

**BATI ANADOLU KLİNOPTİLOLİTİNİN SODYUM VE
AMONYUM FORMLARINDA KOBALT VE NİKEL İYONLARI
İLE İYON DEĞİŞİMİ VE TERMODİNAMİK ANALİZİ**

FİLİZ AKTEL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2005

Filiz Aktel tarafından hazırlanan BATI ANADOLU KLİNOPTİLOLİTİNİN SODYUM VE AMONYUM FORMLARINDA KOBALT VE NİKEL İYONLARI İLE İYON DEĞİŞİMİ VE TERMODİNAMİK ANALİZİ adlı tezin yüksek lisans tezi olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Müjgan lfaz
Tez Yöneticisi

Bu alışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisan tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Nurdan SARAçOğLU

ye : Prof. Dr. Müjgan LFAZ

ye : Prof. Dr. Suzan KINCAL

ye : Doç. Dr. Çiğdem GLDR

ye : Yrd. Doç. Dr. Sena YAşYERLi

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

**BATI ANADOLU KLİNOPTİLOLİTİNİN SODYUM VE AMONYUM
FORMLARINDA KOBALT VE NİKEL İYONLARI İLE İYON DEĞİŞİMİ
VE TERMODİNAMİK ANALİZİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

FİLİZ AKTEL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Kasım 2005**

ÖZET

Zeolitler katalizör, adsorbent ve iyon değıştirebilme özelliklerinden dolayı kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada ülkemizde yaygın olarak bulunan bir tür doğal zeolit olan Batı Anadolu Klinoptilolitinin, sodyum ve amonyum formlarında kobalt ve nikel iyonlarının iyon değışim yöntemiyle giderimi için bir iyon değıştirici olarak kullanımı incelenmiştir.

Bu amaçla çalışmada ilk olarak orijinal klinoptilolit kimyasal ve XRF analizleri yapılmış ve X-Işını Kırınım desenleri çıkarılmıştır. Daha sonra klinoptilolit, sodyum klorür çözeltisiyle muamele ettirilerek sodyum formuna dönüştürülmüştür. Sodyum formundaki klinoptilolit kimyasal ve XRF analizleri yapılmış ve yapıya yüksek miktarda sodyum iyonunun yerleştğı belirlenmiştir. İkinci olarak 25⁰C' ta 0,1 N kobalt ve nikel çözeltileri ile iyon değışim denge deneyleri yapılmıştır. Denge deneyleri sonucunda klinoptilolit seçicilik sıralamasının

$Na^{+} > Co^{+2} > Ni^{+2}$ olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada klinoptilolit katyonik formunun seçiciliğe etkisini görmek için klinoptilolit amonyum klorür çözeltisiyle muamele edilerek amonyum formuna

dönüştürülmüş ve kimyasal analizi yapılmıştır. Daha sonra iyon değişim denge deneyleri yapılmıştır. Denge deneyleri sonucunda sodyum iyonunun, kobalt ve nikel iyonlarıyla amonyum iyonuna göre daha kolay yer değiştirdiği görülmüştür. En son olarak 25°C ' de $\text{Co}^{+2}/\text{Na}^{+}$ - klinoptilolit ve $\text{Ni}^{+2}/\text{Na}^{+}$ - klinoptilolit sistemleri için termodinamik denge sabiti K_a ve serbest enerji değişimi ΔG^0 hesaplanmıştır. Kobalt için K_a ($2,92 \times 10^{-3}$), ΔG^0 (7,23kJ/ eşdeğer), nikel için K_a ($9,93 \times 10^{-4}$), ΔG^0 (8,56 kJ/eşdeğer) bulunmuştur.

Bilim Kodu:912

Sayfa Adedi:100

Anahtar Kelimeler:Klinoptilolit, İyon değişimi, Kobalt, Nikel, Ağır metal

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Müjgan Çulfaz

**ION EXCHANGE WITH COBALT AND NICKEL IONS OF WESTERN
ANATOLIA CLINOPTILOLITE AT SODIUM AND AMMONIUM FORMS
AND THERMODYNAMIC ANALYSIS**

(M. Sc. Thesis)

FİLİZ AKTEL

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

November 2005

ABSTRACT

Zeolites are being used commonly in chemical industries because of their catalyst, adsorbent and ion exchange properties. In this study, the use of natural zeolite, Western Anatolian Clinoptilolite, which is found mostly in our country was examined as an ion exchanger in sodium and ammonium forms to remove cobalt and nickel ions with ion-exchange method.

In this study, as a first step chemical and XRF analysis of original clinoptilolite were made and X-Ray-Diffraction analysis were obtained. After this, clinoptilolite was transformed into sodium form by treatment with sodium chloride solution. The chemical and XRF analysis of clinoptilolite in sodium form were made and it was examined that large amount of sodium ion was transferred to the structure. Secondly, ion exchange equilibrium experiments were made at 25⁰C with 0,1 N cobalt and nickel solutions. As a result of equilibrium experiments, the selectivity of clinoptilolite was determined as $\text{Na}^+ > \text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$

In this study; clinoptilolite was converted to ammonium form by treatment with ammonium chloride solution in order to see the effect of cationic form of clinoptilolite to selectivity and chemical analysis of clinoptilolite was made.

Then, ion exchange equilibrium experiments were made. At the end of equilibrium experiments, it was seen that sodium ion was exchanged with cobalt and nickel ions easier than ammonium ion. Finally, thermodynamic equilibrium constant (K_a) and free energy change (ΔG°) were calculated at 25°C for $\text{Co}^{+2}/\text{Na}^+$ - clinoptilolite and $\text{Ni}^{+2}/\text{Na}^+$ - clinoptilolite systems K_a and ΔG° were determined as $(2,92 \times 10^{-3})$, $(7,23 \text{ kJ/ eguilavent})$ respectively for cobalt and $(9,93 \times 10^{-4})$, $(8,56 \text{ kJ/eşdeğer})$ respectively for nickel.

Science Code:912

Page Number:100

Keywords:Clinoptilolite, Ion Exchange, Cobalt, Nickel, Heavy Metal

Adviser: Prof. Dr. Müjgan lfaz

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında bana yol gösteren, yardım eden tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma 06 / 2004-14 nolu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir. Çalışmamızda gerekli olan analizleri yapmamızı sağlayan ODTÜ Kimya Mühendisliği' ne teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarım boyunca gerekli cihazların kullanımını sağlayan Prof. Dr. Suna BALCI'ya yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Müjgan Telli OKUR ve Arş. Gör. Arzu SOLMAZ' a teşekkür ederim.

Manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım başta Zeynep ŞENGEL olmak üzere, Serda KAYA ve Hilal ÖZTÜRK' e teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olduklarını hissettiren beni her zaman destekleyen hiçbir zaman yalnız bırakmayan CANIM AİLEME sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ZEOLİTLER.....	3
2.1 Tanımı.....	3
2.2 Zeolitlerin Kristal Yapısı.....	3
2.3 Zeolitlerin Özellikleri.....	6
2.4 Doğal Zeolitlerin Oluşumu.....	8
2.5 Klinoptilolit'in Yapısı ve Kullanım Alanları.....	11
2.6. Doğal Zeolitlerin Kullanım Özellikleri.....	14
2.6.1. Adsorpsiyon özelliği.....	14
2.6.2. Katalizör özelliği.....	14
2.6.3 İyon değişim özelliği.....	15
3. İYON DEĞİŞİM TEORİSİ.....	17
3.1. Debye-Hückel Teorisi.....	20
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	25

5. DENEYSEL YÖNTEM.....	32
5.1 Klinoptilolit Numunelerinin Tanımı.....	32
5.2 Klinoptilolit Tek İyon formuna Çevrilmesi.....	33
5.2.1 Klinoptilolit Na^+ -formuna çevrilmesi.....	33
5.2.2 Klinoptilolit NH_4^+ -formuna çevrilmesi.....	34
5.3 İyon Değişim Denge Deneyleri.....	35
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
6.1 Orijinal ve Sodyum Formundaki Zeolit Örneğinin Kimyasal Analiz ve XRF Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	37
6.2 Amonyum Formundaki Zeolit Örneğinin Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirmesi.....	43
6.3 İyon Değişim Denge Bulgularının Değerlendirmesi.....	45
6.4 Termodinamik Denge Sabitinin ve Serbest Enerji Değişiminin Belirlenmesi.....	63
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
KAYNAKLAR.....	69
EK-1 İyon Değişim Deneyleri İçin Kullanılan Klinoptilolit Ve Çözelti Miktarları.....	72
EK-2 Ham Veri Çizelgeleri ve Denge Durumunda Çözelti ve Zeolit Fazındaki Eşdeğer Kesirlerini İçeren Çözeltiler.....	74
EK-3 Çözeltilerin pH Değişimleri.....	81
EK-4 Kobalt Ve Nikel İçin Dengeye Gelme Süresinin Belirlenmesi.....	84
EK-5 Alev Fotometresinin Çalışma Esası.....	87
EK-6 Çözeltideki Amonyum İyonunun Tayini.....	88
EK-7 Örnek Hesaplamalar.....	89
EK-8 İyon Değişim Sonucu Hesaplanan Aktivite Katsayıları ve Düzeltilmiş Seçicilik Katsayıları.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1 Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	8
Çizelge 2.2. Bazı doğal zeolitlerin yapı ve bileşimleri.....	10
Çizelge 2.3. Klinoptilolite ait bazı bilgiler.....	13
Çizelge 2.4. Değişik zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri.....	16
Çizelge 4.1. İyonik kuvvet ile aktiflik katsayısı arasındaki bağıntı.....	24
Çizelge 6.1. Orijinal klinoptilolitin kimyasal analiz sonuçları.....	38
Çizelge 6.2. Orijinal klinoptilolitin XRF sonuçları.....	39
Çizelge 6.3. Sodyum formundaki klinoptilolitin kimyasal analiz sonuçları.....	40
Çizelge 6.4 Sodyum formundaki klinoptilolitin XRF sonuçları.....	41
Çizelge 6.5 Amonyum formundaki klinoptilolitin kimyasal analiz sonuçları.....	43
Çizelge6.6. Klinoptilolitte Na^+ - Ni^{+2} ve Na^+ - Co^{+2} sistemi için ayırma faktörleri değerleri.....	50

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Zeolit kristalinin temel yapı birimi.....	5
Şekil 2.2. Zeolit yapı birimlerinin dizilişleri.....	5
Şekil 3.1. $A_{(S)} + B_{(Z)} \leftrightarrow A_{(Z)} + B_{(S)}$ reaksiyonu için iyon değişim izotermi.....	18
Şekil 5.1. Klinoptilolit x- ışını kırınım desenleri.....	32
Şekil 6.1. Co^{+2} / Na^{+} - klinoptilolit ile Co^{+2} / NH_4^{+} - klinoptilolit sistemlerinin iyon değişim izotermi.....	46
Şekil 6.2. Ni^{+2} / Na^{+} - klinoptilolit ile Ni^{+2} / NH_4^{+} - klinoptilolit sistemlerinin iyon değişim izotermi.....	47
Şekil 6.3. Co^{+2} / Na^{+} - klinoptilolit ile Ni^{+2} / Na^{+} - klinoptilolit sistemlerinin iyon değişim izotermi.....	48
Şekil 6.4. Kobalt- klinoptilolit ve nikel- klinoptilolit sistemleri için belirlenen bazı izotermi.....	52
Şekil 6.5. Klinoptilolitte $Na^{+}-Co^{+2}$ için Kielland eğrisi.....	65
Şekil 6.6. Klinoptilolitte $Na^{+}-Ni^{+2}$ için Kielland eğrisi.....	66

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 0,5 / 50 ve 1,5 / 150 olan denge deneyleri sonucunda ıslak klinoptilolitlerin görüntüleri.....	54
Resim 6.2. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 1/250 olan denge deneyi sonucunda ıslak klinoptilolit görüntüsü.....	55
Resim 6.3. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 1 / 250 olan denge deneyi sonucunda ıslak klinoptilolit görüntüsü.....	56
Resim 6.4. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL kobalt nitrat çözeltisi oranı 0,1 / 50 ve 0,2 / 100 olan denge deneyleri sonucunda ıslak klinoptilolitlerin görüntüleri.....	57
Resim 6.5. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL kobalt nitrat çözeltisi oranı 1 / 250 ve 0,5 / 125 olan denge deneyleri sonucunda ıslak klinoptilolitlerin görüntüleri.....	58
Resim 6.6. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL kobalt nitrat çözeltisi oranı 1 / 100 olan denge deneyi sonucunda ıslak klinoptilolit görüntüsü.....	59
Resim 6.7. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 1 / 100 olan denge deneyi sonucunda kuru klinoptilolit görüntüsü.....	60
Resim 6.8. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL kobalt nitrat çözeltisi oranı 0,5 / 50 olan denge deneyi sonucunda kuru klinoptilolit görüntüsü.....	61
Resim 6.9. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 1 / 25 olan denge deney sonucunda kuru klinoptilolit görüntüsü.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
a_i	Aktivite sabiti
A_s	A katyonunun çözeltideki eşdeğer gram kesri
A_z	A katyonunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
B_s	B katyonunun çözeltideki eşdeğer gram kesri
B_z	B katyonunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
K_a	Termodinamik denge sabiti
K_c	Düzeltilmiş seçicilik katsayısı
Na_s	Na katyonunun çözeltideki eşdeğer gram kesri
Na_z	Na katyonunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
Co_s	Kobalt katyonunun çözeltideki eşdeğer gram kesri
Co_z	Kobalt katyonunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
Ni_s	Nikel katyonunun çözeltideki eşdeğer gram kesri
Ni_z	Nikel katyonunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
R	İdeal gaz sabiti
f	Zeolit fazındaki iyonik aktiflik sabiti
γ	Çözelti fazındaki iyonik aktiflik sabiti
Γ	Aktiflik katsayıları oranı
ΔG°	Serbest enerji değişimi
α_{AB}	Ayırma faktörü

1. GİRİŞ

Günümüzde insanoğlunun çeşitli aktiviteleri sonucu meydana gelen atıklar, çevrede hızlı artmaları sonucu, bazı önemli çevresel problemlere neden olmaktadır. Kirleticilerin en önemlilerinden birkaçı; ortamda uzun süre kalıcı ve toksik olan kimyasal maddeler ve türevleridir. Bu kirleticiler belirli düzeylerden sonra normal ortamda yaşayan ekosistem bireylerinin yaşamsal aktivitelerinde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu kirleticiler içerisinde yer alan ağır metal deyimi doğadaki tüm metalleri ve metalloidleri kapsamaktadır. Su kirlenmesinde önemli bir yer tutan ağır metal kirliliğinin nedenleri arasında madencilik endüstrisi yer almaktadır. Kirliliği oluşturan krom, kurşun, nikel, kobalt, bakır, demir, çinko, arsenik gibi ağır metal iyonlarıdır.

Nikel, taşımacılık ve havacılık, kimya, elektrik ekipman ve maden gibi endüstrilerin atık sularında bulunur. Nikelin sulu çözeltileri gözle temas ettirildiğinde tahrişe neden olabilir. Nikel ve onun organik bileşenleri için EPA (Enviromental Protection Agency) içme su standartlarında izin verilen değer 0,015 mg / L'dir. Nikel toprak içerisinde genellikle çözünür değildir ama aşırı asitlenme ile toprakta çözünür ve bitkilerin ölümüne ya da ağır zararlara neden olur.

Kobalt, manyetik alaşımlarında, nükleer teknolojide, alet endüstrilerinde yapıştırıcı, çini ve cam endüstrilerinde renk verici metal olarak kullanılır. Kobalt tuzları anemi uygulamalarında demir ve mangan ile birlikte kullanılır. İnsan vücudu için yaklaşık olarak kullanılmasına izin verilen değer 0.25 – 1 mg / kg'dir. Bebekler ve çocuklarda 12,5 mg /L den yüksek değerlerde zehir etkisi yapar. Kobalt tuzları yüksek tozlarda alındığında bulantıya, kusmaya, öksürüğe ve yeme – içme bölgelerinde tahrişe neden olur (17).

Ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması, kimyasal çöktürme, iyon değişim, adsorpsiyon, ters ozmoz, indirgenme gibi tekniklerle sağlanmaktadır. İyon değişimi

uygulaması kolay, ekonomik, katyonlara karşı seçicilik özelliği ve metallerin tekrar geri kazanımı gibi avantajlarından dolayı genellikle tercih edilir. İyon değiştirici olarak ağır metaller için yüksek seçiciliği olan özel reçineler kullanılır. Ancak özel reçineler metal iyonlarından kolaylıkla ayrılmaz ve metallerin geri kazanımı oldukça pahalıdır. Doğal zeolitlerin metal gideriminin ekonomik olması, sıcaklığa karşı dirençli olmaları, katyon değişim kapasitelerinin yüksek olması nedenleriyle reçinelere göre daha fazla tercih edilir.

Klinoptilolit dünya çapında geniş yataklarının bulunmasından dolayı en önemli doğal zeolitlerden biridir. Klinoptilolit büyük gözenek hacmi, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ile birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Klinoptilolit Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} ve Ba^{+2} gibi ağır metallere, Cs^{+2} ve Sr^{+2} gibi radyoaktif metallere ve amonyağa karşı seçiciliğinden dolayı iyon değiştirici olarak oldukça yaygın kullanılmaktadır. Klinoptilolit hülanditle benzer yapıya sahiptir. Yapısında ağır metallerle yer değiştiren sodyum, kalsiyum ve potasyum gibi katyonlar vardır. Prosesin verimi; zeolitın doğası ve yapısına, yer değiştiren alkali metalin doğasına, yarışlı iyonların varlığına ve zeolitın seçiciliğine bağlıdır (19).

