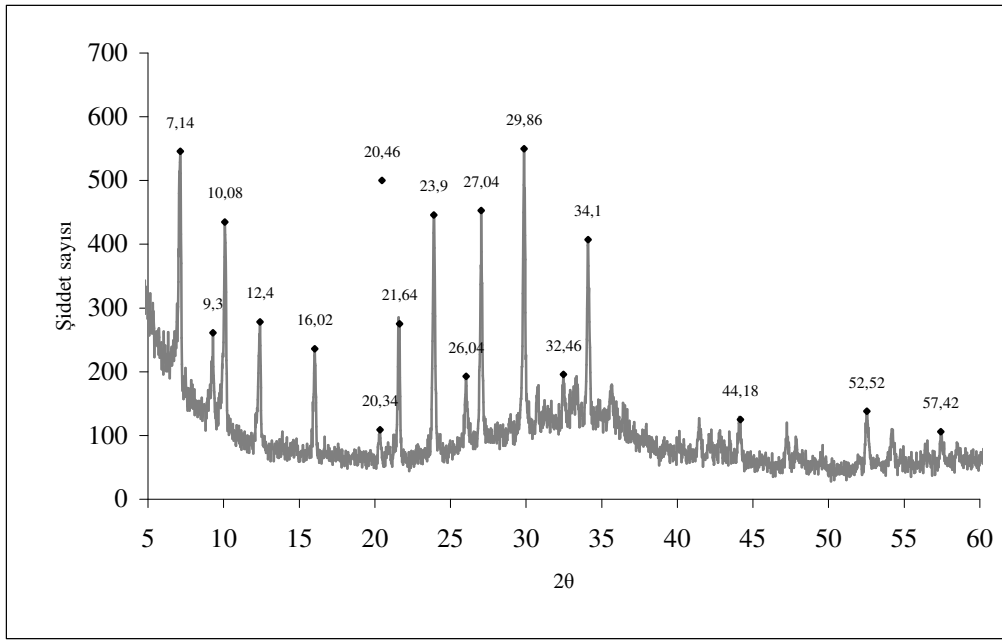
| Bileşik Adı | Formülü  | 2θ Değeri   | ASTM Kart No |
|-------------|--|---|--------------|
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$   | 12,18, 14,48, 18,14,<br>22,02, 23,72, 26,04,<br>28,01, 29,18, 31,98,<br>34,6, 36,26, 46,18  | 00-039-0222  |
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ | 12,18, 14,48, 18,14,<br>22,02, 23,72, 26,04,<br>28,01, 29,18, 31,98,<br>34,60, 36,26, 46,18 | 01-073-2340  |
| Şabazit     | $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$            | 09,20, 26,04, 34,60   | 00-034-0137  |



Şekil 5.55. 7 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı

Tablo 5.11. 7 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

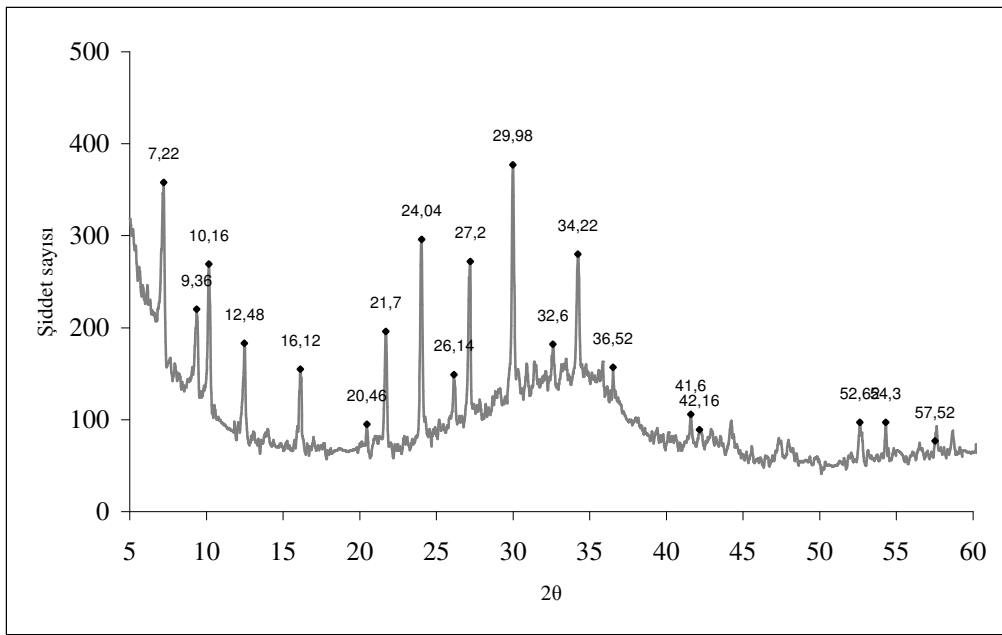
| Bileşik Adı | Formülü  | 2θ Değeri            | ASTM Kart No |
|-------------|--|----------------------|--------------|
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$   | 07,25, 10,25, 12,52, | 00-039-0222  |
|             |  | 16,16, 21,78, 24,06, |              |
|             |  | 26,18, 27,20, 30,04, |              |
|             |  | 33,16, 34,24, 35,76, |              |
|             |  | 52,56, 54,34         |              |
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ | 07,25, 10,25, 12,52, | 01-073-2340  |
|             |  | 16,16, 21,78, 24,06, |              |
|             |  | 26,18, 27,20, 30,04, |              |
|             |  | 33,16, 34,24, 35,76, |              |
|             |  | 52,56, 54,34         |              |
| Şabazit     | $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$            | 09,36, 26,18, 34,24. | 00-034-0137  |



