



T.C
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMERİK SİSTEMLERİN
FARKLI FİZİKOKİMYASAL ORTAMLARDAKİ
KOLLOİDAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ

ÖZLEM AKIŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2006

ÖZET

Günümüzde ağır metallerin en önemli kirlilik kaynağı oldukları bilinmektedir. Adsorpsiyon ve iyon değişimi ağır metallerin sulu süzüntülerden uzaklaştırılmasında en etkili yöntemler olarak gösterilmektedir. Bu amaçla iyon değiştirici reçineler atık suların işlenmesinde başlıca alternatif yol olarak geliştirilmektedir. Bir iyon değiştirici reçine bir iyonun bir değeri ile yer değiştirebildiği elektriksel yüklü bölgeleri içeren bir polimerdir. Çalışmamızda Cu(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Fe(III) ve Cr(III) iyonlarının farklı başlangıç konsantrasyonlarında , farklı pH ve 20 – 50 °C sıcaklıklarda sentetik sülfolanmış reçineler olan Dowex 50WX2, Dowex 50WX4 ve Dowex 50WX8 üzerine adsorpsiyonu Batch prosesi ile incelenmiştir. Ayrıca çapraz bağ derecesi ve çözgen gibi parametrelerin iyon değişimi üzerinde etkileri araştırılmıştır. Metallerin başlangıç konsantrasyonu arttıkça iyon değişimi de artmakta iken sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu da bize iyon değişimi ve adsorpsiyonun ekzotermik nitelikli olduğunu göstermiştir. Ayrıca ortamın pH'sı düştükçe yani H⁺ konsantrasyonu arttıkça , kationik takas oranının düştüğü belirlenmiştir.

Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi ve metal iyonlarının konsantrasyonlarının kantitatif olarak belirlenmesinde kullanılmıştır.

Sonuç olarak, söz konusu metal iyonlarının seçiciliği şu sıralamada belirlenmiştir: Fe(II) > Cu(II)> Co(II)> Zn(II) ve Cr(III)> Fe(III). Yüzey gruplarıyla iyonların etkileşim derecelerinin ve iyonların hidrasyon büyüklüğünün difüzyon katsayısını ve iyon değişimini etkileyen en önemli faktörler olduğunu tespit ettik.

ANAHTAR KELİMELER: İyon Değiştirici Reçineler, Adsorpsiyon, Hidrasyon,
Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi

ABSTRACT

Nowadays, heavy metals are known to be the most important pollutants. Adsorption and ion-exchange have been demonstrated as the most effective methods for removing heavy metals from the aqueous effluents. For this purpose, ion-exchange resins have been developed as a major option for treating the waste waters. An ion-exchange resin is a polymer with electrically charged sites at which one ion may replace another one.

In our work, the adsorption of Cu(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Fe(III) and Cr(III) metal ions over the synthetic sulfonated resins Dowex 50WX2, Dowex 50WX4, Dowex 50WX8 have been investigated at different initial concentrations, pH and temperatures ranging from 20-50°C with Batch process. In addition, the effects of the parameters such as crosslinking degree and solvent on the ion-exchange have been investigated. As the initial concentration of metal ions increase, ion-exchange increases also, while temperature increases, ion-exchange decreases. This situation demonstrates that adsorption and ion-exchange is exothermic. Moreover, as the pH of solution - media decreases, i.e. as the H⁺ concentration of that increases, it has been determined that the ratio of cationic-exchange decreases.

Atomic Absorption Spectrometer has been used for quantitative determination of the concentration of the metal ions.

As a result, the selectivity order of the metal ions mentioned above has been determined as follows : Fe(II) > Cu(II) > Co(II) > Zn(II) and Cr(III) > Fe(III). We have found out that the influence degree of the ions with the surface groups and the greatness of the hydrations of the ions are the most important factors affecting the diffusion coefficient and the ion-exchange.

KEY WORDS: Ion Exchange Resins, Adsorption, Hydration, Atomic Absorption Spectrometer

İÇİNDEKİLER	Sayfa no
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tarihi Gelişim	1
1.2. Konu Üzerine Araştırmalar	6
2. KURAMSAL BİLGİLER	8
2.1. Adsorbsiyona Giriş	8
2.2. Adsorbsiyon İzotermi	9
2.2.1. Langmuir Adsorbsiyon İzotermi	9
2.2.2. Freundlich Adsorbsiyon İzotermi	10
2.2.3. B.E.T. İzotermi	11
2.3. Ara Yüzey Olayları Ve Diğer Çözelti Özellikleri	12
2.3.1. Arayüzeyde Yönelme Adsorbsiyon	12
2.3.1.1. Yüzeyin Aktivitesi	12
2.3.1.2. Adsorbsiyon Hızı	12
2.4. Katı – Gaz Arayüzeyi	14
2.5. Katı – Sıvı Arayüzeyi	14
2.5.1. Temas Açısı Ve Islatma	14
2.6. Elektrokinetik Potansiyel	16
2.6.1. Kolloidal Partiküllerin Yüğü	16
2.6.1.1. İyonlaşabilir Gruplar Bulunduran Kolloidal Yapılar	16
2.6.1.2. İyonlaşmayan Kimyasal Gruplar İçeren	

Kolloidal Yapılar	16
2.6.2. Elektriksel Çift Tabaka	17
2.7. Stern Tabakasının Geçirgenliği	21
2.7.1. Stern Potansiyeli Ve Elektrokinetik (Zeta ζ)	
Potansiyelin İrdelenmesi	21
2.7.2. Yüzey Potansiyeli	21
2.8. Kolloidal Dağılımlı Polimerik Sistemlerin Kararlılığı	22
2.8.1. Liyofobik Soller	23
2.8.1.1. Kendiliğinden Eskime	23
2.8.1.2. Elektrolit Etkisiyle Pıhtılaşma	23
2.8.2. Derjaguin-Landau ve Verwey-Overback Teorisi	26
2.8.2.1. Çift Tabaka Etkileşimi	26
2.8.2.2. Van Der Waals Çekim Kuvvetleri	27
2.8.3. Elektrolitlerin Pıhtılaşma Konsantrasyonlarının Saptanması	28
2.9. İyon Değişimi	31
2.9.1. İyon Değiştiricilerin Sentez Ve Yapıları	32
2.9.1.1. Fabrikalar ve Ticari İsimleri	35
2.9.2. Sentetik İyon Değiştirici Reçinelerin Özellikleri	35
2.9.2.1. Fonksiyonel Gruplar	36
2.9.2.2. Gözeneklilik	36
2.9.2.3. Çapraz Bağlanma	36
2.9.2.4. Kapasite	37
2.9.2.5. Tanecik Şekli ve Boyutu	37
2.9.3. İyon Değişimi Seçimliliği	38
2.9.3.1. Bir Değerlikli İyonların Seçimliliği	38
2.9.3.2. Çok Değerlikli İyonların Seçimliliği	40
2.9.3.3. İyon Değişimi Seçimliliğini Etkileyen Faktörler	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM	43
3.1. Kullanılan Kimyasallar, Cihazlar Ve Hazırlanan Çözeltiler	43

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	44
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	44
3.1.3. Hazırlanan Çözeltiler	45
3.2. Deneysel Yöntem	45
3.2.1. Metal İyonu Çözeltilerinin Hazırlanması	45
3.2.2. DOWEX 50WX-2-4-8 Katyon Değişirici Reçinelerin Su İçeriğinin Belirlenmesi	45
3.2.3. DOWEX 50WX-2-4-8 Katyon Değişirici Reçineler İçin Kapasite Tayini	46
3.2.4. İyon Değişirici Reçinelerin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	46
3.2.4.1. Başlangıç Konsantrasyonunun İyon Değişimine Etkisi	46
3.2.4.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Denge Sabiti Değişimine Etkisi	47
3.2.4.3. Homojen Fazda Potansiyometrik Çalışmalar	48
3.2.4.4. İyon Değişimi ve Denge Sabiti Üzerinde Sıcaklığın Etkisiyle İlgili Çalışmalar	48
3.2.4.5. İyon Değişimine ve Denge Sabitine pH'ın Etkisi	48
3.2.4.6. İyon Değişimine Çözgenin Etkisi	49
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI	50
4.1. Başlangıç Konsantrasyonunun İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	50
4.2. Toplam Tutunma Sonucu Açığa Çıkan Denge Sabiti Değişimi	56
4.3. Potansiyometrik Ölçüm Sonuçları	62
4.4. İyon Değişimi ve Denge Sabiti Değişimi Üzerinde Sıcaklık Faktörünün Etkisi	67
4.4.1. Değişik Sıcaklıklarda İyon Değişimi Sonuçları	67

4.4.2. Değişik Sıcaklıklarda Denge Sabiti Değişiminin Sonuçları	73
4.5. İyon Değişimi Ve Denge Sabiti Değişimi Üzerinde pH Faktörünün Etkisi	79
4.5.1. İyon Değişimine pH'ın Etkisi	79
4.5.2. Denge Sabiti Değişimine pH'ın Etkisi	85
4.6. Çözgen Olarak Etil Alkolün Bulunduğu Ortamda Gerçekleşen İyon Değişim Sonuçları	91
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	97
5.1. İyon Değişimine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	97
5.2. Denge Sabiti Değişimine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	98
5.3. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisinin Potansiyometrik Olarak Belirlenmesi	99
5.4 İyon Değişimi Ve Denge Sabiti Değişimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi	99
5.5. İyon Değişimi Ve Denge Sabiti Değişimi Üzerine pH'ın Etkisi	100
5.6. İyon Değişimi Üzerine Çözgenin Etkisi	101
5.7. Sonuç	102
KAYNAKLAR	105
EKLER	109
TEŞEKKÜR	116
ÖZGEÇMİŞ	117

SİMGELER DİZİNİ

A	- Hamaker Sabiti
A_1 ve A_2	- Dağıtıcı ve dağıtılan ortamın moleküllerine ilişkin sabitler
B	- Bir sabit ($3,93 \cdot 10^{39}$)
C	- $\exp [(\Delta H_L - \Delta H_1) / RT]$
C	- Elektrolitin konsantrasyonu
C_B	- Konsantrasyon
C ve γ	- Sulu çözeltide konsantrasyon ve aktiflik katsayıları
D	- Dielektrik sabiti
H	- a yarıçaplı iki taneciğin yaklaşabileceği minimum uzaklık
$K_{app}^{B/A}$	- Seçimlilik katsayısı
$K_{Ger}^{B/A}$	- Termodinamik denge sabiti
N_A	- Avagadro sayısı
P_0	- Doygunluk buhar basıncı
PAg	- Gümüş iyonunun saptanan çözünürlük değeri
R	- Gaz Sabiti (cal / mol . $^{\circ}K$)
S	- Toplam yüzey alanı
T	- Sıcaklık ($^{\circ}K$)
V_A	- London tipi atraksiyon enerjisi
V_A	- Çekim enerjisi
V_R	- İtme etkileşim enerjisi
V_R	- İtme enerjisi
W_a	- Adhezyon enerjisi
X ve δ	- Reçine fazında mol kesri ve aktiflik katsayısı
a	- Sıcaklığa bağlı parametre
a_B	- Aktivite
$c_{pht.}$	- Pıhtılaşma konsantrasyonu
e	- Yüzeydeki toplam elektriksel yük
k ve n	- Sabitler

n_0	- İyonların çözeltideki başlangıç konsantrasyonları
n_+ ve n_-	- Sabit yüzeyden x uzaklığındaki noktada birim hacimdeki iyon sayısı şeklinde tanımlanan konsantrasyon büyüklükleri
p	- Basınç
q_1 ve q_2	- Elektriksel yükler
v	- Adsorblayıcı katı maddenin 1 g miktarının denge anında adsorbladığı hacim
v_m	- 1 g adsorblayıcı miktarın bir monomoleküler tabaka oluşturacak şekilde adsorblayabileceği hacim değeri
z	- İyonik yük
\bar{a}	- Reçine formunda aktiflikler
Γ_A ve Γ_B	- Yüzey aşırı konsantrasyonu
ΔG	- Serbest enerji
ΔH	- Entalpisi
ΔH_1	- Adsorbsiyon ısısı
ΔH_L	- Kondanzasyon (sıvılaşma) ısısı
ΔS	- Entropi
γ	- Yüzey gerilimi
ζ	- Zeta potansiyeli
ρ	- ψ potansiyelinin geçerli olduğu noktada hacimce yük yoğunluğu
σ	- Kolloidal taneciğin 1 cm ² 'lik yüzeyindeki elektriksel yükü
ψ	- Elektriksel çift tabaka potansiyeli
ψ_0 ve χ (chi)	- Potansiyel büyüklükleri
ϕ	- Elektriksel potansiyel
ϵ	- Ortamın geçirgenliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.2.1.1. Langmuir izotermi ve lineerleştirilmiş hali

Şekil 2.2.2.1. Freunlich izotermi

Şekil 2.2.3.1. BET izotermi

Şekil 2.3.1.2.1. α ve β fazları arasındaki arayüzey görünümü

Şekil 2.5.1.1. Sıvı-katı faz arası temas açısının değeri

Şekil 2.6.1.2.1. AgI solü üzerinde iyonik adsorbsiyon

Şekil 2.6.2.1. İyonik dağılımın koloidal yüzeydeki düzeni

Şekil 2.6.2.2. İyonik konsantrasyonun uzaklığa göre değişimi

Şekil 2.6.2.3. Elektriksel çift tabaka potansiyelinin x uzaklığına göre değişimi

Şekil 2.8.1.2.1. ζ potansiyelinin elektrolitin konsantrasyonuyla değişimi.

Şekil 2.8.3.1. Etkileşim enerjilerinin tanecikler arasındaki uzaklığa göre değişimi

Şekil 2.8.3.2. Elektriksel yüklerin pıhtılaşma konsantrasyonu üzerine etkisi

Şekil 2.9.1.1. Katyon değiştirici reçine

Şekil 2.9.1.2. Çapraz bağlı polistirenin eldesi

Şekil 2.9.1.3. Sülfolanmış çapraz bağlı polistirenin eldesi

Şekil 3.1.1. Deneysel model.

Şekil 4.1.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Zn(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine etkisi

Şekil 4.1.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Co(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine etkisi

Şekil 4.1.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cu(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine etkisi

Şekil 4.1.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine etkisi

Şekil 4.1.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine etkisi

Şekil 4.1.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cr(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine etkisi

Şekil 4.2.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Zn(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi

Şekil 4.2.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Co(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi

Şekil 4.2.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cu(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi

Şekil 4.2.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi

Şekil 4.2.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(III) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi

Şekil 4.2.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cr(III) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi

Şekil 4.3.1 Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Zn(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi

Şekil 4.3.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Co(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi

Şekil 4.3.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Cu(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi

Şekil 4.3.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Fe(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi

Şekil 4.3.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Cr(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi

Şekil 4.4.1.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Zn(II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.1.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Co(II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.1.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cu(II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.1.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.1.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(III) iyon değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.1.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cr(III) iyon değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.2.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Zn(II) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.2.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Co(II) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.2.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cu(II) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.2.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(II) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.2.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(III) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.4.2.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cr(III) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi

Şekil 4.5.1.1. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Zn(II) iyon değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.1.2. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Co(II) iyonlarının iyon değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.1.3. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Cu(II) iyonlarının iyon değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.1.4. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Fe(II) iyonlarının iyon değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.1.5. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Fe(III) iyonlarının iyon değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.1.6. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Cr(III) iyonlarının iyon değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.2.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Zn(II) iyonları için pH'ın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.2.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Cu(II) iyonları için pH'ın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.2.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Fe(II) iyonları için pH'ın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.2.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Fe(III) iyonları için pH'ın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.5.2.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Cr(III) iyonları için pH'ın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi

Şekil 4.6.1.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Zn(II) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi

Şekil 4.6.1.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Co(II) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi

Şekil 4.6.1.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Cu(II) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi

Şekil 4.6.1.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Fe(II) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi

Şekil 4.6.1.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Fe(III) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi

Şekil 4.6.1.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Cr(III) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.8.1.2.1. Elektrolitlerin mmol / dm³ konsantrasyon birimiyle farklı soller üzerindeki pıhtılaşma güçleri

Çizelge 2.8.1.2.2. Altın ve alüminyum solleri üzerine değişik elektrolitlerin pıhtılaşma değerleri

Çizelge 2.9.1.1.1 Amerika Birleşik Devletlerinde başlıca iyon değiştirici üreticileri

Çizelge 4.1.1. Zn(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine (Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

Çizelge 4.1.2. Co(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine (Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

Çizelge 4.1.3. Cu(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine(Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

Çizelge 4.1.4. Fe(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine (Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

Çizelge 4.1.5. Fe(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine(Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

Çizelge 4.1.6. Cr(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine (Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

Çizelge 4.2.1. Zn(II) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonun denge sabiti üzerine etkisi.

Çizelge 4.2.2. Co(II) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonun denge sabiti üzerine etkisi.

Çizelge 4.2.3. Cu(II) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonun denge sabiti üzerine etkisi.

Çizelge 4.2.4. Fe(II) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonun denge sabiti üzerine etkisi.

Çizelge 4.2.5. Fe(III) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonun denge sabiti üzerine etkisi.

Çizelge 4.2.6. Cr(III) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonun denge sabiti üzerine etkisi.

Çizelge 4.3.1. Zn(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları

Çizelge 4.3.2. Co(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları

Çizelge 4.3.3. Cu(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları

Çizelge 4.3.4. Fe(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları

Çizelge 4.3.5. Fe(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları

Çizelge 4.4.1.1. Zn(II) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Zn(II) / g Dowex cinsinden) miktarları.

Çizelge 4.4.1.2. Co(II) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Co(II) / g Dowex cinsinden) miktarları.

Çizelge 4.4.1.3. Cu(II) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Cu(II) / g Dowex cinsinden) miktarları.

Çizelge 4.4.1.4. Fe(II) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Fe(II) / g Dowex cinsinden) miktarları.

Çizelge 4.4.1.5. Fe(III) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Fe(III) / g Dowex cinsinden) miktarları.

Çizelge 4.4.1.6. Cr(III) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Cr(III) / g Dowex cinsinden) miktarları.

Çizelge 4.4.2.1. Zn(II) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi

Çizelge 4.4.2.2. Co(II) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi

Çizelge 4.4.2.3. Cu(II) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi

Çizelge 4.4.2.4. Fe(II) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi

Çizelge 4.4.2.5. Fe(III) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi

Çizelge 4.4.2.6. Cr(III) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi

Çizelge 4.5.1.1. Zn(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.1.2. Co(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.1.3. Cu(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.1.4. Fe(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.1.5. Fe(III) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.1.6. Cr(III) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.2.1. Zn(II) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.2.2. Co(II) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.2.3. Cu(II) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.2.4. Fe(II) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.2.5. Fe(III) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.5.2.6. Cr(III) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'ının etkisi

Çizelge 4.6.1. Zn(II) iyonlarının iyon değişimine çözünenin etkisi

Çizelge 4.6.2. Co(II) iyonlarının iyon değişimine çözünenin etkisi

Çizelge 4.6.3. Cu(II) iyonlarının iyon değişimine çözünenin etkisi

Çizelge 4.6.4. Fe(II) iyonlarının iyon değişimine çözünenin etkisi

Çizelge 4.6.5. Fe(III) iyonlarının iyon değişimine çözünenin etkisi

Çizelge 4.6.6. Cr(III) iyonlarının iyon değişimine çözünenin etkisi

1.GİRİŞ

İyon değişim yönteminin kimyanın hemen hemen her dalında kullanılması, iyon değiştirici maddeler üzerinde çok sayıda çalışmanın yapılmasına neden olmuştur. İyon değiştirici reçineler, analitik kimyada, endüstriyel kimyada, fizikokimyada düşük konsantrasyonlarda veya endüstriyel ölçülerde, benzer özellik gösteren maddelerin ayrılmasında etkin ve genel bir yöntem sağlar. İyon değişimi prosesi, anyonların ve katyonların değişimi ile ilgilidir.

İyon değiştiriciler, yüzeylerinde bulunan iyonları çözeltideki iyonlarla tersinir olarak değiştiren maddelerdir. Tersinirlik ve iyon değiştiricinin yapısının proses sırasında değişmeden kalması iyon değişimi prosesinde can alıcı hususlardır.

İyon değişimi yöntemi çok önemli uygulamaları olan bir yöntemdir. Sert sudan endüstriyel su eldesi, suyun deiyonizasyonu, ayrıca analizlerde, pek çok kimya prosesinde yararlı ayırma yöntemleri sağlar. İyon değişimi yöntemi, kimyasal sentezlerde, tıbbi araştırmalarda, gıda teknolojisinde, madencilikte, tarımda ve pek çok değişik alanda, özel yarar sağlayan bir yöntemdir. Sulu süzüntüden ağır metallerin geri kazanımı için başlıca metotlar kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon üzerine adsorbsiyon, membran ayırmaları ve elektrolitik proseslerdir. Aktif karbon ve polimerik reçineler, yüksek adsorbsiyon ve iyon değişim kapasitelerinden dolayı kullanılır.

(Ramos ve ark 2005 ve Christensen ve Thomson 2005)

1.1. Tarihi Gelişim

Modern anlamda katyon değiştirici reçineler 1944 yılında Amerika 'lı kimyacı *D'Alerio* tarafından geliştirilmiştir. Reçineler stiren ve divinilbenzenin kopolimerizasyon ürünü olarak elde edilmiş ve 1948 yılında da aynı bazda anyon değiştiriciler sentezlenmiştir. Bu iki tür reçine birlikte kullanıldığında sudaki bütün iyonları uzaklaştırabilmektedir. Ayrıca seçicilik özelliklerinden dolayı çeşitli basit iyonlar ve moleküler iyonların ayrılmasında da kullanılırdırlar. Bugün için yüksek kapasiteleri, seçicilikleri, termal ve kimyasal kararlılıkları, her pH'da işlevsel olmaları gibi üstünlüklerinden dolayı tüm dünyada en yaygın ve yoğun kullanılan iyon değiştirici materyaller jel yapılı bu

reçinelerdir. İyon değiştiricileri ile çözeltiler arasındaki dengeler üzerine bugüne değin çok sayıda deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır.

1940'lı yıllarda yapılan teorik incelemelerde iyon - değişim empirik eşitlikler halinde verilmeye çalışılmış, temel fiziksel faktörlerin dikkate alınması ve anlaşılması yavaş bir gelişim seyri göstermiştir. Organik reçineler ilk kez olarak yapı, kapasite ve çapraz bağ derecesi gibi özellikler sistematik bir şekilde değiştirilebilmiş ve çeşitli fiziksel faktörlerin etkileri ayrı ayrı incelenebilmiştir. Bu dönemde iyon değiştiricileri ile çözeltiler arasındaki dengeler üzerine birçok teori geliştirilmiş ve bu teoriler deneysel sonuçlarla iyi bir uyum göstermiştir. Böyle olmakla birlikte, iyon değişim dengelerine ilişkin teorik yorum ve yaklaşımların tam olarak anlaşılmasında diğer iyon-değişim olgu ve olaylarına kıyasla daha büyük zorluklar ortaya çıkmıştır. Örneğin, bu dönemde iyon-değişim dengelerini tanımlamanın uygun bir yolu olarak, hiçbir model ve varsayım gerektirmeyen termodinamiğe başvurulmuştur. Öte yandan fiziksel kuvvetlere dayalı bir açıklama ortaya koyabilmek ise bir model kurmayı gerektirmektedir.

Soyut termodinamiğe dayanan yaklaşımın ilk örneği *Kieland* tarafından 1935 yılında ortaya konmuş, 1953 yılında da *Gaines ve Thomas* tarafından daha incelikli bir teori geliştirilmiştir. Bugün için yalnızca tarihsel değeri olan erken dönem teorik çalışmalarda empirik ve yarı-empirik eşitlikler ile deneysel sonuçlar uydurulmaya çalışılmış, bu amaçla da kütlelerin-etkisi yasası veya *Langmuir / Freundlich* tipi adsorpsiyon izotermelerinin modifikasyonlarına dayalı eşitlikler kullanılmıştır. Ancak bu tip eşitlikler "düzenli" davranmayan zeolitler ile jel yapılı reçineler için başarılı olmamıştır. İlk kez olarak *Kieland*, değiştiricinin su içeriğindeki ve elektrolit sorpsiyonunda değişmeleri ihmal ederek, iyon-değişim dengelerini tanımlamak için katı faz aktiflik katsayıları ve termodinamik denge sabitini kullanmıştır. *Gaines ve Thomas*'ın soyut termodinamik yaklaşımı da buna benzemekte ancak hiçbir ön-kabul yada model gerektirmeden tamamen termodinamik bağıntılara dayanmaktadır. Bu yaklaşımda termodinamik denge sabiti ve değiştirici fazındaki aktiflik katsayıları çeşitli koşullar altında deneysel olarak ölçülen seçimlilik katsayılarından hesaplanmış ve bu amaçla *Gibbs-Duhem Eşitliği* kullanılmıştır.

1954 yılında *Pauley* iyon-değişim dengelerindeki seçimlilikleri çok basit bir elektrostatik model kullanarak yorumlamıştır. Bu modelde karşıt-iyonlar ile

değiştiriciye bağı sabit iyonik gruplar arasındaki elektrostatik çekim dikkate alınarak seçimlilik katsayısı ile *Debye-Hückel parametresi* (a°) arasında bir korelasyon aranmış ve elde edilen eşitlik yardımıyla seçimlilik katsayıları hesaplanmıştır.

İyon-değiştirici reçinelerin özelliklerini yansıtan ilk model *Gregor* tarafından ortaya atılmıştır. *Gregor* solvasyon kabuklarını iyonların bir parçası sayarken (hidratize iyonlar), başkaları çözgenin bir parçası saymışlardır. Modelin temelinde iyonik hidrasyon çok önemli bir anahtar rolü oynar.

Katchalsky ile *Haris* ve *Rice* tarafından geliştirilen modeller moleküler bir temele dayanmaktadır. Birçok yönden birbirine benzeyen bu modeller ilk olarak lineer polielektrolitler için geliştirilmiş, daha sonra çapraz-bağı jellere uygulanmıştır. Elektrostatik etkileşimlerin hesaplanmasında *Rice* ve *Haris*'in yaklaşımı *Katchalsky*'den farklılık gösterir. *Rice* ve *Haris*'in yaklaşımında değiştirici içindeki sabit iyonik gruplarının dağılımının pratikçe uniform olduğu kabul edilir ve aynı ya da farklı zincirler üzerinde yer alıp almadığına bakılmaksızın yalnızca en yakın komşu iyonik gruplar arasındaki etkileşimler dikkate alınır. Yalnızca düşük çapraz bağı reçinelere uygulanan *Katchalsky* yaklaşımında ise aynı tek bir zincir üzerindeki bütün gruplar arası etkileşimler gözardı edilir.

Gregor ve Rice-Harris'in iki temel teorisinden farklılık gösteren bir başka teori de *Eiseman* tarafından ortaya atılmıştır. Bu teori şöyle özetlenebilir: Eğer tek değerli bir karşıt iyon seyreltik çözelti içinden reçine fazına çekilir ve sabit iyonik grup ile temas girerse iki tip etkileşme enerjisi gündeme gelir. a) Sabit iyonik grup ile karşıt iyon arasındaki elektrostatik etkileşme, b) sabit iyonik grup ile karşıt iyonun temasını sağlamaya yetecek kadar su molekülünün bu iki tür iyonun çevresinden uzaklaştırmak için gerekli serbest enerjiler. *H. F. Walton*, sülfonize kömür bazlı ve H-formlu Zeo-Karb değiştiricisiyle katyon değişim dengeleri incelenmiştir. *W. C. Bauman* ve *J. Eichhorn*, yeni geliştirilmiş ve ticari adı Dowex 50 olan reçine yapılı bir sentetik katyon değiştiricinin temel takas özelliklerini incelemişler ve sülfonik asit grupları içeren bu reçinenin kuvvetli asitlere, kuvvetli bazlara ve yüksek sıcaklıktaki yükseltgenlere karşı, sülfolanmış fenol formaldehit reçinelerine kıyasla daha dayanıklı olduğunu saptamışlardır.

H.P. Gregor, sülfonik ve karboksilik asit katyon değiştiricileri ile gerçekleştirdiği deneylerde alkali metal katyonları ile takas dengeleri oluşturmuş ve dağılım sabitlerini

belirlemiştir. *W.J. Argersinger ve A.W. Davidson*, Dowex 50 katyon değiştiriciyle yaptıkları deneylerde, denge kurulduğu zaman, çözelti ile katı reçine arasında iyon değişimine (takasına) ek olarak reçinenin su soğurduğunu ve elektrolit adsorpladığını saptamışlardır. *J.L. Pauley*, iyon değiştirici reçinelerdeki seğimliliği, sistem üzerine etkileyen kulomb kuvvetlerini dikkate alarak açıklamaya çalışmış ve elektrostatik bir model önermiştir. Bu modelde reçine fazı, rastgele dağılmış negatif işaretli nokta yükler ve katyonlar olarak düşünölmüş, katyonların reçine fazından ortalama olarak en yakın yaklaşma uzaklıklarında (adsorplanmış hidratize katyon yarıçapı artı reçine anyonunun yarıçapı) tutuldukları kabul edilmiştir. *B. Soldano ve Q.V. Larson*, anyon ve katyon değiştiricilerin ozmotik katsayılarını iki parametrelili bir eşitlikle tanımlamışlar, iki parametrenin kendi aralarında bağımlı olduklarını saptamışlardır. *O.D. Bonner ve F.L. Livingston*, % 4, 8, ve 16 DVB çapraz bağ derecelerine sahip Dowex 50 katyon değiştiricilerini kullanarak Cu^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının katyon değişim dengelerini incelemişlerdir. *M.M. Reddy ve arkadaşları*, polielektrolit çözeltileri üzerinden elde ettikleri termodinamik verileri iyon değişim seğimliliğinin önceden tahmin edilmesinde kullandılar. Bu araştırmacılar, çapraz-bağlı polistiren sülfonat reçinelerinde bulunan iki-değerlikli bir makro iyon ile çözeltilerin iğerdiği bazı iki-değerlikli iz iyonlar arasında geręekleřen takasa ilişkin seçimlilik katsayısını termodinamik yoluyla hesapladılar. Hesaplama işleminde Gibbs-Donnan eşitliğini kullanan araştırmacılar, takas edilen iyonların reçine fazındaki aktiflik katsayısı oranlarını da Gibbs-Duhem eşitliğinden ve polistiren sülfonatların ozmotik katsayılarından giderek belirlediler. *M.M. Reddy ve J.A. Marinsky*, değişik çapraz bağ derecelerindeki polistiren-sülfonik asit katyon değiştiricilerini ve batch tekniğini kullanarak hidrojen iyonu ile kalsiyum, stronsiyum, kobalt, nikel, çinko ve kadmiyum iyonları arsındaki takasa ilişkin seçimlilik parametrelerini tayin etmişlerdir. *G.E. Boyd ve arkadaşları*, çok düşük çapraz bağlı polielektrolit jellerin eşdeğer su iğerikleri ve hacimlerine ilişkin deneysel ölçümleri, kütle etkisi yasası konsantrasyon çarpımı denge sabitinin (K_m) termodinamik olarak hesaplanmasında kullandılar. *C. Poitrenaud*, su içinde şişmiş bir katyon değiştirici ile çözgeni suyla karışmayan metalik şelat çözeltileri arasındaki metalik element paylaşımını incelemiştir. Bu çalışmada bakır(II), demir(III) ve uranyum(VI) iyonlarının Dowex 50 W-X4 reçinesi ile benzenasetilaseton çözeltileri arasında, Al (III) iyonunun da Dowex 50 W-X4 reçinesi ile

benzen-oksijen çözeltisi arasındaki dağılımı ölçülmüş ve sonuçlar teorik olarak açıklanmıştır. *J. Novosad ve A.L. Myers*, reçine fazının yalnızca sabit iyonik gruplar ve karşıt iyonlar içerdiği kabulünü terk ederek iyon değişiminin termodinamiği için yeni bir yaklaşım geliştirmişlerdir. Gözenek yapısı büyük (makroporoz) reçinelerin çözgen ve elektrolit de absorpladığını kabul eden araştırmacılar test edilmek üzere yeni eşitlikler önermişlerdir. *M.B. Jackson ve N.H. Pilkington*, 1986 yılında, bu doktora çalışmasının itici gücünü oluşturan ve ona yön veren bir makale yayınladılar. Bu makalede, geçmiş literatüre atıf yapılarak, bir iyon değiştirici reçinenin çapraz bağ derecesi arttıkça reçinenin tercih edilen iyonla karşı gösterdiği seçimliliğin de arttığı/artacağı genellemesi sorgulanıyordu. Araştırmacılara göre, %1-16 DVB aralığındaki sülfolanmış polistiren katyon değiştiriciler için iki-değerlikli iyonlara karşı seçimliliği üzerine çapraz bağ derecesinin önemli bir etkisi yoktu. Ayrıca bir tip seçimlilik katsayısı bilindiğinde diğerine geçmek mümkündü. *G.J. Sevenich ve J.S. Fritz*, aynı yıl içinde, düşük kapasiteli sülfolanmış katyon değiştirici reçinelerdeki metal iyon seçimliliğini kromatografik amaçla incelediler. *K. Sun ve G.E. Boyd*, başlangıç olarak Mg^{2+} iyonu içeren çapraz bağlı polielektrolit jel ile seyreltik perklorat çözeltileri içindeki iki-değerlikli Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} katyonlarının takasına eşlik eden termal etkileri kullanarak mikroklorimetrik ölçümler yapmışlardır. *H. Kimizuka ve arkadaşları*, iyon değiştirici reçine – elektrolit çözeltisi dengelerini termodinamik bazında incelemişlerdir. *R. Rahbari ve J. François*, farklı pH'larda, alüminyum iyonları ve bunların hidroliz ürünleri ile akrilik asit – akrilamid kopolimerleri arasındaki etkileşimleri NMR tekniğini kullanarak incelemişlerdir. *S.O. Russo ve G.I.H. Hanania*, elektrolit çözeltilerinin ideallikten sapmasına ilişkin Debye-Hückel aktiflik katsayısı yaklaşımına ek olarak, sapmayı iyon-çifti oluşumuyla iyonik assosiyasyona bağlayan bir yaklaşım getirmişlerdir. *I.L. Jones ve G. Carta*, çapraz bağ dereceleri % 4- 10 arasında değişen sülfolanmış polistiren-divinibenzen reçinelerini kullanarak amino asitler ve dipeptitlerin sorpsiyon dengelerini incelemişler, etkileşiminin kaynağında esas olarak reçinedeki H^+ iyonları ile amino asitler ve dipeptit katyonları arasında gerçekleşen iyonik takasın reçinedeki H^+ iyonları ile amino asitler ve dipeptit katyonları arasında gerçekleşen iyonik takasın bulunduğu sonucuna varmışlardır. (Kadan, 1999)

1.2. Konu Üzerine Araştırmalar

Sentetik iyon değiştirici reçineler, çözücülerde, çözünmeyen belirli bir kapasiteye sahip polielektrolitlerdir. İyon değiştiriciler, fonksiyonlu gruplarına göre anyon değiştiriciler, kation değiştiriciler ve amfoterik değiştiriciler olarak sınıflandırılabilir. Fonksiyonlu gruplarının asit ve baz oluşuna göre, iyon değiştirici reçineler kuvvetli ve zayıf asit, kuvvetli ve zayıf baz iyon değiştiriciler olarak sınıflandırılmaktadır. Kuvvetli asit ve kuvvetli baz iyon değiştiriciler, divinil benzenle çapraz bağlanmış polistiren matriksine bağlı iyon olarak, sülfü gruplarını ve kuaterner amonyum gruplarını içeren reçinelerdir. (Dorfner 1972) Organik iyon değiştirici, inorganik iyon değiştiriciyle karşılaştırıldığında; kuvvetli iyonların varlığında daha büyük değişim kapasitesine sahiptir. (Vasilyuk ve ark 2003)

İyon değiştirici reçineler, atık su muameleleri için önemli bir alternatif olarak son yıllarda geliştirilmektedir. İyon değişim tutunma dengesi üzerine ve reçine fazları arasındaki metal iyonlarının dağılımı üzerine kompleks oluşumunun etkisi kapsamlı bir şekilde çalışılmaktadır. Dowex A-1, Duolite GT-73 ve NKA-9 gibi iyon değiştirici reçineler üzerine, metal iyonlarının adsorbsiyonu üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. (Demirbaş ve ark, 2004)

Sentetik reçineler kullanılarak yapılan iyon değişimi su ve atık sudaki inorganik kirlenmeler için pek çok su işleme proseslerinde seçici metot olmuştur. (Rengaraj ve ark 2001)

(Conaghey ve ark 1998) yaptığı çalışmada; kuvvetli zayıf reçinelerin her ikisi kullanılarak ve reçinenin tanecik büyüklüğü, polimerin çapraz bağ derecesinin etkisi belirlenmiştir.

Sulu çözeltilerden çok değerlikli toksik iyonların geri kazanımı, elektrodializ ile iyon değişiminin bir kombinasyonu olan iyon değişim destekli elektrodializ prosesi yardımıyla başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olabilmektedir. (Vasilyuk ve ark 2003)

Metal tuzlarının sulu çözeltisi ve iyon değiştirici reçine arasında çözünen - çözücü dağılımı , oda sıcaklığında belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, reçine yapısının elastiki özellikleri hesaba katan bir elastiki ilişkiyle kombine edilen genişletilmiş UNIQUAC modeliyle şekillendirilmiştir. (Christensen ve Thomson, 2005)

Üç farklı karboksilik asit reçinesi üzerine alkali ve toprak alkali katyonlarının alıkonmasına sıcaklığın etkisi (Kolpachnikova ve ark 1998) ve Pb(II), Cd(II) hümik asidin adsorbsiyonu üzerine pH ve iyonik kuvvetin etkisi araştırılmıştır. (Abate ve Masini, 2005) Ayrıca iyon değiştirici reçinelerin katalist olarak da kullanıldığı çalışmalar vardır.(Chakrabarti ve Sharma, 1993)

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Adsorbsiyona Giriş

Adsorbsiyon, bir faz içindeki iyon veya moleküllerin diğer faz yüzeyinde birikimleridir. Adsorbsiyon ara yüzeylerde, iki faz arasında oluşur. Bu fazlar sıvı-sıvı, sıvı-gaz, gaz-katı ya da sıvı-katı olabilir. Katıların sıvılarda dispersiyonu iki grupta incelenir. Birinci grupta, kolloid sıvıya kuvvetle bağlı olarak tutunur ve sıvıdan güçlkle ayrıldığı için stabilitesi yüksektir. Bu tür kolloidlere ortamı seven (liyofilik), ortam su ise suyu seven hidrofilik kolloidler denir. İkinci grupta ise; ortamı sevmeyen (liyofobik) ve ortam su ise suyu sevmeyen (hidrofobik) kolloidler bulunur.

Adsorbsiyon fiziksel veya kimyasal adsorbsiyon şeklinde olabilir. Moleküllerin, dipollerin çekimi sonucu oluşan Van Der Waals kuvvetlerine dayanan adsorbsiyon fiziksel adsorbsiyon adını alır. Van Der Waals kuvvetleri uzun mesafelerde etkili olmakla birlikte zayıf kuvvetlerdir. Bu yüzden fiziksel adsorbsiyonla bir faza bağlanan molekül yapısını değiştirmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Daha çok adsorbe olan maddenin özelliklerine bağlıdır. Aktivasyon enerjisi önem taşımaz. Fiziksel adsorbsiyon tersinir özelliكتedir ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir. Kimyasal adsorbsiyonda adsorbe olan molekül yüzeye kimyasal bağ (çoğunlukla kovalent bağ) ile bağlanır. Adsorbsiyon tek tabakalıdır. Genelde adsorbsiyonda aktivasyon enerjisi rol oynar. Kimyasal adsorbsiyon tersinir değildir ve ancak yüksek sıcaklıklarda ısıtma ile moleküller ayrılabilir.

İyon değişiminde ise iyonlar kendi yüklerine ters yüzey yükleri ile çekilir ve yüzeyde birikirler. İyon yükünün artması ile adsorbsiyon artar ve iyonların hidrasyonu ile azalır.

Adsorbsiyon reaksiyonları ekzotermiktir. Sistemlerde adsorbsiyon kapasitesi, sıcaklığın azalmasıyla artar. pH adsorbsiyonu etkiler ve protolizin ya da bileşiklerin iyonizasyonunun derecesini etkiler. (Yüksel 1999)

2.2. Adsorbsiyon İzotermi

Çeşitli adsorbsiyon izoterm eğrilerine, doğrusal regresyon (istatistiksel yöntem) işlemlerinin uygulanmasıyla elde edilen matematiksel ifadelerden en önemli üç tanesi *Langmuir, Freundlich ve Brunauer – Emet - Teller (BET)* adlarıyla bilinmektedir.

2.2.1. Langmuir Adsorbsiyon İzotermi

Langmuir tarafından ortaya atılan görüş şöyle özetlenebilir: Katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorblanan tabaka bir molekül kalınlığındadır. Langmuir adsorbsiyon izotermi aşağıdaki ilkelere dayanmaktadır.

a) Adsorbsiyon mono moleküler tabakalıdır.

b) Adsorbsiyon lokalize durumdadır.

c) Adsorbsiyon ısısı örtülü yüzeyden bağımsızdır. Ayrıca dengeye ulaşıldığında adsorbsiyon hızı ile desorbsiyon hızı eşit kabul edilmektedir.

Düşük basınçta Langmuir izotermi (2 . 1) eşitliği ile verilmektedir.

$$v = v_m \frac{a \cdot p}{1 + a \cdot p} \quad (2 . 1)$$

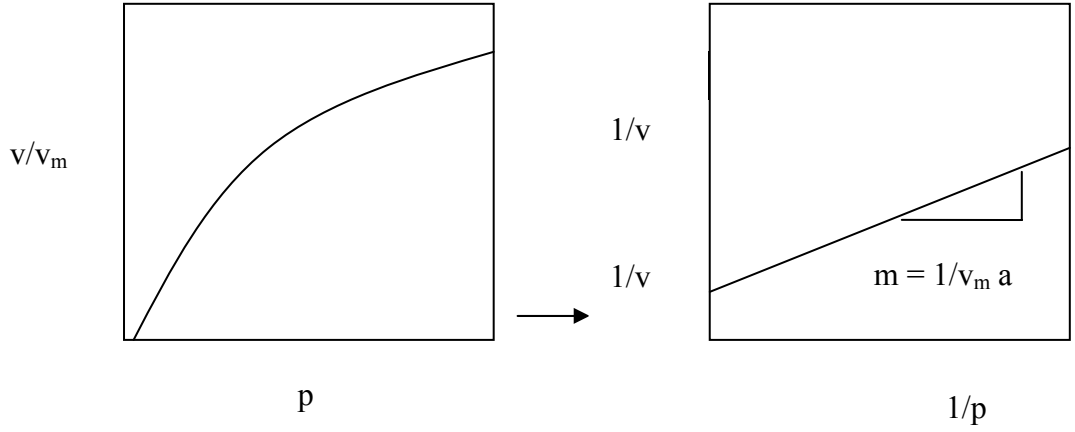
yapısını alır.

v : Adsorblayıcı katı maddenin 1 g miktarının denge anında adsorbladığı hacim

v_m : 1 g adsorblayıcı miktarın bir monomoleküler tabaka oluşturacak şekilde adsorblayabileceği hacim değeri

p : Basınç

a : Sıcaklığa bağlı parametre



Şekil 2.2.1.1. Langmuir izotermi ve lineerleştirilmiş hali

2.2.2. Freundlich Adsorbsiyon İzotermi

Langmuir izotermi adsorbsiyon yapan yerlerin eşit özellikte olması kabulüne dayanır. Ancak bazı hallerde enerji açısından en avantajlı yerler önce doldurulur. Bu noktayı dikkate alan Freundlich bu değişimin logaritmik olduğu esastan hareketle;

$$v = kp^{1/n} \quad (2.2)$$

Freunlich izotermi tanımlamıştır. Şekil 2.2.2.1.'de Freunlich izotermi verilmiştir. Lineerleştirilmiş halde denklemi şu şekilde ifade edilebilir.