2. ZEOLİTLER

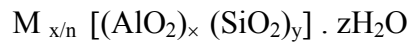
2.1. Tanımı

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminasilikat kristalleridir. 1756 yılında İsveçli mineralog Frederich Cronstedt tarafından bulunmuştur. Bu mineraller ısıtıldığında toz haline gelmekte ve ısınan toz tanecikleri sıvı molekülleri gibi hareket etmektedir. Minerale bu özelliğinden dolayı kaynayan taş anlamına gelen yunanca **zeolit** adı verildi. İlk bulunan zeolit numuneleri volkanik (igneous zeolite) orjinli olanlardır. Ülkemizde ise varlıkları ilk defa 1971 yılında tespit edilmiştir. Zeolitler dünyada ancak 1960'lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlanmıştır.

Kristal yapısı ve kimyasal özellikleri nedeniyle günümüzde endüstride pek çok kullanım alanına sahiptir. Yüksek iyon değiştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapı, moleküler elek işlevi, düzenli kristal yapısı ve buna bağlı olarak yapıları bozulmaksızın bünyelerine su alabilme ve su verebilme yeteneği, zeolitinin önemli bir hammadde olarak kullanılmasına neden özelliklerindendir (10).

2.2. Zeolitlerin Kristal Yapısı

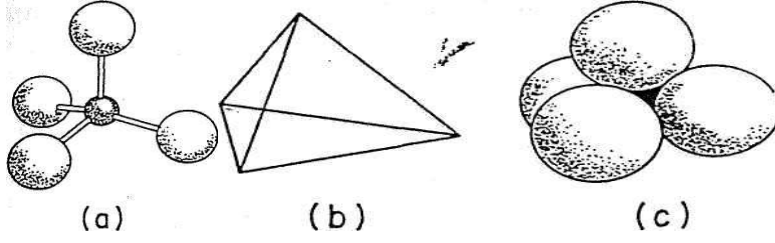
Zeolitler, kristal yapılı, hidrate olmuş alkali ve toprak alkali alumino silikatlardır. Zeolitlerin genel yapısal formülleri ;



şeklindeir. M katyon (genellikle Na, K, Li veya Ca, Mg, Ba, Sr) , n katyonunun değeri, z zeolit içindeki su molekölü sayısı, x/y ise Al/Si oranıdır ve zeolitinin türüne göre 1-5 arasında değişmektedir.

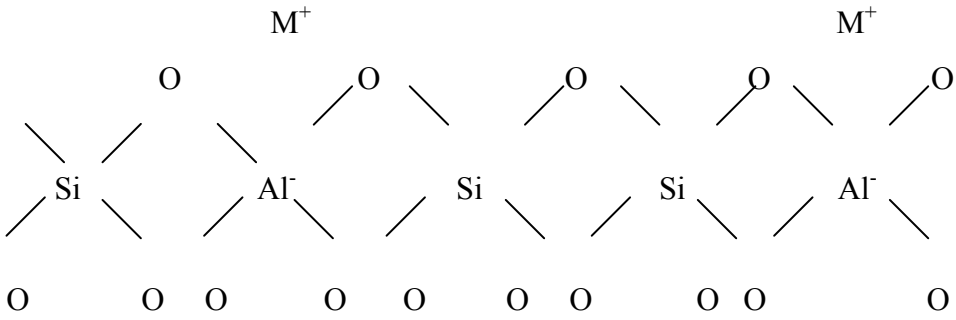
Kristal yapıları üç boyutlu atomik yapılardan oluşmaktadır. Bu yapılar Şekil 2.1’ de gösterilmiştir. Zeolitler SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsünün üç boyutlu yapılanmasıyla oluşur. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi bu yapılanmanın dört köşesinin her birindeki oksijen atomu, bitişik dörtyüzlünün köşesiyle paylaşılmaktadır. Eğer dörtyüzlünün merkezinde silisyum yer alıyorsa, zeolit, kuvarsta (SiO_2) olduğu gibi elektriksel açıdan nötrdür. Ancak zeolit yapılarda dört değerlikli silisyum üç değerlikli alüminyumla değiştirilmiş olabilir. Bu takdirde pozitif yük eksikliği söz konusudur. Zeolit’in elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir yapıda olması için ek bir yüke ihtiyaç duyulur. Bu yük ise Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi yer değiştirebilir alkali ve toprak alkali katyonlardan sağlanır (14) .

Bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu düzgün dörtyüzlü yapıların birleşmeleri ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri meydana gelir. Bu ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile zeolitın mikro gözeneklere sahip gözenek ve kanalları içeren, bir bal peteğine benzeyen kristal yapısı oluşur. İkincil yapı ünitelerinin farklılığı ya da aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerini ortaya çıkarır. Bu şekilde kristal yapısının değişmesi ise, benzer kristal yapısına sahip zeolit minerallerinin fizikokimyasal özelliklerinin değişmesine neden olur (10).



Şekil 2.1. Zeolit kristalinin temel yapı birimi (24)

- Yuvarlak çubuk modeli
- Üç boyutlu modeli
- Yandan görünüş



Şekil 2.2 Zeolit yapı birimlerinin dizilişleri (5)

2.3. Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitler çerçeve yapılı, (Al-O-Si) kristal silikatlar grubundandır. Zeolitlerin yapıları boşluklar içermekte olup bal peteği veya kafes görünümündedirler. Bu boşluklarda çeşitli katyonlar ve su bulunabilmektedir. Bu katyonlar yukarda da belirtildiği gibi alkali ve toprak alkali metallerdir. Katyonlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından kolaylıkla yer değiştirebilmektedirler. Katyonların zeolit yapısındaki yerleri bellidir. Ancak zeolit türleri arasında farklılık gösterirler.

Yapıdaki su molekülleri ise genellikle 100-400 °C arasındaki dehidrasyon sonucunda yapıyı terk ederler. Ancak bu sıcaklıkta suyunu kaybeden zeolit bozulmaz. Su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmesi mümkündür (14). Zeolit minerallerinin başlıcalarının fiziksel özellikleri; boşluk kısmı %18-20 arasında, ara kanallarının serbest açıklıkları 2,6-7,4 Å, iyon değiştirme kapasitesi 2,16-5,48 milieşdeğer gram (meg) katyon/g zeolit, yoğunluk ise 1,99-2,30 g/cm³ arası değişmekte, ısı kararlılık klinoptilolit, şabazit ve analsimde yüksektir (26). Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Zeolitlerin dörtyüzlü kafes sistemleri kararlı bir yapı gösterirler. Bu kararlılık zeolitlere sulu koşullar altındaki minerallerden farklı özellik kazandırır. Sulu alüminyum silikatlar olan zeolitler sıvı faz ile temasta iken, doğal olarak değişebilir Na⁺ gibi katyonlar çözeltideki iyonlarla yer değiştirir. Bu olay sonunda zeolitin yapısında herhangi bir fiziksel değişim olmaz. Diğer bir deyişle, zeolit kristallerinde ve kristal yapısında genişleme ve geçirimlilikte değişimler söz konusu olmaz (2).

Zeolitlerin kristal yapısında yabancı iyon ya da moleküllerin yer alabileceği boşluk miktarı % 20-50 kadarı arasında değişmektedir. Bu nedenle zeolitlerin bir çoğu ticari adsorbent ve iyon değiştirici olarak kullanılırlar (8).

Sıvı faz ile temas eden zeolitte gözeneklere su molekülleri ve diğer iyonların girişini sağlayan geçitler moleküler büyüklükte olup kristal yapıya bağlı olarak tekdüzedir. Bundan dolayı, bu geçitlerden geçebilecek kadar küçük moleküller adsorplanır ya da yapıdaki bağlı iyonlarla yer değişebilir .Daha büyük moleküller dışarıda kalırlar. Zeolitler, molekülleri eleyebilme özelliklerinden dolayı **moleküler elek** olarak da bilinirler (30).

Zeolitlerde adsorpsiyon ve iyon değişiminde önemli yapısal özelliklerden birisi olan gözenek boyutu zeolit türlerine göre farklı değerlerde olmaktadır. Zeolitlerin yapısında boşluk ve gözeneklerin boyutu kristal yapılarına ve içerdikleri katyonlara bağlıdır. Diğer taraftan, zeolitlerin gözenek çapları dışarıdan yapıya bazı katyonların kazandırılması ile değişebilir. Bu tür zeolitlere **modifiye zeolitler** adı verilir. Ayrıca Na^+ ve NH_4^+ iyonları ile homojenik olarak sıvı fazdaki iyonlarla daha kolay değişebilir iyonlar kazandırarak değişim kapasitelerinin artırılması söz konusu olabilmektedir (25).

Çizelge 2.1 Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (24)

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	KİMYASAL ÖZELLİKLER
Genelde renksiz kristal tuzları halindedirler.	Termal olarak son derece kararlıdır.
Ortalama gözenek çapları 2-14 Å arasındadır.	Si/Al oranı arttıkça asitlerle dealüminasyona karşı duyarlılık azalır.
Yoğunlukları genelde 1,9-2,3 g/cm ³ arasındadır.	Si / Al oranı arttıkça güçlü mineral asitlere karşı dayanıklılık artar.
İyonik iletkenliğe sahiptirler.	Si/Al oranı yüksek olan zeolitler güçlü alkalilerle çözülürler.

2.4. Doğal Zeolitlerin Oluşumu

Doğal zeolitler ilk olarak magma kayalarının hidrotermal olarak bozulmasıyla oluşmuş yarık ve boşluklarda keşfedilmiştir. Volkanik camların çözünmesi ile oluşan çözeltiden, çeşitli faz dönüşümleri ile zeolitler oluşmaktadır. Örneğin killerin ve küllerin zeolite dönüşmesi ile çeşitli türler oluşabilmektedir. Özellikle volkanik küllerin zeolit içerdikleri gelişen analiz teknikleri ile 1950'den sonra anlaşılmıştır.

Zeolit yataklarının oluşumları, ortamlarına göre gruplandırılabilir. Bunlardan birkaçı şu şekildedir:

- . Suyu tuzlu göllerde, volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar,
- . Kıyı veya deniz derinliklerinde volkanik malzemenin reaksiyonu ile oluşan yataklar,

. Hidrotermal sıcak su kaynaklarının Al-Si'li malzemeye etkisi ile oluşan yataklar.

Zeolitleşmeyi denetleyen faktörler, temel yapı birimini oluşturan kimyasal bileşikler ve düzenlenişi, yapının minerolojik bileşimi, gözenekliliği, geçirgenliği, ortam sıcaklığı, ortam basıncı, temas halinde bulunduğu sıvıların özellikleridir (pH, tuzluluk, v.b). Araştırma grupları tarafından belirlenen doğal zeolit sayısı 48 olarak bildirilmiştir. Bunların içinde en çok bilinenleri; analsim, klinoptilolit, eriyonit, hülandite, mordenit, stilbit ve filibzitdir. Çizelge 2.2'de bazı doğal zeolitlerin yapı ve bileşimleri verilmiştir.

Doğal zeolitler atık sularda, oksijen eldesinde, kağıtçılık ve tarımcılık alanlarında adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kullanımında mineral tipi, kimyası, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, bunlara bağlı olarak iyon değişimi ve adsorpsiyon kapasiteleri gibi nitelikleri önemlidir (14).

Çizelge 2.2. Bazı doğal zeolitlerin yapı ve bileşimleri (14)

ZEOLİT	SiO₂ / [Al₂O₃ + Fe₂O₃]	BİRİM HÜCRENİN BİLEŞİMİ
Klinoptilolit	8,0 – 10,2	(Na,K) ₆ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₃₀].24H ₂ O
Hülandit	5,8 – 8,0	Ca ₄ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₂₈] .24H ₂ O
Mordenit	8,6 – 10,6	Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀] .24H ₂ O
Filibzit	2,6 – 6,8	(Ca,K ₂ ,Na ₂) ₃ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₁₀].12H ₂ O
Çabazit	3,4 – 7,6	Ca ₆ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₂₄] .40H ₂ O
Eriyonit	6,0 – 7,0	(Ca,Mg,Na ₂ ,K ₂) _{4,5} [(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇] .27H ₂ O

2.5. Klinoptilolit'in Yapısı Ve Kullanım Alanları

Klinoptilolit'in latince anlamı eğik, hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir. Klinoptilolit ismi ilk defa 1923' te Shaller tarafından hülandite gruplu zeolitlerin alkali ve zengin Si üyelerini tanıtmada kullanılmıştır. Klinoptilolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi (devitrification) şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır.

Klinoptilolit'in kristal yapısı monoklinik'tir. Dört, beş ve altı elemanlı dört yüzlü halkaların oluşturduğu katmanlardan meydana gelir. Katmanlar *ac* düzlemi üzerindedir ve oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmıştır. Bu şekilde katmanlar arasında iki boyutlu, kesişen kanallar oluşur. Bu kanallara girişler, iki çeşit eliptik pencereler yolu ile olur. Bu pencerelerden bir tanesinin boyutları $7,9 \times 3,5 \text{ \AA}$ diğeri $4,4 \times 3,0 \text{ \AA}$ dolayındadır. Yük dengeleyici katyonlar olarak genellikle Ca^{++} , Na^+ , K^+ ve Mg^{++} katyonları bulunmaktadır. $(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ formu için temsili birim hücre parametreleri, $a=1,762 \text{ nm}$, $b=1,791 \text{ nm}$, $c=0,739 \text{ nm}$ ve söz konusu birim hücre hacmi $2,091 \text{ nm}^3$ tür (14). Çizelge 2.3'te Klinoptilolite ait bazı bilgiler verilmiştir.

Klinoptilolit, hülandit ile çok yakın mineral türüdür. Yapıları birbirine çok benzer. Farklılıkları, klinoptilolit'in potasyum miktarının bir miktar daha yüksek, silis miktarının ise çok fazla olmasıdır. Hülandit ve klinoptiloliti birbirinden ayırmak için Si / Al oranlarını bakılmalıdır. Hülandit ısıtıldığında 230°C de hülandit B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte ve 350°C de tamamen amorflaşmaktadır; buna karşılık klinoptilolit 700°C ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir (30).

Klinoptilolit'in kristal yapısı içindeki katyonların tıkama etkisi asit tepkimesi vasıtasıyla azaltılabilir. Klinoptilolit'in katyon değişim kapasitesi, iskelet yapısından Al^{+3} ün uzaklaştırılmasıyla ve yerine H^+ katyonunun konulmasıyla azaltılır. Bu grup zeolit'in Si / Al oranı arttığında, zeolit'in asite karşı olan duyarlılığı da artmaktadır. Aynı zamanda düşük Si / Al oranı zeolitler yüksek iyon değiştirme kapasitesine

sahiptirler (10). Klinoptilolit kimyasal bileşimi, yer değiştirebilir katyonların bileşimi ile karakterize edildiği gibi Si / Al oranındaki değişimle de karakterize edilebilir. Si / Al oranı 4-5,5 arasında değişen ve düşük silika üyeleri kalsiyum bakımından zengindir. Yüksek silika üyeleri ise potasyum, sodyum ve magnezyum bakımından zengindir.

Klinoptilolit dünya çapında geniş yataklarının bulunmasından dolayı en önemli doğal zeolitlerden biridir. Klinoptilolit büyük gözenek hacmi, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ile birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Klinoptilolit Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} ve Ba^{+2} gibi ağır metallere, Cs^{+2} ve Sr^{+2} gibi radyoaktif metallere ve amonyağa karşı seçiciliğinden dolayı iyon değiştirici olarak oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ayrıca gaz adsorplayıcı, yem katkı maddesi, koku kontrol malzemesi ve su filtresi olarak içme ve akvaryum sularında kullanılmaktadır. Klinoptilolit uzun yıllardan beri yem katkısı olarak, büyükbaş ve kümes hayvanlarında kullanılmaktadır (14).

Çizelge 2.3. Klinoptilolite Ait Bazı Bilgiler (14)

Kimyası	$(\text{Na,K,Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}.12\text{H}_2\text{O}$ Hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum aluminosilikat
Sınıfı	Silikatlar
Alt – Sınıfı	Teknosilikat
Grubu	Hülandit
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarı saydam
Kristal sistemi	Monoklinik
Özgül ağırlığı	2.2 gr/cm ³ (çok hafif)
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma
Bulunduğu yerler	Türkiye, Arizona, Nevada, Washington, Kaliforniya, Avusturya, Bulgaristan, Kolombiya, Kanada, Almanya, İtalya, Japonya, Yeni Zelanda, Çin, Hindistan
Türkiye’de bulunduğu yerler	Gördes, Manisa, Bigadiç, Balıkesir, Kütahya, Eskişehir, Edirne, Gelibolu, Çanakkale, Afyon, İzmir

2.6. Doğal Zeolitlerin Kullanım Özellikleri

2.6.1. Adsorpsiyon özelliği

Zeolitler küçük boşluklu eleklerle benzer. Bu özellikleri ile sıvı ve gazların adsorplanmasında kullanılabilirler. Ancak zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından temas ettirilen karışım içinde sadece bu boşluklarından geçebilecek büyüklükteki moleküllerin adsorplanması söz konusu olabilir. Özellikle polar moleküllerin adsorplanması daha verimli olmaktadır. Zeolitlerde adsorpsiyon işlemini denetleyen mikro gözeneklerin alanı birkaç yüz m^2 / g mertebesinde olup bu zeolitler kuru ağırlıklarının %30'una kadar gaz ve sıvı moleküllerini adsorplayabilirler. Diğer taraftan klinoptilolit ve mordenit gibi aside dayanıklı zeolitler bazı asidik gazların adsorpsiyon ile kurutulması ve arıtılmasında kullanılabilirler (2).

