



T.C
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ADSORBAN MADDELERİN
İYONİK VE MOLEKÜLER
ADSORBSİYON
ÖZELLİKLERİ

ÖZGE ÖĞÜTÇÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2007

T.C
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ADSORBAN MADDELERİN
İYONİK VE MOLEKÜLER
ADSORBSİYON
ÖZELLİKLERİ

ÖZGE ÖĞÜTÇÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2007

Bu tez 20/03/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Dr. Mustafa CEBE

Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ

Yrd. Doç. Dr. Egemen DERE

ÖZET

Doğal Zeolitlerin, özellikle klinoptilolit iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri bulunmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle doğal zeolitler; endüstride geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Doğal zeolitler çeşitli ağır metallere karşı yüksek seçicilik göstermektedir. Bu özelliklerinden yararlanılarak doğal zeolitler, endüstriyel atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkili birer iyon değiştirici olarak uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

Tez çalışmamda doğal adsorban olarak kullanılan zeolit türlerinden Manisa Gördes'ten temin edilen klinoptilolit ve Sivas çevresinden temin edilen klino-mordenit ile çalışılmıştır. Çalışmamda Cu(II), Zn(II), Co(II), Pb(II), Fe(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının farklı başlangıç konsantrasyonlarında, farklı pH ve 20–60 °C sıcaklıklarda klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyonu Batch yöntemi ile incelenmiştir. Metallerin başlangıç konsantrasyonu arttıkça iyon değişimi de artmaktadır. Sıcaklık artmasıyla da iyon değişiminde artış belirlenmiştir. Bu da bize zeolitte iyon değişiminin endotermik nitelikli olduğunu göstermiştir. Ayrıca ortamın pH'nın artmasıyla da iyon değişiminin iki tür zeolitte de arttığı belirlenmiştir. Ortama ilave edilen farklı elektrolitlerle iyon değişimi değişmektedir. Eklenen elektrolit konsantrasyonun artmasıyla iyon değişiminin azaldığı belirlenmiştir. Bu iki tür zeolitin iyon değişim kapasitelerini karşılaştırdığımızda ise klinoptilolit iyon değişim kapasitesi klino-mordenitin iyon değişim kapasitesinden yüksek olduğu ortaya çıkmaktadır.

Atomik Adsorbsiyon Spektrometresi, metal iyonlarının konsantrasyonlarının kantitatif olarak belirlenmesinde kullanılmıştır.

Sonuç olarak, söz konusu metal iyonlarının seçiciliği şu sıralamada belirlenmiştir:

Pb (II) > Zn (II) > Fe (II) > Cu (II) > Cr (III) > Co (II) > Fe (III)

ANAHTAR KELİMELELER: Doğal Adsorban Maddeler, Zeolitler, İyon değişimi, Adsorbsiyon, Atomik Adsorbsiyon Spektrometresi

ABSTRACT

Natural zeolites especially clinoptilolite have ion exchange, adsorption characters and because of these characters, they have a wide range of usage in industry sector. Natural zeolites have high selectivity against heavy metals. With this selectivity, natural zeolites have been used as effective ion exchangers to remove the heavy metals from the waste waters for long years.

I studied with the zeolites used as natural adsorbent clinoptilolite which is assured from Manisa Gördes and the clino-mordenite assured from Sivas region. In my study, the adsorption of Cu(II), Zn(II), Co(II), Pb(II), Fe(II), Fe(III) and Cr(III) ions on clinoptilolite and clino-mordenite at the different beginning concentrations, pH and also at the 20-60 °C temperature is examined by Batch process. The ion exchange increases when the beginning concentrations of metals increases. Also it was determined that when the temperature increases the ion exchange increases too. This shows us that the ion exchange is endothermic for zeolites. When the pH of media increases, the ion exchange of two types zeolites also increases. The ion exchange of zeolites changes when the different electrolytes are added to the media. It is determined that the ion exchange decreases when the concentration of added electrolyte increases. When we compare these two zeolites, we observed that the capacity of the ion exchange of clinoptilolite is higher than the capacity of the ion exchange of clino-mordenite. Atomic Absorption Spectrometer is used in order to assign the concentration of metal ions as quantitative.

As a result, the selectivity of the metal ions are assigned as,

Pb (II) > Zn (II) > Fe (II) > Cu (II) > Cr (III) > Co (II) > Fe (III)

KEY WORDS: Natural Adsorbent Materials, Zeolites, Ion Exchange, Adsorption, Atomic Absorption Spectrometer

İÇİNDEKİLER	Sayfa no
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	1
1.1. Konu Üzerine Araştırmalar	2
2. KURAMSAL BİLGİLER	6
2.1. Zeolit	6
2.1.1.Zeolitın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.1.1.1.İyon Değişirme	10
2.1.1.2.Adsorblama	10
2.1.2.Zeolitlerin Kullanım Alanları	12
2.1.2.1.Adsorban madde olarak kullanımları	12
2.1.2.2.Katalizör olarak kullanımları	13
2.1.2.3.İyon değiştirici olarak kullanımları	13
2.1.2.4.Geri kazanma ve depolama işlemlerinde kullanımları	15
2.2.Klinoptilolit ve Mordenit	15
2.3.İyon Değişim Teorisi ve Mekanizması	18
2.3.1.İyon Değişim Dengesi	18
2.3.1.1.Adsorbsiyon İlişkisi	19
2.3.1.2.Kütle Transfer Bağıntıları	20
2.3.2. İyon Değişim Afinitesi Ve Seçiciliği	23
2.3.3. Katyon Değiştirici Reçine Özellikleri Ve Dengesi	24
2.3.3.1.Katyon Değişim Dengesi	24

2.3.4. Anyon Değiştirici Reçine Özellikleri Ve Dengesi	27
2.3.4.1. Anyon Değişim Dengesi	28
2.4. İyon Değişim Termodinamiği	29
2.5. Zeolitlerde İyon Değişim Teorisi	34
2.6. Adsorbsiyon	36
2.6.1. Adsorblanan madde	38
2.6.2. Adsorbsiyon Termodinamiği	39
2.6.3. Adsorblayıcı Katılar	39
2.6.4. Adsorbsiyon izotermi	40
2.6.5. Adsorbsiyon Denklemleri	41
2.6.5.1. Langmiur Adsorbsiyon İzotermi	41
2.6.5.2. Freundlich Adsorbsiyon İzotermi	43
2.6.5.3. Çok Tabakalı BET İzotermi	44
2.6.5.4. Dubinin – Radushkevich – Kagenor (DRK) Denklemleri	45
2.6.5.5. Kiselev Denklemi	45
2.6.5.6. Fowler Denklemi	45
2.6.5.7. Poloyni Denklemi	46
2.6.5.8. Hill Denklemi	46
2.7. Adsorbsiyonu Etkileyen Etmenler	46
2.7.1. Adsorplanmış Fazın Bileşiminin Sıvı Fazın Bileşimine Bağlılığı	46
2.7.2. Adsorplanan Maddenin Molar Miktarının Sıvı Fazın Bileşimine Bağlılığı	47
2.7.3. Gibbs Adsorbsiyonunun Sıvı Fazın Bileşimine Bağlılığı	48
3. MATERYAL VE YÖNTEM	50
3.1. Kullanılan Kimyasallar, Cihazlar Ve Hazırlanan Çözeltiler	50
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	51
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	51

3.1.3. Hazırlanan Çözeltiler	52
3.2. Deneysel Yöntem	52
3.2.1. Metal İyonu Çözeltilerinin Hazırlanması	52
3.2.2. Klinoptilolit ve Klino-Mordenitin Su İçeriğinin Belirlenmesi	52
3.2.3. Klinoptilolit ve Klino-Mordenitin Yoğunluklarının Belirlenmesi	53
3.2.4. Doğal Adsorban Maddelerin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	53
3.2.4.1. Klinoptilolit ve Klino – Mordenit 'te İyon Değişiminin İncelenmesi	53
3.2.4.2. Klinoptilolit ve Klino – Mordenit'te İyon Değişimi Üzerinde Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi	54
3.2.4.3. Klinoptilolit ve Klino – Mordenit 'te İyon Değişimi Üzerinde pH Etkisinin İncelenmesi	55
3.2.4.4. Klinoptilolit ve Klino – Mordenit 'te İyon Değişimi Üzerinde İyonik Şiddet Etkisinin İncelenmesi	56
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	57
4.1. Başlangıç Konsantrasyonunun İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	57
4.2. Sıcaklık Faktörünün İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	64
4.3. pH Faktörünün İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	71
4.4. İyonik Şiddet Faktörünün İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	78
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	92
5.1. İyon Değişimine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	92

5.2 İyon Değişimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	92
5.3. İyon Değişimi Üzerine pH'ın Etkisi	93
5.4. İyon Değişimi Üzerine İyonik Şiddet Etkisi	93
5.5. SONUÇ	94
KAYNAKLAR	97
EKLER	102
TEŞEKKÜR	104
ÖZGEÇMİŞ	105

SİMGELER DİZİNİ

X;	Adsorblayanın miktarı,
a;	Eklenen elektrolitin ilk miktarı
k ve n ;	Sabitler
C;	Eklenen elektrolitin denge konsantrasyonu
k_1, k_2, k_3 ;	Sabitler
m;	Adsorbentın kütlesi
p;	Sabit
C_A^+ ve C_B^+ ;	Denge çözeltisindeki katyonların aktiviteleri
w;	Dengedeki değişen katyonların sayısı
N;	Başlangıçta eklenen katyonların sayısı
S;	Doygunluk kapasitesi
P;	Bir sabit
C ;	Her bir özel sistem için sabit
γ ;	Aktivite katsayısı
K;	Termodinamik denge sabiti
a_A ;	A iyonunun aktivitesi
a_B ;	B iyonunun aktivitesi
v^+ ;	A katyonunun değeriği
v^{+1} ;	B katyonunun değeriği
X_{AR} ;	İyon değıştiricideki mol kesri
X_{BR} ;	İyon değıştiricideki mol kesri
P;	Şişme basıncı
a;	Termodinamik aktivite
i;	Reçine fazı
o;	Çözelti fazı
V ;	Spesifik iyonik hacim
D;	Seçicilik katsayısı
m;	Molalite
π ;	Osmotik basınç
V;	Molal kısmi hacim
P ;	Şişme basıncı

A ;	Sabit
B ;	Sabit
μ ;	İyonik kuvvet
a^0 ;	Debye-Hückel parametresi
μ ;	Kimyasal potansiyeli
P_L ;	Çözücünün buhar basıncı
P_0 ;	Sistemin dış basıncı
z_j ;	İyonun yükü
Ψ ;	Çözeltideki kimyasal potansiyel
F_e ;	Elektrokimyasal değer.
π ;	Kapiler basıncı
G ;	Serbest enerji
R ;	Merkezi iyon
C ;	Ortak iyon
J ;	Çözücü
h^A ;	İyon değişiminin diferansiyel sıcaklığı
H^A ;	İntegral entalpi
T ;	Sıcaklık
f_i ;	Aktivite katsayısı
n ;	Mol sayısı
R ;	Sabit
ΔH ;	Entalpi değişimi
ΔS ;	Entropi değişimi
ΔG ;	Serbest enerji değişimi
Q ;	Yüzey kesri
E ;	Adsorbsiyon aktivasyon enerjisi
E' ;	Desorbsiyon aktivasyon enerjisi
k ;	Orantı katsayısı
a ;	Sıcaklığa bağlı büyüklük
P_0 ;	Doygunluk basıncı
ΔH_L ;	Kondanzasyon (sıvılaştırma) ısısı
ΔH_1 ;	Adsorbsiyon ısısı
n ;	Adsorblanan moleküler tabaka sayısı

B ;	Adsorblayıcıya bağlı sabit
β ;	Adsorblanan maddeye bağlı sabit
A_k ;	Özgün kor yüzeyi
σ ;	Yüzey gerilimi
θ ;	Örtülü yüzey kesri
W ;	Sabit
K_S ;	Adsorblayıcı ile adsorplanan arasındaki etkileşimlerin ölçüsü
β_{21} ;	İki bileşenin alanları oranı
A ;	Katının özgül yüzeyi
Γ ;	Adsorblanan molar miktar

ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 2.1.1.** :Zeolitte bulunan kanallar
- Şekil 2.1.2.** : Zeolit mineralinin SEM görüntüsü
- Şekil 2.1.3.:** Zeolit mineralinin şematik yapısı
- Şekil 2.1.4.** : Zeolit örgüsü
- Şekil 2.1.5.** : Zeolit örgüsünün oluşumu
- Şekil 2.2.1.:** Klinoptilolit şematik olarak yapısı
- Şekil 2.2.2.** : Klinoptilolit[(a),(b)] ve mordenitin (c) SEM görüntüleri
- Şekil 2.5.1.** : Zeolitte iyon değişimi
- Şekil 2.5.2:** Zeolit molekül elek özelliği
- Şekil 2.5.4.:** Zeolitte iyon değişimi
- Şekil 2.6.4.1.** Adsorbsiyon izotermi
- Şekil 2.6.5.1.1.** Langmuir izotermi ve lineerleştirilmiş hali
- Şekil 2.6.5.2.1.** Freunlich izotermi
- Şekil 2.6.5.3.1.** BET izotermi
- Şekil 3.1.1.** Deneysel model.
- Şekil 4.1.1.** Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Cu (II) iyon değişimi
- Şekil 4.1.2.** Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Zn (II) iyon değişimi
- Şekil 4.1.3.** Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Pb (II) iyon değişimi
- Şekil 4.1.4.** Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Co (II) iyon değişimi
- Şekil 4.1.5.** Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Fe (II) iyon değişimi
- Şekil 4.1.6.** Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Fe (III) iyon değişimi
- Şekil 4.1.7.** Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Cr (III) iyon değişimi
- Şekil 4.2.1.** Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Cu (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.
- Şekil 4.2.2.** Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te

Zn (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

şekil 4.2.3. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Pb (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

şekil 4.2.4. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Co (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

şekil 4.2.5. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Fe (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

şekil 4.2.6. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Fe (III) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

şekil 4.2.7. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Cr (III) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

şekil 4.3.1. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Cu (II) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

şekil 4.3.2. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Zn (II) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

şekil 4.3.3. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Pb (II) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

şekil 4.3.4. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Co (II) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

şekil 4.3.5. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Fe (II) iyon değişimi.üzerine pH etkisi

şekil 4.3.6. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Fe (III) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

şekil 4.3.7. Doğal zeolitler , Klinoptilolit ve Klino-Mord.'te
Cr (III) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

şekil 4.4.1. Doğal zeolit , Klinoptilolit'te Cu (II) iyon değişimi
üzerine iyonik şiddet etkisi.

şekil 4.4.2. Doğal zeolit , Klino-Mord.'te Cu (II) iyon değişimi
üzerine iyonik şiddet etkisi.

şekil 4.4.3. Doğal zeolit , Klinoptilolit'te Zn (II) iyon değişimi
üzerine iyonik şiddet etkisi.

şekil 4.4.4. Doğal zeolit , Klino-Mord.'te Zn (II) iyon değişimi
üzerine iyonik şiddet etkisi.

şekil 4.4.5. Doğal zeolit , Klinoptilolit'te Pb (II) iyon değişimi

üzerine iyonik şiddet etkisi.

Şekil 4.4.6. Doğal zeolit , Klino-Mord.'te Pb (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Şekil 4.4.7. Doğal zeolit , Klinoptilolit'te Co (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Şekil 4.4.8. Doğal zeolit , Klino-Mord.'te Co (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Şekil 4.4.9. Doğal zeolit , Klinoptilolit'te Fe(II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Şekil 4.4.10. Doğal zeolit , Klino-Mord.'te Fe(II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Şekil 4.4.11. Doğal zeolit , Klinoptilolit'te Fe(III) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Şekil 4.4.12. Doğal zeolit , Klino-Mord.'te Fe(III) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi

Şekil 4.4.13. Doğal zeolit , Klinoptilolit'te Cr (III) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Şekil 4.4.14. Doğal zeolit , Klino-Mord.'te Cr (III) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.1. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.1.2. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.1.3. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.1.4. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.1.5 Fe (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.1.6. Fe (III) iyonları için zeolitte iyon değişimi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.1.7. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.2.1. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.2.2. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.2.3. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon

miktarı olarak)

Çizelge 4.2.4. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.2.5. Fe (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.2.6. Fe (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.2.7. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.3.1. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.3.2. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.3.3. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.3.4. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.3.5. Fe (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.3.6. Fe (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi

(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon

miktarı olarak)

Çizelge 4.3.7. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi
(Klinoptilolit ve klinoptilolit-Mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.1. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.2. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit-mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.3. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.4. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit-mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.5. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.6. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit-mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.7. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.8. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit-mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.9. Fe(II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.10. Fe(II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit-mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.11. Fe (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.12. Fe(III) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit-mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

Çizelge 4.4.13. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

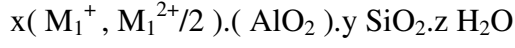
Çizelge 4.4.14. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klinoptilolit-mordenit karışımı üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

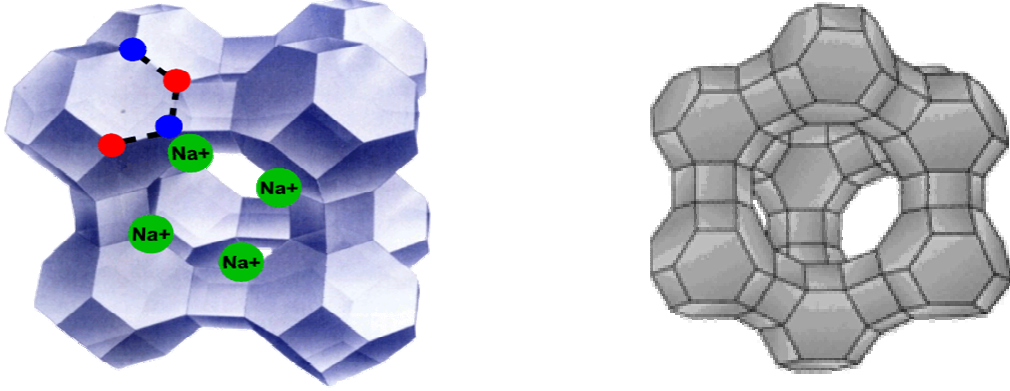
2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Zeolit

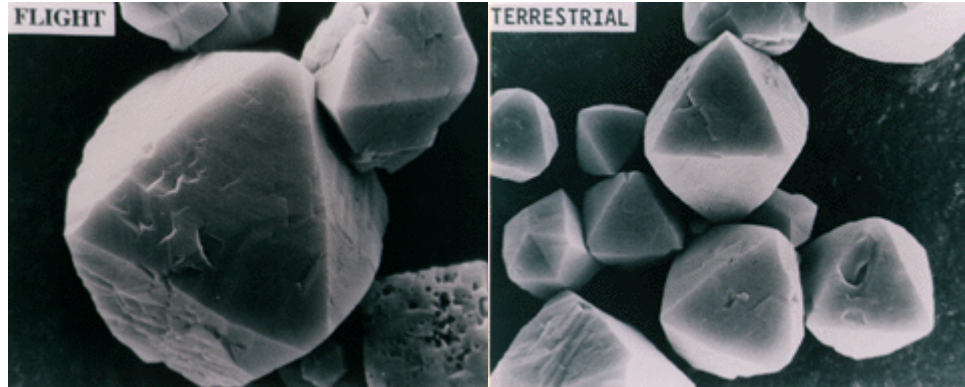
Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerinin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel yapısal formülleri:



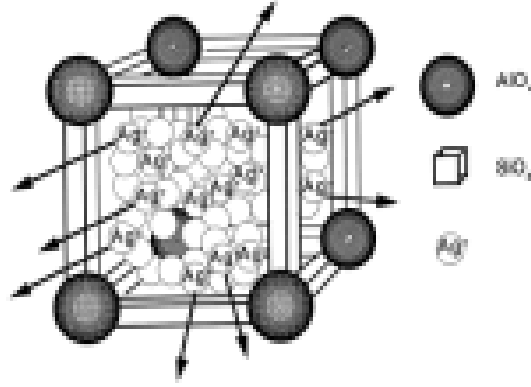
şeklindeir. Burada M^+ , Na^+ ya da K^+ gibi tek değerlikli bir katyon, M^{2+} ise Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} gibi iki değerlikli bir katyondur. SiO_2/Al_2O_3 mol oranı (y/x), zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir.



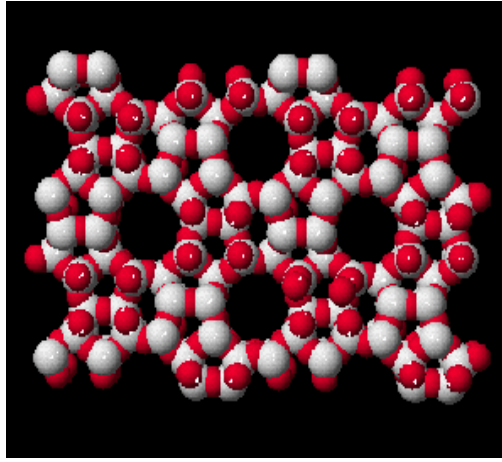
Şekil 2.1.1. : Zeolitte bulunan kanallar (Verdine 1992)



Şekil 2.1.2. : Zeolit mineralinin SEM görüntüsü



Şekil 2.1.3. Zeolit mineralinin şematik yapısı



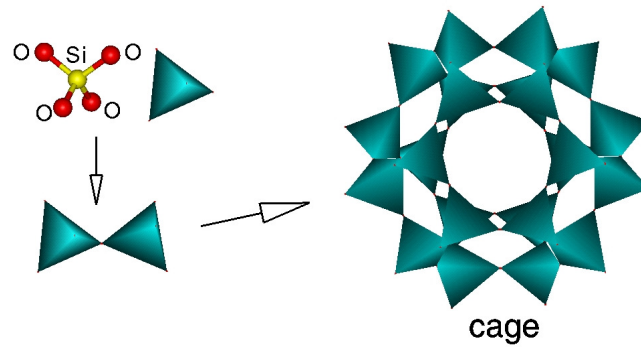
Şekil 2.1.4. : Zeolit örgüsü

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 köşelerde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4, alüminyum +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 ile birleşebilir (Barrer 1982). Dörtyüzlülerin uzayda değişik biçimde birleşmelerinden, zeolitin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal olabilmesi için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu yük eksikliği zeolit yapısındaki kanallara giren Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} gibi alkali ve toprak alkali katyonlarca dengelenir (Breck 1974).

Zeolitler temelde SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler. Yapıdaki her bir oksijen iki dörtyüzlü tarafından paylaşılır. Böylece $\text{O}/(\text{Si}+\text{Al})=2$ atomik oranı meydana gelir. Alüminyum ve silisyumun yerine oturmasıyla oluşan negatif yük, Ca^{2+} , K^+ ve Na^+ gibi metalik ve toprak alkali iyonlar tarafından dengelenmelidir. Yük dengesinin iyi kurulduğu yapıda alüminyum ve silisyum 1/1 oranında yer değiştirebilirler.

Zeolitlerin diğer bir karakteristik özelliği, yapısındaki kanallarda su molekülleri içermeleridir. Su molekülleri Na^+ , Ca^{2+} ve K^+ tarafından kuşatılırlar. Bu su molekülleri, hem hem katyonlara hem de silikat yapısına zayıf bağlı olup, zeolit $100\text{--}350\text{ C}^0$ aralığında ısıtıldığında, yapıda herhangi bir değişmeye neden olmaksızın yapıyı sürekli bir şekilde terk ederler (Barrer 1985).

Suyun uzaklaşması sırasında katyonlardan bazıları da dışarı atılır. Yapıda elektrik dengesini korumak için bazı katyonlar kanalların çeperlerinde veya kanal yakınlarındaki boşluklar içinde yer alırlar ve diğer katyonlarla her zaman yer değiştirebilirler. Su moleküllerinin ve katyonlardan bazılarının atılması kanallardaki tıkanıklıkların giderilmesini sağlar. Ancak tutulan katyonların özellikleri kanal açıklığını büyük ölçüde etkiler. Örneğin elektrik yükünün dengelenmesi için Ca^{2+} katyonu, iki Na^+ katyonunun yerini alabilir. Böylece kanal genişliği artar. Na^+ katyonunun yerini daha büyük K^+ alırsa, kanal genişliği azalır. Yapıda katyonlar ne kadar az bulunursa o kadar dolaşım özgürlüğüne sahiptirler.



Şekil 2.1.5. : Zeolit örgüsünün oluşumu

Birçok zeolitlerin temel kristal yapısı, dörtyüzlülerin birleşmesinden oluşmuş basit bir yüzeylilerin (polihedronların) üç yönlü bağlanması ile şekillenir. Bu çok yüzeylilerin birbirine bağlanma şekli çok değişik olabilir. Bağlanma zeolitlerin özelliklerini belirler. Kanallar bir, iki veya üç yönde birbirleriyle ilişki oluşturabilirler.

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri kationlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencereler 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ve silisyum iyonu) içerir.

Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6, 7 Å⁰ dolayındadır. Dört ya da altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar, adsorplama bakımından pek önem taşımazlar. Çünkü altı elemanlı bir pencerenin boyutu yaklaşık 2,5 Å⁰ kadardır ve ancak çok küçük moleküller bu pencerelerden geçebilirler (Barrer 1978).

Ülkemizde iç batı Anadolu'da Bigadiç, Şaphane, Gediz ve Emet dolaylarında bol miktarda ve saf olarak klinoptilonit ve kısmen de analsim bulunmuştur. Ege bölgesinde, İzmir-Urla karayolu ve aydın yöresinde de benzer oluşumlara rastlanmıştır. Ankara yöresinde az miktarda klinoptilonite, klinoptilonitle karışık olarak eriyonite, analsime ve analsimle karışık az miktarda da flibsite rastlanmıştır.

2.1.1. Zeolit'in Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolit minerallerinin gözenekli yapı ve iskelet sistemlerinden dolayı endüstri ve tarımsal teknolojide kullanılmasını sağlayan, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklerinin başlıcalarını;

1. İyon değiştirme
2. Adsorbsiyon
3. Düşük yoğunluğa sahip olması
4. Dehidratasyon özellikleri ile silis içeriği

şeklinde sıralayabiliriz. Her zeolit mineralinin iskelet yapısı veya boşluk sistemlerinin katyonik bileşiminin farklı olması nedeniyle bu özelliklerde farklılaşır. Zeolit mineralinin başlıca fiziksel özellikleri; boşluk kısmı toplam hacmin %18-50'si arasında, ara kanalların serbest açıklıkları 2,6–7,4 Å⁰ dur.

İyon değiştirme kapasitesi 2,16–5,48 mili eşdeğer gram (meg) katyon / gr zeolit, yoğunluk ise 1,99–2,30 gr/cm³, ısısal kararlılık klinoptilolit, şabazit ve analsimde yüksek, filipsitte orta, hölandit, lömantit ve natrolitte düşüktür (Sherry 1993).

2.1.1.1.İyon Değiştirme

Zeolit yapısındaki kanallara (boşluklara) giren Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Sr⁺⁺, Ba⁺⁺ gibi alkali ve toprak alkali katyonlar iskelete zayıf bağlarla bağlanmış olduklarından zeolit içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu nedenle zeolitler etkin iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. İyon değiştirme kapasitesi temel olarak zeolit yapısı içinde bulunan Al miktarının bir fonksiyonudur ve Al miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkacaktır. Elektriksel nötralizasyon için yapının ihtiyaç duyduğu alkali ve toprak alkali atomu sayısı artacaktır. Zeolit iyon değiştirme kapasitesi, katyon türlerinin cinsine, boyutuna, yüküne, konsantrasyonuna ve yapıdaki görevlerine, sıcaklığa ve zeolit minerallerinin türüne bağlıdır (Sherry 1993), (Ming and Mumpton 1989).

2.1.1.2.Adsorblama

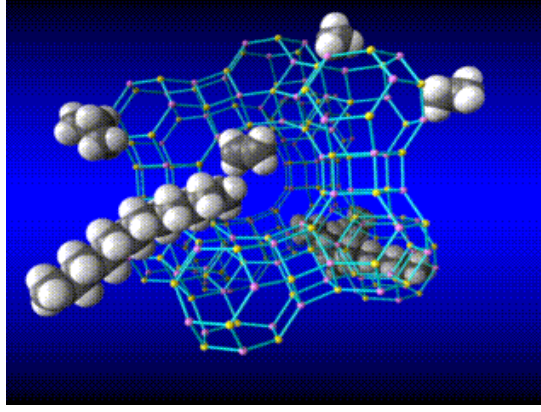
Zeolitler, bal peteğine benzeyen, mikrogözenekli yapılardır. Mikropencerelerin birleşimiyle bir boşluk ve kanal sistemi oluşturan bu mikrogözenekler, normal oda sıcaklığında su molekülleri ile doludur (MTA 1997). Zeolitik su olarak adlandırılan bu su molekülleri, zeolitler ısıtıldığında yapıdan uzaklaşır. Bu, zeolitlerin büyük bir kısmında kristal yapıda değişikliğe neden olmaz. Genellikle 300–400 C⁰ de ısıtılarak buharlaştırılan suyun kristal yapıda bıraktığı boşluklar, bu boşluğa sığabilecek büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleriyle doldurulabilir.

Zeolitlerin yapısında boşluk ve gözeneklerin boyutu kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Silisyum-oksijen-alüminyum atomlarının oluşturduğu halkalı yapılar gözenekleri oluşturur ve bu gözeneklerin boyutu halkalardaki atom sayılarına bağlıdır. Zeolitlerin Si/Al oranı adsorbsiyon kapasitelerini etkiler (Ouki and Kavannagh 1996). Yapıda bulunan silisyum atomlarının alüminyum atomlarına oranı 1 olduğunda katyon değişim sonuçları maksimum değerdedir. Si/Al oranı ne kadar düşükse zeolitin adsorblama kapasitesi o kadar yüksektir. Tablo 2.1.1.2.1’ de bazı doğal zeolitlerin Si/Al oranları verilmiştir (Breck 1974).

Tablo 2.1.1.2.1

Zeolit	Genel formül	Katyon	Si / Al Oranı
Klinoptilolit	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$	Ca, Na, K	2,7–5,3
Eriyonit	$\text{Na}_2\text{K}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Ca}_2\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Na, K	3–4
Flipsit	$\text{K}_2\text{Ca}_{1,5}\text{NaAl}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	K, Ca, Na	1,3–2,9
Mordenit	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Ca, Na	4,4–5,5
Şabazit	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Ca, K	1,4–2,8
Analsim	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na	2
Ferrierit	$\text{NaCa}_{0,5}\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	K, Mg	3,2–6,2

Homojen bir mikro pencere ve kanal giriş çapına sahip olmaları nedeniyle, bir gaz veya sıvı karışımından sadece, bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorblanır. Daha büyük olanlar zeolit yapısı dışında kalır. Bu özelliği nedeniyle zeolitlere **moleküler elek** denir (Breck 1974).



Şekil 2.1.1.2.1. : Zeolit kanalları içerisinde moleküllerin geçişi

Zeolitlerde adsorbsiyon olayı bir yüzeye tutunmadan çok, mikro gözeneklerin doldurulmasıdır. Zeolitler kuru ağırlıklarının %30'una kadar gaz veya sıvı moleküllerini adsorblayabilir (Towsted 1980).

2.1.2.Zeolitlerin Kullanım Alanları

2.1.2.1.Adsorban madde olarak kullanımları: Zeolitlerin adsorban olarak yüksek kapasiteli olmaları, toplam hacimlerinin %50'sine varan boşluk hacimleri ve toplam yüzey alanlarının %90'ına yaklaşan geniş iç yüzey alanlarıyla açıklanabilir. Bunun yanı sıra diğer adsorbanlara kıyasla zeolitlerin avantajlı yanları; kristal yapılarındaki dolayısıyla da gözenek kanallarındaki düzenliliklerdir. Her zeolitin kristal yapısına bağlı olarak 3–10 Å⁰ arasında tek bir kanal çapı vardır. Bu boyutlar birçok sıvı ve gaz moleküllerinin büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin adsorblama alanında başlıca uygulama alanları:

A. Arıtma işlemleri

1.Kurutma:

- ❖ Doğal gaz
- ❖ Parçalanma ürünü gazlar (etilen fabrikalarında)
- ❖ Çift camlı pencereler
- ❖ Soğutma sistemleri

2. CO₂ Tutulması

- ❖ Doğal gaz
- ❖ Havanın sıvılaştırılmayla ayrılması

3. Kükürt bileşenlerinin tutulması

- ❖ Doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının saflaştırılması

4. Çevre kirlenmesinin önlenmesi

- ❖ Hg, NO_x ve SO_x'in atık akımlardan tutularak ayrılması

B. Ayırma İşlemleri

1.Normal parafin/izoparafın ayrılması

2.Ksilen ayrılması

3.Olefinlerin ayrılması

4.Havadan oksijen ve azot eldesi

2.1.2.2.Katalizör olarak kullanımları: Geniş yüzey alanları, kristal yapılarında ve dolayısıyla gözenek yapılarındaki belirlilik ve düzenlilik, zeolitleri katalitik uygulamalar içinde çekici kılmaktadır. Bu alanlardaki uygulamalarda daha çok sentetik zeolit kristalleri kullanılmıştır.

Zeolit katalizörlerinin başlıca uygulama alanları;

- ❖ Parçalanma
- ❖ İzomerleşme
- ❖ Alkillenme
- ❖ Hidrojenlenme
- ❖ NO_x indirgemesi
- ❖ Metil alkolden benzin eldesi (Breck 1984, Sersale 1985).

2.1.2.3.İyon değiştirici olarak kullanımları: Zeolitlerin kendilerine özgü, alışılmamış bir katyon seçicilikleri vardır. Zeolitlerin başlıca iyon değiştirme uygulamaları Tablo 2.1.2.1'de verilmektedir;

Tablo 2.1.2.1.