Şekil 5.56. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı

Tablo 5.12. 8 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

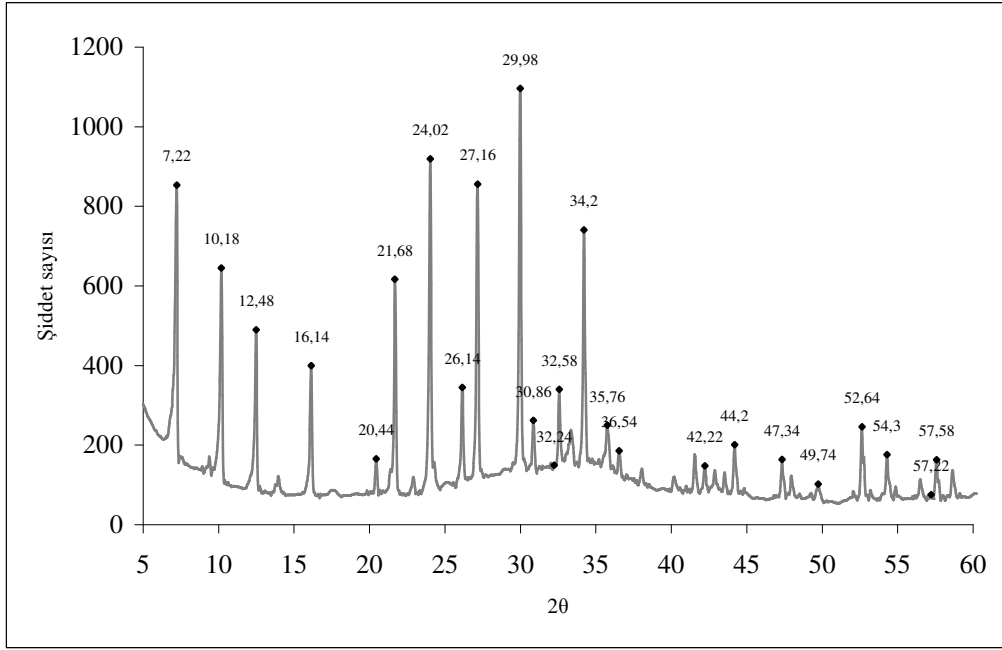
| Bileşik Adı | Formülü  | 2 θ  | ASTM Kart No |
|-------------|--|--|--------------|
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$   | 07,40, 10,08, 12,40,<br>16,02, 20,34, 21,64,<br>23,90, 26,04, 27,04,<br>29,96, 32,46, 34,10,<br>44,18, 52,52, 57,42  | 00-039-0222  |
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ | 07,14, 10,08, 12,40,<br>16,02, 20,34, 21,64,<br>23,90, 26,04, 27,04,<br>29,96, 32,46, 34,10,<br>44,18, 52,52, 57,42, | 01-073-2340  |
| Şabazit     | $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$            | 09,30, 34,10   | 00-034-0137  |



Şekil 5.57. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı

Tablo 5.13. 9 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

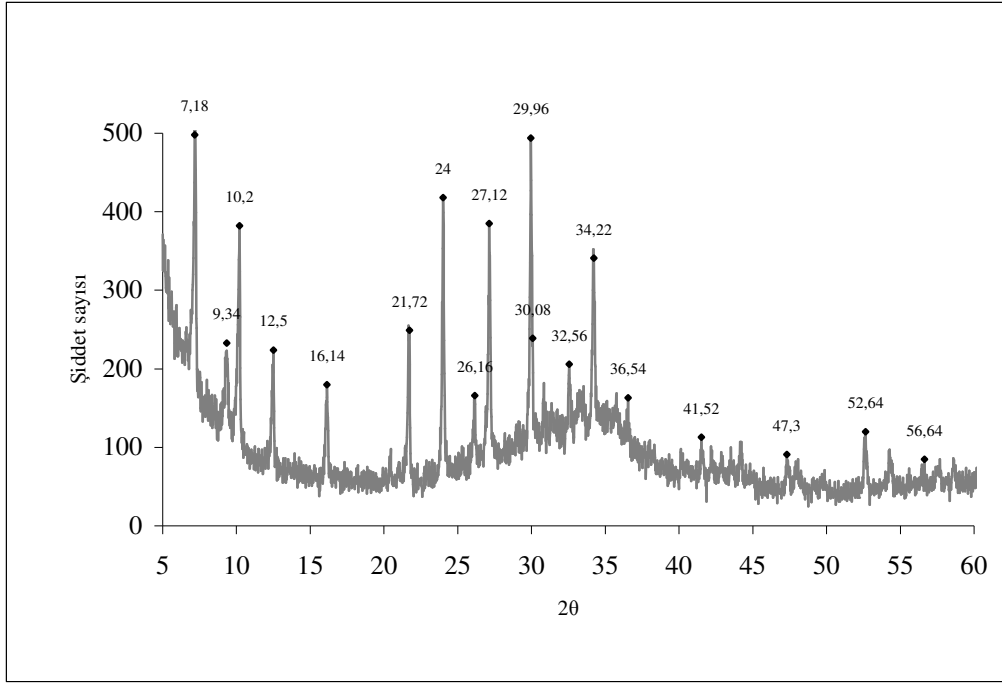
| Bileşik Adı | Formülü  | 2θ Değeri  | ASTM Kart No |
|-------------|--|--|--------------|
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$     | 07,22, 10,16, 12,48,<br>16,12, 20,48, 21,70,<br>24,04, 26,14, 27,20,<br>29,98, 32,60, 34,22,<br>36,52, 41,60, 42,16,<br>52,62, 57,52 | 00-039-0222  |
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384} \cdot 216(\text{H}_2\text{O})$ | 07,22, 10,16, 12,48,<br>16,12, 20,48, 21,70,<br>24,04, 26,14, 27,20,<br>29,98, 32,60, 34,22,<br>36,52, 41,60, 42,16,<br>52,62, 57,52 | 01-073-2340  |
| Şabazit     | $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$              | 09,36, 20,48, 26,14<br>34,22   | 00-034-0137  |