2.6.2. Katalizör özelliği

Zeolitler 1960'lı yıllardan beri dünyanın birçok ülkesinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin Rusya, Amerika ve Kanada'da zeolit katalizörleri petrol rafinerilerinde ayırma ve izomerizasyonda kullanılmaktadır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılabilirlikleri onların moleküler elek olma ve yüksek asidik özellikleri ile ilişkilidir. Diğer bir deyişle zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler. Zeolit mineralleri alkanların parçalanması ve izomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların alkinlenmesi gibi karbonyum iyonunun oluştuğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Katalitik etkinlik gösteren merkezler çoğunlukla yapıdaki kationların bulunduğu yerler olarak gösterilebilir (2)

2.6.3. İyon değiştirme özelliği

Zeolitın yapısındaki boşluklarda bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} gibi alkali ve toprak alkali katyonlar, zeolite zayıf bağlarla bağlanmış olduklarından zeolitın içinde bulunduğu çözeltideki katyonlarla yer değiştirebilir. Bu nedenle zeolitler etkin iyon değiştirici olarak kullanılabilir.

Zeolitlerin iyon değiştirme özeliği genellikle değişecek iyonun cinsine, yayıapına, yüküne, konsantrasyonuna, sıcaklığa ve zeolitın gözenek boyutuna ve elektrostatik yüküne bağlıdır .

Zeolitlerde iyon değişimi daha çok iyon değişim kapasitelerine bağlıdır. Zeolitın bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eř değeri iyon eğişim kapasitesi olarak tanımlanmaktadır. Zeolitlerin iyon değiştirme kapasiteleri kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Yüksek iyon değişim kapasitesi, düşük Si/Al oranı olan zeolitlerle sağlanır. İskelet yapıdaki Al^{+3} miktarı arttıkça daha fazla yük eksikliği ortaya çıkar, yapıdaki alkali ve toprak alkali elementlerin miktarı yükselir (5).

Zeolitlerin iyon değiştirme özelliğinden yararlanarak sulu ortamlardan başta ağır metaller olmak üzere çeşitli katyonların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca zeolitler iyon değiştirici olarak çoğunlukla suyun yumuşatılması ve renk giderimi, sudan radyoaktif maddelerin, amonyum iyonunun uzaklaştırılması gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (14).

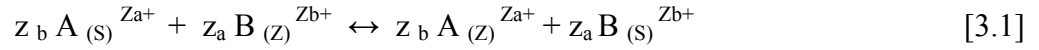
Çizelge 2.4. Değişik Zeolitlerin İyon Değişim Kapasiteleri(5)

Zeolit Cinsi	Si / Al mol oranı	<u>mili.eşd.katyon</u> gr.susuz zeolit	<u>mili.eşd.katyon</u> gr.sulu zeolit
Çabazit	2,0	5,0	3,9
Mordenit	5,0	2,6	2,3
Eriyonit	3,0	3,8	3,1
Klinoptilolit	4,5	2,6	2,2
Zeolit A	1,0	7,0	5,5
Zeolit X	1,25	6,4	4,7
Zeolit Y	2,0	5,0	3,7
Zeolit T	3,5	3,4	2,8

3. İYON DEĞİŞİM TEORİSİ

İyon değişimi, katı fazdaki iyonlarla sıvı fazdaki iyonlar arasındaki kimyasal reaksiyon olarak tanımlanır. Katı iyon değiştirici, çözelti içindeki yer değiştiren iyonu içine alır ve kendi yapısındaki aynı yüklü yer değiştiren iyonu da çözelti içine bırakır. Ayrıca iyon değiştiriciler yer değiştiren iyonu geçici olarak tutabilen ve rejenere çözeltiye tekrar bırakabilen maddelerdir (5).

Zeolitlerde ikili iyon değişimi için iyon değişim reaksiyonu :



şu şekilde gösterilebilir. Burada :

Z , S : Sırasıyla çözelti fazlarını

Z_A, Z_B : Sırasıyla A ve B katyonlarının yükünü

A ve B : Katyonları

göstermektedir

Denklem 3.1'e göre zeolit ve çözeltideki yer değiştiren iyon için eşdeğer kesri ;

$$A_S = \frac{z_A \cdot m_S^A}{z_B \cdot m_S^B + z_A \cdot m_S^A} \quad [3.2]$$

$$A_Z = \frac{\text{A Katyonunun zeolitteki eşdeğer gram sayısı}}{\text{(A+B) Katyonlarının zeolitteki toplam eşdeğer gram sayısı}} \quad [3.3]$$

m_S^A, m_S^B A ve B iyonlarının molalitetlerini gösterir . Denge çözeltisinde;

İyon değişim sırasında iki iyondan birisi için zeolitin tercihi A_S ve A_Z nin bir fonksiyonu olarak ayırma faktörü α_{AB} ile ifade edilir.

$$\alpha_{AB} = \frac{A_Z \cdot B_S}{A_S \cdot B_Z} \quad [3.4]$$

Zeolitin iki iyondan birine daha fazla seçici olduğu ayırma faktörüne bakılarak belirlenebilir. Ayırma faktörü çözeltinin toplam konsantrasyonuna, sıcaklığa ve çözelti bileşimine bağlıdır.

1. $\alpha_{AB} > 1$ ise zeolit A iyonu için seçicidir.
2. $\alpha_{AB} = 1$ ise zeolitin çözeltide bulunan iyonla karşı seçiciliği yoktur.
3. $\alpha_{AB} < 1$ ise zeolit B iyonu için seçicidir.

Zeolitlerde iyon değişiminde ayırma faktörüne ilaveten iyon yüklerine göre seçicilik katsayısı tanımlanabilir. İdeal olmayan çözeltilerde dengeye gelmiş iyon değişim için çözeltideki iyonların aktiflik katsayılarına γ bağlı düzeltilmiş seçicilik katsayısı K_C aşağıdaki formülle ifade edilebilmektedir.

$$K_C = \frac{A_Z^{Z_b} \cdot a_{B,s}^{Z_a}}{B_Z^{Z_a} \cdot a_{A,z}^{Z_b}} = \frac{A_Z^{Z_b} m_{B,s}^{Z_a}}{B_Z^{Z_b} m_{A,s}^{Z_b}} \cdot \frac{\gamma_B^{Z_a}}{\gamma_A^{Z_b}} \quad [3.5]$$

a ; aktifliği, $m_{A,s}$ ve $m_{B,s}$ çözeltideki iyonların molalitelerini, γ_A ve γ_B çözeltideki iyonların aktiflik katsayılarını gösterir.

Denklem 3.1 de tanımlanan ikili iyon değişim reaksiyonu için termodinamik denge sabiti K_a aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$K_a = \frac{a_{A(Z)}^{Z_b} \cdot a_{B(S)}^{Z_a}}{a_{A(S)}^{Z_b} \cdot a_{B(Z)}^{Z_a}} \quad [3.6]$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{m_A} \quad (\text{çözeltideki}) \quad [3.7]$$

$$f_A = \frac{a_A}{n_A} \quad (\text{zeolitteki}) \quad [3.8]$$

$$K_a = K_C \frac{f_A^{Z_b}}{f_B^{Z_a}} \quad [3.9]$$

olarak tanımlanabilir. Burada f_A ve f_B iyonların zeolitteki aktiflik katsayılarını gösterir (6).

3.1. Debye-Hückel Teorisi

Elektrolitlerin modern elektrostatik kuramının temelleri 1923' te, P.Debye ve E. Hückel tarafından atılmıştır. Debye-Hückel teorisine göre; elektrolit olmayan bir seyreltik çözeltide çözünmüş maddenin dağılımı gelişi güzeldir. Bir elektrolit çözeltide ise, iyonların dağılımı Coulomb elektrostatik kuvvetleri ile termal hareketlerin karşılıklı etkilerine bağlıdır. Sonsuz seyreltik bir elektrolit çözeltide iyonlarının dağılımının gelişi güzel bir biçimde olduğu düşünülebilir. Çünkü iyonlar birbirinden uzakta olup karşılıklı etkileri göz önüne alınmayabilir. Fakat derişik çözeltelerde iyonlar birbirlerine karşı bağımsız değildirler. İyonların birbirlerini çekme ve itmelerinden iyonların dağılımı gelişi güzel değildir. Her iyon ters işaretli

iyon tarafından çevrilmiş bir iyon atmosferi ile bulunur. İyon atmosferinin kalınlığı, çözeltideki iyonların yüküne, konsantrasyonlarına, sıcaklığa ve ortamın dielektrik sabitine bağlıdır. Bir elektrolit çözeltisinde başka iyonlar da varsa çözeltinin aktiflik katsayısı değişir. Bu nedenle, çözeltideki bütün iyonların derişimlerine ve yüklerine bağlı olan ve iyonik kuvvet olarak adlandırılan bir kavram tanımlanmıştır (31).

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 \quad [3.10]$$

I : iyonik kuvvet

m_i : iyonların molalitesini

z_i : iyonların yüklerini gösterir.

Saf tuzların aktivite sabitleri Debye-Hückel eşitliğiyle bulunabilir (31).

$$\log \gamma_{A_i X_j} = \frac{-A' |Z_a Z_b| I^{1/2}}{1 + \beta a I^{1/2}} + bI \quad [3.11]$$

γ = Aktivite katsayısı

A' ve β : Çözücü (su) için değişik sıcaklıklarda Debye-Hückel sabiti olup 25°C de

$A'=0,5116$ ve $\beta= 3,291 \cdot 10^7$

I : İyonik kuvvet

a : Çözeltideki tuzun çapı

b : sıcaklığa bağlı bir sabittir.

İyonik kuvvet ile aktivite katsayısı arasındaki bağıntı Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. İyonik kuvvet ile aktiflik katsayısı arasındaki bağıntı (31).

İyonik Kuvvet, I	Aktiflik Katsayısı, γ
$I < 0,0001$	$\gamma = 1$
$0,0001 < I < 0,01$	$\log \gamma = -A' z_a z_b I^{1/2}$
$0,01 < I < 0,1$	$\log \gamma = \frac{-A' z_a z_b I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$
$I > 0,1$	$\log \gamma = \frac{-A' z_a z_b I^{1/2}}{1 + \beta a I^{1/2}} + b I^{1/2}$

Karıştırılmış çözeltilerde bulunan tuzların aktiflik katsayıları için Guggenheim' in orijinal teorisine uygun olarak iki tuz karışımı için Glueckauf tarafından geliştirilen denklem kullanılır (6).

$$\log \gamma^{\text{BiXj}}_{\text{AiXj}} = \log \gamma_{\text{AiXj}} + \frac{m_B}{4I (|z_a| + |z_x|)} [\alpha_{B1} \log \gamma_{\text{AiXj}} - \alpha_{B2} \log \gamma_{\text{BiXj}} - \alpha_{B3} A'/(1+I^{1/2})] \quad [3.12]$$

$$\alpha_{B1} = z_b (z_a + |z_x|) (z_a - 2z_b - |z_x|)$$

$$\alpha_{B2} = z_a (z_b + |z_x|)^2$$

$$\alpha_{B3} = z_a z_b |z_x| (z_a - z_b)^2$$

$$\log \gamma^{\text{AiXj}}_{\text{BiXj}} = \log \gamma_{\text{BiXj}} + \frac{m_A}{4I (|z_b| + |z_x|)} [\alpha_{A1} \log \gamma_{\text{BiXj}} - \alpha_{A2} \log \gamma_{\text{AiXj}} - \alpha_{A3} A'/(1+I^{1/2})] \quad [3.13]$$

$$\alpha_{A1} = z_a (z_b + |z_x|) (z_b - 2z_a - |z_x|)$$

$$\alpha_{A2} = z_b (z_a + |z_x|)^2$$

$$\alpha_{A3} = z_a z_b |z_x| (z_b - z_a)^2$$

İyonik aktiflik katsayıların oranı Γ ;

$$\Gamma = \frac{(\gamma^{\text{AiXj}}_{\text{BiXj}})^{z_a (z_b + |z_x|)/|z_x|}}{(\gamma^{\text{BiXj}}_{\text{AiXj}})^{z_b (z_a + |z_x|)/|z_x|}} \quad [3.14]$$

Düzeltilmiş seçicilik katsayısı;

$$K_C = \frac{A_Z^{Z_b} B_S^{Z_a}}{B_Z^{Z_a} A_S^{Z_b}} \Gamma \quad [3.15]$$

Gaines ve Thomas yaklaşımı kullanılarak, K_a , f_A ve f_B değerleri için aşağıdaki ifadeler elde edilmiştir.

$$\ln K_a = (z_b - z_a) + \int_0^1 \ln K_C \cdot dA_Z \quad [3.16]$$

Eşitlik (3.16) da birinci terim $(z_b - z_a)$ iki iyonun yükleri arasındaki farkı göstermektedir. İkinci terim A_Z değerlerine karşı, düzeltilmiş seçicilik katsayısının logaritmik değeri $\log K_C$ çizilerek elde edilen Kielland eğriye göre altında kalan hesaplanarak bulunur.

İkili iyon değişim sisteminde serbest enerji değişimi ΔG° ise aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir.

$$\Delta G^\circ = \frac{-RT}{Z_a Z_b} \ln K_a \quad [3.17]$$

formülüyle bulunur (6).

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kesraoui Ouki ve Kavannagh tarafından yapılan çalışmada iki doğal zeolit olan klinoptilolit ve şabazitin Pb^{+2} , Cr^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} ağır metallerini içeren atıklardan ağır metal giderimi ve seçiciliği araştırılmıştır. Çalışmada metal konsantrasyonu, yer değiştirebilen iyonların varlığı ve pH parametreleri incelenmiştir.

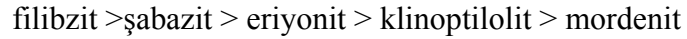
Tanecik boyutları $<500 \mu m$ olan her iki zeolit örnekleri de 2 N NaCl çözeltisiyle Na^+ formuna çevrilmiştir. Zeolit örnekleri yapılarında K^+ , Ca^{+2} ve Na^+ iyonları içermelerine rağmen Na^+ formuna çevrildikten sonra zeolitlerin değişim kapasitelerinin arttığı görülmüştür. Bütün ağır metaller için $1mg / L - 30mg / L$ konsantrasyon aralığında, temas süreleri 1 dak. – 240 dak. ve 24 saat zaman aralıklarında denge çalışmaları yapılmıştır. Deney sonuçlarında en etkili metal gideriminin $10 mg / L$ konsantrasyonunda gerçekleştiği belirlenmiştir. Başlangıç metal konsantrasyonunun klinoptilolit için etkili olduğu şabazit için ise etkili olmadığı görülmüştür. Her iki zeolit Pb^{+2} hariç diğer iyonlar için farklı seçicilikler göstermiştir.

Klinoptilolit için : $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Cr^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2}$

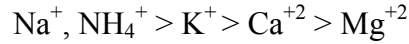
Şabazit için : $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Co^{+2} > Cu^{+2} > Ni^{+2} > Cr^{+2}$

Şabazitin iyon değişim kapasitesinin klinoptilolitten daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun şabazitin Al^{+3} miktarının klinoptilolite göre daha fazla olmasından ve böylece uygun negatif ağ yapının oluşmasıyla kaynaklandığı açıklanmıştır. Seçicilik sıralamasının zeolit iyon davranışını etkileyen birçok faktörün sonucunda olduğu belirtilmiştir. Bunlardan biri zeolit kendi ağ yapısıdır. Zeolit tetrahedral birimlerden oluşan kanal yapısı metal iyonların geçişini izin verecek şekilde yeterli genişlikte olmalıdır (20).

M. J .Zamzow ve J.E . Murphy tarafından yapılan çalışmada toplanan 24 zeolit (klinoptilolit, mordenit, şabazit, eriyonit ve filibzit) örneklerinin analizleri yapılmış Si / Al oranları belirlenmiştir. Kurşun iyonu için Si / Al oranının iyon değiştirme kapasitesine etkisini belirlemek amacıyla 0,04 N kurşun asetat çözeltisinden 25, 50 ve 100 mL alınarak deneyler yapılmıştır. Kurşun iyonu için seçicilik sıralamasının;

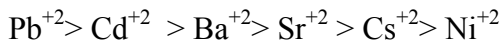


olarak belirlenmiştir. Zeolitlerden metalin geri kazanımı için klinoptilolit örnekleriyle deneyler yapılmış ve Cd, Co, Ni, Zn zeolitlerden tamamen ayrılırken Pb iyonunun % 50 si ayrılabilmiştir. Zeolitin yapısındaki katyonların kurşun iyonu ile yer değiştirebilirliği



olarak sıralanmıştır. NH_4^+ kirletici etkisi olduğundan ağır metaller için en etkili değiştirilebilir iyonun Na^+ olduğu belirlenmiştir (33).