Uygulamalar	Kullanılan zeolit malzeme	Zeolit malzemenin üstünlükleri
1. Deterjan katkı maddesi	Zeolit A Zeolit X	Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ iyonlarının seçici olarak tutulması, çevre kirliliğine neden olmama.
2. Cs ⁺ ve Sr ²⁺ 'un radyoaktif atıklardan ayrılması	Klinoptilolit Mordenit Linde AW-500	Radyasyona karşı dayanıklılık, az çözünürlük, yüksek seçicilik
3. Atık sularda NH ₄ ⁺ tutulması	Klinoptilolit Linde F Linde W	Diğer iyonlara oranla NH ₄ ⁺ iyonlarına karşı üstün seçicilik
4. Radyoaktif maddelerin depolanması	Klinoptilolit Linde AW-500	Cs ⁺ ve Sr ²⁺ iyonlarının ayrılmasında olduğu gibi
5. Su kültürlerinde	Klinoptilolit Linde AW-500	NH ₄ ⁺ iyonu seçiciliği
6. Hayvan yemi katkı maddesi	Klinoptilolit ve diğerleri	NH ₄ ⁺ iyonlarını seçici olarak tutar ve hazmı kolaylaştırır.
7. Gübre katkı maddesi	Klinoptilolit ve diğerleri	NH ₄ ⁺ ile K ⁺ iyonlarının seçici olarak tutulması
8. Metallerin ayrılıp geri kazanılması	Klinoptilolit ve diğerleri	Bazı metallere karşı seçicilik

(Barrer 1978, Mumpton 1986).

2.1.2.4.Geri kazanma ve depolama işlemlerinde kullanımları: Zeolitlerin ısıyı tutabilmesi, tutma-bırakma özellikleriyle birleşince, bu mineraller ileride kullanılmak

üzere ısı depolaması yapabilirler. Gözenekli yapıları nedeniyle hava ve hidrokarbonların kurutulması amacıyla da kullanılmaktadır. Zeolitlerin özellikle düşük nem seviyelerinde, nem seviyesinin kontrolü için en etkin madde olduğu ortaya çıkarılmıştır (Moscou 1991).

2.1.2.5. Dolgu maddesi olarak kullanımları: Zeolitler dolgu maddesi olarak; ziraatte, besicilikte, çimentoda katkı maddesi olarak ve kâğıtta dolgu maddesi olarak kullanılırlar (Mumpton 1986).

2.2.Klinoptilolit (tipik birim hücre formülü: $\text{Na}_6 (\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Mordenit (tipik birim hücre formülü : $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)

Klinoptilolit başlıca K, Na, Ca katyonlarından; mordenit ise Na ve Ca katyonlarından oluşan, volkano sedimanter kayalarda sıkça rastlanan doğal zeolit mineralleridir. Değişebilir iyonları Na (I), K (I), Ca (II) ve Mg (II)'dir (Ackley and Yang 1991). Klinoptilolit'in yapısındaki boşluk hacmi %39, mordenitin ise %28 civarındadır. Klinoptilolit ve mordenit ısı kararlılıkları yüksek, iyon değiştirme kapasiteleri sırasıyla yaklaşık 2,54 meg/g ve 2,29 meg/g olan zeolitlerdir. Klinoptilolit ve mordenit benzer katyon seçiciliği göstermektedir (Metaxas 2002).

Yapılan çalışmalarda katyon seçimlilikleri;

Pb > Cu > Cd > Zn > Cr > Co > Ni > Hg şeklinde belirlenmiştir (Ouki and Kavannagh 1999).

Ames tarafından ise katyon seçimliliği;

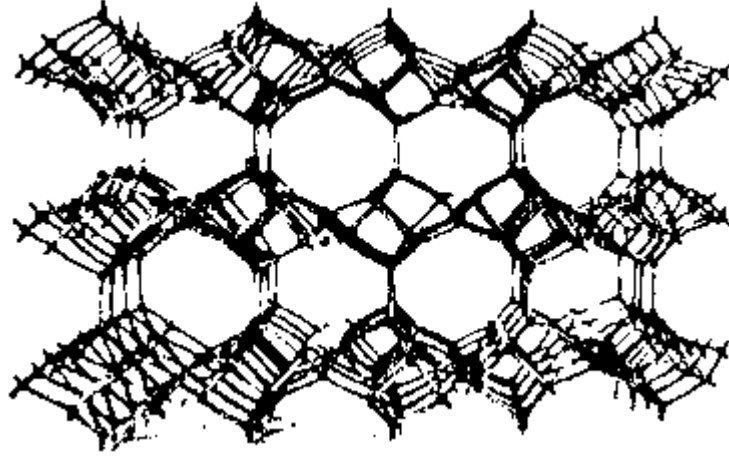
Cs > Rb > NH₄ > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li şeklinde ifade edilmektedir (Ames 1961).

Klinoptilolit;

$\text{Na}_{0,1} \text{K}_{8,57} \text{Ba}_{0,04} (\text{Al}_{9,31} \text{Si}_{26,83} \text{O}_{72}) \cdot 19,59 \text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahiptir.

Mordenit ise;

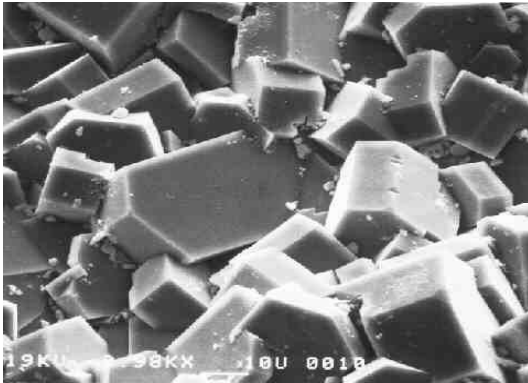
$\text{Na}_{1,1} \text{Ca}_{0,5} \text{K}_{0,1} (\text{Al}_{2,2} \text{Si}_{9,8} \text{O}_{24}) \cdot 5,9 (\text{H}_2 \text{O})$ kimyasal formülüne sahiptir (Galli 1983).



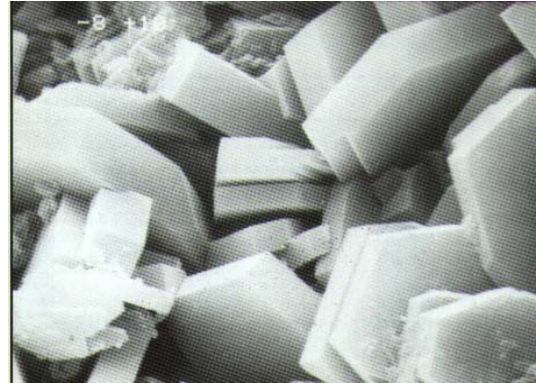
Şekil 2.2.1.: Klinoptilolitin şematik olarak yapısı(Ackley 1992)

Klinoptilolitin iki farklı kanal boyutuna bağlı olarak, adsorplama olayında iki farklı molekül eleme özelliği göstermesi beklenebilir. Yapısındaki boşluk hacmi % 39 civarındadır. Klinoptilolitin sodyum formundayken katyonlara karşı seçiciliği Zamzow tarafından;

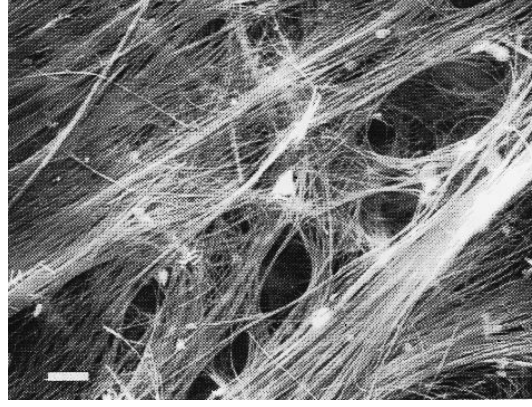
$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^{+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$ şeklinde belirlenmiştir (Zamzow 1992).



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.2.2. : Klinoptilolit [(a),(b)] ve mordenitin (c) SEM görüntüleri

Doğal zeolitler ve sentetik zeolitler için iyon değişim ve adsorpsiyon yetenekleri aşağıdaki gibi bulunmuştur:

Eriyonit>13X>Şabazit>Klinoptilolit>Mordenit>3A>4A>5A

❖ 3A, 4A, 5A ve 13X sentetik zeolitlerdir (Mondale 1994).

Klinoptilolit; iyon değişim proseslerinde ilk defa 1960 yılında U.S. Hanford laboratuvarlarında kullanılmıştır. Ames tarafından geliştirilen ayırım yönteminin kullanıldığı çalışmada Hektor klinoptilolitleri kullanılarak nükleer atık sularından ¹³⁷Cs ve ⁹⁰Sr 'un radyoaktif atık sularından; kristal yapı içinde birbiriyle yarışan, iyon yarıçapı birbirine yakın katyonların bulunması durumunda uzaklaştırılabileceğini ispatlamış, Sr ve Cs iyonlarının ayırımı gerçekleştirilmiştir. U.S. Bureau of Mines'ın maden ve metalürjik tesis sularından ağır metal katyonlarının giderilmesi için geliştirilen Bio-Fix yöntemi yerine klinoptilolit kolon kullanılmıştır. 1964 yılında Barrer ve arkadaşları asit ile etkileşen klinoptilolit örneklerinin aromatik hidrokarbonları adsorpladığı ve pek çok kimyasal tepkimede katalizör olarak kullanılabilecekleri konusunda çalışmalar yapmışlardır (Barrer 1985).

Manisa Gördes klinoptiloliti için kimyasal bileşen yüzdeleri Tablo 2.2.1.'de verilmektedir. Ayrıca klinoptilolit ve klino-mordenitin IR spektrumları Ek-3 ve Ek-4'te verilmektedir.

Tablo 2.2.1.

Kimyasal bileşen	%
SiO ₂	69,31
Al ₂ O ₃	13,11
Fe ₂ O ₃	1,31
CaO	2,07
MgO	1,13
Na ₂ O	0,52
K ₂ O	2,83
SO ₃	0,10
H ₂ O	6,88
Si/Al oranı	4,66

pH = 7,5

Yoğunluk = 2,27 g/cm³

(Erdem ve Arkadaşları 2004)

2.3.İyon Değişim Teorisi ve Mekanizması

J. Thomas Way 1850'de killeri ve diğer silikatların çeşitli elektrolitlerle muamele edilmesi durumunda katyon değişimi üzerine ilk çalışmalarını sunmuştur. Selüloz, yün, protein, karbon, Al₂O₃, reçineler, canlı hücreler, BaSO₄, AgCl ve pek çok inorganik çöktürler iyon değişimine kanıt olarak gösterilmişlerdir.

Bazı akademik çalışmalarda, iyon değişim kuramının adsorpsiyon prosesinde mi yoksa absorpsiyon prosesinde mi sınıflandırılacağı araştırılmıştır. Ve iyon değişimi kuramının her iki kategoriye de girebileceği; çoğunlukla sorpsiyon olarak düşünülebileceği önerilmiştir (Kunin 1954).

2.3.1.İyon Değişim Dengesi

İyon değişim kuramını ve dengesini açıklamak için iki kategoride incelemek gerekir. Bunlardan birincisi adsorpsiyon, ikincisi ise kütle hareket kuramıdır.

2.3.1.1.Adsorbsiyon İlişkisi

J. Thomas Way'in iyon değişim kuramını açıklamasından sonra; Boedeker aşağıdaki eşitlikle iyon değişiminin tanımlanmasını önermiştir.

$$X = k \cdot a^n \quad (2.1)$$

X; Adsorblayanın miktarı, a; eklenen elektrolitin ilk miktarı, k ve n ; sabitler

Aynı zamanlarda Wolff aşağıdaki eşitliği önermiştir;

$$X = k_1 = k_2 \cdot C/C + k_3 \quad (2.2)$$

X; adsorblayanın miktarı, C; eklenen elektrolitin denge konsantrasyonu, k₁, k₂, k₃; sabitler

Kroeker 1892'de iyon değişimi için şu eşitliği önermiştir;

$$\log a / c = k \quad (2.3)$$

a;eklenen elektrolitin miktarı, c; dengedeki çözeltide bulunan elektrolitin miktarı, m; adsorbentın kütlesi, k; sabit

Wiegner; iyon değişiminde Freundlich izotermini ilk uygulamasında şu eşitliği kullanmıştır;

$$X / m = k \cdot c^{1/p} \quad (2.4)$$

X/m; adsorbanın gram başına adsorblanan miktar

c; denge konsantrasyonu, k ve p; sabitler

Wiegner ve Jenny, Freundlich izoterminin afinite kapasitesini göstermeyeceğini önermiş ve bu bağıntıyı aşağıdaki gibi değiştirmişlerdir;

$$X / m = k \cdot (c / a-c)^{1/p} \quad (2.5)$$

a; başlangıç konsantrasyonu

Boyd, Schubert ve Adamson elektrolit çözeltisinden iyonların birinin (A⁺) adsorbsiyonu için Langmiur eşitliğiyle;

$$(X/m)_{A^+} = \frac{k \cdot b_1 \cdot C_{A^+}}{1 + b_1 C_{A^+} + b_2 C_{B^+}} \quad (2.6)$$

$(X/m)_{A^+}$; İyon değiştiricinin birim ağırlığı başına adsorplanan A^+ iyonu miktarı
 C_{A^+} ve C_{B^+} ; denge çözeltilisindeki katyonların aktiviteleri

k ; toplam değişim kapasitesinden bulunan sabit

b_1 ve b_2 ; katyonların adsorbsiyon enerjisine ait sabitler

Eğer $(b_1 C_{A^+} + b_2 C_{B^+})$ ifadesinin 1'den çok daha büyük olduğu düşünülürse;

$$(X/m)_{A^+} = \frac{k \cdot b_1 \cdot C_{A^+}}{b_1 C_{A^+} + b_2 C_{B^+}} \quad \text{şeklinde yazılabilir.} \quad (2.7)$$

Jenny; istatistiksel araştırmalarında eşit değerlikteki iki iyonun değişimini içeren bir bağıntı türetmiştir;

$$w = \frac{+(S+N) \pm \sqrt{(S+N)^2 - 4SN (1 - vw/vb)}}{2 (1 - vw/vb)} \quad (2.8)$$

w ; dengeneki değişen katyonların sayısı

N ; başlangığta eklenen katyonların sayısı

S ; doygunluk kapasitesi

vw ve vb ; her bir iyon için sabitler (Kunın 1954).

2.3.1.2.Kütle Transfer Bağıntıları

Ganssen'in çalışmalarında kütle transfer kuramının, iyon değişim kuramında dikkate alınabileceği önerilmiştir. İyon değişim dengesi için aşağıdaki eşitlik verilebilir;

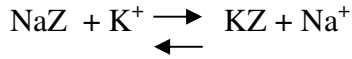
$$\frac{X}{U-X} = k. (C/X)^P \quad P; \text{ bir sabit} \quad (2.9)$$

Her iki eşitlikte şu şekle indirgenebilir;

$$(M_1/M_2)_{\text{çözelti}} = k. (M_1/M_2)_{\text{iyon değiştirici}} \quad (2.10)$$

$$(M_1/M_2)_{\text{çözelti}}^P = k. (M_1/M_2)_{\text{iyon değiştirici}}^P \quad (2.11)$$

Kerr iyon değişim dengesi eşit değerlikteki iyonlar için;



$$K = \frac{[\text{Na}^+][\text{KZ}]}{[\text{K}^+][\text{NaZ}]} \text{ şeklinde önermiştir.} \quad (2.12)$$

Eşit değerlikte olmayan iyonlar için iyon değişimi ise şu dengeyle ifade edilmektedir.

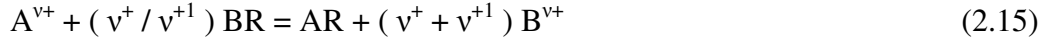


$$K = \frac{(\text{NH}_4^+)^2 (\text{CaZ}_2)}{(\text{Ca}^{2+}) (\text{NH}_4\text{Z})^2} \quad (2.13)$$

Boyd ve arkadaşları iyon değişiminde kütle transfer kurallarıyla ilgili çalışmalar yapmışlardır. Aktivite katsayısının, mol kesrinin karesiyle orantılı olduğu Duhem-Margules eşitliğine dayanan Kielland'ın empirik metoduyla katı çözelti fazın bileşenlerinin aktivitelerini tayin etmişlerdir.

$$\log \gamma = C x^2, \quad C; \text{ her bir özel sistem için sabit} \quad (2.14)$$

İyon değişimi için;



$$K = \frac{(a_B^{v^{+1}})^{v^+ / v^{+1}} \cdot (X_{AR})}{(a_A^{v^+}) (X_{BR})^{v^+ / v^{+1}}} \quad (2.16)$$

K; termodinamik denge sabiti

a_A ve a_B ; A ve B iyonlarının aktivitesi

v^+ ve v^{+1} ; A ve B katyonlarının değerlikleri

X_{AR} ve X_{BR} ; iyon değiştiricideki A ve B'nin mol kesirleri

Gregor termodinamik olarak iyon değişimini incelemiştir. İyon değiştiricinin hacmindeki değişikliğin; iki iyonun değişiminden dolayı meydana geldiği sonucuna varmıştır. İki iyonun değişimi için termodinamik ifade;

$$RT \ln \left(\frac{a_A^+}{a_B^+} \right)_i \left(\frac{a_B^+}{a_A^+} \right)_0 = P (V_B^+ - V_A^+)_i \quad (2.17)$$

P; şişme basıncı, a; termodinamik aktivite, i, reçine fazı, o; çözeltili fazı, V; spesifik iyonik hacim

$\left(\frac{a_A^+}{a_B^+} \right)_i \left(\frac{a_B^+}{a_A^+} \right)_0$ ifadesi seçicilik katsayısını göstermektedir. Bazı kimyacılar seçicilik katsayısını şu şekilde ifade etmişlerdir;

$$K_D = \left(\frac{n_1}{n_2} \right)_i \left(\frac{n_2}{n_1} \right)_0 \quad (2.18)$$

n 'in reçine ve çözeltili fazındaki değişebilir iyonların mol sayıları yerine kullanılabileceğini ifade etmişlerdir.

Glueckauf; diğer taraftan şişme basıncının dengeye katkısını minimize etmiş ve iyon değişim dengesini çeşitli iyon-iyon etkileşimlerine bağlamıştır. Karışım elektrolitlerinin aktivitelerine ulaşmak için Harned kuralı uygulamalarında Glueckauf, aşağıdaki bağıntıyı tek değerlikli iyonların değişimi için önermiştir;

$$\ln D = (\pi_r - \pi_s) (V_1 - V_2)_r + \ln (\gamma_1/\gamma_2)_r - \ln (\gamma_1/\gamma_2)_s \quad (2.19)$$

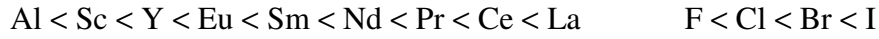
D; seçicilik katsayısı, m; molalite, π ; osmotik basınç, r; reçine fazı, s; çözelti fazı, γ ; aktivite katsayısı, V; her bir fazdaki iyonun molal kısmi hacmi, 1 ve 2; 1 ve 2 iyonları

$$\pi_r - \pi_s = P = \text{şişme basıncı} \quad (2.20)$$

(Kunin 1954).

2.3.2. İyon Değişim Afinitesi Ve Seçiciliği

Birçok çalışmada çeşitli anyon ve katyonların iyon değişim davranışlarında farklılıklar olduğu açıklanmıştır. Mantıklı açıklamaların çoğu iyonik hidrasyon teorisini içermektedir. İyon değişimi elektrostatik güçler tarafından kontrol edildiği için bir iyonun adsorplayabilme yeteneği; bağlı yüklere ve iki iyonun değişim halindeki iyonik yarıçaplarına bağlıdır. Bu teoriye göre sulu çözeltideki iyonlar hidrat haldedirler. Artan yük ve azalan kristalografik çapla katyonların hidrasyon dereceleri artmaktadır. Hofmeister veya Iyotrophic serilerde değişim afiniteleri aşağıdaki şekildedir;



Bu afinite serileri susuz ortam, yüksek sıcaklık ve çok yüksek konsantrasyonlarda bu sıraya uymamaktadırlar.

Boyd; iyon değiştirici tuz için olan standart serbest oluşum enerjisi ($-\Delta F_{MR}^0$) ile ölçülen afinite değişiminin aktivite bağıntısındaki Debye-Hückel parametresi a^0 ile ters orantılı olduğunu bulmuştur.

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A\sqrt{\mu}}{1 + B a^0 \sqrt{\mu}}$$

γ_{\pm} ; aktivite katsayısı

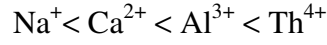
A, B; sabitler

μ ; iyonik kuvvet

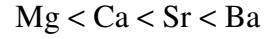
a^0 ; Debye-Hückel parametresi (2.21)

İyon değişim afinitesi ve seçiciliği için aşağıdaki empirik kurallar verilebilir;

1. Düşük konsantrasyonlarda (sulu çözeltideki) ve normal sıcaklıklarda iyon değişiminin ölçüsü, değişen iyonun artan yüküyle artmaktadır.



2. Düşük konsantrasyonlarda (sulu çözeltide), normal sıcaklıklarda ve sabit değerlikte, değişen iyonun atom numarasının artmasıyla iyon değişiminin ölçüsü artmaktadır.



3. Yüksek konsantrasyonlarda, farklı değerlikteki (Na^+ 'nın Ca^{2+} 'ya karşı) iyonların değişim potansiyellerindeki farklılıklar azalmaktadır ve daha düşük değerlikli iyonlar daha büyük iyon değişim potansiyeline sahiptirler.
4. Yüksek sıcaklıklarda, susuz ortamda veya yüksek konsantrasyonlarda; benzer yüklü iyonların iyon değişim potansiyelleri atom numarasının artmasıyla artmaz.
5. Çeşitli iyonların bağlı iyon değişim potansiyelleri aktivite katsayılarından tahmin edilebilir. Daha büyük aktivite katsayısına sahip olanlar daha büyük iyon değişim potansiyeline sahiptirler.
6. Yüksek moleköl ağırlıklı organik iyonlar, anyonik ve metalik kompleksler alışılmışın dışında yüksek iyon değişim potansiyeli gösterirler.

(Kunin 1954).

2.3.3. Katyon Değiştirici Reçine Özellikleri Ve Dengesi

Çeşitli katyon değiştirici reçinelerin yüksek-polimerik yapıda ve negatif yüklerin katyonlarla dengelenmiş olduğu yerleşik polar anyonik grupları içeren sıkı çapraz bağlı yapılar olduğu bilinmektedir.

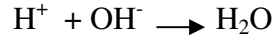
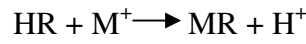
2.3.3.1. Katyon Değişim Dengesi

Bu kısımda iyon değiştirici bir asit gibi dikkate alınacaktır. Bu metot oldukça kapsamlı bir şekilde Hissink, Mattson ve arkadaşlarının toprak ve killer üzerindeki çalışmalarında kullanılmıştır. Bazı iyon değiştirici gruplar; sülfonik $-\text{SO}_3\text{H}$, metilen sülfonik $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, karboksilik $-\text{COOH}$, fosfonik $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ve fenolik $-\text{OH}$ gruplarıdır.

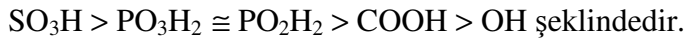
Reçinelerin titrasyon eğrileri, kıyaslanabilir çözümlü asitlerin eğrilerine oldukça benzerdir. Buradaki iyonizasyon sabitleri (pK') titrasyon eğrilerinden şu bağıntıyla hesaplanabilir;

$$pH = pK' + \log \frac{[tuz]}{[asit]} \quad (2.22)$$

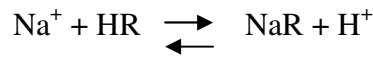
sırasıyla bu da aşağı yukarı; sülfonik, karboksilik, fosfonik ve fenolik reçineler için; 2, 5–6, 3 ve 10'dur. Eğer değişen bazlıktaki veya iyonik kuvvetteki eğrilerin tabiatını incelersek; katyon değiştirici reçinenin titrasyon eğrisinin aşağıdaki gibi iki reaksiyonun sonucu olduğu düşünülebilir.



İyon değişim reaksiyon dengesi, titrasyon eğrisinin tabiatını büyük ölçüde belirlemektedir. Bununla beraber iyon değişim dengesi, asit grubunun asitlik kuvvetine bağlı olduğundan; denge sabiti özellikle iyon değiştirici grubun asitlik kuvvetinin bir ölçüsüdür. Başlıca üç katyon değiştirici reçine için artan asitlik kuvveti;



Eğer asit baz nötralizasyonunda, iyon değişim dengesini kontrol edici faktör olarak düşünürsek; iyon değişimi için denge sabiti;



$$K = \frac{(H^+) (NaR)}{(HR) (Na^+)} = \frac{(H^+) [NaR] \gamma_{NaR}}{(HR) [Na^+] \gamma_{HR} \gamma_{Na}} \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{(H^+)} = \frac{1}{K} \frac{[NaR]}{[HR]} \frac{\gamma_{NaR}}{\gamma_{HR} \gamma_{Na}} \quad (2.24)$$

Burada γ ; aktivite katsayısı, () ; aktivite, []; konsantrasyondur.

Fisher ve Kunin (1954) çözünebilir polimerik lineer polimerler ve çapraz bağlı iyon değiştirici reçineler arasında bir köprü kumuşlardır. Karboksilik katyon değiştirici reçinelerin asitliğindeki çalışmalarında; Henderson-Hasselbach eşitliğinin bu çalışmalardaki titrasyon eğrilerine uyduğunu bulmuşlardır (Kunin 1954).

$$pH = pK_a - n \cdot \log \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (2.25)$$

Alkali ve toprak alkali katyonlar için bağıl yer değiştirme gücü atom numarasının artmasıyla şu düzen içerisinde;



Pek çok araştırmacı tarafından ise sadece düşük konsantrasyonlarda atom numarasının artmasıyla bir iyonun iyon değişim potansiyelinin artabileceği açıklanmıştır.

Sülfonik asit reçineleri için hidrojen iyonu çok zayıf yer değiştiren bir iyondur ve lityum iyonunun yer değiştirme gücüne benzer bir durum sergiler. Fakat karboksilik asit reçineleri için çok daha yüksek bir iyon değişim gücü gösterir. Sülfonik asit reçinelerinin değişebilir sodyum iyonlarının kalsiyum veya magnezyum iyonlarıyla yer değiştirmesi, karboksilik reçinenin değişebilir sodyum iyonlarının yer değiştirmesinden çok daha zordur. Buradaki farklılık için pek çok açıklama vardır. Birincisi; toprak alkali karboksilatın aktivite katsayısı kıyaslanan sülfonatınkinden bir dereceye kadar daha küçük olabilir. İkincisi; karboksilik tuzun çözünebilirliği sülfonatınkinden daha az olabilir. Üçüncüsü; toprak alkali katyonlar, karboksil gruplarıyla zayıf dissosiyasyon kompleksleri oluşturabilirler (Kunin 1954).

İyon değişim reaksiyonlarında, çeşitli katyonların kısmi davranışları birçok araştırmannın konusu olmuş ve iyonlar arasındaki farklılıkların açıklanmasına yol açmıştır.

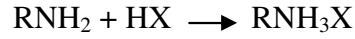
En popüler açıklama, hidratasyon teorisi olmuştur; hidratize katyonların yarıçaplarındaki farklılıklar iyonların davranışlarındaki farklılıkları ortaya çıkarmıştır. Bununla beraber; her bir katyonu saran su moleküllerinin sayısı sabit bir değerde değildir, sıcaklık ve konsantrasyonla değişir. Bu yüzden yüksek konsantrasyon, susuz ortam, yüksek sıcaklık gibi koşullar altında bir iyonun iyon değişim potansiyelinin; hidratize yarıçap yerine çıplak yarıçap söz konusu olduğundan artık değişeceği olasıdır. Çeşitli iyonların hidratize durumları farklı konsantrasyonlar ve sıcaklıklar için çok iyi bilinmediğinden çok seyreltik durumlar dışında (bu düşük konsantrasyonlarda olsa bile ve hidratize yarıçapı belirsiz olsa bile) çeşitli katyonların iyon değişim özellikleriyle hidratize iyon yarıçapları arasındaki korelasyonu belirlemek oldukça zordur. Dolayısıyla hidratize durumda iyon değişim kapasitesinin çıplak yarıçaptaki gibi olmasını bekleyemeyiz.

Çeşitli katyonların bağlı iyon değişim davranışları üzerindeki iyonik değerklik ve iyonik büyüklüğün etkileri birbirinden bağımsız değildir. Bu gerçek sadece iyon değişim kuramı için değil, pek çok iyonik kuram için de doğrudur. Çeşitli iyonların davranışlarıyla iyonik potansiyelleri arasındaki oldukça önemli bir ilişki vardır. İyonik potansiyel Z / r ifade edilir ve burada Z ; iyonun yükü, r ise hidratasyon suyu olmadan iyonun yarıçapıdır.

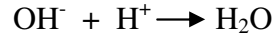
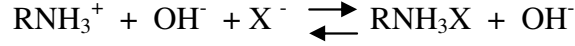
Zeolitler ve katyon değiştirici reçineler gibi katyon değiştirici maddeler yapılarında katyon-değiştirici gruplar bulundurlar. Kunin (1954) çeşitli katyon değiştirici reçinelerin iyon değişim kapasitelerinin, reçinenin çapraz bağ derecesinin artmasıyla katyonun iyonik büyüklüğünün bir eşik değere ulaşmasından dolayı azaldığını bulmuştur (Kunin 1954, Dorfner 1972).

2.3.4. Anyon Değiştirici Reçine Özellikleri Ve Dengesi

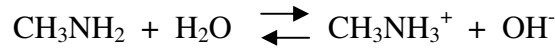
İyon değiştirici reçinelerdeki anyonların değişimi basitçe amin-tipi reçinelerle sınırlandırılmıştır; bununla beraber sülfonyum anyon değiştirici reçineler hazırlanmış ve fosfonyum reçineler önerilmiştir. Reçinedeki anyonların reçineden ayrılması ya asit adsorpsiyon mekanizmasıyla;



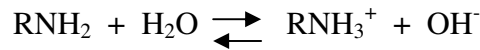
ya da, iyon değişim mekanizmasıyla açıklanmıştır;



Çözünebilir aminlerin sulu çözeltilerdeki davranışlarının dengeye göre;

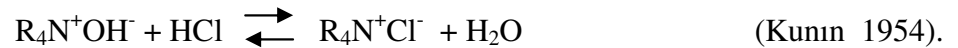
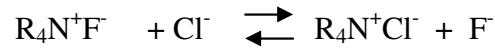
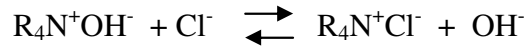


şeklinde olduğunu ve polimerik aminlerinde oldukça benzer davranışlarının ;



şeklinde olduğu açıklanmıştır.

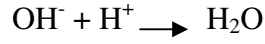
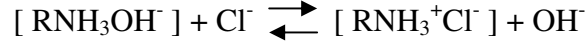
Güçlü baz reçinelerinde mekanizmayla ilgili küçük bir sorun vardır. Bu reçineler; kuvvetli asit sülfonik asit katyon değiştirici reçinelerine, aktivitelerinde oldukça benzerdirler. Burada ki iyon değişim reaksiyonları şu şekilde tanımlanmıştır;



2.3.4.1. Anyon Değişim Dengesi

Katyon değiştirici reçinelerde olduğu gibi, anyon değiştiricilerde de anyon değişim karakteristiklerinin, titrasyon eğrilerinin anlamıyla bulunması söz konusudur. Bu titrasyon eğrileri katyon değiştirici reçinelerdekine oldukça benzerdir.

Titrasyon eğrisinde iyonik kuvvetin belirgin etkisi, özellikle zayıf bazik iyon değiştiriciler için; bu bazik reçine iyon değiştiricilerin asit nötralizasyonunun aşağıdaki reaksiyonlara göre ilerleyebileceğini göstermektedir.



Asitlik kuvveti ve anyon değerliği, titrasyon eğrilerinin tabiatında vurgulanan etkilerdir. Asit kuvvetindeki artış ve iyonun değerliğindeki artış hidroksil iyonunun yerini almayı kolaylaştırır.

Titrasyon eğrisinin tabiatı asidik kuvvet veya asidin asidin iyonlaşma sabiti ve iyon değiştiricinin bazik kuvvetiyle tahmin edilebilir (Asitlerle bazik reçineler muamele edildiğinde).

Çok bazik reçineler için hidroksil iyonu çok düşük bir iyon değişim potansiyeli göstermektedir; hâlbuki zayıf bazik iyon değiştiriciler için hidroksil iyonu fazlasıyla yüksek iyon değişim potansiyeli gösterir.

İyon değişim reaksiyonlarında hidroksil iyonunun davranışlarında gözlenen farklılıklar, sadece çeşitli bazik değiştiricilerin iyonlaşma derecelerinin bir yansımasıdır. Zayıf bazik anyon değiştiriciler için Kunin ve Myers (1954) artan iyon değişim potansiyelini şu şekilde bulmuşlardır.

Hidroksit>sülfat >kromat>tartarat>nitrat>arsenat>fosfat>molibdat>asetat=iyodit=
bromit>klorit>florit (Kunin 1954).

2.4. İyon Değişim Termodinamiği

İyon değişiminin termodinamiğinin amacı; iyon değişim dengesini kantitatif olarak açıklamak ve termodinamik fonksiyonlar için formüller türetmektir.

Dickel'in iyon değişim dengesinin termodinamik bağıntıları; j iyonlarının kimyasal potansiyellerinden türetilmiştir.

$$\mu_j' = \mu_j'' \quad (2.26)$$

μ_j' ; j iyonunun kimyasal potansiyeli

μ_j'' ; sıvı fazdaki kimyasal potansiyel

ve L solventinin kimyasal potansiyeli ise;

$$\mu_L' = \mu_L'' = \mu_L''' \quad (2.27)$$

μ_L'' ; sıvı fazdaki L solventinin kimyasal potansiyeli

μ_L''' ; gaz fazdaki l solventinin kimyasal potansiyeli

Gaz fazda kimyasal potansiyel ile şu bağıntı verilebilir;

$$\mu_L''' = \mu_L^{\circ'''}(T, P_o) + R T \ln P_{L_o} \quad (2.28)$$

P_{L_o} ; çözücünün buhar basıncı

P_o ; sistemin dış basıncı

Sıvı çözücü faz için;

$$\mu_L'' = \mu_L^{\circ''}(T, P_o) + R T \ln a_L'' \quad (2.29)$$

ve j iyonu L içerisinde çözüldüğünde ise;

$$\mu_j'' = \mu_j^{\circ''}(T, P_o) + R T \ln a_j'' + z_j F_e \Psi_j'' \quad (2.30)$$

a_j ; iyon aktivitesi , z_j ; j iyonunun yükü , Ψ ; çözeltildeki kimyasal potansiyel , F_e ; elektrokimyasal değer.