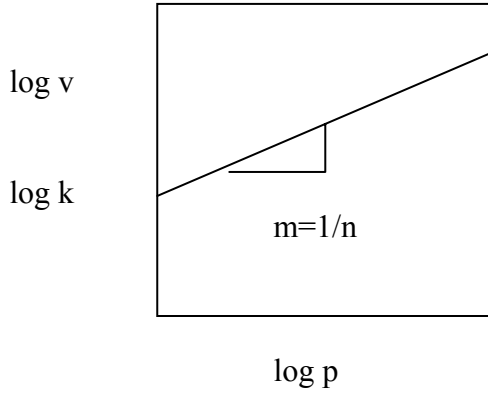
$$\log v = \log k + \frac{1}{n} \log p \quad (2.3)$$

olarak ifade edilir.

v : Adsorblayıcı katı maddenin 1 g miktarının denge anında adsorbladığı hacim

p : Basınç

k ve n : Sabitler



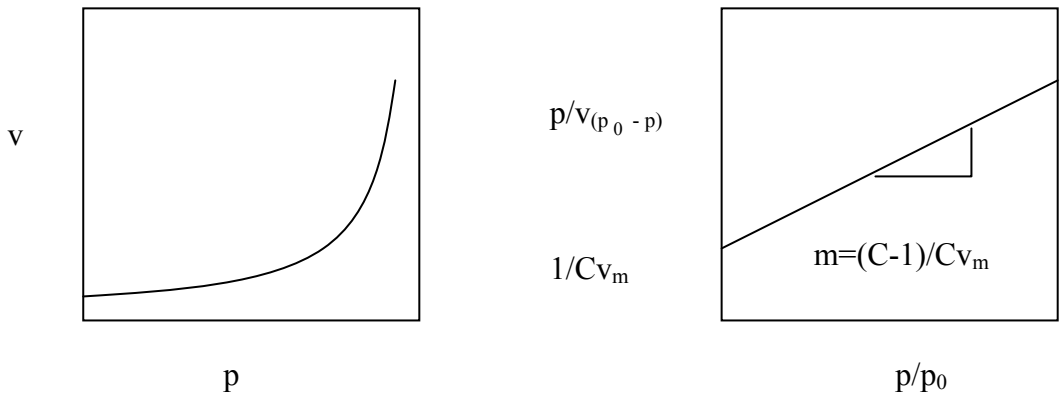
Şekil 2.2.2.1. Freunlich izotermi

Freunlich izotermi, çözeltiler içinde kullanılan reçinenin adsorbsiyon karakteristiklerini tanımlamak için ve özellikle atık sudaki metallerin adsorbsiyonunda iyon değişimi reçinelerinin kullanılmasıyla uygulanmaktadır. (Demirbas ve ark 2004)

2.2.3. B.E.T İzotermi

(BET) izotermi, Langmuir izotermi için çok tabakalı adsorbsiyon olarak düşünülebilir. BET izoterm eşitliği adsorblanan moleküler tabakaların yoğunlaşma ve buharlaşma hızlarının dengeye ulaşması temelinden hareket edilerek türetilmiştir. BET çok tabakalı adsorbsiyon izotermi (2 . 4) denkleminde verilmektedir.

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C-1)}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.4)$$



Şekil 2.2.3.1. BET izotermi

2.3. Arayüzey Olayları Ve Diğer Çözelti Özellikleri

Moleküller arasında kısa mesafelerde ortaya çıkan Van Der Waals çekim kuvvetleri, sıvı fazın kararlı ve sürekli oluşunda en büyük etmendir. Bu tür kuvvetler “yüzey gerilim” ve “yüzey serbest enerjisi” büyüklüklerinin irdelenmesiyle açıklanabilir. Yüzey gerilim ve yüzey serbest enerjisi, izotermal ve dönüşümlü olarak, yüzeyi birim miktarda arttırmak için gerekli iş şeklinde tanımlanabilir. Birbiriyle karışmayan sıvıların bir arada bulunduğu sistemlerde geçerli olan arayüzey gerilimi ise söz konusu iki sıvının her birinin yüzey gerilim büyüklüğüne oldukça bağımlılık gösterir.

2.3.1. Arayüzede Yönelme Ve Adsorbsiyon

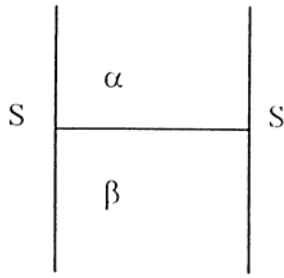
2.3.1.1. Yüzeyin Aktivitesi

Molekül sel yapıların yüzey ve arayüzeyde monomoleküler tabaka oluşturmaları “yüzey aktivitesi” olarak adlandırılan olayı doğurur. Yüzey aktiflik dinamik bir olaydır. Bu nedenle yüzey veya arayüzeyin son durumunda adsorbsiyon ve moleküllerin termal hareketleri nedeniyle tamamen karışma ortaya çıkmaktadır. Yüzey aktif moleküllerin arayüzeyde toplanması arayüzeyin genişlemesine neden olur.

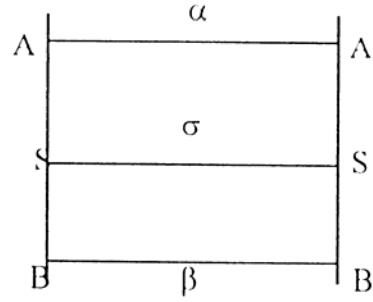
2.3.1.2. Adsorbsiyon Hızı

Yüzey veya arayüzeyde molekül sel yapıların tabakalar halinde adsorblanması, yüzey aktif maddenin çözelti içindeki difüzyon hızına bağımlıdır. Çözelti içindeki arayüzey gerilim dengesi genel olarak birkaç saniyede oluşmaktadır. Adsorbsiyon olayının termodinamik özelliği GİBBS Adsorbsiyon Eşitliği yardımıyla irdelenebilir. Bu amaçla yüzey gerilim verilerinden yararlanılmaktadır.

Şekil 2.3.1.2.1.’den de görüldüğü gibi birbiriyle karışmayan iki sıvı arasında matematiksel olarak SS düzleminin varlığından söz edilebilir.



a) İdeal sistem



b) Gerçek sistem

Şekil 2.3.1.2.1. α ve β fazları arasındaki arayüzey görünümü

Şekil 2.3.1.2.1.'den de izlenebileceği gibi molekül boyutlarının büyüklüğü oranında arayüzeyin alt ve üst kısmında belirli kalınlıkta “kompozisyon değişim bölgesi” ortaya çıkar. σ bölgesi olarak simgelenen bu kesimde adsorbsiyon sonucu yüzey aşırı konsantrasyonu oluşmaktadır.

İki bileşenli basit çözeltiler için yüzey gerilim değişimi,

$$d\gamma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B \quad (2.5)$$

eşitliğiyle verilmektedir.

Diğer taraftan kimyasal potansiyel μ_B çözünen maddenin bağıl aktivitesiyle aşağıdaki bağıntıya uygun olarak değişir.

$$\mu_B = \mu_B^+ + RT \ln a_B \quad (2.6)$$

Çok seyreltik çözeltilerde konsantrasyon aktifliğe eşit kabul edilebileceğinden Gibbs eşitliği,

$$\Gamma_B = -\frac{C_B}{RT} - \frac{d\gamma}{dC_B} \quad (2.7)$$

şeklinde verilir. (Cebe 1987)

2.4. Katı – Gaz Arayüzeyi

Gaz veya sıvı buharı, temiz bir katı yüzeyiyle temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kesimi yüzey üzerinde adsorbe edilmiş tabaka durumuna geçer . Katı yüzeyinde belirli miktar gazın adsorblanması, gaz ve katı yüzeyine bağımlı olmakla birlikte ortamın sıcaklığı gaz basıncıyla da değişmektedir. Yüksek derecede poroziteli katı maddelerin adsorbsiyon gücü de yüksektir. Adsorbsiyonu oluşturan fiziksel kuvvetler değişik şekilde ortaya çıkan çekim kuvvetleridir. Katı yüzeyinde gaz molekülleri adsorblandığında hareket serbestlik derecelerinde azalma olduğu için entropide de azalma görülür. Buna bağlı olarak adsorbsiyonda Gibbs, ΔG , serbest enerjisinde de azalma söz konusu olacağından (2 . 8) bağıntısı uyarınca bu sonuç ancak,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2 . 8)$$

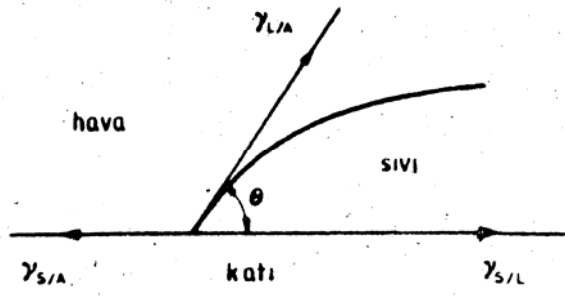
ΔH_{ads} entalpisi negatif değerdeyse sağlanabilmektedir. Denge koşulları altında sıcaklığın düşmesiyle adsorbsiyon artar. İzosterik (sabit adsorbsiyon) ısısı Clasius Clapeyron Dönüşümlü Adsorbsiyon izotermi olarak bilinen aşağıda verilen bağıntıya uygun olarak saptanabilir.

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_v = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (2 . 9)$$

2.5. Katı – Sıvı arayüzeyi

2.5.1. Temas Açısı ve Islatma

Bir sıvı damlası geniş bir katı yüzeyine bırakıldığında iki olasılıkla karşılaşılır. Sıvı damlası katı yüzeyinde yayılır ya da o yüzeye θ açısı yapacak şekilde damlacık durumuna geçer. Şekil 2.5.1.1. katı yüzeyinde bir sıvı damlasını etkileyen yüzey gerilim kuvvetlerini göstermektedir.



Şekil 2.5.1.1. Sıvı-katı faz arası temas açısının değeri

Şekil 2.5.1.1. 'de görülen yüzey gerilimlerin yatay bileşenleri göz önüne alınırsa ,

$$\gamma_{S/A} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/A} \cos \theta \quad (2.10)$$

eşitliğiyle yazılabilir. Dupre bağıntısıyla ($W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{A/B}$), son eşitlik arasında ilgi kurulursa sıvı - katı faz arasındaki adhezyon enerjisi $W_{S/L}$ için önce ,

$$W_{S/L} = \gamma_{S/A} + \gamma_{L/A} - \gamma_{S/L} \quad (2.11)$$

Daha sonra $\gamma_{S/A}$ 'nin karşılığı yerine konursa ,

$$W_{S/L} = \gamma_{L/A} (1 + \cos \theta) \quad (2.12)$$

eşitlikleri elde edilir. Eşitlik (2 . 12) Young eşitliği olarak bilinmektedir. θ temas açısı sıfır olduğunda katı yüzeyin sıvı tarafından ıslatılması tamdır. $0^0 < \theta < 180^0$ olduğundan kısmi bir ıslatma ve $\theta = 180^0$ hiç ıslatma olmamaktadır. (Cebe 1987)

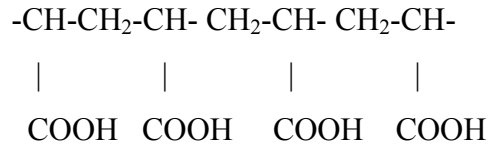
2.6. Elektrokinetik Potansiyel

2.6.1. Kolloidal Partiküllerin Yüğü

Kolloidal partiküller genel olarak elektriksel yük taşırlar. Bu yükleri nedeniyle kısmen iyonik nitelik gösterirler. Kolloidal sistem üzerinde söz konusu olan elektriksel yüklerin dağılım biçimi, sistemin kararlılığı hakkında bilgi verebilir. Ortaya çıkan elektrostatik itme kuvvetleri agregasyon oluşumunu engeller. Kolloidal sistemlerde elektriksel yüklerin orijini iki temele dayanmaktadır.

2.6.1.1. İyonlaşabilir gruplar bulunduran kolloidal yapılar

Bu tür elektriksel yükler kolloidal yapının kimyasal olarak dissosiyasyonundan ileri gelmektedir. Örneğin poliakrilik asit ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$)_n moleküler yapısında olup açık formülü ,



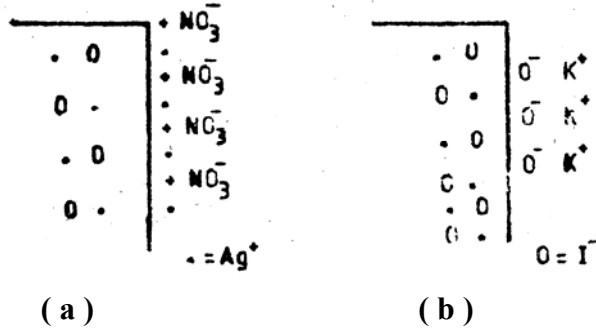
şeklinindedir. Moleküler yapıda bulunan -COOH grupları belirli denge uyarınca kısmen iyonlaşabilir. Misel tipi kolloidler için de benzer düşünce öne sürebiliriz.

2.6.1.2. İyonlaşmayan kimyasal gruplar içeren kolloidal yapılar

Kolloidal taneciklerin adsorbsiyon özellikleri, tanecik büyüklüğü, geometrik yapısı ve yüzeyin fiziksel özellikleri; kimyasal fonksiyonel gruplarıyla çok yakından ilgili olarak değişmektedir. İyonlaşabilir fonksiyonel grup, iyonlaşma sabiti büyüklüğü ölçüsünde çevresinde elektrostatik potansiyel oluşturmaktadır.

Örneğin AgI süspansiyonunda AgNO₃'ün aşırısı söz konusu olduğunda Ag⁺ iyonları kolloidal yüzeyde adsorblanır ve tanecikler elektriksel yönde pozitif duruma geçerler.

Aynı süspansiyonda KI çözelti konsantrasyonu aşırılık gösteriyorsa bu defa I^- anyonları adsorblanır ve kolloidal tanecikler negatif elektriksel yüklü yapıyı benimserler.



a) $AgNO_3$ 'ün aşırısı

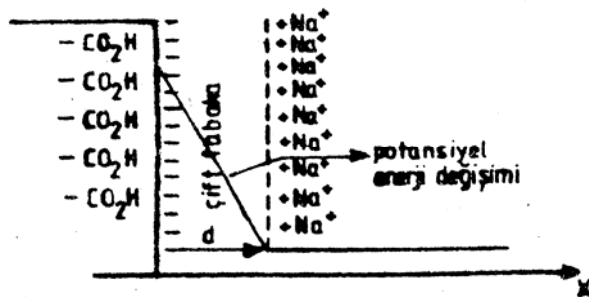
b) KI 'ün aşırı olmasında ortaya çıkabilecek adsorbsiyon türü

Şekil 2.6.1.2.1. AgI solü üzerinde iyonik adsorbsiyon

2.6.2. Elektriksel Çift Tabaka

a) Ortamdaki yüklü partiküllerin varlığı çözeltideki iyonik dağılımı yeniden düzenler. Zıt yüklü iyonlar kolloidal taneciklerin çevresinde çözelti elektronötrallliğini koruyacak biçimde yeni bir dağılıma uğrar. Helmholtz'a göre bu iyonik dağılım adsorbsiyonun olduğu yüzeye paralel konumdadır.

Şekil 2.6.2.1 Poliakrilik aside baz katılmasıyla kısmen nötralleşmesi sonucu ortaya çıkan çift tabaka potansiyelinin değişimini göstermektedir.



Şekil 2.6.2.1. İyonik dağılımın kolloidal yüzeydeki düzeni

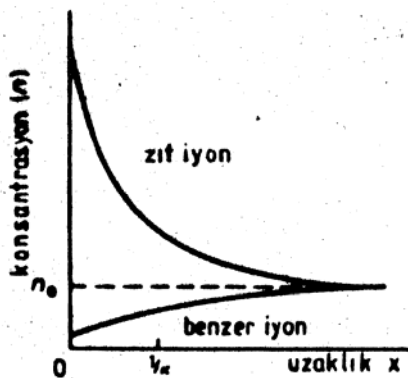
Sistem üzerinde, aralarındaki uzaklık d olan çift tabaka bir tür kondansatör gibi düşünülebilir. Yüklü yüzey ve zıt iyonlar arasındaki potansiyel farkı elektrostatik teoriye göre ,

$$\psi = \frac{4\pi\sigma d}{D} \quad \text{veya} \quad \psi = \frac{4\pi ed}{DS} \quad (2.13)$$

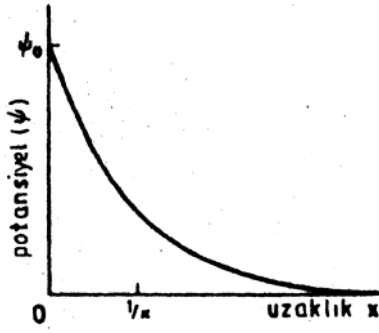
eşitliğiyle verilebilir. Eşitlik (2 . 13) 'de yer alan simgeler sırasıyla D , dielektrik sabiti, σ , kolloidal taneciğin 1 cm^2 'lik yüzeyindeki elektriksel yüke karşılıktır. e , yüzeydeki toplam elektriksel yük S , ise toplam yüzey alanıdır. Şekil 2.6.2.1'den de görüldüğü gibi x uzaklığının fonksiyonu olarak ψ elektriksel çift tabaka potansiyel farkı $0 < x < d$ arasında doğrusal olarak değişim gösterir.

b) Modern Görüş: Elektriksel çift tabaka oluştuğunda, termik salınımlar bu yapıyı bozma eğilimi gösterir. Elektriksel yük yoğunluğu x uzaklığının sürekli bir fonksiyonudur.

Elektriksel çift tabakadan birincisi adsorblanmanın olduğu iç tabakadır. İkincisi ise iyonik hareketlerin olduğu difüzyon tabakasıdır. Difüzyon tabakasındaki elektriksel yük dağılımı Gouy ve Chapman 'a göre Boltzman dağılımına uymaktadır. Şekil 2.6.2.2.'de, yüzeyde adsorblanan iyon, benzer ve zıt iyonların x uzaklığına göre konsantrasyon değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2.6.2.2. İyonik konsantrasyonun uzaklığa göre değişimi



Şekil 2.6.2.3. Elektriksel çift tabaka potansiyelinin x uzaklığına göre değişimi

Elektrolit çözelti ortamında x uzaklığındaki pozitif iyonların konsantrasyonu n_+ ve negatif iyonların konsantrasyonu n_- ,

$$n_+ = n_0 \exp\left(-\frac{ze}{kT} \psi\right) \quad (2.14)$$

$$n_- = n_0 \exp\left(+\frac{ze}{kT} \psi\right) \quad (2.15)$$

n_+ ve n_- sabit yüzeyden x uzaklığındaki noktada birim hacimdeki iyon sayısı şeklinde tanımlanan konsantrasyon büyüklükleridir. Eşitliklerde yer alan n_0 ise iyonların çözeltideki başlangıç konsantrasyonlarıdır.

ψ potansiyelinin geçerli olduğu noktada hacimce yük yoğunluğu ρ ,

$$\rho = ze(n_+ - n_-) \quad (2.16)$$

eşitliğiyle verilebilir. n_+ ve n_- için son eşitlik yeniden yazılırsa,

$$\begin{aligned} \rho &= ze n_0 \left[\exp\left(-\frac{ze}{kT} \psi\right) - \exp\left(+\frac{ze}{kT} \psi\right) \right] \\ &= -2ze n_0 \sinh \exp\left(+\frac{ze}{kT} \psi\right) \end{aligned} \quad (2.17)$$

ρ ; ψ potansiyel büyüklüğüne Poisson eşitliğiyle bağlıdır. İlgili eşitlik ,

$$(e^{-x} - e^{+x}) = -2 \sin x \quad (2.18)$$

eşitliği hatırlatılarak ilgili bağıntı son şekliyle yazılabilmektedir.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (2.19)$$

ϵ ortamın geçirgenliği olarak adlandırılır. Son iki eşitliğin birleştirilmesiyle,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2ze n_0}{\epsilon} \sinh \frac{ze\psi}{kT} \quad (2.20)$$

ikinci dereceden diferansiyel eşitlik oluşturulabilir. Bu eşitliğin çözümüyle ,

$$\frac{2kT}{ze} \ln \frac{(1 + \gamma \exp(-Kx))}{(1 - \gamma \exp(Kx))} \quad (2.21)$$

çözüm eşitliğinde yer alan γ büyüklüğü ise ,

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_0 / 2kT) - 1}{\exp(ze\psi_0 / 2kT) + 1} \quad (2.22)$$

değerindedir.

ϵ büyüklüğü r uzaklığındaki q_1 ve q_2 elektriksel yüklerin arasında ortaya çıkan F kuvveti (2 . 23) eşitliğinde yer almaktadır.

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi \epsilon r^2} \quad (2.23)$$

$$K = \left(\frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} = \left(\frac{2e^2 N_A c z^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (2.24)$$

eşitliğiyle verilebilir. Eşlik (2 . 24) 'de N_A avagadro sayısını c ise elektrolitin konsantrasyonunu tanımlamaktadır.

2.7. Stern Tabakasının Geçirgenliği

2.7.1. Stern Potansiyeli Ve Elektrokinetik (Zeta ζ) Potansiyelin İrdelenmesi

ψ_δ Stern potansiyeli elektrokinetik ölçümlerden yararlanılarak tahmin edilebilmektedir. Elektrokinetik özellikler, elektrolit çözeltiyle yüklü yüzey arasındaki makaslama yüzeyindeki potansiyel büyüklüğüne bağlıdır. Bu tür potansiyel elektrokinetik ya da zeta ζ potansiyeli olarak adlandırılmaktadır. Stern tabakasına iyonların girmesiyle çözgenin belirli miktarı yüklü yüzeye bağlanır ve elektrokinetik potansiyel oluşur. Makaslama yüzeyi sabit yüzeye göre Stern düzleminde daha uzakta oluşmaktadır. Bu nedenle ζ potansiyeli Stern potansiyelinden mutlak değerce biraz daha düşüktür.

2.7.2. Yüzey Potansiyeli

AgI elektrolit çözeltisindekilere benzer bir arayüzey oluştuğunda katı yüzey ile çözelti fazı arasında oluşan elektriksel potansiyel farkı aşağıda Nerst Eşitliği yardımıyla hesaplanabilir.

$$\frac{d\phi}{d(PAg)} = \frac{-2,303RT}{F} \quad (2.25)$$

ϕ elektriksel potansiyel fark iki terimden oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla ψ_0 ve χ (chi) potansiyel büyüklükleridir. χ potansiyeli yüzeydeki moleküllerin dipolar yönelmeleri ya da adsorbsiyonlarından kaynaklanan potansiyel farkıdır. χ potansiyellerin değişimi

deneysel uygulamalarda sabit gibi düşünölmektedir. Bu nedenle (2 . 25) eşitliği χ potansiyelinden bağımsız olarak,

$$\frac{d\psi_0}{d(PAg)} = \frac{-2,303RT}{F} \quad (2 . 26)$$

şeklinde yazılabilir. ψ_0 yüzey potansiyeli PAg değerleri yardımıyla deneysel olarak saptanabilir. Uygun deneysel işlemler sonucu ,

$$\left(\frac{d\zeta}{d(PAg)}\right)\zeta \rightarrow 0 \quad (2 . 27)$$

(2 . 27) büyüklüğü daha açık ve uygun diferansiyel eşitliğiyle ,

$$\left(\frac{d\zeta}{d(PAg)}\right)\zeta \rightarrow 0 = \left(\frac{d\psi}{d(PAg)}\right) \left(\frac{d\psi_\delta}{d\psi_0}\right)\zeta \rightarrow 0 \quad (2 . 28)$$

verilebilmektedir. $\left(\frac{\delta\zeta}{d(PAg)}\right)\zeta \rightarrow 0$ büyüklüğünün AgI sistemine ilişkin çift tabaka kapasitelerinden yararlanılarak hesaplanan değerı,

$$\left(\frac{d\zeta}{d(PAg)}\right)\zeta \rightarrow 0 = -59 \frac{C_1}{C_1 + C_2} \text{Mv} \quad (2 . 29)$$

eşitliğiyle yazılabilir. (Cebe 1987)

2.8. Kolloidal Dağılımlı Polimerik Sistemlerin Kararlılığı

Kolloidal dispersiyonların en önemli fiziksel özelliklerinden biri de taneciklerin agregasyon yapma eğilimleridir. Dispersiyona uğramış tanecikler sistemin sıcaklığına bağımlı kalarak Brown hareketleri yaparlar. Bu tür hareketler yapılırken tanecikler

arasındaki çekim kuvvetleri itme kuvvetlerinden yüksekse agregasyon olayı söz konusu olacaktır. Tanecikler arasındaki çekme kuvvetleri belirli ve kısmi benzer yüklü Van Der Waals kuvvetleri, itme kuvvetleri ise benzer yüklü elektriksel çift tabakaların karşılıklı olarak ortaya koydukları kuvvetlerdir. Liyofobik sollar yüklü elektriksel çift tabaka oluşturamadıkları için etkileşim yapmaları güçtür. Bu nedenle daha çok dış etkilerle kararlılık dereceleri azalmaktadır.

2.8.1. Liyofobik Soller

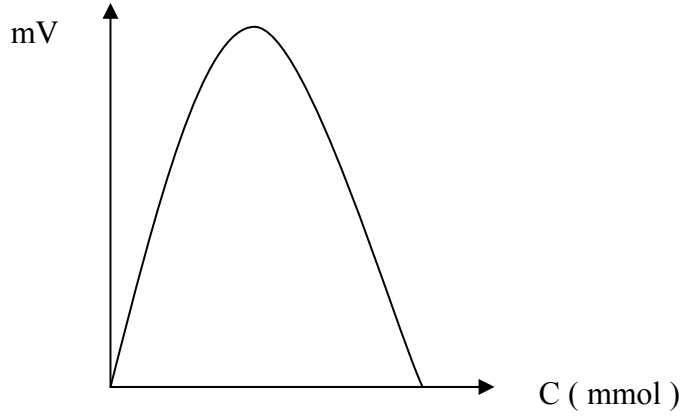
Genel olarak liyofob kolloidler çökebilirler. Bu tür çökme Flokülasyon olarak da adlandırılmaktadır. Bu sonuç eskime ve elektrolit etkisiyle ortaya çıkabilmektedir.

2.8.1.1. Kendiliğinden Eskime

Brown hareketleri sonucu tanecikler çarpışma hareketleri yaparlar. Bu nitelik ise agregasyonu artırır. Böylece eskime hızı da ortamın sıcaklığı t ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Liyofob kolloidlerde eskimeyi etkileyen diğer bir neden ise çözünürlük olayıdır. Dağılan koloidal fazın dağıtıcı ortamda çözünürlüğü yüksekse agregasyon giderek çökme (pıhtılaşma) gösterme eğilimi de artmaktadır. Liyofob kolloidlerin dayanıklı olabilmesi için minimum konsantrasyonda iyonla yüklü bulunmaları gerekmektedir. Ancak iyonik yük aşırı ise eskime olayı hızlanmaktadır.

2.8.1.2. Elektrolit Etkisiyle Pıhtılaşma

Koloidal yapıya kararlılık kazandıran elektriksel yükü azaltıcı her türlü etmen koloidal yapının kararlılığını da azaltabilmektedir. Genellikle elektriksel yükün büyüklüğü ile çok yakından ilgili olarak ortaya çıkan ζ potansiyeli 20-30 mV değerine düştüğünde pıhtılaşma olayı gözlenebilmektedir. ζ başlangıçta ilave edilen elektrolitin konsantrasyonuyla büyük ve hemen hemen doğrusal hızla artarak belirli bir maksimum değere ulaşır. (ζ_A) Daha sonra da Şekil 2.8.1.2.1.'den de görüldüğü gibi c 'nin artışıyla eğrisel bir azalma gösterir. Belirli bir c değerinde de limit değere düşer.



Şekil 2.8.1.2.1. ζ potansiyelinin elektrolitin konsantrasyonuyla değişimi.

Kimyasal bir olay yoksa , elektriksel yükün azalması tanecik üzerinde yeni bir zıt yükün adsorblanmasıyla açıklanabilmektedir. Adsorblanan zıt iyon , tanecik etrafında oluşan elektriksel çift tabakayı daraltıcı etki gösterir ve Stern tabakasında adsorblanır. Elektriksel çift tabaka belirli ölçüde daralma gösterdiğinde ortaya koyabildiği itme kuvveti taneciklerin yaklaşmasını sağlayan Van Der Waals çekim kuvvetlerinin üstesinden gelemeyebilir ve böylece taneciklerin agregasyonu, dolayısıyla pıhtılaşma istemleri gerçekleşmiş olur. Elektrolitlerin pıhtılaşma güçleri birbirinden farklıdır. Elektrolitin pıhtılaştırıcı zıt yüklü iyonun değerliği arttıkça pıhtılaşma gücü de artar. Pıhtılaşma gücü solün konsantrasyonu ve iyonun niteliğine büyük ölçüde bağımlı olmayıp daha çok solün niteliğinden etkilenmektedir. Bu ilkeler “SCHULZEHARDY” ilkeleri olarak bilinmektedir.

Çizelge 2.8.1.2.1. Elektrolitlerin mmol / dm³ konsantrasyon birimiyle farklı sollar üzerindeki pıhtılaşma güçleri.(Cebe, 1981)

As₂S₃ (negatif sol)		AgI (negatif sol)		Al₂O₃ (pozitif sol)	
LiCl	5.8	LiNO₃	165	NaCl	43.5
NaCl	51	NaNO	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO	136	KNO₃	60
KNO₃	50	RbNO₃	126		
K⁺CH₃COO⁻	110	AgNO₃	0.01		
CaCl₂	0.65	Ca(NO₃)₂	2.40	K₂SO₄	0.30
MgCl₂	0.72	Mg(NO₃)₂	2.60	K₂Cr₂O₇	0.63
MgSO₄	0.81	Pb(NO₃)₂	2.43	K₂-okzalit	0.69
AlCl₃	0.093	Al(NO₃)₃	0.067	[Fe(CN)₆]	0.08
Al₂(SO₄)₃	0.096	La(NO₃)₃	0.069		
Al(NO₃)₃	0.095	Ce(NO₃)₃	0.069		

Çizelge 2.8.1.2.2. Altın ve alüminyum solları üzerine değişik elektrolitlerin pıhtılaşma değerleri. (Cebe, 1981)

Negatif Altın Solü		Pozitif Altın Solü	
KNO₃	25	NaCl	43
BaCl₂	0.7	K₂SO₄	0.3
Al(NO₃)₃	0.01	K₃[Fe(CN)₆]	0.08

2.8.2. Derjaguin-Landau ve Verwey-Overback Teorisi

Bu araştırmacılar Liyofob solların kararlılığı üzerinde kantitatif açıklama geliştirmişlerdir. Kararlılığı belirleyici iki tür ekileşim , matematiksel olarak şöyle açıklanabilir:

2.8.2.1. Çift Tabaka Etkileşimi

Özdeş iki kolloidal taneciğin elektriksel çift tabakların belirli bir uzaklığın altında girişim yapmaları sonucunda ortaya çıkmaktadır. V_R simgesiyle gösterdiğimiz itme etkileşim enerjisi,

$$V_R = \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp[-RH] \quad (2.30)$$

bağıntısıyla verilebilir. Bağıntıdaki H simgesi a yarıçaplı iki taneciğin yaklaşabileceği minimum uzaklıktır. B bir sabit olup $3,93.10^{39}$ değerindedir. z pıhtılaştırıcı zıt iyonun yüküdür. γ parametresi de (2 . 31) eşitliğindeki büyüklükle eşdeğerdir.

$$\gamma = \frac{\exp[ze\psi_{\delta}/2kT] - 1}{\exp[ze\psi_{\delta}/2kT] + 1} \quad (2.31)$$

2.8.2.2. Van Der Waals Çekim Kuvvetleri

Kimyasal anlamda doymuş ve nötral nitelikli moleküller arasında çekim kuvvetleri elektriksel etkileşimlerden kaynaklanır ve genel olarak Van Der Waals kuvvetleri olarak adlandırılır. Bu kuvvetler çoğunlukla üç şekilde karşımıza çıkabilmektedir:

- 1) Sürekli dipol momentine sahip moleküllerin birbirine karşı gösterdikleri çekim kuvvetleri .
- 2) Sistemde bulunan iki tür molekülden birincisi sürekli dipol nitelik gösterip sahip olduğu elektriksel alan nedeniyle diğer tür molekülleri de geçici dipol yapar ve aralarında çekim kuvveti oluşturur.
- 3) Polar olmayan moleküller, belirli fiziksel koşullar altında elektronik yapıları asimetrik nitelik gösterdikleri için “London Dispersiyon Kuvvetleri” adı altında çekim kuvvetleri oluşturabilmektedir.

Vakumda , aralarındaki uzaklık ile tanecik yarıçapı a arasında $H \ll a$ koşulunu sağlayan durumlarda London tipi atraksiyon enerjisi V_A için ,

$$V_A = - \frac{Aa}{12H} \quad (2.32)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlik (2 . 32)’de yer alan A Hamaker Sabiti olarak adlandırılır. A ’nın değeri 10^{-20} ile 10^{-19} arasında değişmekte olup molekül taneciğinin niteliğine özellikle birim hacimdeki atom sayısı ve polarizabilitesine bağlıdır. A Hamaker sabiti aşağıdaki eşitlikle saptanabilmektedir.

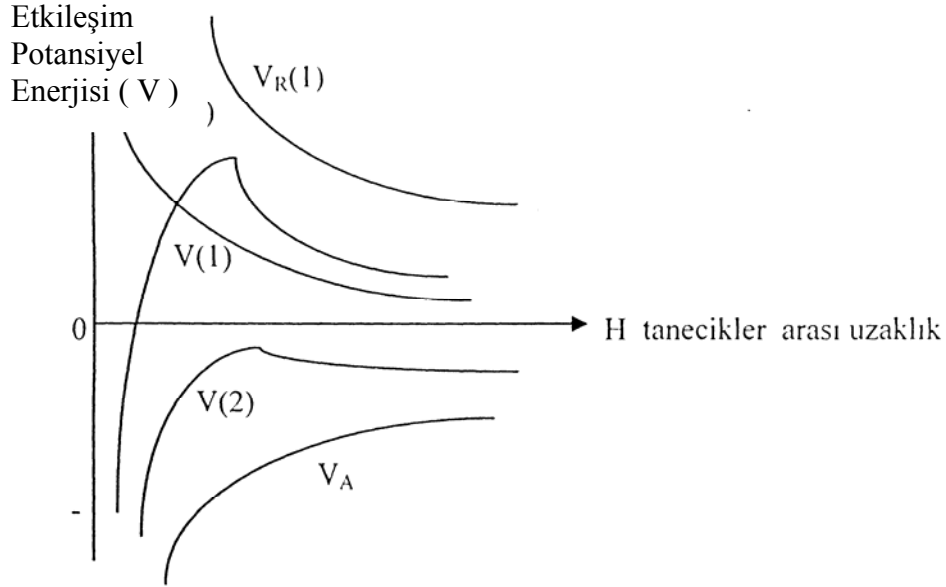
$$A = (\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1})^2 \quad (2.33)$$

Bu bağıntıyla saptanan A sabiti “Etkin Hamaker Sabiti “ olarak nitelendirilmektedir. A_1 ve A_2 sabitleri sırasıyla dağıtıcı ve dağıtılan ortamın moleküllerine ilişkin sabitlerdir.

2.8.3. Elektrolitlerin Pıhtılaşma Konsantrasyonlarının Saptanması

Kolloidal sistemin kararlı yapısının bozularak pıhtılaşma göstermesi, elektrolitin giderek daralan aralıklarda bir dizi değişik, konsantrasyonlardaki çözeltileriyle karıştırılıp, belirli süre bekletilmesi sonucu gözle izlenebilmektedir.

Şekil 2.8.3.1.'de V(1) ve V(2) toplam etkileşim enerji eğrilerinin tanecikler arasındaki uzaklığa göre değişimi gösterilmektedir. V(1) ve V(2) aynı V_A çekim enerjisiyle $V_R(1)$ ve $V_R(2)$ itme enerjilerinin sırasıyla cebirsel toplamından elde edilebilmektedir.



Şekil 2.8.3.1. Etkileşim enerjilerinin tanecikler arasındaki uzaklığa göre değişimi

(2 . 30) ve (2 . 32) eşitlikleri cebirsel olarak toplanır ve gerekli koşullar uygulanırsa,

$$V = V_R + V_A = \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp[-KH] - \frac{Aa}{12H} = 0 \quad (2 . 34)$$

ve diğer koşul için V f(H) fonksiyonunun türevi alınır sıfıra eşitlenirse ,

$$\frac{dV}{dH} = \frac{dV_R}{dH} + \frac{dV_A}{dH} = RV_R - \frac{V_A}{H} = 0 \quad (2.35)$$

yapısı elde edilir. Eşitlik (2 . 35) üzerinde $V = V_R + V_A$ koşulu göz önüne alınırsa $KH = 1$ sonucu çıkarılabilir. Bu Büyüklük (2 . 34) eşitliğinde yerine konursa

$$\frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} \exp(-1) - \frac{AaK}{12} = 0 \quad (2.36)$$

eşitliği elde edilebilir. Buradan pıhtılaşma noktasına ilişkin K büyüklüğü için ,

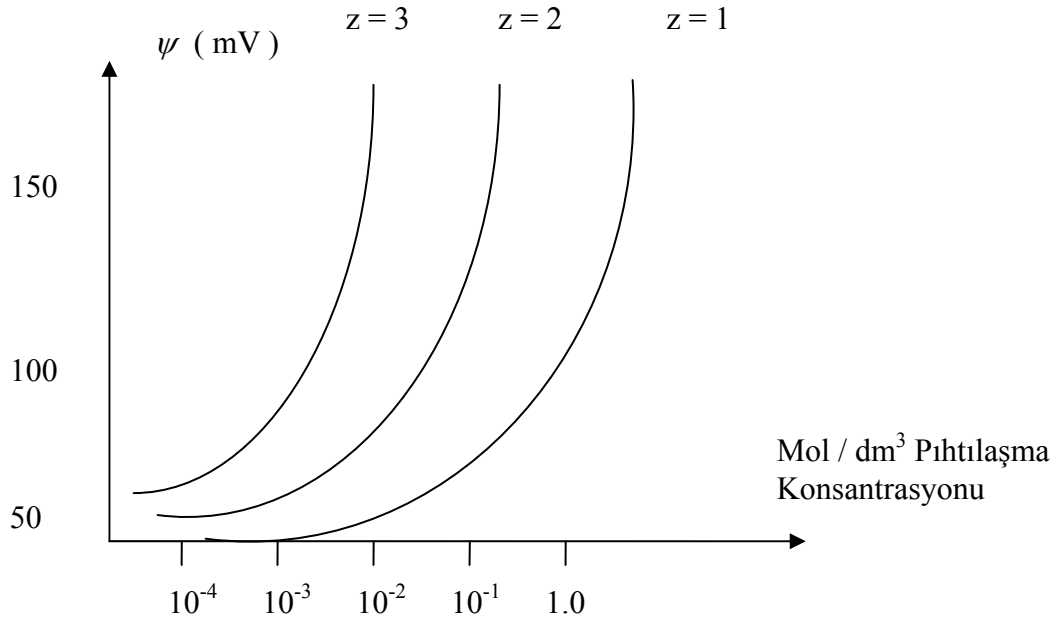
$$K_{\text{pıht.}} = \frac{4,415B\epsilon k^2 T^2 \gamma^2}{Az^2} \quad (2.37)$$

eşitliği saptanabilir. Eşitlik (2 . 37)'de verilen K büyüklüğünün eşdeğeri $(2e^2 N_A c z^2 / \epsilon kT)^{1/2}$, son eşitlikte $K_{\text{pıht.}}$ yerine konulursa ve konsantrasyon değeri $c_{\text{pıht.}}$ olarak çekilirse,

$$c_{\text{pıht.}} = \frac{9,75B^2 \epsilon^3 k^5 T^5 \gamma^4}{e^2 N_A A^2 z^6} \quad (2.38)$$

eşitliği elde edilebilmektedir. Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeck (DLVO) teorisinin sağladığı en önemli sonuçlardan ikisi (2 . 37) ve (2 . 38) eşitlikleridir. (2 . 38) eşitliğinden gözlemlendiği gibi $c_{\text{pıht.}}$ değeri elektrolitin pıhtılaştırıcı zıt yüklü iyonun 6. kuvvetiyle ters orantılı olarak değişim göstermektedir.

Şekil 2.8.3.2.'de pıhtılaşma yeteneği bulunan iyonların elektriksel yüklerin pıhtılaşma konsantrasyonu üzerine etkisini göstermektedir. (Cebe, 1981)



Şekil 2.8.3.2. Elektriksel yüklerin pıhtılaşma konsantrasyonu üzerine etkisi

2.9. İyon Değişimi

İyon değişimi olayı, iyon değiştirici maddeler üzerinde sıvı fazdaki iyonların, iyon değiştiriciye bağlı iyonlarla yer değiştirmesidir. Bu değişim esnasında iyon değiştirici maddelerin yapısında bir değişiklik gözlenmez. Katı haldeki iyon değiştiriciler, iyon değiştiricinin yapısına bağlı olan “bağlı iyonlar “ ile bunlara eşdeğer yüklü “karşı iyonlar” içeren ve çözünmeyen maddelerdir. (Dorfner 1972)

İyon değişimine ilk önemli katkının Thomson ve Way’e ait olduğu bilinir. (1850) Way ve Thomson, bazı toprakların iyon değişimi özelliği gösterdiğini bulmuşlardır. Bu tip topraklar, üzerindeki katyonlarla çözeltideki katyonların değişimini sağlamaktadırlar.

1870’de Lemberg Leucite mineralini ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) sodyum klorür çözeltisiyle muamele ederek Analcite ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$) dönüştürerek, iyon değiştiricinin tersinirliğini ve stokiyomerik olduğunu göstermiştir.

Anyonların veya katyonların reversibil değişimleri için kullanılabilen maddeler , sentetik organik iyon değiştirici reçineler, ilk olarak 1935’de Adams ve Holmes tarafından uygun fenoller veya aril aminlerle formaldehitin kondenzasyon polimerizasyonundan elde edilmiştir. (Kunin 1954) İyon değişim tarihinde kilometre taşlarından biri, fenolik grupların çok zayıf bir şekilde ayrılmasının (iyonlaşmasının) üzerine katyonları değiştirmek için fenol formaldehit reçinelerin yeteneğini gösteren Adams ve Holmes’ın çalışmasıdır. (Gorshkov ve ark 1997)

Şimdi bir iyon değiştirici reçinede bulunması gerekli olan özellikleri inceleyelim:

1 – Bir iyon değiştirici yüksek bir toplam kapasiteye sahip olmalı, ve iyonik süstitüsyon derecesi büyük olmalıdır. İyon değişimi sanıldığı gibi bir yüzey olayı değildir.

2 – İyon değiştirici reçine içinde bulunduğu çözeltiden etkilenmemeli, denge oluşuncaya kadar iyi bir kimyasal kararlılık göstermelidir. İyon değiştiriciler uygun pH aralıklarındaki operasyonlara uygun olarak hazırlanmalıdır. Belirli amaçlar için, yeterli bir seçimlilik derecesi olmalıdır. Rejenerasyona uygun olmalıdır.

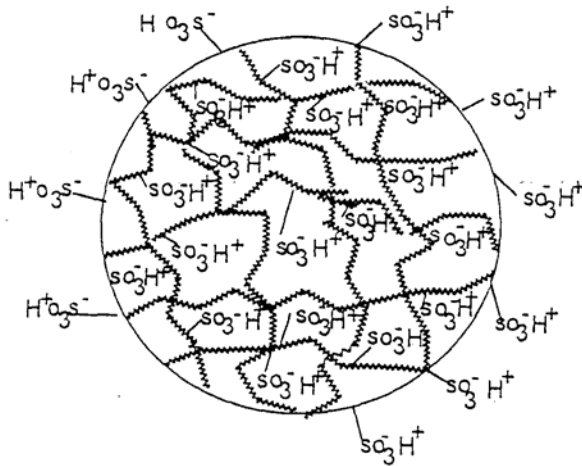
3 – Kinetik özellikler (Bunları fonksiyonel grupların ve polimerik matriksin yapıları belirler.) yüksek bir uygunlukta olmalıdır, başka bir deyişle yüksek bir operasyon kapasitesine sahip olmalıdır.

4 – Çözünürlüğü önemsenmeyecek kadar az olmalıdır. Önceden belirtildiği gibi iyon değiştiricinin tekrar tekrar kullanıma imkan sağlamasıdır.

5 – Oldukça iyi kimyasal kararlılığı olmalıdır. Asitlere, bazlara oksidasyon ve redüksiyona karşı direnci olmalıdır.