Fanghihian, Ghannadi Marageh ve Kazemian yaptıkları çalışmada İranın dört farklı bölgelerinden toplanan üç tip klinoptilolit ile onların sodyum formlarının belediye atık sularından Pb^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Ba^{+2} ve nükleer atık sulardan Cs^{+2} , Sr^{+2} giderimi incelendi. Tanecik boyutları 224 - 500µm arasında olan örnekler 25 °C da 0.1 N $\text{Na}(\text{NO}_3)$ ile 24 saat de bir 3 defa değiştirilerek Na^+ formuna çevrilmiştir. Metallerin 0.1 N toplam çözeltileriyle katı sıvı oran 1 /100 ve temas süresi 72 saat seçilerek denge deneyleri yapılmıştır. Doğal ve Na^+ formundaki klinoptilolitleri için A_z değerleri sırasıyla;



$\text{Pb}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Cs}^{+2} > \text{Ni}^{+2}$ olduğu görülmüştür. Metallere karşı 3 tip klinoptilolitten Si / Al oranı en düşük olan klinoptilolit tipinin metal gideriminin

daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Na^+ formundaki klinoptilolitlerin doğal klinoptilolitlere göre metal gideriminin daha yüksek olduğu görülmüştür (7).

Blanchard ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tanecik boyutu 0,315 – 0,4 mm arasında değişen sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolit numuneleri 15 meşg / L toplam derişimindeki Pb^{+2} , NH_4^+ , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Hg^{+2} çözeltileri ile muamele edilmiştir. Tüpler çalkalamalı su banyosunda 8 gün bekletilmiştir. Zeolitin seçiciliği,

$\text{Pb}^{+2} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{+2}$, $\text{Cd}^{+2} > \text{Zn}^{+2}$, $\text{Co}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Hg}^{+2}$ olarak tespit edilmiştir (3).

Rodriguez ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tortusundan doğal klinoptilolit, sulu çözeltiden iyon değıştirme yoluyla nikelin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Yapılan çalışmada; aynı zamanda Ni^{+2} iyonunun zeolitten geri kazanımı amonyakça zengin çözelti kullanarak iyon değıştirme döngü prosesi şeklinde de çalışılmıştır. Hidrotermal koşullarda ve yüksek amonyak konsantrasyonlarında klinoptilolit kararlılığı Ni^{+2} ve NH_4^+ katyonlarının değışimi olarak analiz edilmiştir. NH_4OH derişik çözeltileriyle klinoptilolit temas ettirilmesi iyon değışimi ile sadece Ni^{+2} geri kazanımı değil ayrıca zeolitin Ni^{+2} iyonunun uzaklaştırma kapasitesinde de büyük bir artışa neden olmuştur. Bu sonuç OH^- anyonlarının zeolitik faz parçacıklarında ve son nikel hidroksit çökmesinde adsorpsiyon olarak açıklanmıştır (22).

Zamzow ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada klinoptilolit, mordenit, çabazit, eriyonit ve filibzit doğal zeolitlerinin çoğunlukla Na^+ ve Ca^{+2} formunda; Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cs^+ , Cu^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Hg^{+2} katyonlarına seçiciliği incelemiştir.

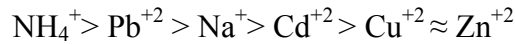
Klinoptilolit metallerle karşı seçiciliği;

$\text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Cs}^+ > \text{Cu}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Cr}^{+3} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Hg}^{+2}$

olarak belirlenmiştir. Ayrıca sodyum iyonunun metallerle yer değıştirmede en etkili iyon olduğu görülmüştür (32).

Rodriguez ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada doğal klinoptilolit kullanarak amonyak karbonat atık çözeltisinden nikel ve diğer ağır metallerin iyon değişimiyle giderimi ve geri kazanımı çalışılmıştır. Tanecik boyutu $> 30 - 50 \mu\text{m}$ arasında değişen doğal klinoptilolit NiCl_2 çözeltisiyle nikel formuna çevrilip $0,25 \text{ g / L}$ ve $1,14 \text{ g / L}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltileriyle muamele edilmiştir. Ni derişiminin iyon değişim sırasında çözeltide ilk birkaç saatte arttığı ve daha sonra karbonat iyonlarının etkisiyle çökelti oluşturup azaldığı belirlenmiştir (23).

Langella ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada klinoptilolit tortuları sodyum formunda NH_4^+ , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} katyonlarına seçiciliği incelenmiştir. 25°C ve $0,1 \text{ N}$ toplam derişiminde NH_4^+ , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Pb^{+2} değişim izotermi çizilmiştir. Klinoptilolitin NH_4^+ ve Pb^{+2} için en iyi seçicilik gösterdiği bununla beraber Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} için seçicilik göstermediği gözlenmiştir. Zeolitin seçiciliği;



olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada çeşitli klinoptilolilerin farklı performans göstermeleri minerallerin farklı katyon bileşenleri içermelerine bağlanmış ve bunun da katyon değişim kapasitesini ve seçiciliği etkilediği belirlenmiştir (15).

Al-Haj Ali ve El-Bishtawi tarafından yapılan çalışmada zeolit tüff kullanarak sulu çözeltiden kurşun ve nikel iyonlarının giderimi farklı koşullar altında yani zeolit partikül boyutunda, başlangıç çözeltinin pH, başlangıç metal konsantrasyonunda ve çözelti sıcaklığında incelenmiştir. Deneyler sonucunda;

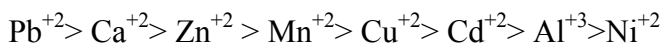
1. Zeolitin partikül boyutunun azalmasıyla iyon değişim kapasitesinin arttığı
2. Başlangıç pH'ının artmasıyla her iki metal iyonu içinde iyon değişiminin arttığı
3. Başlangıç metal konsantrasyonunun artmasıyla iyon değişiminin kurşun iyonu için lineer nikel iyonu için non-lineer arttığı

4. Çözelti sıcaklığının değişmesiyle kurşun ve nikel iyonları için iyon değişiminin değişmediği
5. Bütün test koşullarında zeolit kurşun iyonuna daha seçici olduğu

belirlenmiştir (1).

Keane tarafından yapılan çalışmada nikel ve bakırın sulu çözeltisinden lityum, sodyum, potasyum rubidyum ve sezyum içeren Y zeolitleriyle kesikli iyon değiştirme ile yarışlı ve yarışlı olmayan koşullar altında çalışılmıştır. Geçiş elementinin uzaklaştırılması (bakır ve nikel) her iki elementin zeolit de $C_sY < R_bY < NaY < LiY$ bu şekilde artışına rağmen değişimin zeolit tamamen tercihi ile ayrılan alkali metalin doğasıyla bağlantılı olduğu görülmüştür. Bakırın uzaklaştırılması maksimum ayırimda aynı deneysel koşullar altında nikelin uzaklaştırılmasından daha iyi olduğu görülmüştür. Buna ek olarak bakır / nikel çözeltilerinin işlemleri bakır iyonunun daha iyi tüketiminde (1,3 faktör ile) sonuçlandırılmıştır (12).

Zamzow ve Shultze tarafından yapılan çalışmada ABD' nin farklı bölgelerinden alınan türlerinin (4 klinoptilolit ve 1 filibzit) AMD (Acid Mine Drainage) atık nehrindeki $Pb^{+2}, Ca^{+2}, Cd^{+2}, Al^{+3}, Co^{+2}, Mn^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2}$ katyonların giderimi incelenmiştir. Bütün iyon değişimlerinin ilk 4 - 48 saat içerisinde gerçekleştiği görülmüştür. Seçicilik sıralamasının bütün zeolit türleri için ;



olduğu belirlenmiştir (34).

Çulfaz ve Yağız tarafından yapılan çalışmada sodyum formundaki klinoptilolit ile kurşun ve kadmiyum metallerinin 25 °C ve 0,1 N iyon değişimi çalışılmıştır. 840 – 1600 µm arasındaki klinoptilolit örnekleri 1 M NaCl çözeltisiyle sodyum formuna çevrilmiştir. Katı / Sıvı oranı 1/10-1/1000 arasında klinoptilolit ile 0,1 N denge

deneyleri kurşun ve kadmiyum çözeltileriyle yapılmıştır. Sonuçlara göre klinoptilolit kurşun iyonuna kadmiyum iyonundan daha seçici olduğu gözlenmiştir. Denge verileriyle sistemlerin termodinamik denge sabiti K_a ve serbest enerji değişimi ΔG° hesaplanmıştır. Termodinamik denge sabiti K_a hesaplamak için Kielland eğrilerinden faydalanılmıştır. Düzeltme faktörünün Kielland eğrilerinde ve termodinamik denge sabitinde etkili olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür çalışmalarıyla karşılaştırılmıştır. Farklı klinoptilolitlerin katyon değişim özelliklerinin çeşitlilikleri onların yapılarındaki kimyasal bileşime bağlı olduğu görülmüştür (6).

Loizidou ve Townsend yaptıkları çalışmada üç farklı zeolitin (mordenit, ferit ve klinoptilolit) sodyum ve amonyum formlarında Pb^{+2} iyonuna seçiciliğini incelemiştir. İyon değişim deneyleri $25^\circ C$ da 0,1 N ve 0,5 N toplam derişimlerinde yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda sodyum formundaki zeolitin amonyum formundaki zeolite göre Pb^{+2} iyonuna daha seçici olduğu görülmüştür. Sodyum formundaki klinoptilolit Pb^{+2} için maksimum değişim değeri 0,795 amonyum formundaki klinoptilolit için 1 olarak bulunmuştur. Mordenit ve ferrierit için maksimum değişim değeri sodyum ve amonyum formları için birbirlerine yakın çıkmıştır. Ayrıca toplam derişiminin değişmesiyle maksimum değişim seviyesinin değişmediği belirlenmiştir. Her bir zeolitin Pb^{+2} iyonu ile iyon değişim izotermi çizilmiştir. Bu izotermilere göre Pb^{+2} iyonu için seçicilik sıralaması klinoptilolit, mordenit ve ferrierit olduğu görülmüştür. Sistemin termodinamik analizi yapılmıştır. 0,1 N toplam derişiminde $Pb / Na-CLI$ sisteminin denge sabiti K_a , 21,87 ve serbest enerji değişimi, $\Delta G^\circ -3,81 \text{ kJ / mol}$ bulunmuştur (16).

Jama ve Yücel yaptıkları çalışmada Batı Anadolu klinoptilolitinde sodyum-amonyum, potasyum-amonyum, kalsiyum-amonyum ikili iyon değişimlerini incelemiştir. İyon değişim deneylerinden önce klinoptilolit sodyum, potasyum ve kalsiyum formlarına çevrilmiştir. İyon değişim deneyleri $25^\circ C$ da 0,1 N toplam derişimde yapılmıştır. Dengeyi sağlamak için numuneler 2 hafta çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Denge verileriyle çizilen değişim izotermi

klinoptilolitinin sodyum ve kalsiyum formlarında amonyum iyonuna seçici olduğu ancak potasyum formunda ise potasyum iyonuna seçici olduğu görülmüştür. Klinoptilolitinin tek iyon formu hazırlanırken yapıda başlangıçta bulunan potasyumun yapıdan hareket etmemesi klinoptilolitinin potasyum iyonuna karşı güçlü seçiciliğini gösterir. K- klinoptilolitinin amonyum iyonu ile maksimum değişim seviyesi % 50, Ca- klinoptilolitinin % 64 ve Na- klinoptilolitinin % 68 olduğu bulunmuştur. Zeolit içindeki iyon değişiminin limiti genellikle zeolit iyon eleme özelliğine, değişebilen katyonlar arasındaki etkileşiminin gücüne bağlı olduğu belirtilmiştir. Sistemlerin termodinamik denge sabiti K_a ve serbest enerji değişimi ΔG° Kielland eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Sistemin termodinamik ilgisi ve seçicilik sıralaması $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^+$ olduğu görülmüştür (11).

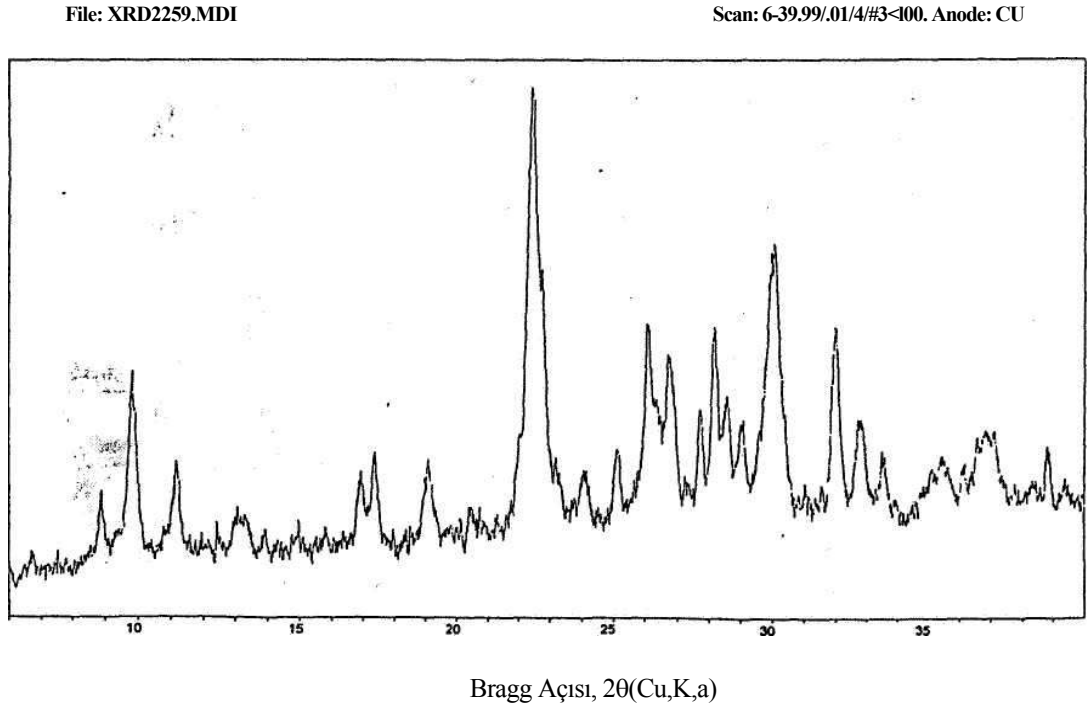
Dyer ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Tayland perlitinden sentezlenen analsimle Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarıyla iyon değişimi çalışılmıştır. Analsimin kimyasal bileşimi XRF kullanılarak belirlenmiştir. Numuneler sodyum formuna çevrildikten sonra denge deneyleri yapılmıştır. 0,01 N toplam derişimdeki çözeltiden 20 ml alınarak 0,1 gram analsim ile 2 gün boyunca çalkalanmıştır. Denge deneyleri 298, 313 ve 333 K sıcaklıklar için yapılmıştır. Denge deneylerinden sonra iyon değişim izotermi ve Kielland eğrileri çizilmiştir. Analsimin katyonlara karşı seçicilik sıralamasının $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$ olduğu görülmüştür. Diğer zeolit türleri ile analsimin katyonlara karşı seçicilik sıralaması karşılaştırılmış ve farklı yapıya ve Si/Al oranlarına sahip olmasına rağmen benzer sonuçlar göstermişlerdir. Ayrıca çalışmada Sherry tarafından zeolitlerle Ni^{+2} iyonunun düşük gideriminin Ni^{+2} in sulu kompleksinin yüksek kararlılığından dolayı olduğu belirtilmiştir. Çalışmada seçicilik sıralamasının çözeltideki katyonun yarıçapına ve hidratasyon enerjisine bağlı olduğu belirtilmiştir. Sistemlerin termodinamik analizi yapılmıştır. 298 K de Na-Analsim / Ni^{+2} sisteminin denge sabiti K_a , $1,1 \times 10^{-7}$ ve serbest enerji değişimi, ΔG° , 19,9 kJ / mol bulunmuştur (28).

5. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada; bir doğal zeolit olan Batı Anadolu Klinoptiloliti kullanılarak iyon değişim yöntemiyle sudan Ni^{+2} ve Co^{+2} giderimi incelenmiştir. Klinoptilolit (Na^+ ve NH_4^+) tek iyon formuna çevrilerek Ni^{+2} ve Co^{+2} için seçiciliği incelenmiş ve iyon değişim dengeleri araştırılmıştır.

5.1. Klinoptilolit Numunelerinin Tanımlanması

Klinoptilolit numuneleri tek iyon formuna çevrilmeden önce ODTÜ Kimya Mühendisi Bölümünde X-ışını kırınım desenleri ve kimyasal analizi, MTA(Maden Teknik Araştırma Enstitüsü) da XRF (X-Ray Flouresence) analizleri yaptırılmıştır. X-ışını kırınım desenleri Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Klinoptilolit x- ışını kırınım desenleri

5.2. Klinoptilolit'in Tek İyon Formuna Çevrilmesi

Klinoptilolit'in yapısında bulunan yer değiştirebilir katyonların çözeltideki Ni^{+2} ve Co^{+2} için seçicilikleri farklıdır. Klinoptilolit'in Ni^{+2} ve Co^{+2} için seçiciliğinin arttırılması ve ikili iyon değişiminde çalışabilmek için klinoptilolit numuneleri tek iyon formuna çevrilmiştir. Bunun için numuneler; çözeltideki iyonlarla kolay yer değiştirebilen Na^+ ve NH_4^+ iyon formlarına çevrilmiştir.