Şekil 5.58. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı

Tablo 5.14. 10 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

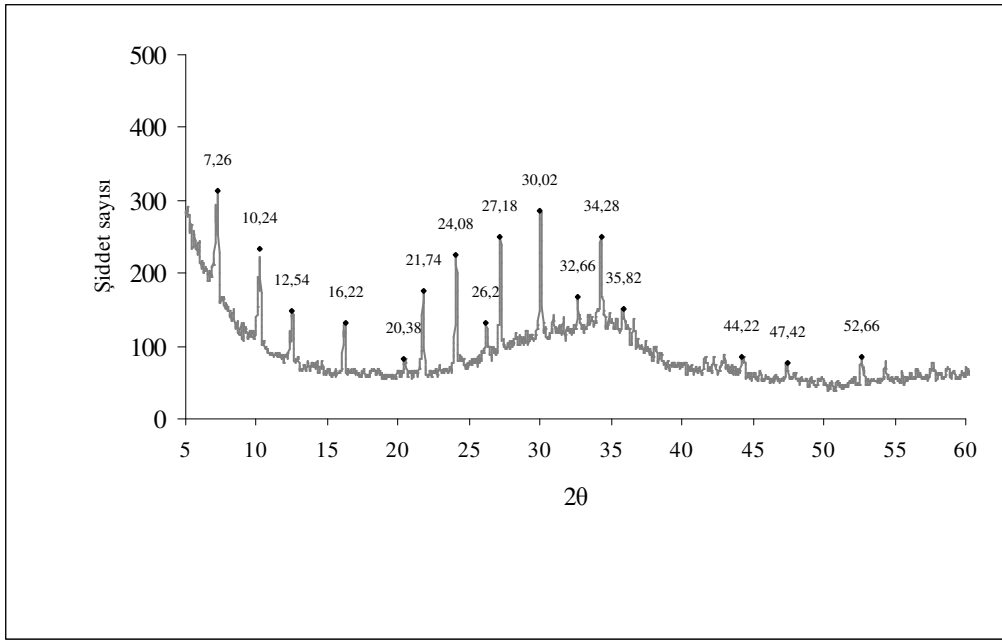
| Bileşik Adı | Formülü   | 2θ Değeri            | ASTM Kart No |
|-------------|---|----------------------|--------------|
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$   | 07,20, 10,18, 12,48, | 00-039-0222  |
|             |   | 16,14, 20,44, 21,58, |              |
|             |   | 24,02, 26,14, 27,16, |              |
|             |   | 29,96, 30,86, 32,58, |              |
|             |   | 34,20, 35,76, 36,54, |              |
|             |   | 42,22, 44,20, 47,34, |              |
|             |   | 52,64, 54,30, 57,58  |              |
|             |   |                      |              |
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ | 07,22, 10,18, 12,48, | 01-073-2340  |
|             |   | 16,14, 20,44, 21,58, |              |
|             |   | 24,02, 26,14, 27,16, |              |
|             |   | 29,96, 30,86, 32,58, |              |
|             |   | 34,20, 35,76, 36,54, |              |
|             |   | 42,22, 44,20, 47,34, |              |
|             |   | 52,64, 54,30, 57,58  |              |
|             |   |                      |              |



Şekil 5.59. 11 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışını diyagramı

Tablo 5.15. 11 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

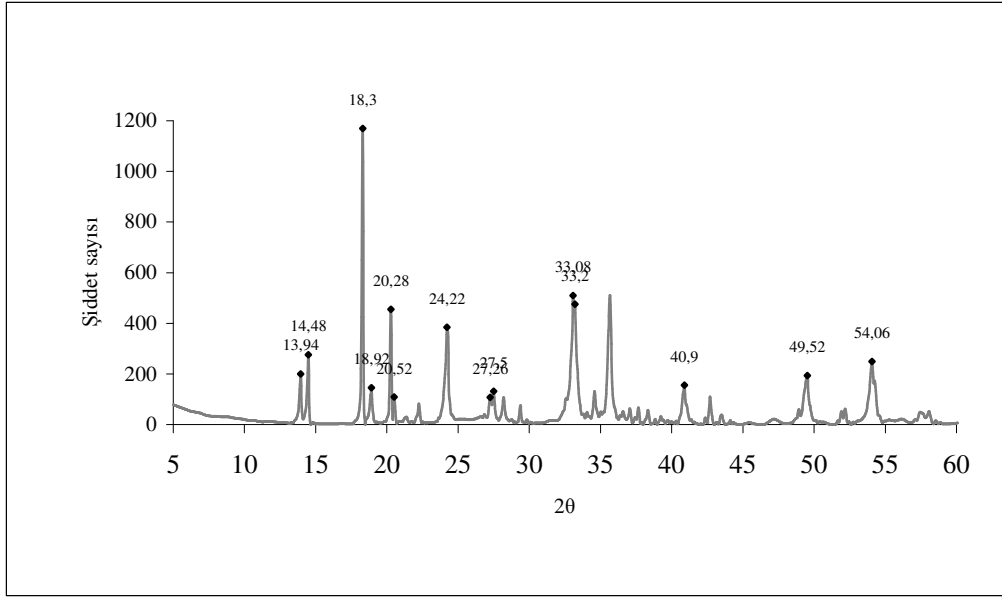
| Bileşik Adı | Formülü   | 2θ Değeri  | ASTM Kart No |
|-------------|---|--|--------------|
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$   | 07,18, 10,20, 12,50,<br>16,14, 21,72, 24,00,<br>26,16, 27,12, 29,96,<br>30,08, 32,56, 34,22,<br>36,54, 41,52, 47,30,<br>52,64, 56,64 | 00-039-0222  |
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ | 07,18, 10,20, 12,50,<br>16,14, 21,72, 24,00,<br>26,16, 27,12, 29,96,<br>30,08, 32,56, 34,22,<br>36,54, 41,52, 47,30,<br>52,64, 56,64 | 01-073-2340  |
| Şabazit     | $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$            | 09,20, 26,16, 34,22  | 00-034-0137  |



Şekil 5.60. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün X- ışını diyagramı

Tablo 5.16. 12 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

| Bileşik Adı | Formülü   | 2θ Değeri   | ASTM Kart No |
|-------------|---|---|--------------|
| Zeolit LTA  | $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$   | 07,26, 10,24, 12,54,<br>16,22, 20,36, 21,74,<br>24,08, 26,20, 27,18,<br>30,02, 32,66, 34,28,<br>36,82, 44,22, 47,62,<br>52,66 | 00-039-0222  |
| Zeolit A    | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ | 07,26, 10,24, 12,54,<br>16,22, 20,36, 21,74,<br>24,08, 26,20, 27,18,<br>30,02, 32,66, 34,28,<br>36,82, 44,22, 47,62,<br>52,66 | 01-073-2340  |

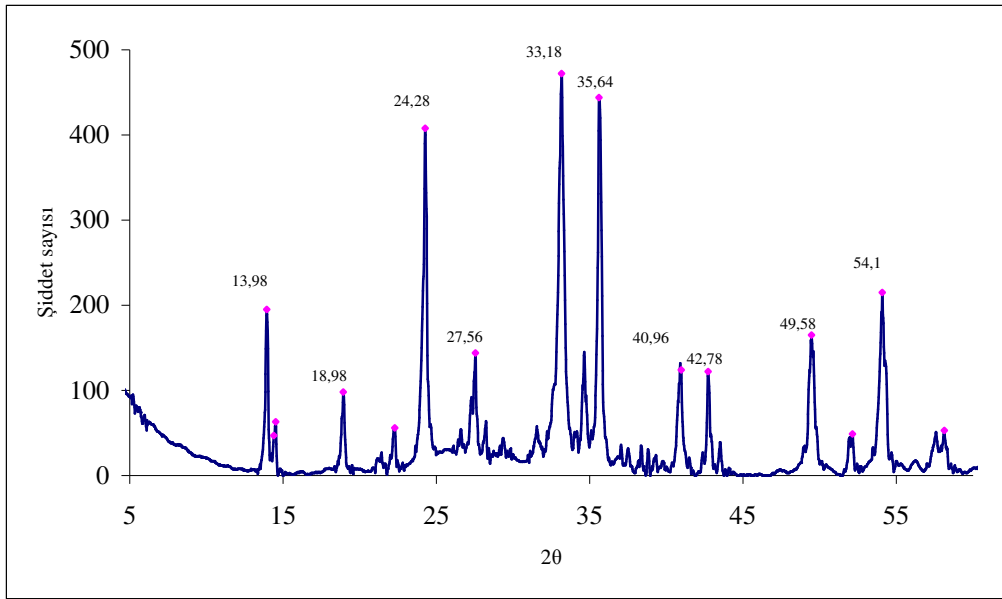


Şekil 5.61. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün X- ışını diyagramı