2.9.1. İyon Değiştiricilerin Sentez Ve Yapıları

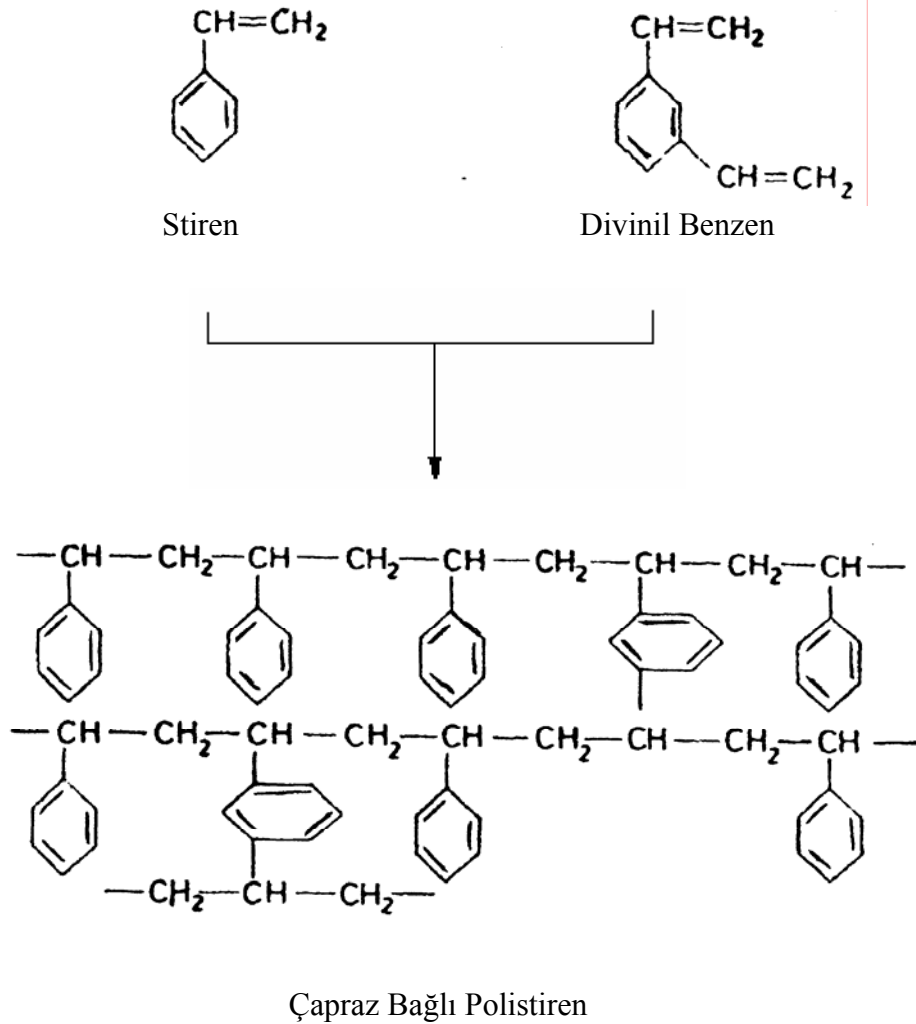
Bilinen iyon değiştiriciler, yapıları her tarafında aynı olan, aktiflikleri aynı olan, iyon aktif yerleri içeren maddelerdir. Örneğin; iyon değiştirici reçineler, üzerlerinde iyon değiştiricinin yapısına bağlı iyonlar bulunmaktadır. Elektronötralliyeti sağlamak için zıt yüklü iyonlar bulunur. Bunlara karşı iyonlar denir. Bu karşı iyonlar çözeltide bulunan iyonlarla yer değiştirebilir.



Şekil 2.9.1.1. Katyon değiştirici reçine

Şekil 2.9.1.1.'de negatif yüklü bağlı iyonlara bağlı değiştirilebilir pozitif iyonları içeren bir katyon değiştirici görülmektedir.

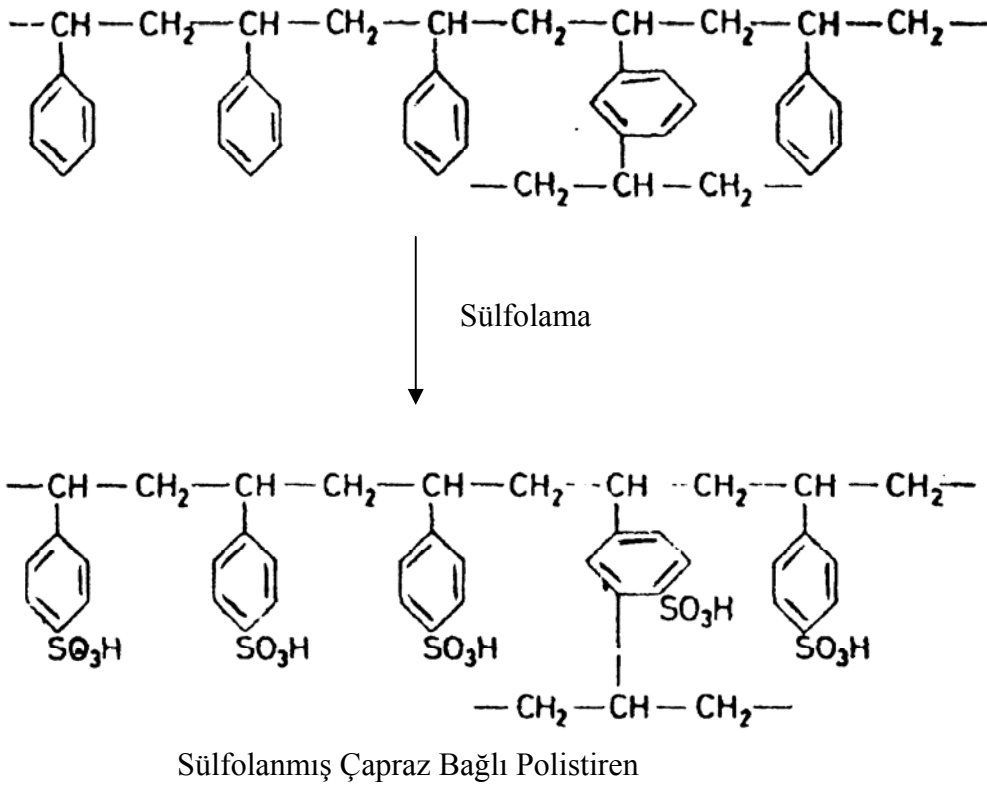
Kuvvetli asit reçinelere en iyi örnek sülfolanmış stiren- divinil benzen kopolimer ürünleridir. (Amberlite IR-120, Amberlite IR-200, Dowex 50, Dowex 50W, Dowex MPC-1, Duolite C-20, Duolite C-25, Ionac C-240 ve Ionac C-250). Dow kimyası, bunun yanında iyon değıştirici reçinelerin işlenmesi ve kullanımı için çok yararlı literatür sağlar. (Mark ve ark. 2001)



Şekil 2.9.1.2. Çapraz bağlı polistirenin eldesi.

Bu kation değiştirici reçineler fonksiyonel grup olarak sülfonik asit gruplarını içerirler. Çapraz bağlı stiren divinil benzen matriksli iyon değiştiriciler, çok kullanılan kation değiştiricilerdir. Bu tür reçineler süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilmiş stiren divinil benzen kopolimer taneciklerinin slfolayıcı olarak dumanlı H₂SO₄ veya kloro sülfonik asit, H₂SO₄ ve kükürt tri oksit ile slfolanmasıyla elde edilen küresel taneciklerdir. -SO₃⁻ grupları kation değiştirme özelliği kazandırır.,

Çapraz Bağlı Polistiren



şekil 2.9.1.3. Sülfolanmış apraz bağlı polistirenin eldesi
(Kara 2004)

2.9.1.1. Fabrikalar ve Ticari İsimleri

Amerika Birleşik Devletlerinde iyon değiştirici reçine üreten başlıca dört firma vardır. Bunlar tarafından üretilen maddeler kendi ticari adlarıyla anılırlar.

Çizelge 2.9.1.1.1. Amerika Birleşik Devletlerinde başlıca iyon değiştirici üreticileri.

<u>Sirket</u>	<u>Yeri</u>	<u>Ticari marka</u>
Diamond Alkali Co	Red wood city Calif	Dualite
The Dow Chemical Co	Midland, mich	Dowex
Ionac Chemical Corp	Birmingham, N.I.	Ionac
Rohm ve Haas Co	Philadelphia, Pa	Amberlite

2.9.2. Sentetik İyon Değiştirici Reçinelerin Özellikleri

Sentetik iyon değiştirici reçineler, özellikleri denetlenebilen maddeler olduğundan en çok kullanılan iyon değiştiricilerdir. (Ocak 1999) Bir iyon değiştirici reçinenin yapısı ve gözenekliliğini, iyon değiştirici yapılmasında kullanılan polimerin yapısı ve polimerizasyon şartları belirler. Gözeneklilik, polimerik yapıya girebilen bileşiklerin, moleküllerin veya iyonların büyüklüğünü belirler, bir dereceye kadar, bunların difüzyon hızlarını ve değişimlerini tayin eder. Şişme dengesi özellikleri ve iyonik seçicilik arasında da kuvvetli bir ilişki vardır. (Dorfner 1972)

Ticari olarak kullanılan stiren- DVB tipindeki iyon değiştiriciler, stiren ve çeşitli oranlarda ticari DVB'nin kopolimerizasyonu ile hazırlanan bir matriksten yapılmışlardır. Ticari DVB yaklaşık %55 DVB, %35 etilvinil benzen ve %10 dietilbenzen naphthalene içerir. Bu sistemlerde gözeneklilik DVB çapraz bağlanmasıyla ters orantılıdır.

2.9.2.1. Fonksiyonel Gruplar

İyon değiştirici reçineler polimerik matriks ve polimerik gruplar olmak üzere başlıca iki kısımdan ibarettir. Bu kısımların çeşitli kombinasyonlarından çok değişik yapılarda ve özelliklerde iyon değiştiriciler üretilebilir.

İyon değiştirici maddeler fonksiyonel gruplarıyla ilgili olarak beş kategoride sınıflandırılabilir.

- 1 – Kuvvetli Asit
- 2 – Zayıf Asit
- 3 – Kuvvetli Baz
- 4 – Zayıf Baz
- 5 – şelat veren reçineler

2.9.2.2. Gözeneklilik

İyon değiştiricilerde gözenek çapları kullanılan monomerler ve polimerizasyon teknikleriyle değiştirilebilir. İyon değiştirici reçinelerde çapraz bağlanma derecesinin DVB miktarına bağlı olduğunu belirtmiştik. DVB'nin artmasıyla çapraz bağlanma derecesi yükselir, azalmasıyla düşer. Öte yandan çapraz bağlanma derecesi reçinedeki gözeneklerin büyüklüğüne de etki etmektedir. Çapraz bağlanmanın artmasıyla gözeneklerin çapı küçülür. Çapraz bağlanma derecesi yüksek reçinelerde gözenek çapı birkaç A^0 kadardır. Fakat oldukça düşük çapraz bağlı reçinelerde gözeneklerin çapı yaklaşık olarak $100 A^0$ kadar olabilir. Örneğin %10 apraz bağlı bir reçinede ortalama gözenek apı $50 A^0$ 'dur. Çapraz bağlı gözenekli yapıya sahip olan iyon değiştiriciler esnektiler. Gözeneklere su veya başka çözücü girdiğinde reçine şişer.

2.9.2.3. Çapraz Bağlanma

İyon değiştirici reçinelerin çapraz bağlanma derecesini üretimi belirler. Jel tipi sentetik iyon değiştirici reçineler, çapraz bağlayıcı olarak % 2-12 arasında değişen divinil benzen içerir. Çapraz bağlanma sadece çözünürlüğü değil, aynı zamanda mekanik kararlılığı, değişim kapasitesini, su miktarını ve şişme davranışını, değişik yükleme durumlarında seçimliliği, iyon değiştiricilerin oksidasyon direncini olduğu kadar

kimyasını da etkilemektedir. Düşük çapraz bağlı iyon değiştiriciler şişme durumlarında yumuşaktır ve mekanik olarak kararsızdır. Çapraz bağ oranı yüksek iyon değiştiriciler serttir ve osmotik basınca karşı dayanıklıdır. Düşük çapraz bağlı iyon değiştiricilerin kapasitesi artar. (Dorfner 1972)

2.9.2.4. Kapasite

Bir iyon değiştiricinin, karşı iyonlarından kantitatif olarak ne kadarının değişebileceğini belirlediğinden; kapasite iyon değiştirici için en önemli özelliktir. Bir gram kuru iyon değiştirici reçinenin yüzeyinde adsorblanmış bulunan karşı iyonların meq değerine, iyon değiştirici reçinenin kapasitesi denir. (Dorfner 1972) İyon değiştiricilerin en önemli özelliği, eşdeğer değişim özelliğidir. Seyreltik çözeltilerde, reçinedeki bağlı-iyonlar karşı-iyonlar tarafından tamamen nötralleştirilir. Bu koşullarda bir değişim işleminde, değiştiriciyi terk eden iyonların her miktarı için, yük dengesini koruyacak biçimde, reçinenin yapısına giren eşdeğer bir miktar vardır. Özet olarak, değiştirilebilen toplam karşı-iyonların miktarı reçine iskeletine bağlı-iyonların miktarına eşittir. Bu miktar reçinenin kapasitesi olarak bilinir.

Çapraz bağlanmanın artmasıyla polimerik yapıya fonksiyonel grupların sokulması güçleştiğinden reçinedeki her bir aromatik halka, bir bağlı-iyon içermez. Bu nedenle reçinenin kapasitesi çapraz bağlanma derecesiyle değişir.

Uygulamada önemli olan, reçinede değişebilen karşı-iyonların miktarıdır. Seyreltik bir çözeltide iyon değiştirici tarafından tutulan iyonlara eşdeğer miktarda iyonlar çözeltiliye geçer. Ticari iyon değiştirici reçinelerin kapasiteleri, 2 ve 10 meq / g arasında değişmektedir. (Savaşkan, 1994)

2.9.2.5. Tanecik Şekli ve Boyutu

İyon değiştirici tanecikleri veya granülleri büyüklüğü 0.04 ve 1 mm arasında değişir. Tanecik büyüklükleri mm veya mesh birimlerinde tanımlanır. (Dorfner 1972) İyon değiştirici reçinelerin çoğu küresel yapıdadır. Süspansiyon polimerizasyonunun koşulları ile denetlenebilen tanecik büyüklüğü 16 mesh (1-2-mm) ile 400 mesh (~

40 μ) arasında değişir. Büyük tanecikli olanlar genelde endüstride, küçük tanecikli olanlar laboratuvarlarda kullanılır.

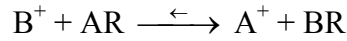
2.9.3. İyon Değişimi Seçimliliği

İyon değiştiricinin esas önemi, reçinedeki konsantrasyon oranı çözeltekinden farklı olan, en az farklı iki karşı iyonun olduğu şartlar altındadır. Bu fark, iyon değiştiriciyi, değişik konsantrasyonları ve çözeltekteki iyonların davranışlarını incelemek için yararlı bir araç yapar. Bu bir iyonun, ötekine göre iyon değiştiricinin tercihine dayanır. Buna iyon değiştiricinin seçiciliği denir. (Beşirli, 1993)

İyon değişim proseslerinde verimlilik, adsorbe olan iyonun affinitesinin reçinedeki bağlı iyonun affinitesinden daha fazla olmasına bağlıdır. (Demirbas ve ark 2004)

2.9.3.1. Bir Değerlikli İyonların Seçimliliği

İyon değişiminin en basit şekli bir değerlikli iyonlar arasındaki değişmedir. Çözeltekteki B^+ iyonu ile, reçinede karşı-iyon olarak bulunan A^+ iyonunun yer değiştirmesine dayanan birebir iyon değişimi reaksiyonu şu denklemlle gösterilebilir:



R= reçineyi göstermektedir.

Bu reaksiyon için termodinamik denge sabiti şu şekilde yazılabilir;

$$K_{Ger}^{B/A} = \frac{a_A \cdot \bar{a}_B}{a_B \cdot \bar{a}_A} \quad (2.39)$$

Bu denklemlde a sulu çözeltekte, \bar{a} reçine formunda aktifliklerdir. Referans ve standart hallerin tanımlarına bağlı olarak K_{Ger} için farklı sayısal değerler elde edilir.

Reçine fazında iyonların mol kesirleri, çözeltekte ise molalitelere alınır, bu durumda, su ile dengede bulunan reçinenin tek iyonlu biçimlerinden biri standart ve referans hal olarak seçilir;

$$\begin{array}{llll} X_{AR \rightarrow 1} & \bar{a}_{AR \rightarrow 1} & \text{ve} & \bar{\delta}_{AR \rightarrow 1} \\ X_{BR \rightarrow 1} & \bar{a}_{BR \rightarrow 1} & \text{ve} & \bar{\delta}_{BR \rightarrow 1} \end{array}$$

Burada X ve δ sırasıyla reçine fazında mol kesri ve aktiflik katsayısını göstermektedir. Aktiflikler yerine, konsantrasyonun ve aktiflik katsayılarının kullanıldığı K_{ter} şöyle yazılır:

$$K_{ter}^{B/A} = \frac{C_A \cdot \bar{C}_B}{\bar{C}_A \cdot C_B} \cdot \frac{\gamma_A \cdot \delta_B}{\gamma_B \cdot \delta_A} \quad (2.40)$$

Bu denklemde C ve γ sırasıyla sulu çözeltide konsantrasyon ve aktiflik katsayılarıdır. Reçine fazında mol kesirleri şu şekilde yazılır.

$$X_A = \frac{AR}{AR + BR} \quad \text{ve} \quad X_B = \frac{BR}{AR + BR} \quad (2.41)$$

Ayrıca reçine fazında konsantrasyonlar oranı mol kesirleri oranına eşit yazılabilir.

$$\frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A} = \frac{X_B}{X_A} \quad (2.42)$$

(2.40) denkleminde (2.42)'de bulduğumuz bu değerleri koyarak (2.43) bağıntısını buluruz.

$$K_{ter}^{B/A} = \left(\frac{C_A \cdot X_B}{X_A \cdot C_B} \right) \cdot \left(\frac{\gamma_A \cdot \delta_B}{\gamma_B \cdot \delta_A} \right) \quad (2.43)$$

Son bağıntıdaki δ_A ve δ_B terimlerini termodinamik bakımından kesin olarak belirlemek güç olduğundan, yeni bir seçimlilik katsayısı tanımlamak gerekir. Bu denklemde birinci taraftaki çarpan, sayısal seçimlilik katsayısı veya izlenen denge sabiti olarak alınır.

$$K_{app}^{B/A} = \frac{C_A \cdot X_B}{X_A \cdot C_B} \quad (2.44)$$

$K_{app}^{B/A}$ ile verilen seçimlilik katsayısı B iyonuna göre A biçimindeki iyon değiştiricinin seçimliliğini gösterir. (Gorshkov ve ark 1997)

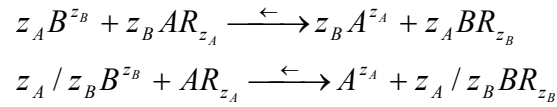
İyon değişim reaksiyonlarındaki standart serbest enerji değişimi ile termodinamik denge sabiti arasında şöyle bir bağıntı vardır;

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_{ter}^{B/A} \quad (2.45)$$

ΔG^0 : Bir mol iyon değiştiricinin A formundan B formuna tam olarak dönüşmesi ile ilgili standart serbest enerji değişimidir.

2.9.3.2. Çok Değerlikli İyonların Seçimliliği

Reçinede karşı iyon olarak bulunan A^{z_A} iyonu ile çözelti formundaki B^{z_B} iyonunun yer değişimine dayanan bir iyon değişimi reaksiyonu için şu denklem yazılabilir:



İyon değişim reaksiyonu için seçimlilik katsayısı,

$$K_{app}^{B/A} = \frac{X_B^{z_A/z_B} \cdot C_A}{X_A \cdot C_B^{z_A/z_B}} \quad (2.46)$$

olarak verilebilir. Tek değerlikli iyonların seçimliliği, çok değerlikli iyonların seçimliliğinden çok daha basittir. Çünkü, tek değerlikli iyonların durumunda reçine bileşimi sadece sulu çözeltideki iyonik konsantrasyon oranı ile değişir. Ancak çok değerlikli iyonlar durumunda, reçine bileşimi sulu çözeltideki toplam konsantrasyonla da değişmektedir.

2.9.3.1. İyon Değişimi Seçimliliğini Etkileyen Faktörler

Yapılan çalışmalar, önceden tanımladığımız seçimlilik katsayısı $K_{app}^{B/A}$ 'nın reçinenin çapraz bağlanmasına, bileşimine ve kapasitesine, reçinenin fonksiyonlu grubuna, çözeltinin iyonik şiddetine ve bileşimine, sıcaklığa, basınca ve diğer bazı etkenlere bağlı olarak değiştiğini göstermiştir.

Reçinede karşı-iyon olarak bulunan A iyonu ile çözelti fazındaki B iyonunun yer değiştirmesine dayanan bir iyon değişimi reaksiyonunda ($K_{app}^{B/A} > 1$) reçinenin şişmesinin azalmasına yol açan faktörler seçimliliği artırır. Bu faktörler çapraz bağ sayılarının artması, reçinenin kapasitesinin düşmesi, fonksiyonel grupların iyonlaşma derecelerinin azalması, çözelti konsantrasyonunun artması olarak özetlenebilir.

Seçimlilik üzerine toplam çözelti konsantrasyonunun da karışık bir etkisi vardır. Derişik çözeltilerde seçimlilik tersine düşer.

İyon değişim seçimliliğine sıcaklığın etkisi de karışıktır.

Seçimlilik iyonların özelliklerine bağlı olarak değişir. İyonların seçimliliğe etkileri üç bölümde toplanabilir:

1 – Seçimlilik, iyonların yüklerinin artması ile büyür.

2 – Seçimlilik, iyonların yarıçaplarının (hidrat) azalması ile artar.

3 – Seçimlilik, iyonlarının polarlığının artması ile artar.

Benzer yapıdaki iyonlar karşılaştırıldığında; alkali metaller ve toprak alkaliler için ikinci kuralın tutarlı olduğu görülüyor. Öte yandan, hidrat yarıçapları aynı olan iyonlardan, yükü büyük olan iyonların seçimliliklerinin büyük olduğu görülüyor.

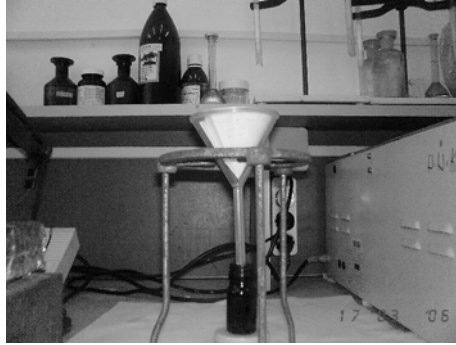
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar, Cihazlar Ve Hazırlanan Çözeltiler

Metal İyonu Çözeltisiyle Muamele Edilen Reçineler



Heterojen Faz Süzülür.



Süzüntünün Potansiyometrik Ölçümü Alınır.



Süzüntünün Atomik Absorbsiyon Spektrometresinde Ölçümü Alınır.



Şekil 3.1.1. Deneysel model.

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

* DOWEX 50WX2 (100-200 mesh)	(Sigma-Aldrich)
* DOWEX 50WX4 (100-200 mesh)	(Sigma-Aldrich)
*DOWEX 50WX8 (100-200 mesh)	(Sigma-Aldrich)
* FeCl ₃ . 6 H ₂ O	(Merck)
* FeSO ₄ . 7 H ₂ O	(Merck)
* ZnCl ₂ (susuz)	(Merck)
* CoCl ₂ . 6 H ₂ O	(Merck)
* CuCl ₂ (susuz)	(Merck)
* CrCl ₃ . 6 H ₂ O	(Merck)
* % 96'lık , d = 0,79 g/l Etil Alkol	(Merck)

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

* Hassas Terazî	Gec Avery (Model: VA124 – 1AAZM13AAE)
* pH Meter	Jenway 3010
* Karıştırıcı	Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer HS31 (Karıştırıcı hızı 0 – 10)
* Shaker (Çalkalayıcı)	Clifton (0 – 300 RPM , 10 – 100 °C)
* Etüv	Nüve FN 400 Heater (0 - 250°C Safety Thermostat)
* AAS	GBC 902 Double Beam Atomik Absorbsiyon Spectrophotometer

3.1.3. Hazırlanan Çözeltiler

- * 500 ppm (mg / l) , 500 ml Cu^{2+} stok çözeltisi
- * 500 ppm(mg / l) , 500 ml Zn^{2+} stok çözeltisi
- * 500 ppm(mg / l) , 500 ml Co^{2+} stok çözeltisi
- * 500 ppm(mg / l) , 500 ml Fe^{3+} stok çözeltisi
- * 500 ppm(mg / l) , 500 ml Fe^{2+} stok çözeltisi
- * 500 ppm(mg / l) , 500 ml Cr^{3+} stok çözeltisi

3.2. Deneysel Yöntem

3.2.1. Metal İyonu Çözeltilerinin Hazırlanması

Her bir metal iyonu çözeltisi için öncelikle 500 ppm (500mg/ lt) 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 5 , 10 , 25 , 50 , 75 , 100 ,125 , 150 , 175 , 200, 225 , 250, 275 , 300, 350 ,400 ppm aralığında değişim göstermektedir. Her konsantrasyon 25 ml'lik hacimlere seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.2. DOWEX 50WX-2-4-8 Katyon Değiştirici Reçinelerin Su İçeriğinin Belirlenmesi

Çalışmamızda % nem oranı 110 $^{\circ}\text{C}$ 'deki ağırlık kaybı cinsinden hesaplanmıştır. DOWEX 50WX-2-4-8 kation değiştirici reçinelerden 5 g alınarak 110 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüve konur. Reçineler belirli zaman aralıklarında etüvden çıkarılarak tartımları alınır. Bu işlem reçineler sabit tartıma gelinceye kadar devam eder. Su içeriği tayiniyle ilgili sonuçlar Ek-4'de verilmektedir.

3.2.3. DOWEX 50WX-2-4-8 Katyon Değiştirici Reçineler İçin Kapasite Tayini

Dowex 50W tipi iyon değiştirici reçinelerin katalogta belirtilen kapasite değerleri hassas bir Şekilde laboratuarda yeniden belirlenmiştir. Her bir reçine için katyon değişim kapasitesi milieşdeğergram sayısı / gram reçine bazında belirlenmiştir.

Kapasite tayini yapabilmek için 1 lt'sinde %5 NaCl bulunan 0.1 N NaOH özeltisi hazırlanır. Kapasite tayini yapılacak reçinelerden 0.125 g alınır ve erlenlerin içine aktarılır. Üzerine yukarıda hazırlanan çözeltilerden 50 ml ilave edilir. Bir gece boyunca yaklaşık 12 saat 25⁰C'de çalkalayıcı içinde çalkalanmaya bırakılır. Karıştırmadan sonra heterojen faz süzülerek ayrılır. Süzüntülerden 5 ml alınarak 0.1 N HCl özeltisiyle titre edilir. Kapasite değerleri hesaplanır. [Kapasite (meq / g) = [(50. 0.1N_{NaOH}) – 10 (ml_{asit} .0.1 N_{asit}) / madde miktarı . (% katı /100)]

3.2.4. İyon Değiştirici Reçinelerin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

3.2.4.1. Başlangıç Konsantrasyonunun İyon Değişimine Etkisi

Bu çalışmada bilimsel araştırma için üretilmiş çeşitli çapraz bağ derecelerinde ve özelliklerde sentetik katyon değiştirici reçineler kullanılmıştır. Reçineler ticari olarak elde edilmiştir. Çalışmamızda, başlangıç konsantrasyonunun etkisi Cu²⁺ , Zn²⁺ , Co²⁺ , Fe³⁺ , Fe²⁺ , Cr³⁺ metal iyonları için incelenmiştir. Tuz özeltilerinin tümünün klorür anyonları içerecek Şekilde belirlenmesinin nedeni anyonların farklı olmasından gelebilecek etkilerin giderilmeye çalışılmasıdır. Bölüm 3.2.1 'de anlatılan stok çözeltilerden alınarak;

Cu²⁺ iyonu için, 10 , 25 , 50 , 75 , 100 , 125 , 175 , 250 , 275 , 300 ppm 25 ml konsantrasyonlara; Zn²⁺ iyonu için, 10 , 25 , 50 , 75 , 100 , 125 , 150 , 175 ppm 25 ml konsantrasyonlara; Co²⁺ iyonu için, 10 , 25 , 50 , 75 , 100 , 125 , 150 ppm 25 ml konsantrasyonlara; Fe³⁺ iyonu için , 5 ,10 , 25 , 50 , 75 , 100 ppm 25 ml konsantrasyonlara; Fe²⁺ iyonu için ,10 , 25 , 50 , 75 , 100 , 125 , 150 , 200 ppm 25 ml

konsantrasyonlara; Cr^{3+} iyonu için , 25 , 50 , 100 , 150 , 200 , 250 , 300 ppm 25 ml konsantrasyonlara seyreltilir. Farklı çapraz bağ derecelerindeki Dowex 50WX-2-4-8 kation değiştiriciler 80C'de 24 saat süresince içerdikleri su miktarı uzaklaştırılıncaya kadar etüvde bekletilir. Sabit tartıma gelen Dowex 50WX-2-4-8 kation değiştirici reçinelerden hassas bir şekilde 0.025 g'lık tartımlar alınır. Yukarıda verilen metal iyonları ve konsantrasyonlarında çözeltilerle batch tekniğiyle muamele edilir. Batch tekniği reçine ile çözeltiler bir partide bulamaç şeklinde karıştırılmakta, reaksiyon gerçekteştikten sonra da süzme ve santrifüjleme gibi işlemlerle kürecikler çözeltilerden ayrılmaktadır. Adsorbsiyon deneyleri temas süresi boyunca 298 ⁰K'de, karıştırma hızı süspansiyon içindeki reçine partiküllerini korumak için 200 rpm'de yapıldı. Erlenler , istenen sıcaklıkta 2 saat, sıcaklık kontrollü shaker içerisinde çalkalandı. (Demirbas ve ark 2004, Vasilyuk ve ark 2003) Dengeye gelmesi için çalkalayıcıda iki saat çalkalama işlemine tabi tutuldu. İki saatin sonunda sistem dengeye ulaştığında çalkalama işlemine son verildi. Heterojen faz adi süzgeç kağıdı ile süzülerek ayrıldı. Bütün çözeltilerin metal iyonu içeriği bir lineer kalibrasyon eğrisi kullanılarak AAS spektroskopisi tarafından ölçüldü. Adsorbe olan metalin toplam miktarı başlangıçtaki kuru reçine ağırlığına bölünerek ağırlık kapasitesi (C) belirlendi. ($C = \text{mmol adsorbe olan metal iyonu} / \text{kuru reçinenin gram miktarı}$) (Rivas ve ark 2003, Warshawsky 2001)

3.2.4.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Denge Sabiti Değişimine Etkisi

Toplam tutunma sonucu ortaya çıkan denge sabiti değişimine başlangıç konsantrasyonunun etkisini belirlemek amacıyla; Cu^{2+} iyonu için, 125 , 150 , 175 , 200 , 250 , 275 , 300 , 400 ppm 25 ml konsantrasyonlarda; Zn^{2+} iyonu için, 175 , 200 , 250 , 300 , 400 ppm 25 ml konsantrasyonlarda; Co^{2+} iyonu için, 150 , 200 , 250 , 275 , 300 , 400 ppm 25 ml konsantrasyonlarda; Fe^{3+} iyonu için , 100 , 150 , 200 , 225 , 250 , 300 , 400 , ppm 25 ml konsantrasyonlarda; Fe^{2+} iyonu için , 150 , 200 , 225 , 250 , 300 , 400 ppm 25 ml konsantrasyonlarda; Cr^{3+} iyonu için , 175 , 200 , 250 , 300 , 350 , 400 ppm 25 ml konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Deneysel kısım bölüm 3.2.4.1. 'de anlatıldığı gibi gerçekteştirilmiştir. Denge sabitini belirlemek amacıyla reçine üzerindeki metal iyonu konsantrasyonunun çözeltideki metal iyonu konsantrasyonuna oranından

yararlanılır. (Demirbas ve ark 2004) ($K = \text{gram başına reçine içinde metal iyonunun ağırlığı (mg) / ml başına çözelti içinde metal iyonunun ağırlığı (mg) } (\text{Rivas ve ark 2003 })$

3.2.4.3.Homojen Fazda Potansiyometrik Çalışmalar

Bölüm 3.2.4.1.'de anlatılan yöntemle, heterojen fazın uzaklaştırılması sonucu elde edilen süzüntü üzerinde AAS'de yapılan çalışmaların yanında potansiyometrik olarak da çalışılmıştır. Bunun için süzüntülerin pH metre yardımıyla karıştırma hızı 8'de sabit tutulan karıştırıcı üzerinde, 2 dk karıştırmak suretiyle ölçümleri alınmıştır.

3.2.4.4.İyon Değişimi ve Denge Sabiti Üzerinde Sıcaklığın Etkisiyle İlgili Çalışmalar

Sıcaklığın etkisinin incelendiği bu deneyde, gerekli karşılaştırmaları yapmak üzere her bir metal iyonu için metal iyonu konsantrasyonu 200 ppm'de sabit tutulmuştur. Sıcaklık aralığı 20⁰ C ile 50⁰C arasında çalışılmıştır. Sıcaklık değişimi 5'er ⁰C derece arttırılmak suretiyle yapılmış ve toplam 7 sıcaklıkta çalışılmıştır. İstenilen sıcaklığa ayarlanabilen termostatlı çalkalayıcı kullanılarak yapılan bu çalışmada, sıcaklık ayarlamaları yapıldıktan sonra deney bölüm 3.2.4.1.'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın etkisini düzgün bir şekilde incelemek için 2 saatin sonunda çözeltiler hemen süzülerek heterojen fazın ayrılması sağlandı. Süzüntülerin AAS'de ölçümler alındı. Her bir sıcaklık için bölüm 3.2.4.1.'de anlatıldığı gibi iyon değişimleri, bölüm 3.2.4.2.'de anlatıldığı gibi de denge sabitleri belirlendi.

3.2.4.5. İyon Değişimine ve Denge Sabitine pH'ın Etkisi

pH'ın etkisinin iyon değişimine ve denge sabiti değişimine etkisini incelemek için yapılan bu deneyde, pH=1 ile pH= 6 arasında 0.5 pH artışıyla toplam 11 pH' da

çalışılmıştır. Fe(III) iyonu hariç bu pH aralığı her bir metal iyonu için aynıdır. Fe(III) için pH=1 ile pH=4 arasında toplam 7 pH'da çalışılmıştır. Öncelikle metal iyonu konsantrasyonları sıcaklıkla ilgili çalışmada olduğu gibi karşılaştırma yapabilmek için 200 ppm'de sabit tutulmuştur. Saf suyun pH'ının istenilen pH'a ayarlanması ve 200 ppm'lik çözeltileri hazırlarken pH'ı ayarlanmış su ile tamamlanması suretiyle çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler bölüm 3.2.4.1'de anlatıldığı gibi işleme tabi tutulmuştur. Bölüm 3.2.4.1. ve Bölüm 3.2.4.2.'deki söz konusu olan eşitlikler kullanılarak iyon değişimleri ve denge sabitleri belirlenmiştir.

3.2.4.6. İyon Değişimine Çözgenin Etkisi

Deney için öncelikle % 96'lık , $d = 0,79$ g/l Etil Alkol'den %2 ile %20 arasında mol kesirlerinde etil alkol çözeltileri hazırlanarak iyon değişimine maksimum alkol konsantrasyonunun etkisi belirlenmiştir. Genel olarak her bir metal iyonu için yakın sonuçlar elde edilmiştir. Karşılaştırma yapabilmek için % 12 mol kesrinde etil alkol kullanılmıştır. Metal iyonu konsantrasyonları 10 , 25 , 50 , 75 , 100 ppm olarak hazırlanmıştır. Çözeltiler hazırlanırken metal çözeltilerinin hacimleri üzerine %12 (3 ml) etil alkol ilavesinden sonra suyla 25 ml'lik hacimlere tamamlanmıştır. Bundan sonraki kısmı bölüm 3.2.4.1.'de anlatıldığı gibi yürütülmektedir.

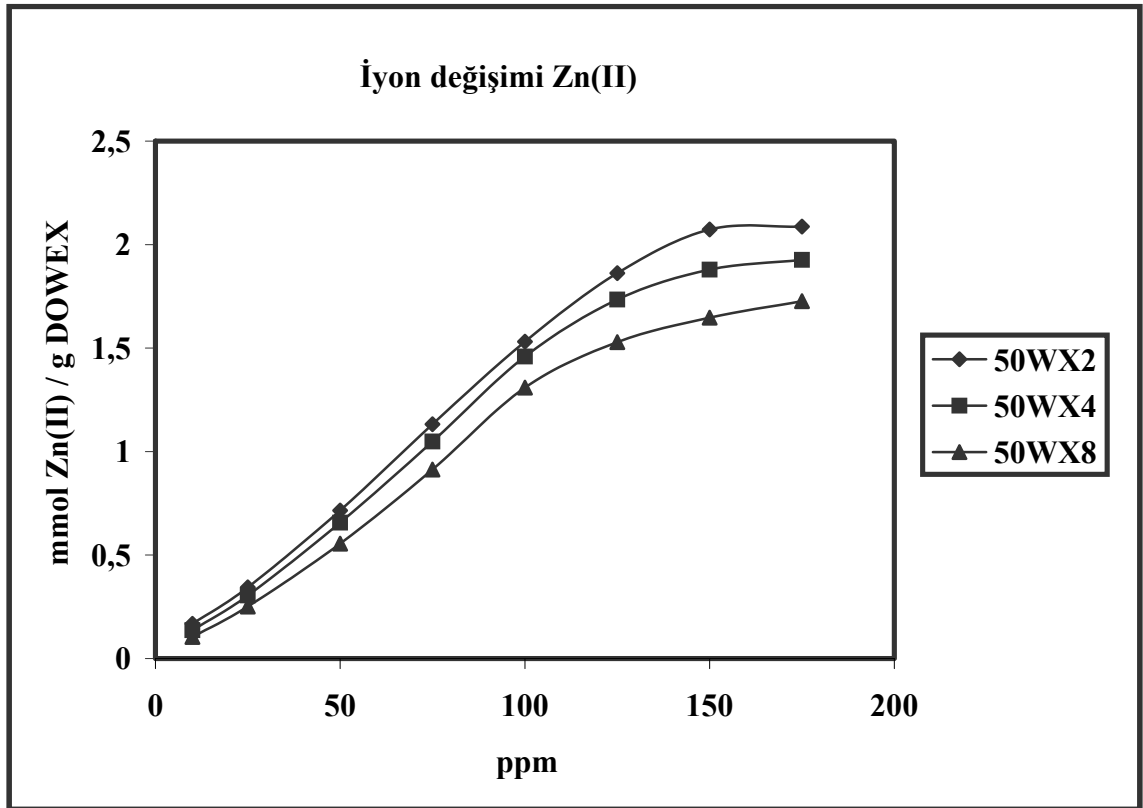
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1. Başlangıç Konsantrasyonunun İyon Değişimi Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Zn(II) iyonlarının iyon değişimi Çizelge 4.1.1.'de ve Şekil 4.1.1.'de verildiği gibidir. Verilen değerler 150 ppm'de maksimum iyon değişiminin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1.1. Zn(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine (Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

ppm (mg/l)	50WX2	50WX4	50WX8
10	0.167±0.001	0.136±0.005	0.101±0.001
25	0.344±0.001	0.304±0.007	0.251±0.001
50	0.715±0.002	0.656±0.009	0.552±0.003
75	1.131±0.009	1.088±0.011	0.919±0.004
100	1.530±0.011	1.459±0.013	1.305±0.006
125	1.868±0.013	1.734±0.014	1.521±0.007
150	2.073±0.123	1.879±0.014	1.645±0.010
175	2.087±0.107	1.926±0.013	1.720±0.021

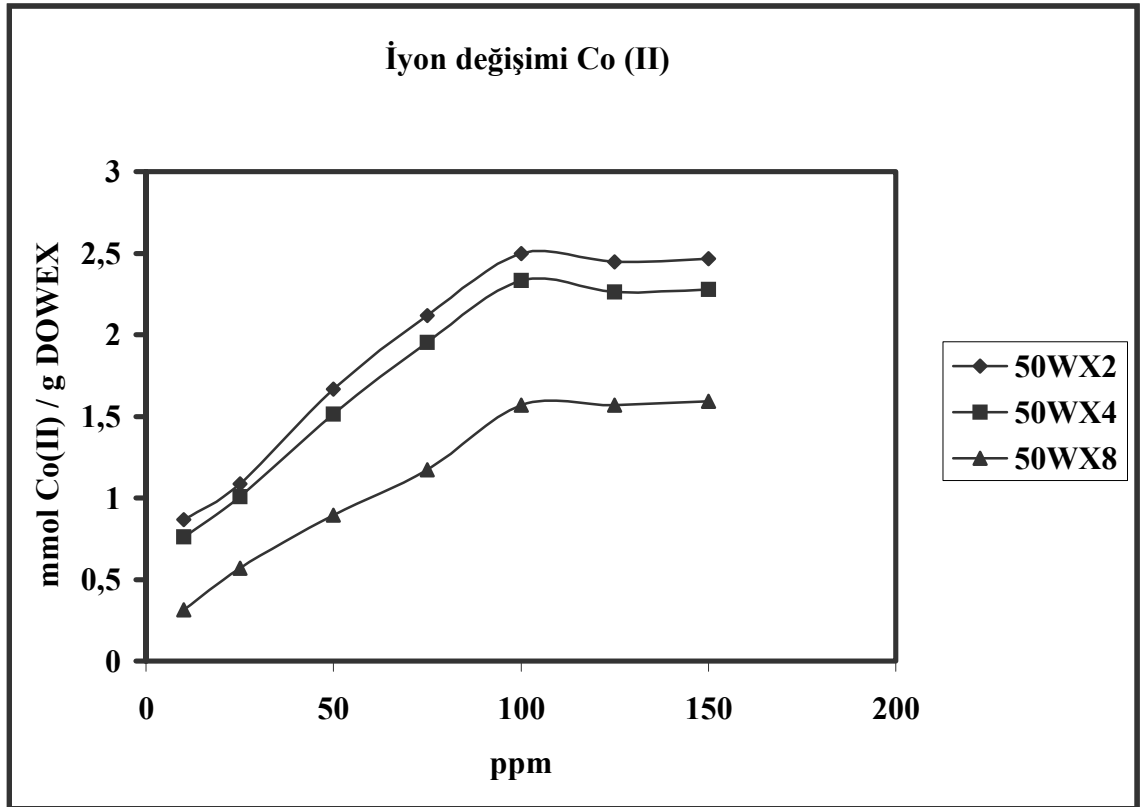


Şekil 4.1.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Zn(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine etkisi.

İyon değişimine ilişkin değerler Co(II) iyonları için Çizelge 4.1.2.'de ve Şekil 4.1.2.'de verilmiştir. Buna göre 100 ppm 'de maksimum iyon değişimi gözlenmiştir. 50WX-2-4 ile 50WX8 çapraz bağ dereceleri arasındaki iyon değişim farkının büyük olduğu verilen değerlerden de görülmektedir.