5.2.1. Klinoptilolit'in Na^+ - formuna çevrilmesi

Tanecik çapları 0,84 – 1,6 mm arasında değişen klinoptilolit numuneleri her bir erlene yaklaşık 20 gr koyulup üzerlerine toplam derişimi 1 N olan NaCl (Merck 106404) çözeltisinden 250 ml eklenmiştir ve çalkalamalı su banyosunda (GFL 1092) $25^\circ\text{C} \pm 2$ sıcaklıkta bu çözeltiler muamele edilmiştir. Erlendeki çözeltiler iki günde bir taze çözelti ile değiştirilerek 3 – 4 hafta çalkalamalı su banyosunda bekletildikten sonra süzölüp numunelerin yüzeyinde iyon kalmaması için ılık saf su ile yıkanmıştır. Numuneler 105°C sıcaklıkta etüvde 2 gün bekletilerek kurutulmuştur. Bu işlemler sonunda yaklaşık 80 gr klinoptilolit Na^+ - formuna çevrilmiştir. Bu numunelerin kimyasal analizi ODTÜ Kimya Mühendisliği labaratuvarlarında, XRF analiz sonuçları MTA (Maden Teknik Araştırma Enstitüsü) da yaptırılmıştır.

5.2.2. Klinoptilolit NH_4^+ - formuna çevrilmesi

Klinoptilolit başka bir formda çözeltideki iyonlara karşı seçiciliğinin araştırılması ve Na^+ -formundaki seçiciliği ile karşılaştırmak için klinoptilolit numuneleri NH_4^+ formuna çevrilmiştir.

Bunun için; yaklaşık 2 gr Na^+ -formundaki klinoptilolit numuneleri her bir erlene konulup üzerlerine toplam derişimi 0,1 N olan NH_4Cl (Merck 101145) çözeltisinden 250 ml eklenmiştir ve çalkalamalı su banyosunda (GFL 1092) $25^\circ\text{C} \pm 2$ sıcaklıkta bu çözeltiler muamele edilmiştir. Erlendeki çözeltiler iki günde bir taze çözelti ile değiştirilerek 6 - 7 hafta çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir ve bu süre sonunda çözeltiler süzölüp numunelerin yüzeyinde iyon kalmaması için ılık saf suyla yıkanmıştır. Numuneler 80°C sıcaklıkta bir gün bekletilerek kurutulmuştur. Bu işlemler sonunda yaklaşık 10 gr klinoptilolit NH_4^+ formuna çevrilmiştir. Bu numunelerin kimyasal analizi ODTÜ Kimya Mühendisliği labaratuvarlarında yaptırılmıştır.

5.3. İyon Değişim Denge Deneyleri

İyon değişim denge deneyleri için derişimi 0,1 N $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Merck 6743) ve 0,1 N $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (Matheson Coleman & Bell) olan çözeltiler hazırlanmıştır. Na^+ formundaki klinoptilolit örnekleri ile 0,1 N Ni^{+2} ve Co^{+2} çözeltileri için 1 / 10 ve 1 / 750 arasında değişen g klinoptilolit / ml çözelti oranlarında numuneler hazırlanmış ve pH'ları ölçülmüştür. Hazırlanan numuneler çalkalamalı su banyosunda (GFL 1092) $25^\circ\text{C} \pm 2$ sıcaklıkta Ni^{+2} ve Co^{+2} için dengeye gelme süresine kadar bekletilmiştir. Dengeye gelme süresi, Ni^{+2} ve Co^{+2} çözeltileri ile klinoptilolit örnekleri belirli zaman aralıklarında muamele ettirilip zamana karşı konsantrasyon grafiği çizilerek belirlenmiştir . Ayrıntılı bilgi Ek.4'de verilmiştir. Dengeye gelme süresi Ni^{+2} için 7 gün Co^{+2} için 3 gün yaklaşık olarak bulunmuştur.

Klinoptilolit numuneleri mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek çözeltilerden ayrılmıştır. Numuneler yüzeylerindeki katyonları çözeltiliye geçirmek için ılık saf suyla yıkanmıştır. Çözeltideki Na^+ miktarı alev fotometresi (Jenway PFP.7) ile ölçülmüştür. Alev fotometresi ile ilgili bilgi Ek 5' de verilmiştir.

NH_4^+ formundaki klinoptilolit örnekleri için denge deneyleri 0,1 N $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ve 0,1 N $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ çözeltileri ile g klinoptilolit / ml çözelti oranları 1 / 250 – 1 / 750 arasında değişen numuneler hazırlanarak yapılmıştır. Daha sonraki aşamalar Na^+ formundaki örnekler gibi tekrarlanmıştır. Çözeltideki NH_4^+ miktarı Nessler reaktifi kullanarak UV spektrometresinde ölçülerek bulunmuştur. Analizle ilgili detaylı bilgi Ek.6'da verilmiştir. Çözeltilerde ki Ni^{+2} ve Co^{+2} miktarları mevcut imkanlarla ölçülemediğinden sadece Na^+ ve NH_4^+ miktarları yukarıda belirtilen yöntemlerle ölçülmüş ve deneysel hesaplamalar bu miktarlara göre yapılmıştır. Deneysel hesaplamalarla ilgili detaylı bilgi Ek.7' de verilmiştir.

Ayrıca renkli metallere olan kobalt ve nikel iyonlarının klinoptilolit ile iyon değişim sonrasında klinoptilolitin yüzeyindeki renk değişimini incelemek için denge deneylerinden sonra klinoptilolit numunelerinin resimleri çekilmiştir.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Endüstri alanlarının son yıllarda gelişmesi çevreye birçok zararlı atıkların yayılmasına neden olmuştur. Özellikle, maden ve kimya endüstrilerinin suya verdikleri ağır metaller su kirliliğini önemli oranda arttırmıştır. Kobalt ve nikel de su kirliliğini arttıran çevreye oldukça zararlı maddelerdir.

Ağır metallerin sudan giderilmesi birçok yöntemle yapılmaktadır. İyon değişim yöntemi, uygulanabilirliğinin kolaylığı ve ekonomik olması gibi nedenlerle genellikle tercih edilir. İyon değişimi için özel reçineler ve doğal zeolitler kullanılır. Doğal zeolitler seçicilik özelliklerinin yüksek olması ve sıcaklığa karşı dayanıklılığı nedeniyle daha çok kullanılır. Bir tür doğal zeolit olan klinoptilolit birçok araştırmada iyon değiştirici olarak kullanılır.

Bu çalışmada doğal klinoptilolit numuneleri sodyum ve amonyum formlarına çevrilerek kobalt ve nikel iyonlarına karşı seçiciliği araştırılmıştır. Klinoptilolit sodyum formunda kobalt ve nikel iyonları için iyon değişim izotermi çizilerek seçiciliği belirlenmiştir. Klinoptilolit farklı bir formda kobalt ve nikel iyonlarına karşı seçiciliğini araştırmak için klinoptilolit numuneleri amonyum formuna dönüştürülerek iyon değişim denge deneyleri yapılmıştır. Klinoptilolit her iki formda da kobalt ve nikel iyonlarına seçiciliğinin az olduğu belirlenmiştir. Klinoptilolit seçicilik özelliğinin yapısındaki katyonlara bağlı olduğu gibi çözeltide yer değiştirecek olan katyonların yüküne, yarıçapına ve cinsine de bağlıdır. Ayrıca bu çalışmada kobalt ve nikel iyonlarının renkli metaller olmasından dolayı klinoptilolit yüzeyinin rengini değiştirdiği görülmüştür. Kobaltın klinoptilolit yüzeyini açık ve koyu pembeye nikelin ise yeşil renge değiştirdiği görülmüştür.

6.1. Orjinal ve Sodyum Formundaki Zeolit Örneğinin Kimyasal Analiz ve XRF Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Doğal ve tek iyon formundaki numunelerin kimyasal analizinde, yapıdan ilk önce Na_2CO_3 uzaklaştırılır ve daha sonra yaş kimyasal metotlar kullanılarak Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 bileşenlerin analizleri yapılır. Yapıdaki alkali ve toprak alkali katyonlar ise SiO_2 , $\text{HF}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ buharlaştırıldıktan sonra alev fotometresi ve atomik absorpsiyon spektrokopisi kullanılarak belirlenir. Numunelerin su miktarı vakum termogravimetri ile belirlenir. Doğal ve sodyum formundaki klinoptilolit kimyasal analiz ve XRF analiz sonuçları ile klinoptilolit yapısındaki katyonların bileşimleri (Çizelge 6.1 - 6.2 - 6.3 -6.4)' de verilmiştir.

Klinoptilolit doğal ve sodyum formunun kimyasal analizi sonuçları, yapıdaki yer değiştirebilir katyonların sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum metallerinin olduğunu göstermektedir. Doğal klinoptilolit kimyasal analizi sonucunda yapıdaki yer değiştirebilir katyonların yüzde değerleri kalsiyum % 40,3 magnezyum % 17,1 sodyum %10,7 potasyum % 31,9 'dur. Doğal Klinoptilolit seçiciliği arttırmak, ikili iyon değişimiyle çalışmak ve ağır metallerle en kolay yer değiştirebilen zararsız bir katyon olan sodyum iyonu ile tek iyon formuna çevrilmiştir. Klinoptilolit sodyum iyonu ile doyurulduktan sonra yapıdaki sodyum % 84 seviyesine yükselmiş, magnezyum % 4,1 ve potasyum % 11,8 seviyesine düşmüş kalsiyum ise yapıdan tamamen uzaklaşmıştır. Potasyum iyonunun diğer katyonlara göre yapıdan daha az uzaklaşmıştır Bu da potasyumun yapı içinde bulunduğu yerden kaynaklanmaktadır.

Doğal ve sodyum formundaki numunelerin XRF analizleri de yaptırılmıştır. Klinoptilolit doğal ve sodyum formundaki XRF analiz sonuçları karşılaştırıldığında yapıdaki katyonların yüzde değerlerinin sodyum için % 5,3 den % 66,7 ye

yükseldiğini kalsiyum, potasyum ve magnezyum içinse yapıdaki değerlerinin düştüğü görülmektedir.

Klinoptilolit sodyum formuna çevrilirken yapıdaki yer değiştirebilir katyonlardan magnezyum ve kalsiyumun yapıdan kolaylıkla uzaklaşması beklenir. Kimyasal analiz ve XRF sonuçlarını karşılaştırdığımızda özellikle magnezyum iyonu için baktığımızda XRF sonuçlarına göre magnezyumun yüzde değeri % 20,2'den % 15,8'e, kimyasal analiz sonuçlarına göre ise % 10,7'den % 4,1'e düşmüş olduğu görülür. Her iki analiz yöntemi de güvenilir olmasına rağmen yapıdaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarının XRF sonuçlarındaki değerlerden daha fazla uzaklaşması beklendiğinden dolayı deneysel hesaplamalar yapılırken kimyasal analiz sonuçları kullanılmıştır.

Çizelge 6.1. Orijinal klinoptilolit kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	Ağırlık Islak klinoptilolit (%)	Bileşenlerin mol sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)	Yer değıştirebilir katyonların eşdeğer gram sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)	Yer değıştirebilir katyonların % dağılımı
SiO ₂	65,17	1,2568		
Al ₂ O ₃	12,40	0,1409		
Fe ₂ O ₃	1,00	0,0073		
CaO	2,57	0,0532	0,106	40,3
MgO	0,78	0,0224	0,045	17,1
Na ₂ O	0,75	0,0140	0,028	10,7
K ₂ O	3,41	0,0420	0,084	31,9
MnO	0,02	0,0003		
TiO ₂	0,19	0,0027		
H ₂ O	12,34			

98,63

0,263

Si / Al 4,46

Al / (Yer
Değıştirebilir
Kasyonlar) 1,071(Kasyon
Değışim
Kapasitesi) 2,63 meş.g / g kuru klinoptilolit

Çizelge 6.2. Orijinal klinoptilolit XRF sonuçları

Bileşen	Ağırlık Islak klinoptilolit (%)	Bileşenlerin mol sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)	Yer değiştirebilir katyonların eşdeğer gram sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)	Yer değiştirebilir katyonların % dağılımı
SiO ₂	71,80	1,2988		
Al ₂ O ₃	11,00	0,1173		
Fe ₂ O ₃	1,100	0,0075		
CaO	2,80	0,0543	0,1085	40,7
MgO	1,00	0,0270	0,0539	20,2
Na ₂ O	0,40	0,0070	0,0014	5,3
K ₂ O	3,90	0,0450	0,0900	33,8
MnO	0,00	0,0000		
TiO ₂	0,00	0,0000		
H ₂ O	8,00			
	100,000		0,267	

Si / Al 5,538

Al / (Yer
Değiştirebilir
Kasyonlar) 0,880

(Kasyon
Değişim
Kapasitesi) 2,665 meş.g / g kuru klinoptilolit

Çizelge 6.3. Sodyum formundaki klinoptilolit kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	Ağırlık Islak klinoptilolit (%)	Bileşenlerin mol sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)	Yer değıştirebilir katyonların eşdeğer gram sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)	Yer değıştirebilir katyonların % dağılımı
SiO ₂	60,38	1,2678		
Al ₂ O ₃	10,69	0,1323		
Fe ₂ O ₃	1,16	0,0092		
CaO	0,00	0,0000	0,0000	0,0
MgO	0,18	0,0057	0,0113	4,1
Na ₂ O	5,64	0,1148	0,2296	84,0
K ₂ O	1,21	0,0162	0,0323	11,8
MnO	0,00	0,0000		
TiO ₂	0,00	0,0000		
H ₂ O	12,34			
	91,60		0,273	

Si / Al 4,792

Al / (Yer
Değıştirebilir
Kasyonlar) 0,968

(Kasyon
Değışim
Kapasitesi) 2,732 meş.g / g kuru klinoptilolit

Çizelge 6.4. Sodyum formundaki klinoptilolit XRF sonuçları

Bileşen	Ağırlık Islak klinoptilolit (%)	Bileşenlerin mol sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)	Yer değiştirebilir katyonların eşdeğer gram sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)	Yer değiştirebilir katyonların % dağılımı
SiO ₂	71,50	1,3033		
Al ₂ O ₃	10,90	0,1171		
Fe ₂ O ₃	1,10	0,0075		
CaO	0,40	0,0078	0,0156	5,7
MgO	0,80	0,0217	0,0435	15,8
Na ₂ O	5,20	0,0919	0,1838	66,7
K ₂ O	1,40	0,0163	0,0326	11,8
MnO	0,00	0,0000		
TiO ₂	0,00	0,0000		
H ₂ O	8,70			

100,000

0,275

Si / Al 5,565

Al / (Yer
Değiştirebilir
Kasyonlar) 0,850(Kasyon
Değişim
Kapasitesi) 2,754 meş.g / g kuru klinoptilolit

6.2. Amonyum Formundaki Zeolit Örneğinin Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Klinoptilolit'in iki ayrı formda kobalt ve nikel iyonlarına karşı seçiciliklerini karşılaştırmak için sodyum formundan sonra klinoptilolit amonyum formuna çevrilmiştir. Klinoptilolit'in amonyum formuna çevrilmesinin nedeni amonyum iyonunun yapıdaki sodyum ve diğer katyonlarla etkili yer değiştirebilmesidir.

Amonyum formundaki klinoptilolit'in kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.5 de verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarında amonyum iyonu yapıda görülmez. Ancak klinoptilolit'in sodyum formundaki yer değiştirebilir katyonların toplam eşdeğer gram sayısı ile amonyum formundaki yer değiştirebilir katyonların toplam eşdeğer gram sayısı arasındaki fark yapıdaki amonyum iyonunu gösterir. Yapıdaki sodyumun eşdeğer gram sayısı 0,2296 dan 0,0403 e, magnezyumun 0,0113 ten 0,005 e, potasyumun 0,0323 ten 0,0259 a düşmüştür. Amonyum iyonu yapıdaki sodyum ve magnezyum iyonlarıyla kolay yer değiştirmiştir ancak potasyum iyonu yine yapıdan diğer katyonlara göre daha az çıkmıştır.