İyon değiştirici fazda kapiler basıncı π devreye girdiğinde;

$$\mu_L' = \mu_L^{\circ'}(T, P_o) + \pi v_L^{\circ} + R T \ln a_L' \quad (2.31)$$

$$\mu_L' = \mu_j^{\circ'}(T, P_o) + \pi v_j^{\circ} + R T \ln a_j' + z_j F_e \Psi_j' \quad (2.32)$$

v_L° ve v_j° ; partikül hacimleri (kapiler basıncı 1,5'in altında), P_o ; dış basınç

Tüm bu bağıntılardan iyon değiştirici-çözücü sistemin dengede serbest enerjilerine ulaşılabilir.

$$G = G' + G'' = \sum \lambda_{j\mu}^{\prime} \mu_j^{\prime} + \lambda_{L\mu}^{\prime} \mu_L^{\prime} + \sum \lambda_{j\mu}^{\prime\prime} \mu_j^{\prime\prime} + \lambda_{L\mu}^{\prime\prime} \mu_L^{\prime\prime} \quad (2.33)$$

Sonuçta serbest enerji için;

$$G = \sum_{\Sigma_j, R, C, L} (n_i' \mu_i^{o'} + n_i' R T \ln a_i' + n_i' \pi v_i^o) + \sum_{\Sigma_j, C, L} (n_i'' \mu_i^{o''} + n_i'' R T \ln a_i'') \quad (2.34)$$

R; merkezi iyon , C; ortak iyon, J;çözücü

Denge minimum serbest enerji tarafından karakterize edilir;

$$(\delta G)_T = 0 \quad (2.35)$$

Sonuçta;

$$\sum v_i \mu_i = \sum v_i (R T \ln \frac{a_i'}{a_i''} + \pi v_i^o) = 0 \quad (2.36)$$

Dengedeki sıcaklık değişikliklerinde ise;

$$\frac{\partial}{\partial T} \sum_{\Sigma_j, R, C, L} v_i \left(\ln \frac{f_i'}{f_i''} + \frac{\pi v_i^o}{RT} \right) = \frac{h^A}{RT^2} \quad (2.37)$$

ile verilir. Burada h^A ; iyon değişiminin diferansiyel sıcaklığıdır.

İntegral entalpi H^A ise;

$$H^A = - R T^2 \sum \frac{\partial}{\partial T} \int \left(\ln \frac{f_i'}{f_i''} + \pi v_i^o \right) dv_i \quad (2.38)$$

1 ve 2; iyon türleri

$$f_i ; \text{aktivite katsayısı} \quad f_i = a_i / x_i \quad (2.39)$$

Kuru iyon değiştiricinin saf çözücüyle kombine olduğu durumda şişme için serbest entalpi;

$$\Delta G_0 = G_e - G_a = \sum_{\Sigma j, R, L} n_i' \mu_{ie} - \sum_{\Sigma j, R} n_i' \mu_{ia}' + n_L'' \mu_L^{0''} \quad (2.40)$$

a; şişme öncesi, e; şişme sonrası

Gibbs-Duhem denklemi;

$$\sum_{\Sigma j, R, L} n_i' \delta (R T \ln a_i' + \pi v_i) = 0 \quad (2.41)$$

ile aşağıdaki formüle ulaşılır;

$$\Delta G_0 = n_{L,e}' (R T \ln a_{L,e}' + [\pi v_L^0]_e) - \int_0^e n_L' \delta R T (\ln a_L' + \pi v_L^0) \quad (2.42)$$

İyon değiştiricideki aktivite katsayılarına, aşağıdaki bağıntılarla ulaşabilir;

$$a_i = x_i f_i \quad \text{ve} \quad (2.43)$$

$$\sum n_i \delta \ln x_i = \sum n dx_i = \sum n d(n_i/n) = \sum \frac{n dn_i - n_i dn}{n} = 0 \quad (2.44)$$

n_i ; mol sayısı genellikle iyon değişiminde olduğu gibi şişme durumunda da değişkendir.

İyon değiştirici sadece bir tek iyon (j) içeriyorsa;

$$\delta (R T \ln f_j^{1/z} \cdot f_R^{1/z} \cdot R + \pi [v_j^0/z_j + v_R^0/z_R]) = - n_L' / n_A' \delta (R T \ln F' / x_L') \quad (2.45)$$

Elektron nötralityesinden dolayı;

$$\sum n_j' z_j = n_R' z_R = n_A' \quad \text{şeklindedir.} \quad (2.46)$$

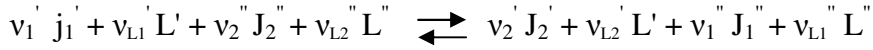
Esas aktivite katsayısı f_{\pm} için;

$$[f^{\pm}]_{JR}' \equiv f_j^{v_j} \cdot f_R^{v_R} \quad (2.47)$$

Toplam hacimdeki; yüklü iyonların hacimlerinin kombinasyonundan dolayı;

$$[v^{\pm} v^{0\pm}]_{jR} \equiv [v^0/z]_j + [v^0/z]_R \quad \text{şeklindedir.} \quad (2.48)$$

İki iyon (1 ve 2) arasındaki iyon değişimi için aşağıdaki denklem verilir;



Reaksiyonun integral serbest entalpisi;

$$\Delta G = \sum_{j_1,R,L} [n\mu]_i' - \sum_{j_2,R,L} [n\mu]_i - \sum_{j_1,C,L} [n\mu]_i'' + \sum_{j_2,C,L} [n\mu]_i'' \quad (2.49)$$

$$\Delta G = n_A RT \left(\ln \frac{[f^{\pm}]_{1,R,0}' \cdot [f^{\pm}]_{2,C,0}''}{[f^{\pm}]_{2,R,0}' \cdot [f^{\pm}]_{1,C,0}''} + \ln \frac{x_1' \cdot v_{10} \cdot x_2'' \cdot v_{10}}{x_2' \cdot v_{20} \cdot x_1'' \cdot v_{10}} + \ln \frac{[F^{vL}]_{1,0}' [F^{vL}]_{2,0}''}{[F^{vL}]_{2,0}' [F^{vL}]_{1,0}''} \right. \\ \left. + \frac{[\pi v^{\pm} v^{0\pm}]_{1,R,0}}{RT} - \frac{[\pi v^{\pm} v^{0\pm}]_{2,R,0}}{RT} \right) \quad (2.50)$$

$F_1' = F_1''$ ve $F_2' = F_2''$ olduğunda denklemdeki son logaritmik kısım ihmal edilebilir.

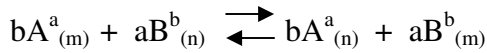
Son olarak serbest enerji;

$$\Delta G = n_A RT \left(\ln \left[\frac{x'_{1,0}}{x''_{1,0}} \right]^{v_1} \left[\frac{x'_{2,0}}{x''_{2,0}} \right]^{v_2} \left[\frac{x'_{L1,0}}{x''_{L1,0}} \right]^{v_L} \left[\frac{x'_{L2,0}}{x''_{L2,0}} \right]^{v_L} \right) - \int_0^1 \ln k_{1,2} \delta (n_2' z_2 / n_A) - \int_{1,0}^{2,0} \ln [f'_{L}] \delta v_L + \ln \left[\frac{f''_{2,C,0}}{f''_{1,C,0}} \right]^{v_L} + \ln \left[\frac{f''_{L2,C,0}}{f''_{L1,C,0}} \right]^{v_L} \quad (2.51)$$

şeklinde ortaya çıkmaktadır (Dorfner 1972).

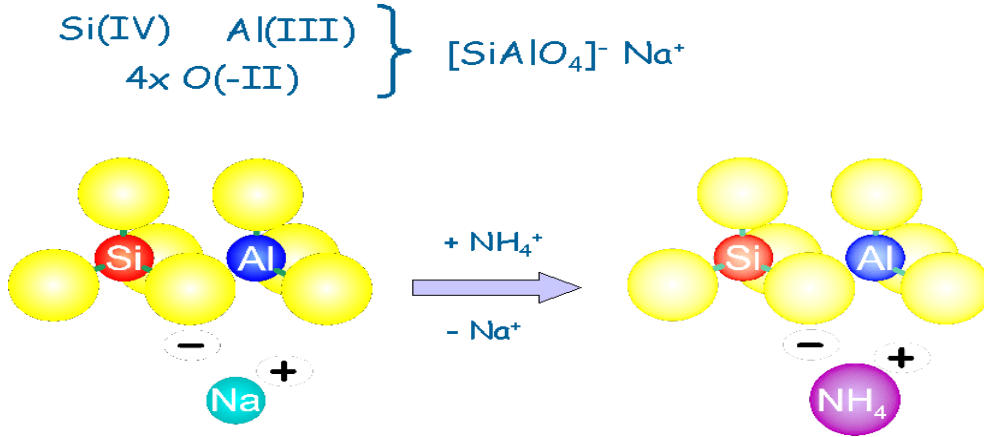
2.5. Zeolitlerde İyon Değişim Teorisi

Zeolitlerde iyon değişimi, zeolitin yapısında bulunan değişebilir katyonların çözeltilerde bulunan katyonlarla yer değiştirmesidir. İkili iyon değişimi için iyon değişim tepkimesini;

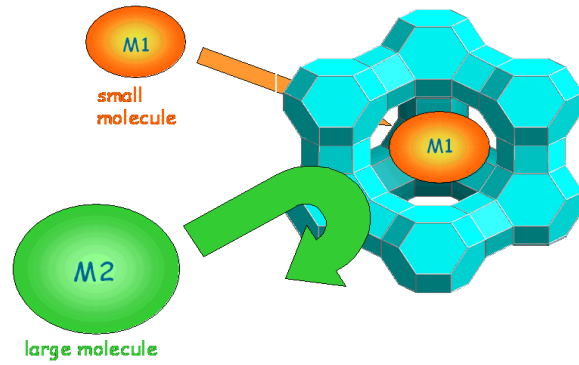


şeklinde yazabiliriz. Burada m ve n sırasıyla zeolit ve çözelti fazlarını; a ve b sırasıyla A ve B katyonlarının yüklerini; A ve B katyonları göstermektedir.

Sodyum içeren zeolit, diğer katyonları içeren bir çözeltiyle muamele edilirse; sodyum iyonları diğer katyonlarla yer değiştirebilir. Ancak bu katyonlar zeolitteki gözeneklerden geçebilecek büyüklükte olmalıdırlar. Olay şematik olarak;

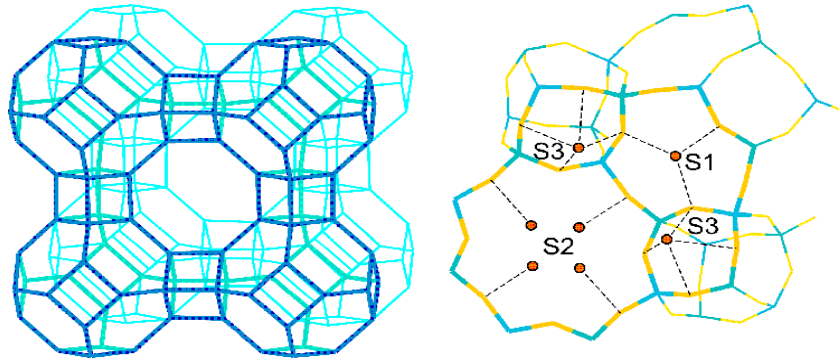


Şekil 2.5.1. : Zeolitte iyon değişimi



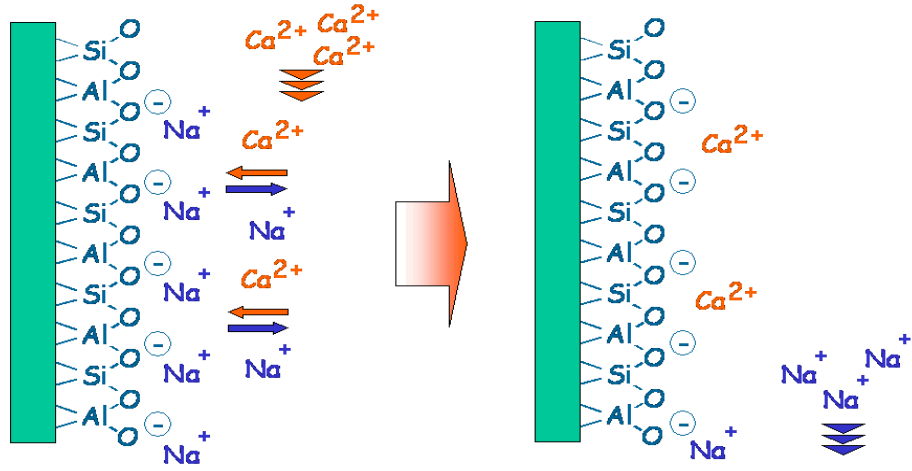
Şekil 2.5.2: Zeolitin moleküler elek özelliği

Çoğu zeolitler için (özellikle düşük Si/Al oranına sahip olanlar) kanallar içerisinde kation alanları bilinmektedir. Örneğin aşağıdaki şekilde Zeolit A'daki en çok rastlanan kation alanları gösterilmektedir.



Şekil 2.5.3. : Zeolit A'daki kation alanları

Zeolitler sulu çözeltilerden katyonik türlerin uzaklaştırılmasında iyi birer iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Bu prensip aşağıdaki şekildeki gibi gerçekleşmektedir.



Şekil 2.5.4. : Zeolitte iyon değişimi

(Schmidt 1982)

Zeolitlerin iyon değişimi;

1. Değişecek iyonun cinsine, yarıçapına
2. Çözeltideki iyonların derişimlerine
3. Çözeltideki katyonlarla bağılı anyonların cinsine
4. İyon değişiminin gerçekleştiğı ortam sıcaklığına
5. İyon değişiminin gerçekleştiğı ortamın pH'ına
6. İyonların sulu yada susuz ortamda bulunmasına
7. Zeolitın gözenek büyüklüğüne ve elektrostatik yüküne
8. Çözücünün cinsine bağılıdır.

(Breck 1974)

Zeolitlerde iyon değişimi; adsorpsiyon, seçicilik ve kararlılık gibi özelliklerin kontrolü altındadır. Zeolitın bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğeri, iyon değiştirme veya katyon değiştirme kapasitesi olarak (CEC:meg/gr zeolit) tanımlanır. Zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri kimyasal bileşimlerine bağılıdır. Yüksek iyon değişim kapasitesi düşük Si/Al oranları olan zeolitlerde sağlanır (Bell 2001).

2.6. Adsorpsiyon

Atom, iyon yada moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon **denir**. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına **desorpsiyon** denir. Katıya **adsorblayıcı** , katı yüzeyinde tutunan maddeye ise **adsorblanan** denilmektedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta adsorpsiyon kendiliğinden olduğundan, adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Katı yüzeyinde gaz molekülleri adsorblandığında hareket serbestlik derecelerinde azalma olduğu için entropide de

düşme görülür. Diğer yandan adsorbsiyon olayında ΔG serbest enerjisinde de azalma söz konusu olacağından aşağıdaki bağıntı uyarınca bu sonuç ancak

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (2.52)$$

ΔH_{ads} entalpisi negatif değerdeyse sağlanabilmektedir.

Adsorbsiyon ısı; adsorbsiyon olayının ekzotermik olduğundan yani ısı vermesinden kaynaklanır. Adsorbsiyon entalpisi kalorimetrik yöntemle deneysel olarak ölçülebilmektedir. İzosterik (sabit adsorbsiyon) adsorbsiyon ısı, Clasius-Clapeyron Dönüşümlü Adsorbsiyon İzotermi olarak bilinen aşağıda verilen bağıntıya uygun olarak saptanabilir.

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_V = \frac{-\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \quad (\text{Cebe 1987}) \quad (2.53)$$

Adsorbsiyon ısı - 20 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonundaki tutunmalara **fiziksel adsorbsiyon**, -200 kJ/mol civarında olana ise **kimyasal adsorbsiyon** denir.

Fiziksel Adsorbsiyon sırasında, atom, molekül yada iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir .Bir yada çok tabakalı olabilir.

Kimyasal Adsorbsiyonda ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle kovalent bağ oluşur. Kimyasal adsorbsiyon tek tabakalı (monomoleküler)dır.

Molekül adsorblayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorbsiyon ısısına eşittir.

Fiziksel olarak adsorblanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Adsorbsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir (Gürses ve Bayrakçeken 1996).

2.6.1. Adsorblanan madde

Adsorblayıcının bir gramında adsorblanan madde miktarı; kütle, mol yada adsorblayıcının gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmiştir.

Adsorblanan madde (x/m) dir. m: adsorblayıcının kütlesi x: adsorplanan madde kütlesi Adsorblayıcının kütlesindeki artış yada azalma ölçülerek adsorblanan madde miktarına geçilir. Çözültiden adsorbsiyon sırasında çözültinin derişiminde ki düşmeden, gaz adsorbsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan yada sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan adsorblanan madde miktarı bulunur. Adsorblanan madde yığın halindeki duruma göre çok farklı özelliklere sahip olmaktadır.

Büyük ölçüde adsorblayıcı ve adsorblanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olan adsorblanan madde miktarı gaz ve buhar adsorbsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağımlıdır.

Çözültilerden adsorbsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı çözültinin derişimine bağlıdır.

Adsorblayıcı ve adsorblanan yanında sıcaklıkta sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözültiden adsorbsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorblanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorbsiyon *izotermi* denir.

$$n / \text{mol g}^{-1} = f (p) \quad n / \text{mol g}^{-1} = f (c) \quad (2.54)$$

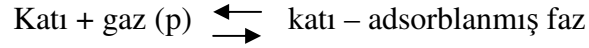
Adsorblanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorbsiyon izobarı denir. p = sabit

$$n / \text{mol g}^{-1} = f (T) \quad (2.55)$$

Hacim sabit olduğunda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorbsiyon *izokoru* denir (Cebe 1987).

2.6.2. Adsorbsiyon Termodinamiği

Bir gazın bir katı üzerindeki adsorbsiyon dengesi;



şeklinde yazılabilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorbsiyon dengesi sırasında adsorblanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli gazın $\mu = \mu^0 + RT \ln (p/p^0)$ dir.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p / p^0 \Rightarrow \ln(p / p^0) = (\mu_a - \mu) / RT = \Delta G^0 / RT \quad (2.56)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln (p / p^0) = - RT \ln K \Rightarrow K = 1 / (p / p^0) \quad (2.57)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_n = - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_n = \frac{\Delta H^0}{RT^2} = \frac{q_{iz}}{RT^2} \quad (\text{Van' t Hoff Eşitliği}) \quad (2.58)$$

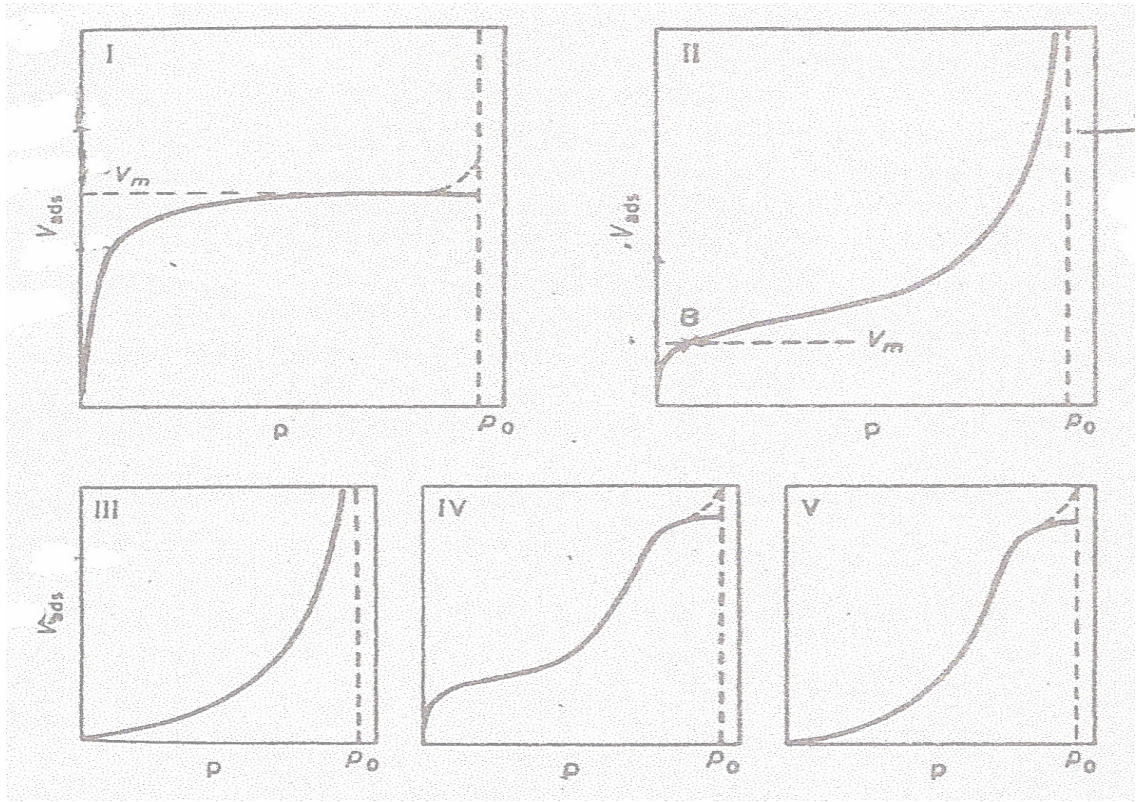
2.6.3. Adsorblayıcı Katılar

Adsorblama gücü yüksek olan doğal katılar; kömürler, killer Yapay katılar ise; aktif kömürler, silikajeller, metal oksitleri, katalizatörlerdir.

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk , oyuk , çatlaklara genel olarak **gözenek** denir .Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine **ölgül gözenek hacmi** , bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise **ölgül yüzey alanı** denir .Gözenekler küçüldükçe ölgül yüzey alanı artar .

Bir katının adsorblanma gücü katının doğası dışında; ölgül yüzey alanı, ölgül gözenek hacmi ve gözenek boyutuna bağlıdır (Cebe 1987).

2.6.4. Adsorbsiyon izotermleri



Şekil 2.6.4.1. Adsorbsiyon izotermleri

I . Monomoleküler (tek tabakalı) izotermdir. Langmiur tipi adsorpsiyon izotermine karşılık gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda bu tip izoterme uymaktadır. Katılarda gözenekler üzerindeki adsorplanma olayını iyi açıklayabilir. Adsorblama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorbsiyon tamamlanmış olur.

II . Çok tabakalı fiziksel adsorbsiyon izoterimidir. B noktasına kadar adsorbsiyon tek tabakalıdır. B noktasından sonra mikrogözeneklerde kondanzasyon da söz konusu olmaktadır.

III ve V . tip izotermelerde gazın başlangıçtaki hızı düşüktür. Bu tür izotermelerle nadiren karşılaşılmaktadır. Silikajel üzerinde 352 K^0 'de bromun adsorplanması III. tip, karbon üzerinde 373 K^0 'de su buharının adsorplanması V.Tip adsorbsiyon izotermini göstermektedir. Adsorblama gücü çok düşük olan katılardaki adsorbsiyon izotermeleri III. tipe benzer.

IV. tip adsorbsiyon izotermi ise; katı yüzeyindeki gözeneklerde kapiler kondanzasyonun oluşumuyla ortaya çıkmaktadır (Cebe 1987).

2.6.5.Adsorbsiyon Denklemleri

2.6.5.1.Langmiur Adsorbsiyon İzotermi

Katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı-sıvı, katı-gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorblanan tabaka bir molekül kalınlığındadır.

Bu izotermin dayandığı ilkeler:

- Adsorbsiyon mono moleküler tabakalıdır.
- Adsorbsiyon lokalize durumdadır.
- Adsorbsiyon ısısı örtülü yüzeyden bağımsızdır.

Dengeye ulaşıldığında, adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşittir.

v ; p basıncında, adsorblayıcı katı maddenin, 1 gr maddenin denge anında adsorbladığı hacim.

v_m ; aynı adsorblayıcı miktarının bir mono moleküler tabaka oluşturacak şekilde adsorblayabileceği hacim değeri .

$v/v_m =$ örtülü yüzey kesri

Adsorbsiyon hızı; gaz moleküllerinin yüzeye çarpma hızına bağlıdır. Yüzeyin örtülü olmayan kesri $(1-v/v_m)$ ve aktivasyon terimine $(\exp(-E/RT))$ bağlıdır. E adsorbsiyon aktivasyon enerjisidir.

Desorpsiyon hızı; örtülü yüzey kesrine (v/v_m) ve desorpsiyon aktivasyon terimine $(\exp(-E'/RT))$ bağlıdır. E' desorpsiyon aktivasyon enerjisidir. v/v_m örtülü yüzey kesri ve denge anında adsorbsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit yazılırsa;

$$v / v_m = Q$$

$$p (1 - Q) \exp(-E / RT) = k Q \exp(-E' / RT) \quad (2.59)$$

$$p = k \frac{Q}{1 - Q} \exp(\Delta H_{ads} / RT) \quad (2.60)$$

k; orantı katsayısı, sisteme ve fiziksel koşullara bağlıdır.

$\Delta H_{ads} = (E - E')$ ifadesi adsorbsiyon entalpisi şeklinde adlandırılır. Sabit sıcaklık için $k \cdot \exp(\Delta H_{ads} / RT) = 1/a$ kısaltması yapılırsa, a sadece sıcaklığa bağlı büyüklük olmak üzere, p basıncı ile Q büyüklüğü arasında

$$a p = Q / 1 - Q \quad \text{yada} \quad Q = ap / 1 + ap \quad (2.61)$$

eşitlikleri yazılabilir.

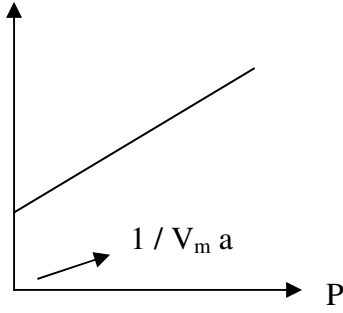
Bu izoterm; katı yüzeylerinde adsorpsiyon olayından başka; değişik ikili fiziksel fazlar arasında oluşan ara yüzeylerdeki adsorbsiyon olayları için de geçerlidir. Q parametresi hacimler oranı biçiminde alınarak eşitlik yeniden yazılırsa;

$$V = \frac{V_m a p}{(1 + a p)} \quad \text{ile}$$

$$P / V = P / V_m + 1 / a V_m \quad \text{bağıntıları ve} \quad (2.62)$$

$$f(p) = p/V \quad \text{doğrusal eşitliği elde edilir.} \quad (2.63)$$

P / V

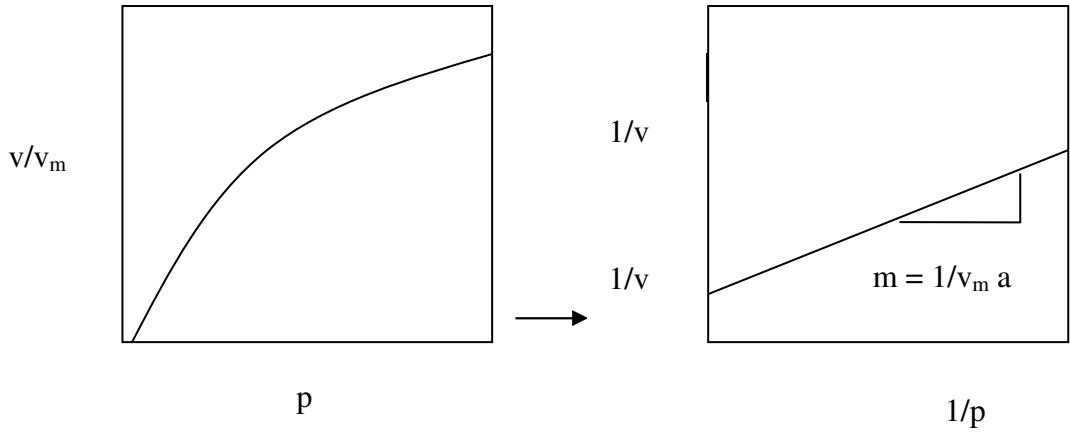


Düşük basınçta Langmuir izotermi

$$V = V_m a p \quad (2.64)$$

yapısını alır.

Yüksek basınçta $V=V_m$ dir . Ara basınç değerlerinde Langmuir izoterminin yapısı a sabiti ve sıcaklıkla ilgili olarak değişmektedir (Cebe 1987).



Şekil 2.6.5.1.1. Langmuir izotermi ve lineerleştirilmiş hali

2.6.5.2.Freundlich Adsorbsiyon İzotermi

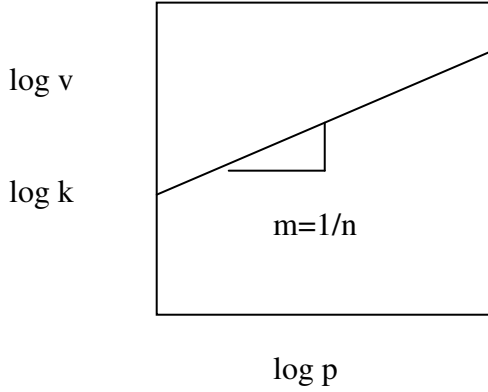
Basınçla adsorpsiyon değişimi özellikle düşük basınçlarda;

$$V = k p^{1/n} \quad (k, n \text{ sabit değerlerdir}) \quad (2.65)$$

n genellikle 1'den büyüktür . Şekil 2.6.5.2.1.'de Freunlich izotermi verilmiştir. Lineerleştirilmiş halde denklemi şu şekilde ifade edilebilir.

$$\log V = \log k + 1/n \log p \quad (2.66)$$

$\log V = f(\log p)$ doğrusal ilişki izlenir (Cebe 1987).



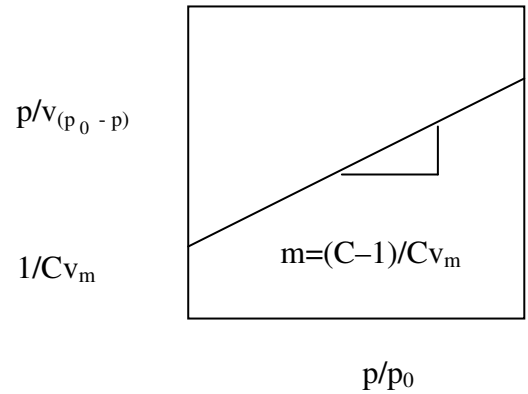
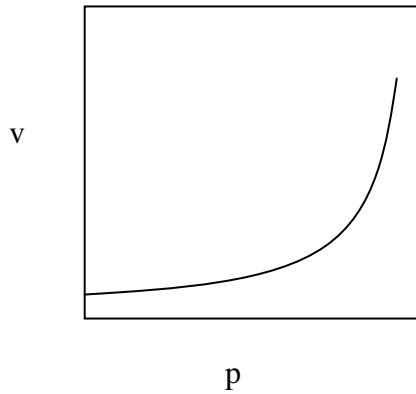
Şekil 2.6.5.2.1. Freunlich izotermi

Bu izoterm tamamen deneysel verilere dayanır. İyonik katılardaki adsorbsiyonlarda gözlenir. Freunlich izotermi, çözeltiler içinde kullanılan reçinenin adsorbsiyon karakteristiklerini tanımlamak için ve özellikle atık sudaki metallerin adsorbsiyonunda iyon değişimi reçinelerinin kullanılmasıyla uygulanmaktadır (Demirbaş ve ark 2004).

2.6.5.3. Çok Tabakalı BET İzotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorbsiyon için türetilmiştir .

$$\frac{P}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (2.67)$$



Şekil 2.6.5.3.1. BET izotermi

$$P_0: \text{Doygunluk basıncı, } C \cong \exp [(\Delta H_L - \Delta H_1) / RT] \quad (2.68)$$

ΔH_L : Kondanzasyon (sıvılaşma) ısısı, ΔH_1 : Adsorbsiyon ısısıdır.

Bu izoterm, gözenekli katı yüzeylerinde geçerli olup, adsorblanan moleküler tabaka sayısı n , gözeneklerin boyutlarıyla çok yakından ilgilidir. p/p_0 oranı x olarak gösterildiğinde BET adsorbsiyon izotermi genel olarak;

$$V = \frac{V_m C x}{(1-x)} \frac{1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (C-1)x - C x^{n+1}} \quad (2.69)$$

(Cebe 1987)

2.6.5.4. Dubinin – Radushkevich – Kagener (DRK) Denklemi

$$v = v_{mi} \exp(-k \varepsilon^2 / \beta^2) = v_{mi} \exp[(-k / \beta^2) R^2 T^2 \ln^2(p^0/p)] \quad (2.70)$$

$$\ln v = \ln v_{mi} - (B / \beta^2) T^2 \ln^2(p^0/p) \quad \ln v = \ln v_{mi} - D \ln^2(p^0/p) \quad (2.71)$$

$B = k R^2$ adsorplayıcıya bağlı sabit β ; adsorplanan maddeye bağlı sabit

Adsorblama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorbsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikro gözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolmaktadır.

2.6.5.5.Kiselev Denklemi

En küçük mezo gözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezo gözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sahip olduğu duvarların yüzeyleri çıplak olan gözeneklere *por (pore)*, çok tabakalı olarak kaplanmış olan gözeneklere ise *kor (core)* denir.

$$dg = dn RT \ln(p^0/p) = \sigma d A_k \quad A_k = RT / \sigma \int_{nk}^n \ln(p/p^0) dn \quad (2.72)$$

Burada A_k özgün kor yüzeyini, σ sıvının deney sıcaklığında ki yüzey gerilimini göstermektedir.

2.6.5.6. Fowler Denklemi

Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonlar için türetilen bu eşitlik;

$$b \cdot P = \theta / (1-\theta) \cdot \exp(2 \cdot \theta \cdot W / kT) \quad (2.73)$$

şeklinde verilmektedir. P denge basıncı, θ örtülü yüzey kesri, k Boltzmann sabiti, T sıcaklık, b bir sabit, W ise adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşimlere bağlı bir niceliği göstermektedir.

2.6.5.7. Poloyni Denklemi

Polonyi; adsorblanan fazın sıvı özelliğinde olduğunu ve bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğu ileri sürülmüştür.

$$\varepsilon = w^{tr} = \Delta G = RT \ln (p^0 / p) \quad (2.74)$$

Buhar yerine gazların adsorbsiyonu söz konusu olduğunda p^0 yerine $p_K \tau^2$ yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır . Adsorblanan ve adsorblayıcı değişmedikçe Poloyni potansiyeli sıcaklıkla değişmemektedir.