Tablo 5.17. 13 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

| Bileşik Adı             | Formülü   | 2θ Değeri                                   | ASTM Kart No |
|-------------------------|---|---|--------------|
| Labradorite             | $\text{Ca}_{0.64}\text{Na}_{0.31}\text{Al}_{1.775}\text{Si}_{2.275}\text{O}_8$          | 13,94, 18,92, 20,28,<br>20,52, 33,08, 49,52 | 01-083-1417  |
| Kalsiyum Zeolit A       | $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_{12}\text{Al}_2\text{O}_{48})\cdot\text{H}_2\text{O}$ | 14,48, 27,49                                | 01-089-3143  |
| Zeolit A                | $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$   | 20,28, 27,41                                | 01-073-2340  |
| Demir Alüminyum Silikat | $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}$   | 40,88                                       | 01-086-0529  |
| Demir (III) oksit       | Demir oksit   | 18,30, 54,06                                | 01-076-0957  |





Şekil 5.62. 14 nolu deneyde elde edilen ürünün X- ışını diyagramı

Tablo 5.18. 14 nolu deneyde elde edilen ürünün X-ışınları grafiğindeki karakteristik piklerin yorumu

| Bileşik Adı             | Formülü                                   | 2θ Değeri  | ASTM Kart No |
|-------------------------|---|--|--------------|
| Labradorite             | $Ca_{0.64}Na_{0.31}Al_{1.77}Si_{2.27}O_8$ | 13,98, 18,98   | 01-083-1417  |
| Kalsiyum Zeolit A       | $Na_4Ca_4(Si_{12}Al_{12}O_{48}).H_2O$     | 27,56  | 01-089-3143  |
| Zeolit A                | $Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}.216H_2O$    | 27,56, 33,18,<br>42,78   | 01-073-2340  |
| Demir Alüminyum Silikat | $Fe_2Al_3Si_3$                            | 24,00, 28,00, 33,00,<br>18,00, 35,00, 64,00,<br>40,96, 49,59,<br>54,10 | 01-086-0529  |

Birinci yöntemle yapılan deneylerde 4 nolu deneyden sonra zeolit A ya dönüşüm gözlenmiştir. Özellikle 8, 9, 10, 11 ve 12 nolu deneylerde elde edilen ürünlerin X-ışınları diyagramları incelendiğinde karakteristik zeolit piklerine rastlanmaktadır. Tablo 5.12'den ve şekil 5.50'deki X-ışınları diyagramlarından itibaren açık bir şekilde bu pikler ve şiddetleri görülmektedir.

Bazı deneylerde çok keskin olmamakla birlikte şabazit piklerine rastlanmıştır. Şabazit bir çeşit zeolit mineralidir. Dört, altı ve sekiz dörtyüzlüden oluşan halkalar

ortada büyük bir boşluğu çevrelerler. Görünümü kübik yakın romboedraldir [66]. Bu yüzden çoğu zaman zeolit A kristalleri ile karıştırılırlar. Bu pikler zeolit A pikleri kadar şiddetli değildir.

Şekil 5.62 ve 5.63'deki X-ışınları diyagramlarından açık olarak görülmektedir ki ikinci yonteme göre kristallendirilen numunelerde zeolit A'ya dönüşüm olmamıştır. Zeolit A'nın önemli piklerinden sadece 2 tanesi yapıda mevcuttur. Ayrıca demir miktarında değişim olmadığı piklerdeki demir bileşiklerinden açıkça görülmektedir.

IR metodu zeolit yapısını aydınlatmada XRD tekniğine destekleyici olarak başarıyla kullanılabilir. Özellikle IR spektroskopisi X-ışını kırınım yöntemine çok paralel sonuçlar vermektedir [53].

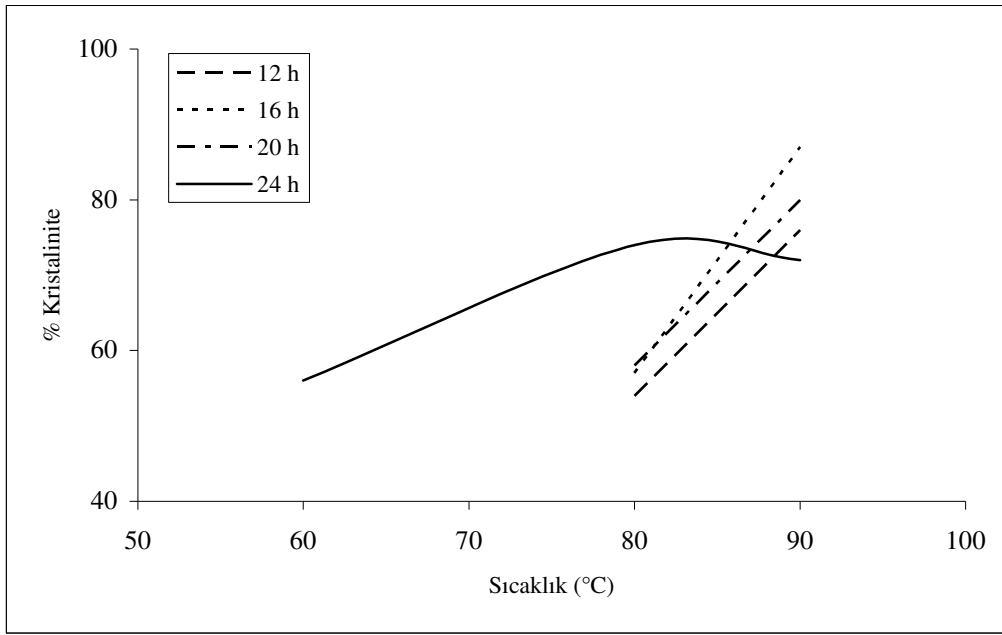
Örneğin saflığı zeolitın kataliz olarak kullanımında önemlidir. Çevre açısından adsorban/iyon değiştirici olarak kullanılır ve bu kullanımında saflık çok önemli bir parametre değildir. Sonuç olarak adsorban karışımı kirlilik için bir faz transferi olarak kullanılabilir. Güvenli olarak kullanıldıktan sonra atılabileceği gibi seramik yapımında katkı maddesi olarak da kullanılabilirdiği yapılan çalışmalarda görülmüştür [67].