Çizelge 6.5 Amonyum formundaki klinoptilolit kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	Ağırlık Islak klinoptilolit (%)	Bileşenlerin mol sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)	Yer değıştirebilir katyonların eşdeğer gram sayısı (100 g kuru klinoptilolit için)
SiO₂	51,03	1,3033	
Al₂O₃	10,34	0,1171	
Fe₂O₃	3,09	0,0075	
CaO	0,00	0,0000	0,0000
MgO	0,06	0,0025	0,0050
Na₂O	0,83	0,0202	0,0403
K₂O	0,81	0,0129	0,0259
MnO	0,00	0,0000	
TiO₂	0,00	0,0000	
H₂O	15,37	0,0000	

81,53

0,071

Si / Al 4,186

Al / (Yer
Değıştirebilir
Kasyonlar) 1,122(Kasyon
Değışim
Kapasitesi) 2,730 meş.g / g kuru klinoptilolit

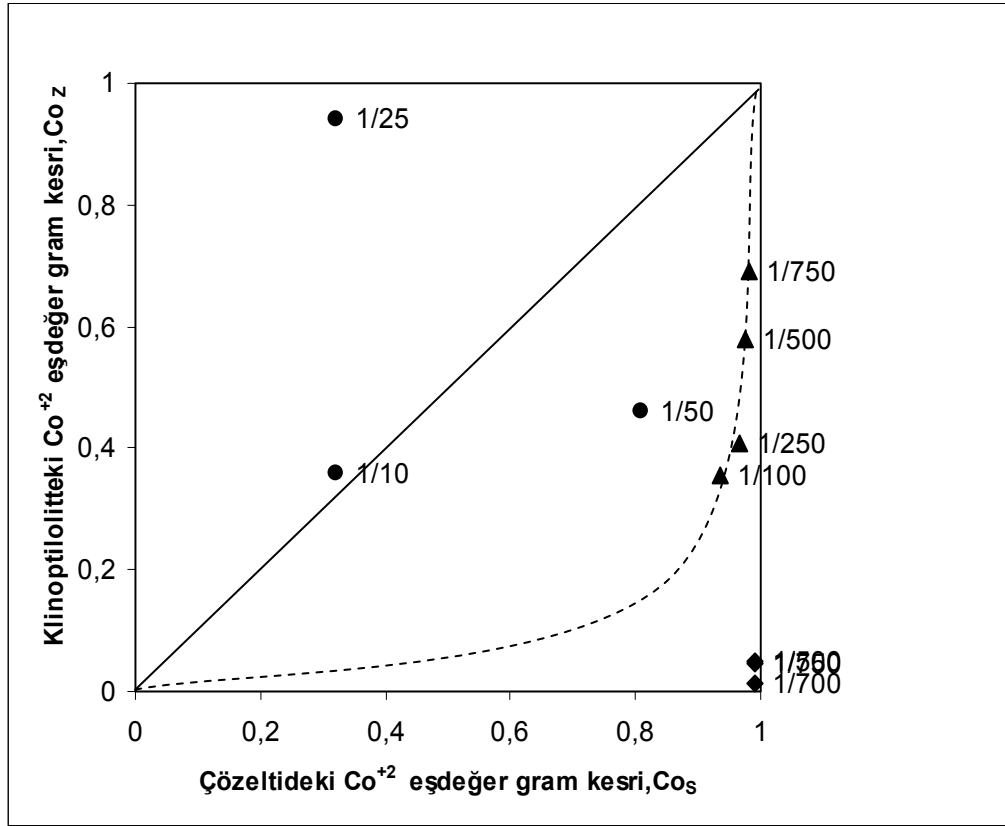
6.3. İyon Değişim Denge Bulgularının Değerlendirilmesi

Zeolit ile katyon arasındaki iyon değişim denge değerleri genellikle denge izotermi çizilerek tanımlanır. Denge izotermi zeolit ve katyonların doğal yapısı, çözeltinin başlangıç derişimi ve pH'ı gibi etkenler etkiler. İzotermi katyonun çözeltideki eşdeğer kesrine karşılık zeolitte ki eşdeğer kesrine göre çizilir. Denge izotermi zeolit katyona göre seçiciliğini de gösterir. Zeolit katyona seçici ise iyon değişim denge değerleri diyagonalin üstünde çıkar.

Na^+ formundaki klinoptilolit örnekleri için denge çalışmaları, 0,1 N toplam derişiminde $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve 0,1 N toplam derişiminde $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ çözeltileri 25 °C sıcaklıkta her iki katyon içinde 1 / 10 – 1 / 750 (g klinoptilolit / mL çözelti) aralığında gerçekleştirilmiştir. Böylelikle klinoptilolit kobalt ve nikel iyonlarına karşı seçiciliği araştırılmıştır. Klinoptilolit numuneleri ikili iyon derişiminde çalışmak, seçiciliği ve derişim kapasitesinin verimliliğini arttırmak için denge çalışmalarından önce sodyum formuna çevrilmiştir.

0,1 N Co^{+2} iyonu ile klinoptilolit için yapılan denge çalışmalarından elde edilen Co_S ve Co_Z değerleri ile iyon derişim izotermi çizilmiştir (Şekil 6.1). İyon derişim denge değerleri diyagonalin altında kalmıştır ve klinoptilolit kobalt iyonuna seçicilik göstermemiş sodyum iyonuna seçicilik göstermiştir. En yüksek iyon derişim düzeyi 0,69 olarak bulunmuştur. 1/100 ve 1/750 oranlarında elde edilen Co_S ve Co_Z değerleri birbirine yakın çıkmış ve Co_Z değerleri de artmıştır.

0,1 N Ni^{+2} içinde aynı şartlarda iyon derişim denge deneyleri yapılmış ve iyon derişim izotermi çizilmiştir (Şekil 6.2). Ni^{+2} iyonu içinde denge değerlerinin diyagonalin altında kaldığı görülmüş ve Klinoptilolit çalışılan aralıklarda Ni^{+2} için seçicilik göstermemiştir. Ni^{+2} için en yüksek derişim seviyesi 0,57 olarak bulunmuştur. 1/100 – 1/750 oranlarında elde edilen Ni_S ve Ni_Z değerleri kobalttaki



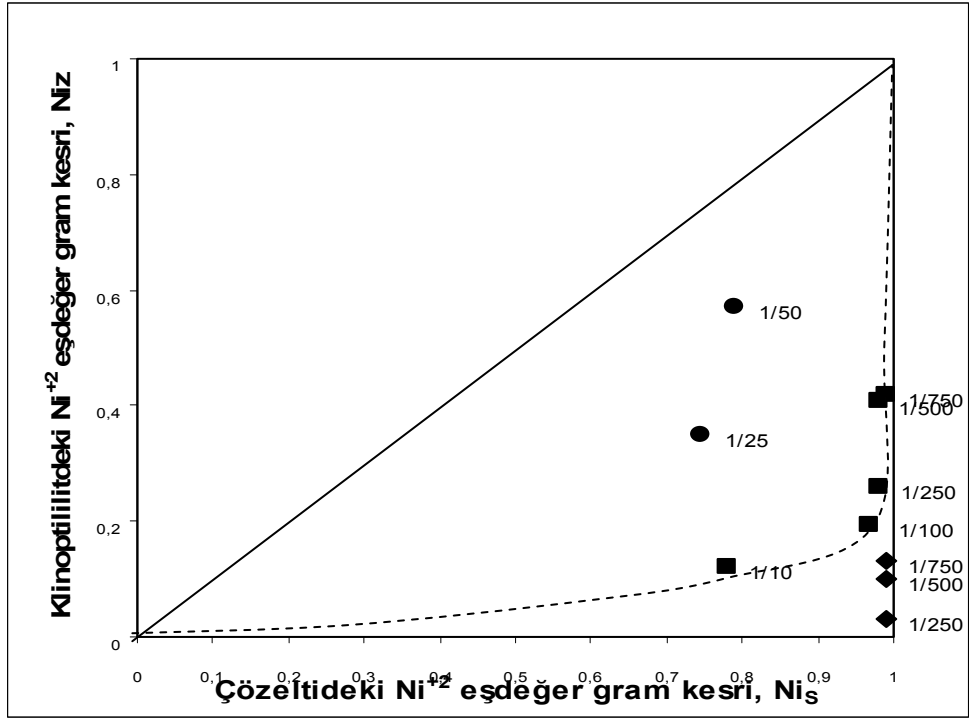
- Co⁺²/Na⁺-klnoptilolit sistemi için ihmal edilen

noktalar

▲ Co⁺²/Na⁺-klnoptilolit sistemi için iyon değişim denge verileri

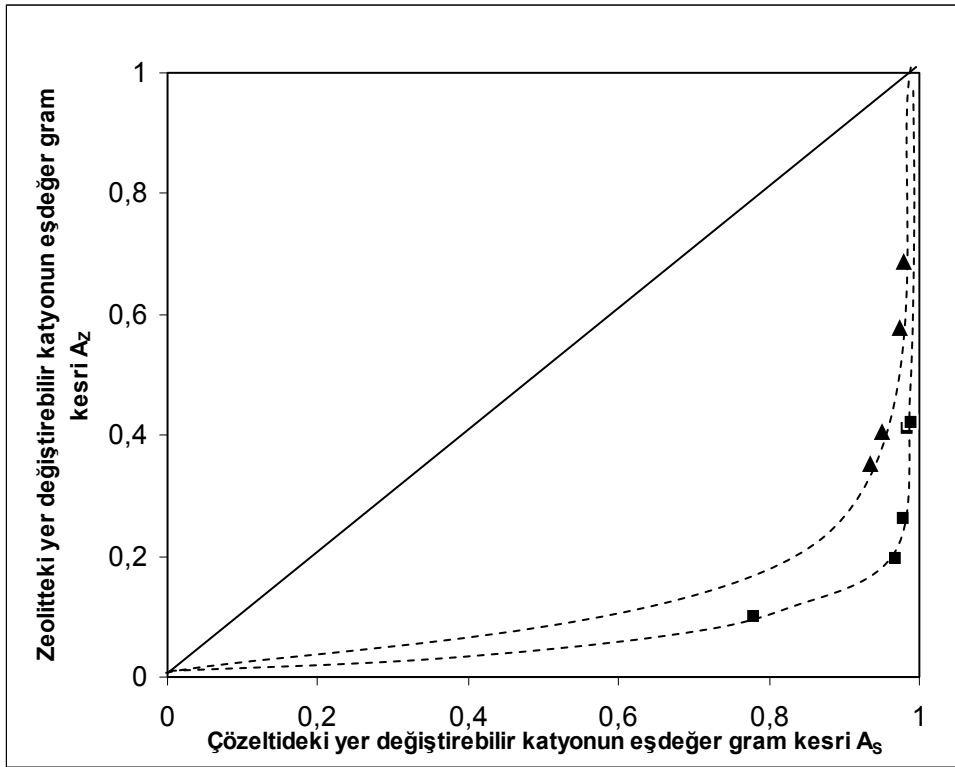
◆ Co⁺²/NH₄⁺-klnoptilolit sistemi için iyon değişim denge verileri

Şekil 6.1. Co⁺²/Na⁺-klnoptilolit ve Co⁺²/NH₄⁺-klnoptilolit sistemlerinin iyon değişim izotermi



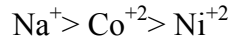
• Ni^{+2} / Na^{+} -klinoptilolit sistemi için ihmal edilen veriler

- Ni^{+2} / Na^{+} -klinoptilolit sistemi için iyon değişim denge verileri
- ◆ Ni^{+2} / NH_4^{+} klinoptilolit sistemi için iyon değişim denge verileri



$\blacksquare$ $\text{Ni}^{+2} / \text{Na}^+$ -klinoptilolit sisteminin iyon değişim izotermi
 $\blacktriangle$ $\text{Co}^{+2} / \text{Na}^+$ -klinoptilolit sisteminin iyon değişim izotermi
 Şekil 6.3. $\text{Co}^{+2} / \text{Na}^+$ - klinoptilolit ve $\text{Ni}^{+2} / \text{Na}^+$ - klinoptilolit sistemlerinin iyon değişim izotermi

gibi birbirine yakın çıkmış ve Ni_Z değerleri de artmıştır . Klinoptilolit kobalt ve nikel iyonları için iyon değişim izotermi çizildiğinde sodyum iyonundan sonra kobalt iyonuna daha seçici olduğu görülmüştür. Seçicilik sıralaması aşağıda belirtilmiştir.



Kobalt ve nikel iyonları için denge deneyleri g klinoptilolit / mL çözelti oranları için üç defa tekrarlanmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır (Çizelge E2.1, E2.2, E2.5, E2.6). 1/100 ve 1/750 oranları arasındaki denge deneyleri tekrarlanabilir. 1/10 ve 1/100 oranlarındaki denge deneyleri tekrar edilse de her defasında ölçülen değerler farklı çıkmıştır. Bu oranlardaki denge deneylerini yapabilmek için başlangıçtaki çözeltilere sodyum iyonu eklenmiştir. Denge deneylerinden sonra ölçüm yapılırken sodyum değerleri çok fazla çıkmıştır bu nedenle cihazda ölçülebilmek için seyreltme oranı diğer oranlara göre fazla olmuştur bu da okumalardaki hata oranını arttırmıştır. Bu yüzden 1/10 ve 1/100 oranlarında ki denge deneyleri deney hesaplamalarında ihmal edilmiştir.

İyon değişim sırasında iki iyondan birisi için zeolitin tercihi A_S ve A_Z nin bir fonksiyonu olarak ayırma faktörü $\alpha_{A,B}$ ile de ifade edilir. $\alpha_{A,B} > 1$ ise zeolit çözeltideki katyona $\alpha_{A,B} < 1$ ise zeolit yapısındaki katyona seçicidir. Kobalt ve nikel için $\alpha_{A,B}$ değerleri Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Kobalt ve nikel iyonları için hesaplanan $\alpha_{A,B}$ değerleri 1 den küçük çıktı. 1/50 oranından sonra hesaplanan $\alpha_{A,B}$ değerleri daha düşüktür bu da A_Z değerlerinin artmasına rağmen A_S nin 0,9 değerlerinde değişmesinin sonucudur. Ayrıca bütün oranlarda $\alpha_{Co,Na}$ değerleri $\alpha_{Ni,Na}$ değerlerinden daha yüksektir. Yani klinoptilolit kobalt iyonuna daha seçicidir. İncelenen literatürdeki sonuçlarla benzer çıkmıştır (3,17,28). Doğal zeolitin seçiciliği sistemin özelliklerine (sıcaklık, pH, derişim gibi) bağlı olduğu gibi zeolitin yapısına ve yer değiştiren katyonun yarı çapına, yüküne ve cinsine bağlıdır.

Klinoptilolit, literatürdeki çalışmalar incelendiğinde (1,33,7,32,34) diğer katyonlara göre nikel iyonuna düşük seçicilik gösterdiği görülür. Klinoptilolit nikel karşı düşük seçicilik göstermesinin nedenlerinden biri hidratasyon entalpisinin diğer katyonlara göre daha yüksek olmasıdır (-2105 kJ/mol) (28). Zeolit iyonik yarı çapı büyük ve hidratasyon entalpisi düşük olan katyonlara karşı yüksek seçicilik gösterir(18).Çünkü hidratasyon entalpisi düşük olan katyonlar zeolite eğilim gösterirken yüksek olan katyonlar ise çözeltide kalmaya eğilim gösterirler (28).

Ayrıca literatürdeki, kobalt ve nikel iyonları ile klinoptilolit iyon değişimi sonucunda elde edilen iyon değişim izotermi Şekil 6.4 de gösterilmektedir. İyon değişim izotermi aynı sistemler için birbirlerinden farklı çıkmasının nedenlerinden biri kullanılan klinoptilolitlerin farklı yerlerden alınmasıdır. Doğal bir zeolit olan klinoptilolit, çıkartıldığı yerlere göre Si/Al oranı ve yapılarındaki yer değiştirebilir katyonların miktarları ve türleri gibi özellikleri değişmektedir.

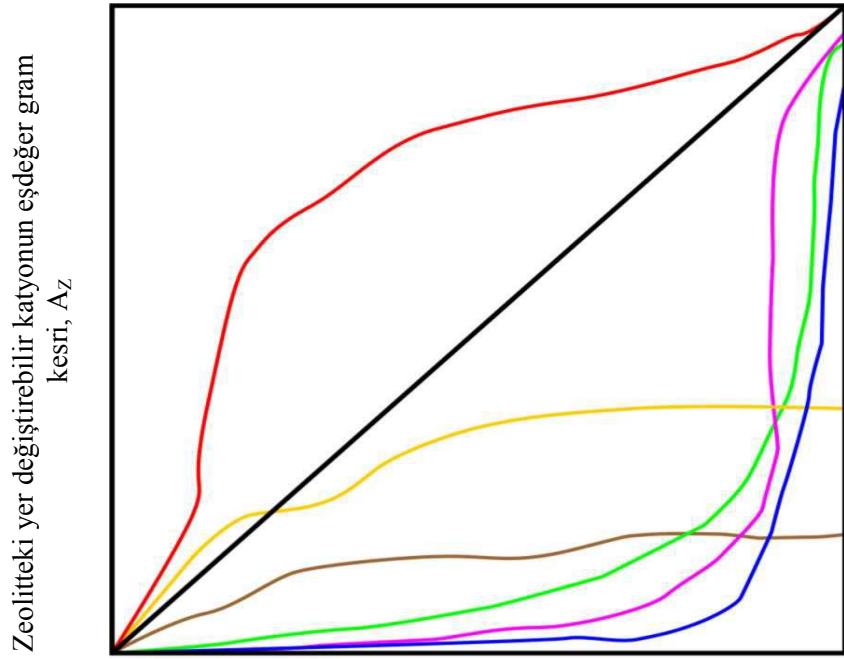
Zeolitler zayıf asitlerdir ve sodyum formundaki zeolitler H_3O^+ iyonuna karşı seçicilik gösterirler. İyon değişimi sonucunda pH değerlerinin artması H_3O^+ iyonu ile Na^+ iyonunun yer değiştirdiğini gösterir. Bu nedenle çözeltilerin pH başlangıç ve bitiş değerleri ölçülmüştür. Çözeltilerin pH başlangıç ve bitiş değerleri Çizelge E.3.1, Çizelge E.3.2 de verildi. Her iki katyon içinde pH değerleri 6-7 arasında değişmekte ve genellikle pH değerlerinde kobalt ve nikel iyonlarının her ikisi için de fazla bir değişim olmamıştır. Bu da Na^+ iyonunun H_3O^+ iyonu ile yer değiştirmedikini gösterir.