2.6.5.8. Hill Denklemi

Polimerler gibi moleküler yüzeylere sahip maddelerin gaz yada buhar fazından adsorbsiyonlar için türetilmiştir .

$$(Q / 1 - Q) + \ln (Q / 1 - Q) - \ln (p / p^0) = \ln k_1 + k_2 \quad (2.75)$$

$$Q = n / nm = v / v_m \quad \text{örtülü yüzey kesri} \quad (2.76)$$

(Sarıkaya 1993)

2.7. Adsorbsiyonu Etkileyen Etmenler

2.7.1. Adsorblanmış Fazın Bileşiminin Sıvı Fazın Bileşimine Bağlılığı

Fazlar arası denge kurulduğunda sabit sıcaklık ve sabit basınçta bileşenlerin her fazdaki kimyasal potansiyelleri birbirine eşitlenerek ;

$$\mu_{a1} = \mu_1 \quad \mu_{a2} = \mu_2 \quad (2.77)$$

$$\mu_{a1}^* + RT \ln \gamma_{a1} x_{a1} = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad (2.78)$$

$$\mu_{a2}^* + RT \ln \gamma_{a2} x_{a2} = \mu_2^* + RT \ln \gamma_2 x_2 \quad (2.79)$$

$$x_{a2} / x_2 = (\gamma_2 / \gamma_{a2}) \exp [- (\mu_{a2}^* - \mu_2^*) / RT] \quad (2.80)$$

$$x_{a1} / x_1 = (\gamma_1 / \gamma_{a1}) \exp [- (\mu_{a1}^* - \mu_1^*) / RT] \quad (2.81)$$

$$K_a = \frac{x_{a2} x_1}{x_{a1} x_2} = \frac{\gamma_2 \gamma_{a1}}{\gamma_1 \gamma_{a2}} \exp [- (\mu_{a2}^* - \mu_2^*) - (\mu_{a1}^* - \mu_1^*) / RT] \quad K = K_\gamma K_{a\gamma} K_S \quad (2.82)$$

Buradaki γ_1 ve γ_2 bileşenlerin sıvı karışımındaki aktiflik katsayılarını, γ_{a1} ve γ_{a2} ise adsorblanmış fazdaki aktiflik katsayısını gösterir. K_γ sıvı karışımın ideallikten sapmasının bir ölçüsünü, $K_{a\gamma}$ adsorplanmış fazın iki boyutlu ideal sıvı karışımının özelliklerinden sapmasının bir ölçüsü, K_S ise adsorblayıcı ile adsorbanan arasındaki etkileşimlerin ölçüsüdür.

Sıvı faz ve adsorblanmış faz birer ideal karışım gibi davrandığında aktiflik katsayılarının değeri 1 olacağından $K_\gamma=1$ $K_{a\gamma}=1$ ve $K_S = K$ olur.

$$\Delta G = - RT \ln K \text{ olur.} \quad (2.83)$$

(Sarıkaya 1993)

2.7.2. Adsorbanan Maddenin Molar Miktarının Sıvı Fazın Bileşimine Bağlılığı

Adsorblayıcı yüzeyinin birim alanında tutunan bileşenlerin molar miktarları n_{a1} ve n_{a2} ; bir mollerinin kapladığı alan ise a_1 ve a_2 dir.

$$x_{a1} = n_{a1} / (n_{a1} + n_{a2}) \quad x_{a2} = n_{a2} / (n_{a1} + n_{a2}) \quad (2.84)$$

$$n_{a1} a_1 + n_{a2} a_2 = 1 \quad n_{a2} = 0 \text{ ise } n_{ma1} = 1 / a_1 \quad n_{a1} = 0 \text{ ise } n_{ma2} = 1 / a_2 \quad (2.85)$$

$$n_{a1} = (1 - n_{a2} a_2) / a_1 = 1 / a_1 - n_{a2} (a_2 / a_1) = n_{ma1} - \beta_{21} n_{a2} \quad (2.86)$$

$$x_{a2} = \frac{n_{a2}}{[n_{a2} + \beta_{21} (n_{ma2} - n_{a2})]} = \frac{K x_2}{1 + (K - 1) x_2} \quad (2.87)$$

$$n_{a2} = \frac{K n_{ma1} x_2}{1 + (K \beta_{21} - 1) x_2} \quad (2.88)$$

β_{21} ; ikinci bileşenin bir molünün kapladığı alanın birinci bileşenin bir molünün kapladığı alana oranıdır.

n_{ma1} ve n_{ma2} ; birim adsorblayıcı yüzeyinin saf sıvılara tam olarak kaplanabilmesi için gerekli olan sırayla birinci ve ikinci bileşenlerin molar miktarlarıdır (Sarıkaya 1993).

2.7.3. Gibbs Adsorbsiyonunun Sıvı Fazın Bileşimine Bağlılığı

Bileşenlerden birinin katı yüzeyinin birim alanında sıvı faza göre daha fazla adsorplanan molar miktarı olarak tanımlanan Gibbs adsorbsiyonu ikinci bileşen için;

$$\Gamma_2 = n (x_{02} - x_2) / m A = n \Delta x_2 / m A = n_{a2} - n_2 = n_{a2} - (n_{a1} + n_{a2}) x_2 \quad (2.89)$$

A; katının özgül yüzeyi

$$\Gamma_2 = \frac{n_{ma2} \beta_{21} (K - 1) x_2 (1 - x_2)}{1 + (K \beta_{21} - 1) x_2} \quad (2.90)$$

EVERETT DENKLEMİ

$$\frac{x_1 x_2}{\Gamma_2} = \frac{1}{n_{ma2} \beta_{21} (K-1)} + \frac{K - (1 / \beta_{21})}{n_{ma2} (K-1)} x_2 \quad (2.91)$$

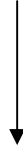
(Sarıkaya 1993)

,

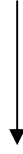
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar, Cihazlar Ve Hazırlanan Çözeltiler

Metal İyonu Çözeltisiyle Muamele Edilen Zeolit



Heterojen Faz Süzülür.



Süzüntünün Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde Ölçümü Alınır



Şekil 3.1.1. Deneysel düzenek

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- ❖ Klinoptilolit (Doğal zeolit, Manisa Gördes'ten Rota Madencilikten temin edilmiştir).
- ❖ Klino–mordenit (Sivas'tan Rota Madencilikten temin edilmiştir).
- ❖ $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- ❖ $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- ❖ ZnCl_2 (susuz) (Merck)
- ❖ $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- ❖ CuCl_2 (susuz) (Merck)
- ❖ $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- ❖ PbCl_2 (susuz) (Merck)
- ❖ KCl (Merck)
- ❖ NaCl (Merck)
- ❖ K_2SO_4 (Merck)
- ❖ Na_2SO_4 (Merck)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

- * Hassas Terazı Gec Avery (Model: VA124 – 1AAZM13AAE)
- * pH Metre Jenway 3010
- * Shaker (Çalkalayıcı) Clifton (0–300 RPM, 10 – 100 °C)
- * Etüv Nüve FN 400 Heater (0–250 °C Safety Thermostat)
- * AAS GBC 902 Double Beam
Atomic Absorbsiyon Spectrophotometer

3.1.3. Hazırlanan Çözeltiler

- * 500 ppm (mg/l), 500 ml Cu²⁺ stok çözeltisi
- * 500 ppm (mg/l), 500 ml Zn²⁺ stok çözeltisi
- * 500 ppm (mg/l), 500 ml Co²⁺ stok çözeltisi
- * 500 ppm (mg/l), 500 ml Fe³⁺ stok çözeltisi
- * 500 ppm (mg/l), 500 ml Fe²⁺ stok çözeltisi
- * 500 ppm (mg/l), 500 ml Cr³⁺ stok çözeltisi
- * 500 ppm (mg/l), 500 ml Pb²⁺ stok çözeltisi
- * 0,5 M K₂SO₄ stok çözeltisi
- *0,5 M Na₂SO₄ stok çözeltisi
- *0,5 M KCl stok çözeltisi
- *0,5 M NaCl stok çözeltisi

3.2. Deneysel Yöntem

3.2.1. Metal İyonu Çözeltilerinin Hazırlanması:

Her bir metal iyonu çözeltisi için öncelikle 500 ppm (500mg/l) 500 ml stok çözeltiler hazırlanır. Sonrasında bu stok çözeltilerden, hangi metal iyonu ile hangi konsantrasyon aralığında çalışılacaksa gerekli seyreltmeler yapılarak istenen konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanır. Çalışılan metal iyonu çözelti konsantrasyonları her bir iyon için farklı olmak üzere genel olarak 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 ppm aralığında değişim göstermektedir.

3.2.2. Klinoptilolit ve Klino-Mordenitin Su İçeriğinin Belirlenmesi:

Çalışmamızda % nem oranı 100 ± 5 °C'deki ağırlık kaybı cinsinden hesaplanmıştır. Klinoptilolit ve Klino-mordenitten 5'er gr alınarak 100 ± 5 °C sıcaklıktaki etüve konur. Doğal adsorban maddeler 24 saat süreyle etüvde bırakılır. Daha sonra tartımları alınır (Erdem ve Arkadaşları 2004). Su içeriği tayiniyle ilgili sonuçlar Ek-1'de verilmektedir.

3.2.3. Klinoptilolit ve Klino-Mordenitin Yoğunluklarının Belirlenmesi:

Doğal adsorban maddelerimizin yoğunluklarının belirlenmesinde 10 ml'lik kalibre edilmiş piknometre kullanılmıştır. Piknometreyle yoğunluk tayini deneylerimizde referans olarak yoğunlukları bilinen benzen ($d_{C_6H_6}:0,88 \text{ gr/cm}^3$) ve karbontetraklorür ($d_{CCl_4}:1,59 \text{ gr/cm}^3$) kullanılmıştır. Yoğunluk tayini deneyleri 20°C 'de yapılmıştır. Ölçümler hassas terazide alınmıştır. Yoğunluk tayini ile ilgili değerler Ek-2'de verilmektedir.

3.2.4. Doğal Adsorban Maddelerin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi:

3.2.4.1. Klinoptilolit ve Klino – Mordenit 'te İyon Değişiminin İncelenmesi:

Bu bölümde klinoptilolit ve klino-mordenitteki metallere olan iyon değişimi incelenmiştir. Çalışmamızda bu iki tür zeolitte iyon değişimi için Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} metal iyonları içeren çözeltiler kullanılmıştır. Tuz çözeltilerinin tümünün klorür anyonları içerecek şekilde belirlenmesinin nedeni anyonların farklı olmasından gelebilecek etkilerin giderilmeye çalışılmasıdır. Bölüm 3.2.1'de anlatılan stok çözeltilerden alınarak;

Cu^{2+} iyonu için, 10, 25, 50, 75, 100, 150 ppm	50 ml konsantrasyonlara;
Zn^{2+} iyonu için, 10, 25, 50, 75, 100, 150 ppm	50 ml konsantrasyonlara;
Co^{2+} iyonu için, 10, 50, 75, 100, 200, 300, 350 ppm	50 ml konsantrasyonlara;
Pb^{2+} iyonu için, 10, 25, 50, 75, 100, 250, 300 ppm	50 ml konsantrasyonlara;
Fe^{2+} iyonu için, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200 ppm	50 ml konsantrasyonlara;
Fe^{3+} iyonu için, 10, 50, 75, 100, 200, 300, 350 ppm	50 ml konsantrasyonlara;
Cr^{3+} iyonu için, 10, 50, 75, 100, 150, 200, 300 ppm	50ml konsantrasyonlara seyreltilir.

Klinoptilolit ve klino-mordenit $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle içerdikleri su miktarları uzaklaşmaya kadar etüvde bekletilir. Klinoptilolit ve klino-mordenitten hassas bir şekilde 0,5 g'lık tartımlar alınır. Yukarıda verilen konsantrasyonlardaki metal iyonları içeren çözeltilerle Batch tekniğiyle muamele edilir. Batch tekniğinde; iyon değiştirici madde ile çözelti sabit bir sıcaklıkta belirli bir süre karıştırılmaktadır. Reaksiyon gerçekleştikten sonra da süzme ve santrifüjleme gibi işlemlerle süzüntüde kalan metal miktarları belirlenmektedir. Adsorbsiyon deneyleri temas süresi boyunca 298°K 'de,

karıştırma hızı 200 rpm’de yapıldı. Erlenler istenen sıcaklıkta 6 saat sıcaklık kontrollü shaker içinde çalkalandı (Mier ve Arkadaşları 2000, Erdem ve Arkadaşları 2004). 6 saat sonunda sistem dengeye ulaştığında çalkalama işlemine son verildi. Heterojen faz; Whatman Fitler Paper (mavi bantlı süzgeç kağıdı) ile süzülerek ayrıldı. Bütün çözeltilerin metal iyonu içeriği bir lineer kalibrasyon eğrisi kullanılarak AAS spektrofotometresi ile ölçümler alındı. Böylece süzüntüde kalan metal iyonu miktarları belirlendi ve buradan da zeolitin adsorbladığı metal iyonu miktarına geçiş yapıldı. Adsorbe olan metalin toplam miktarı başlangıçtaki klinoptilolit ve klino-mordenit ağırlığına bölünerek her iki tür zeolit için ağırlık kapasiteleri (C) belirlendi. (C=mmol adsorbe olan metal iyonu/adsorban maddenin gram miktarı)

$$C = \frac{\text{adsorblanan metal miktarı (mg/l)}}{\text{Adsorbentin miktarı (gr)}} \times \frac{V; \text{çözeltili hacmi (ml)}}{1000} \times \frac{1}{MA(\text{gr/mol})}$$

(Erdem ve Arkadaşları 2004)

Deneylerimizin sonucunda yukarıdaki eşitlik kullanılarak klinoptilolit ve klino-mordenitin gram başına adsorblanan her bir metal iyonu miktarı mmol cinsinden belirlenmiştir.

3.2.4.2. Klinoptilolit ve Klino – Mordenit’te İyon Değişimi Üzerinde Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi:

Sıcaklığın etkisinin incelendiği bu deneyde, sıcaklık aralığı olarak 20⁰ C ile 60⁰C arasında çalışılmıştır. Sıcaklık değişimi 5’er ⁰C derece arttırılmak suretiyle yapılmış ve toplam 9 sıcaklıkta çalışılmıştır. Her bir metal için metal iyonu konsantrasyonu; bölüm 3.2.4.1’de belirlenen maksimum adsorbsiyonun gerçekleştiği konsantrasyonlarda alınmıştır. İstenilen sıcaklığa ayarlanabilen termostatlı çalkalayıcı kullanılarak yapılan bu çalışmada, sıcaklık ayarlamaları yapıldıktan sonra deney bölüm 3.2.4.1.’de anlatıldığı şekilde Batch tekniği kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklığın etkisini doğru bir şekilde incelemek için 6 saatin sonunda çözeltiler hemen süzülerek heterojen fazın ayrılması sağlanmıştır. Süzüntüde kalan metal iyonu miktarlarını belirlemek ve buradan da klinoptilolit ve klino-mordenitin adsorbladığı metal iyonu miktarını bulabilmek için süzüntülerin AAS’de ölçümleri alındı. Her bir sıcaklık için bölüm 3.2.4.1.’de anlatıldığı gibi iyon değişimleri klinoptilolit ve klino-mordenit için belirlenmiştir.

3.2.4.3. Klinoptilolit ve Klino – Mordenit 'te İyon Değişimi Üzerinde pH Etkisinin İncelenmesi:

pH' ın etkisinin zeolitte iyon değişimine etkisi incelediğimiz bu çalışmada; her bir metal iyonunun belirli bir pH' ın üzerinde hidroksitleri halinde çökmesi göz önüne alınarak metal iyonlarının ortamdaki miktarları ve oluşacak metal hidroksitlerinin $K_{çç}$ ' leri dikkate alınmıştır (Mier ve ark. 2000). Her bir metal için metal iyonu konsantrasyonu; bölüm 3.2.4.1'de belirlenen maksimum adsorbsiyonun gerçekleştiği konsantrasyonlarda alınmıştır.

Denelerimizde metal hidroksitlerin çökme pH'ına kadar olan pH değerlerinde ve bu pH'tan biraz daha yüksek bir pH değerinde çalışılmıştır. Deneysel sıcaklık $298 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ' de yapılmıştır. Saf suyun pH' ının istenilen pH' a ayarlanması ve çözeltileri hazırlarken pH' ı ayarlanmış su ile tamamlanması suretiyle çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler bölüm 3.2.4.1' de anlatıldığı gibi Batch tekniği kullanılarak işleme tabi tutulmuştur. Ölçümler AAS'de alınmak suretiyle yine bölüm 3.2.4.1'deki eşitlik kullanılarak klinoptilolit ve klino-mordenitteki iyon değişimleri her bir pH için belirlenmiştir. Çalışılan pH aralıkları aşağıda verilmiştir.

Cu^{2+} iyonu için, pH; 2 – 3 – 4 – 5 – 5,79 – 5,85

Zn^{2+} iyonu için, pH; 2 – 3 – 4 – 5 – 6 – 7 – 7,50 – 7,90 – 8,10

Co^{2+} iyonu için, pH; 2 – 3 – 4 – 5 – 6 – 7 – 7,30 – 7,50

Pb^{2+} iyonu için, pH; 2 – 3 – 4 – 5 – 6 – 7 – 7,46 – 7,66

Fe^{2+} iyonu için, pH; 2 – 4 – 5 – 6 – 7 – 7,50 – 7,78 – 8,00

Fe^{3+} iyonu için, pH; 1 – 1,50 – 1,75 – 1,85 – 2,09 – 2,20 – 3 – 4

Cr^{3+} iyonu için, pH; 2 – 2,50 – 3 – 3,50 – 4 – 4,50 – 4,80 – 5,00

3.2.4.4. Klinoptilolit ve Klino – Mordenit 'te İyon Değişimi Üzerinde İyonik Şiddet Etkisinin İncelenmesi:

İyonik şiddetin klinoptilolitte ve klino-mordenitte iyon değişimine etkisini incelemek için yapılan bu çalışmada öncelikle 0,5 M'lık NaCl, KCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 çözeltileri hazırlanır. Her bir metal için metal iyonu konsantrasyonu; bölüm 3.2.4.1 ' de belirlenen

maksimum adsorbsiyonun gerçekleştiği konsantrasyonlarda alınmıştır. Yine bu bölümdeki deneylerimizde 298 ⁰K'de yapılmıştır. Metal iyonu zlteleri 0,01 M, 0,025 M, 0,050 M, 0,075 M ve 0,1 M KCl içerecek şekilde hazırlanmıştır. Bölüm 3.2.4.1'deki gibi Batch tekniğine göre iyon değişim reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler NaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ zlteleri içinde yapılmıştır. Ölçümler AAS'de alınmıştır. Dört farklı elektrolitin iyon değişim ortamına eklenmesinin etkilerini belirlemek için bölüm 3.2.4.1'deki eşitlik yardımıyla adsorblanan metal iyonu miktarları belirlenmiştir.

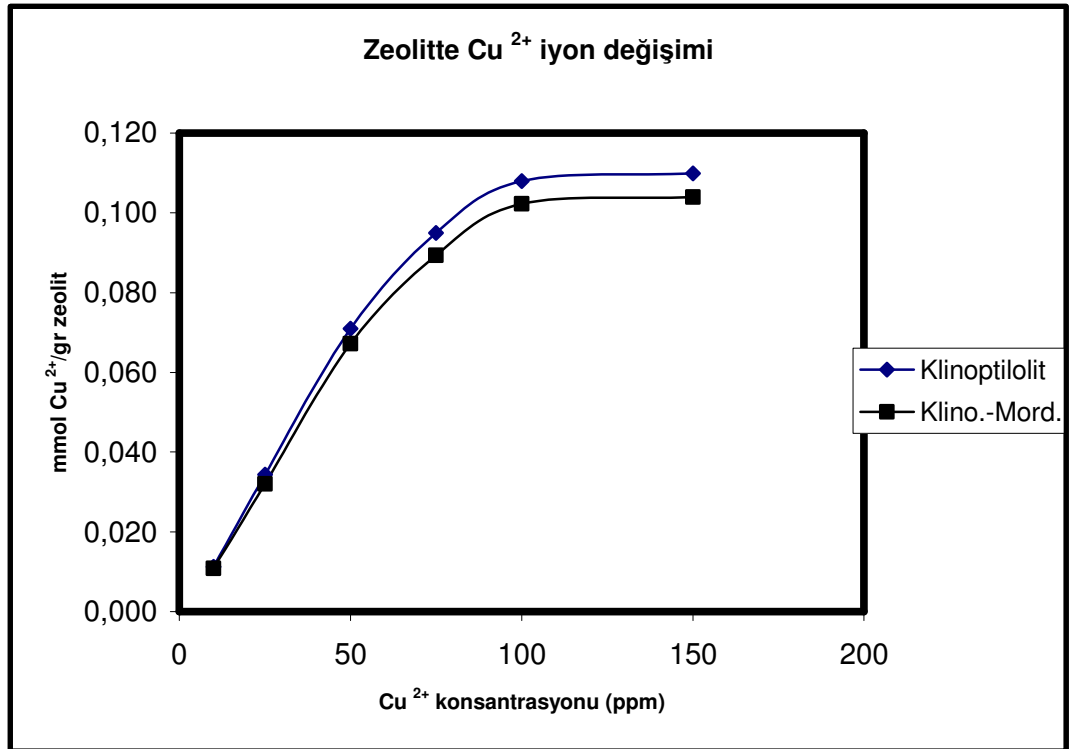
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1. Başlangıç Konsantrasyonunun İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

İki doğal zeolit türü olan klinoptilolit ve klino-mordenit'te Cu (II) iyonlarının iyon değişimi Çizelge 4.1.1.' de ve Şekil 4.1.1.' de verildiği gibidir.

Çizelge 4.1.1. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

ppm (mg / l)	Klinoptilolit	Klino-Mordenit
10	0,011±0,001	0,011±0,001
25	0,034±0,001	0,032±0,002
50	0,071±0,003	0,067±0,005
75	0,095±0,004	0,089±0,003
100	0,108±0,003	0,102±0,002
150	0,110±0,005	0,104±0,004



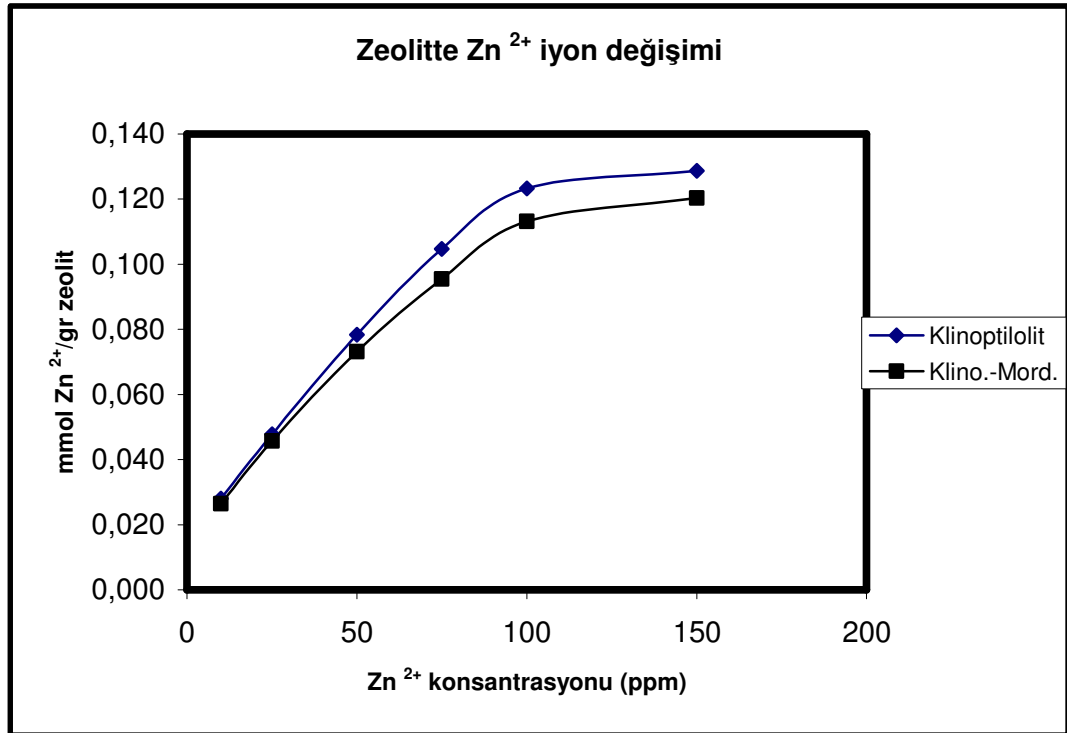
Şekil 4.1.1. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Cu (II) iyon değişimi

Elde edilen sonuçlar (Şekil 4.1.1. ve Çizelge 4.1.1.) Cu (II) için 100 ppm' de maksimum iyon değişiminin olduğunu göstermektedir. Cu (II) için; bulunan sonuçlardan klinoptilolitteki iyon değişiminin klino-mordenittekinden daha büyük olduğu görülmektedir.

Klinoptilolit ve klino-mordenitte Zn (II) iyonlarının iyon değişimi Çizelge 4.1.2.'de ve Şekil 4.1.2.' de verilmektedir.

Çizelge 4.1.2. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

ppm (mg / l)	Klinoptilolit	Klino-Mordenit
10	0,028±0,001	0,026±0,001
25	0,048±0,003	0,046±0,002
50	0,078±0,002	0,073±0,004
75	0,105±0,008	0,095±0,005
100	0,123±0,005	0,113±0,002
150	0,129±0,002	0,120±0,007



Şekil 4.1.2. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Zn (II) iyon değişimi

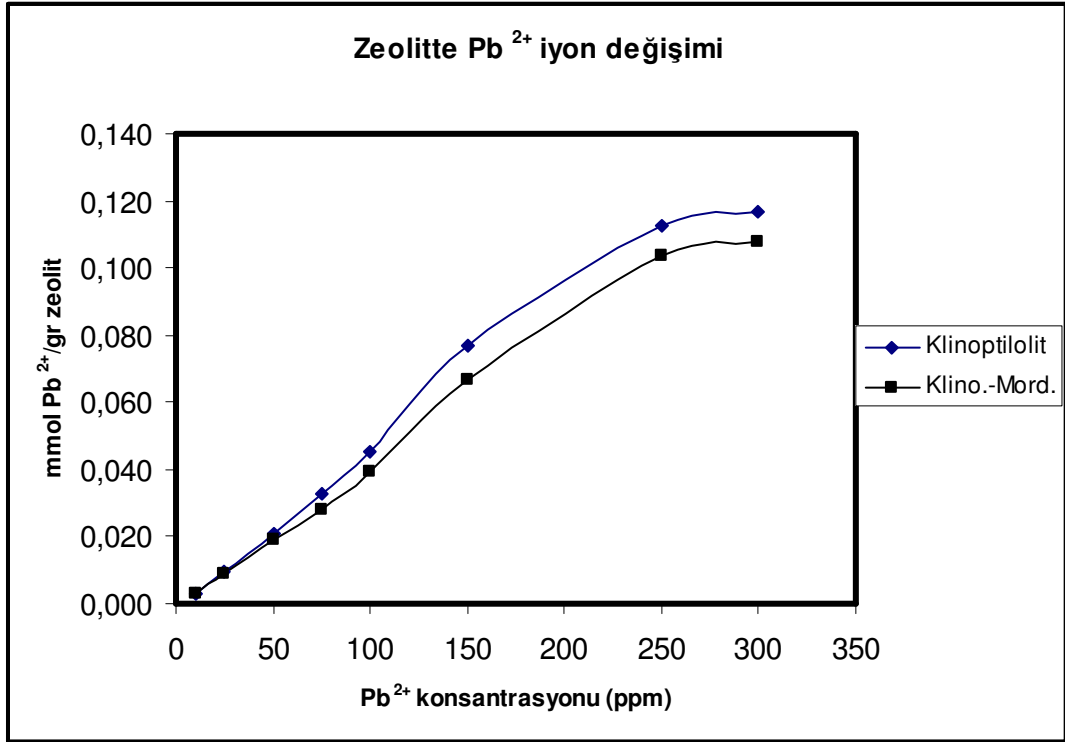
Elde edilen sonuçlar; (Şekil 4.1.2. ve Çizelge 4.1.2.) Zn (II) için maksimum iyon değişiminin 100 ppm' de gerçekleştiğini göstermektedir. Zn (II) için; bulunan

sonuçlardan klinoptilolitteki iyon değişiminin klino-mordenittekinden daha büyük olduğu görölmektedir.

Klinoptilolit ve klino-mordenitte Pb (II) iyonlarının iyon değişimi Çizelge 4.1.3.'de ve Şekil 4.1.3.'de verilmektedir.

Çizelge 4.1.3. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi(Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

ppm (mg / l)	Klinoptilolit	Klino-Mordenit
10	0,003±0,002	0,003±0,001
25	0,010±0,002	0,009±0,002
50	0,021±0,004	0,019±0,003
75	0,033±0,003	0,028±0,005
100	0,045±0,006	0,039±0,004
250	0,113±0,008	0,104±0,007
300	0,117±0,007	0,108±0,006



Şekil 4.1.3. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Pb (II) iyon değişimi

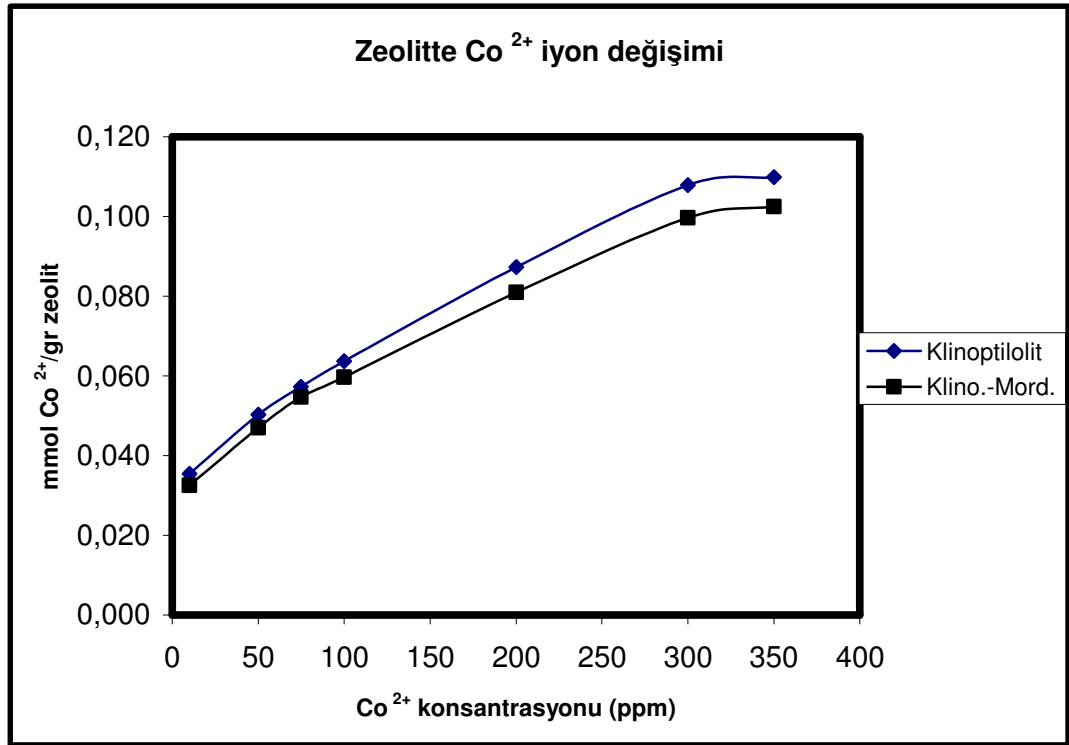
Klinoptilolit ve klino-mordenitteki Pb(II) iyon değişimi birbirine oldukça benzer bir yapı göstermektedir ve maksimum iyon değişimin gerçekleştiği 250 ppm' e kadar doğrusala yakın bir grafik vermektedir (Şekil 4.1.3. ve Çizelge 4.1.3.). Kurşun iyonu

için klinoptilolitteki iyon değişiminin klino-mordenittekinden daha büyük değerlerde olduğu görülmektedir.

Klinoptilolit ve klino-mordenitte Co (II) iyonlarının iyon değişimi Çizelge 4.1.4.' de ve Şekil 4.1.4.' de verilmektedir.

Çizelge 4.1.4. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

ppm (mg / l)	Klinoptilolit	Klino-Mordenit
10	0,035±0,001	0,033±0,002
50	0,050±0,005	0,047±0,003
75	0,057±0,003	0,055±0,002
100	0,064±0,004	0,060±0,005
200	0,084±0,006	0,080±0,004
300	0,108±0,005	0,100±0,009
350	0,110±0,008	0,102±0,005



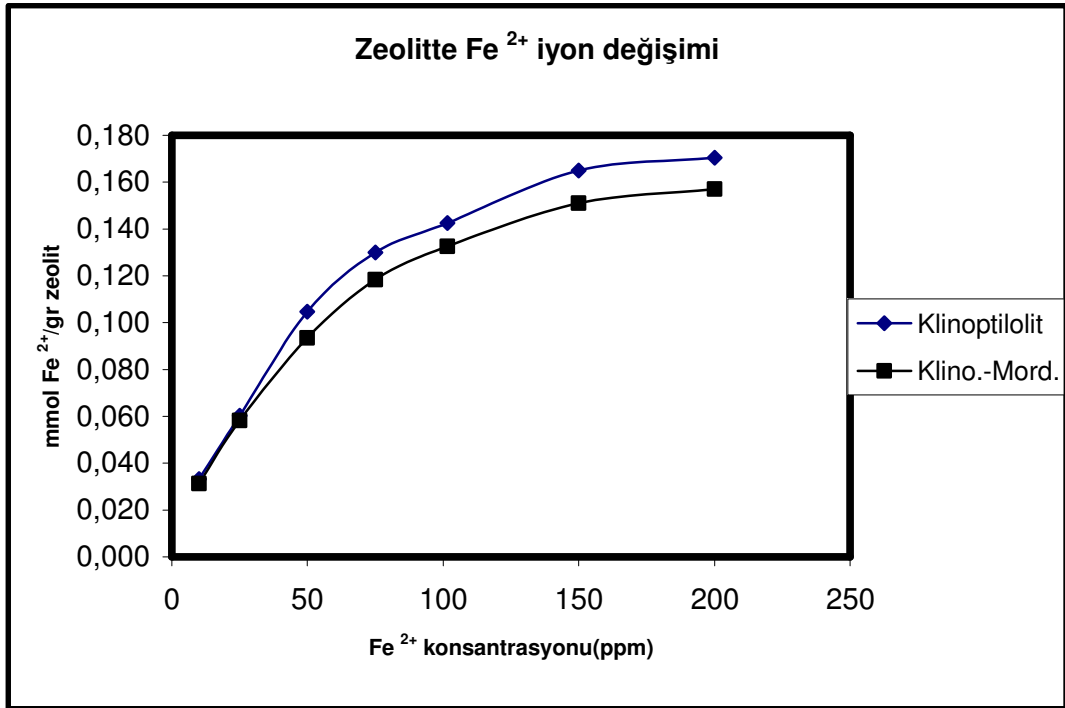
Şekil 4.1.4. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Co (II) iyon değişimi. Elde edilen sonuçlar; Co (II) için maksimum iyon değişiminin 300 ppm'de gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.1.4. ve Çizelge 4.1.4.). Co (II) için; bulunan sonuçlardan klinoptilolitteki iyon değişiminin klino-mordenittekinden daha büyük olduğu görülmektedir. Her iki tür zeolitte de iyon değişimi maksimum iyon

değişiminin olduğu 300 ppm' e kadar artmakta fakat bu noktadan sonra sabitlenmektedir.