Çizelge 4.1.2. Co(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine (Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

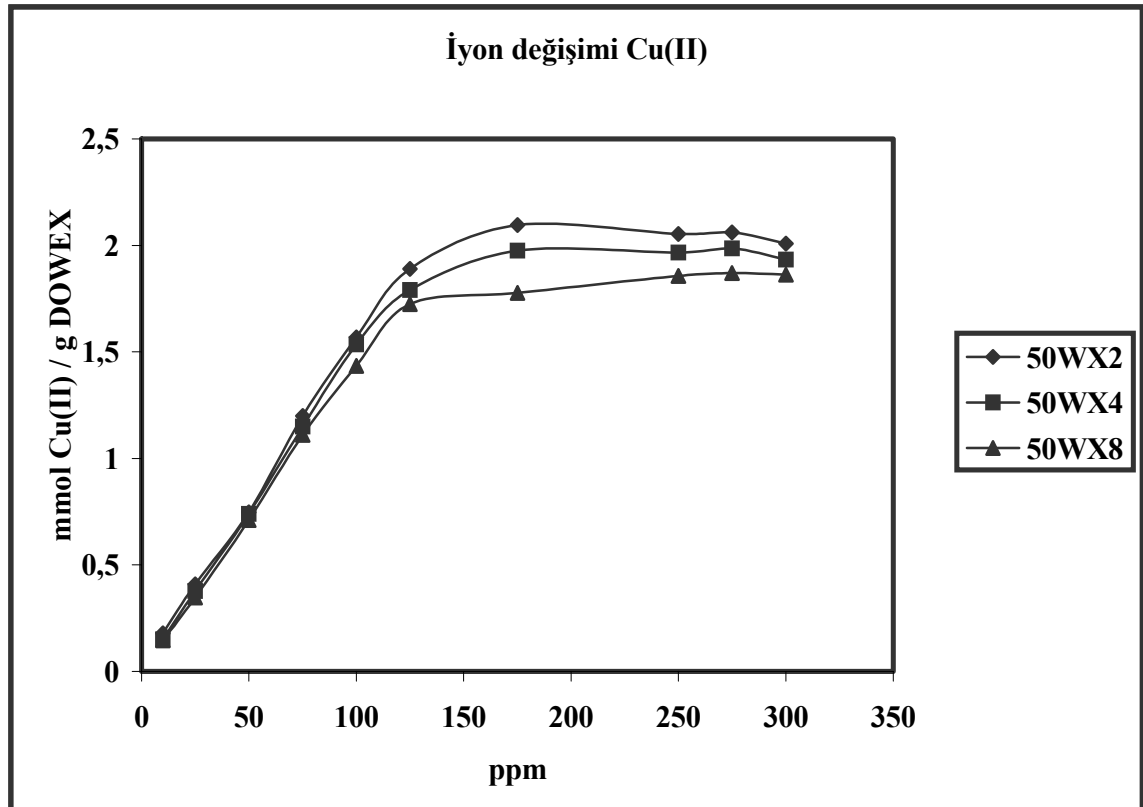
ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
10	0.866±0.001	0.759±0.002	0.313±0.001
25	1.086±0.004	1.008±0.002	0.570±0.001
50	1.668±0.010	1.513±0.004	0.895±0.003
75	2.116±0.008	1.952±0.011	1.171±0.003
100	2.499±0.014	2.334±0.014	1.569±0.001
125	2.448±0.020	2.262±0.016	1.566±0.004
150	2.467±0.077	2.278±0.028	1.590±0.003



Şekil 4.1.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Co(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonun iyon değişimine etkisi.

Çizelge 4.1.3. Cu(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine(Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
10	0.178±0.002	0.150±0.001	0.145±0.001
25	0.409±0.001	0.377±0.001	0.347±0.001
50	0.746±0.002	0.740±0.002	0.711±0.001
75	1.199±0.002	1.149±0.003	1.111±0.001
100	1.568±0.007	1.534±0.003	1.433±0.003
125	1.889±0.009	1.791±0.005	1.724±0.004
175	2.094±0.008	1.975±0.014	1.776±0.005
250	2.053±0.009	1.967±0.024	1.857±0.008
275	2.061±0.011	1.986±0.027	1.870±0.008
300	2.009±0.013	1.932±0.024	1.863±0.007

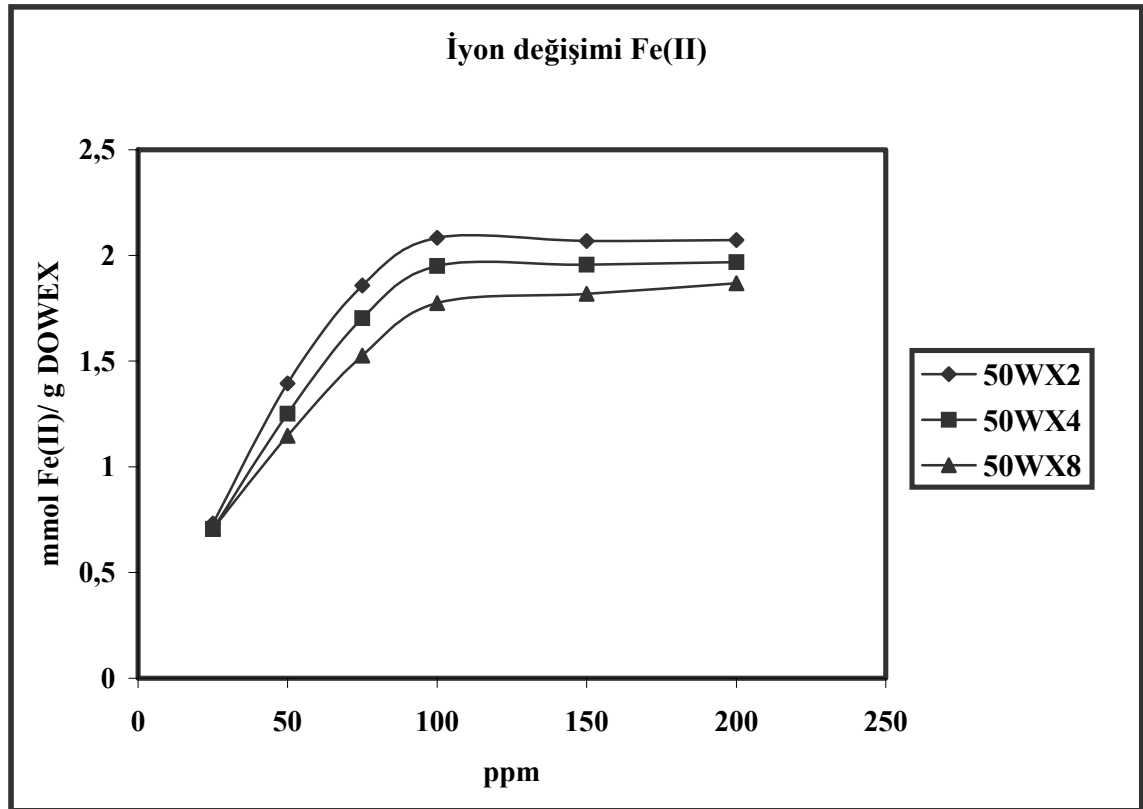


Şekil 4.1.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cu(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine etkisi.

Cu(II) için gözlenen iyon değişimi 100 ppm'e kadar birbirine oldukça yakın değerlerde seyretmektedir. Yaklaşık 175 ppm'den sonra ise iyon değişiminde farkedilir bir değişimin olduğu Çizelge 4.1.3. ve Şekil 4.1.3.'den de görülmektedir.

Çizelge 4.1.4. Fe(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine (Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

ppm (mg/l)	50WX2	50WX4	50WX8
25	0.731±0.003	0.705±0.005	0.706±0.004
50	1.393±0.005	1.258±0.004	1.146±0.002
75	1.857±0.006	1.703±0.008	1.526±0.002
100	2.083±0.023	1.950±0.021	1.773±0.002
150	2.067±0.038	1.955±0.008	1.817±0.012
200	2.071±0.035	1.967±0.025	1.867±0.012



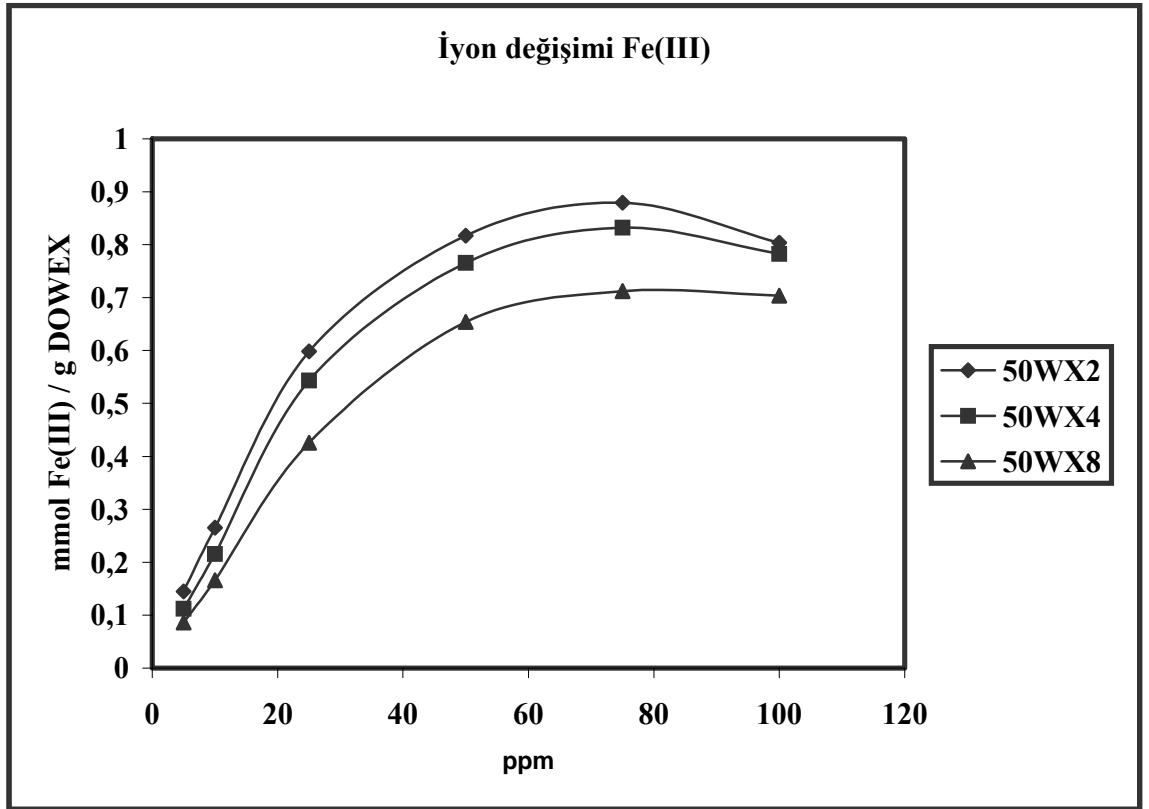
Şekil 4.1.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine etkisi.

Fe(II) iyonlarının iyon değişimi incelendiğinde Çizelge 4.1.4. ve Şekil 4.1.4. 'deki sonuçlarla karşılaşılmaktadır. Genel olarak en yüksek iyon değişimi 100 ppm civarında gerçekleşmiştir. Sistem bu konsantrasyondan itibaren dengeye ulaşmıştır ve bundan sonra büyük bir iyon değişimi gözlenmemektedir.

Fe(III) için genel olarak sistemin 75 ppm'de dengeye ulaştığı söylenebilir. Bu sonuç Çizelge 4.1.5. ve Şekil 4.1.5. 'de görülmektedir.

Çizelge 4.1.5. Fe(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine (Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
5	0.144±0.004	0.112±0.001	0.085±0.002
10	0.265±0.004	0.215±0.005	0.165±0.009
25	0.598±0.028	0.543±0.011	0.425±0.023
50	0.816±0.034	0.765±0.020	0.654±0.022
75	0.879±0.028	0.832±0.022	0.712±0.026
100	0.800±0.063	0.782±0.038	0.703±0.031

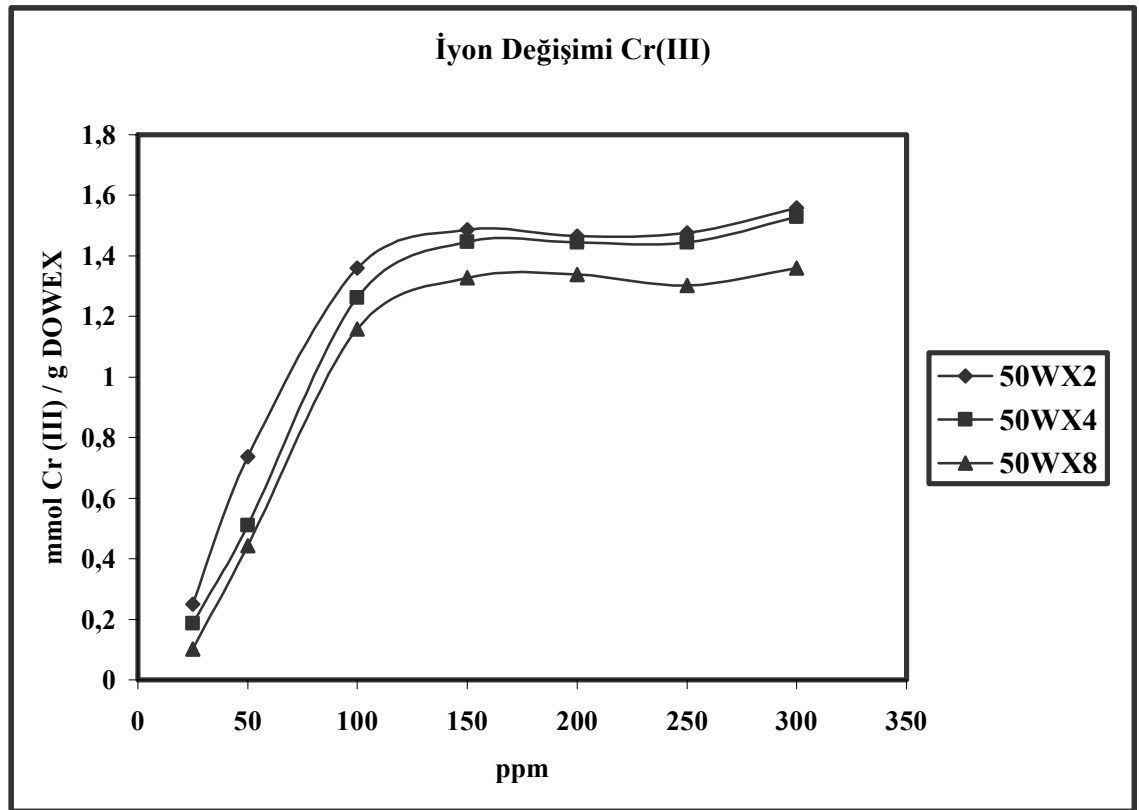


Şekil 4.1.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine etkisi.

Cr(III) iyonları için elde edilen sonuçlara göre Çizelge 4.1.6. ve Şekil 4.1.6. 'de de verilen değerlerden görüldüğü gibi 150 ppm'de yaklaşık olarak sistemin dengeye ulaştığı söylenebilir.

Çizelge 4.1.6. Cr(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine (Dowex 50W reçinesi üzerine adsorpsiyon miktarı olarak) etkisi.

ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
25	0.255±0.002	0.187±0.010	0.101±0.011
50	0.737±0.008	0.516±0.007	0.443±0.011
100	1.359±0.012	1.265±0.010	1.157±0.022
150	1.487±0.013	1.449±0.018	1.327±0.025
200	1.464±0.014	1.443±0.020	1.339±0.023
250	1.476±0.023	1.447±0.017	1.301±0.034
300	1.558±0.037	1.520±0.020	1.363±0.032



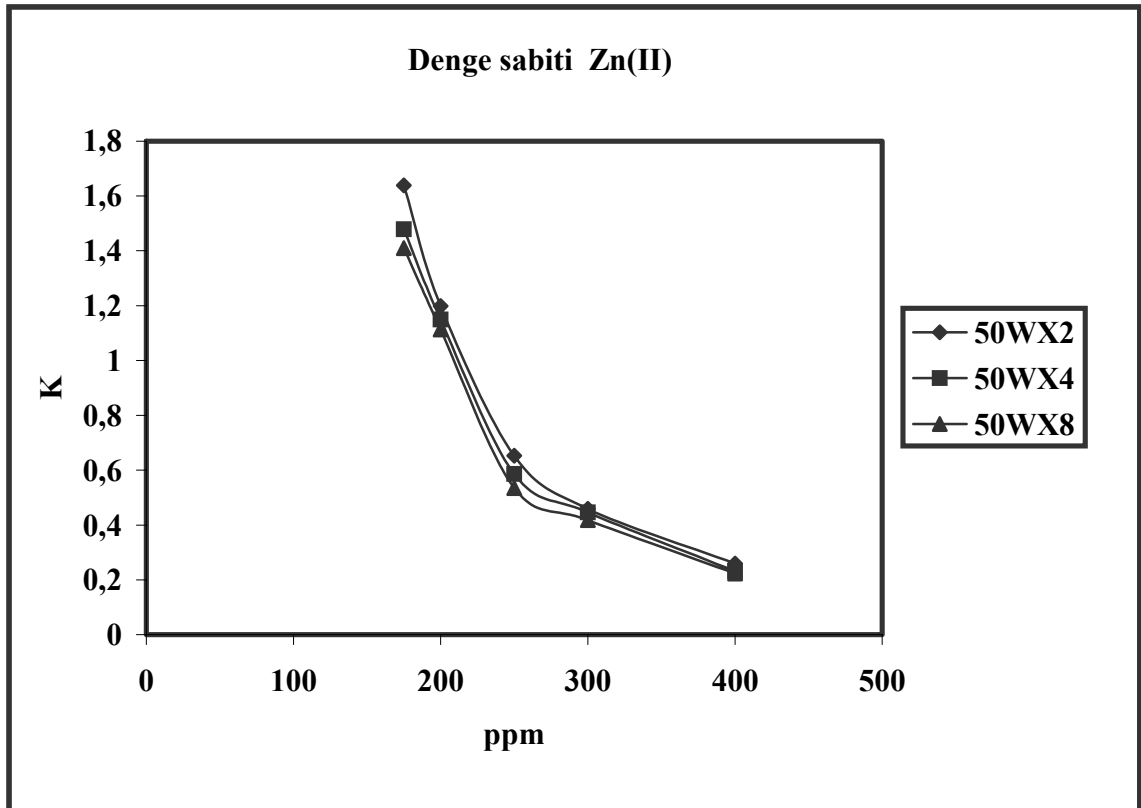
Şekil 4.1.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cr(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine etkisi.

4.2. Toplam Tutunma Sonucu Açığa Çıkan Denge Sabiti Değişimi

Zn(II) iyonları için gözlenen denge sabiti değişimi Çizelge 4.2.1. ve Şekil 4.2.1.'de verilmektedir. Bu değişim başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla denge sabiti değişiminin azalması yönündedir.

Çizelge 4.2.1. Zn(II) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti üzerine etkisi.

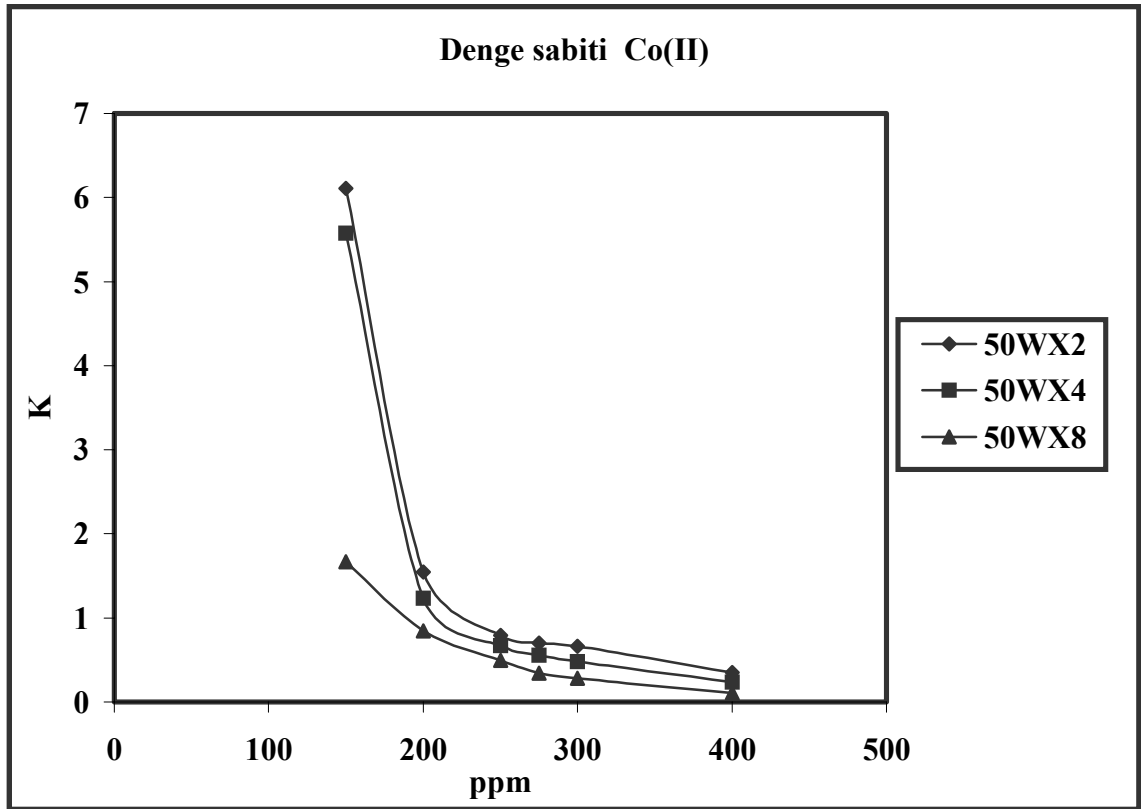
ppm (mg/l)	50WX2	50WX4	50WX8
175	1.638±0.014	1.474±0.023	1.419±0.035
200	1.198±0.014	1.148±0.010	1.110±0.024
250	0.652±0.012	0.588±0.011	0.533±0.008
300	0.459±0.003	0.445±0.009	0.418±0.007
400	0.258±0.002	0.231±0.009	0.223±0.005



Şekil 4.2.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Zn(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi.

Çizelge 4.2.2. Co(II) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti üzerine etkisi.

ppm (mg/l)	50WX2	50WX4	50WX8
150	6.110±0.051	5.573±0.053	1.666±0.016
200	1.546±0.038	1.231±0.046	0.842±0.013
250	0.794±0.031	0.666±0.021	0.493±0.010
275	0.705±0.031	0.554±0.010	0.345±0.006
300	0.663±0.004	0.478±0.005	0.285±0.003
400	0.349±0.003	0.235±0.006	0.104±0.001

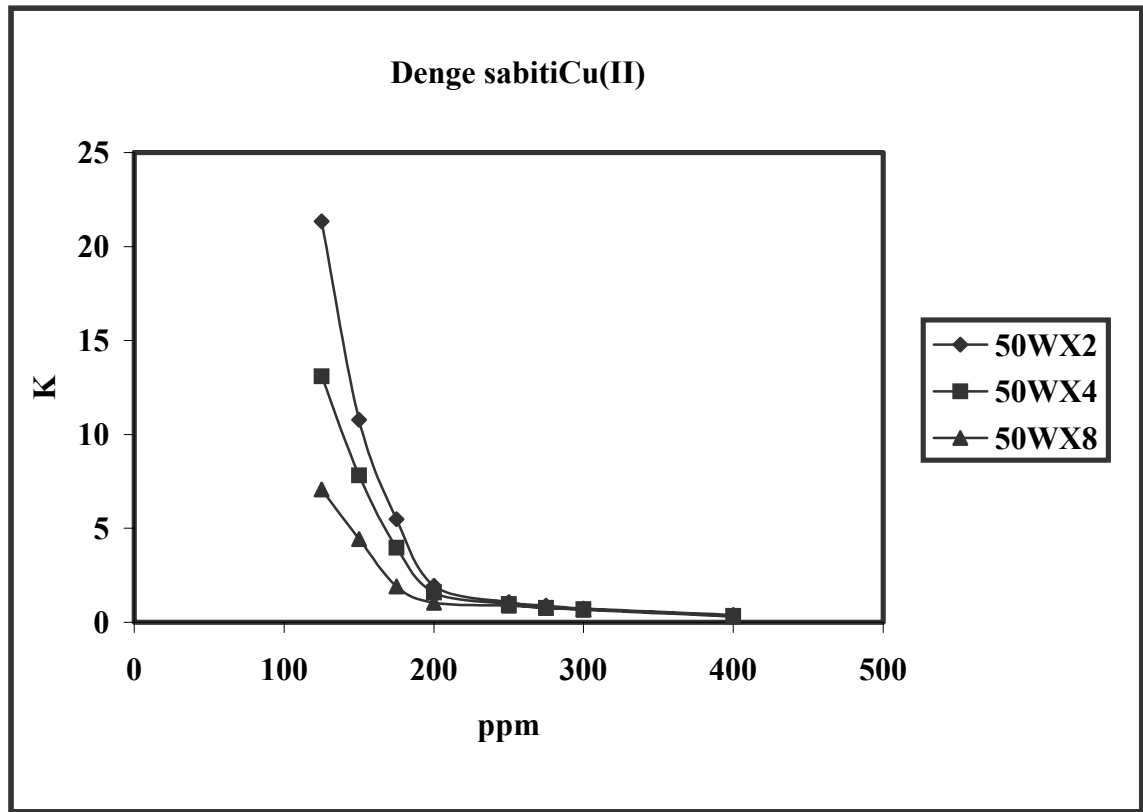


Şekil 4.2.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Co(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi.

Gözlenen denge sabiti değişimi Co(II) iyonları için Çizelge 4.2.2. ve Şekil 4.2.2.'de verilmiştir. Bu değişim yüksek konsantrasyonlarda x eksenine paralel bir konum izlemektedir.

Çizelge 4.2.3. Cu(II) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti üzerine etkisi.

ppm (mg/l)	50WX2	50WX4	50WX8
125	21.346±1.003	13.096±0.229	7.066±0.269
150	10.779±0.346	7.824±0.146	4.430±0.101
175	5.481±0.083	3.961±0.046	1.914±0.025
200	1.944±0.075	1.588±0.030	1.043±0.008
250	1.069±0.078	0.968±0.024	0.892±0.007
275	0.890±0.053	0.771±0.019	0.760±0.003
300	0.725±0.047	0.692±0.015	0.662±0.002
400	0.399±0.030	0.347±0.009	0.308±0.001



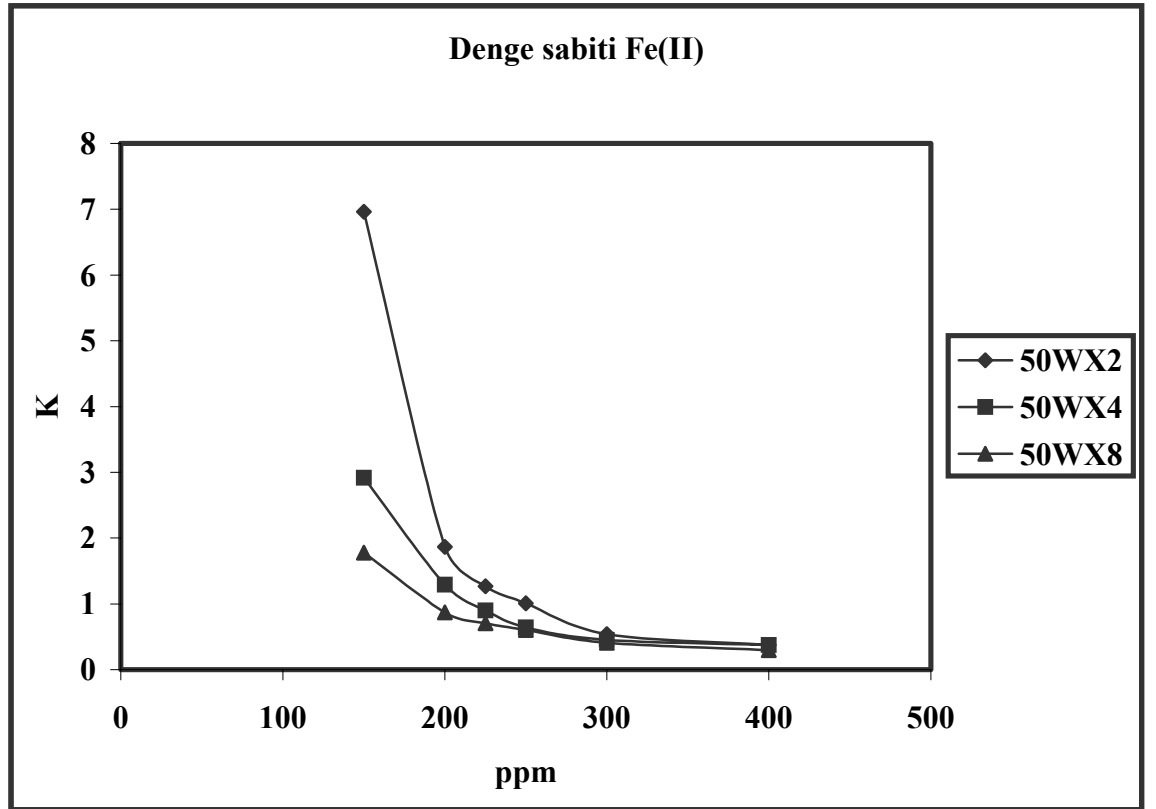
Şekil 4.2.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cu(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi.

Cu(II) iyonlarının toplam tutunma sonucu açığa çıkan denge sabiti değişimi Çizelge 4.2.3. ve Şekil 4.2.3 'de verilmiştir.

Çizelge 4.2.4. ve Şekil 4.2.4. de verilen değerler ise Fe(II) iyonlarının denge sabiti değişim değerleridir.

Çizelge 4.2.4. Fe(II) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti üzerine etkisi.

ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
150	6.964±0.127	2.916±0.028	1.774±0.037
200	1.864±0.062	1.290±0.024	0.871±0.016
225	1.266±0.053	0.901±0.013	0.708±0.012
250	1.007±0.041	0.644±0.012	0.605±0.010
300	0.542±0.028	0.453±0.009	0.409±0.007
400	0.374±0.028	0.374±0.011	0.295±0.006

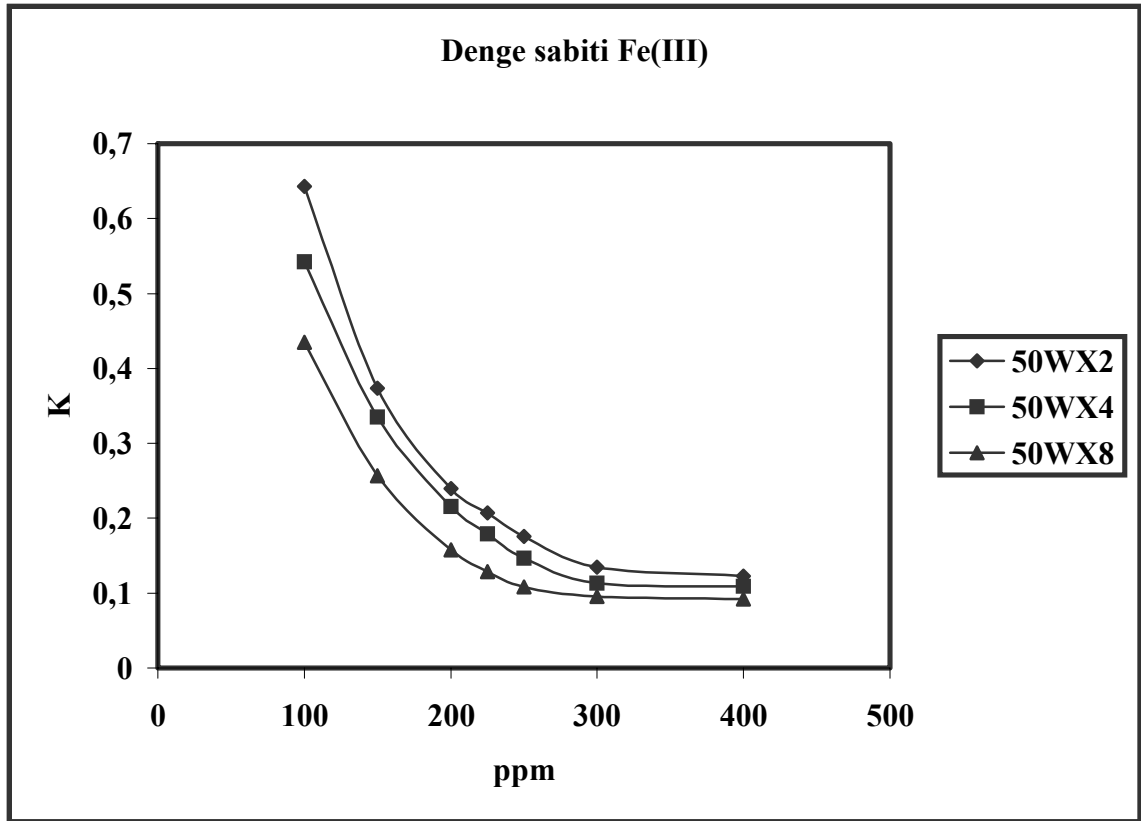


Şekil 4.2.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(II) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi.

Yaklaşık 300 ppm'den itibaren denge değişimi x eksenine paraleldir. Fe(III) iyonları için söz konusu olan bu durum Çizelge 4.2.5. ve Şekil 4.2.5.'den de görülmektedir.

Çizelge 4.2.5. Fe(III) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti üzerine etkisi.

ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
100	0.642±0.015	0.542±0.008	0.434±0.015
150	0.373±0.014	0.334±0.010	0.256±0.009
200	0.239±0.011	0.215±0.007	0.157±0.005
225	0.206±0.012	0.178±0.005	0.128±0.005
250	0.175±0.005	0.146±0.002	0.108±0.004
300	0.134±0.007	0.113±0.002	0.095±0.006
400	0.122±0.003	0.109±0.004	0.092±0.001

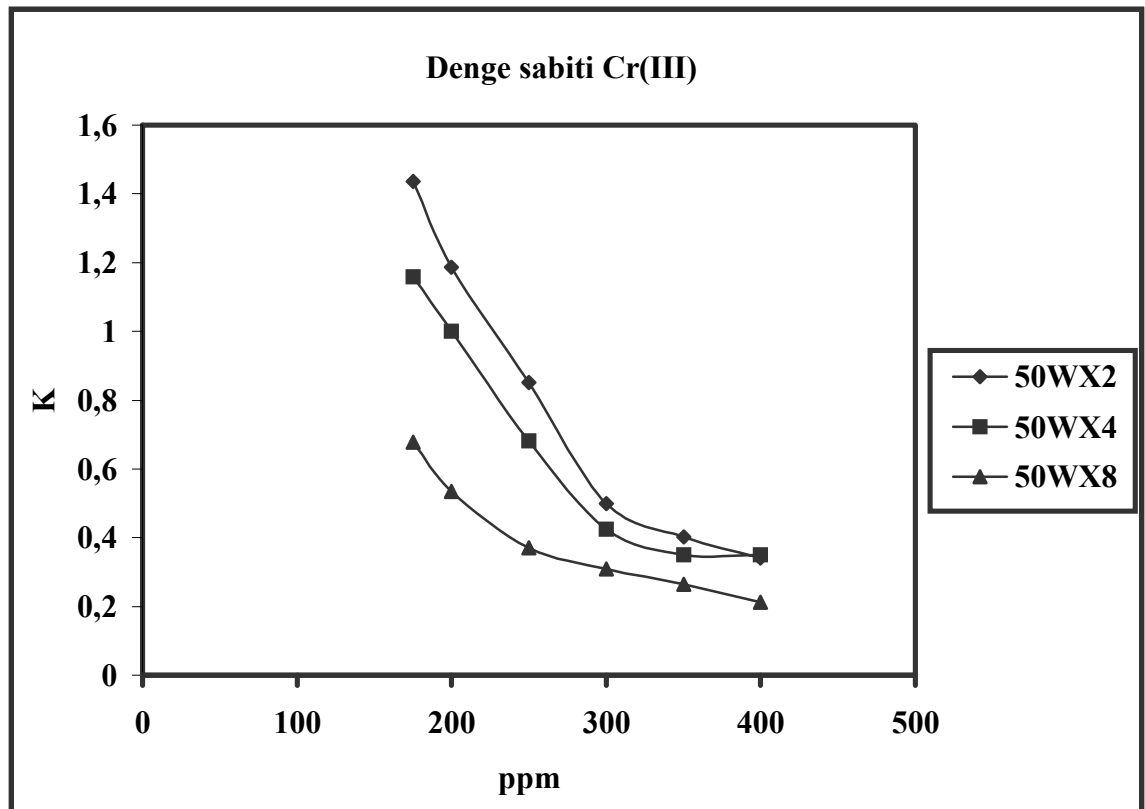


Şekil 4.2.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(III) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi.

Cr(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi Çizelge 4.2.6. ve Şekil 4.2.6.'den görülmektedir.

Çizelge 4.2.6. Cr(III) iyonları için, farklı çapraz bağlı reçineler beraberinde başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti üzerine etkisi.

ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
175	1.435±0.027	1.155±0.018	0.678±0.026
200	1.187±0.017	1.006±0.001	0.534±0.012
250	0.851±0.018	0.682±0.003	0.369±0.014
300	0.499±0.005	0.423±0.006	0.309±0.011
350	0.409±0.004	0.351±0.005	0.263±0.008
400	0.341±0.003	0.350±0.004	0.212±0.006



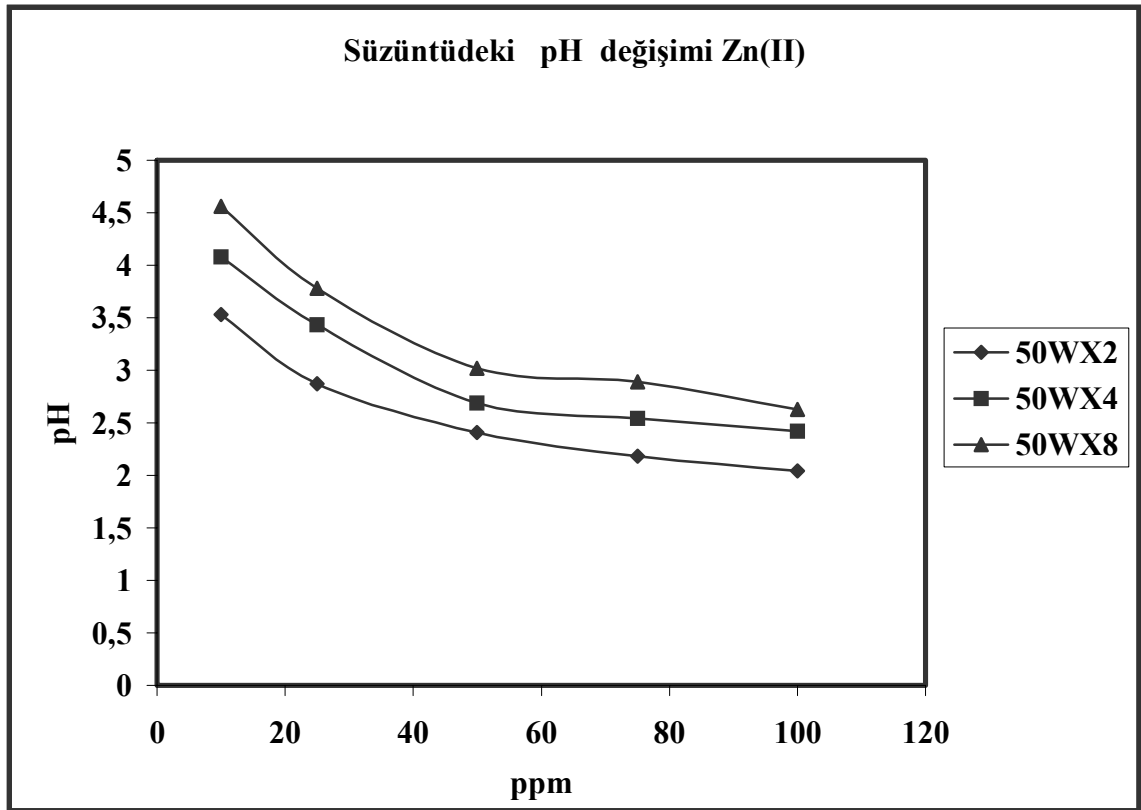
Şekil 4.2.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cr(III) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunun denge sabiti değişimine etkisi.

4.3. Potansiyometrik Ölçüm Sonuçları

Zn(II) iyonları için süzüntüde yapılan potansiyometrik ölçüm sonuçları Çizelge 4.3.1. ve Şekil 4.3.1.'de verilmektedir. Süzüntüdeki pH değişimi reçinede gerçekleşen iyon değişimi sonucu serbest kalan H⁺ iyonlarından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.3.1. Zn(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları.

ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
10	3.535±0.086	4.085±0.155	4.566±0.170
25	2.870±0.034	3.435±0.121	3.783±0.105
50	2.410±0.023	2.690±0.034	3.023±0.035
75	2.180±0.011	2.545±0.051	2.896±0.041
100	2.040±0.011	2.425±0.017	2.633±0.015

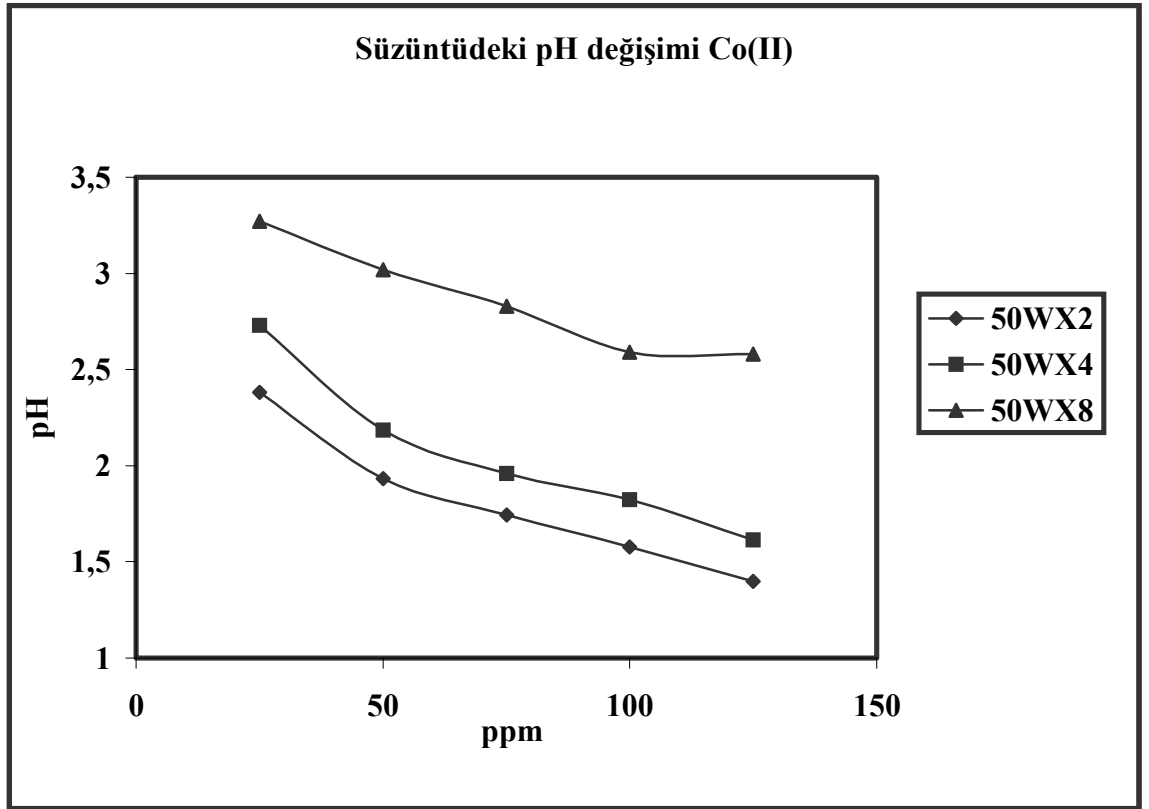


Şekil 4.3.1 Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Zn(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi.

Co(II) iyonlarının iyon değişimi sonucu açığa çıkan H⁺ iyonlarının süzöntüdeki değişimi Çizelge 4.3.2. ve şekil 4.3.2.'de görölmektedir.