Doğal klinoptilolit farklı bir formda kobalt ve nikel iyonlarına karşı seçiciliğini araştırmak için klinoptilolit numuneleri amonyum formuna çevrilmiştir. 1 / 250 – 1 / 750 aralığında gerçekleştirilen kobalt ve nikel iyonları için denge deneyleri sonucunda A_s değerlerinin her iki katyon içinde 0,99 değerinde değişmediği görülmüştür. A_z değerleri ise çok fazla değişmemiştir. Bu aralıklarda amonyum

formundaki klinopilot kobalt ve nikel katyonları için seçici değildir. Ayrıca aynı aralıklarda sodyum klinopilotinin amonyum klinopilotine göre kobalt ve nikel katyonları için daha seçicidir. Klinopilotinin katyonik formunun seçiciliği etkilediği görülmüştür. Ayrıca sodyum iyonu ağır metallerle etkili yer değiştirebilen katyondur (32,33).

Çizelge6.6. Klinopilotte $\text{Na}^+ - \text{Ni}^{+2}$ ve $\text{Na}^+ - \text{Co}^{+2}$ sistemleri için ayırma faktörleri

Zeolit / Çözelti Oranı	Ayırma Faktörü, $\alpha_{\text{Ni,Na}} = (\text{Ni}_Z \text{Na}_S) / (\text{Ni}_S \text{Na}_Z)$	Ayırma Faktörü, $\alpha_{\text{Co,Na}} = (\text{Co}_Z \text{Na}_S) / (\text{Co}_S \text{Na}_Z)$
1 / 10	0,26	1,19
1 / 25	0,18	
1 / 50	0,352	0,33
1 / 100	0,0078	0,038
1 / 250	0,0071	0,0245
1 / 500	0,014	0,035
1 / 750	0,0073	0,045

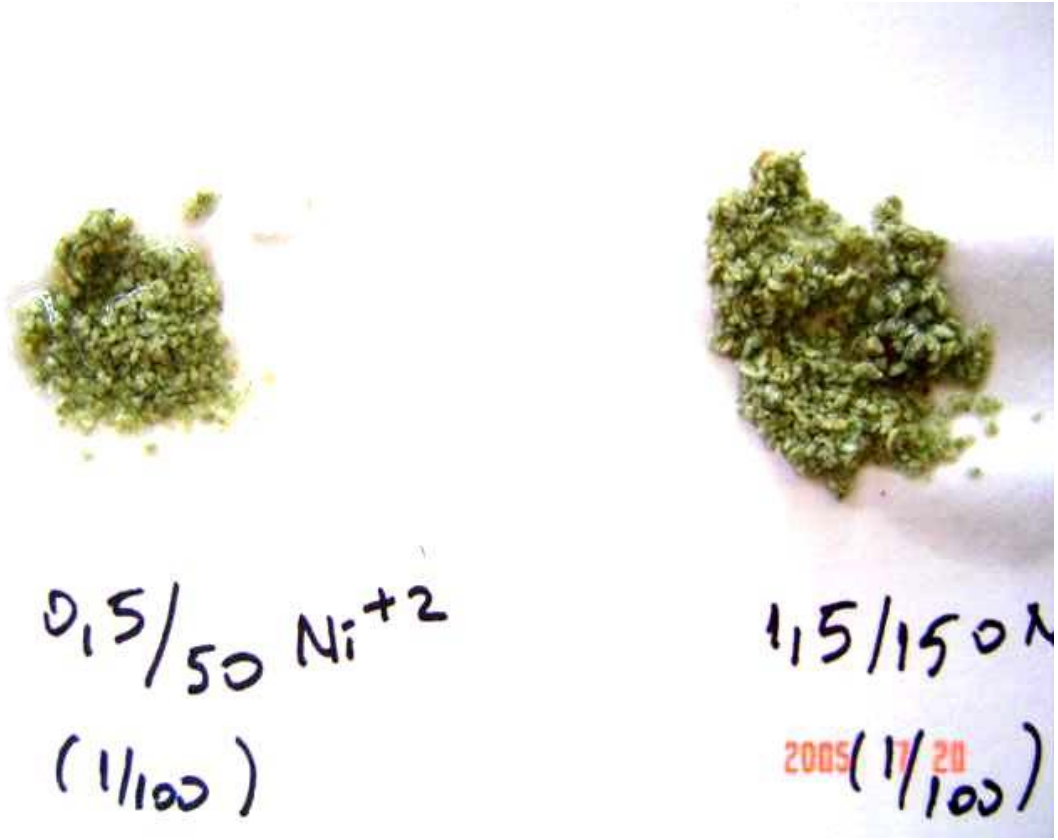


Çözeltideki yer değistirebilir katyonun eşdeğer gram kesri, A_s

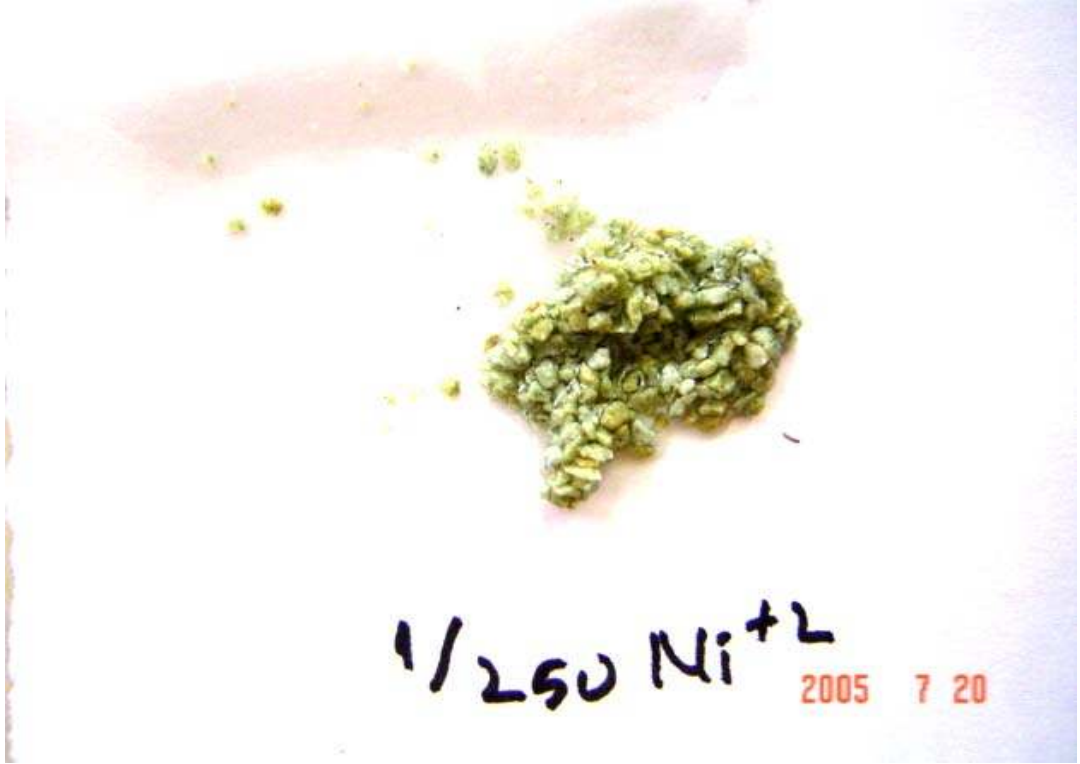
Şekil 6.4. Kobalt-Klinoptilolit ve Nikel-Klinoptilolit sistemleri için izotermeler

- 25 °C 0,01 N sodyum klinoptilolit- kobalt (3)
- 25 °C 0,1 N sodyum klinoptilolit- nikel deneysel sonuçlar
- 25 °C 0,1 N sodyum klinoptilolit-nikel (İran, Meyaneh) (7)
- 25 °C 0,1 N sodyum klinoptilolit-nikel (İran, Firouzkooh) (7)
- 25 °C 0,1 N sodyum klinoptilolit-nikel (İran, Semnan) (7)
- 25 °C 0,1 N sodyum klinoptilolit-kobalt deneysel sonuçlar

Ayrıca çalışmada renkli metallerden olan kobalt ve nikelin varlıklarını kabaca tahmin etmek için bu özelliklerinden dolayı iyon değişimi sonrasında klinoptilolit yüzeyinin rengini değiştireceği düşünülmüş ve bunun için klinoptilolitlerin denge deneyleri sonrasındaki resimleri çekilmiştir. Klinoptilolit numunelerinin resimleri Resim1-9’ da gösterilmiştir. Kobalt nitrat çözeltisi kırmızı, nikel nitrat çözeltisi ise yeşil renktedir. Kobalt ve nikel iyonları ile klinoptilolit numunelerinin iyon değişimi sonrasında kobaltın klinoptilolit yüzeyini açık ve koyu pembe rengine nikelin ise yeşil renge dönüştürdüğü görülmüştür. Ayrıca g sodyum klinoptilolit / mL çözelti oranlarının değişmesiyle klinoptilolit yüzeyindeki renklerin fazla değişmediği görülmüştür.



Resim 6.1. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 0,5 / 50 ve 1,5 / 150 olan denge deneyleri sonucunda ıslak klinoptilolitlerin görüntüleri



Resim 6.2. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 1/250 olan denge deneyi sonucunda ıslak klinoptilolit görüntüsü



Resim 6.3. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 1 / 250 olan denge deneyi sonucunda ıslak klinoptilolitinin görüntüsü



Resim 6.4. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL kobalt nitrat çözeltisi oranı 0,1 / 50 ve 0,2 / 100 olan denge deneyleri sonucunda ıslak klinoptilolitlerin görüntüleri



Resim 6.5. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL kobalt nitrat çözeltisi oranı 1 / 250 ve 0,5 / 125 olan denge deneyleri sonucunda ıslak klinoptilolitlerin görüntüleri



Resim 6.6. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL kobalt nitrat çözeltisi oranı 1 / 100 olan denge deneyi sonucunda ıslak klinoptilolit görüntüsü



Resim 6.7. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 1 / 100 olan denge deneyi sonucunda kuru klinoptilolit görüntüsü



Resim 6.8. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL kobalt nitrat çözeltisi oranı 0,5 / 50 olan denge deneyi sonucunda kuru klinoptilolitin görüntüsü



Resim 6.9. g sodyum formundaki klinoptilolit / mL nikel nitrat çözeltisi oranı 1 / 25 olan denge deney sonucunda kuru klinoptilolit görüntüsü

6.4. Termodinamik Denge Sabitinin ve Serbest Enerji Değişiminin Belirlenmesi

Sodyum formundaki klinoptilolit kobalt ve nikel iyonlarına karşı seçiciliğini iyon değişim izotermelerinin yanın da serbest enerji değişimi ΔG° değerleriyle de ifade etmek için sistemlerinin termodinamik analizleri yapılmıştır. Bunun için öncelikle çözeltide bulunan elektrolitlerin iyonik kuvvet hesaplanmış olup (Eşitlik 3.10) ve sonra toplam iyonik kuvvet hesaplanmıştır. Çözeltide bulunan elektrolitlerin saf haldeki aktiflik katsayılarını bulmak için Debye-Hückel eşitliği kullanılmıştır. Çalışmalarda her iki sistem için iyonik kuvvet I 0,0001 – 0,01 arasında çıktı. Bu aralıklar için (Çizelge 4.1) ,

$$\log \gamma_{A_i X_j} = -A' |z_a z_b| I^{1/2}$$

Debye-Hückel eşitliği kullanıldı. Çözeltideki tuzların birbirlerine göre aktiflik katsayıları Gleuckauf metodu (Eşitlik 3.12 –3.13) ile hesaplandı ve aktiflik katsayılarının oranı Γ (Eşitlik 3.14) bulundu. Bu değerlerle de düzeltilmiş seçicilik katsayısı K_C hesaplanmıştır (Eşitlik 3.15) . Termodinamik denge sabitini hesaplamak için A_z ye karşılık $\ln K_C$ değerleri grafiğe geçirilerek Kielland eğrileri çizilmiştir. Kielland eğrileri çizilirken en fazla sapma gösteren uç noktalar ihmal edilmiştir (Şekil6.5 ve Şekil 6.6) . Bu noktalardan geçen eğri denklemleri tanımlanmıştır.

Kobalt sistemi için (1/10-1/50 noktaları ihmal edilerek)

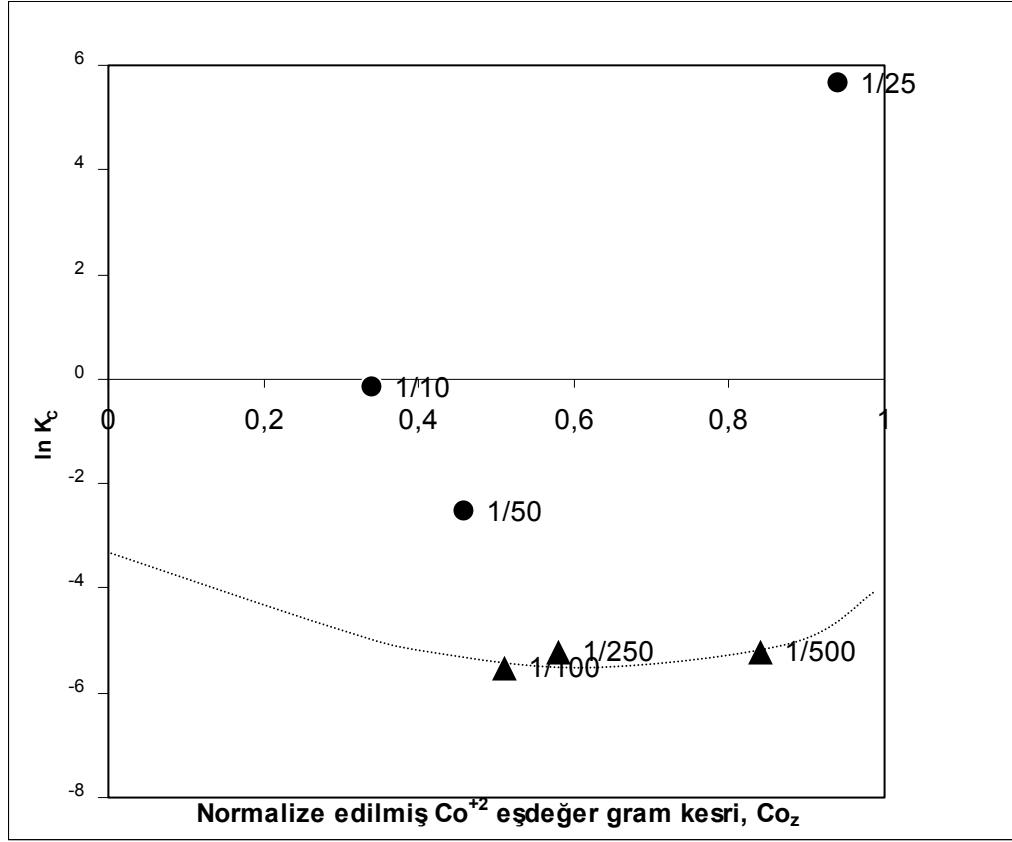
$$y = 4,041x^3 - 0,2204x^2 - 4,8581x - 3,4858$$

Nikel sistemi için (1/25,1/50 noktaları ihmal edilerek)

$$y = 12,455x^2 - 18,869x - 0,6322$$

denklemleri uygun görülmüştür. Daha sonra 0-1 aralığında eğrinin altındaki alan hesaplanarak denge sabiti K_a değerleri bulunmuştur (Eşitlik 3.15). En son olarak da serbest enerji değişimi ΔG° hesaplanmıştır (Eşitlik 3.16).

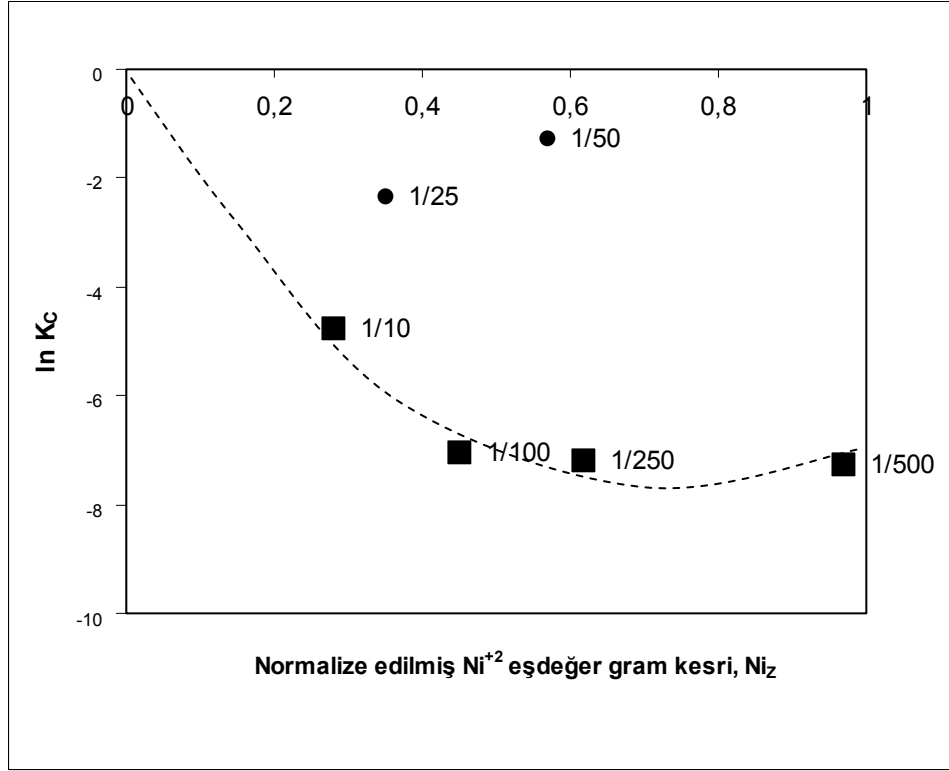
Sodyum klinoptilolit / Kobalt sisteminin termodinamik denge sabiti K_a $2,92 \times 10^{-3}$ ve serbest enerji değişimi ΔG° $7,23$ kJ / eşdeğer, Sodyum klinoptilolit / Nikel sistemi için termodinamik denge sabiti K_a $9,93 \times 10^{-4}$ ve serbest enerji değişimi ΔG° $8,565$ kJ / eşdeğer olarak belirlenmiştir.