Klinoptilolit ve klino-mordenitte Fe (II) iyonlarının iyon değişimi Çizelge 4.1.5.' de ve Şekil 4.1.5.' de verilmektedir.

Çizelge 4.1.5 Fe (II) iyonları için zeolitte iyon değişimi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

ppm (mg / l)	Klinoptilolit	Klino-Mordenit
10	0,033±0,003	0,031±0,001
25	0,060±0,001	0,058±0,002
50	0,105±0,008	0,094±0,005
75	0,133±0,005	0,118±0,002
100	0,145±0,009	0,133±0,008
150	0,165±0,007	0,148±0,006
200	0,170±0,005	0,157±0,003

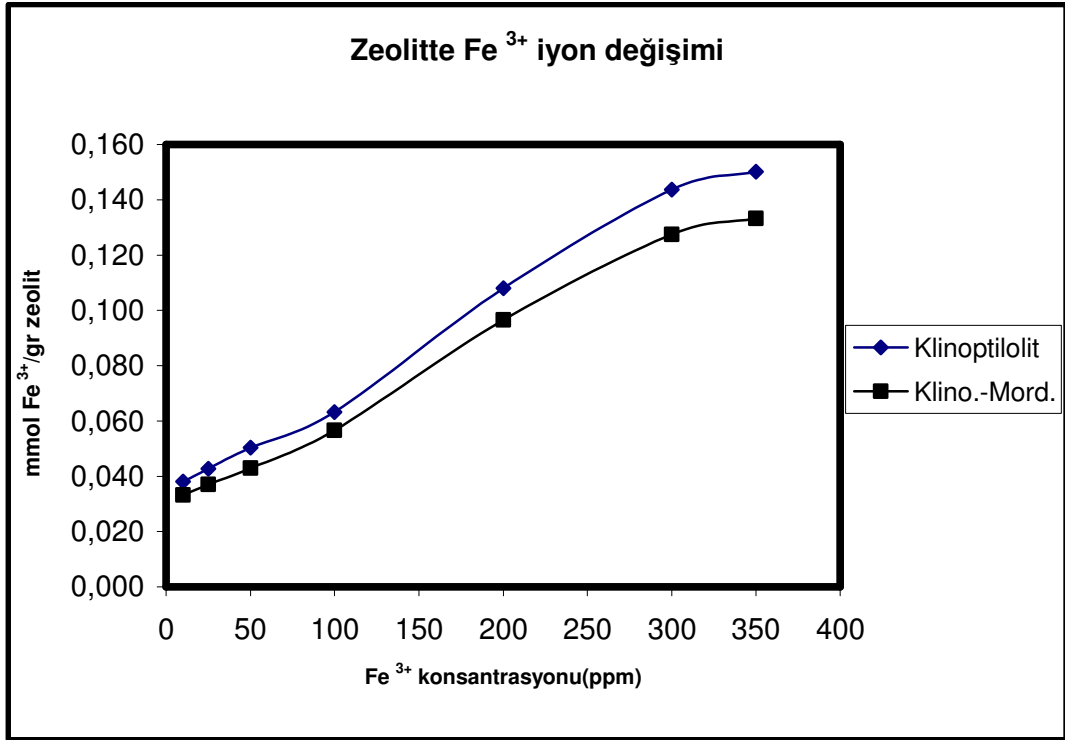


Şekil 4.1.5. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Fe (II) iyon değişimi Klinoptilolit ve klino-mordenitteki Fe (II) iyon değişimi birbirine oldukça benzer bir yapı göstermektedir ve maksimum iyon değişimi her iki zeolitte de 150 ppm' de gerçekleşmektedir (Şekil 4.1.5. ve Çizelge 4.1.5.). Fe(II) iyonu için klinoptilolitteki iyon değişiminin klino-mordenittekinden daha büyük değerlerde olduğu görülmektedir.

Klinoptilolit ve klino-mordenitte Fe (III) iyonlarının iyon değişimi izelge 4.1.6.' de ve Şekil 4.1.6.' de verilmektedir.

Çizelge 4.1.6. Fe (III) iyonları için zeolitte iyon değişimi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

ppm (mg / l)	Klinoptilolit	Klino-Mordenit
10	0,038±0,003	0,033±0,001
25	0,043±0,001	0,037±0,004
50	0,050±0,005	0,043±0,002
100	0,063±0,002	0,057±0,006
200	0,105±0,007	0,097±0,002
300	0,144±0,006	0,128±0,008
350	0,150±0,009	0,133±0,004

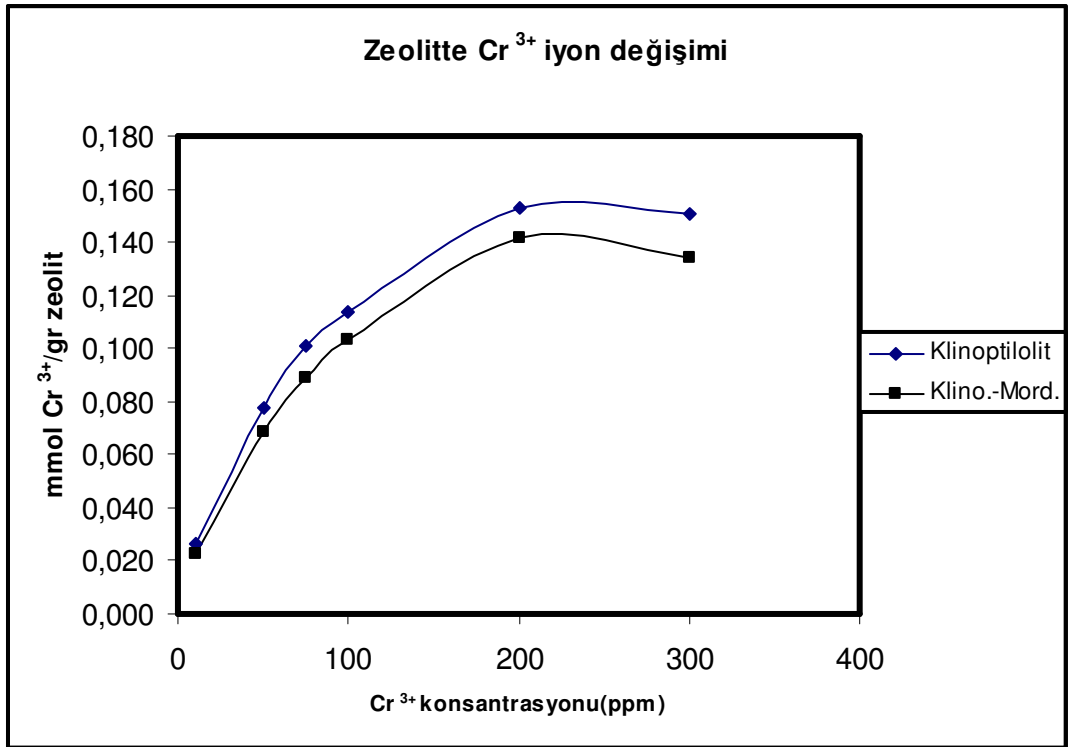


Şekil 4.1.6. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Fe (III) iyon değişimi Elde edilen sonuçlar; Fe (III) için maksimum iyon değişiminin 300 ppm' de gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.1.6. ve izelge 4.1.6.). Fe (III) için; bulunan sonuçlardan klinoptilolitteki iyon değişiminin klino-mordenittekinden daha büyük olduğu grlmektedir

Klinoptilolit ve klino-mordenitte Cr (III) iyonlarının iyon değişimi izelge 4.1.7.' de ve Şekil 4.1.7.' de verilmektedir.

Çizelge 4.1.7. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

ppm (mg / l)	Klinoptilolit	Klino-Mordenit
10	0,026±0,003	0,022±0,002
50	0,082±0,005	0,069±0,001
75	0,102±0,001	0,089±0,006
100	0,114±0,008	0,104±0,004
200	0,153±0,002	0,141±0,007
300	0,150±0,006	0,134±0,009



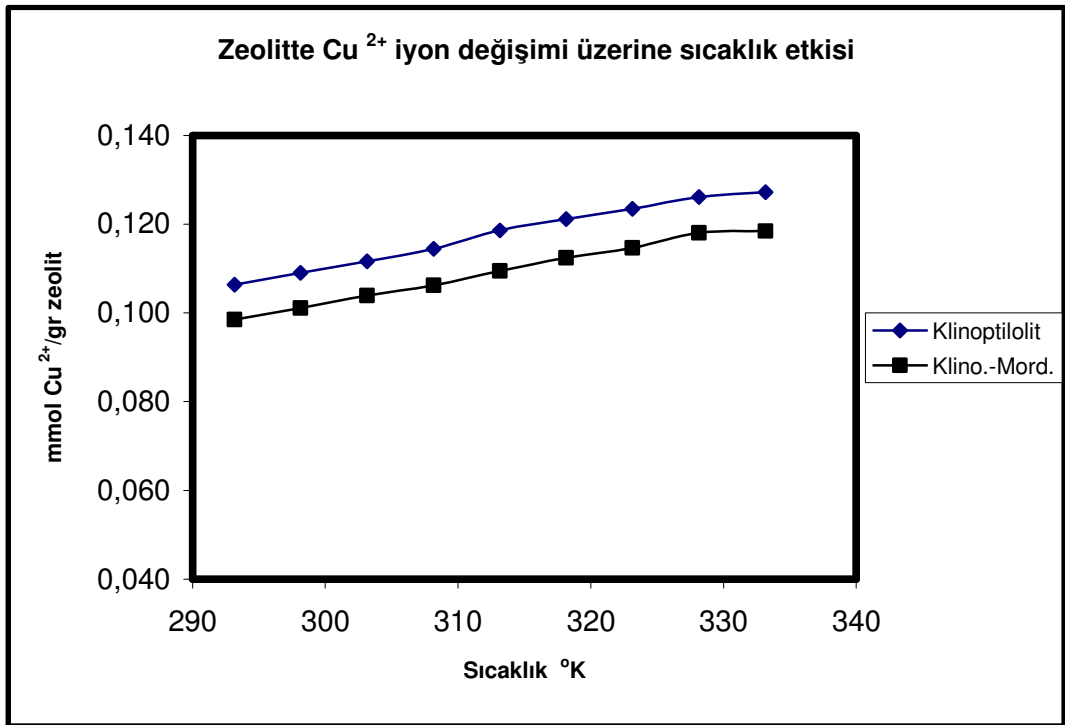
Şekil 4.1.7. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Cr (III) iyon değişimi

Klinoptilolit ve klino-mordenitteki Cr (III) iyon değişimi birbirine oldukça benzer bir yapı göstermektedir ve maksimum iyon değişimi her iki zeolitte de 200 ppm' de gerçekleşmektedir (Şekil 4.1.7. ve Çizelge 4.1.7.). Cr (III) iyonu için klinoptilolitteki iyon değişiminin klino-mordenittekenden daha büyük değerlerde olduğu görülmektedir.

4.2. Sıcaklık Faktörünün İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Çizelge 4.2.1. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi
(Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

T °K	Klinoptilolit	Klino-Mordenit
293,15	0,106±0,002	0,098±0,004
298,15	0,109±0,004	0,101±0,001
303,15	0,112±0,001	0,104±0,006
308,15	0,114±0,005	0,106±0,003
313,15	0,119±0,004	0,109±0,002
318,15	0,121±0,006	0,112±0,005
323,15	0,124±0,003	0,115±0,007
328,15	0,126±0,005	0,118±0,003
333,15	0,127±0,007	0,118±0,004



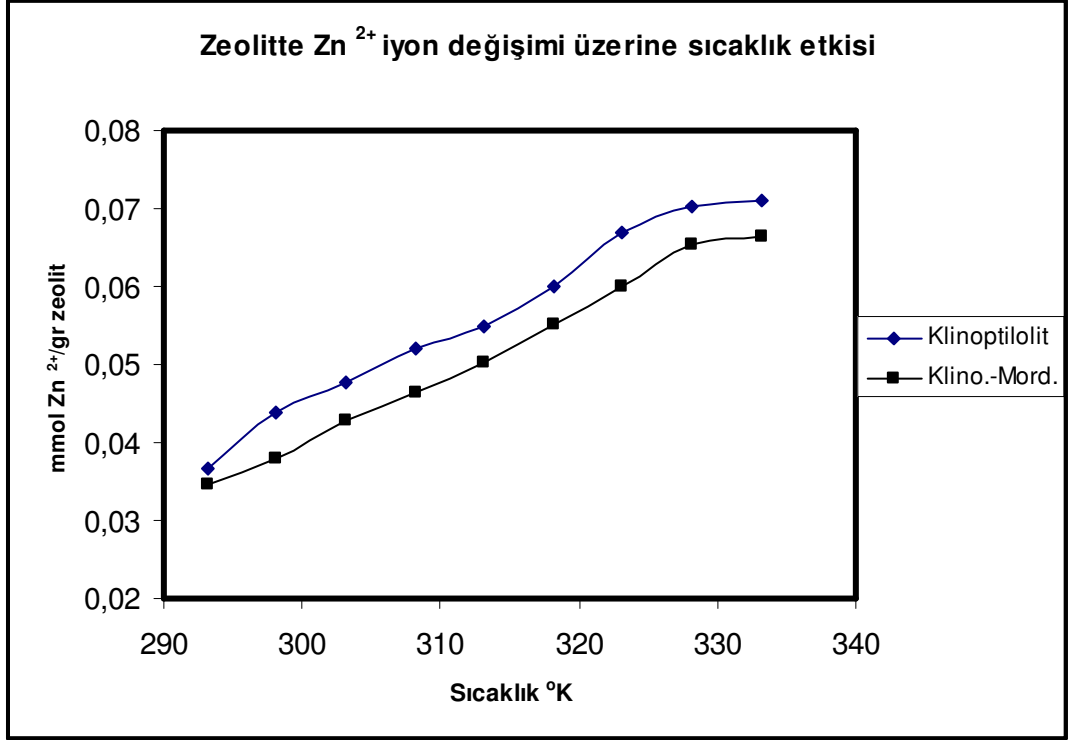
Şekil 4.2.1. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Cu (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

Zeolitte iyon değişimine sıcaklık etkisinin incelendiği bu bölümde, Cu(II) iyon değişimi her iki tür zeolitte de birbirine oldukça benzer ve sıcaklık arttıkça artan bir yapı göstermektedir. 328,15 °K' e kadar sıcaklıkla iyon değişimi artmakta fakat bu noktadan itibaren sabitlenmektedir (Şekil 4.2.1. ve Çizelge 4.2.1.). Elde edilen sonuçlar zeolitte Cu(II) iyon değişiminin endotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2.2. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi
(Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

T °K	Klinoptilolit	Klino-Mordenit
------	---------------	----------------

293,15	0,037±0,003	0,035±0,001
298,15	0,044±0,005	0,038±0,004
303,15	0,048±0,001	0,043±0,003
308,15	0,052±0,006	0,046±0,004
313,15	0,055±0,005	0,050±0,003
318,15	0,060±0,002	0,055±0,005
323,15	0,067±0,008	0,060±0,002
328,15	0,070±0,004	0,065±0,007
333,15	0,071±0,005	0,066±0,006



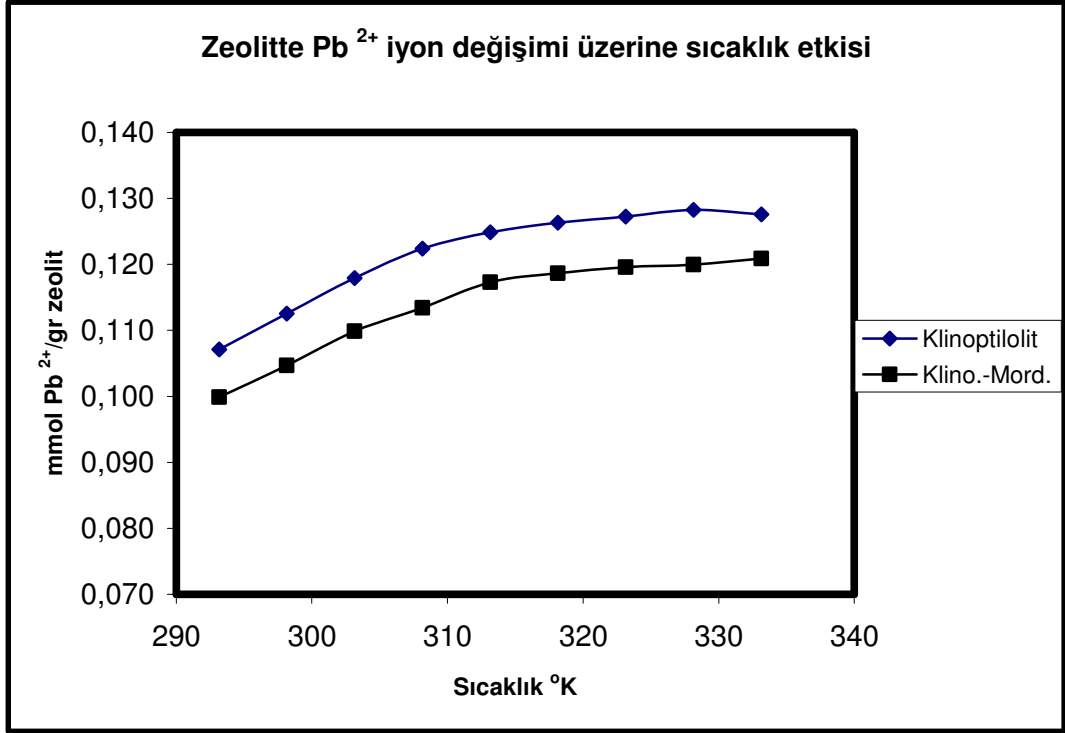
şekil 4.2.2. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Zn (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

Zeolitte Zn(II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, her iki tür zeolitte de iyon değişimi sıcaklıkla 328,15 °K' e kadar artmakta bu noktadan sonra sabitlenmektedir (şekil 4.2.2. ve izelge 4.2.2.). Bu durum zeolitte Zn(II) iyon değişimin endotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2.3. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

T °K	Klinoptilolit	Klino.-Mordenit
293,15	0,107±0,004	0,100±0,002
298,15	0,113±0,005	0,105±0,001
303,15	0,118±0,002	0,110±0,005
308,15	0,122±0,001	0,113±0,003

313,15	0,125±0,006	0,117±0,002
318,15	0,126±0,003	0,119±0,005
323,15	0,127±0,005	0,120±0,006
328,15	0,128±0,004	0,120±0,005
333,15	0,128±0,006	0,121±0,007

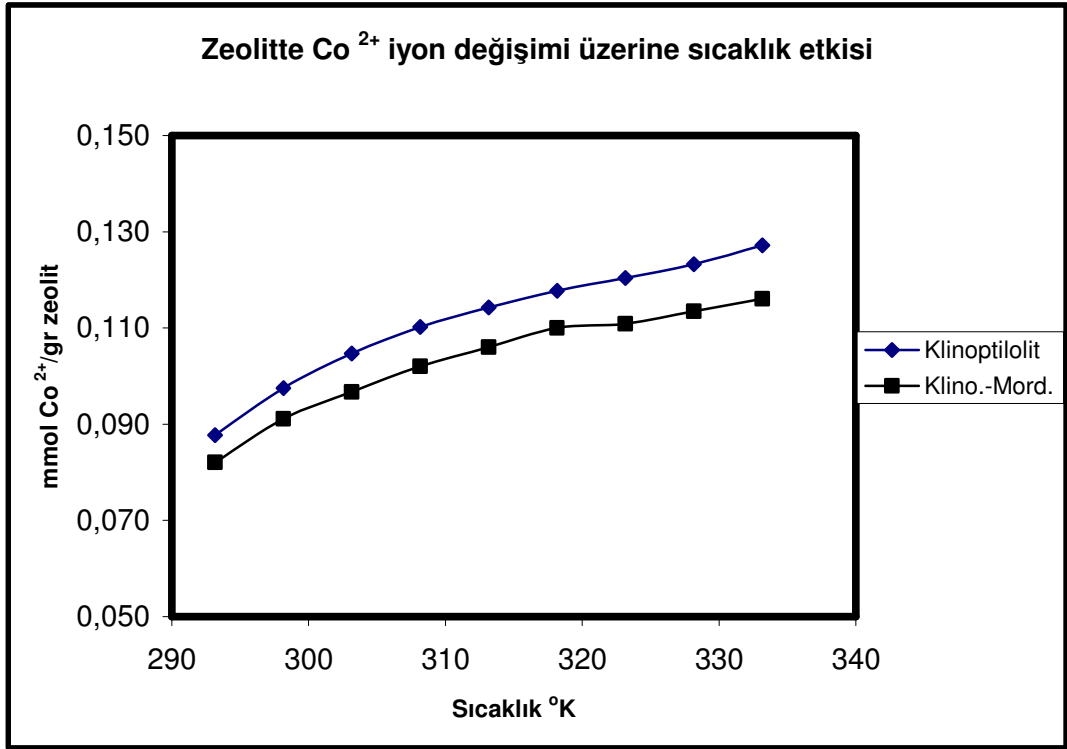


şekil 4.2.3. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Pb (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

Zeolitte iyon değişimine sıcaklık etkisinin incelendiği bu bölümde, Pb (II) iyon değişimi her iki tür zeolitte de birbirine oldukça benzer ve sıcaklık arttıķa artan bir yapı göstermektedir. 318,15 °K' e kadar sıcaklıkla iyon değişimi artmakta fakat bu noktadan itibaren sabitlenmektedir (şekil 4.2.3. ve izelge 4.2.3.). Elde edilen sonuçlar zeolitte Pb(II) iyon değişiminin endotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2.4. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi
(Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

T °K	Klinoptilolit	Klino.-Mordenit
293,15	0,088±0,002	0,082±0,001
298,15	0,098±0,005	0,091±0,003
303,15	0,105±0,004	0,097±0,005
308,15	0,110±0,006	0,102±0,007
313,15	0,114±0,002	0,106±0,006
318,15	0,118±0,001	0,110±0,007
323,15	0,120±0,007	0,111±0,002
328,15	0,123±0,005	0,114±0,004
333,15	0,127±0,004	0,116±0,005

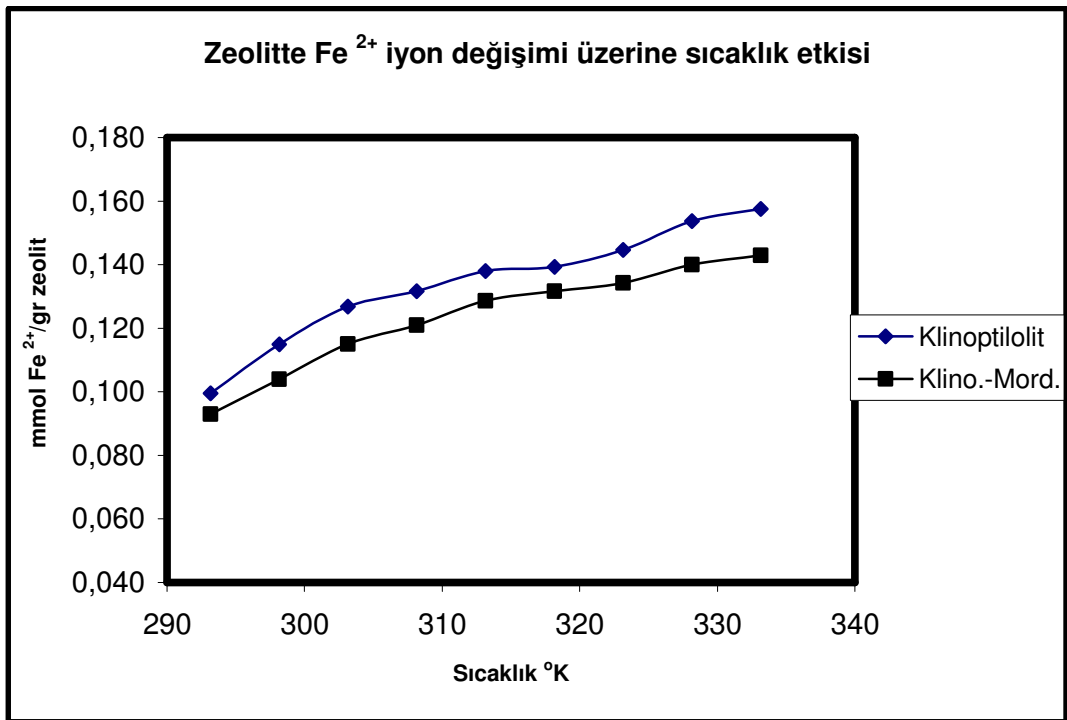


Şekil 4.2.4. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Co (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

Zeolitte Co(II) iyon değişimine sıcaklık etkisi incelendiğinde, iyon değişimi her iki tür zeolitte de birbirine oldukça benzer ve sıcaklık arttıkça artan bir yapı göstermektedir. 318,15 °K' e kadar sıcaklıkla iyon değişimindeki artış bu sıcaklıktan sonraki artışlardan daha fazladır (Şekil 4.2.4. ve Çizelge 4.2.4.). Elde edilen sonuçlar zeolitte Co(II) iyon değişiminin endotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2.5. Fe (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi
(Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

T °K	Klinoptilolit	Klino.-Mordenit
293,15	0,100±0,001	0,093±0,002
298,15	0,115±0,002	0,104±0,005
303,15	0,127±0,005	0,115±0,003
308,15	0,132±0,001	0,121±0,003
313,15	0,138±0,003	0,129±0,001
318,15	0,139±0,006	0,132±0,004
323,15	0,145±0,002	0,134±0,007
328,15	0,154±0,003	0,140±0,002
333,15	0,158±0,005	0,143±0,004

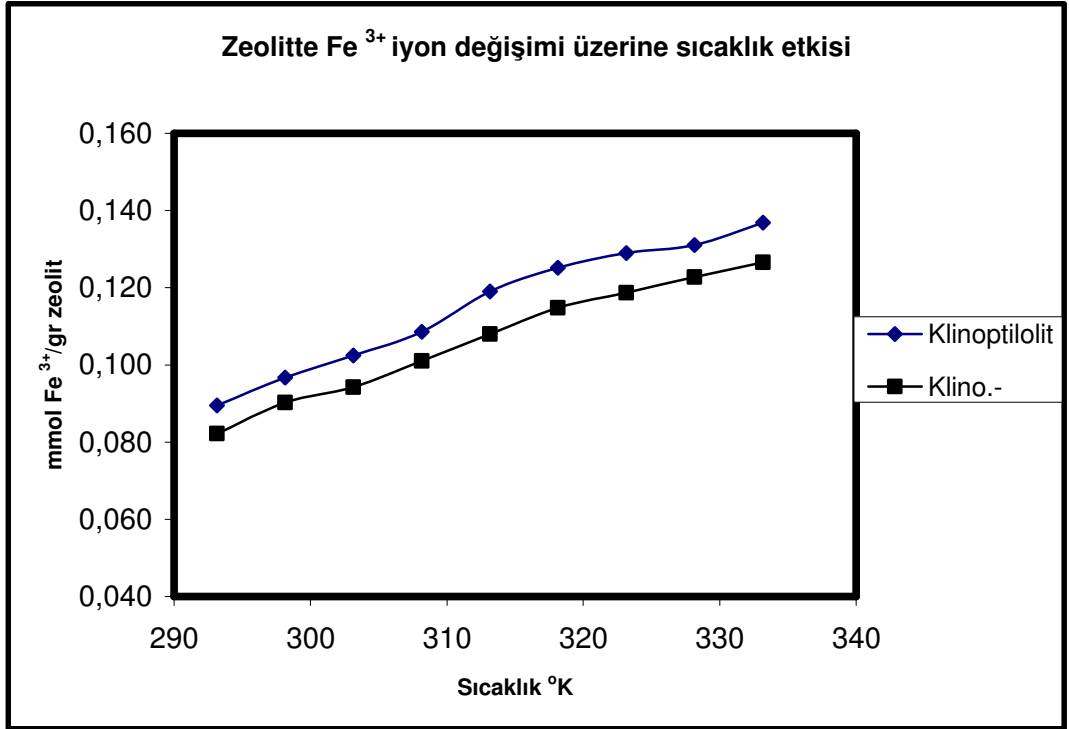


Şekil 4.2.5. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Fe (II) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

Zeolitte Fe (II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, her iki tür zeolitte de iyon değişimi 328,15 °K' e kadar artmakta bu noktadan sonra bu artış azalmaktadır (Şekil 4.2.5. ve Çizelge 4.2.5.). Bu durum zeolitte Fe (II) iyon değişimin endotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2.6. Fe (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi
(Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

T °K	Klinoptilolit	Klino.-Mordenit
293,15	0,090±0,003	0,082±0,001
298,15	0,097±0,005	0,090±0,001
303,15	0,102±0,002	0,094±0,002
308,15	0,109±0,004	0,101±0,003
313,15	0,119±0,001	0,108±0,002
318,15	0,125±0,005	0,115±0,006
323,15	0,129±0,002	0,119±0,001
328,15	0,131±0,007	0,123±0,005
333,15	0,137±0,003	0,127±0,007

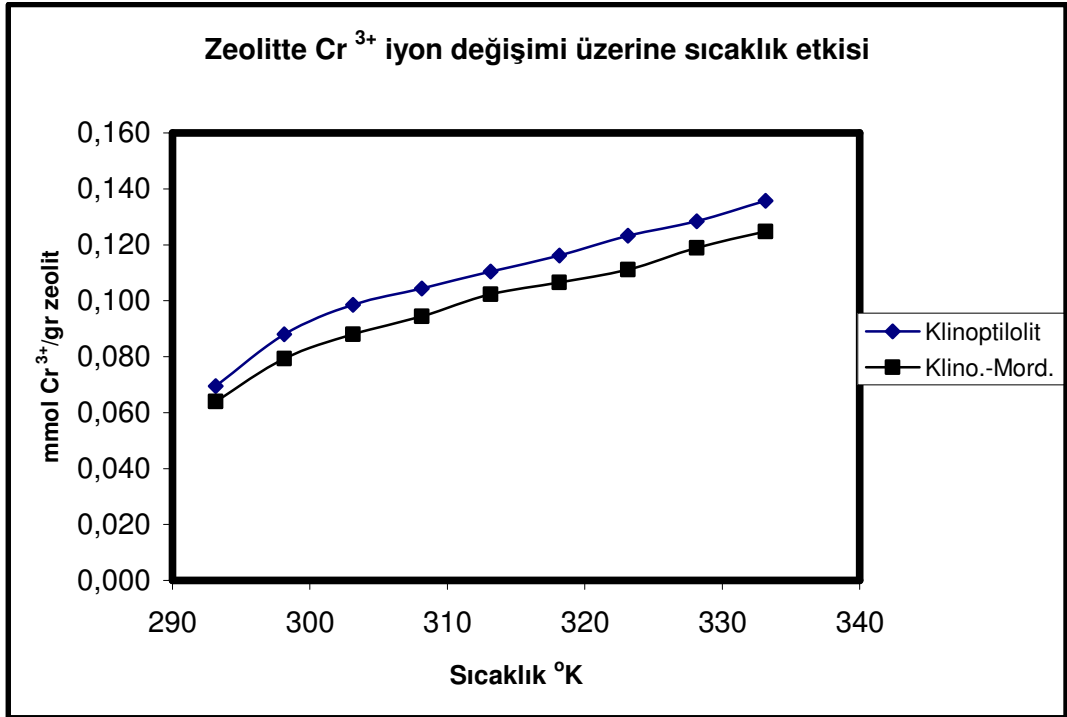


şekil 4.2.6. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Fe (III) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi

Zeolitte iyon değişimine sıcaklık etkisinin incelendiği bu bölümde, Fe (III) iyon değişimi her iki tür zeolitte de birbirine oldukça benzer ve sıcaklık arttıkça artan bir yapı göstermektedir (şekil 4.2.6. ve izelge 4.2.6.). Elde edilen sonuçlar zeolitte Fe(III) iyon değişiminin endotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2.7. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine sıcaklığın etkisi
(Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

T °K	Klinoptilolit	Klino.-Mord.
293,15	0,070±0,003	0,064±0,002
298,15	0,088±0,001	0,079±0,004
303,15	0,099±0,002	0,088±0,003
308,15	0,104±0,003	0,094±0,003
313,15	0,111±0,002	0,102±0,005
318,15	0,116±0,004	0,107±0,001
323,15	0,123±0,006	0,111±0,004
328,15	0,128±0,003	0,119±0,005
333,15	0,136±0,002	0,125±0,006



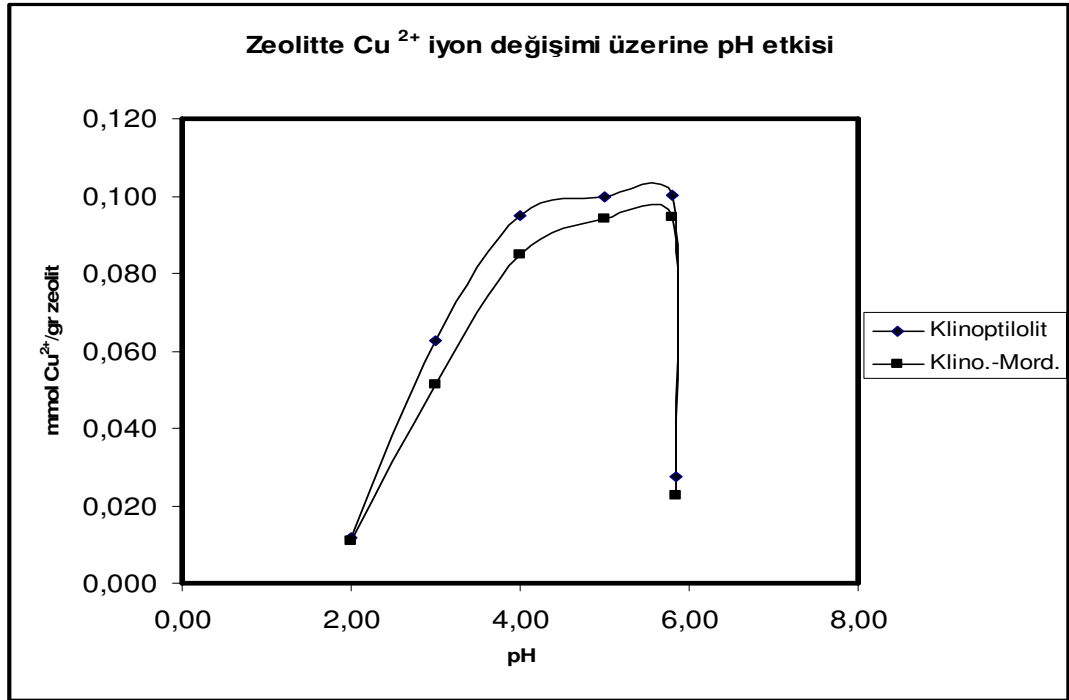
Şekil 4.2.7. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Cr (III) iyon değişimi üzerine sıcaklık etkisi.