Çizelge 4.3.2. Co(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları.

ppm (mg/l)	50WX2	50WX4	50WX8
25	2.380±0.087	2.735±0.099	3.276±0.065
50	1.932±0.038	2.180±0.077	3.023±0.055
75	1.742±0.013	1.965±0.014	2.836±0.035
100	1.577±0.009	1.820±0.011	2.596±0.020
125	1.400±0.018	1.615±0.005	2.583±0.005

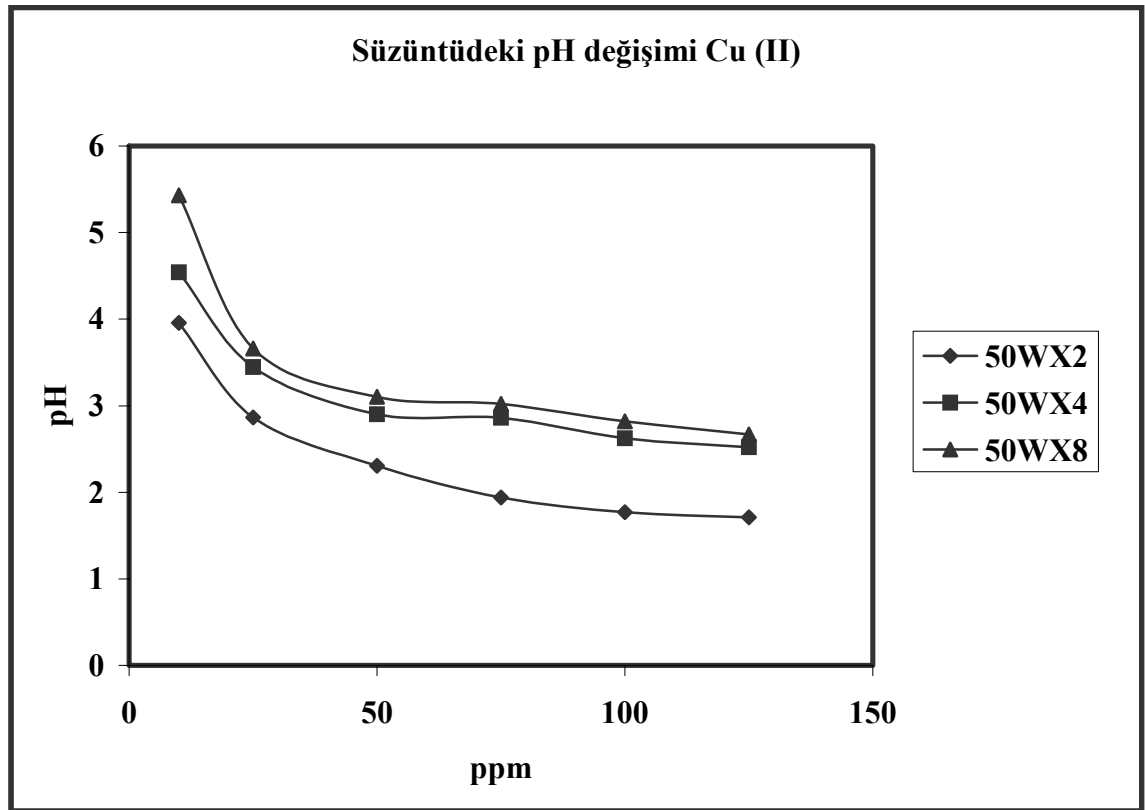


Şekil 4.3.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Co(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi.

Cu(II) iyonlarının iyon değişimi esnasında açığa çıkan H⁺ iyonlarının farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki değişimi izelge 4.3.3. ve Şekil 4.3.3.'de verilmiştir. Buna göre başlangıç konsantrasyonu arttıa H⁺ iyonlarının konsantrasyonu da artmaktadır.

Çizelge 4.3.3. Cu(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları.

ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
10	3.955±0.167	4.540±0.161	5.430±0.166
25	2.865±0.086	3.445±0.120	3.660±0.152
50	2.305±0.037	2.901±0.034	3.100±0.088
75	1.940±0.024	2.860±0.011	3.020±0.011
100	1.770±0.005	2.622±0.005	2.820±0.015
125	1.710±0.002	2.520±0.005	2.670±0.008

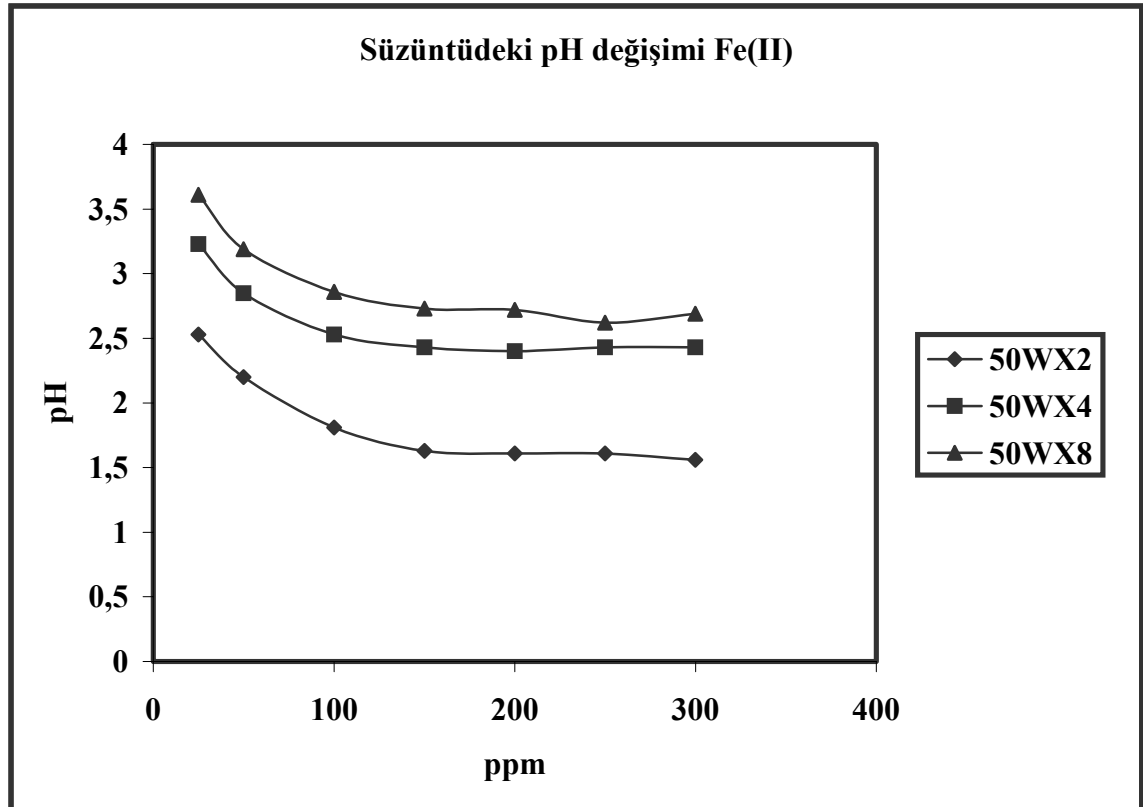


Şekil 4.3.3. Farklı apraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Cu(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi.

Fe(II) iyonlarının bulunduğu ortamda açığa çıkan H^+ iyonlarının konsantrasyonu Çizelge 4.3.4. ve Şekil 4.3.4. 'de görülmektedir. Potansiyometrik ölçüm sonuçları göstermektedir ki iyon değişimi oldukça H^+ iyonlarının konsantrasyonu da artmaktadır. Fakat belli bir başlangıç iyon konsantrasyonundan itibaren değişim x eksenine paralel olacak şekilde sabitlenmektedir.

Çizelge 4.3.4. Fe(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları.

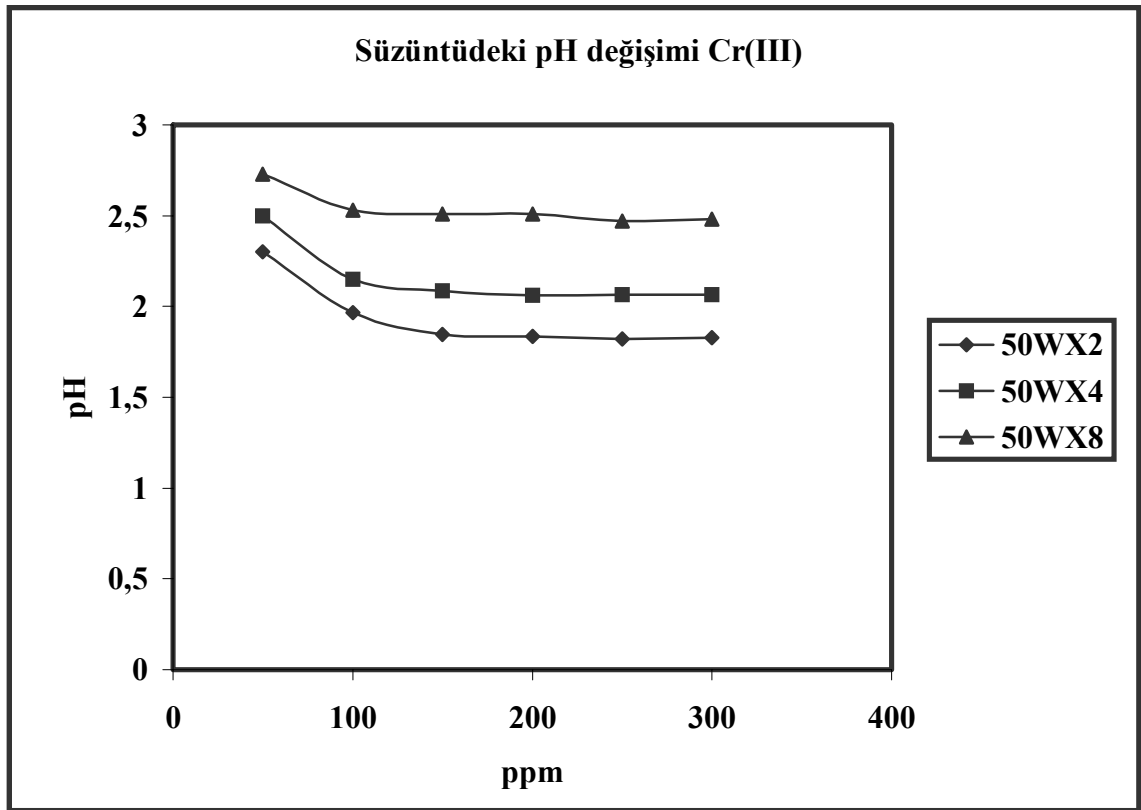
ppm (mg / l)	50WX2	50WX4	50WX8
25	2.530±0.057	3.235±0.040	3.610±0.026
50	2.205±0.040	2.855±0.017	3.190±0.015
100	1.815±0.028	2.535±0.017	2.860±0.011
150	1.635±0.008	2.435±0.017	2.730±0.011
200	1.610±0.011	2.405±0.005	2.720±0.009
250	1.610±0.011	2.435±0.005	2.620±0.011
300	1.560±0.005	2.430±0.003	2.690±0.005



Şekil 4.3.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Fe(II) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi.

Çizelge 4.3.5. Cr(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik sonuçları.

ppm (mg/l)	50WX2	50WX4	50WX8
50	2.300±0.017	2.500±0.023	2.730±0.020
100	1.965±0.017	2.150±0.020	2.530±0.005
150	1.845±0.011	2.085±0.011	2.510±0.005
200	1.835±0.005	2.060±0.011	2.510±0.005
250	1.820±0.005	2.065±0.005	2.470±0.005
300	1.830±0.002	2.065±0.005	2.480±0.005



Şekil 4.3.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde Cr(III) iyonları için başlangıç konsantrasyonu etkisinin potansiyometrik olarak incelenmesi.

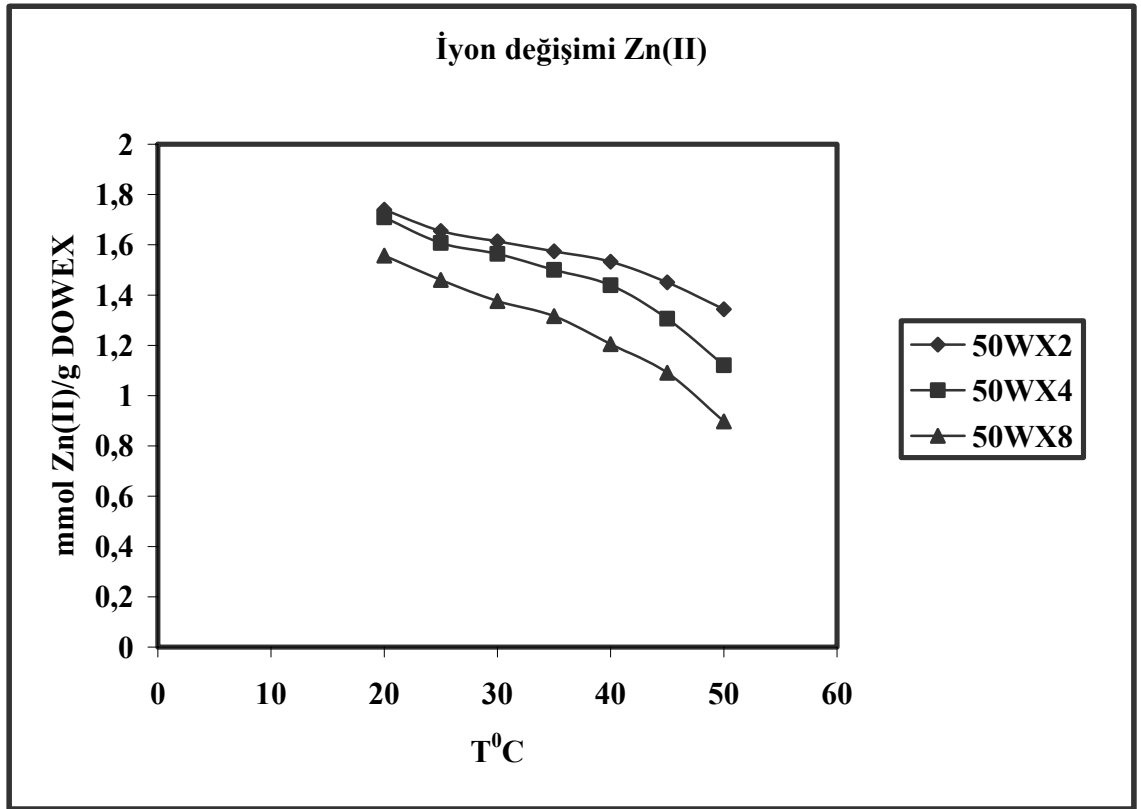
Cr(III) iyonları için yapılan potansiyometrik ölçüm sonuçları Çizelge 4.3.5 ve Şekil 4.3.5’de verilmiştir. H^+ iyonlarının değişimi başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. Sistem dengeye ulaştığında değişim de sabitlenmektedir.

4.4. İyon Değişimi Ve Denge Sabiti Değişimi Üzerinde Sıcaklık Faktörünün Etkisi

4.4.1. Değişik Sıcaklıklarda İyon Değişimi Sonuçları

Çizelge 4.4.1.1. Zn(II) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Zn(II) / g Dowex cinsinden) miktarları.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	1.739±0.042	1.708±0.020	1.557±0.019
25	1.655±0.020	1.607±0.016	1.460±0.021
30	1.613±0.014	1.564±0.013	1.376±0.010
35	1.574±0.010	1.500±0.013	1.316±0.011
40	1.532±0.014	1.439±0.006	1.204±0.008
45	1.450±0.006	1.306±0.002	1.091±0.006
50	1.343±0.070	1.120±0.003	0.897±0.005

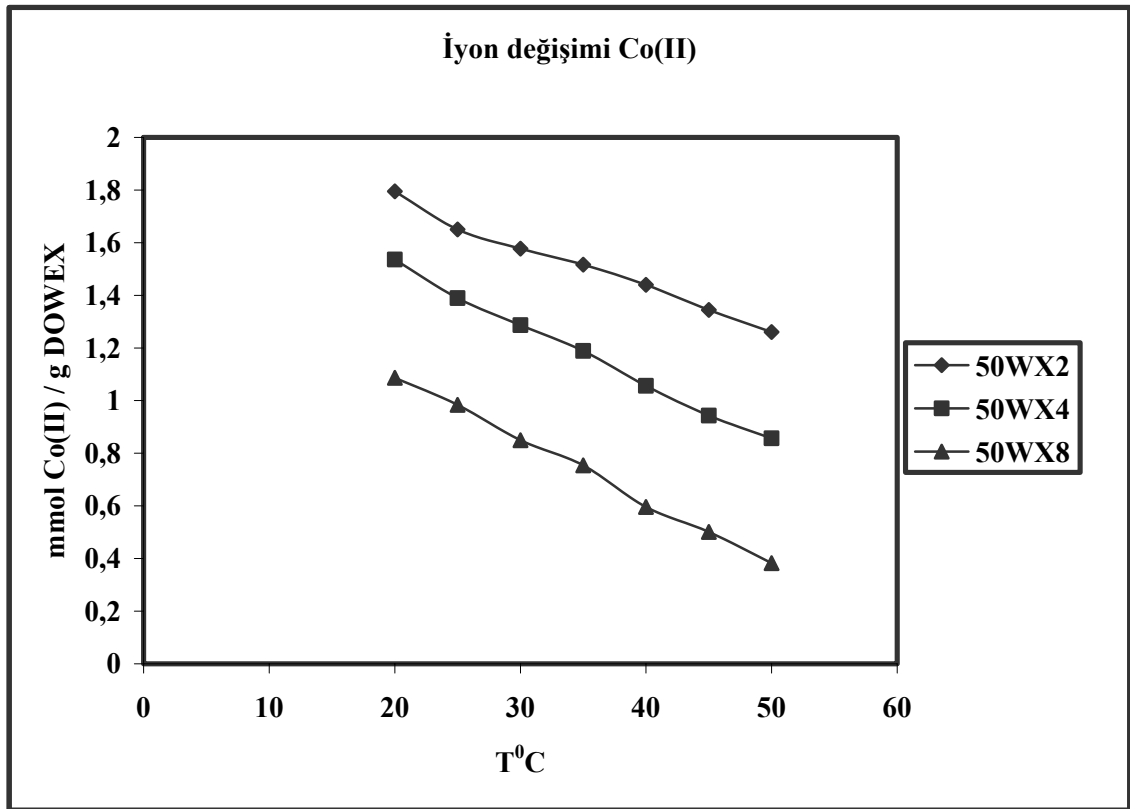


Şekil 4.4.1.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Zn(II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi.

İyon değişimine sıcaklığın etkisinin incelendiği bu çalışmada, Zn(II) iyonlarının bulunduğu ortamlarda gözlenen sonuçlar Çizelge 4.4.1.1. ve Şekil 4.4.1.1.'de verilmektedir. Azalan yönde çıkan sonuçlar iyon değişiminin ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4.1.2. Co(II) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Co(II) / g Dowex cinsinden) miktarları.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	1.794±0.047	1.535±0.026	1.086±0.020
25	1.650±0.017	1.389±0.010	0.983±0.018
30	1.577±0.017	1.286±0.013	0.849±0.012
35	1.516±0.013	1.187±0.013	0.754±0.010
40	1.439±0.010	1.056±0.003	0.595±0.008
45	1.344±0.009	0.943±0.006	0.500±0.002
50	1.260±0.008	0.856±0.003	0.382±0.001



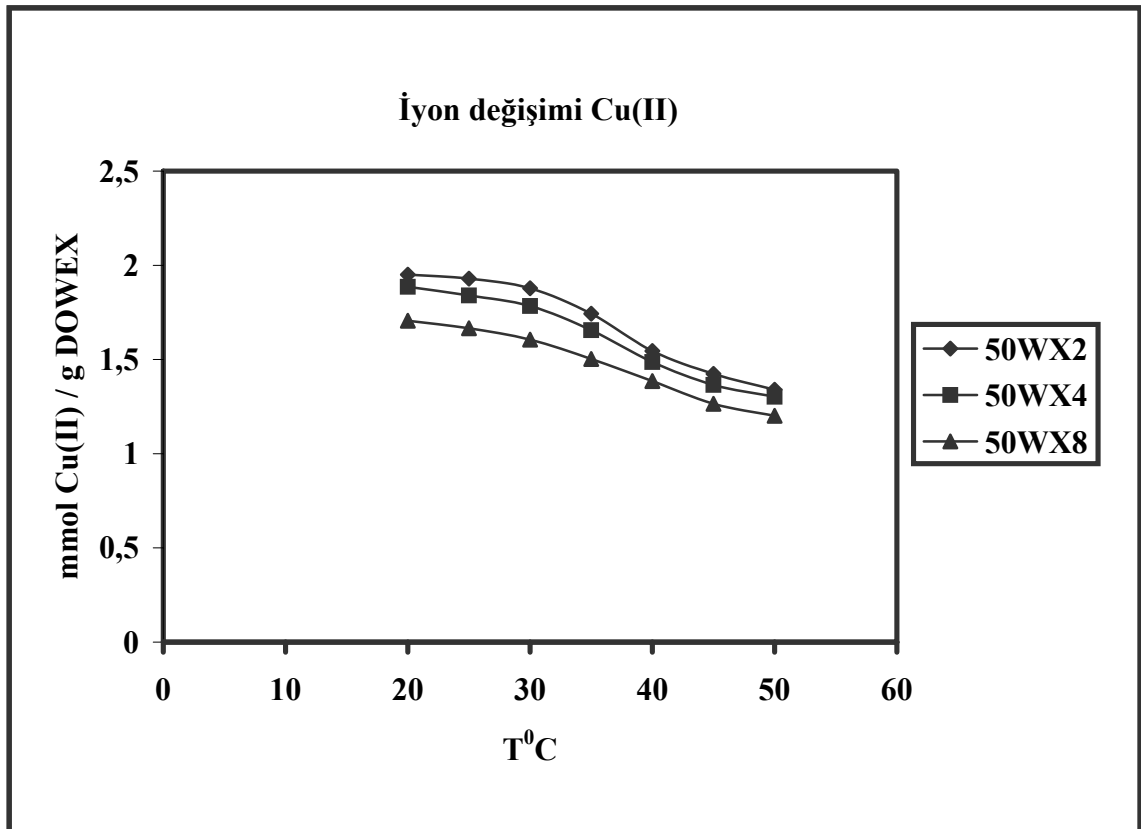
Şekil 4.4.1.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Co(II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi.

Co(II) iyonları için sıcaklık etkisinin incelendiği bu çalışmada artan sıcaklıkla iyon değişiminin azaldığı görülmektedir. Ayrıca farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerle yapılan bu deneyde çapraz bağın iyon değişimine etkisi de incelenmiştir. (Çizelge 4.4.1.2. ve Şekil 4.4.1.2.)

Cu(II) iyonlarının farklı sıcaklıklardaki iyon değişimi sonuçları izelge 4.4.1.3. ve Şekil 4.4.1.3.'de verildiği gibidir. Bu sonucun azalan yönde olması, bölüm 2.4.'deki (2 . 9) eşitliğine bağlı olarak iyon değişiminin ekzotermik bir yapı gösterdiğini kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.4.1.3. Cu(II) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Cu(II) / g Dowex cinsinden) miktarları.

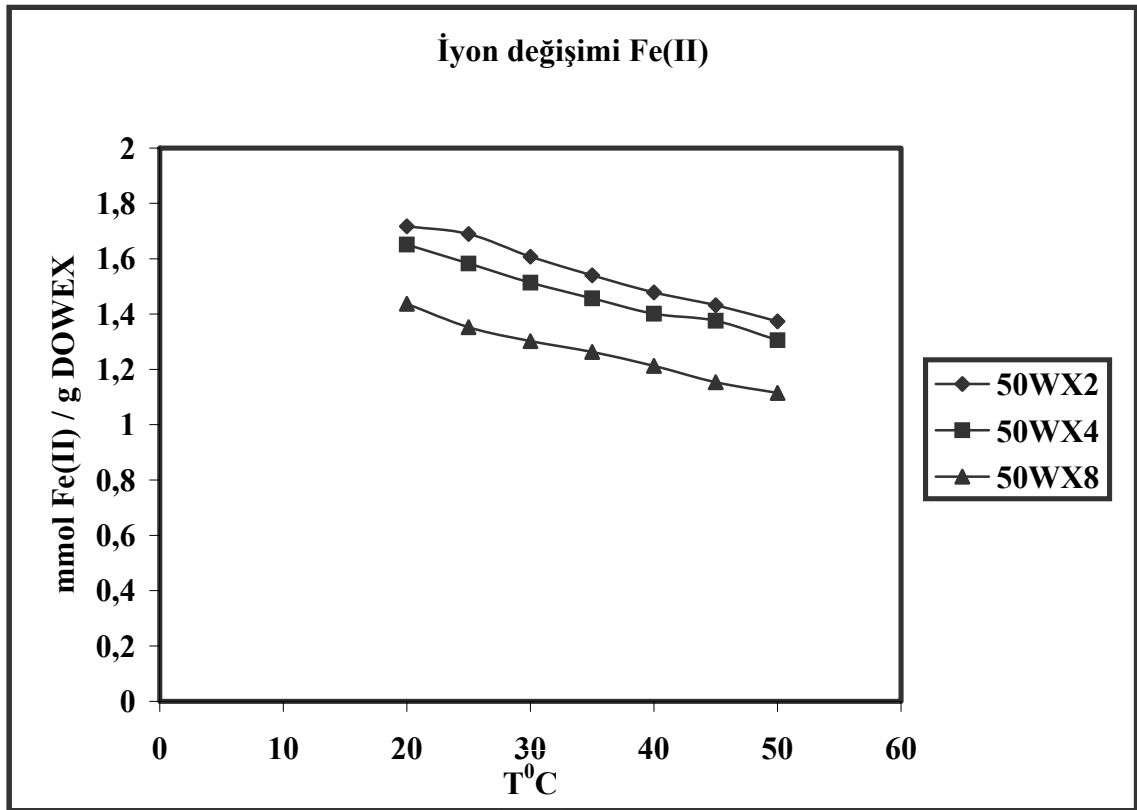
T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	1.950±0.045	1.885±0.020	1.705±0.027
25	1.929±0.031	1.839±0.021	1.665±0.023
30	1.878±0.031	1.783±0.019	1.605±0.015
35	1.742±0.015	1.655±0.011	1.502±0.012
40	1.544±0.016	1.486±0.010	1.385±0.005
45	1.423±0.010	1.365±0.010	1.266±0.003
50	1.339±0.004	1.302±0.008	1.201±0.001



Şekil 4.4.1.3. Farklı apraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cu(II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi.

Çizelge 4.4.1.4. Fe(II) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Fe(II) / g Dowex cinsinden) miktarları.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	1.716±0.041	1.651±0.030	1.436±0.032
25	1.689±0.037	1.582±0.025	1.352±0.031
30	1.607±0.018	1.513±0.018	1.302±0.023
35	1.539±0.018	1.456±0.014	1.262±0.017
40	1.478±0.001	1.401±0.012	1.212±0.012
45	1.432±0.001	1.375±0.005	1.153±0.011
50	1.373±0.002	1.305±0.003	1.114±0.002

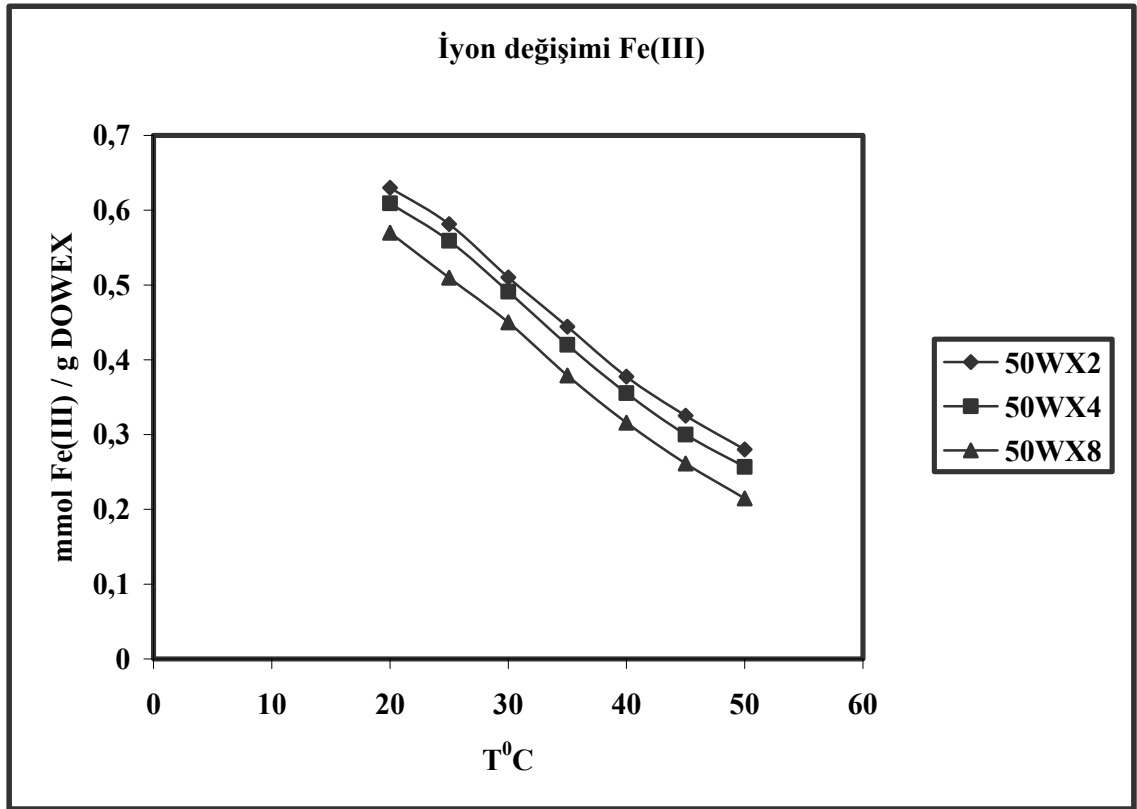


Şekil 4.4.1.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(II) iyon değişimine sıcaklığın etkisi.

Fe(II) iyonlarının farklı sıcaklıklardaki iyon değişimi Çizelge 4.4.1.4. ve Şekil 4.4.1.4'de verilmiştir. Bu değişim artan sıcaklıkla azalan yöndedir.

Çizelge 4.4.1.5. Fe(III) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Fe(III) / g Dowex cinsinden) miktarları.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	0.629±0.021	0.609±0.010	0.569±0.015
25	0.581±0.014	0.559±0.009	0.509±0.011
30	0.510±0.011	0.491±0.008	0.450±0.010
35	0.444±0.010	0.420±0.005	0.378±0.007
40	0.373±0.001	0.355±0.002	0.315±0.006
45	0.328±0.004	0.300±0.003	0.261±0.005
50	0.284±0.002	0.256±0.001	0.214±0.001



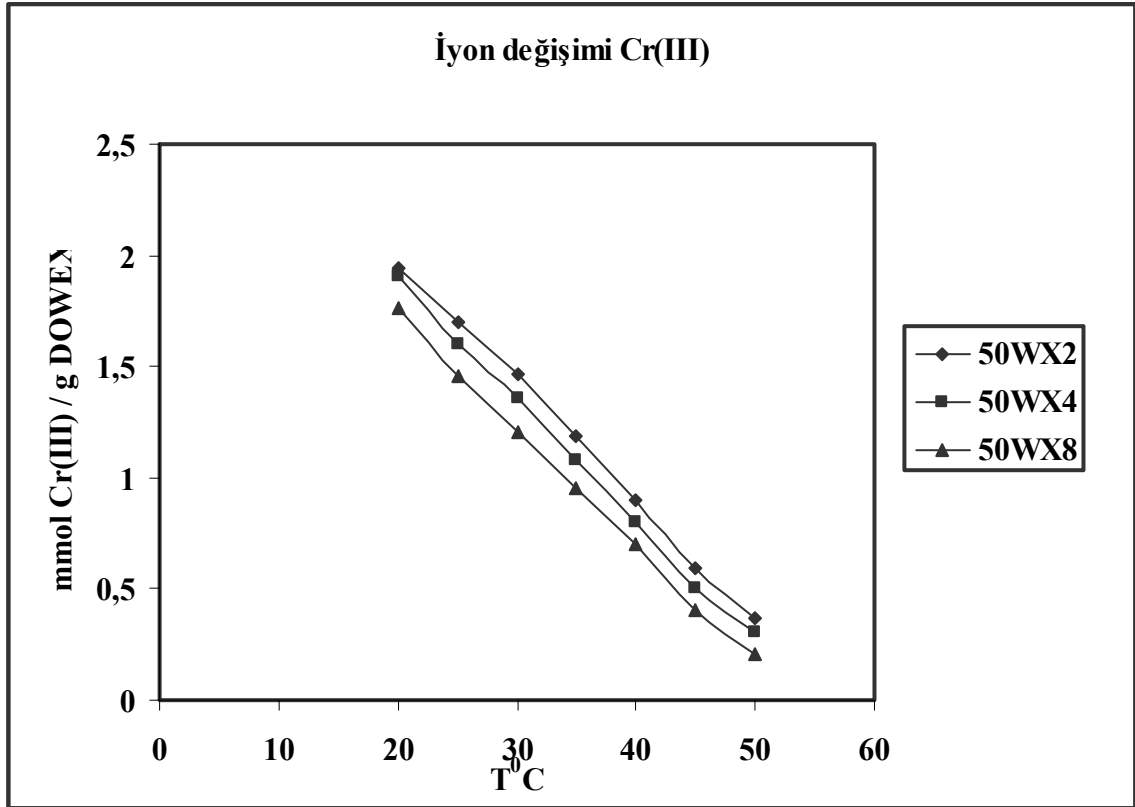
Şekil 4.4.1.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(III) iyon değişimine sıcaklığın etkisi.

Fe(III) iyonlarının iyon değişimine sıcaklığın etkisi Çizelge 4.4.1.5. ve Şekil 4.4.1.5.'deki sonuçlarla ile verilmiştir. Bu değişimin Fe(III) iyonları için neredeyse doğrusaldır ve artan sıcaklıkla azalan yöndedir.

Sıcaklık faktörünün incelendiği bu çalışmada Cr(III) iyonları için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.1.6. ve Şekil 4.4.1.6 'da verilmiştir. Cr(III) iyonları için de doğrusala yakın bir değişim söz konusudur. Tüm iyonlar için değişimin azalan yönde olmasına karşı eğrilerin çizdikleri yapı aynı değildir. Bu da her iyonun kendine ait özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.4.1.6. Cr(III) iyonlarının, değişik çapraz bağlı reçineler beraberinde, farklı sıcaklıklarda hesaplanan iyon değişimi (mmol Cr(III) / g Dowex cinsinden) miktarları.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	1.945±0.118	1.902±0.004	1.758±0.022
25	1.695±0.118	1.602±0.005	1.455±0.020
30	1.468±0.106	1.355±0.002	1.205±0.017
35	1.183±0.093	1.082±0.001	0.952±0.013
40	0.896±0.042	0.804±0.003	0.705±0.014
45	0.594±0.009	0.505±0.001	0.401±0.009
50	0.370±0.008	0.305±0.001	0.205±0.002

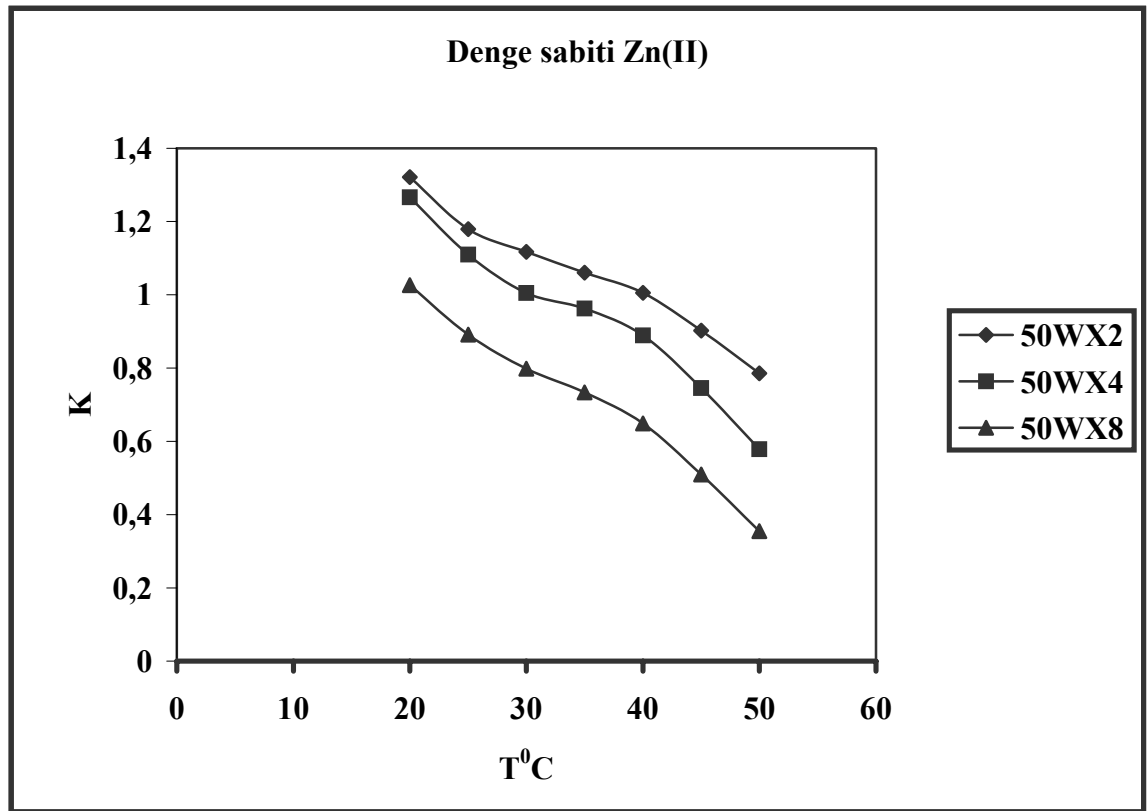


Şekil 4.4.1.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cr(III) iyon değişimine sıcaklığın etkisi.

4.4.2. Değişik Sıcaklıklarda Denge Sabiti Değişiminin Sonuçları

Çizelge 4.4.2.1. Zn(II) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	1.321±0.073	1.266±0.027	1.026±0.045
25	1.179±0.071	1.109±0.021	0.891±0.040
30	1.117±0.022	1.014±0.017	0.798±0.041
35	1.060±0.021	0.962±0.020	0.733±0.037
40	1.005±0.014	0.888±0.015	0.648±0.035
45	0.902±0.008	0.745±0.020	0.509±0.033
50	0.785±0.007	0.578±0.010	0.355±0.015

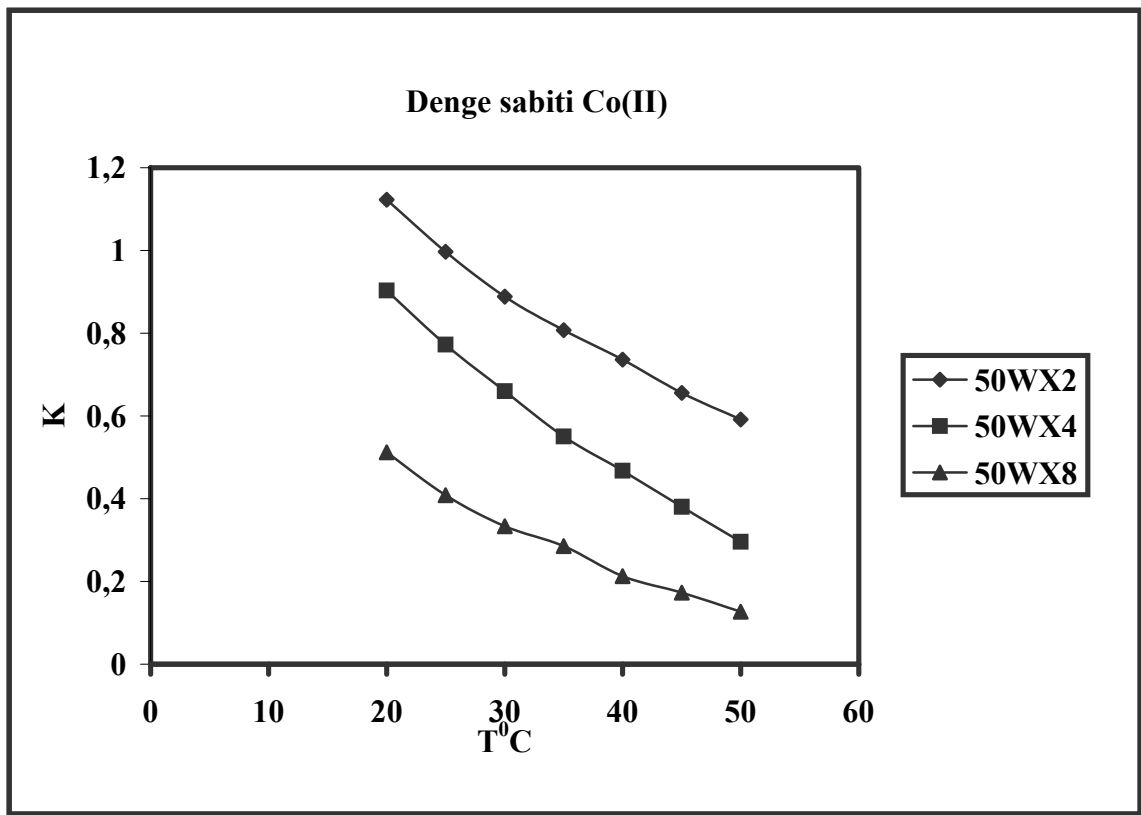


Şekil 4.4.2.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Zn(II) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi.

Sıcaklığın fonksiyonu olarak denge sabiti değişimi Zn(II) iyonları için incelenmiştir. Yapılan deneylerle ilgili sonuçlar Çizelge 4.4.2.1. ve Şekil 4.4.2.1.'de verilmektedir. Bu değişim sıcaklık arttıkça denge sabitinin azalması yönündedir.

Çizelge 4.4.2.2. Co(II) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	1.122±0.035	0.903±0.012	0.512±0.029
25	0.996±0.031	0.772±0.007	0.408±0.019
30	0.888±0.020	0.659±0.006	0.333±0.020
35	0.807±0.018	0.550±0.007	0.285±0.022
40	0.736±0.008	0.467±0.001	0.213±0.016
45	0.655±0.008	0.380±0.002	0.173±0.015
50	0.591±0.005	0.296±0.005	0.126±0.009



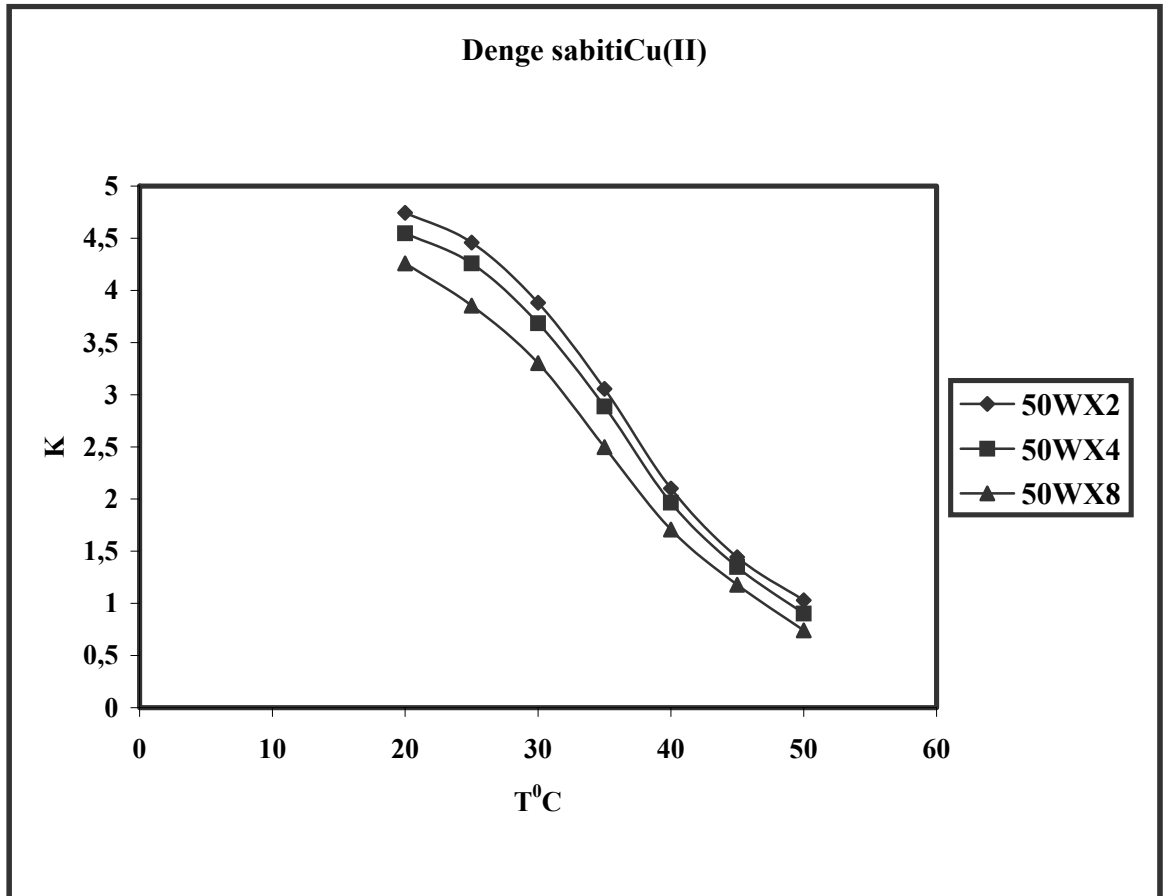
Şekil 4.4.2.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Co(II) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi.