Tablo 5.19. Birinci yöntemden elde edilen ürünlerin % kristalinite değerleri

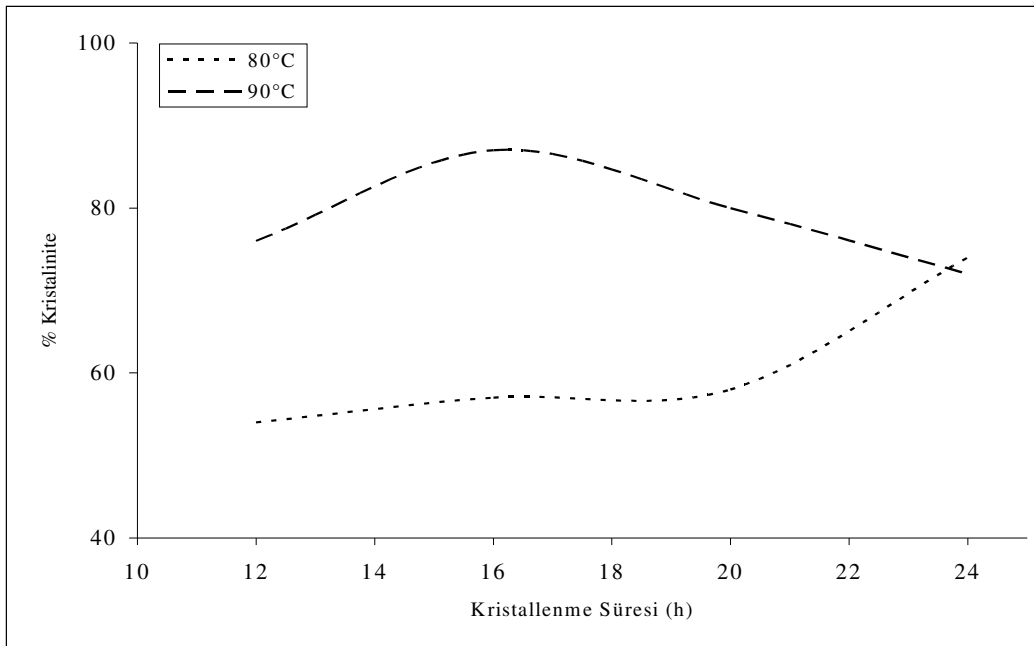
| Deney No | Sıcaklık (T °C) | Süre (h) | % Kristalinite |
|----------|-----------------|----------|----------------|
| 1        | 60              | 12       | Amorf          |
| 2        | 60              | 16       | Amorf          |
| 3        | 60              | 20       | Amorf          |
| 4        | 60              | 24       | 56             |
| 5        | 80              | 12       | 54             |
| 6        | 80              | 16       | 57             |
| 7        | 80              | 20       | 58             |
| 8        | 80              | 24       | 74             |
| 9        | 90              | 12       | 76             |
| 10       | 90              | 16       | 87             |
| 11       | 90              | 20       | 80             |
| 12       | 90              | 24       | 72             |

İkinci yönteme göre yapılan 13 ve 14 nolu deneylerden elde edilen ürünlerin Şekil 5.61 ve 5.62'deki X-ışını diyagramlarından görüldüğü gibi zeolit A kristalleri oluşmadığından % kristaliniteleri hesaplanamamaktadır.

Tablo 5.19'da birinci yöntemden elde edilen ürünlerin % kristalinite değerlerine bakıldığında ilk üç deney amorf olduğu için herhangi bir kristalinite değeri yoktur. Dördüncü deneyden itibaren örneklerin % kristalinitesi >50 den daha yüksek çıkmıştır. Bu değer sıcaklık ve süre arttıkça yükselmektedir. 90 °C'de maksimum kristalinite 16 saatte elde edilirken 80 °C'de 20 saatten sonra artma eğilimi göstermektedir ve 24 saatten sonra artma eğilimini sürdürmektedir. Kristalinite değerinin yüksek olması kırmızı çamurdan zeolite dönüşümün uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.63. %Kristalinitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 5.64. %Kristalinitenin kristallenme süresi ile değişimi

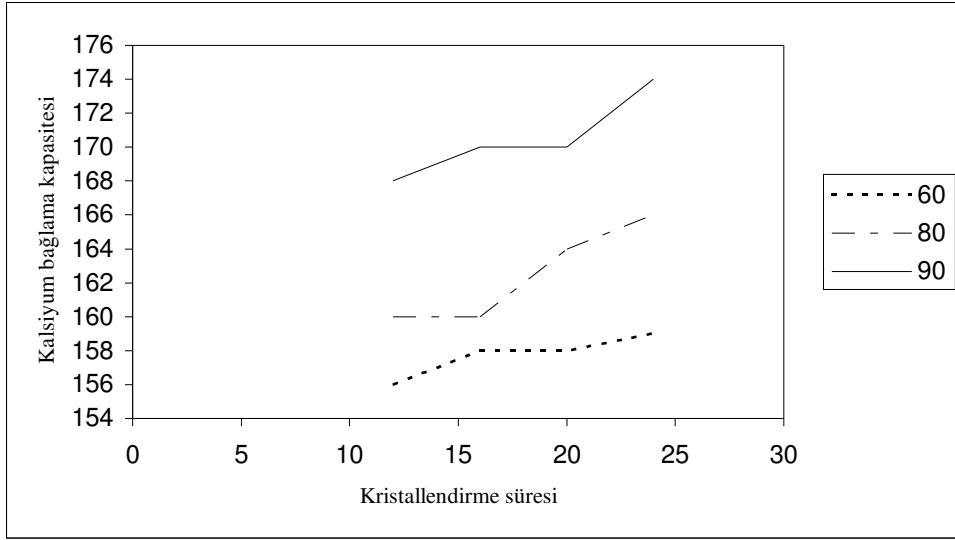
Tablo 5.20. Birinci yöntemle göre kalsiyum bağlama kapasitesi tayini sonuçları

| Deney No          | Sıcaklık °C | Süre (h) | KDK ( meq/100 g) |
|-------------------|-------------|----------|------------------|
| Kırmızı çamur     | -           | -        | 165              |
| Standart zeolit A | -           | -        | 170              |
| 1                 | 60          | 12       | 156              |
| 2                 | 60          | 16       | 158              |
| 3                 | 60          | 20       | 158              |
| 4                 | 60          | 24       | 159              |
| 5                 | 80          | 12       | 160              |
| 6                 | 80          | 16       | 160              |
| 7                 | 80          | 20       | 164              |
| 8                 | 80          | 24       | 166              |
| 9                 | 90          | 12       | 168              |
| 10                | 90          | 16       | 170              |
| 11                | 90          | 20       | 170              |
| 12                | 90          | 24       | 170              |
| 13                | 80          | 16       | 156              |
| 14                | 90          | 16       | 158              |

Tablo 5.20’de zeolitlerin kalsiyum bağlama kapasitelerinin sıcaklıkla ve kristallendirme süresi ile olan ilişkisi görülmektedir.