Zeolitte Cr (III) iyon değişimine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, her iki tür zeolitte de iyon değişimi sıcaklıkla artmaktadır ve birbirine oldukça yakın bir yapı göstermektedir (Şekil 4.2.7. ve Çizelge 4.2.7.). Bu durum zeolitte Cr (III) iyon değişiminin endotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

4.3. pH Faktörünün İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Çizelge 4.3.1. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

pH	Klinoptilolit	Klino.-Mord.
2,00	0,012±0,001	0,011±0,002
3,00	0,063±0,001	0,051±0,002
4,00	0,095±0,003	0,085±0,001
5,00	0,100±0,002	0,094±0,003
5,79	0,100±0,004	0,094±0,003
5,85	0,028±0,002	0,023±0,001

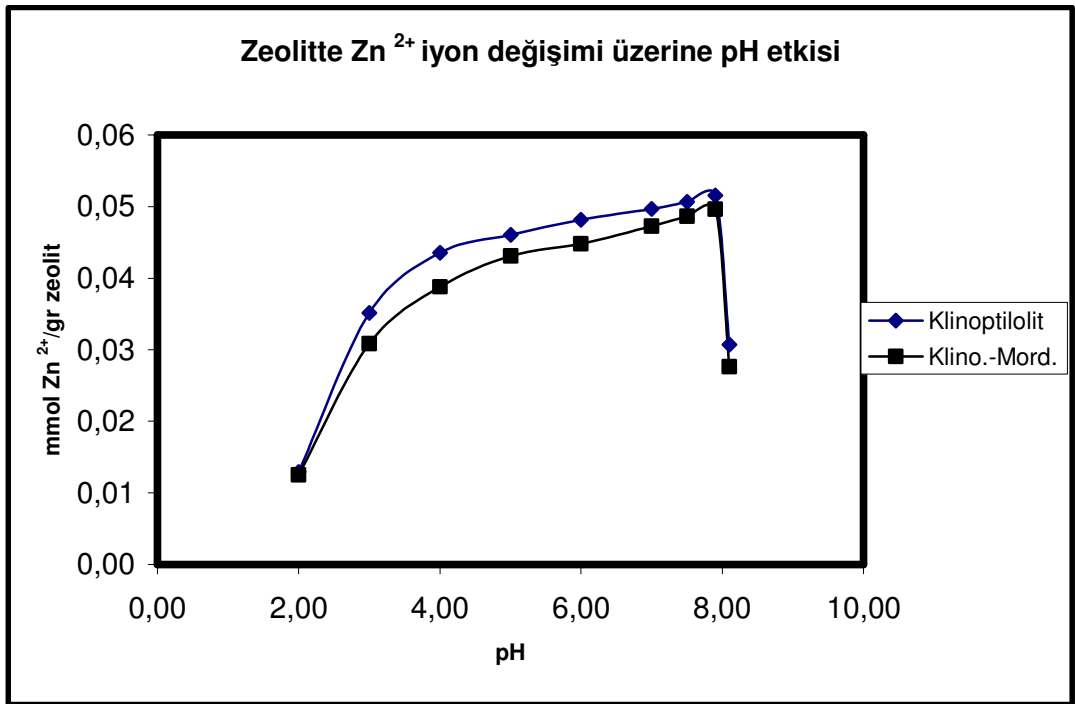


Şekil 4.3.1. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Cu (II) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

Zeolitte Cu(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'nın etkisinin incelendiği bu bölümde, Cu(II) iyonlarının hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH=5,79'a kadar her iki tür zeolitte de yüksek H⁺ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda daha düşük iyon değişimi gerçekleşirken; düşük H⁺ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda daha yüksek iyon değişiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. pH=5,79 ve bundan daha büyük pH değerlerinde Cu(II) hidroksitleri şeklinde çöktüğünden iyon değişiminde ani bir azalma gözlenmektedir (Şekil 4.3.1. ve Çizelge 4.3.1.).

Çizelge 4.3.2. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

pH	Klinoptilolit	Klino.-Mord.
2,00	0,013±0,001	0,013±0,002
3,00	0,035±0,001	0,031±0,003
4,00	0,044±0,003	0,039±0,001
5,00	0,046±0,001	0,043±0,003
6,00	0,048±0,004	0,045±0,001
7,00	0,050±0,002	0,047±0,002
7,50	0,051±0,003	0,049±0,001
7,90	0,052±0,004	0,050±0,003
8,10	0,031±0,001	0,028±0,002

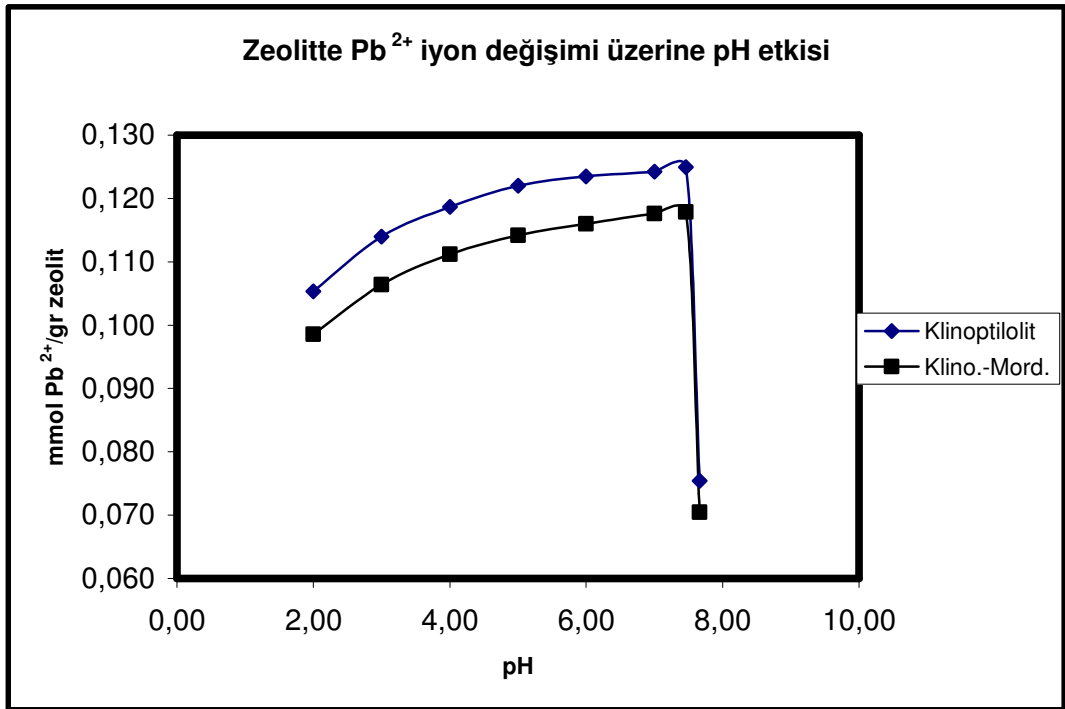


Şekil 4.3.2. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Zn (II) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

Zeolitte Zn (II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisinin incelendiği bu bölümde, Zn(II) iyonlarının hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH=7,90'a kadar her iki tür zeolitte de pH arttıkça iyon değişimi artmaktadır. pH=7,90 ve bundan daha büyük pH değerlerinde ise Zn (II) hidroksitleri şeklinde çöktüğünden her iki tür zeolitte de iyon değişiminde ani bir azalma gözlenmektedir (Şekil 4.3.2. ve Çizelge 4.3.2.).

Çizelge 4.3.3. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

pH	Klinoptilolit	Klino.-Mord.
2,00	0,105±0,002	0,099±0,001
3,00	0,114±0,001	0,106±0,003
4,00	0,119±0,004	0,111±0,003
5,00	0,122±0,004	0,114±0,001
6,00	0,124±0,002	0,116±0,005
7,00	0,124±0,001	0,118±0,001
7,46	0,125±0,002	0,118±0,004
7,66	0,075±0,003	0,070±0,002



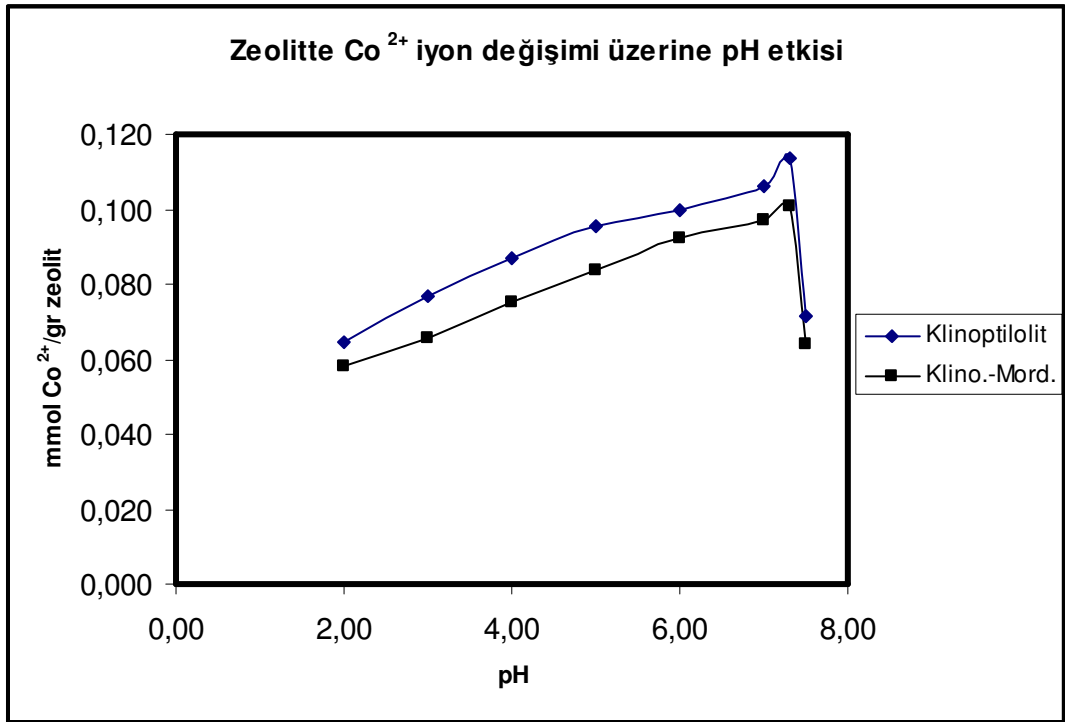
Şekil 4.3.3. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Pb (II) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

Zeolitte Pb (II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisinin incelendiği bu bölümde, Pb (II) iyonlarının hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH=7,46' ya kadar her iki tür zeolitte de yüksek H⁺ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda daha düşük iyon değişimi gerçekleşirken; düşük H⁺ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda daha yüksek iyon değişiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. pH=7,46 ve bundan daha

büyük pH değerlerinde Pb (II) hidroksitleri şeklinde çöktüğünden iyon değişiminde ani bir azalma gözlenmektedir (Şekil 4.3.3. ve Çizelge 4.3.3.).

Çizelge 4.3.4. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

pH	Klinoptilolit	Klino.-Mord.
2,00	0,065±0,002	0,058±0,003
3,00	0,077±0,002	0,065±0,001
4,00	0,087±0,001	0,075±0,005
5,00	0,095±0,004	0,084±0,001
6,00	0,100±0,001	0,092±0,002
7,00	0,106±0,005	0,097±0,002
7,30	0,114±0,001	0,101±0,006
7,50	0,072±0,002	0,064±0,003

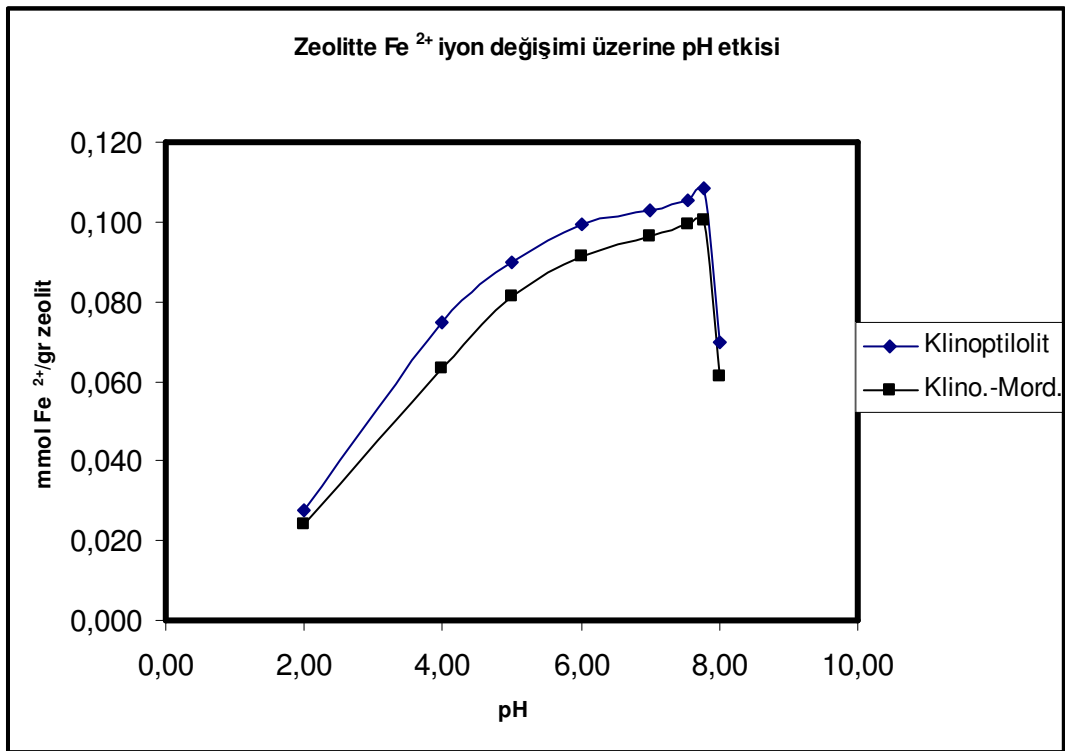


Şekil 4.3.4. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Co (II) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

Zeolitte Co (II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi incelendiğinde; her iki tür zeolitte de pH arttıkça iyon değişimi artmaktadır. Fakat bu iyon değişiminin Co (II)'ın hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH=7,30' dan sonra büyük oranda azalmakta olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.3.4. ve Çizelge 4.3.4.). Ayrıca aynı pH değerlerinde klinoptilolitteki iyon değişimi klino-mordenittekinden daha büyük bulunmuştur.

Çizelge 4.3.5. Fe (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

pH	Klinoptilolit	Klino.-Mord.
2,00	0,028	0,024
4,00	0,075	0,063
5,00	0,090	0,082
6,00	0,099	0,091
7,00	0,103	0,097
7,53	0,106	0,099
7,78	0,109	0,100
8,00	0,070	0,061



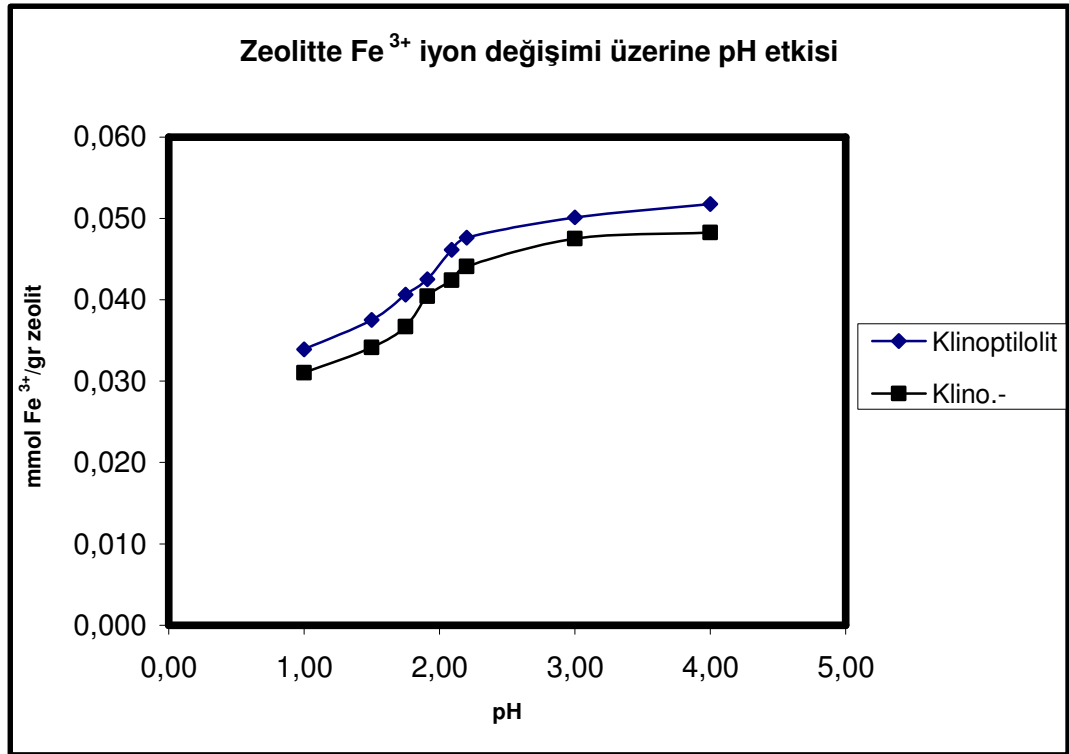
Şekil 4.3.5. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Fe (II) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

Zeolitte Fe (II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'nın etkisinin incelendiği bu bölümde, Fe (II) iyonlarının hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH=7,78'e kadar her iki tür zeolitte de pH arttıkça iyon değişimi artmaktadır. pH=7,78 ve bundan daha büyük pH değerlerinde ise Fe (II) hidroksitleri şeklinde çöktüğünden her iki tür zeolitte de iyon değişiminde ani bir azalma gözlenmektedir (Şekil 4.3.5. ve Çizelge 4.3.5.). Ayrıca zeolitte Fe (II) iyon değişimi için; aynı pH değerlerinde

klinoptilolitteki iyon değişiminin klino-mordenittekinden daha büyük olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.3.6. Fe (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

pH	Klinoptilolit	Klino.-Mord.
1,00	0,034±0,002	0,031±0,003
1,50	0,038±0,001	0,034±0,001
1,75	0,041±0,003	0,037±0,003
1,91	0,043±0,001	0,040±0,003
2,09	0,046±0,001	0,042±0,001
2,20	0,048±0,004	0,044±0,002
3,00	0,050±0,001	0,048±0,001
4,00	0,052±0,002	0,048±0,003

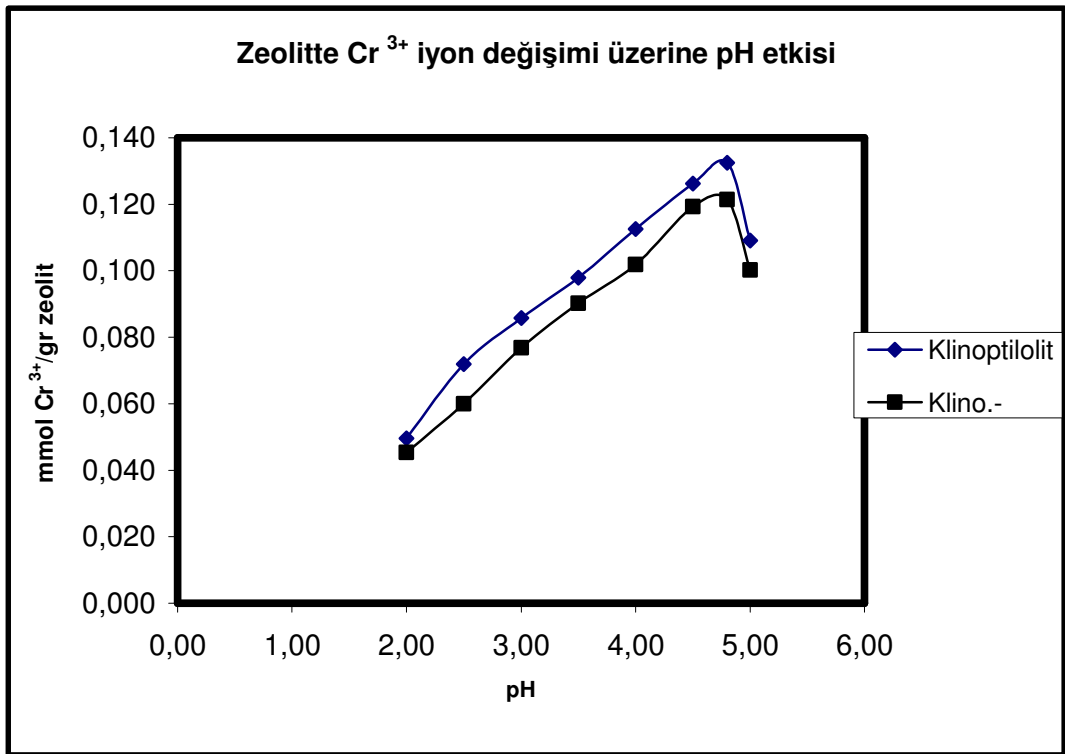


Şekil 4.3.6. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Fe (III) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

Zeolitte Fe (III) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisinin incelendiği bu bölümde, her iki tür zeolitte de yüksek H⁺ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda daha düşük iyon değişimi gerçekleşirken; düşük H⁺ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda daha yüksek iyon değişiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.3.6. ve Çizelge 4.3.6.). Fe(III) iyonları için Derişik HNO₃'lü ortamda iyon değişim çalışmaları yapıldığından çok düşük H⁺ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda çalışılmamıştır. İyon değişimi için pH=4'e kadar çalışılmıştır.

Çizelge 4.3.7. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine pH etkisi (Klinoptilolit ve klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

pH	Klinoptilolit	Klino.-Mord.
2,00	0,050±0,003	0,045±0,001
2,50	0,072±0,001	0,060±0,002
3,00	0,086±0,002	0,077±0,002
3,50	0,098±0,003	0,090±0,004
4,00	0,113±0,004	0,102±0,005
4,50	0,126±0,001	0,119±0,002
4,80	0,133±0,004	0,121±0,003
5,00	0,109±0,002	0,100±0,003



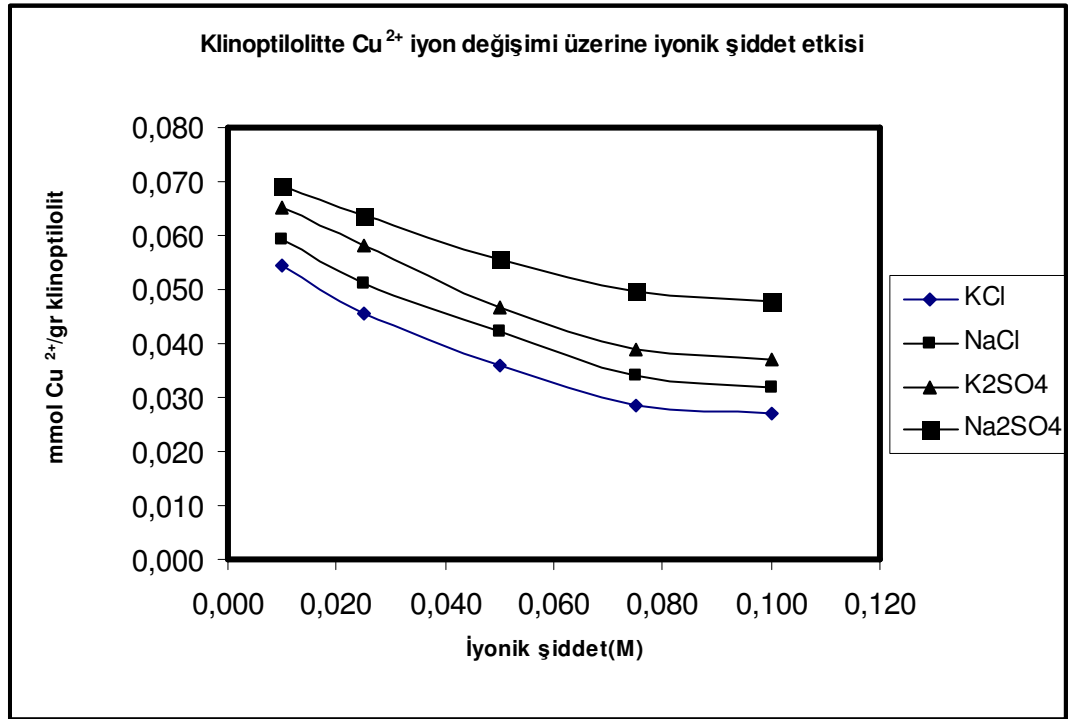
Şekil 4.3.7. Doğal zeolitler, Klinoptilolit ve Klino-mordenitte Cr (III) iyon değişimi üzerine pH etkisi.

Zeolitte Cr (III) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi incelendiğinde; her iki tür zeolitte de pH arttıkça iyon değişimi artmaktadır. Fakat bu iyon değişiminin Cr (III)'ün hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH=4,80' den sonra büyük oranda azalmakta olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.3.7. ve Çizelge 4.3.7.).

4.4. İyonik Şiddet Faktörünün İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Çizelge 4.4.1. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,054±0,002	0,059±0,001	0,065±0,002	0,069±0,002
0,025	0,046±0,003	0,051±0,004	0,058±0,003	0,064±0,001
0,050	0,036±0,001	0,042±0,003	0,047±0,003	0,055±0,001
0,075	0,028±0,002	0,034±0,002	0,039±0,001	0,050±0,001
0,100	0,027±0,003	0,032±0,001	0,037±0,001	0,048±0,003



Şekil 4.4.1. Doğal zeolit, Klinoptilolitte Cu (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi

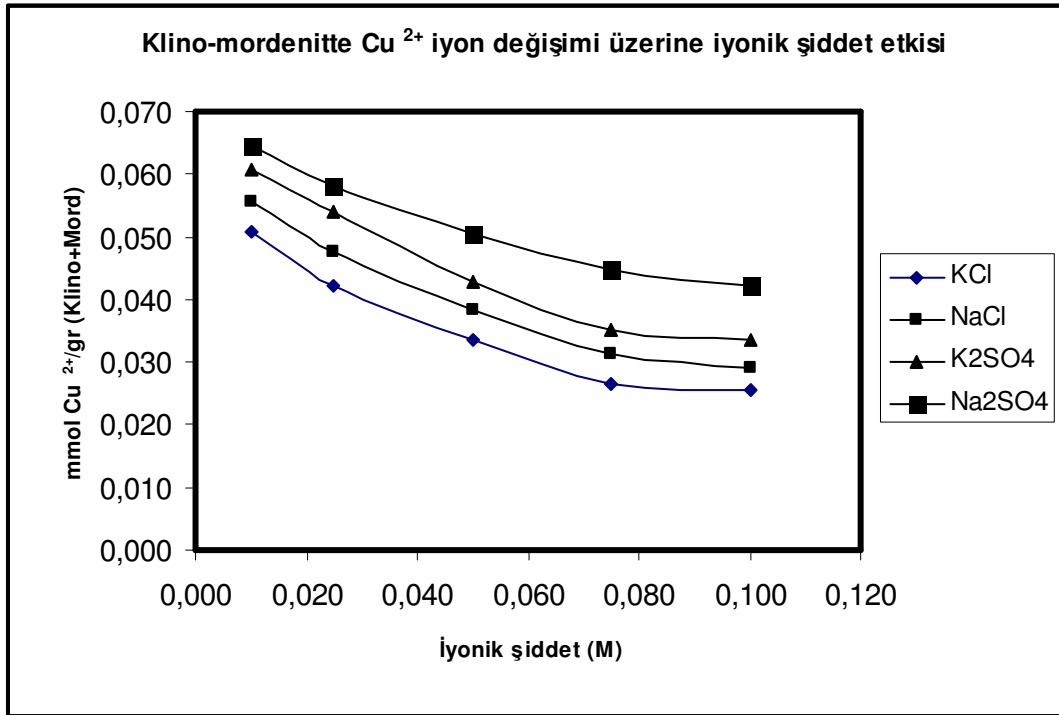
Zeolitte iyon değişimine iyonik şiddetin etkisini incelediğimiz bu bölümde, klinoptilolitte Cu (II) iyon değişimi; ortama ilave edilen dört farklı elektrolit konsantrasyonu arttıkça azalma göstermektedir. Bu dört farklı elektrolitin klinoptilolitteki iyon değişimine etkisi ise şu şekilde belirlenmiştir; klinoptilolitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Yani klinoptilolitte iyon değişimi Na₂SO₄ olan

ortamda en fazla, KCl olan ortamda ise en azdır. Ancak bu değerler elektrolit ilave edilmeden yapılan deneylerdeki değerlerden oldukça düşüktür.

Çizelge 4.4.2. Cu (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu (M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,051±0,002	0,056±0,001	0,061±0,003	0,065±0,002
0,025	0,042±0,003	0,048±0,003	0,054±0,001	0,058±0,002
0,050	0,034±0,001	0,039±0,001	0,043±0,002	0,050±0,005
0,075	0,027±0,001	0,031±0,004	0,035±0,002	0,045±0,001
0,100	0,025±0,003	0,029±0,002	0,034±0,003	0,042±0,002

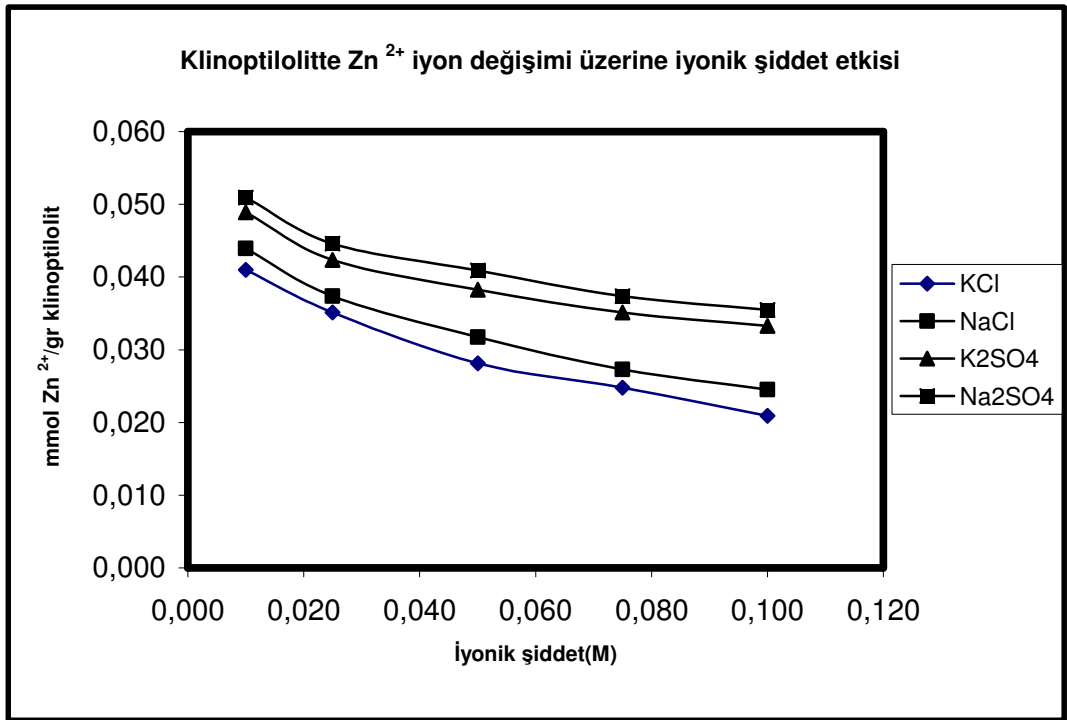


Şekil 4.4.2. Doğal zeolit, Klino-Mordenitte Cu (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Klino-mordenitte de Cu (II) iyon değişimi ortama ilave edilen elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla azalma göstermektedir. Klino-mordenitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Fakat elde edilen sonuçlar klinoptilolitle yapılan deneylerdekinden daha düşüktür.