Co(II) iyonları için sıcaklığın etkisini incelemek için farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerle yapılan çalışmanın sonuçları Çizelge 4.4.2.2. ve Şekil 4.4.2.2.'de verilmiştir. Bu sonuçlar dengenin reaktanlar yönünde olduğunu göstermektedir.

Değişik sıcaklıklarda Cu(II) iyonları için denge sabiti değişimi incelendiğinde Çizelge 4.4.2.3. ve Şekil 4.4.2.3. 'deki sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.4.2.3. Cu(II) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi.

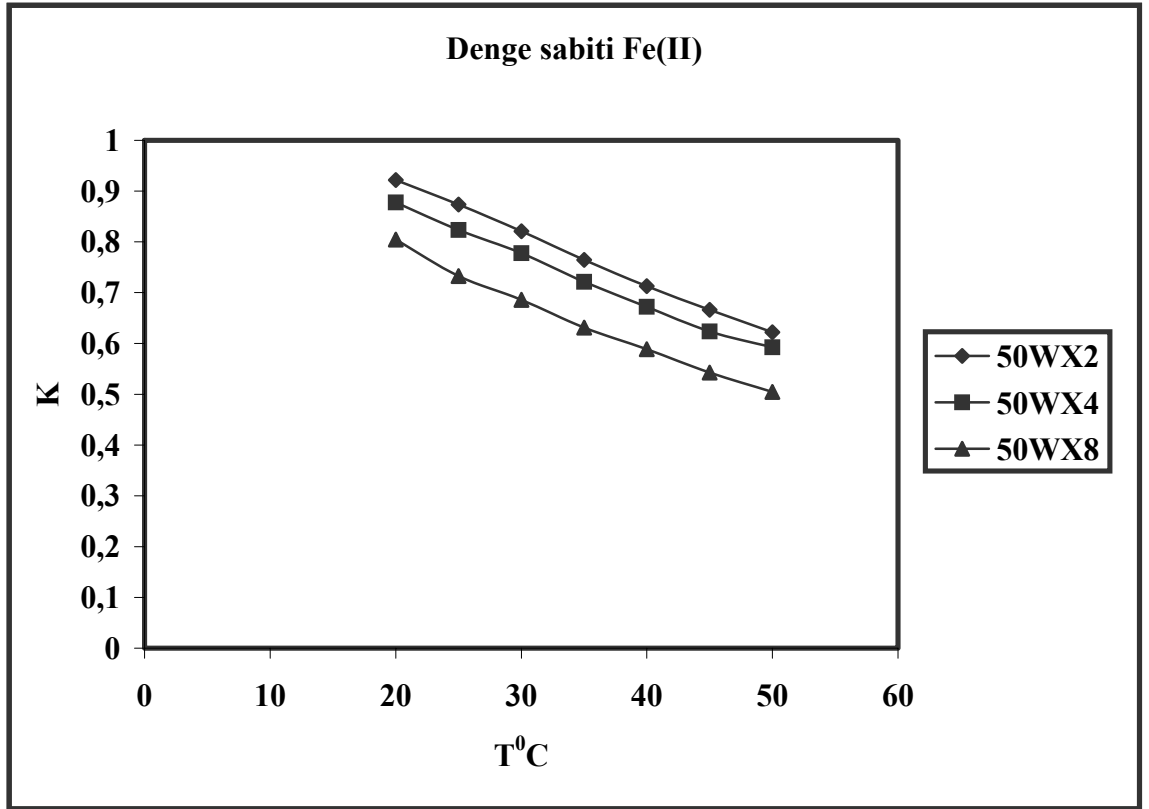
T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	4.744±0.346	4.547±0.152	4.258±0.096
25	4.458±0.222	4.258±0.101	3.854±0.080
30	3.882±0.206	3.685±0.093	3.303±0.075
35	3.056±0.143	2.887±0.085	2.498±0.066
40	2.101±0.106	1.965±0.074	1.707±0.052
45	1.441±0.093	1.347±0.042	1.177±0.050
50	1.029±0.076	0.902±0.022	0.741±0.041



Şekil 4.4.2.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Cu(II) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi.

Çizelge 4.4.2.4. Fe(II) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	0.921±0.042	0.877±0.010	0.804±0.020
25	0.873±0.037	0.823±0.010	0.732±0.019
30	0.820±0.015	0.775±0.008	0.685±0.015
35	0.764±0.015	0.721±0.006	0.631±0.012
40	0.712±0.001	0.672±0.008	0.588±0.012
45	0.666±0.001	0.623±0.005	0.542±0.011
50	0.622±0.001	0.592±0.005	0.504±0.010

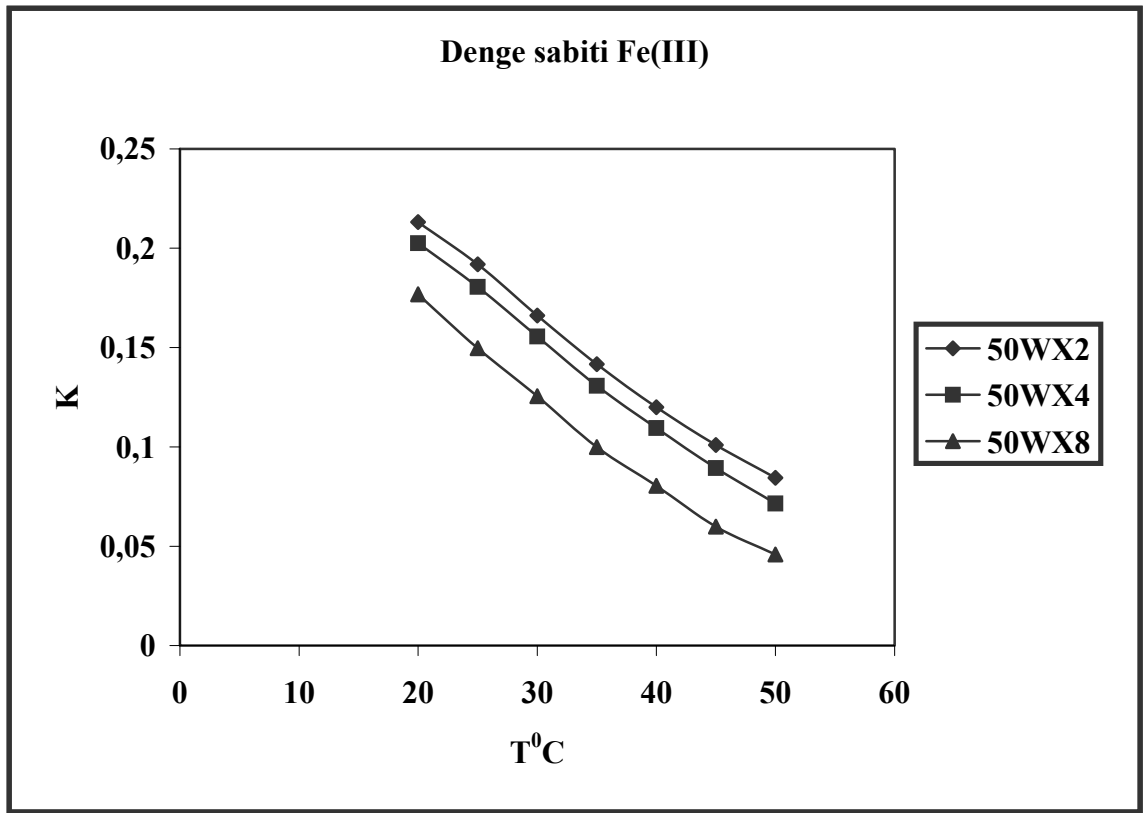


Şekil 4.4.2.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(II) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi.

Fe(II) iyonlarının iyon değişimi sonucunda ortaya çıkan denge sabiti değişimine sıcaklık fizikokimyasal faktörünün etkisi Çizelge 4.4.2.4. ve Şekil 4.4.2.4. 'deki sonuçlarla verilmektedir.

Çizelge 4.4.2.5. Fe(III) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	0.213±0.006	0.202±0.010	0.176±0.009
25	0.191±0.004	0.180±0.008	0.149±0.008
30	0.166±0.008	0.155±0.004	0.125±0.002
35	0.141±0.003	0.130±0.004	0.099±0.002
40	0.119±0.001	0.109±0.006	0.080±0.005
45	0.100±0.001	0.089±0.007	0.059±0.002
50	0.084±0.001	0.071±0.001	0.045±0.001



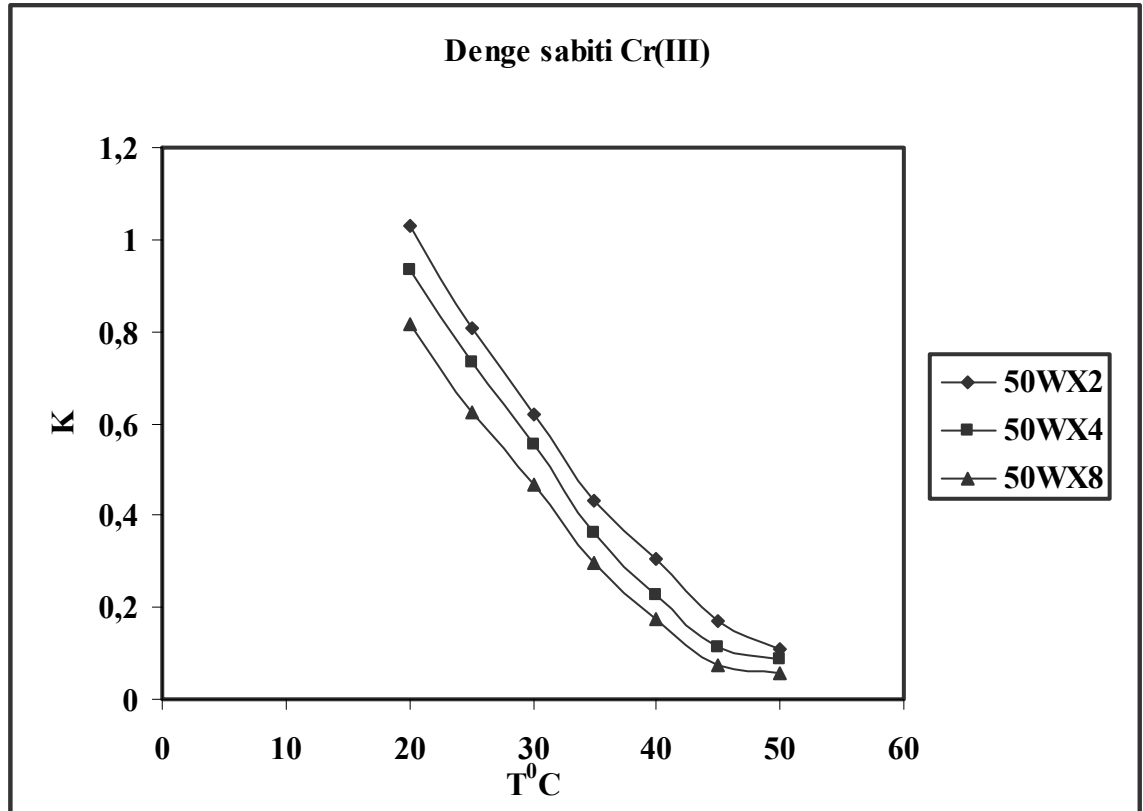
Şekil 4.4.2.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerde Fe(III) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi.

Fe(III) iyonlarının bulunduğu ortamda toplam tutunma sonucu açığa çıkan denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklardaki sonuçları Çizelge 4.4.2.5. ve Şekil 4.4.2.5.'de verilmektedir.

Cr(III) iyonlarının denge sabiti değişimleri Çizelge 4.4.2.6. ve Şekil 4.4.2.6.'de görülmektedir. Cr(III) iyonlarının bulunduğu ortamda gözlenen bu değişime dayanarak açığa çıkan sonuçlar, gerek Cr(III) gerekse diğer metal iyonlarının bulunduğu sistemlerdeki iyon değişiminin ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.4.2.6. Cr(III) iyonları için denge sabiti değişiminin farklı sıcaklıklarda incelenmesi.

T ⁰ C	50WX2	50WX4	50WX8
20	1.029±0.125	0.933±0.053	0.814±0.031
25	0.808±0.093	0.732±0.051	0.625±0.030
30	0.620±0.073	0.553±0.045	0.465±0.022
35	0.430±0.028	0.362±0.042	0.295±0.020
40	0.304±0.026	0.225±0.040	0.172±0.019
45	0.168±0.018	0.114±0.021	0.077±0.009
50	0.107±0.003	0.088±0.009	0.052±0.005



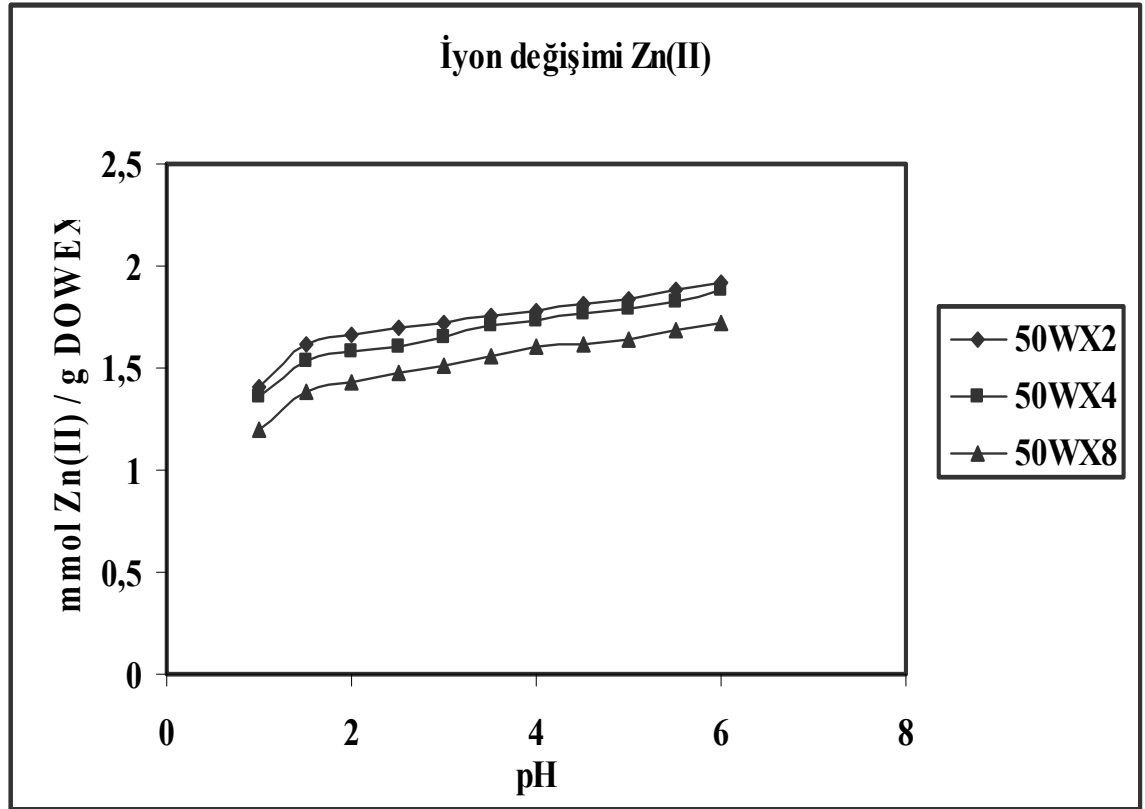
Şekil 4.4.2.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reşinelerde Cr(III) iyonları için denge sabiti değişimine sıcaklığın etkisi.

4.5. İyon Değişimi Ve Denge Sabiti Değişimi Üzerinde pH Faktörünün Etkisi

4.5.1. İyon Değişimine pH'ın Etkisi

Çizelge 4.5.1.1. Zn(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	1.411±0.001	1.354±0.001	1.202±0.002
1.5	1.614±0.001	1.529±0.002	1.386±0.005
2	1.661±0.003	1.579±0.003	1.429±0.009
2.5	1.699±0.007	1.610±0.003	1.472±0.008
3	1.721±0.009	1.651±0.006	1.507±0.012
3.5	1.759±0.012	1.703±0.007	1.552±0.010
4	1.777±0.010	1.733±0.008	1.598±0.012
4.5	1.819±0.012	1.764±0.010	1.618±0.012
5	1.836±0.010	1.789±0.012	1.635±0.016
5.5	1.879±0.012	1.829±0.022	1.690±0.022
6	1.922±0.025	1.887±0.041	1.725±0.035

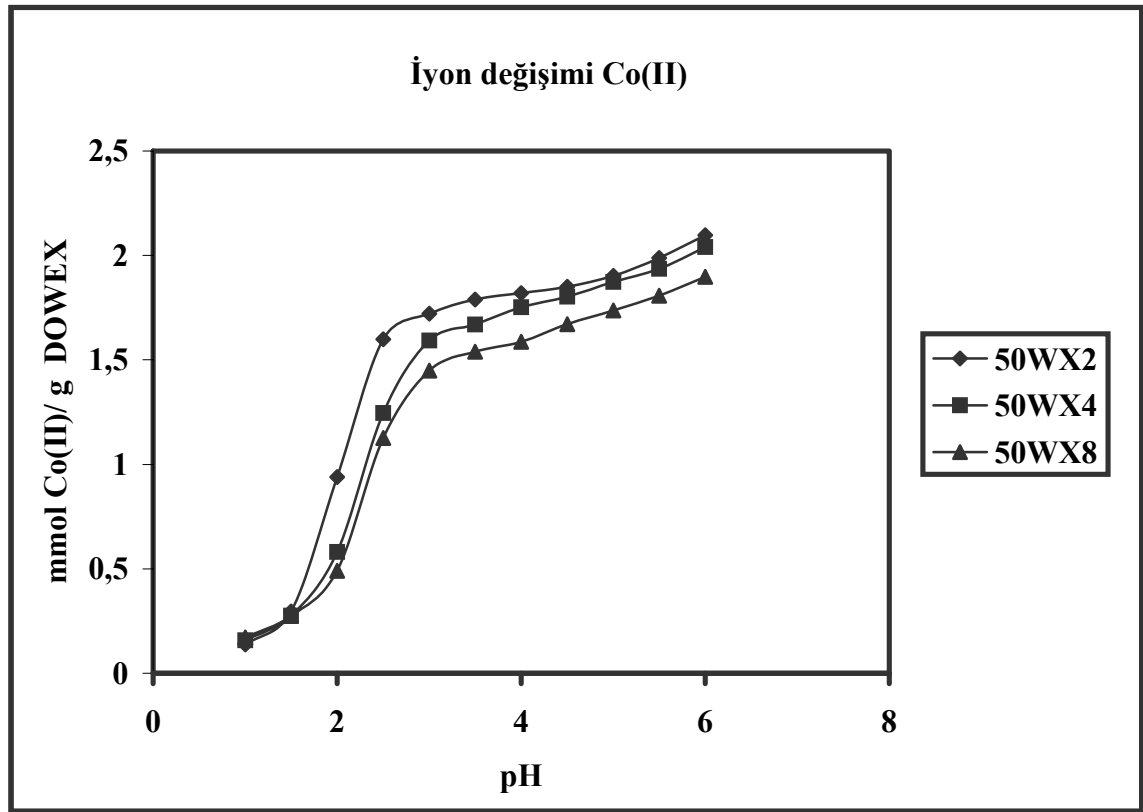


Şekil 4.5.1.1. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Zn(II) iyon değişimine etkisinin incelenmesi.

Zn(II) iyonlarının iyon değişimi üzerinde pH'ın etkisi Çizelge 4.5.1.1. ve Şekil 4.5.1.1.'deki sonuçlarla verilmektedir.

Çizelge 4.5.1.2. Co(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.137±0.003	0.157±0.002	0.171±0.002
1.5	0.295±0.006	0.275±0.004	0.274±0.008
2	0.939±0.009	0.581±0.006	0.490±0.006
2.5	1.598±0.008	1.246±0.007	1.126±0.008
3	1.722±0.010	1.593±0.007	1.448±0.012
3.5	1.788±0.023	1.668±0.008	1.539±0.012
4	1.819±0.024	1.752±0.008	1.587±0.012
4.5	1.850±0.030	1.802±0.008	1.671±0.016
5	1.902±0.040	1.873±0.012	1.733±0.016
5.5	1.988±0.054	1.936±0.019	1.806±0.016
6	2.096±0.066	2.040±0.032	1.897±0.025

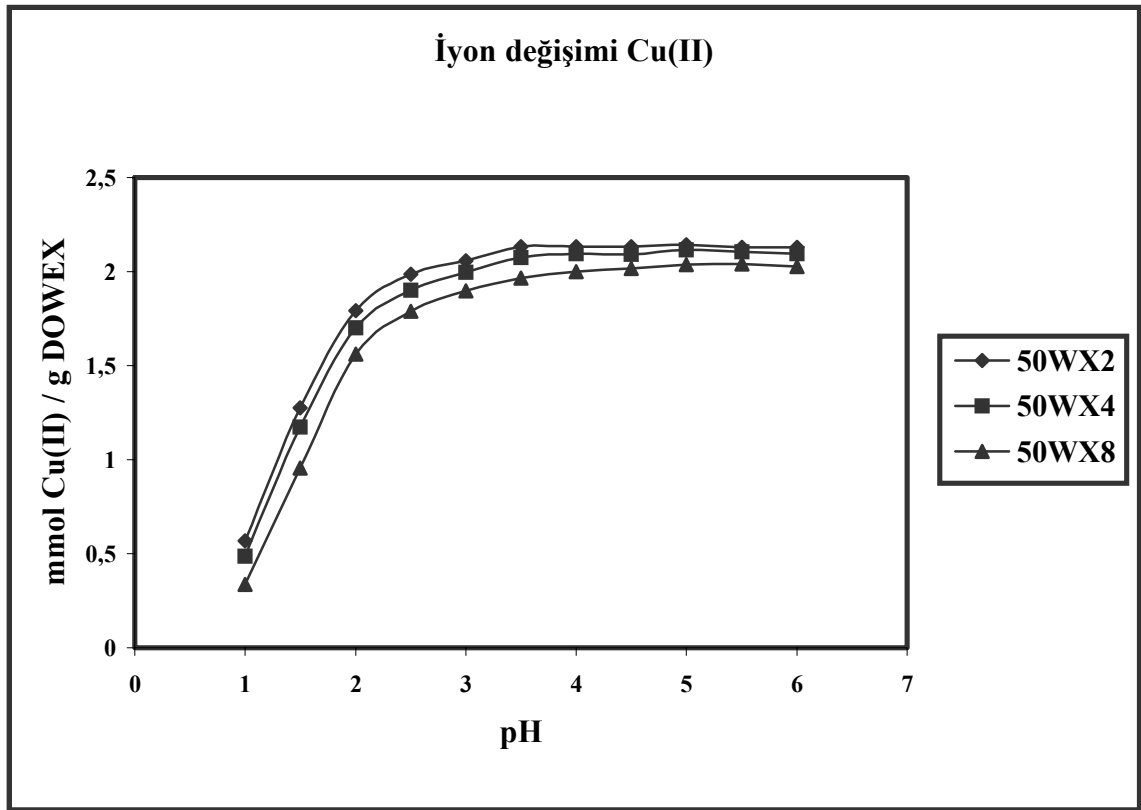


Şekil 4.5.1.2. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Co(II) iyonlarının iyon değişimine etkisinin incelenmesi.

Ortam pH'ının Co(II) iyonlarının iyon değişimine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5.1.2. ve Şekil 4.5.1.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5.1.3. Cu(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.569±0.010	0.485±0.002	0.335±0.001
1.5	1.274±0.013	1.172±0.011	0.954±0.009
2	1.793±0.026	1.702±0.013	1.559±0.013
2.5	1.984±0.032	1.901±0.012	1.789±0.011
3	2.058±0.033	1.995±0.015	1.897±0.014
3.5	2.131±0.041	2.076±0.013	1.965±0.016
4	2.133±0.041	2.096±0.021	2.000±0.020
4.5	2.132±0.046	2.092±0.021	2.016±0.023
5	2.141±0.047	2.116±0.025	2.038±0.033
5.5	2.129±0.053	2.105±0.032	2.039±0.041
6	2.130±0.064	2.098±0.031	2.025±0.040

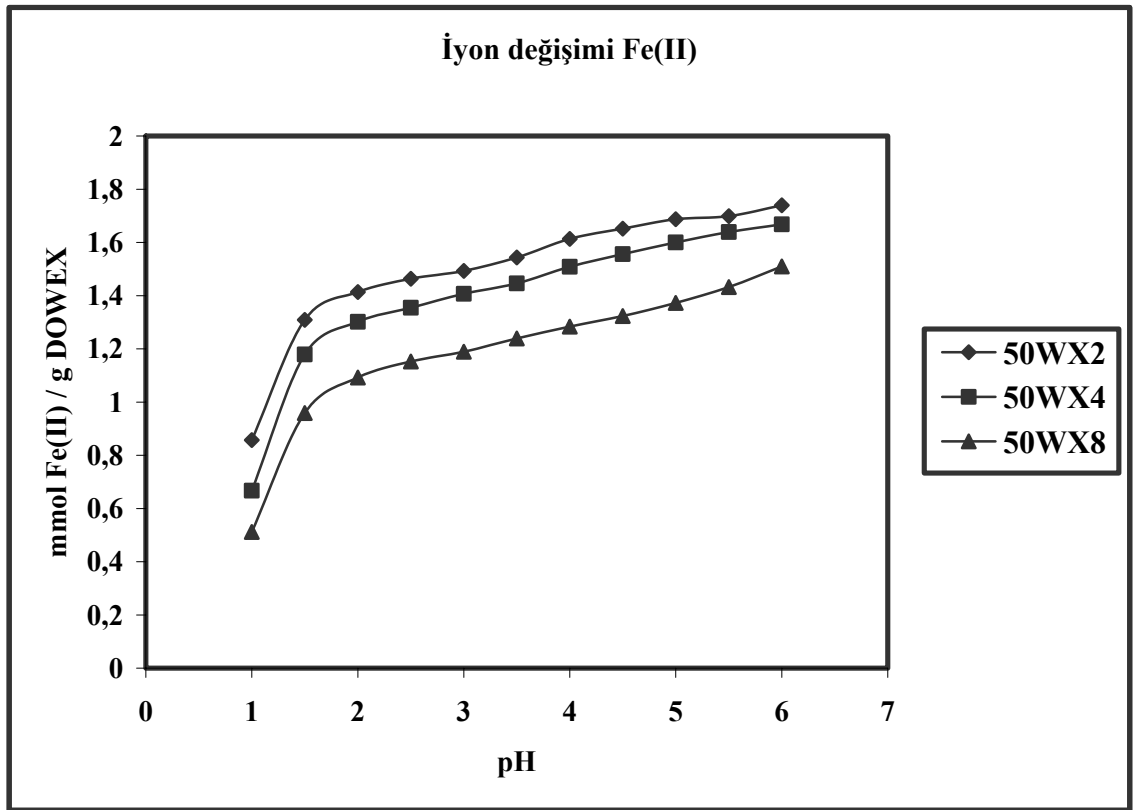


Şekil 4.5.1.3. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Cu(II) iyonlarının iyon değişimine etkisinin incelenmesi.

Cu(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi Çizelge 4.5.1.3. ve Şekil 4.5.1.3.'deki sonuçlarla verilmiştir. Buna göre yüksek H^+ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda daha düşük iyon değişimi gerçekleşirken düşük H^+ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda daha yüksek iyon değişiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.5.1.4. Fe(II) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'nın etkisi.

pH	50Wx2	50Wx4	50Wx8
1	0.856±0.001	0.667±0.004	0.511±0.002
1.5	1.308±0.001	1.179±0.005	0.958±0.009
2	1.413±0.001	1.301±0.006	1.093±0.011
2.5	1.463±0.004	1.354±0.010	1.150±0.012
3	1.493±0.006	1.407±0.011	1.182±0.016
3.5	1.543±0.008	1.445±0.011	1.239±0.022
4	1.613±0.009	1.508±0.015	1.283±0.023
4.5	1.651±0.015	1.556±0.016	1.323±0.027
5	1.687±0.032	1.600±0.022	1.372±0.029
5.5	1.698±0.035	1.639±0.033	1.432±0.031
6	1.739±0.054	1.668±0.044	1.509±0.033

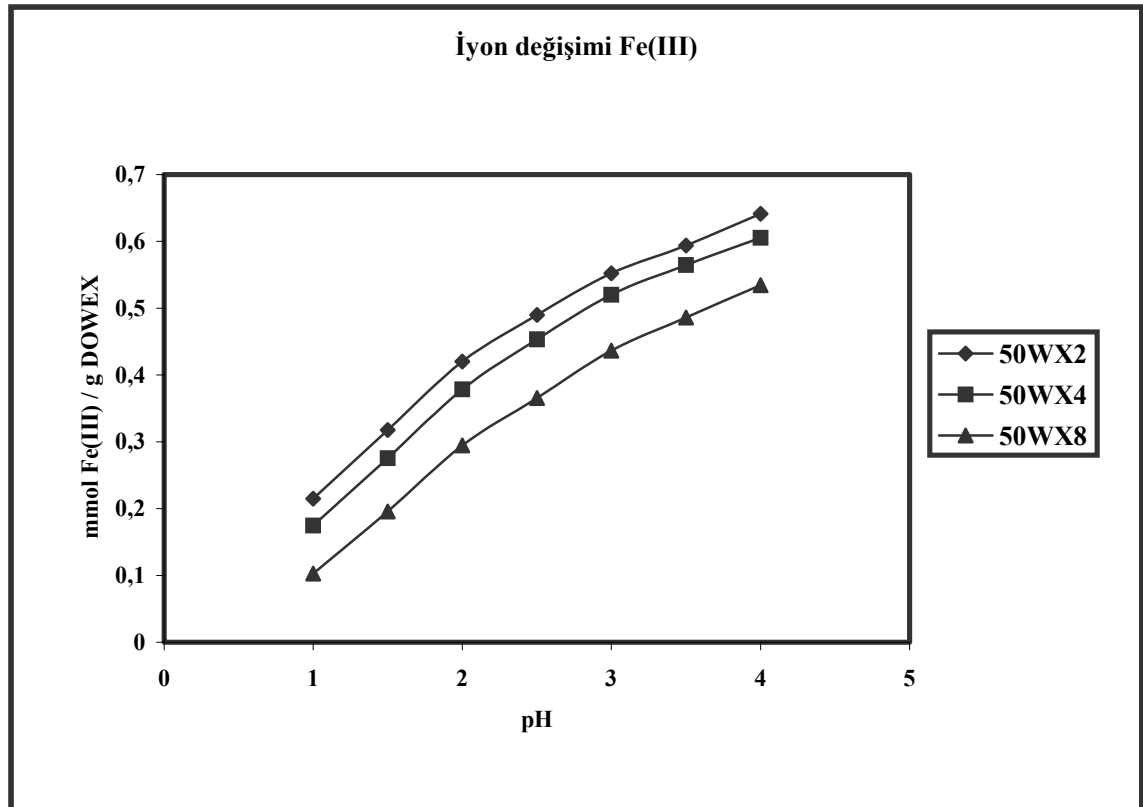


Şekil 4.5.1.4. pH'nın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Fe(II) iyonlarının iyon değişimine etkisinin incelenmesi.

Fe(II) iyonlarının iyon değişimine pH'nın etkisi her üç çapraz bağ derecesindeki iyon değiştiriciler için Çizelge 4.5.1.4. ve de Şekil 4.5.1.4.'deki sonuçlarla verilmektedir.

Çizelge 4.5.1.5. Fe(III) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.214±0.002	0.174±0.002	0.102±0.001
1.5	0.317±0.006	0.275±0.001	0.195±0.001
2	0.420±0.009	0.378±0.006	0.294±0.005
2.5	0.489±0.007	0.453±0.009	0.365±0.008
3	0.552±0.001	0.520±0.010	0.436±0.009
3.5	0.593±0.012	0.564±0.011	0.485±0.010
4	0.641±0.025	0.605±0.015	0.534±0.010

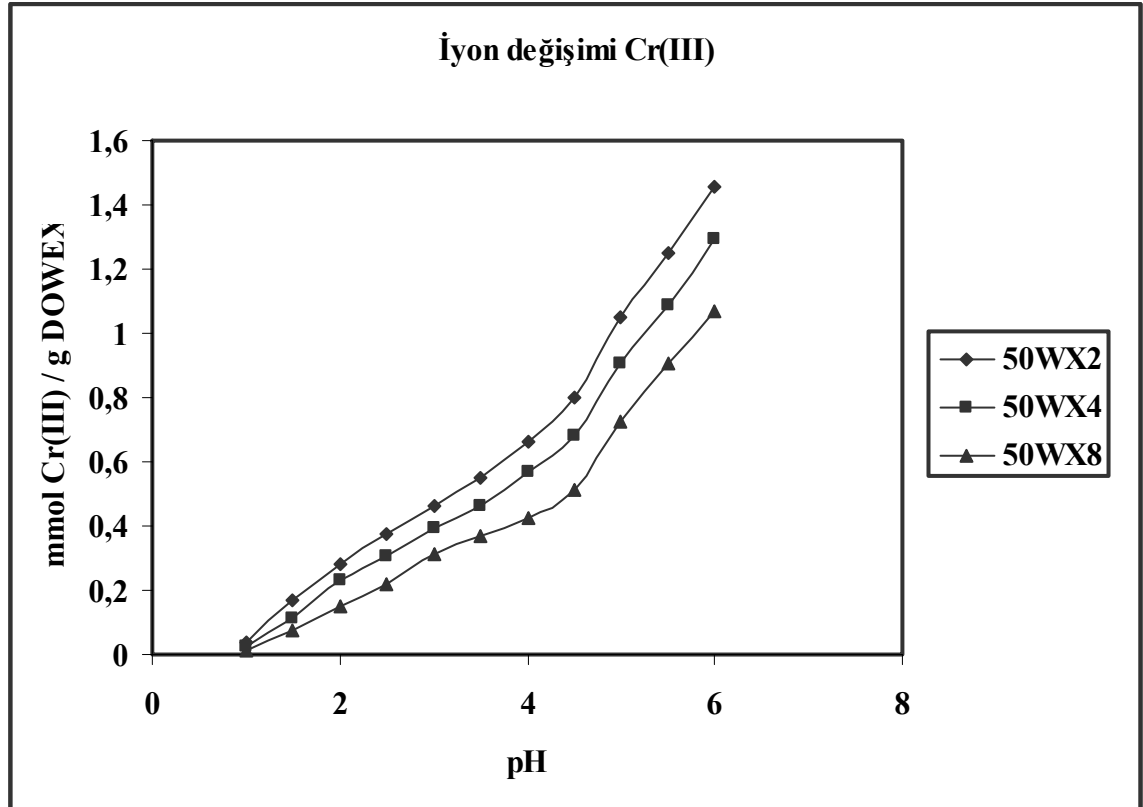


Şekil 4.5.1.5. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Fe(III) iyonlarının iyon değişimine etkisinin incelenmesi.

Fe(III) iyonları için Der HNO₃'lü ortamda iyon değişim çalışmaları yapıldığından çok düşük H⁺ iyonu konsantrasyonlu ortamlarda çalışılmamıştır. İyon değişimi için pH = 4'e kadar çalışılmıştır. (Çizelge 4.5.1.5. ve Şekil 4.5.1.5.)

Çizelge 4.5.1.6. Cr(III) iyonlarının iyon değişimine ortam pH'ının etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.034±0.001	0.025±0.001	0.010±0.002
1.5	0.168±0.005	0.112±0.001	0.077±0.003
2	0.282±0.009	0.231±0.002	0.151±0.002
2.5	0.375±0.009	0.305±0.003	0.221±0.008
3	0.465±0.018	0.392±0.005	0.315±0.007
3.5	0.552±0.019	0.464±0.008	0.366±0.010
4	0.664±0.018	0.571±0.009	0.425±0.011
4.5	0.802±0.028	0.681±0.012	0.514±0.016
5	1.049±0.043	0.906±0.019	0.724±0.019
5.5	1.250±0.045	1.089±0.028	0.908±0.022
6	1.455±0.050	1.295±0.034	1.070±0.029



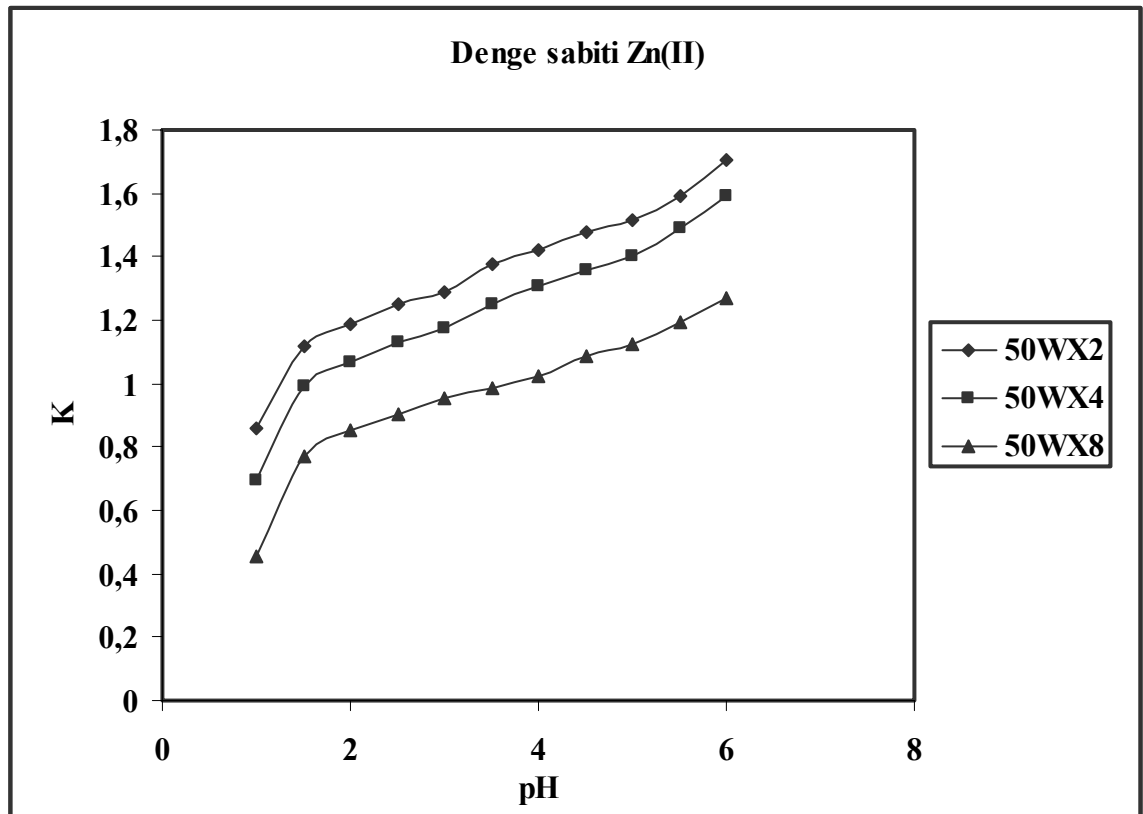
Şekil 4.5.1.6. pH'ın farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değıştiricilerde Cr(III) iyonlarının iyon değışimine etkisinin incelenmesi.

pH'ın etkisi Cr(III) iyonlarının bulunduğu ortamda incelendiğinde karşılaşılan sonuçlar Çizelge 4.5.1.6. ve Şekil 4.5.1.6.'de görülmektedir.

4.5.2. Denge Sabiti Değişimine pH'ın Etkisi

Çizelge 4.5.2.1. Zn(II) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'ının etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.857±0.001	0.695±0.005	0.453±0.009
1.5	1.118±0.002	0.990±0.009	0.772±0.010
2	1.189±0.005	1.067±0.005	0.855±0.022
2.5	1.249±0.010	1.133±0.012	0.903±0.025
3	1.288±0.013	1.173±0.016	0.953±0.026
3.5	1.353±0.013	1.251±0.017	0.982±0.023
4	1.418±0.018	1.305±0.018	1.025±0.031
4.5	1.478±0.024	1.355±0.022	1.085±0.034
5	1.513±0.021	1.401±0.024	1.124±0.044
5.5	1.599±0.024	1.488±0.039	1.192±0.041
6	1.724±0.070	1.593±0.050	1.272±0.045



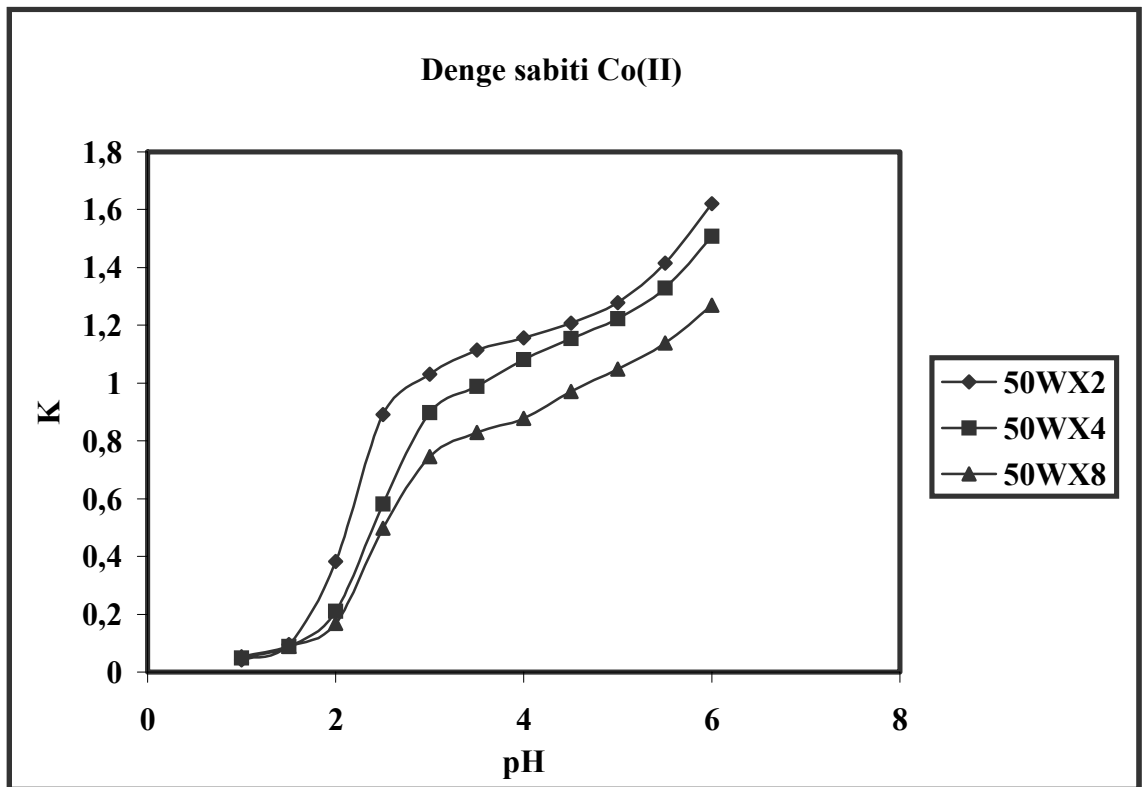
Şekil 4.5.2.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Zn(II) iyonları için pH'ın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi.

Çizelge 4.5.2.1. ve Şekil 4.5.2.1.'de Zn(II) iyonlarının bulunduğu ortamda oluşan denge sabitinin değişim sonuçları verilmektedir.