Zeolitlerin yapısı  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$ ’ün üç boyutlu ağ örgüsünden oluşmaktadır. Çünkü negatif yük  $\text{SiO}_4$ ’deki dört oksijen atomu ve alüminyum atomu arasında elektriksel dengesizlik tarafından sürekli bir şekilde üretilmektedir. Zeolitler genellikle yüksek kation değiştirme kapasitesine (KDK) sahiptir ki bu kaç tane kation iyonunun iyon değişimine katkıda bulunacağını gösterir. KDK’sı zeolitin kalitesini değerlendirmede önemli bir etkidir. Zeolitin yüksek değişim kapasitesi atık suların iyileştirilmesinde, deterjanlarda ve gübrelerde katkı maddesi olarak kullanımını uygun hale getirmektedir. Reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve NaOH konsantrasyonu gibi parametreler zeolitlerde KDK’sini yükseltmekte önemli parametrelerdir [58].

Literatürde doğal zeolitin KDK’sının 150 meq/100g dan daha az olduğu belirtilmektedir [58] .



Şekil 5.65. Kalsiyum bağlama kapasitesi grafiği

Literatürde deterjanlarda kullanılan yapay zeolitlerin kalsiyum bağlama kapasitelerinin 160 -170 mg CaO/g olarak değiştiği görülmektedir [66].

60 °C de kristallendirilen numunelerin dışında büyük çoğunluğu bu miktara uymaktadır. Bu çalışmada elde edilen ürünlerin KDK' sını doğal zeolitlerle kıyasladığımızda daha yüksek değişim kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda deney 6 - 11 arasında elde edilen ürünler deterjanlarda kullanılan yapay zeolitlerin KDK kapasitelerine uyduğundan bu alanlarda kullanımının uygun olacağı düşünülmektedir. Bu bilgilerin ışığında Tablo 5.19'dan görüldüğü gibi sıcaklık ve kristallendirme süresi arttıkça zeolitlerin kalsiyum bağlama kapasitesi artmaktadır. Ayrıca ürünlerin bu özelliğinden dolayı doğal zeolitler yerine kullanılabilirliği düşünülmektedir.

Bütün bu özellikler incelendiğinde kırmızı çamur içeriğindeki bileşikler ve mineraller bakımından belli sıcaklık ve kristallenme süresinde zeolit sentezlenebilecek özellikte görülmektedir.

## BÖLÜM 6. TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER

Günümüz endüstrisinde birçok alanda zeolitlerin kullanılması, doğal zeolitlerin miktar ve özellik olarak yetersiz oluşu, yapay zeolit üretimine ilgiyi arttırmıştır. Bu çalışmada kırmızı çamurdan yapay zeolit sentezlenmesi ile hem bu atığın değerlendirilmesi hem de zeolit üretim ve tüketim alanına katkıda bulunacağı amaçlanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre kırmızı çamurdan zeolit sentezi mümkün olduğu görülmektedir. 60 °C'de zeolit sentezinin gerçekleşmediği yapılan deneyler sonucunda açıkça belirlenmiştir. 60 °C'de 24 saat dışında oluşan tüm ürünlerde yapı amorfudur. Kristallenmede sıcaklık ve sürenin önemli olduğu elde edilen sonuçlardan görülmektedir. Genel olarak kalsiyum bağlama kapasiteleri, SEM Fotoğrafları, X-ışınları ve FTIR çekimleri incelendiğinde en iyi sonuçlar 90 °C 16 saat kristalendirilen örnekte görülmüştür. Bu koşullarda elde edilen zeolitlerin, kristalinetesi, saflığı ve kübik kristal şekillerine bakıldığında ticari zeolit A'ya benzerliği çok net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca KDK'sına bakıldığında deterjanlarda kullanılan zeolitlerle yakın değerler elde edildiğinden deterjanlarda katkı maddesi olarak kullanılmaya da çok uygundur.

Seydişehir Alüminyum Fabrikasından kurulduğu ilk günden itibaren yılda yaklaşık 500 000 m<sup>3</sup> kırmızı çamur atığı çıkmaktadır. Buda kırmızı çamurun depolanması sırasında tehlike sonuçlar çıkmasına sebep olmaktadır. Depolama ve hava kirliliğine sebep olan kırmızı çamurun yaptığımız çalışmalarla değerlendirilerek zeolit elde edilmesi ülkemiz ve Seydişehir için yararlı olacağı düşünülmektedir.

Tüm bu ölçütler göz önüne alındığında kırmızı çamur içeriğindeki bileşikler ve mineraller bakımından belli sıcaklık ve kristallenme süresinde zeolit sentezlenebilecek özellikte görülmektedir. Kırmızı çamurun bu şekilde

değerlendirilmesi çevre açısından çok önemlidir. Böylece zararlı olduğu düşünülen kırmızı çamur yararlı bir amaç için kullanılmış olacaktır.