Çizelge 4.4.3. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,041±0,003	0,044±0,001	0,049±0,001	0,051±0,002
0,025	0,035±0,002	0,037±0,003	0,042±0,003	0,045±0,004
0,050	0,028±0,002	0,032±0,004	0,038±0,001	0,041±0,003
0,075	0,025±0,005	0,027±0,002	0,035±0,001	0,037±0,002
0,100	0,021±0,002	0,025±0,001	0,033±0,003	0,036±0,001



Şekil 4.4.3. Doğal zeolit, Klinoptilolitte Zn (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

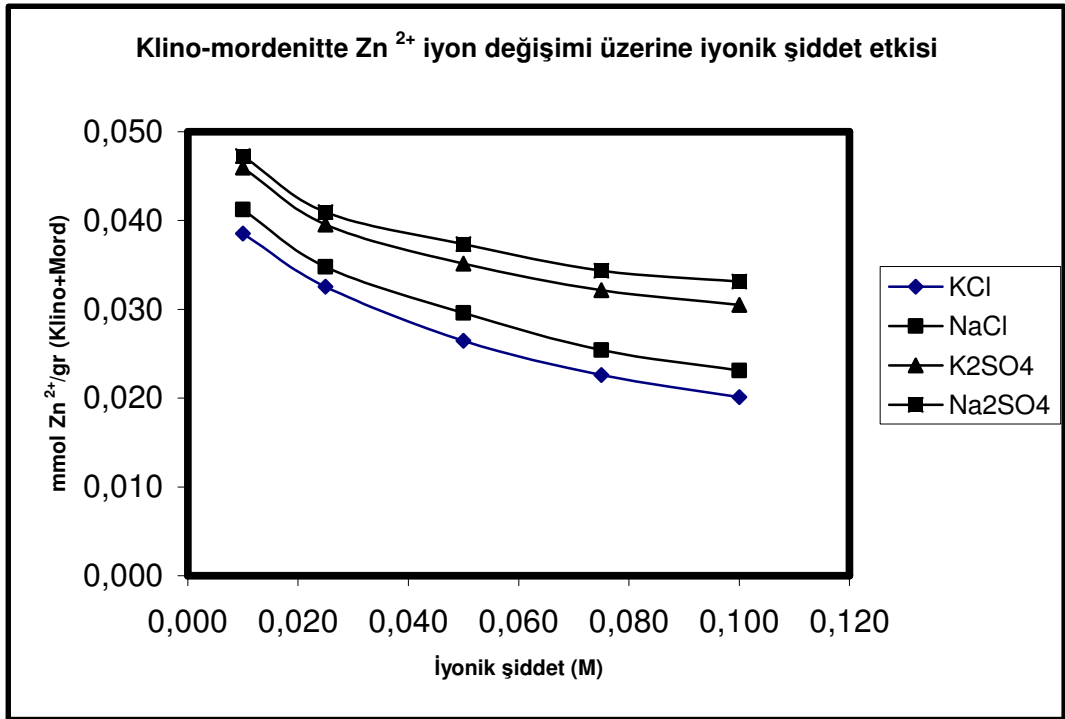
Klinoptilolitte Zn (II) iyon değişimi, ortama ilave edilen dört farklı elektrolit konsantrasyonu arttıkça azalma göstermektedir. Bu dört farklı elektrolitin klinoptilolitteki iyon değişimine etkisi farklı bulunmuştur. Klinoptilolitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Yani klinoptilolitte Zn (II) iyon değişimi; Na₂SO₄ olan

ortamda en fazla, KCl olan ortamda ise en azdır. Ancak bu değerler elektrolit ilave edilmeden yapılan deneylerdeki değerlerden oldukça düşüktür.

Çizelge 4.4.4. Zn (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,039±0,003	0,041±0,001	0,046±0,002	0,047±0,001
0,025	0,033±0,001	0,035±0,003	0,040±0,004	0,041±0,001
0,050	0,026±0,002	0,030±0,003	0,035±0,005	0,037±0,003
0,075	0,023±0,005	0,025±0,004	0,032±0,001	0,034±0,002
0,100	0,020±0,002	0,023±0,001	0,031±0,003	0,033±0,004



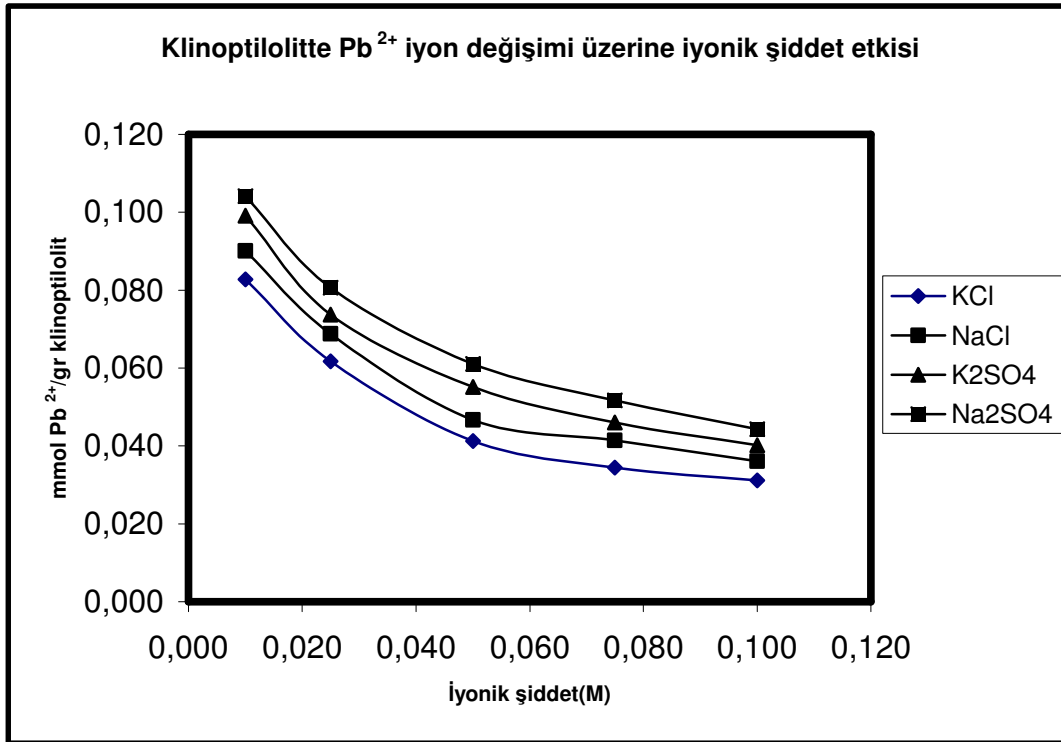
Şekil 4.4.4. Doğal zeolit, Klino-Mordenitte Zn (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Klino-mordenitte de Zn (II) iyon değişimi ortama ilave edilen elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla azalma göstermektedir. Klino-mordenitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Ancak elde edilen sonuçlar klinoptilolitle yapılan deneylerdekinden daha düşüktür.

Çizelge 4.4.5. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,083±0,004	0,090±0,002	0,099±0,001	0,104±0,003
0,025	0,062±0,001	0,069±0,004	0,074±0,003	0,081±0,002
0,050	0,041±0,003	0,047±0,003	0,055±0,005	0,061±0,002
0,075	0,034±0,006	0,041±0,002	0,046±0,002	0,052±0,001
0,100	0,031±0,001	0,036±0,003	0,040±0,002	0,044±0,002

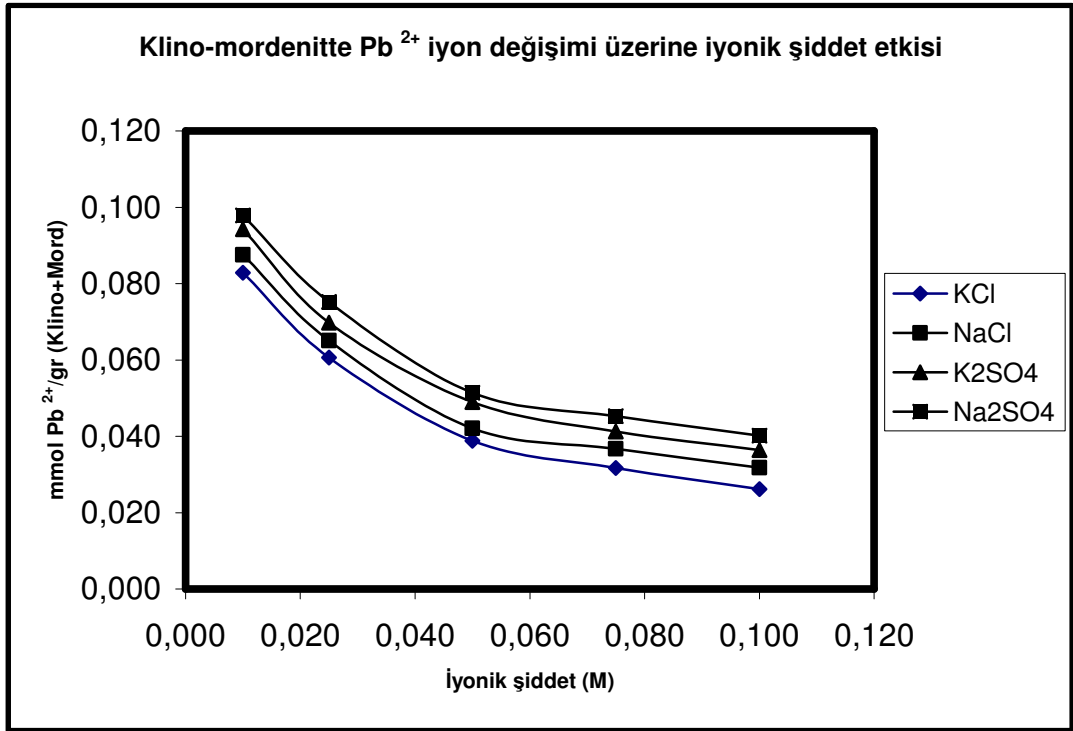


Şekil 4.4.5. Doğal zeolit, Klinoptilolitte Pb (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Klinoptilolitte Pb (II) iyon değişimi, ortama ilave edilen dört farklı elektrolit konsantrasyonu arttıkça azalma göstermektedir. Klinoptilolitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Yani klinoptilolitte Pb(II) iyon değişimi; Na₂SO₄ olan ortamda en fazla, KCl olan ortamda ise en azdır. Ancak bu değerler elektrolit ilave edilmeden yapılan deneylerdeki değerlerden oldukça düşüktür.

Çizelge 4.4.6. Pb (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄’ lı ortamda Klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,083±0,003	0,088±0,001	0,094±0,004	0,098±0,002
0,025	0,061±0,001	0,065±0,004	0,070±0,003	0,075±0,001
0,050	0,039±0,005	0,042±0,003	0,049±0,003	0,051±0,001
0,075	0,032±0,002	0,037±0,001	0,041±0,002	0,045±0,003
0,100	0,026±0,003	0,032±0,001	0,036±0,002	0,040±0,004

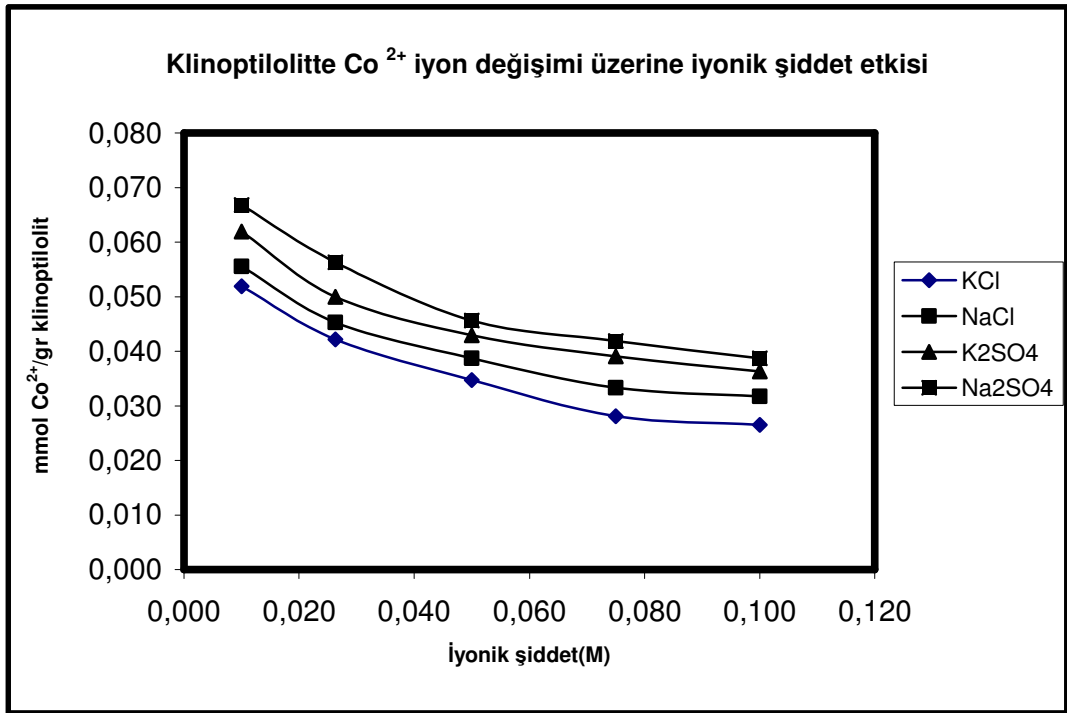


Şekil 4.4.6. Doğal zeolit, Klino-Mordenitte Pb (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Klino-mordenitte de Pb (II) iyon değişimi ortama ilave edilen elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla azalma göstermektedir. Klino-mordenitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Fakat elde edilen sonuçlar klinoptilolitle yapılan deneylerdeki iyon değişimi değerlerinden düşüktür.

Çizelge 4.4.7. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,052±0,002	0,056±0,002	0,062±0,001	0,067±0,003
0,026	0,042±0,001	0,045±0,004	0,050±0,003	0,056±0,001
0,050	0,035±0,003	0,039±0,001	0,043±0,002	0,046±0,001
0,075	0,028±0,003	0,033±0,001	0,039±0,002	0,042±0,004
0,100	0,027±0,005	0,032±0,002	0,036±0,001	0,039±0,002



Şekil 4.4.7. Doğal zeolit, Klinoptilolitte Co (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

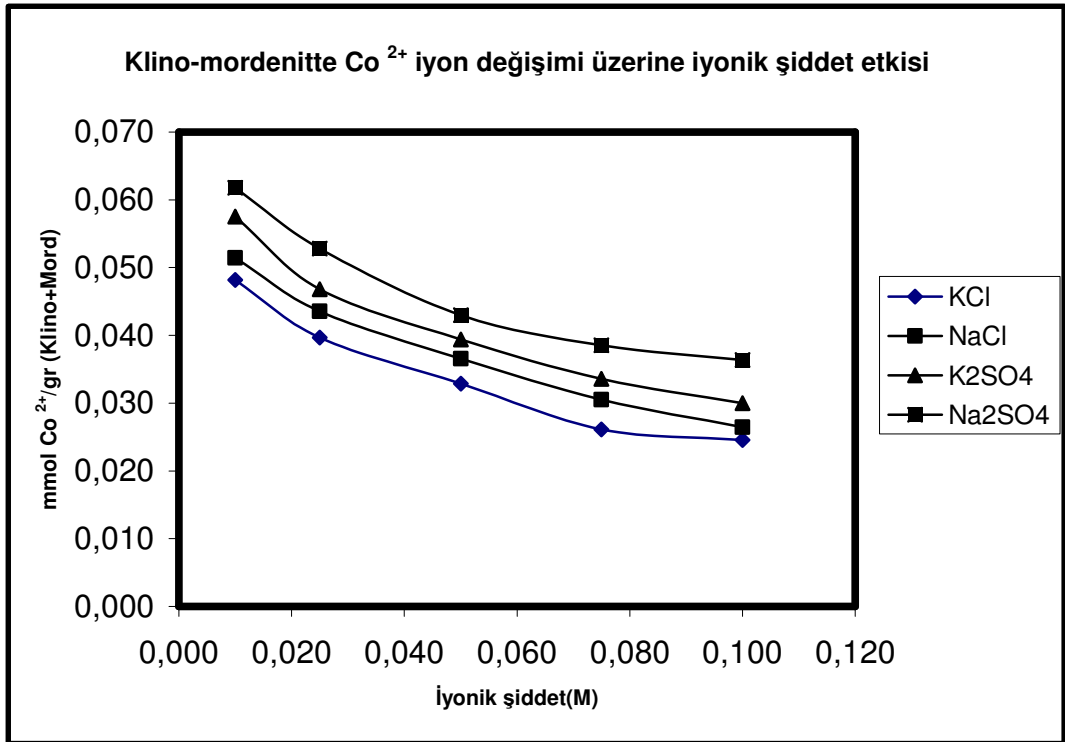
Klinoptilolitte Co (II) iyon değişimi, ortama ilave edilen dört farklı elektrolit konsantrasyonu arttıkça azalma göstermektedir. Bu dört farklı elektrolitin klinoptilolitteki iyon değişimine etkisi farklı bulunmuştur. Klinoptilolitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Yani klinoptilolitte Co (II) iyon değişimi; Na₂SO₄ olan

ortamda en fazla, KCl olan ortamda ise en azdır. Ancak bu değerler elektrolit ilave edilmeden yapılan deneylerdeki değerlerden oldukça düşüktür.

Çizelge 4.4.8. Co (II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,048±0,002	0,051±0,003	0,058±0,003	0,062±0,001
0,025	0,040±0,001	0,044±0,004	0,047±0,002	0,053±0,003
0,050	0,033±0,003	0,037±0,002	0,039±0,002	0,043±0,003
0,075	0,026±0,002	0,031±0,001	0,034±0,002	0,039±0,004
0,100	0,025±0,001	0,026±0,003	0,030±0,001	0,036±0,003

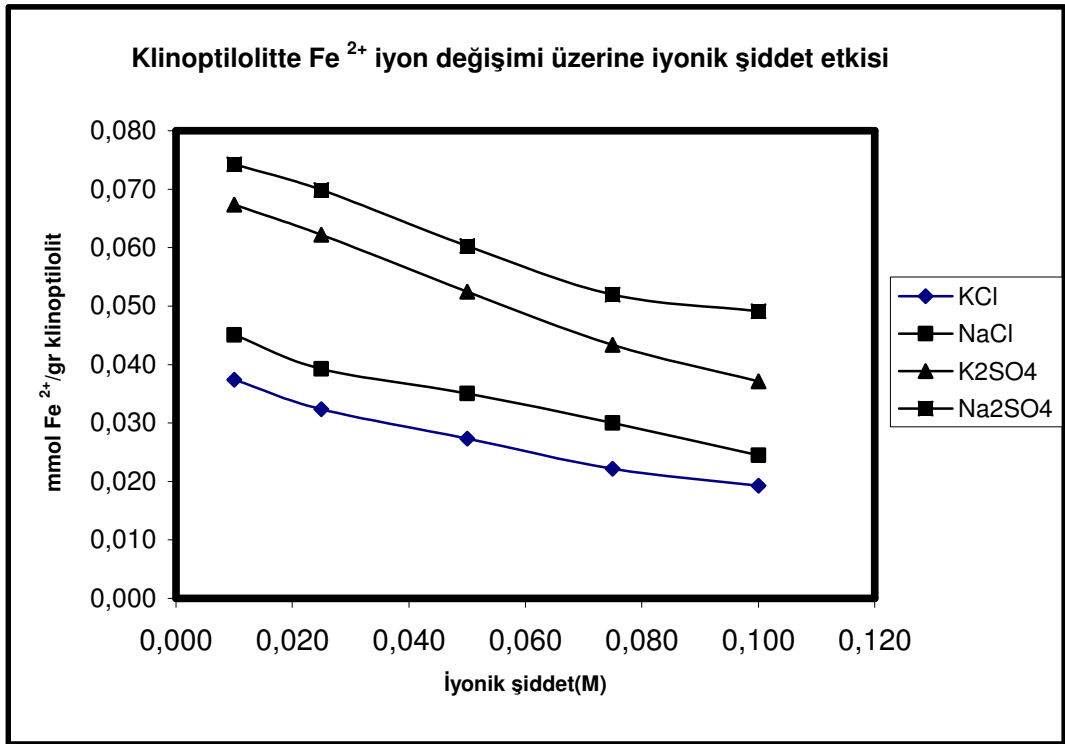


Şekil 4.4.8. Doğal zeolit, Klino-Mordenitte Co (II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi

Klino-mordenitte de Co (II) iyon değişimi ortama ilave edilen elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla azalma göstermektedir. Klino-mordenitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Fakat bu değerler klinoptilolitteki iyon değişimi değerlerinden daha küçüktür.

Çizelge 4.4.9. Fe(II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,037±0,003	0,045±0,001	0,067±0,005	0,074±0,001
0,025	0,032±0,002	0,039±0,003	0,062±0,004	0,070±0,001
0,050	0,027±0,001	0,035±0,005	0,052±0,002	0,060±0,003
0,075	0,022±0,001	0,030±0,001	0,043±0,003	0,052±0,004
0,100	0,019±0,004	0,024±0,002	0,037±0,003	0,049±0,002

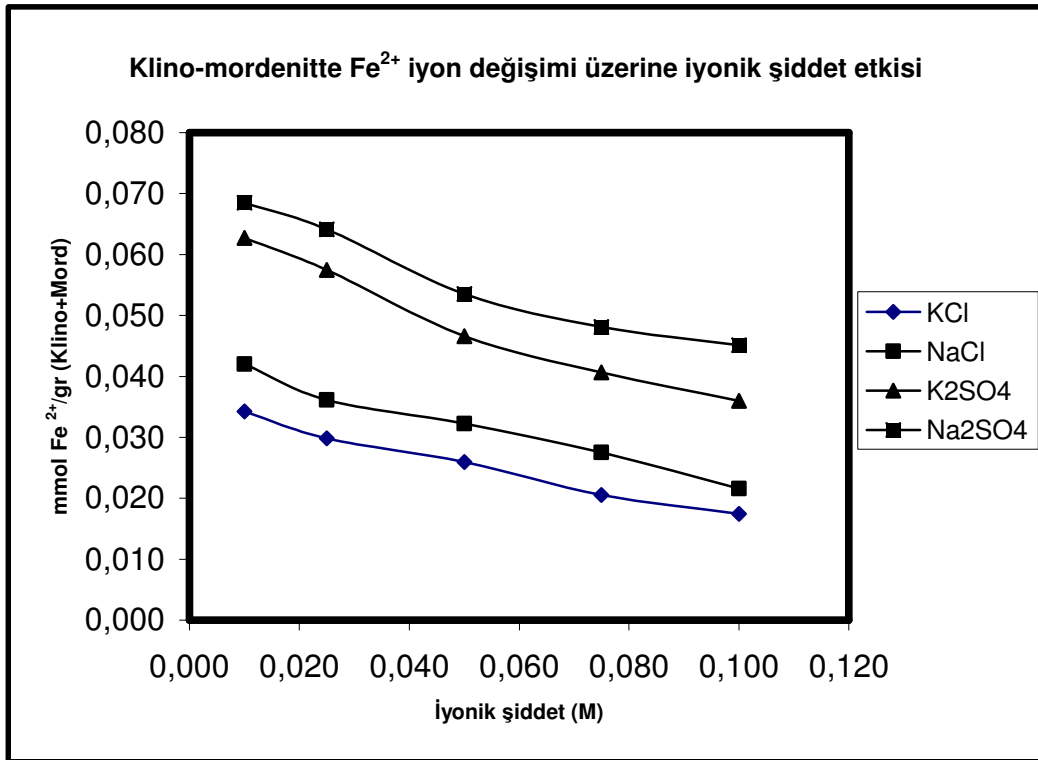


Şekil 4.4.9. Doğal zeolit, Klinoptilolitte Fe(II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Klinoptilolitte Fe (II) iyon değişimi, ortama ilave edilen dört farklı elektrolit konsantrasyonu arttıkça azalma göstermektedir. Klinoptilolitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Yani klinoptilolitte Fe(II) iyon değişimi; Na₂SO₄ olan ortamda en fazla, KCl olan ortamda ise en azdır. Fakat bu değerler elektrolit ilave edilmeden yapılan deneylerdeki değerlerden oldukça düşüktür.

Çizelge 4.4.10. Fe(II) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄’ lı ortamda Klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,034±0,002	0,042±0,003	0,063±0,002	0,069±0,003
0,025	0,030±0,001	0,036±0,001	0,057±0,002	0,064±0,005
0,050	0,026±0,002	0,032±0,001	0,047±0,004	0,054±0,002
0,075	0,021±0,003	0,028±0,002	0,041±0,001	0,048±0,001
0,100	0,017±0,001	0,022±0,001	0,036±0,002	0,045±0,001

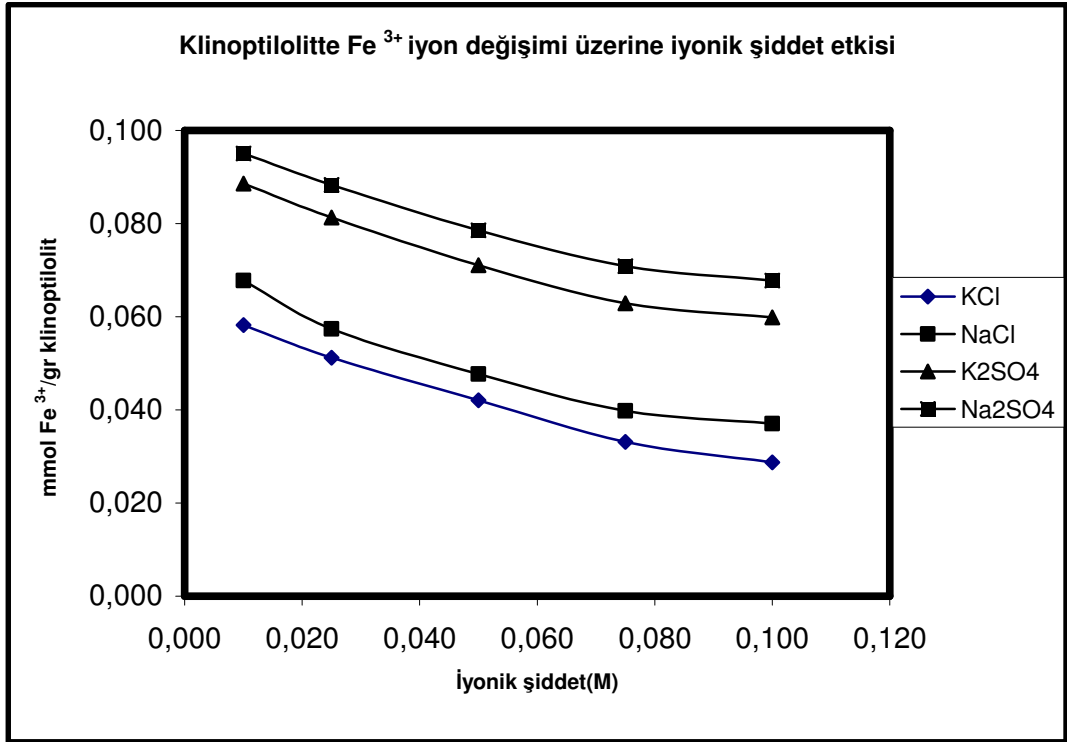


Şekil 4.4.10. Doğal zeolit, Klino-Mordenitte Fe(II) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Klino-mordenitte de Fe (II) iyon değişimi ortama ilave edilen elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla azalma göstermektedir. Klino-mordenitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Fakat klino-mordenitteki iyon değişiminin klinoptilolitteki iyon değişiminden daha az olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.4.11. Fe (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,058±0,002	0,068±0,001	0,089±0,003	0,095±0,002
0,025	0,051±0,001	0,057±0,003	0,081±0,005	0,088±0,001
0,050	0,042±0,003	0,048±0,002	0,071±0,002	0,079±0,001
0,075	0,033±0,001	0,040±0,002	0,063±0,001	0,071±0,003
0,100	0,029±0,001	0,037±0,004	0,060±0,001	0,068±0,002



Şekil 4.4.11. Doğal zeolit, Klinoptilolitte Fe(III) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

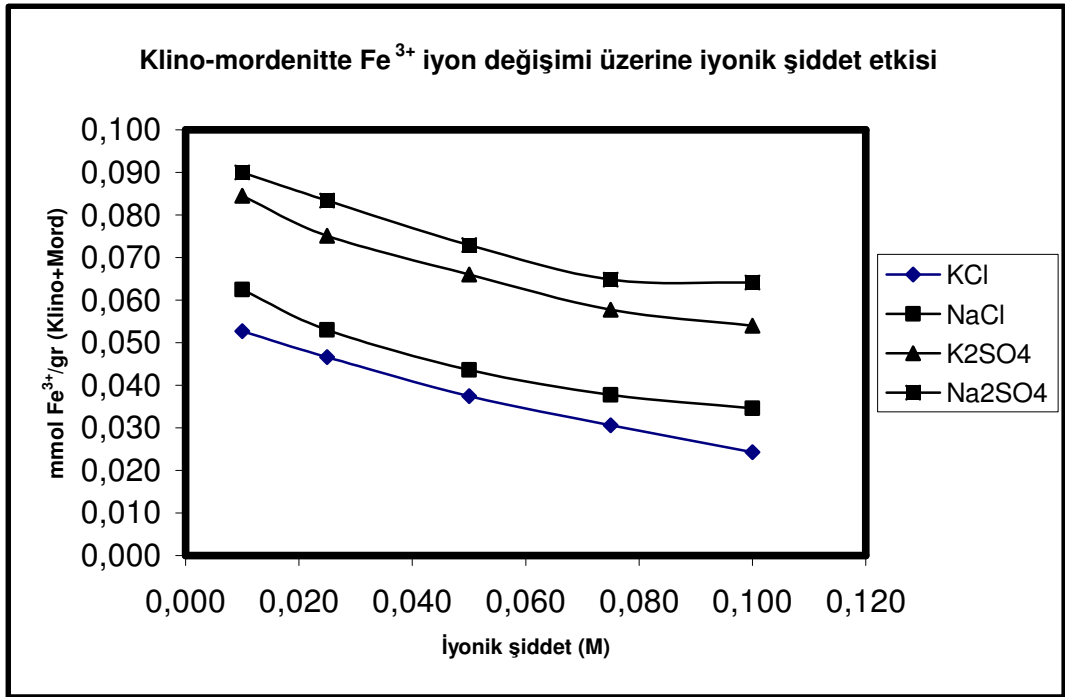
Klinoptilolitte Fe (III) iyon değişimi, ortama ilave edilen dört farklı elektrolit konsantrasyonu arttıkça azalma göstermektedir. Bu dört farklı elektrolitin klinoptilolitteki iyon değişimine etkisi farklı bulunmuştur. Klinoptilolitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Yani klinoptilolitte Fe (III) iyon değişimi; Na₂SO₄ olan

ortamda en fazla, KCl olan ortamda ise en azdır. Ancak bu değerler elektrolit ilave edilmeden yapılan deneylerdeki değerlerden oldukça düşüktür.

Çizelge 4.4.12. Fe(III) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi

(KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,053±0,003	0,063±0,002	0,085±0,001	0,090±0,003
0,025	0,047±0,001	0,053±0,004	0,075±0,002	0,083±0,004
0,050	0,037±0,001	0,044±0,003	0,066±0,003	0,073±0,001
0,075	0,031±0,002	0,038±0,002	0,058±0,001	0,065±0,001
0,100	0,024±0,001	0,035±0,002	0,054±0,002	0,064±0,003

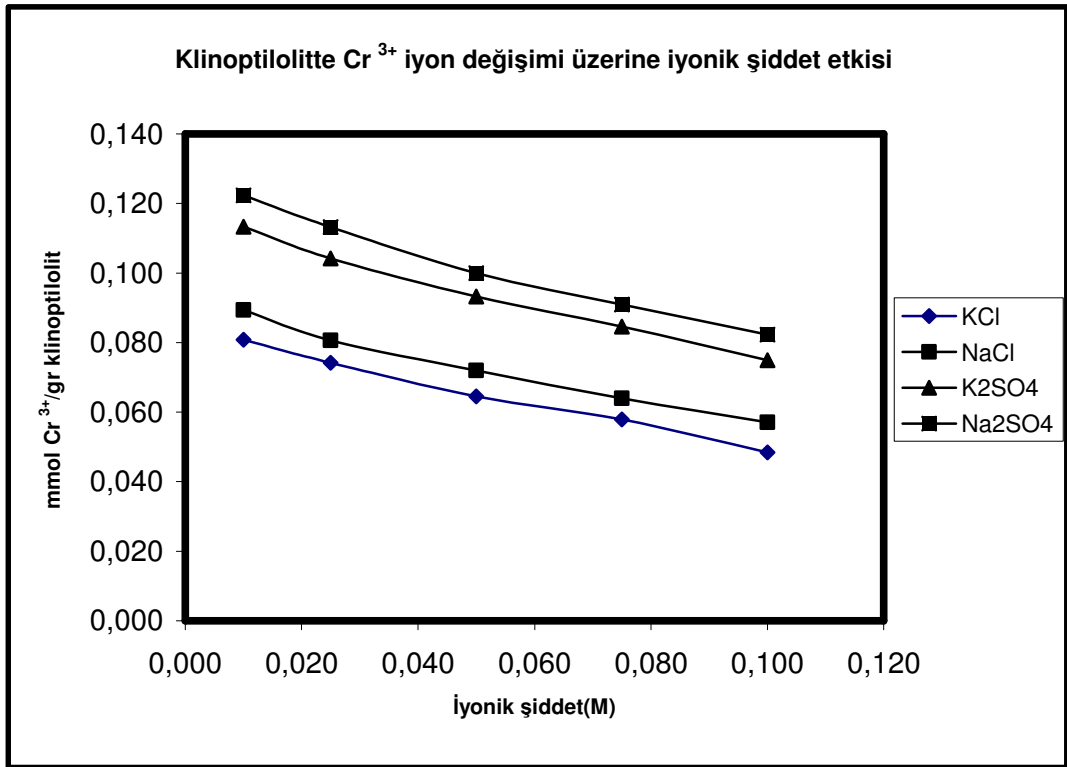


Şekil 4.4.12. Doğal zeolit, Klino-Mordenitte Fe(III) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Klino-mordenitte de Fe (III) iyon değişimi ortama ilave edilen elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla azalma göstermektedir. Klino-mordenitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Fakat elde edilen sonuçlar klinoptilolitle yapılan deneylerdeki iyon değişimi değerlerinden düşüktür.