Co(II) iyonları için ve farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçinelerin denge sabiti değişimine pH'nın etkisi Çizelge 4.5.2.2. ve Şekil 4.5.2.2.'deki sonuçlarla verilmektedir. Buna göre daha düşük pH'larda oluşan denge sabiti büyüklüğü daha küçük olurken daha yüksek pH'larda oluşan denge sabiti büyüklüğü daha büyük olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 4.5.2.2. Co(II) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'nın etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.042±0.003	0.048±0.001	0.053±0.001
1.5	0.095±0.003	0.088±0.004	0.087±0.002
2	0.382±0.009	0.209±0.006	0.168±0.005
2.5	0.890±0.007	0.582±0.004	0.496±0.008
3	1.031±0.012	0.898±0.005	0.744±0.014
3.5	1.114±0.025	0.988±0.009	0.830±0.012
4	1.155±0.041	1.080±0.011	0.878±0.015
4.5	1.208±0.009	1.154±0.012	0.970±0.011
5	1.278±0.048	1.222±0.013	1.044±0.010
5.5	1.415±0.083	1.329±0.015	1.138±0.019
6	1.621±0.133	1.507±0.016	1.269±0.022

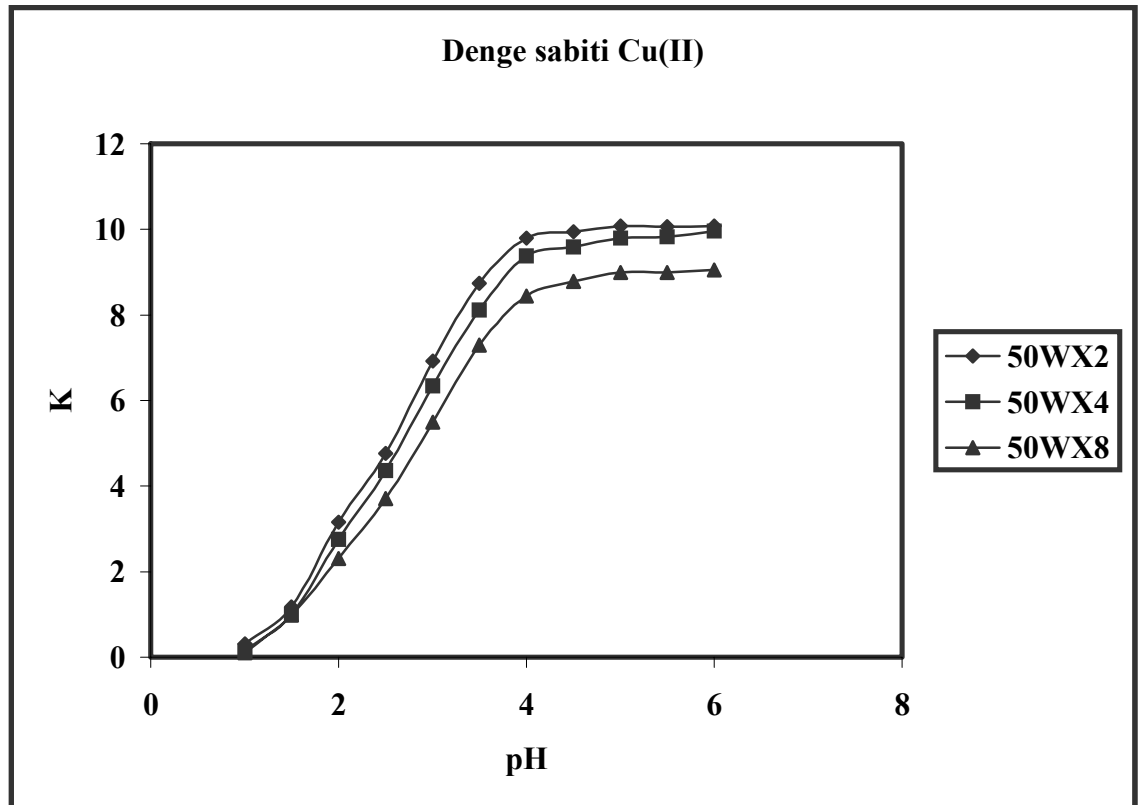


Şekil 4.5.2.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Co(II) iyonları için pH'nın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi.

pH'nin etkisinin Cu(II) iyonlarının bulunduğu ortamda oluşan denge sabiti değişimine etkisi Çizelge 4.5.2.3. ve Şekil 4.5.2.3.'de verilmektedir.

Çizelge 4.5.2.3. Cu(II) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'nın etkisi.

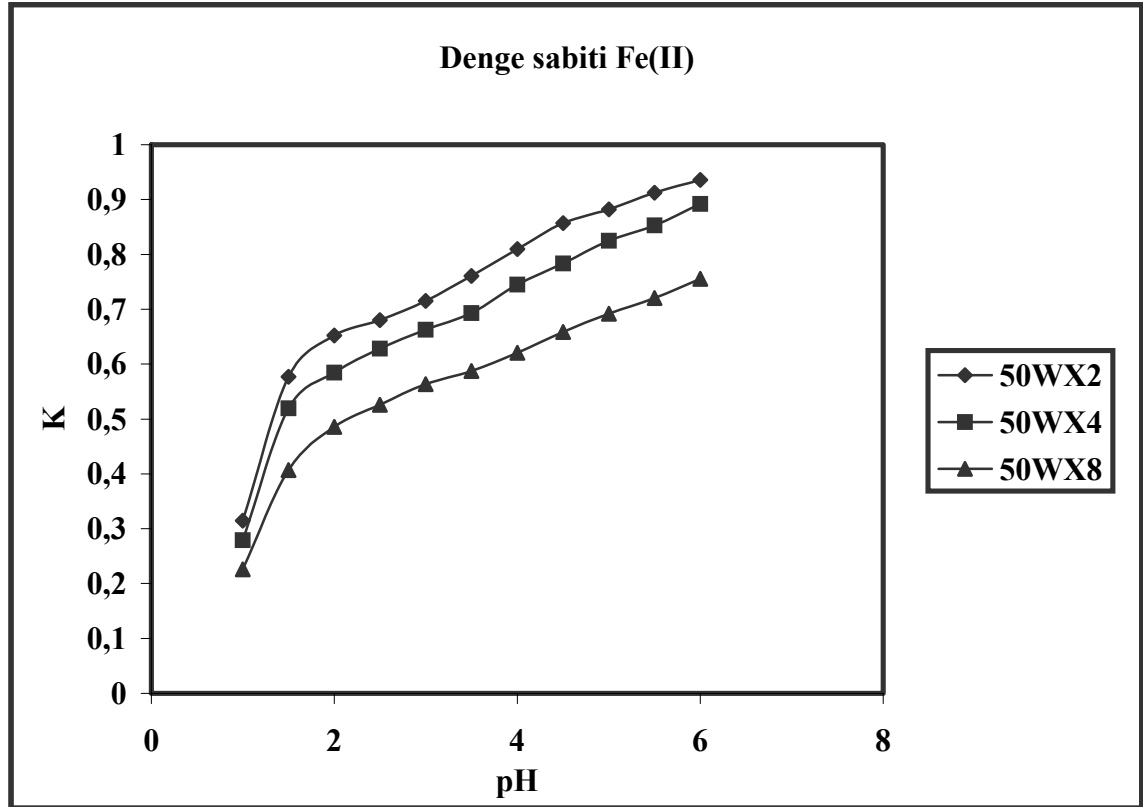
pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.317±0.019	0.152±0.025	0.098±0.020
1.5	1.174±0.046	1.000±0.082	0.987±0.065
2	3.150±0.063	2.758±0.095	2.311±0.102
2.5	4.770±0.090	4.356±0.108	3.702±0.125
3	6.929±0.270	6.335±0.354	5.501±0.420
3.5	8.740±0.611	8.112±0.789	7.295±0.552
4	9.801±0.574	9.382±0.892	8.447±0.562
4.5	9.940±1.091	9.595±0.951	8.789±0.652
5	10.077±1.109	9.796±0.995	8.999±0.762
5.5	10.059±1.582	9.822±1.001	8.896±0.745
6	10.084±1.405	9.955±1.002	9.058±0.841



Şekil 4.5.2.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Cu(II) iyonları için pH'nin denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi.

Çizelge 4.5.2.4. Fe(II) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'nın etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.314±0.001	0.279±0.003	0.226±0.006
1.5	0.576±0.001	0.519±0.004	0.406±0.012
2	0.652±0.001	0.584±0.005	0.485±0.011
2.5	0.679±0.003	0.628±0.005	0.525±0.012
3	0.715±0.005	0.662±0.008	0.563±0.013
3.5	0.760±0.007	0.692±0.009	0.587±0.016
4	0.809±0.010	0.744±0.012	0.620±0.018
4.5	0.857±0.014	0.788±0.016	0.658±0.020
5	0.881±0.017	0.824±0.018	0.691±0.026
5.5	0.912±0.027	0.852±0.018	0.720±0.030
6	0.935±0.057	0.891±0.020	0.755±0.028



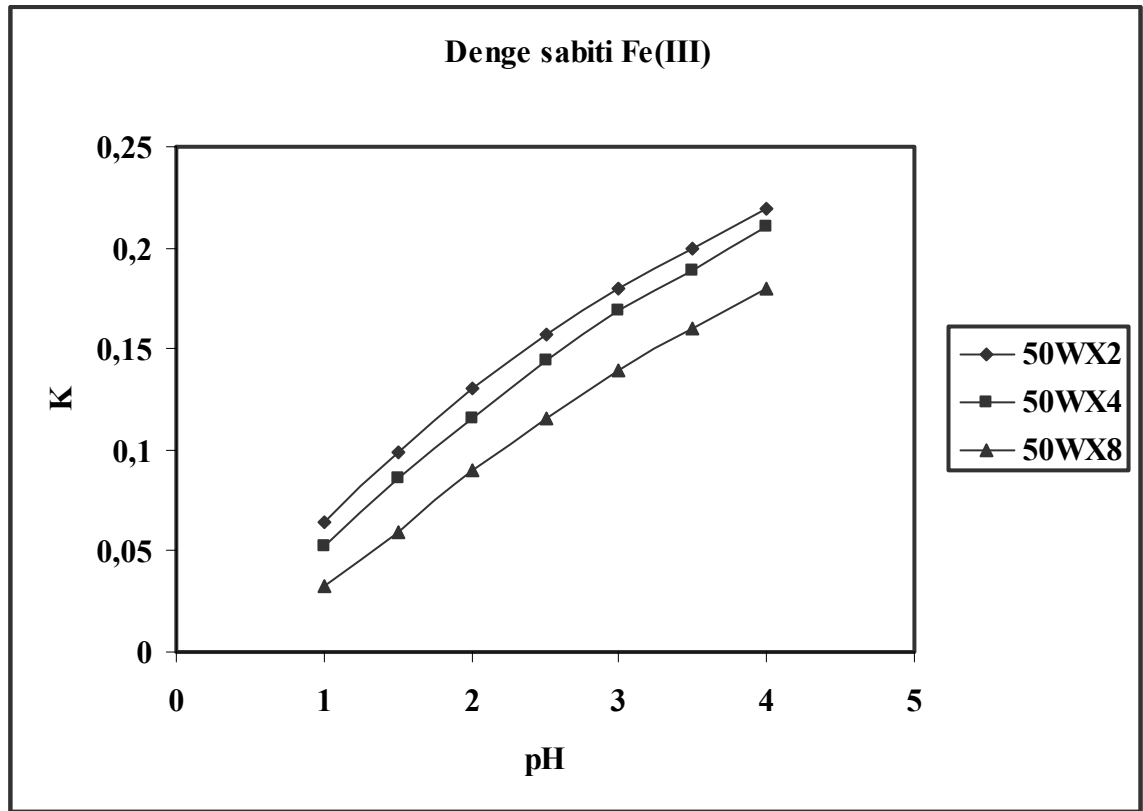
Şekil 4.5.2.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Fe(II) iyonları için pH'nın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi.

Fe(II) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'nın etkisi Çizelge 4.5.2.4.'de ve Şekil 4.5.2.4.'deki sonuçlarla görülmektedir. Düşük pH'larda daha düşük denge sabitleri gözlemlenirken pH'nın artmasıyla denge sabiti değişimleri de artmaktadır.

Fe(III) iyonları için pH=4'e kadar toplam 7 pH değerinde çalışılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.5.2.5. ve Şekil 4.5.2.5.'de verilmektedir.

Çizelge 4.5.2.5. Fe(III) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'ının etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.063±0.001	0.052±0.001	0.032±0.002
1.5	0.099±0.002	0.085±0.001	0.059±0.002
2	0.130±0.003	0.115±0.002	0.089±0.003
2.5	0.156±0.002	0.143±0.001	0.115±0.004
3	0.180±0.001	0.168±0.006	0.139±0.005
3.5	0.199±0.004	0.188±0.005	0.160±0.009
4	0.219±0.010	0.209±0.007	0.179±0.010

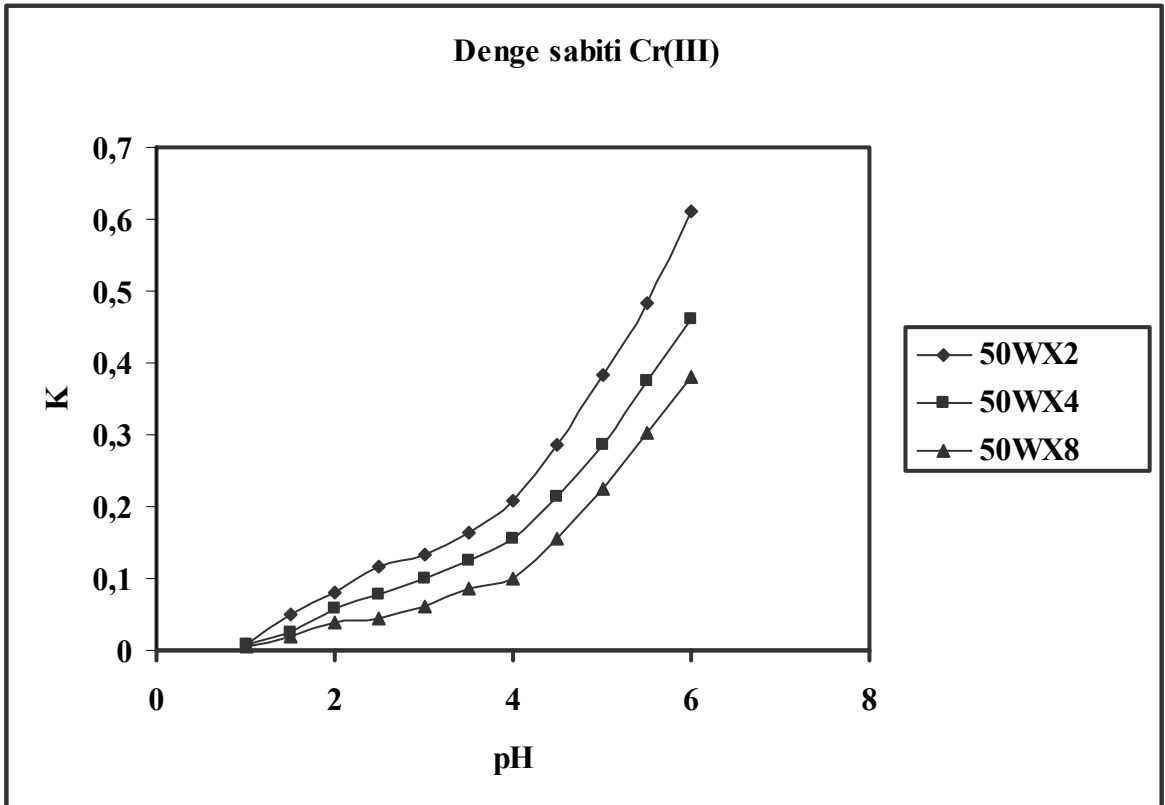


Şekil 4.5.2.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Fe(III) iyonları için pH'ın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi.

Ortam pH'nın etkisi farklı çapraz bağ derecelerindeki katyon değiştiricilerde ve Cr(III) iyonlarının bulunduğu ortamlarda Çizelge 4.5.2.6. ve Şekil 4.5.2.6.'deki sonuçlarla verilmektedir.

Çizelge 4.5.2.6. Cr(III) iyonlarının denge sabiti değişimine ortam pH'nın etkisi.

pH	50WX2	50WX4	50WX8
1	0.009±0.001	0.007±0.002	0.005±0.001
1.5	0.058±0.002	0.025±0.004	0.018±0.002
2	0.080±0.003	0.058±0.003	0.039±0.004
2.5	0.117±0.006	0.077±0.008	0.044±0.005
3	0.133±0.007	0.098±0.010	0.059±0.009
3.5	0.162±0.006	0.124±0.012	0.085±0.011
4	0.208±0.008	0.154±0.012	0.099±0.014
4.5	0.285±0.016	0.214±0.014	0.154±0.016
5	0.384±0.018	0.285±0.016	0.225±0.008
5.5	0.482±0.020	0.375±0.021	0.302±0.020
6	0.611±0.025	0.461±0.022	0.381±0.021

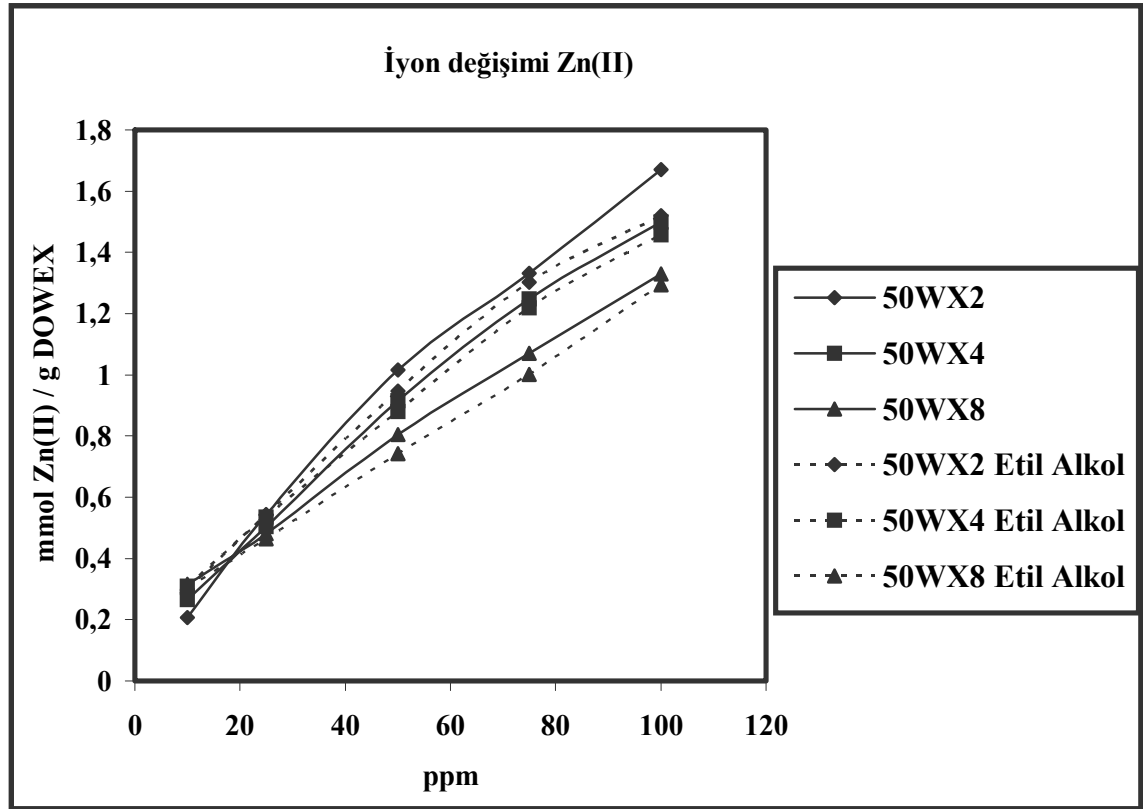


Şekil 4.5.2.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerde Cr(III) iyonları için pH'nın denge sabiti değişimine etkisinin incelenmesi.

4.6. Çözgen Olarak Etil Alkolün Bulunduğu Ortamda Gerçekleşen İyon Değişim Sonuçları

Çizelge 4.6.1. Zn(II) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi.

	50WX2	50WX4	50WX8	50WX2 Etil Alkol	50WX4 Etil Alkol	50WX8 Etil Alkol
10	0.217±0.001	0.276±0.007	0.324±0.001	0.299±0.002	0.309±0.001	0.303±0.003
25	0.540±0.002	0.504±0.008	0.481±0.001	0.541±0.001	0.535±0.001	0.463±0.005
50	1.025±0.009	0.926±0.010	0.805±0.001	0.946±0.003	0.880±0.002	0.742±0.010
75	1.331±0.009	1.258±0.009	1.070±0.003	1.303±0.006	1.218±0.008	1.000±0.010
100	1.670±0.011	1.499±0.011	1.329±0.001	1.519±0.015	1.457±0.012	1.294±0.011



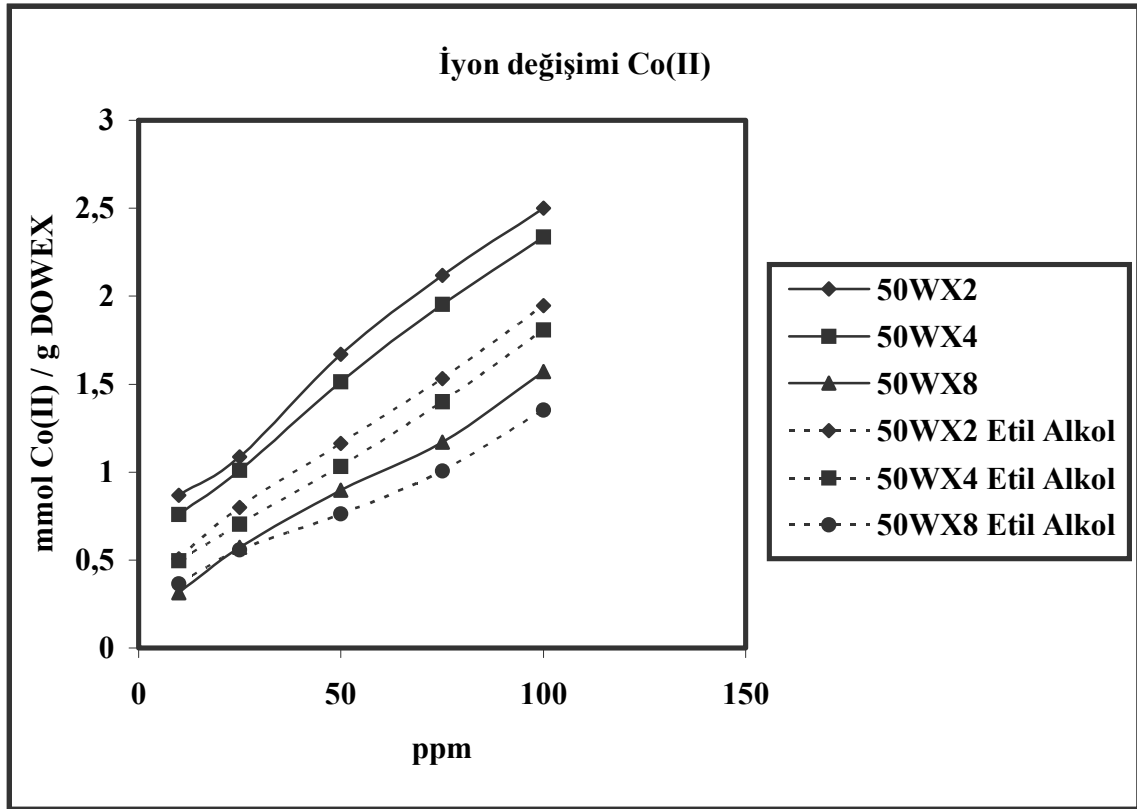
Şekil 4.6.1.1. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Zn(II) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi.

Zn(II) iyonları için Çizelge 4.6.1. ve Şekil 4.6.1.'de verilen değerler iyon değişiminin çözgen olarak hem sulu hem de etil alkollü ortamlardaki sonuçlarını göstermektedir. Buna göre etil alkollü ortamda gerçekleşen iyon değişimi sulu ortamda gerçekleşen iyon değişiminden daha azdır.

Çözgen olarak etil alkolün bulunduğu ortamda gerçekleşen iyon değişiminin normal sulu ortamda gerçekleşen iyon değişimi ile karşılaştırıldığında Co(II) iyonları için Çizelge 4.6.2. ve Şekil 4.6.2.'deki sonuçlarla karşılaşılmaktadır. Burada Şekil 4.6.2.'de kesikli çizgilerle gösterilen eğriler etil alkollü ortamdaki sonuçlardır.

Çizelge 4.6.2. Co(II) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi.

	50WX2	50WX4	50WX8	50WX2 Etil Alkol	50WX4 Etil Alkol	50WX8 Etil Alkol
10	0.866±0.001	0.759±0.004	0.313±0.001	0.505±0.001	0.494±0.002	0.364±0.005
25	1.086±0.004	1.008±0.011	0.570±0.001	0.797±0.005	0.705±0.006	0.556±0.002
50	1.668±0.010	1.513±0.016	0.895±0.003	1.161±0.005	1.033±0.005	0.761±0.008
75	2.116±0.008	1.952±0.019	1.171±0.013	1.529±0.006	1.400±0.008	1.007±0.011
100	2.499±0.020	2.334±0.028	1.569±0.015	1.945±0.014	1.807±0.022	1.353±0.018

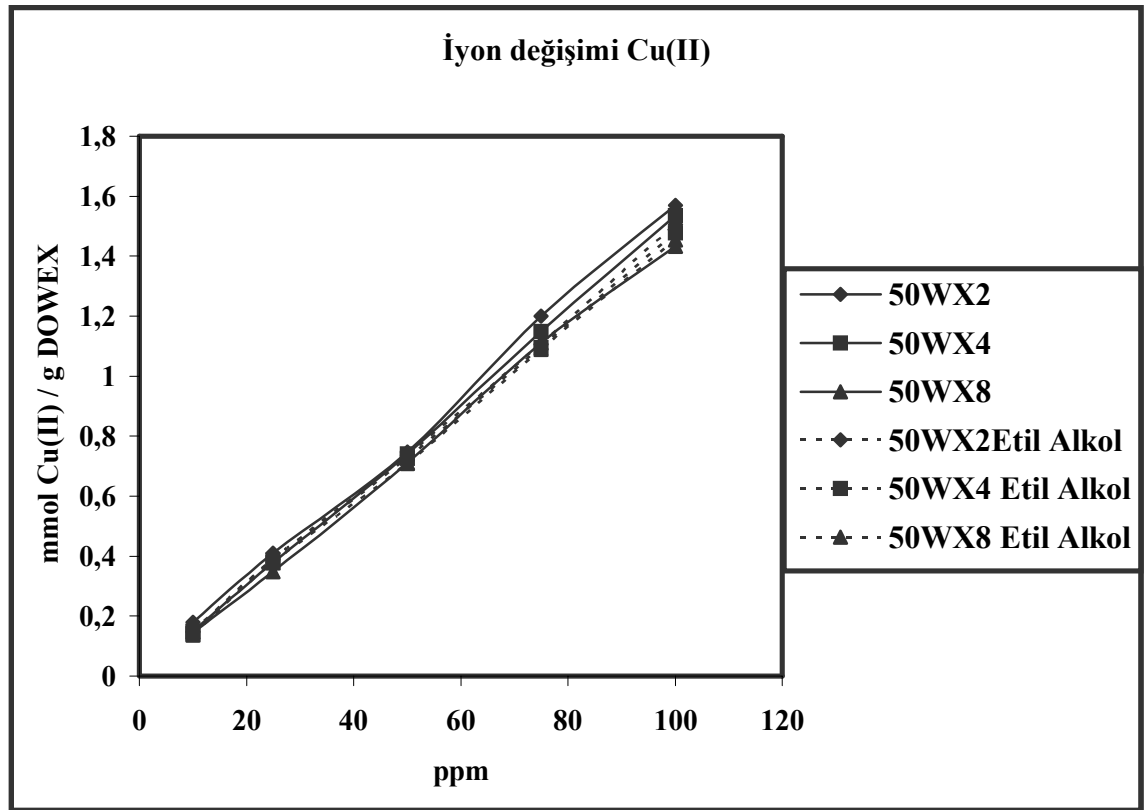


Şekil 4.6.2. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Co(II) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi.

Dowex katyon değiştirici reçinesi Cu(II) iyonlarına karşı gerek sulu çözeltilerde gerekse etil alkollü çözeltilerde aşırı duyarlı olduğu için gözlenen sonuçlar da birbirine çok yakın olmuştur. (Çizelge 4.6.3. ve Şekil 4.6.3.)

Çizelge 4.6.3. Cu(II) iyonlarının iyon değişimine çözenin etkisi.

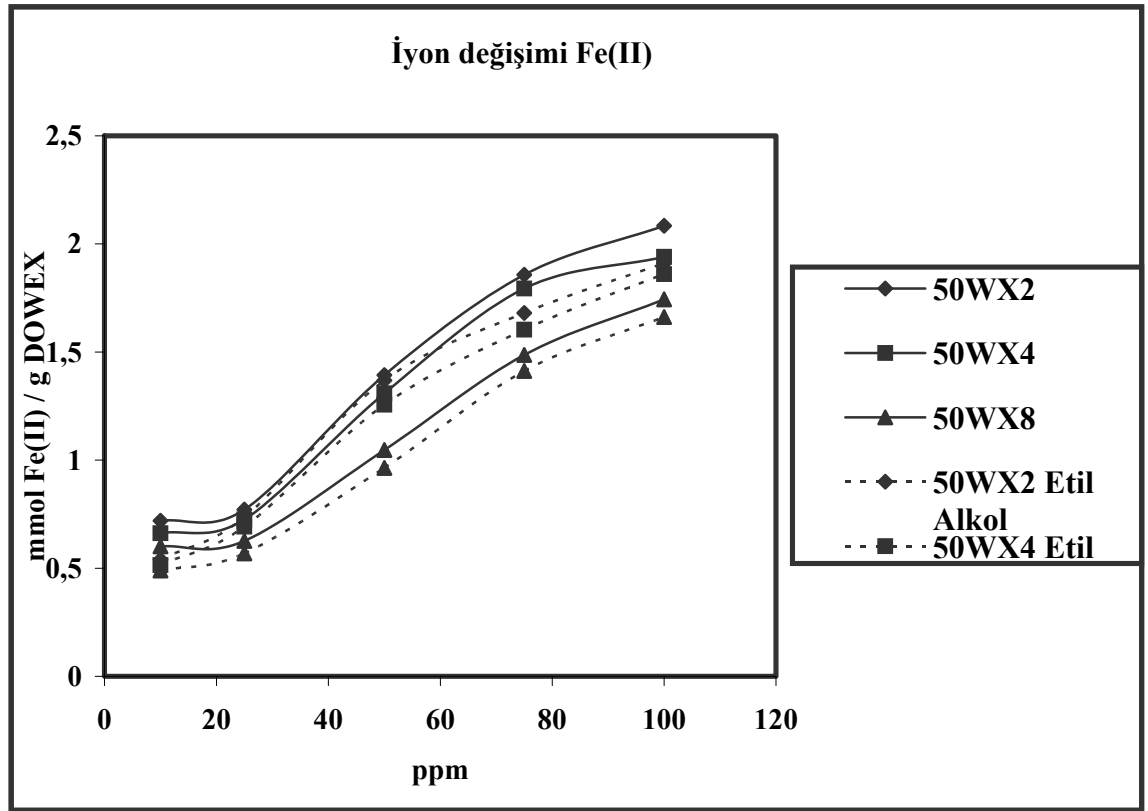
	50WX2	50WX4	50WX8	50WX2 Etil Alkol	50WX4 Etil Alkol	50WX8 Etil Alkol
10	0.178±0.002	0.150±0.001	0.145±0.001	0.147±0.001	0.141±0.002	0.137±0.004
25	0.409±0.001	0.377±0.001	0.347±0.001	0.389±0.001	0.386±0.001	0.378±0.003
50	0.746±0.001	0.740±0.003	0.711±0.001	0.736±0.002	0.725±0.005	0.709±0.003
75	1.199±0.002	1.149±0.003	1.111±0.001	1.106±0.003	1.095±0.009	1.089±0.005
100	1.568±0.007	1.534±0.005	1.433±0.003	1.505±0.004	1.477±0.007	1.453±0.008



Şekil 4.6.3. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Cu(II) iyonlarının iyon değişimine çözenin etkisi.

Çizelge 4.6.4. Fe(II) iyonlarının iyon değişimine çözünenin etkisi.

	50WX2	50WX4	50WX8	50WX2 Etil Alkol	50WX4 Etil Alkol	50WX8 Etil Alkol
10	0.720±0.001	0.662±0.005	0.601±0.002	0.540±0.002	0.514±0.001	0.489±0.001
25	0.771±0.003	0.725±0.008	0.623±0.004	0,736±0.005	0.692±0.002	0.568±0.005
50	1.393±0.005	1.308±0.004	1.043±0.002	1.369±0.008	1.256±0.001	0.963±0.006
75	1.857±0.006	1.793±0.008	1.483±0.002	1.680±0.008	1.603±0.002	1.412±0.005
100	2.083±0.035	1.940±0.021	1.746±0.002	1.910±0.015	1.860±0.006	1.662±0.008

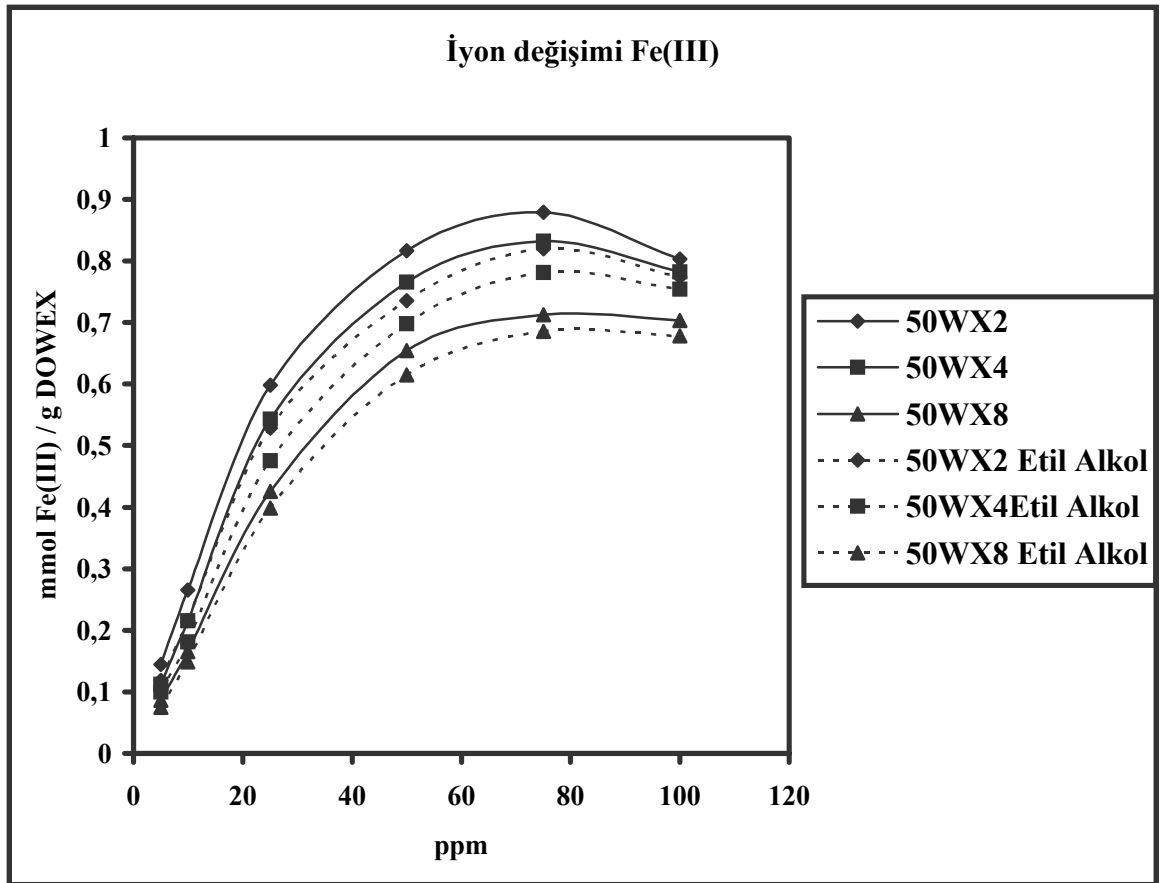


Şekil 4.6.4. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Fe(II) iyonlarının iyon değişimine çözünenin etkisi.

Sulu ortama etil alkol ilavesiyle çözüntideki iyonik dağılım değiştiğinden iyon değişimi de büyük ölçüde etkilenmiştir. Fe(II) iyonlarının iyon değişimi sırasında da bu durum açıkça gözlemlenmiş olup sonuçlar Çizelge 4.6.4. ve Şekil 4.6.4.'de verilmektedir.

Çizelge 4.6.5. Fe(III) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi.

	50WX2	50WX4	50WX8	50WX2 Etil Alkol	50WX4 Etil Alkol	50WX8 Etil Alkol
5	0.144±0.004	0.112±0.001	0.085±0.002	0.118±0.002	0.099±0.005	0.075±0.001
10	0.265±0.004	0.215±0.005	0.165±0.009	0.215±0.006	0.181±0.004	0.148±0.003
25	0.598±0.028	0.543±0.011	0.425±0.023	0.528±0.008	0.475±0.006	0.398±0.002
50	0.816±0.028	0.765±0.020	0.654±0.022	0.735±.0011	0.698±0.009	0.614±0.008
75	0.879±0.034	0.832±0.022	0.712±0.026	0.819±0.010	0.781±0.009	0.685±0.009
100	0.803±0.063	0.782±0.038	0.703±0.031	0.774±0.012	0.754±0.010	0.678±0.014



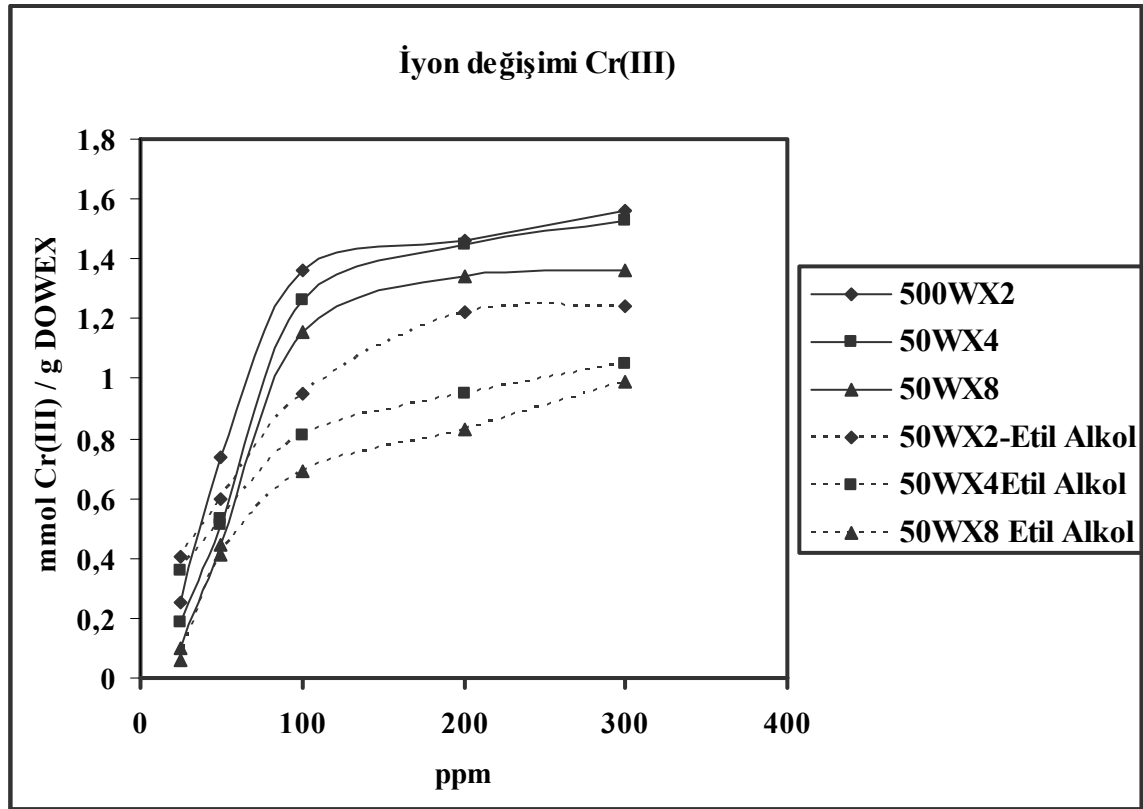
Şekil 4.6.5. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Fe(III) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi.

Fe(III) iyonlarının iyon değişim çalışmaları nitrik asitli ortamda gerçekleştirildiğinden asidik kation değiştiricinin özelliğinden dolayı iyon değişimi gereğinden daha düşüktür. Buna bağlı olarak etil alkolün ilavesi de iyon değişimini iyice azaltmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.6.5. ve Şekil 4.6.5. 'de verilmektedir.

Etil alkolün yani çözgenin iyon değişimine etkisi Cr(III) iyonlarının iyon değişimi esnasında belirgin bir şekilde açığa çıkmıştır. Bununla ilgili sonuçlar Çizelge 4.6.6. ve Şekil 4.6.6.'de verilmektedir. Farklı çözgenin bulunduğu ortamda gerçekleşen iyon değişimi normal sulu ortamdakinden daha düşük olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 4.6.6. Cr(III) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi.

	500WX2	50WX4	50WX8	50WX2 Etil Alkol	50WX4 Etil Alkol	50WX8 Etil Alkol
25	0.250±0.002	0.187±0.010	0.101±0.011	0.404±0.005	0.357±0.001	0.056±0.004
50	0.737±0.012	0.510±0.010	0.443±0.011	0.600±0.008	0.531±0.002	0.414±0.007
100	1.359±0.008	1.261±0.010	1.157±0.022	0.946±0.008	0.807±0.003	0.689±0.011
200	1.464±0.024	1.445±0.013	1.339±0.023	1.221±0.010	0.946±0.008	0.829±0.012
300	1.558±0.037	1.528±0.020	1.360±0.022	1.242±0.010	1.046±0.009	0.987±0.017



Şekil 4.6.6. Farklı çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştirici reçineler için Cr(III) iyonlarının iyon değişimine çözgenin etkisi.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. İyon Değişimine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Bu çalışmada, öncelikle 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. Başlangıç konsantrasyonunun artması adsorbsiyon derecesinin artmasına öncülük eder. Sonra bir plato oluşur ki bu plato ağır metal katyonlarıyla tamamen doyurulan bölgelerin olduğunu belirler. (Kaya ve ark 2005) Elektrostatik etkileşimlerden dolayı bağlanan metalin kuvveti, hidratize metalin yarıçapının azalmasıyla artar ve metal iyonunun yükünün artmasıyla artar. (Demirbas ve ark 2004) 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 çalışılan bütün metal iyonları için söz konusudur.

Çapraz bağ arttıkça aynı polimerik iskelete sahip olan üç tür reçinenin kapasitesi de azalma göstermektedir. Reçinenin kapasiteleri potansiyometrik yöntemle sırasıyla ; 4.82.meq / g-reçine, 4.74 meq / g-reçine, ve 4.68 meq / g-reçine şeklinde belirlenmiştir. (Akış ve Cebe 2005) Farklı çapraz bağ derecelerindeki katyon değiştirici reçinelerle yaptığımız bu çalışmada, iyon değişimine başlangıç konsantrasyonunun etkisi çapraz bağ derecesine de bağlı olarak incelenmiştir. Çapraz bağ derecesi, iyon değiştirici reçinenin çözünürlüğünden mekanik kararlılığına, reçinenin şişmesinden iyon değişimine kadar pek çok özelliğini etkilediğinden; yapılan çalışmalarda bu parametrenin fizikokimyasal açıdan göz önünde bulundurulması gerekmektedir. DOWEX 50WX2, DOWEX 50WX4, DOWEX 50WX8 çapraz bağ derecelerindeki iyon değiştiricilerle yapılan

incelemelerde, iyon değişiminin her bir reçine için deneysel olarak belirlenen kapasite değerlerine bağlı olarak değiştiiğini gözlemledik. Buna göre çıkan sonuç, her bir başlangıç konsantrasyonunda çapraz bağ derecesinin artmasıyla iyon değişiminin azaldığıdır. Çapraz bağ derecesi için ortaya çıkan bu durum, çalışılan tüm metal iyonları için aynı doğrultuda olduğu gözlenmiştir.