Daha sonra yapılacak çalışmalarda otoklavda daha yüksek sıcaklıklar denenecektir. Ayrıca NaOH oranları değiştirilerek farklı zeolitler üretilmesi düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- [1] VANSANT, E. F., Pore Size Engineering in Zeolites, John Willey Ltd., 2-7, England, 1990.
- [2] YÖRÜKOĞLU, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorbsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi, 5 - 40, Eskişehir, 1997.
- [3] GÖRAL, M. S., Kırmızı Çamurdan Alüminanın Geri Kazanımında Verimlilik Koşullarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri, 4 - 9, 43-44, Sakarya, 1999 .
- [4] YERLİKAYA, C., “Seydişehir Bayer Çözeltisinden Zeolit A Üretimi” Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 15-20, 34 - 36, 42-45, İstanbul, 1992.
- [5] OCCELLI, M. L., ROBSON, H. E., Zeolite Synthesis, American Chemical Society, 120-123, Washington, 1989.
- [6] SARIKAYA, Y., ERDİK., “Temel Üniversite Kimyası”, 346-374, Ankara, 1984.
- [7] ÖZBAYRAK, Ö., Doğal Zeolitlerin Pestisit Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 12-22, İzmir, 2004.
- [8] KÖYLÜOĞLU, Aytül., Sürekli Karıştırılmalı Tank Reaktörlerinde Zeolit A Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 5-7, 11-13, İstanbul, 1996.
- [9] OLGUN, U., Zeolit Filmlerinin Oluşumu ve Özellikleri, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri, 14, Sakarya, 2004.
- [10] SEZGİN, Ö., Zeolit A Kristallerinin Büyütülmesi”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri, 6-9, 20-23, Sakarya, 2002.
- [11] WAJIMA, T., HAGA, M., KUZAWA, K., ISHIMOTO, H., TAMADA, O., ITO, K., NISHIYAMA, T., DOWNS, T. R., RAKOVAN, J. F., Zeolite Synthesis from Paper Sludge Ash at Low Temperature (90 °C) with Addition of Diatomite, *Journal of Hazardous Material B*, 132, 2-3, 244 - 252, 2006.

- [12] DPT Altıncı Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu: Lületaş -Tabakalı Sepiyolit-Atapulgit, Grafit, Mika, Barit, Talk, Alunit, Zeolit, Yayın No: DPT: 2421-ÖİK: 480, DPT, Cilt I, 187-192, Ankara, 1996.
- [13] ORHUN, Ö., Zeolitlerde İyon Değişirme, AÜ Fen Fakültesi Fizik Bölümü, AÜ Fen Fakültesi Yayınları No:8, 41-50, Eskişehir, 1997.
- [14] DYER, A., An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Willey, 35-37, New York, 1988.
- [15] SHIBATA W. and SEFF K., Pb<sup>+2</sup> Exchange Isotherms for Zeolite Na-X at pH 5, 6 and 7, *Zeolites*, 19, 1, 87-98 1997.
- [16] MUMPTON, F. A., Natural Zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Short Course Notes 4, Ed: Mumpton, F. A., Mim. So. Am., 58-70, Washington D. C., 1986.
- [17] YÜCEL, H., "Zeolitler ve Uygulama Alanları, III. Ulusal Kil Sempozyumu, 35-42, İzmir, 1990.
- [18] NAGY, I. B., BODART, P., HANNUSAND, I., KRICSI, I., Synthesis Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials, Deca Gen Ltd., Szeged, 107-113, Hungary, 1988.
- [19] POPE, G. C., Nucleation and Growth Theory in Zeolite Synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21, 4-6, 333 - 336, 1998.
- [20] OKUBO, T., SUN, J., DARTT, C. B., DAVIS, M. E., Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays, Nanostructures, *Chemical Industries*, Marcel Dekker, 69, 1, 189 -195, New York, 1996.
- [21] ROLAND, E., Zeolites As Catalysts Sorbent and Detergent Builbes Applications and Innovations Proceeding of an International Symposium, Wurzburg, F.R.G., 4-8, 1988.
- [22] DUFOUR, J., CONZALEZ, V., LA IGLESIA, A., Zeolite Synthesis Employing Alkaline Waste Effluents from the Aluminum Industry, *ProQuest Science Journal*, 21, 2, 105-110, 2002.
- [23] CHIANG, AS. T; CHAO, K., Membranes and Films of Zeolite – like Materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 9-10, 1899-1910, 2001.
- [24] BURGER, B. B., SANTA, H., K., HUNGER, M., WEITKAMP, J., Synthesis and Characterization of Aluminum – Rich Zeolite ZSM-5, *Chem. Eng. Technol.*, 23, 1-3, 24, 2000.

- [25] SİMİZU, S., HAMADA, H., Angrew Chem. Int., Deca Gen Ltd, Germany, 2725-727, 1999.
- [26] SCOTT, J., GUANG, D., NAERAMITMARSUK, K., THABUOT, M., AMAL, R., Zeolite Synthesis From Coal Fly Ash For the Removal of Lead Ions From Aqueous Solution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 1, 63-69, 2001.
- [27] CHANG, L. H., SHIH, W., Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and their Ion-Exchange Behavior with Cobalts Ions, *Ind. Eng. Chem. Res*, 39, 11, 4185- 4191, 2000.
- [28] QUEROL, X., UMANA, J.C., PLANA, F., ALASTUEY, A., LOPEZ-SOLAR, A., MEDICANELI, A., VALERO A., DOMINGO, M.J., GARCIA-ROJA, E., "Synthesis of Zeolite from Fly Ash at a Pilot Plant Scale Examples of Potential Applications", *Fuel*, 80, 6, 857-865, 2001.
- [29] MIER, M. V., CALLEJAS, R. L., GEHR, R., CISNEROS, B. E. J., ALVAREZ, P. J. J., Heavy Metal Removal with Mexican Clinoptilolite: Multi-Component Ionic Exchange, *Wat. Res.* 35, 2, 373 -378, 2001.
- [30] SOMERSET, V. S., PETRIK, L. F., WHITE, R. A., KLINK, M. J., KEY, D., IWUOHA, E. I., "Alkaline Hydrothermal Zeolites Synthesis from High SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-disposal Fly Ash Filtrates", *Fuel*, 84, 18, 2324-2329, 2005.
- [31] MURAYAMA, N., YOSHIDA, S., TAKAMI, Y., YAMAMOTO, H., SHIBATA, J., Simultaneous Removal of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> in Aqueous Solution and Its Mechanism by Using Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash, *Separation Science and Technology*, 38, 1, 113-129, 2003.
- [32] Alüminyum Raporu/ TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Ankara, 1-7, 2003.
- [33] YALÇIN, N, Kırmızı Çamurun Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi, SAÜ, Fen Bilimleri Doktora Tezi, 7-15, Sakarya, 1996.
- [34] BRUNORI, C., CREMISINI, C., MASSANISSO, P., PINTO, V., TORRICELLI, L., Reuse of a Treated Red Mud Bauxite Wasre: Studies on Enviromnetal Compatibility, *Journal of Hazardous Materials*, 117, 1, 55-63, 2005.
- [35] GÖKÇE, A., Maden Yatakları, Cilt II, 180-205, Sivas, 2000.
- [36] ULUSOY, E., BREUSCH, F.L., Genel Anorganik Kimya, 244, İstanbul, 1976.
- [37] GÜLFEN, G., Hidroklorik Asit Çözeltisinde Milas Boksit Cevherlerinin Çözünürlüğü SAÜ, Fen Bilimleri Yüksek Lisans Tezi, 4-8, Sakarya, 1998.