Çizelge 4.4.13. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ lı ortamda Klinoptilolit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,081±0,001	0,089±0,004	0,113±0,002	0,122±0,004
0,025	0,074±0,003	0,081±0,002	0,104±0,003	0,113±0,002
0,050	0,065±0,005	0,072±0,001	0,093±0,005	0,100±0,003
0,075	0,058±0,005	0,064±0,003	0,085±0,001	0,091±0,003
0,100	0,048±0,004	0,057±0,002	0,075±0,003	0,082±0,001

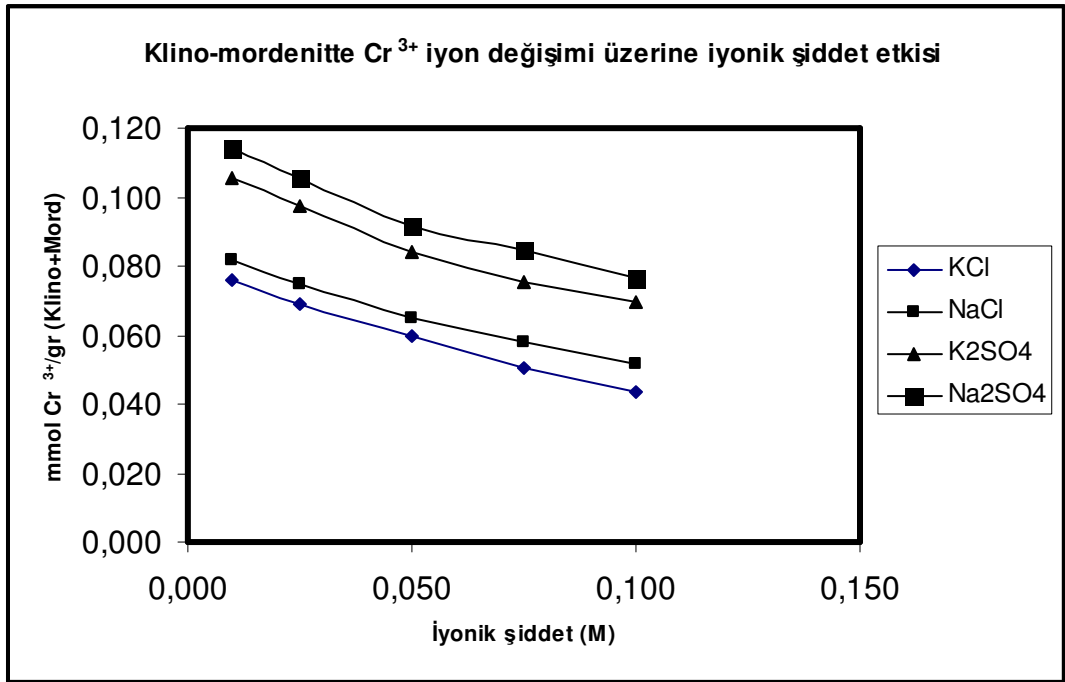


Şekil 4.4.13. Doğal zeolit, Klinoptilolitte Cr (III) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Klinoptilolitte Cr (III) iyon değişimi, ortama ilave edilen dört farklı elektrolit konsantrasyonu arttıkça azalma göstermektedir. Klinoptilolitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂ SO₄ > K₂SO₄ > NaCl > KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Yani klinoptilolitte Cr (III) iyon değişimi; Na₂SO₄ olan ortamda en fazla, KCl olan ortamda ise en azdır.

Çizelge 4.4.14. Cr (III) iyonları için zeolitte iyon değişimine iyonik şiddet etkisi (KCl, NaCl, K₂SO₄, Na₂SO₄ ' lı ortamda Klino-mordenit üzerine adsorbsiyon miktarı olarak)

İyonik şiddet [KCl, NaCl, K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ konsantrasyonu(M)]	KCl	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,010	0,076±0,002	0,082±0,003	0,105±0,001	0,114±0,003
0,025	0,069±0,002	0,075±0,001	0,097±0,001	0,105±0,002
0,050	0,060±0,001	0,065±0,002	0,084±0,003	0,091±0,003
0,075	0,051±0,003	0,058±0,002	0,075±0,004	0,085±0,001
0,100	0,043±0,001	0,051±0,003	0,069±0,002	0,076±0,001



Şekil 4.4.14. Doğal zeolit, Klino-Mordenitte Cr (III) iyon değişimi üzerine iyonik şiddet etkisi.

Klino-mordenitte de Cr (III) iyon değişimi ortama ilave edilen elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla azalma göstermektedir. Fakat elde edilen sonuçlar klinoptilolitle yapılan deneylerdeki iyon değişimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. İyon Değişimine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Bu çalışmada, öncelikle zeolitte adsorbsiyona en büyük katkısı olan etmen; iyon değişimine başlangıç konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Bölüm 3.2.4.1.'de metal iyonlarının çalışıldığı konsantrasyonlar verilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla sürekli olarak iyon değişimi artmamaktadır. Belli bir başlangıç konsantrasyonu değerinde ise maksimum iyon değişimi olmaktadır. Gözlenen maksimum adsorbsiyon değerleri, çalışılan her bir metal iyonu için farklı başlangıç konsantrasyonlarına karşılık gelmektedir. Adsorbsiyon hızı desorbsiyon hızına eşit olduğu anda sistem dengeye ulaşmaktadır. Bu sonuca göre, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla sürekli olarak iyon değişimi artmamaktadır. Sistem dengeye ulaştığında, dengeye ulaşılan başlangıç konsantrasyonu değerinden itibaren iyon değişimi sabitlenmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda bir plato elde edilir (Kaya ve ark. 2005). Bu durum çalıştığımız bütün metal iyonları için söz konusudur ve deneysel bulgularımızı desteklemektedir. Elektrostatik etkileşimlerden dolayı metal iyonunun bağlanma kuvveti, hidratize metalin yarıçapının azalmasıyla ve de metal iyonunun yükünün artmasıyla artar (Erdem ve ark. 2004). Bu sonuç ta yapmış olduğumuz deneysel çalışmaların sonucunda elde ettiğimiz bulgularımızı desteklemektedir. Yaptığımız bu çalışmada zeolitin iki türü olan klinoptilolit ve klino-mordenitte iyon değişiminde çalışılan her bir metal iyonunun seçiciliklerinin ve maksimum adsorbsiyon değerlerinin farklı olduğu belirlenmiştir. Klinoptilolit ve klino-mordenitin iyon değişim değerlerinden de klinoptilolit iyon değişim kapasitesinin klino-mordenitin iyon değişim kapasitesinden büyük olduğu belirlenmiştir.

5.2 İyon Değişimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çalışmamızda değişik fizikokimyasal parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bunlardan biri sıcaklıktır. Klinoptilolit ve klino-mordenitte iyon değişiminin sıcaklık faktöründen nasıl etkilendiği incendi. Bunun için değişik sıcaklık aralıklarında çalışıldı. Bölüm 3.2.4.2.'de verilen sıcaklık aralığında yapılan çalışmalar sonucu zeolitte iyon

değişiminin sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Çalışmamızda sıcaklık değişiminin katyonik takas işleminde dolayısıyla toplam adsorbsiyon gücünde pozitif etki gösterdiği gözlenmiştir. İyon değişimi üzerine sıcaklık etkisinin araştırılmasında klinoptilolitte ve klino-mordenitte katyon değişiminin endotermik olduğu bulunmuştur ki birçok literatürde de bu durum doğrulanmaktadır; White(1999) Cs⁺ ve Cd²⁺'nın, Malliou (1994) ve Curkovic Pb²⁺ ve Cd²⁺'nın klinoptilolitle iyon değişim çalışmalarında sıcaklık arttıkça adsorblanan katyon miktarının arttığını belirlemişlerdir (Woinarski ve ark. 2003). Adsorpsiyon sıcaklığı değiştirildiğinde, adsorplananın etkin büyüklüğünde meydana gelen bir değişimin, silikatın adsorpsiyon kapasite değerlerinde gözlenen değişikliklerin büyüklüğünü belirleyen bir faktör olduğu belirlenmiştir (Tatlıer ve ark. 2001).

5.3. İyon Değişimi Üzerine pH'ın Etkisi

pH'ın etkisi zeolitte adsorbsiyonu dolayısıyla da iyon değişim prosesini etkileyen önemli bir parametredir. Çalışmamızda incelediğimiz bir diğer fizikokimyasal parametre pH faktörüdür. Bölüm 3.2.4.3.'te anlatıldığı gibi yürütülen deneyler sonucu elde ettiğimiz değerleri karşılaştırdığımızda; pH'ın iyon değişimini pozitif yönde etkilediğini gözlemledik. Ortamın pH'ı arttıkça klinoptilolit ve klino-mordenitteki iyon değişiminin de belirli bir pH değerine kadar arttığı gözlemlenmiştir. Bu pH değeri ortamdaki metal iyonunun hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH'tır. Ancak her bir metalin hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH değerinde ve bundan daha büyük pH değerlerinde iyon değişiminde gözle görülür bir azalma belirlenmiştir. Doğal zeolitle iyon değişimi çalışmalarında metal türlerinin katyonik olması durumunda zeolitin iyon değişim kapasitesinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. X-Ray difraksiyon analizleri sonucunda klinoptilolit kristallerinin pH>10 olduğu ortamlarda parçalandığını göstermiştir (Mier ve ark. 2000). Bu bölümdeki çalışmamızda çalışılan iki tür zeolit için iyon değişimi pH arttıkça artmaktadır. Fakat her bir metal iyonunun hidroksitleri halinde çökmeye başladıkları pH değerleri farklı olduğundan maksimum adsorbsiyonun gerçekleştiği pH değerleride değişim göstermektedir.

5.4. İyon Değişimi Üzerine İyonik Şiddet Etkisi

Zeolitte iyon değişimine etkisini incelediğimiz bir diğer parametrede iyonik şiddettir. Bölüm 3.2.4.4'te anlatıldığı gibi yapılan deneyler sonucu elde ettiğimiz değerleri karşılaştırdığımızda; ortama bir elektrolitin eklenmesiyle zeolitte iyon değişiminin azaldığı belirlenmiştir. Ortama eklenen elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla zeolitteki iyon değişimide buna bağlı olarak azalan bir eğri göstermektedir. Dört farklı tür elektrolitle yapılan deneylerde her bir elektrolit beraberindeki zeolitte adsorblanan metal iyonu miktarlarının birbirinden farklı değerlerde olduğu belirlenmiştir. Zeolitte iyon değişim reaksiyonlarında ortama ilave edilen elektrolitteki K^+ ve Na^+ 'un zeolitteki değişebilir bölgelere yerleştiği belirlenmiştir. Dolayısıyla da ortamdaki metal iyonlarının adsorblanmasında azalma söz konusu olmaktadır.

5.5. SONUÇ

İyon değiştirici maddeler yapılarında bulunan değişebilir iyonlarla çözeltideki karşıt yüklü iyonları değiştirebilmektedir. Bu iyon değişimi esnasında iyon değiştiricinin yapısında herhangi bir değişim olmamaktadır. En önemli proseslerden bazıları, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması ve suyun sertliğinin giderilmesidir. Ayrıca bazı iyon değiştiriciler parçalanma, izomerleşme, alkilenme, hidrojenlenme gibi reaksiyonlarda katalizör olarak da kullanılmaktadır. Bütün bu anlatılanlardan farklı olarak günlük hayatta ve endüstride birçok proste daha iyon değiştiricilere büyük oranda ihtiyaç duyulmaktadır. Dolayısıyla bu da onlara geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır.

Bu tez çalışması içerisinde doğal adsorban maddeler olan klinoptilolit ve klinomordenit ile çalışılmıştır. Metal iyonlarının affinitelerinin incelenmesi yanında değişik fizikokimyasal ortam şartlarının etkisi de incelenmiştir.

İki ayrı tip zeolit üzerinde başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine etkisi araştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu artıkça iyon değişiminde bir artış olduğu gözlenmiştir. Sistem dengeye ulaştığında iyon değişimi bir maksimum başlangıç konsantrasyonu değerinde sabitlenmelidir. İncelenen her metal iyonu için dengeye ulaşılan konsantrasyon değeri farklıdır. Değerler göstermektedir ki başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla zeolitte iyon değişimi artmaktadır. Belli bir başlangıç konsantrasyonu değerinden sonra ise değişim sabitlenmektedir. Yaptığımız bu çalışmada zeolitın iki türü olan klinoptilolit ve klinomordenitte iyon değişiminde çalışılan her bir metal iyonunun seçiciliklerinin ve maksimum adsorbsiyon değerlerinin farklı olduğu belirlenmiştir (Zamzow ve ark. 1992). Klinoptilolit ve klinomordenitin iyon değişim değerlerinden klinoptilolitin iyon değim kapasitesinin klinomordenitin iyon değişim kapasitesinden büyük olduğu belirlenmiştir (Mondale 1994).

Çalışma içerisinde pH, sıcaklık, iyonik şiddet gibi fizikokimyasal parametrelerin zeolitte iyon değişimine etkisi incelenmiştir. İyon değişimi üzerine sıcaklık etkisinin araştırılmasında klinoptilolitte katyon değişiminin endotermik olduğu bulunmuştur ki; White (1999) Cs⁺ ve Cd²⁺'nin, Malliou (1994) ve Curkovic Pb²⁺ ve Cd²⁺'nin klinoptilolitle iyon değişim çalışmalarında sıcaklık arttıkça adsorblanan katyon miktarının arttığını belirlemişlerdir (Woinarski ve ark. 2003). Sıcaklığın etkisi incelenirken, 20⁰C ile 60⁰C arasında toplam dokuz farklı sıcaklıkta çalışılmıştır.

Yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler incelendiğinde; literatürlere paralel olarak, sıcaklığın artmasıyla iyon değişiminin arttığı gözlenmektedir. Bu sonuç da zeolitte iyon değişiminin endotermik olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

Diğer bir faktör olan pH yani ortam pH'ının iyon değişimine etkisi incelenmiştir. Doğal zeolitle iyon değişimi çalışmalarında metal türlerinin katyonik olması durumunda ve H⁺ konsantrasyonun az olduğu bölgelerde zeolitin iyon değişim kapasitesinin daha fazla olduğu belirlenmiştir (Mier ve ark. 2000) ve elde ettiğimiz sonuçlar literatürlerle paralellik göstermektedir. Deneysel çalışmamızda adsorblanan her bir metalin hidroksitleri halinde çökmeye başladığı pH ve bu değerden daha büyük olan bir pH değerine kadar çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda zeolitte iyon değişiminin pH arttıkça artan bir yapı gösterdiği belirlenmiştir. Ortamdaki adsorblanacak olan metalin belirli bir pH'ta hidroksitleri halinde çöktüğü ve zeolitte ki iyon değişiminin de büyük ölçüde azaldığı ortaya çıkmaktadır.

Zeolitte iyon değişimine diğer bir faktör olarak iyonik şiddetin etkisi incelenmiştir. Metal iyonunun ve elektrolit çözeltisinin olduğu ortamda metalin adsorblanmasında elektrolit konsantrasyonu çok etkilidir. Zeolit yapısındaki K'un ortamdaki metal iyonu ile arasındaki iyon değişim reaksiyonlarından sonra K adsorbe edilen türün zeolitteki değişebilir bölgelere yerleştiği önerilmiştir (Doula ve ark. 2001). Dört farklı elektrolitle yapılan deneylerde her bir elektrolit beraberinde gerçekleşen iyon değişim reaksiyonlarında adsorblanan metal iyonu miktarlarının birbirinden farklı oldukları belirlenmiştir. Zeolitte adsorblanan metal iyonu miktarı sırasıyla Na₂SO₄>K₂SO₄>NaCl>KCl (ortama eklenen elektrolite göre) şeklindedir. Yani zeolitte iyon değişimi Na₂SO₄ olan ortamda en fazla, KCl olan ortamda ise en azdır. Elektrolit çözeltisi konsantrasyonu arttıkça, metal iyonu adsorbsiyonunun azaldığı gözlenmektedir. Fakat bu değerler elektrolit ilave edilmeden yapılan deneylerden oldukça düşüktür.

Bu tez kapsamında Cu(II), Zn(II), Co(II), Pb(II), Fe(II), Fe(III) ve Cr(III) metal iyonlarının zeolitte meydana gelen iyon değişimi ve bu iyon değişimi üzerine sıcaklık, pH ve iyonik şiddet gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Klinoptilolitinin sodyum formundayken katyonlara karşı seçiciliği Zamzow tarafından; Pb²⁺>Cd²⁺>Cs⁺>Cu²⁺>Co²⁺>Cr³⁺>Zn²⁺>Ni²⁺>Hg²⁺ şeklinde belirlenmiştir (Zamzow 1992). Langela ve ark. (2000) klinoptilolitinin katyon seçiciliği sıralamasını NH₄⁺>Pb²⁺>Na⁺>Cd²⁺~Zn²⁺ şeklinde belirlemiştir (Langela ve ark. 2000). Stefenovic-Cerjan (1992) ise katyon seçicilik sıralamasını; Pb²⁺>Cd²⁺>Zn²⁺ olarak

belirtmiştir (Stefenovic-Cerjan 1992). Ouki ve arkadaşları (2002), Pb(II)'nin klinoptilolitte en yüksek seçiciliğe sahip olduğu belirlemiştir. Klinoptilolit için seçicilik ise; Pb>Cu>Cd>Zn>Cr>Co>Ni olarak belirlenmiştir (Ouki ve arkadaşları 2002).

Sonuç olarak; bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, klinoptilolit, klino-mordenit'e göre daha büyük iyon değişim kapasitesine sahiptir. Her iki tür zeolitede metal iyonlarının seçiciliği literatürlerdeki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Farklılıklar ise deneylerin yapıldığı ortam şartlarının farklı olması, kullanılan zeolitin farklı yerlerden temin edilmesi gibi etmenlerden kaynaklanmaktadır. Çalışmamızda Pb(II) > Zn(II) > Fe(II) > Cu(II) > Cr(III) > Co(II) > Fe(III) olarak belirlenmiştir. Ve bu durum aşağıdaki çizelgeyle verilebilir. Bu çizelgede mgr (metal iyonu)/gr zeolit değerleri; her iki tür zeolitin metal iyonlarına karşı seçiciliğini karşılaştırmak amacıyla bu metallerin 100 ppm'lik çözeltilerinde zeolit tarafından adsorblanan miktarlar olarak verilmiştir.

KAYNAKLAR

ACKLEY, M. W., YANG, R. T., 1991. Diffusion in ion exchange clinoptilolites. Aiche journal, vol.12, p.1645

ACKLEY, M. W., GIESE, R. F., YANG, R.T., 1992. Clinoptilolite; untapped potential for kinetic gas separations, zeolites, vol. 12, p. 780–788

AMES, L.L.JR. ,1961. Cation sieve properties of the open zeolites chabazite,

METAL İYONU	KLİNOPTİLOLİT mgr(metal iyonu)/gr zeolit	KLİNO-MORDENİT mgr(metal iyonu)/gr zeolit
Pb(II)	9,324	8,080
Zn (II)	8,105	7,389
Fe (II)	8,011	7,348
Cu (II)	6,858	6,477
Cr (III)	5,923	5,407
Co (II)	3,771	3,538
Fe (III)	3,512	3,177

mordenite, erionite and clinoptilolite, vol. 46, p. 1120–1131

- BARRER, R. M., MAKKÍ, M.B.**, 1964. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite, *Can. J. Chem.*, 42, p. 1481–1487
- BARRER, R. M.**, 1978. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, p. 1–31
- BARRER, R. M.**, 1982. Hydrothermal chemistry of zeolites, London, p. 31–39
- BARRER, R. M.**, 1985. Synthesis of zeolites, zeolites, synthesis, structure, technology and application, Amsterdam, p. 141–155
- BARROS, M. A. S. D., MACHADO, N. R. C. F., ALVES, F. V., SOUSA-AGUIAR, E. F.**, 1997. Ion exchange mechanism of Cr (III) on naturally occurring clinoptilolite, *Brazilian journal of chemical engineering*, vol. 14, p. 2–13
- BELL, R. G.**, 2001. British zeolite association promoting the science of zeolites
- BRECK, D. W.**, 1974. Zeolite molecular sieves, structure chemistry and uses, Wiley, New York p. 390–409, 412–414
- BRECK, D. W.**, 1974. Zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons, New York, p. 593–723
- BRECK, D. W.**, 1984. Zeolite molecular sieves, structure and chemistry, p. 10, 392–409
- CEBE, M.** 1987. Fizikokimya, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Cilt – 1, sayfa. 420–443
- DEMİRBAŞ, A., PEHLİVAN, E., GODE, F., ALTUN, T., ARSLAN, G.**, 2004. Adsorption of Cu (II) , Zn(II) , Ni(II) , Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution on synthetic resin. *Journal of colloid and science*, vol. 282, p. 20–25

DEMİR, A., GÜNAY, A., DEBİK, E., 2002. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite, *Water S.A.* vol. 28, p. 329–335

DORFNER, K.(Ph-D), 1972. Ion exchangers properties and applications by Konrad Dorfner Arbor science publishers inc, Michigan, p. 1–62

DOULA, M., IOANNOU, A., DİMİRKOU, A., 2001. Copper adsorbtion and Si, Al, Ca, Mg and Na release from clinoptilolite, *Journal of colloid and interface sciencie*, vol. 245, p. 237–250

ERDEM, E., KARAPINAR, N., DONAT, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of colloid and interface sciencie*, vol. 280, p. 309–314

FOLDESOVA, P., DILLINGER, P., LUKAC, P., 2000. Adsorbtion and desorbtion of Cr(III) on natural and chemically modified Slovak zeolites. *Journal of radio. and nuc. chemistry*, vol. 245, p. 435–439

GALLI, E., GOTTARDI, G., MAYER, H., PREISINGER, A., PASSAGLIA, E., 1983. The structre of a potassium exchanged heulandite, *K.Acta Cryst.* , p. 293–373–593

GÜRSES, A., BAYRAKÇEKEN, S., 1996. Deneysel fizikokimya kültür ve eğitim vakfı yayınları, p. 20–38

KAYA, A., ÖREN, A.K., 2005. Adsorbtion of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 125, p. 183-189

KESRAOUI-OUKİ, S., CHEESEMAN, C.R. AND PERRY, R., 1994 Natural zeoliteutilisation in pollution control: a review of applications to metals effluents, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 59, p.121–126

KUNIN, R., 1954. Ion exchange resins, Rohm&Hears company Philadelphia ,

p. 1–65

LANGELA, A., PANSINI, M., CAPPELLETI, P., GENNARO, B., GENNARO, M., COLLELA, C., 2000. NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy Mic. and Mesop. Mater. ,vol. 37, p. 337–343

METAXAS, M., RIGOPOULOU, V. K., GALIATSATOU, P., KONSTANTOPOULOU, C., OIKOUNOYOU, D., 2002. Thourium removal by different adsorbents, Journal of Hazardous materials, vol. 97, p. 71–82

MING, D.V., MUMPTON, F.A., 1989. Zeolites in soil in Dixon, J.B. and Weed, S.B.; editors 1989. Minerals in soil environments, Soil science society of America, Madison, WI. p. 872–874

MIER, V. M., CALLEJAS, R. L., GEHR, R., CISNEROS, B. E. J., ALVAREZ, P. J. J., 2000. Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite, Water Research, vol. 35, p. 373–378

MONDALE, K. D. , 1994. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites, Minerals Engineering, vol. 8, p. 535–548

MOSCOU, L., 1991. The zeolite science, introduction to zeolite science and practice, New York, vol. 58, p. 13–33

MUMPTON, F. A., 1986. Mineralogy and geology of natural zeolites, New York, vol. 4, p. 1–15

MTA, 1997. Manisa-Gördes zeolitli türlerinin bazı ağır metal katyonlarına karşı iyon değiştirme kapasiteleri.

OUKI, S. K., KAVANNAGH, M., 1996. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal contaminated effluents, London, UK, p. 355–368

- OUKI, S. K., KAVANNAGH, M.,** 1999. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites, *Water science, Tecnology*, vol. 39, p. 115–122
- OUKI, S. K., KAVANNAGH, M.,** 2002. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents waste management and research, vol. 15, p. 383-394
- SARIKAYA, Y.** 1993. *Fizikokimya*, Gazi kitapevi, p. 633–653
- SERSALE, R.,** 1985. Natural zeolites, processing, present and possible applications, zeolites, synthesis, structure, technology and application, Amsterdam, p. 501–512
- SCHMIDT, W.,** 1982. Properties of zeolites, adsorption surface area and porosity, academic press, p. 2–9
- SHERRY, H.,** 1993. The design of ion exchange processes, zeolites, p. 13, 377–383
- STEFENOVIC-CERJAN, S.,** 1992. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water research*, vol. 31, p. 1379–1382
- TATLIER, M., SİRKECİOĞLU, A., ERDEM, A.,** 2001. Estimation of the temperature effect on the adsorption capacities of zeolites, *Colloids and surfaces A*, vol. 193, p. 139–144
- TOPRAK, R., GİRĞİN, İ.,** 2000. Aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri atık sularından kromun giderilmesi, *Türk J. Engin. Environ. Science*. Vol. 124, p. 343–351
- TOWNSTED, R.P.,**1980. Properties and applications of zeolites , *Chem. Soc.* 33
- TÜRKMAN, A., ASLAN, Ş., EGE, İ.,** 2001. Lead removal from wastewaters by natural zeolites, *DEÜ Mühendislik Fak. Fen ve Müh. Dergisi*, Vol.2, p. 13–19
- VEDRINE, J.C.,** 1992. general overview of the characterization of zeolites, zeolite microporous solids synthesis, structure and reactivity. P. 107–131

WOINARSKI, A.Z., SNAPE, I., STEVENS, G. V., STARK, S. C., 2003. The effects of cold temperatures on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica, Cold regions science and technology, vol. 37, p. 159–168

ZAMZOW, M., MURPHY, J. E., 1992. Removal of metal cations from water using zeolites, Separ. Sci. Technology, vol.27, p. 1969–1984

EKLER

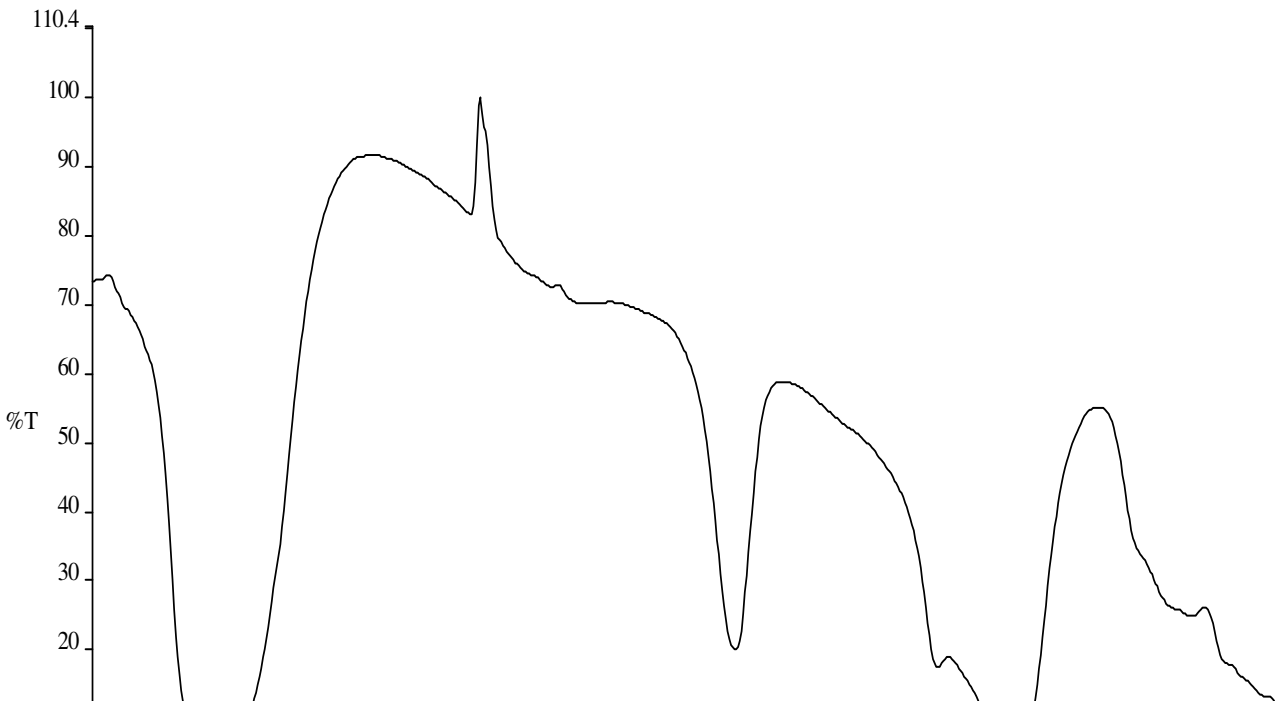
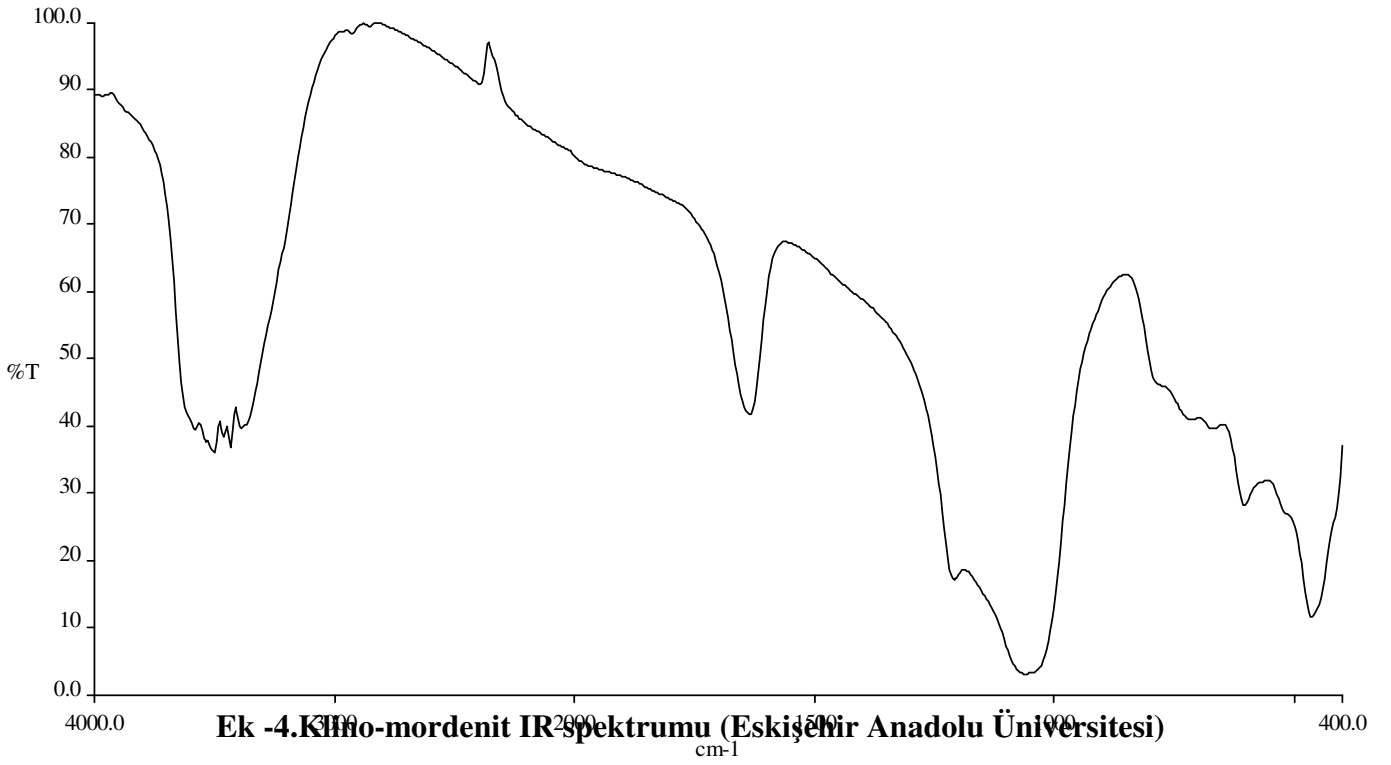
Ek-1. Klinoptilolit ve klino-mordenitin su içeriği

ADSORBAN MADDE	% SU İÇERİĞİ
Klinoptilolit	% 6,5
Klino-Mordenit	% 5,7

Ek-2. Klinoptilolit ve klino-mordenitin yoğunlukları

REFERANS MADDE	d (klinoptilolit) gr/cm ³	d (klino-mordenit) gr/cm ³
Benzen (d=0,88 gr/cm ³)	2,22	2,18
CCl ₄ (d=1,59 gr/cm ³)	2,29	2,15

Ek -3. Klinoptilolit IR spektrumu (Eskişehir Anadolu Üniversitesi)



Ek -5. Metal iyonlarının (hidroksitleri halinde) çökme pH değerleri

Metal İyonu	Çökme pH'ı
Cu(II)	5,79
Zn(II)	7,90
Pb(II)	7,46
Co(II)	7,30
Fe(II)	7,78
Cr(III)	4,80

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa CEBE' ye yüksek lisansım boyunca bilgi ve tecrübesini esirgemediği için çok teşekkür ederim. Her zaman desteğini hissettiğim ve hiçbir zaman emeğini esirgemeyen değerli bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ'ye teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca üzerimde emeği geçen bütün hocalarıma da teşekkür ederim.

Yaptığım deneyler boyunca desteğini ve yardımını esirgemeyen Dr. Ali KARA'ya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve bir abla gibi ilgisini esirgemeyen Arş. Gör. Beyhan ERDEM'e sevgilerimi sunar, teşekkür ederim...

Eskişehir Anadolu Üniversitesi Kimya bölümü öğretim görevlisi sayın Doç. Dr. Rıdvan SAY'a gösterdiği ilgi ve sağladığı tüm imkanlardan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansım boyunca hep beraber olduğum, polimer laboratuvarında hergünü birlerinden farklı güzellikte günler yaşadığım canım arkadaşlarım; Gülçin GÜLEÇ, Özlem AKIŞ ve Selen TUNÇMAN sizlere de çok teşekkür ederim. "Küçük laboratuvara kocaman anılar sığdırdık, tekrar teşekkürler..."

Ayrıca sevgili Elif Öztürk ve Sibel Akgün sizlere de teşekkür ederim, yanımda olduğunuz için.

Her zaman kendimi güvende hissetmemi sağlayan, beni hep destekleyen, her an yanımda olan hayatımın en önemli üç insanı; canım annem, babam ve kardeşim Eren sizlere ne kadar çok teşekkür etsem sanırım az gelir. İyi ki varsınız...

ÖZGEÇMİŞ

06.06.1979 yılında Sivas'ta doğdu. İlk öğrenimini Sivas Gazi Osman Paşa ilkokulunda tamamladı. Ortaöğrenimini Sivas Behrampaşa ortaokulunda bitirdi. Lise eğitimini Sivas Kongre Süper Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında Uludağ Üniversitesi Kimya bölümünü kazandı. 2002 yılında lisans eğitimini Uludağ Üniversitesinde tamamladıktan sonra 2003 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı olarak Kimya Bölümü Fizikokimya bilim dalında yüksek lisansa başladı. 2007 bahar döneminde yüksek lisansını tamamlamıştır.