4.2. Denge Sabiti Değişimine Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Sülfonik asit grupları iyonlarla elektrostatik bir şekilde etkileşir. Reçinenin aktif yerleriyle metal iyonları etkileşimi kuvvetli bir şekilde pH'a dayanır. Düşük pH'da elektrostatik etkinin katkısı çok önemlidir. (Rivas ve ark 2002)

Dowex 50WX2, Dowex 50WX4 ve Dowex 50WX8 reçineleri sentetik polistirendivinil benzen yapısında olup farklı çapraz bağ (divinil benzen) yüzdeleri içermektedir. Φ - SO₃H yapısındaki fonksiyonel grubun dissosiyasyon derecesi ϕ - alifatik grubundaki kovalent bağlar gereği beklenenden çok daha düşük düzeydedir. Bu nedenle; ϕ - SO₃H + Mⁿ⁺ ⇌ (ϕ - SO₃⁻)_n Mⁿ⁺ + nH⁺ reaksiyon denge sabiti beklenenden yüksek değildir. Denge reaksiyonu gereği reçine bünyesindeki H⁺ iyonlarıyla takas olabilen Mⁿ⁺ iyonlarının sayısı da yukarıdaki reaksiyon gereği azalma göstermektedir. (Akış ve Cebe 2005) Denge koşulları göz önüne alındığında bu sonuç, reaksiyonun ürünler yönünde ilerlediğini göstermektedir. Geri dönüşümlü iyon değişimi tam olarak katı / sıvı arayüzeyinde denge koşulları olarak tanımlanır. (Coetzee ve ark 2003) Reçinenin yapısında bulunan fonksiyonel grupların sayısı iyon değişimini gerçekleştirebilen yerlerin sayısını belirler. Bu yüzden her metal iyonu iyon değişimini gerçekleştiremez. Yani konsantrasyon arttıkça denge sabiti büyüklüğü giderek artmaz aksine azalır. Çok yüksek başlangıç konsantrasyonlarında ise denge sabiti büyüklüğünün belirli bir minimumda x eksenine paralel bir doğrultuda sabitlendiğini gözlemledik. Başlangıç metal iyonu konsantrasyonunda artma, kesin bir şekilde adsorbsiyon dengesinde azalmaya yol açabilir. (Kaya ve ark 2005)

Farklı çapraz bağ derecelerinde yaptığımız bu çalışmada çapraz bağ derecesinin toplam tutunma sonucu açığa çıkan denge sabiti büyüklüğüne etkisini de incelendi . Çapraz bağ

derecesi arttıkça denge sabiti büyüklüğünün azaldığını her bir metal iyonu için ve her başlangıç konsantrasyonu değeri için gözlemlendi.

4.3. Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisinin Potansiyometrik Olarak Belirlenmesi

pH ölçümleri, artan çözelti pH'ına yön veren ve katı konsantrasyonunda artan adsorbsiyon sonuçlarıyla simetrik davranış gösterir. (Kaya ve ark 2005) Yapılan deneylerde çözeltideki H^+ iyonlarının değişimi iyon takasını destekleyici yöndedir. İyon değişimi gerçekleştikçe çözeltideki H^+ iyonu konsantrasyonu artmaktadır. Yani pH azalmaktadır.

Heterojen yüzeyde gerçekleşen iyon değişiminin homojen fazda gözlenen değerlerle benzerlik göstermesi gerekmektedir. İyon değişimiyle potansiyometrik ölçüm sonuçlarını karşılaştırdığımızda arada bir fark gözlemlendi. Bu da iyon değişiminin yanında adsorbsiyon olayının da gerçekleştiğini göstermektedir. Toplam tutunma olarak nitelendirebileceğimiz böyle bir sistem üzerinde potansiyometrik ölçüm sonuçları ile iyon değişimi sonuçları arasındaki farkı (g/ lt) cinsinden heterojen yüzeyin katkısı olarak belirledik. Değerler Ek-2'de verilmektedir. Sonuçlar göstermektedir ki heterojen yüzey katkısı dikkate değer ölçüde büyüktür.

4.4 İyon Değişimi Ve Denge Sabiti Değişimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Çalışmamızda değişik fizikokimyasal parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bunlardan biri sıcaklıktır. Reçine tarafından alıkonulan metal iyonu sıcaklığın ve metal konsantrasyonunun her ikisinin de fonksiyonudur. (Demirbas ve ark 2004) Sıcaklık faktörünün iyon değişimi ve toplam tutunma sonucu açığa çıkan denge sabiti değişimini nasıl etkilediğini incelendi. Bunun için değişik sıcaklık aralıklarında çalışıldı. Bölüm 3.2.4.4.'de verilen sıcaklık aralığında yapılan çalışmalar sonucu iyon değişiminin sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Çalışmamızda sıcaklık değişiminin, farklı derecelerde olmak üzere katyonik takas işleminde dolayısıyla toplam adsorbsiyon gücünde negatif etki gösterdiği gözlenmiştir. (Akış ve Cebe 2005) Sıcaklığın sülfonik asit fonksiyonel grup içeren katyon değiştiriciler üzerine alkali metal adsorbsiyonunda çok az etkisinin

olduğu bilinir. İyon değişim proseslerinin adsorbsiyon ısıları değerlerinin değişimi tek ve iki değerlikli katyonlar için genellikle 25 kJ/ mol'un dışına çıkmadığı bilinir. (Kolpachnikova ve ark 1998)

İyon değişimi ve adsorbsiyonun termodinamik yapısı ekzotermik nitelik göstermektedir. Bu da bölüm 2.4.'de ve eşitlik (2.9)'den görülmektedir. Bundan dolayı artan sıcaklıkla iyon değişiminin azalan bir yapı göstermesi termodinamik açıdan mümkün olduğundan, biz de yaptığımız bu çalışmada bu teoriyle uygun sonuçlar bulduk. Ek-5 'de verilen ΔH sonuçları ve grafikler eşitlik (2.8) ve (2.45)'in birleşiminden elde edilmektedir ve eşitlik (2.9)'da verilen Clasius Clapeyron Dönüşümlü Adsorbsiyon izotermi olarak bilinen bağıntıya uygun olarak belirlenmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlar iyon değişiminin ekzotermik yapısını destekleyici yöndedir.

Aynı zamanda çalışılan bu sıcaklık aralığında denge sabiti değişiminin sıcaklıktan nasıl etkilendiğini de gözlemlendi. Yapılan çalışma sonucu elde edilen verilerden gözlemlendiğimiz sonuç; sıcaklık artışıyla denge sabiti büyüklüğünün azalmasıdır. Hem iyon değişimi hem de bunun yanı sıra denge sabiti büyüklüğünün değişimini incelerken farklı çapraz bağ derecelerinde çalışıldı. Gözlemlerimiz, çalışılan reçinelerin kapasitelerinin değişimi doğrultusundadır. Çapraz bağ derecesi arttıkça denge sabiti değerlerin düşmesi yönündedir.

4.5. İyon Değişimi Ve Denge Sabiti Değişimi Üzerine pH'ın Etkisi

pH'ın etkisi iyon değişim prosesini etkileyen önemli bir parametredir. Katyon değiştirici reçineler kuvvetli asidiktir ve pH'a aşırı duyarlıdır. (Demirbas ve ark 2004) Çalışmamızda incelediğimiz bir diğer fizikokimyasal parametre pH faktörüdür. Bölüm 3.2.4.5.'de anlatıldığı gibi yürütülen deneyler sonucu elde ettiğimiz değerleri karşılaştırdığımızda; pH'ın iyon değişimini azaltıcı yönde etkilediğini gözlemledik. Ortamın pH değeri düştükçe dolayısıyla H^+ konsantrasyonu arttıkça, her katyonun adsorbsiyonu üzerinde farklı olmak üzere katyonik takas oranının düştüğü gözlemlenmiştir. (Akış ve Cebe 2005) Çalıştığımız reçine H^+ formunda katyon değiştirici reçinedir. Yapılan deneyler esnasında iyon değişimi gerçekleştikçe proton açığa çıkacaktır. Dolayısıyla ortamın pH'ı arttıkça yani ortama H^+ iyonu

konsantrasyonu verdikçe denge iyon değişimini azaltıcı olan yöne kayacaktır ve iyon değişimi azalacaktır. Biz de buna uygun sonuçlar elde ettik. Düşük pH'lar yani H^+ iyonu konsantrasyonunun yüksek olduğu çalışma ortamlarında daha düşük iyon değişimi gözlemlerken, daha yüksek pH'larda yani daha düşük H^+ iyonu konsantrasyonunun bulunduğu ortamlarda ise daha yüksek iyon değişimi gözlemledik. Aynı pH aralığında denge sabiti değişiminin de araştırıldığı bu çalışmada denge sabiti büyüklüklerinin de artan pH'la ters orantılı olarak değişim gösterdiği, yani düşük H^+ konsantrasyonlu ortamlarda daha yüksek denge sabiti büyüklüğünün elde edildiğini gözlemledik. Yine bu çalışmada da değişik çapraz bağ derecelerinde iyon değiştirici reçinelerle çalışıldı ve çapraz bağ derecesinin etkisi değişik pH değerlerinde karşılaştırıldı. Buna göre çapraz bağ derecesi arttıkça iyon değişimi ve denge sabiti değişimi azalmaktadır.

4.6. İyon Değişimi Üzerine Çözgenin Etkisi

Bölüm 3.2.4.6.'de anlatıldığı şekilde yürütölen bu deneysel çalışma sonucu elde edilen sonuçlar ortama değişik çözgenin ilave edilmesiyle iyon değişiminin büyüklüğünün azaldığını göstermektedir. Çözgen olarak belirli mol kesrinde etil alkol kullanılmıştır. Bu durum çözelti sisteminde iyonların dağılışını değiştirir. Şöyle ki, etil alkol molekülü su molekülü ile karşılaştırıldığında daha büyük bir moleküldür. Bundan dolayı metal iyonu ile reçine arasındaki uzaklık değişecektir. Bu da potansiyel enerjinin değişeceği anlamına gelir. Dolayısıyla gözlenen iyon değişimi sulu ortamdakiyle aynı olmayacaktır. Maksimum etil alkol konsantrasyonunun belirlenmesine ilişkin sonuçlar Ek-3'de verilmektedir.

5.7. SONUÇ

İyon değiştirici maddelerin en önemli özelliklerinden biri yapılarında bulunan değişebilir iyonlarla çözeltideki karşıt yüklü iyonları değiştirebilmeleridir. Bu değişim sırasında iyon değiştiricinin yapısında bir değişim olmadığı gibi aynı iyon değiştiricinin tekrar tekrar kullanılabilirliği kimyasal proseslerde iyon değiştirici reçinelerin kullanımı açısından önem taşır. Bu proseslerden en önemlileri suyun sertliğinin giderilmesi, sudan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasıdır. Bu işlem toplum sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Ayrıca bazı iyon değiştiriciler bazı kataliz reaksiyonlarında katalizör olarak da kullanılmaktadır. Yukarıda anlatılanlardan ayrı olarak bir çok proseste daha iyon değiştiricilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da onlara geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır.

Bu tez çalışması içerisinde sentetik polistren divinil benzen katyon değiştirici reçine ile çalışılmıştır. Metal iyonlarının affiniteleri yanında değişik fizikokimyasal ortam Őartlarının etkisi de incelenmiştir. Bütün bu deneysel çalışmalarda iyon değiştirici reçineler 80⁰C'de 24 saat etüvde bekletilerek yapısındaki suyun uzaklaştırılması suretiyle kuru olarak kullanılmıştır. Ayrıca gerekli karşılaştırmaları yapabilmek için her farklı çapraz bağ derecesindeki iyon değiştiricilerin tanecik büyüklüğü 100-200 mesh'de sabit tutulmuştur.

Değişik çapraz bağ derecesindeki iyon değiştirici reçineler üzerinde öncelikle kapasite tayini yapılmıştır. Sırasıyla Dowex 50WX2, Dowex 50WX4 ve Dowex 50WX8 için deneysel olarak belirlenen kapasite değerleri 4.82.meq / g-reçine, 4.74 meq / g-reçine, ve 4.68 meq / g-reçine Şeklinindedir. Ayrıca kapasite değerlerindeki değişim çapraz bağ derecesine bağlı olarak da gözlenen bu sonuç, çapraz bağ etkisinin karşılaştırıldığı tüm deneysel aşamalarda yukarıdaki değerlerin değişimi yönünde gözlemlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre çapraz bağ derecesi arttıka gerek iyon değişimi gerekse denge sabiti değişimi azalmaktadır.

Farklı çapraz bağ derecesindeki katyon değiştirici reçine üzerinde başlangıç konsantrasyonunun iyon değişimine etkisi araştırılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu artıka iyon değişiminde bir artış olduğu gözlenmiştir. Sistem dengeye ulaştığında iyon değişimi bir maksimum başlangıç konsantrasyonu değerini korumalıdır. İncelenen her metal iyonu için dengeye ulaşılan konsantrasyon farklıdır. Toplam tutunma sonucu

gözlenen denge sabiti değişimi de bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Sistemin dengeye ulaştığı konsantrasyondan itibaren denge sabiti değişimi deneyleri yapılmıştır. Değerler göstermektedir ki başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla denge sabiti değişimi azalmaktadır. Belli bir başlangıç konsantrasyonu değerinden sonra ise değişim sabitlenmektedir.

Çalışma içerisinde pH, sıcaklık, çözen gibi fizikokimyasal faktörlerin iyon değişimine etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın etkisi incelenirken, 20⁰C ile 50⁰C arasında toplam yedi farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Adsorbsiyon olayına ilişkin ΔH büyüklüğü genelde (-) nitelik göstermektedir. İyon değişimi için de aynı durum söz konusudur. Yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla iyon değişiminin azaldığı gözlenmektedir. Bu sonuç da iyon değişiminin (-) işaretli entalpi yapısına uymaktadır. Burada ayrıca sıcaklığın denge sabiti üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak denge sabiti değişimi de iyon değişiminin (-) ΔH büyüklüğüne uygun olarak entalpi yapısını desteklemektedir. (Ek-5)

Diğer bir faktör olan pH yani ortam pH'ının iyon değişimine etkisi incelenmiştir. İyon değişimi gerçekleştikçe açığa çıkan H⁺ iyonu konsantrasyonu artacağından ortam pH'ını düşürmek dolayısıyla ortama H⁺ konsantrasyonu vermek üzere denge reaksiyonunu reaktanlar yönüne kaydırmaktadır. Ve iyon değişimini de azalmaktadır. Deneysel çalışma genelde pH = 1 ile pH = 6 arasında gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar farklı çapraz bağlı her üç tip iyon değiştirici reçineyle yapılmıştır.

Bir diğer fizikokimyasal değişken olan çözenin etkisi incelendiğinde karşılaşılan sonuçlar iyon değişiminin her üç tip reçine için azalması yönünde izlenmiştir. Çözen olarak suyun yanında metal çözeltilerinin bulunduğu ortama % 12 mol kesrinde etil alkol ilave edilmiştir. Böylece etil alkolün ilavesiyle çözeltideki iyonik dağılım azalarak değişmiştir. Etil alkol molekülü su molekülüne göre daha büyük bir moleküldür. Bu da reçineye yaklaşan metal iyonlarıyla reçine arasındaki uzaklığı değiştirmektedir. Potansiyel enerjideki artan bu değişim iyon değişimini azaltmaktadır. Ayrıca etil alkol su molekülüne göre daha az polardır. Dolayısıyla reçine- metal iyonu ortamındaki elektrostatik etkileşimler değişmektedir. Sonuç olarak etil alkol ile çalıştığımız ortamda her bir metal iyonu için her bir çapraz bağ derecesinde iyon değişimlerinde iyonik takas eğilimi azalma gösterecektir.

Bu tez kapsamında Cu(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Fe(III) ve Cr(III) metal iyonlarının iyon değişimini ve denge sabiti değişimi incelenmiştir. Ayrıca pH, sıcaklık ve çözen gibi fizikokimyasal faktörlerin etkisi de araştırılmıştır. Sonuçta olarak; bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucu metal iyonlarının seçiciliği sıralaması şöyle belirlenmiştir: Fe(II) > Cu(II) > Co(II) > Zn(II) ve Cr(III) > Fe(III). Yüzey gruplarıyla iyonların etkileşim derecesi ve iyonların hidratasyon büyüklüğü difüzyon katsayısını etkileyen önemli bir faktördür. (Vasilyuk ve ark 2003) İyonların takası yükleriyle doğru orantılı ve hidratize yarıçaplarıyla ters orantılı olarak değişim göstermektedir. Ayrıca iyonların hidratasyon derecesi iyon değişimini etkilemektedir. Bağlı olarak daha fazla hidratasyona uğrayan iyonların difüzyonu da daha zor olmaktadır. Benzer şekilde görel olarak daha yüksek hidratasyona uğrama eğilimi gösteren iyonların, iyon değişimleri düşme eğilimleri göstermektedir.

KAYNAKLAR

ABATE, G., MASINI, J. C., 2005. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite. *Colloids and Surface* ., vol. 262, p. 33-39

AKIŞ,Ö., CEBE,M., 2005. İyon Değiştiricilerin Katyonik Takas İşlemlerinde Heterojen Yüzey Katkılarının İncelenmesi. I. Affinite Teknikleri Kongresi Bildirisi. Ankara, 22-24 Haziran 2005, s.31

BEŞİRLİ, N., BAYSAL, M., 1993. Ion –Exchange studies with some complex ions on Ion Exchange resins. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, vol. 11(3), p. 541 - 554

CEBE, M., 1987. Fizikokimya. Uludağ Üniversitesi ,1, V-XI ,Bursa.s.420 - 462

CEBE, M., 1981. Kolloidal Sistemlerin Fizikokimyasal Analizi. Ege Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları., s. 150 – 151

CHAKRABARTI, A., SHARMA, M. M., 1993. Cationic ion exchange resins as catalyst. *Reactive Polymers.*, vol. 20, p. 1-45

CHISTENSEN, S. G., THOMSON, K., 2005. Experimental measurements and modeling of the distribution of solvent and ions between an aqueous phase and an ion exchange resin. *Fluid Phase Equilibria.*, vol. 228 - 229, p. 247 - 260

COETZEE,J.W., CONRADIE,C., PETERSEN,F.W., 2003. The prediction of mass transfer parameters for fluidized. *Minerals Engineering.*, vol. 17, p. 383 -386

CONAGHEY, O. M., CORISH, J., CORRIGAN, O. I., 1998. Iontophoretically assisted in vitro membrane transport of nicotine from a hydrogel containing ion exchange resins. *International Journal of Pharmaceutics.*, vol. 170, p. 225 - 237

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 Amberlite IR-120 synthetic resin. *Journal of Colloid and Science* ., vol. 282, p. 20 - 25

DORFNER, K. 1972. Ion Exchangers Properties and Applications. Arbor Science Publishers Inc, Michigan. p. 1 – 62

GORSHKOV, V.I., IVANOV, V.A., STAINA, I.V, 1997. Selectivity of phenol-formaldehyde resins and separation of rare alkali metals. *Reactive & Functional Polymers.*, vol. 38, p. 157 - 176

HARMER, M.A., SUN, Q., 2001. Solid acid using ion-exchange resins. *Applied Catalysis.*, vol. 221, p. 45 - 62

KADAN, İ. 1999. Değişik Koşullarda Katyon Değiştirici Reçinelerin İyon Seçimliliğinin İncelenmesi. Balıkesir Üniv. Fen Bil. Ens., Balıkesir, Doktora Tezi. s. 1 - 23

KARA, A. 2004. Çapraz Bağlı Polimerlerin Sentezi ve İyon Seçimliliklerinin İncelenmesi. Uludağ Üniv. Fen Bil .Ens., Bursa, Doktora Tezi. s. 45 - 53

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

KOLPACHNIKOVA, M. G., PENNER, N. A., NESTERENKO, P. N., 1998. Effect temperature on retention of alkali and alkaline – earth metal ions on some aminocarboxylic acid functionalised silica based ion exchangers. *Journal of Chromatography.*, vol. 826, p. 15 - 23

KUNIN, R. 1954. Ion Exchange Resins. Rohm & Haas Company, Philadelphia. p. 1 - 55

MOLINA, M. I., GOMEZ - ATON, M. R., RIVAS, B. L., MATURANA, H. A., PIEROLA., 2000. Removal of Hg (II) from acid aqueous solution by poly (N –Vinylimidazole) hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science.*, vol. 79, p.1467 - 1476

OCAK, M. 1999. Bazı İyon Değişirici Reçinelerin Ağır Metal İyonu Tutma Özelliklerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniv. Fen Bil.Ens., Trabzon, Doktora Tezi. s.1 - 10

RAMOS,R.L., JACOME,L.A.B., RODRİGUEZ,I.A., 2005. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation Purification Technology.*, vol. 45, p. 41 - 49

RENGARAJ , S., YEON, K-H ., MOON, S-H., 2001. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 87, p. 273 - 287

RIVAS, B.L., POOLEY, S.A., MATURANA, H.A., VILLEGAS, M.S., 2001. Metal ion uptake properties of acrylamide derivative resins. *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, p. 443 - 447

RIVAS,B.L., RUF,B., 2003. Preparation and metal ion adsorbtion properties of the resin containing sulfonic acid groups. *Journal of Applied Polymer Science.*, vol.88, p. 1230 - 1235

SARIKAYA,Y., 1997. Fizikokimya.*Gazi Büro Kitabevi.*, Ankara. s.506-509

SAVAŞKAN, S. 1994. Yeni İyon Değişiricilerin Sentezi ve İyon Değişimi Özelliklerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniv. Fen Bil. Ens., Trabzon, Doktora Tezi. s.18 - 37

VASİLYUK, S.L., MALTSEVA, T.V., BELYAKOV, V.N., 2003. Influence of water hardness on removal of copper ions by ion-exchange-assisted electro dialysis. *Desalination.*, vol.162, p. 249 - 254

YÜKSEL, E. 1999. Ağır Metal Gideriminde Adsorbsiyonun Etkisi. İstanbul Teknik Üniv. Fen Bil. Ens., İstanbul, Yüksek Lisans Tezi. s.3 - 15

WARSHAWSKY, A. MARQUES, G. KAHANA, N., KAMPE, V., BOURDELANDE, J.L., VALIENTE, M., 2001. 1,2 - Bis (o - aminophenoxy) ethane- N, N, N', N'- tetraacetic acid (BABTA) covalently bound to apolysulfone and to an insoluble polystyrene: Synthesis and applications to the selective adsorbtion of Ca^{2+} from Mg^{2+} in water. *Macromolecular Chemistry and Physics.*, vol. 202, p.2659- 2671

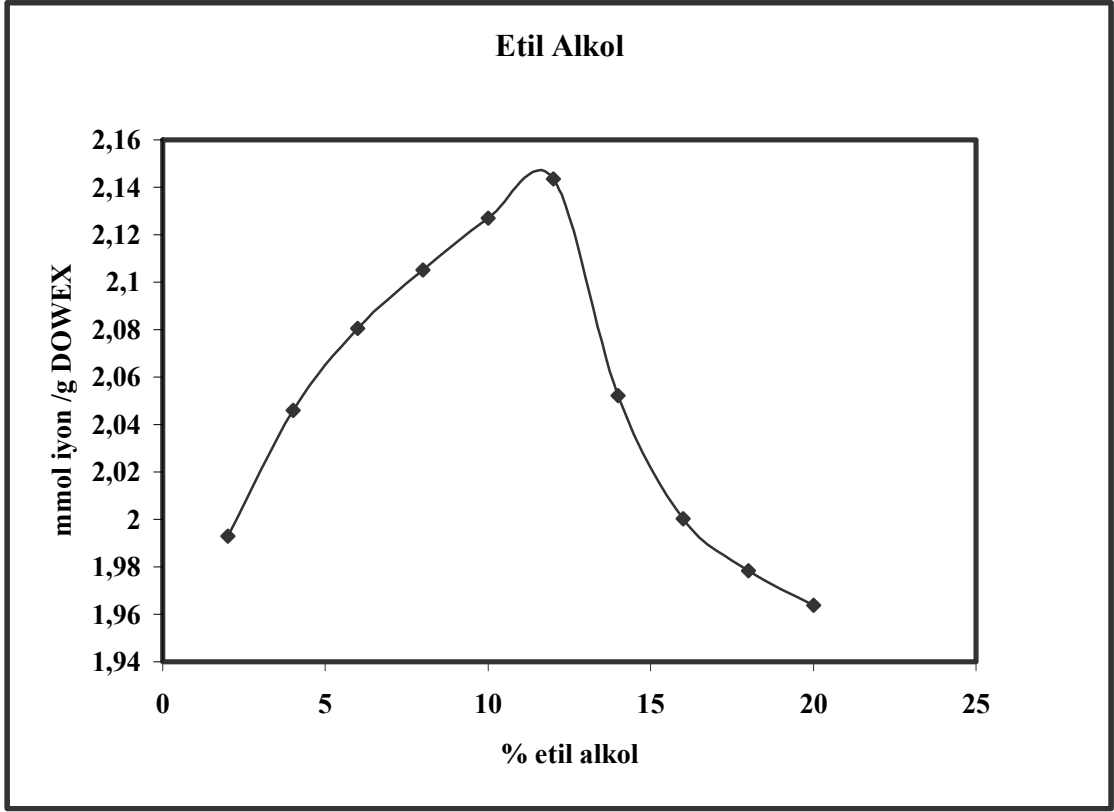
EKLER**Ek-1 Dowex İyon Değiştirici Reçinelerin Özellikleri**

Özellikler	Dowex 50WX2	Dowex 50WX4	Dowex 50WX8
Fonksiyonel grup	Sülfonik Asit	Sülfonik Asit	Sülfonik Asit
Tipi	Jel (mikroporoz)	Jel (mikroporoz)	Jel (mikroporoz)
Mesh	100-200	100-200	100-200
Nem içeriği *	78.4	66.4	44.8
Kapasite * (meg / g)	4.82	4.74	4.68

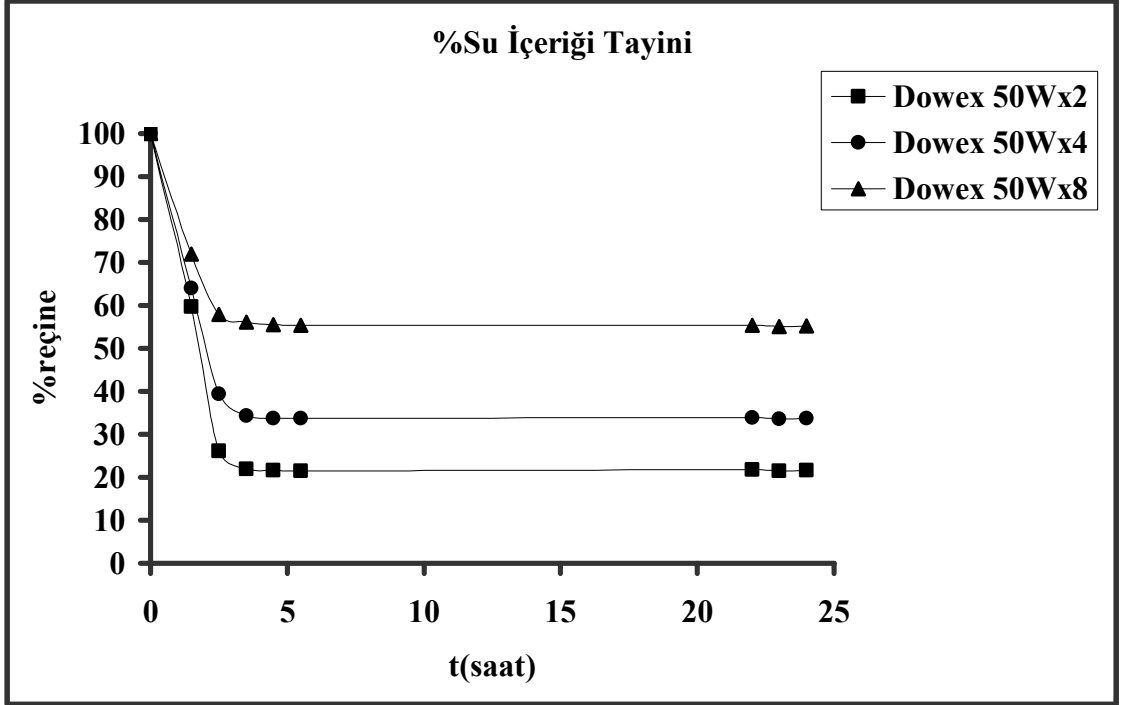
* işaretili olan değerler deneysel olarak belirlenmiştir. Diğer bilgiler katalogtan alınmiştir.

Ek-2 Heterojen Yüzey Katkıları

İyonlar	Homojen fazdaki takas (g / lt)			Toplam tutunma (g / lt)			Heterojen yüzey katkısı (g / lt)		
	50WX2	50WX4	50WX8	50WX2	50WX4	50WX8	50WX2	50WX4	50WX8
Zn(II)	0.267	0.099	0.068	4.241	3.784	3.378	3.974	3.685	3.309
Co(II)	0.812	0.448	0.075	6.350	5.943	3.987	5.537	5.495	3.912
Cu(II)	0.516	0.054	0.042	3.987	3.911	3.632	3.471	3.835	3.592
Fe(II)	0.014	0.072	0.037	5.283	4.927	4.419	5.268	4.855	4.381
Cr(III)	0.014	0.248	0.099	3.454	3.200	2.946	3.440	2.951	2.847

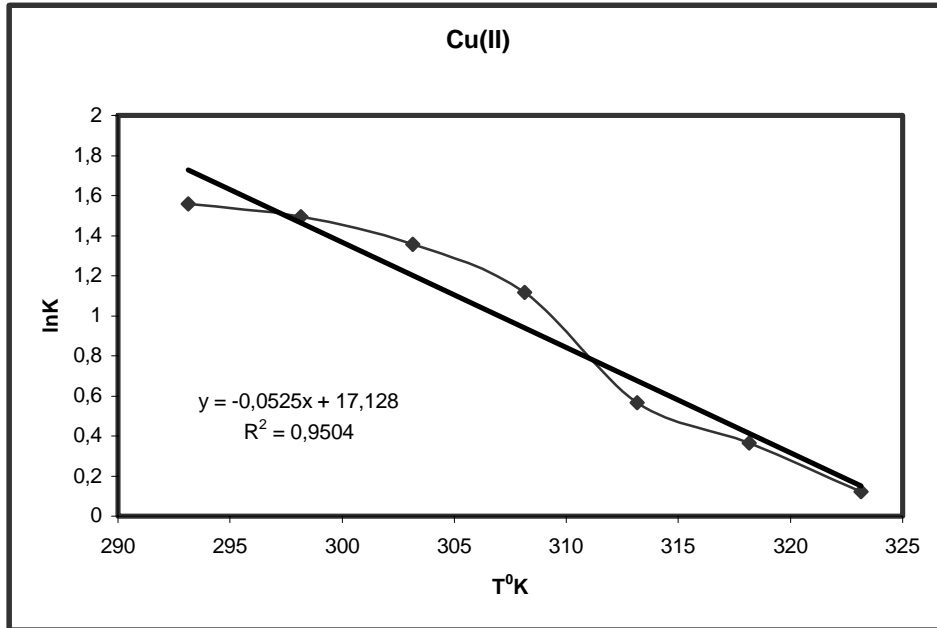
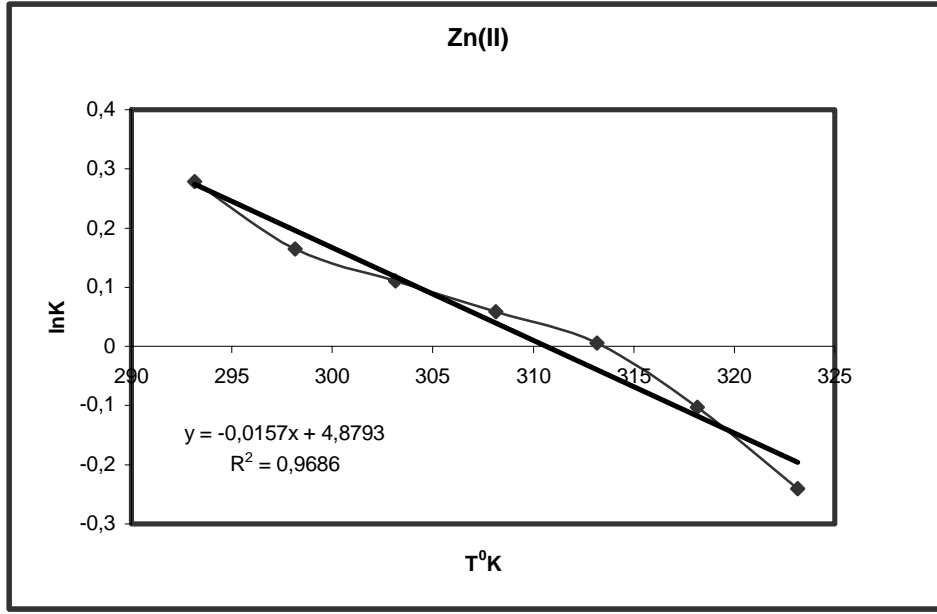
Ek-3 Maksimum Etil Alkol Konsantrasyonu

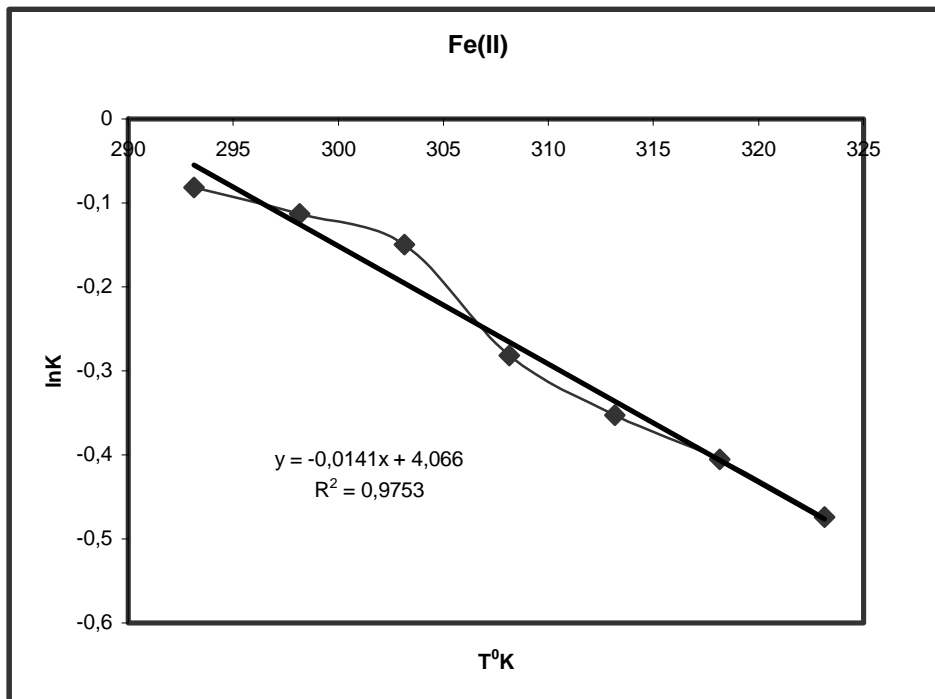
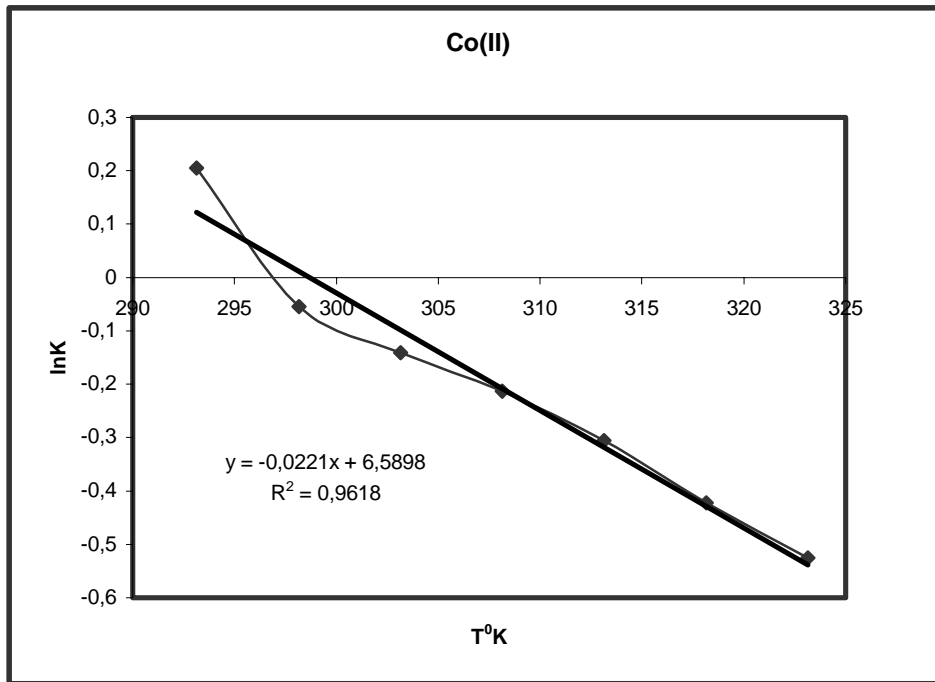
Ek-4 Su İçeriği

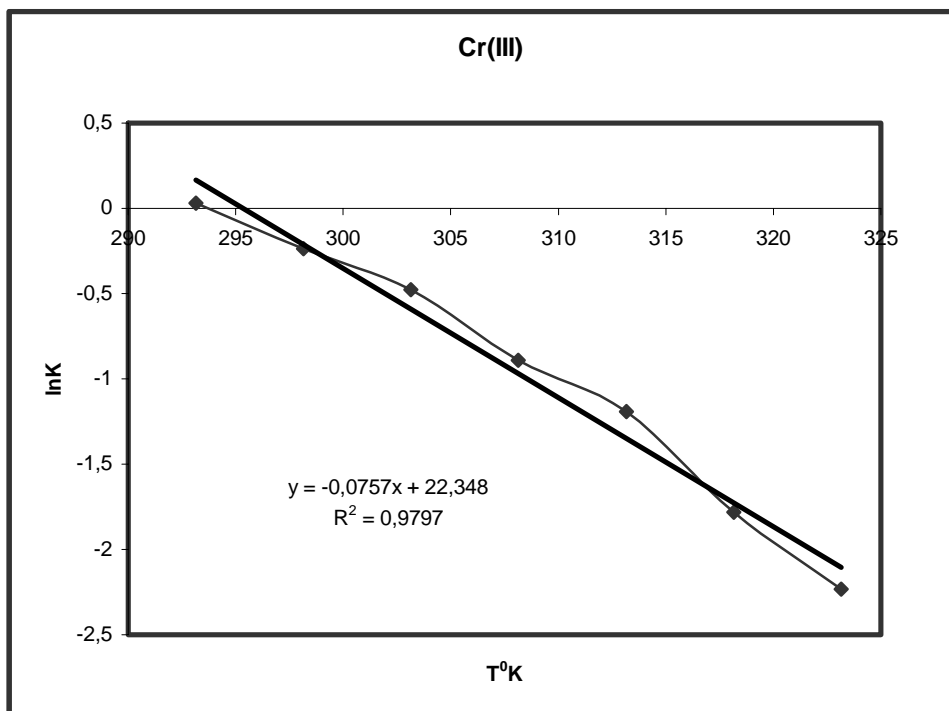
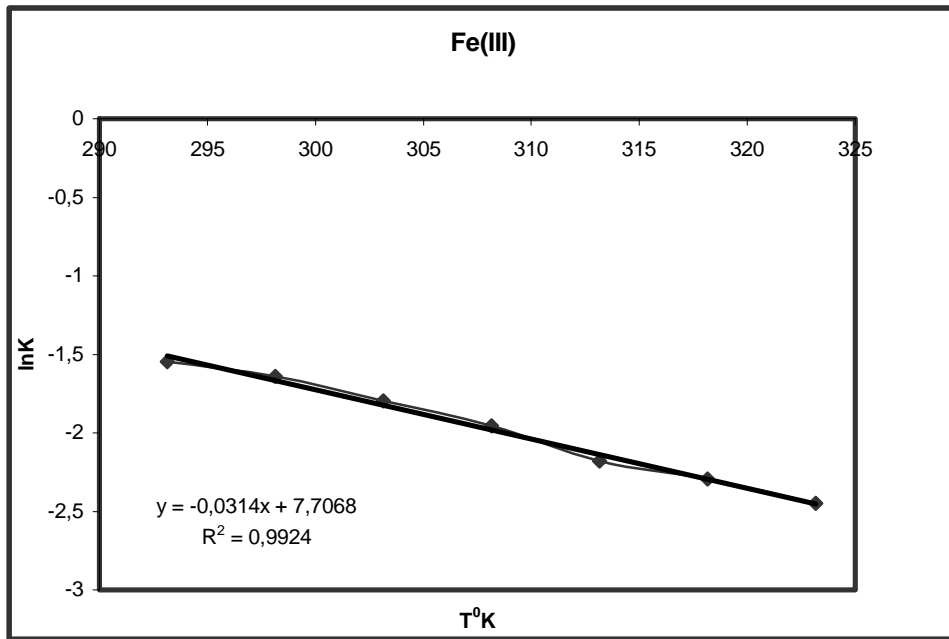


Ek-5 Her İyon İçin Çalışılan Yedi Sıcaklıktaki Entalpi Sonuçları ve Grafikleri

İyonlar	ΔH (cal / mol)						
	293.15K	298.15 ⁰ K	303.15 ⁰ K	308.15 ⁰ K	313.15 ⁰ K	318.15 ⁰ K	323.15 ⁰ K
Zn(II)	-2682.07	-2774.34	-2868.17	-2963.57	-3060.52	-3159.03	-3259.11
Co(II)	-3766.89	-3896.48	-4028.26	-4162.24	-4298.41	-4436.77	-4577.32
Cu(II)	-8964.72	-9273.13	-9586.77	-9905.61	-10229.67	-10558.95	-10893.45
Fe(II)	-2400.32	-2482.90	-2566.88	-2652.25	-2739.02	-2827.18	-2916.74
Fe(III)	-5366.88	-5551.51	-5739.27	-5930.16	-6124.11	-6321.29	-6521.54
Cr(III)	-12924.57	-13365.50	-13817.54	-14277.10	-14744.18	-15218.77	-15700.88







TEŞEKKÜR

Öncelikle danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa CEBE'ye teşekkür ederim. İyon değiştiriciler konusundaki bilgilerini cömertçe sunan ve desteğini üzerimde hep hissettiğim değerli hocam bölüm başkanımız sayın Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ'ye çok teşekkür ederim. Ayrıca üzerimde emeği geğen tüm hocalarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Gerek polimer laboratuvarının sağladığı imkanlarından dolayı gerekse yaptığım deneylerin her aşamasında ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen Dr. Ali KARA'ya çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının her kademesinde onun parmak izini görebilirsiniz. Özendirici karakteri, yüksek hoşgörüsüyle genelde onarıcı ve toparlayıcı oldu. Kendisine vefa borcumu ödeyebileceğimi hiç sanmıyorum. Beyhan ERDEM size teşekkürü borç bilirim. Scanner konusunda tüm hüneriyle yardımına koşan arkadaşım Hasene MUTLU' ya ve bölümdeki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İnsan ömrünü nasıl yaşadıysa burada bu köşecikte öyle yaşamış demektir yeryüzünde de; diyen düşünüre dayanarak biz birlikte o küçük polimer laboratuvarında hayatın içinde hayat yaşadık denilebilir. Her deney gününde ayrı bir renktiniz. Size de teşekkürler Gülçin GÜLEÇ, Özge ÖĞÜTÇÜ ve Selen TUNÇMAN.

Bir insanın ardında gizli güçler vardır. İlerlediğim bu yolda bana huzur veren iki insan; Bursa'daki ailem Didem BAŐTUĞ ve Ayşe YILMAZ' a da teşekkür ederim.

Aslında bu çalışmanın her anında siz de vardınız. Bir ailenin gösterebileceği en büyük sabrı ve sevgiyi gösterdiniz. Sahip olduğum en güzel değerleri bana siz öğrettiniz. Sevgili annecim, babacım, kardeşlerim Zafer ve Gönül size nasıl teşekkür edeceğimi bilemiyorum. İyi ki varsınız.

ÖZGEÇMİŞ

14.05.1980 yılında Viyana’da doğdu. İlk öğrenimini Pınarhisar Cumhuriyet İlkokulu’nda tamamladı. Orta öğreniminin Pınarhisar Orta Okulu ve Kırklareli Atatürk Lisesi’nde tamamladı. 1998 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü’nü kazandı. 1999 yılında Uludağ Üniversitesi Kimya Bölümü’ne yatay geçiş yaptı. 2002 yılında lisans eğitimini Uludağ Üniversitesi’nde tamamladıktan sonra aynı yıl Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne bağlı olarak Kimya Bölümü Fizikokimya bilim dalında yüksek lisansa ve araştırma görevliliğine başladı. Ocak 2006 tarihinden itibaren U.Ü. Kimya Bölümü’nde devam ettiği araştırma görevliliğinden ayrılmıştır.