- [38] KLOPROGGE, T. J., DUONG, V.L., WOOD, J.B., FROST, L.R., XPS Study of the Major Minerals in Bauxite: Gibbsite, Bayerite and (Pseudo)Bohemite *Journal of Colloidal And Interface Science* , 296, 1, 572-576, 2006.
- [39] UZUN, D., Kırmızı Çamurdan Demir ve Alüminyumun Sülfürük Asit Çözeltilisindeki Çözünme Kinetiği, SAÜ, Fen Bilimleri Yüksek Lisans Tezi, 4-8, Sakarya, 2006.
- [40] BOR, Y.F., Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II, İstanbul, 193-237,1989.
- [41] SIDRAK, L.Y., Dynamic Simulation and Control of the Bayer Process. A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1146-1156, 2001.
- [42] HALICI, İ., ÇOPUR, S., Alümina Üretimindeki Kırmızı Çamur Atıklarının Değerlendirilmesi, SAÜ, Bitirme Ödevi, 13-20, Sakarya, 1991.
- [43] HIND, R. A., BHARGANA, S. K., GROCOTT, C. S., The Surface Chemistry of Bayer Process solids: a Review, *Colloids and Surfaces*, 146, 1-3, 359-374, 1999.
- [44] KIR, E., Kırmızı Çamurdan Metallerin Geri Kazanılması ve Değerlendirilme Yollarının Araştırılması, SEÜ, Fen Bilimleri Doktora Tezi, 4-6, Konya, 2002.
- [45] ÇENGELOĞLU, Y., Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi,” Doktora Tezi S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü , 11-14, Konya, 1991.
- [46] WANG, S., BOYJOOY, Y., CHOUËB, A., ZHU, Z. H. Removal of Dyes from Aqueous Solution Fly Ash and Red Mud, *Water Res.*, 39 (1), 129-138, 2005.
- [47] ÇENGELOĞLU, Y., KIR, E., ERSÖZ, M.,H., Removal of Floride from Aqueous Solution by Using Red Mud, *Suf. Purf. Techon.*, 28 (1), 81-86, 2002.
- [48] GUPTA, V. K., SHARMAN, S., Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solution Using Red Mud, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (16) , 3612-3617, 2002.
- [49] GENÇ-FUHRMAN, H., TJELL, D. C., MCCONCHIE, D., Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2428-2434, 2004.
- [50] GUPTA, V. K., ALİ, I., SAINİT, V. K., Removal of Chlorophenols from Waset Water Using Red Mud: An Aluminum Industry Waste, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (14), 4012-4018, 2004.

- [51] ERÇAĞ, E., APAK, R., Furnace Smelting and Extractive Metallurgy of Red Mud: Recovery of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pig Iron, *J. Chem.Techn.Biotechn.*, 70, 1, 241-246, 1997.
- [52] JEONG, S.Y., WAGH, A.S., Chemically Bonded Phosphate Ceramics, *Cements and Polymers Technology Reviews and Studies*, 1-24, 2002.
- [53] HARWOOD, P., Genel Kimya, Cilt II, 829-830, Ankara, 1995.
- [54] GÜLENSOY, H., Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, 112, 219, 223, İstanbul, 2003.
- [55] RAYALU, S. S., UDHOJI, S. J., MESHRAM, S. U., NAIDU, R. R., and DEVOTTA, S., Estimation of Crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR Spectroscopy, *Current Science*, 89, 12, 2147-2151, 2005.
- [56] MACHADO, F. C. R. N., MIOTTO, M. M. D., Synthesis of Na-A and X Zeolites from Oil Shale Ash, *Fuel*, 84, 18, 2289-2294, 2005.
- [57] CHANG, H., SHIH, W., Synthesis of Zeolites A and from Fly Ashes and their Ion-Exchange Behavior with Cobalt Ions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2, 4185-4191, 2000.
- [58] KIKUCHI, R., Application of Coal Ash to Environmental Improvement Transformation into Zeolite, Potassium Fertilizer, and FGD Adsorbent, Resources, *Conservation and Recycling*, 27, 2, 333-346, 1999.
- [59] SOMERSET, V.V., PETRIK, R.A., WHITE, R.A., KLINK, M.J., KEY.D., IWUOHA, E., The Use of X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Predicting the Alkaline Hydrothermal Conversion of Fly Ash Precipitates into Zeolites, *Talanta*, 64, 1, 109-114, 2004.
- [60] WANG, P. H., LIN, S. K., HUANG, Y. J., LI, M. C., TSAUR, L. K., Synthesis of Zeolite ZSM-48 from Rice Husk Ash, *Journal of Hazardous Materials*. 58, 1-3, 147-152, 1998.
- [61] ARMSTRONG, J. A., DANN, S. E., Investigation of Zeolite Scales Formed in the Bayer Process, *Microporous and Mesoporous Materials*, 41, 1-3, 89-97, 2000.
- [62] SANHUEZA, V., KELM, U., CID, R., Synthesis of Molecular Sieves from Chilean Kaolinites.1. Synthesis of NaA Type Zeolites, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 2, 358-363, 1999.
- [63] VUCUNIC, D., MILJANOVIC, I., ROSIC, A., LAZIC, P., Effect of  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  Mole Ratio on the Crystal Type of Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash, *J. Serb.Chem.Soc.*, 68, 6, 471-478, 2003.

- [64] MAREK-GORA, K., DATKA, J., IR Studies of OH Groups in Mesoporous Aluminosilicates, *Applied Catalysis A: General*, 90, 1-3, 104-109, 2006.
- [65] ANAKA, H., EGUCHI, H., FUJIMOTO, S., HINO, R., Two-step Process for Synthesis of a Single Phase Na-A Zeolite from Coal Fly Ash by Dialysis, *Fuel*, 85, 10-11, 1329-1334, 2006.
- [66] KUMBASAR, I., Silikat Mineralleri, İstanbul Üniversitesi Matbaası, 1098, 172-173, İstanbul, 1977.
- [67] AUDHURI, R.A., DEY, K.G., PAL, K.T., Synthesis and Characterization of Detergent-Grade Zeolite from Indian Clay, *Chem. Eng.Technol.*, 25, 1, 91-95, 2002.

## ÖZGEÇMİŞ

Esra ALTINTIĞ 1972 yılında Sakarya’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya da tamamladı. 1995 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Kimya Bölümünden mezun oldu. Yüksek lisans Eğitimini Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde tamamladı. 1997 yılından itibaren Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.