• $\text{Na}^+ - \text{Co}^{+2}$ sistemi için ihmal edilen veriler

▲ $\text{Na}^+ - \text{Co}^{+2}$ sistemi için kullanılan deneysel veriler

Şekil 6.5. Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Co}^{+2}$ sistemi için Kielland eğrisi



• $Na^+ - Ni^{+2}$ için sistemi için ihmal edilen veriler
 ■ $Na^+ - Ni^{+2}$ için sistemi için kullanılan deneysel veriler
 Şekil 6.6. Klinoptilolitte $Na^+ - Ni^{+2}$ için Kielland eğrisi

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Batı Anadolu klinoptiloliti iyon değiştirici olarak kullanarak iki ayrı formda (sodyum ve amonyum) 25°C da 0,1 N derişimde kobalt ve nikel çözeltileriyle iyon değişimi çalışılmış ve seçiciliği incelenmiştir.

Klinoptilolit sodyum formunda g klinoptilolit / mL çözelti oranlarında yapılan iyon değişim denge deneyleri sonucunda seçicilik sıralamasının $Na^{+} > Co^{+2} > Ni^{+2}$ olduğu belirlenmiştir.

Klinoptilolit amonyum formunda yapılan iyon değişim denge deneyleri sonucunda amonyum iyonuna çok seçici olduğu görülmüştür. Aynı aralıklarda sodyum formundaki klinoptilolit amonyum formundaki klinoptilolite göre kobalt ve nikel iyonlarına karşı daha seçicidir. Kobalt ve nikel iyonlarının renkli metaller olmasından dolayı iyon değişim sonrasında klinoptilolit yüzeyinin renginin sırasıyla pembe ve yeşil renge dönüştürdüğü görülmüştür.

Klinoptilolit ile kobalt ve nikel iyonlarının iyon değişim denge deneyleri sonucunda çizilen denge izotermi, ülkemizde yaygın olarak bulunan Batı Anadolu Klinoptilolit kobalt ve nikel iyonları için iyon değiştirici olarak kullanımı hakkında fikir vermiştir.

Son olarak sistemlerin termodinamik denge sabiti ve serbest enerji değişimi hesaplanmıştır. Sodyum klinoptilolit / Kobalt sisteminin termodinamik denge sabiti K_a $2,92 \times 10^{-3}$ ve serbest enerji değişimi ΔG° 7,23 kJ / eşdeğer, Sodyum klinoptilolit / Nikel sistemi için termodinamik denge sabiti K_a $9,93 \times 10^{-4}$ ve serbest enerji değişimi ΔG° 8,56 kJ / eşdeğer olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmadan sonra bir basamak olarak farklı g klinoptilolit / mL çözelti oranlarında çalışılarak klinoptilolit seçiciliği araştırılabilir ve farklı sıcaklık ve derişimlerin seçiciliğe etkisi incelenebilir. Ayrıca pH değerlerini değiştirerek ve iyon değişim

prosesi ile birlikte farklı prosesler uygulayarak (19) klinoptilolit kobalt ve nikel iyonlarına karşı seçiciliğinin artırılması araştırılabilir.

KAYNAKLAR

1. Al-Haj Ali, A. And El-Bishtawi, R., 'Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff', **J. Chem. Tech. Biotechnol.** 69: 27-34, (1997).
2. Beyazıt, N., 'Atık sularda ağır metal kirliliğinin doğal zeolit (klinoptilolit) ile gideriminin araştırılması, **Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas**, 1-30, (2001).
3. Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G., 'Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites', **Water Res.**, 18: 1501-1507, (1984).
4. Bosch, P., Garcia, I., Solache – Rios, M. and Bulbulian, S., 'Co⁺² ion ion exchange in zeolite NaA', **Separation Science and Technology**, 30(17): 3399- 3403, (1995).
5. Breck, D.W., Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, **John Wiley and Sons**, USA, 30-244, 529-592, (1974).
6. Çulfaz, M., Yağız, M., ' Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead-sodium and cadmium-sodium equilibria ', **Separation and Purification Technology**, 37: 93-105, (2004).
7. Fanghihian, H., Marageh, M.G., Kazemian, H., ' The use of clinoptilolite and its sodium for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ and Ba²⁺ from municipal wastewater', **Applied Radiation and Isotopes**, 50: 655-660, (1999).
8. Gottardi, G., Mineralogy and Crystal Chemistry of Zeolites, Natural Zeolites, Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Use, (Ed. **L.B. Sand and F. A. Mumpton**), **Pergamon Press**, 31-44, (1978).
9. Gottardi, G. And Galli, G., Natural Zeolites, **Spirengel Verlag**, Berlin, 75-80, (1985).
10. İnan, Z., 'Klinoptilolit bakımından zengin doğal batı anadolu zeolitlerinin toryum, kadmiyum ve krom sorpsiyonunun incelenmesi, **Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir**, 24-40, (2002).
11. Jama, M.A., Yücel, H., 'Equilibrium studies of sodium-ammonium, potassium-ammonium, and calcium-ammonium exchanges on clinoptilolite zeolite', **Separation Science and Technology**, 24(15): 1393-1416, (1989).

12. Keane, M.A., 'The removal of copper and nickel from aqueous solution using Y zeolite ion exchangers', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138: 11-20, (1998).
13. Kim, J.S. and Keane, M.A., 'The removal of iron and cobalt from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite: batch, semi-batch and continuous operation' *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77: 633-640, (2002).
14. Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T., Ayok, T., 'Malzeme ve kimya teknolojileri araştırma enstitüsü doğal zeolitler ve uygulama alanları', *Tübitak*, Gebze, 15-39, (2001).
15. Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., Gennaro, B.de, Gennaro, M.de and Colella, C., (2000), ' NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy', *Microporous and Mesoporous Materials*, 37, 337-343.
16. Loizidou, M., Townsend, R.P., 'Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. lead-sodium and lead-ammonium equilibria', *Zeolites*, 7: 153-159, (1986).
17. McKee, J.E., Wolf, H.W.; Water Quality Criteria, *PWS-Kent*, Boston, 166,222, (1963).
18. Panayotova, M., Velikov, B., 'Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite', *J. Environ. Sci. Health*, A37(2): 139-147, (2002).
19. Papadopoulos, A., Fatta, D., Parperis, K., Mentzis, A., 'Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion exchange and precipitation methods' *Separation and Purification Technology*, 39: 181-188, (2004).
20. Quki, S. K., and Kavannagh, M., 'Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents', *Water Management & Research* 15, 383-394, (1997).
21. Reynolds, T.D., Unit Operations and Processes in Environmental Engineering, *PWS-Kent*, Boston, 45-47, (1982).
22. Rodriguez-Iznaga, I., Gomez, A., Rodriguez-Fuentes, G., Benitez-Aguilar, A. And Serrano-Ballan, J., 'Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni^{2+} and NH_4^+ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration', *Microporous and Mesoporous Materials*, 53: 71-80, (2002).
23. Rodriguez-Iznaga, I., Rodriguez-Fuentes, G. and Benitez-Aguilar, A., 'The role of carbonate ions in the ion-exchange $\text{Ni}^{2+} = 2 \text{NH}_4^+$ in natural clinoptilolite', *Microporous and Mesoporous Materials*, 41: 129-136, (2000).

24. Roland, E., Kleinschmit, P., 'Zeolites, ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, *VCH Verlagsgesellschaft*, Germany, A 28, 475-504, (1996).
25. Semmens, M.J., 'The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals natural zeolites: Occurence, Properties, Use', Ed. L.B. Sand and F.A Mumpton), Pergamon Press, 517-526, (1978).
26. Sherry, H., The Design of Ion -Exchange Processes Zeolites, 13, 377-383, *PWS-Kent*, Boston (1993).
27. Szostak, R., Handbook of Molecular Sieves, *Van Nostrand Rienhold*, New York, 126-132, (1992).
28. Tangkawanit, S., Dyer, A., 'Ion Exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Pb^{2+} analcime (ANA) synthesized from Thai perlite', *Microporous and Mesoporous Materials*, 79: 171-175, (2005).
29. Ülkü, S., Turgut, F., Zeolitler ve Uygulama Alanları, *Ulusal Kil Sempozyumu Tebliğleri*, Eskişehir, 387-399, (1991).
30. Yücel, H., Çulfaz, A., 'Yerel ve Doğal Klinoptilolit Zeolitinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri', *Doğa, T.J. of Engineer and Environmental Sciences*, 288-296, (1985).
31. Zeren, M.A., Elektrokimya, *Birsen Yayınevi*, İstanbul, 95-106, (1997).
32. Zamzow, M.J., Eichbaum, B.R., Sandgren, K.R. and Shanks, D.E., 'Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites', *Seperation Science and Technology*, 25 : 1555-1569, (1991).
33. Zamzow, M.J. and Murphy, J.E., 'Removal of metal cations from water using zeolites', *Seperation Science and Technology*, 27 (14): 1969-1984, (1992).
34. Zamzow, M.J., Schultze, L.E., Treatment of Acid Mine Drainage Using Natural Zeolite, Natural Zeolites ' 93, *Eds. D.W.Ming and F.A. Mumpton, Int.Comm. Natural Zeolite, Brockport*, New York, 405-413, (1993).

EK-1
İYON DEĞİŞİMİ DENEYLERİ İÇİN KULLANILAN KLİNOPTİLOLİT VE
ÇÖZELTİ MİKTARLARI

Çizelge E1.1 Na⁺ formunda denge çalışmalarında kullanılan çözelti ve klinoptilolit oranları

Klinoptilolit / Çözelti	Klinoptilolit (g)	Çözelti (mL)
1 / 10	1	10
1 / 25	0,5	12,5
1 / 50	0,5	25
1 / 100	0,1	10
	0,5	50
	1	100
	1,5	150
1 / 250	0,5	125
	1	250
	0,3	75
1 / 500	0,1	50
	0,2	100
1 / 750	0,2	150
	0,1	75

Çizelge E1.2 NH₄⁺ formunda denge çalışmalarında kullanılan çözelti ve klinoptilolit oranları

Klinoptilolit / Çözelti	Klinoptilolit (g)	Çözelti (mL)
1 / 250	0,5	125
1 / 250	0,2	50
1 / 500	0,2	100
1 / 750	0,2	150

EK-2

**HAM VERİ ÇİZELGELERİ VE DENGİ DURUMUNDA ÇÖZELTİ VE
ZEOLİT FAZINDAKİ EŞDEĞER KESİRLERİNİ İÇEREN ÇİZELGELER**

Çizelge E.2.1. Klinoptilolitte $\text{Co}^{+2} - \text{Na}^{+}$ arasında $T=25^{\circ}\text{C}$ ' de 0,1 N' de iyon değişim için ham veriler

Zeolit / Çözelti oranı	Kullanılan miktarlar (g zeolit + mL çözelti)	Kullanılan çözeltideki Co^{+2} miktarı (eşdeğer gram)	Zeolitdeki max. Na^{+} miktarı (eşdeğer gram)	Dengede çözeltideki Co^{+2} miktarı (eşdeğer gram)	Dengede çözeltideki Na^{+} miktarı (eşdeğer gram)
1 / 10	1 + 10	0,001	0,00182	0,00038	0,00062
1 / 25	0,5 + 12,5	0,00125	0,000908	0,000398	0,004602
1 / 50	0,5 + 25	0,0025	0,000909	0,00192	0,00308
	0,5 + 25	0,0025	0,000908	0,00209	0,0029
1 / 100	0,5 + 50	0,005	0,000900	0,00471	0,00029
	0,5 + 50	0,005	0,000908	0,00465	0,00038
	1 + 100	0,01	0,001815	0,00938	0,00062
	1 + 100	0,01	0,001815	0,00932	0,00068
	1,5 + 150	0,015	0,002722	0,01405	0,00095
1 / 250	0,5 + 125	0,0125	0,000900	0,01215	0,00035
	0,5 + 125	0,0125	0,000908	0,01206	0,00044
	1 + 250	0,025	0,001815	0,02445	0,00055
	1 + 250	0,025	0,001816	0,02414	0,00086
	0,3 + 75	0,0075	0,000545	0, 00725	0,00025
1 / 500	0,1 + 50	0,005	0,000018	0,004898	0,00010
	0,2 + 100	0,01	0,000363	0,0098	0,000022
1 / 750	0,1 + 75	0,0075	0,000018	0,007374	0,000125

Çizelge E.2.2. Klinoptilolitte $\text{Ni}^{+2} - \text{Na}^{+}$ arasında $T=25^{\circ}\text{C}$ ' de 0,1 N' de iyon değişim için ham veriler

Zeolit /Çözelti oranı	Kullanılan miktarlar (g zeolit + mL çözelti)	Kullanılan çözeltideki Ni^{+2} miktarı (eşdeğer gram)	Zeolitdeki max. Na^{+} miktarı (eşdeğer gram)	Dengede çözeltideki Ni^{+2} miktarı (eşdeğer gram)	Dengede çözeltideki Na^{+} miktarı (eşdeğer gram)
1 / 10	1 + 10	0,001	0,001815	0,0007818	0,0042182
	1 + 10	0,001	0,001815	0,00032	0,00068
1 / 25	0,5 + 12,5	0,00125	0,000908	0,0009930	0,0040069
	0,5 + 12,5	0,00125	0,000908	0,0008700	0,0041300
1 / 50	0,5 + 25	0,0025	0,000907	0,0009930	0,0030261
1 / 100	0,5 + 50	0,005	0,000900	0,0048400	0,000163
	0,5 + 50	0,005	0,000908	0,0048140	0,000186
	1 + 100	0,01	0,001815	0,00963	0,000370
	1+ 100	0,01	0,001815	0,00997	0,000330
	1,5 + 150	0,015	0,002722	0,001442	0,00058
1 / 250	0,5 + 125	0,01	0,000900	0,012250	0,00025
	0,5 + 125	0,0125	0,000907	0,012230	0,00027
	1 + 250	0,0250	0,001818	0,024460	0,00054
	1 + 250	0,025	0,001815	0,02474	0,00026
	0,3 + 75	0,0075	0,0005452	0,00733	0,00017
1 / 500	0,1 + 50	0,005	0,0001815	0,00492	0,00008
	0,2 + 100	0,01	0,000363	0,00986	0,00014
1 / 750	0,2 + 150	0,015	0,000363	0,01483	0,00017
	0,1 + 75	0,0075	0,0001815	0,07493	0,00007

Çizelge E.2.3. Klinoptilolitte Ni^{+2} – NH_4^+ arasında $T=25^\circ\text{C}$ ' de 0,1 N' de iyon değişim için ham veriler

Zeolit /Çözelti oranı	Kullanılan miktarlar (g zeolit + mL çözelti)	Kullanılan çözeltideki Ni^{+2} miktarı (eşdeğer gram)	Zeolitdeki max. NH_4^+ miktarı (eşdeğer gram)	Dengede çözeltideki Ni^{+2} miktarı (eşdeğer gram)	Dengede çözeltideki NH_4^+ miktarı (eşdeğer gram)
1 / 250	0,5 + 125	0,0125	0,000031	0,01249	0.00000091
1 / 500	0,2 + 100	0,01	0,0000124	0,00099	0,00000128
1 / 750	0,2 +150	0,0150	0,0000124	0,0149	0,0000017

Çizelge E.2.4. Klinoptilolitte Co^{+2} – NH_4^+ arasında $T=25^\circ\text{C}$ ' de 0,1 N' de iyon değişim için ham veriler

Zeolit /Çözelti oranı	Kullanılan miktarlar (g zeolit + mL çözelti)	Kullanılan çözeltideki Co^{+2} miktarı (eşdeğer gram)	Zeolitdeki max. NH_4^+ miktarı (eşdeğer gram)	Dengede çözeltideki Co^{+2} miktarı (eşdeğer gram)	Dengede çözeltideki NH_4^+ miktarı (eşdeğer gram)
1 / 250	0,2 + 50	0,005	0,0000124	0,0049	0.00000018
1 / 500	0,2 + 100	0,01	0,0000124	0,00099	0,0000063
1 / 750	0,2 +150	0,0150	0,0000124	0,0149	0,0000057

Çizelge E.2.5 Klinoptilolitte $\text{Co}^{+2} - \text{Na}^{+}$ arasında $T=25^{\circ}\text{C}$ ' de 0,1 N' de iyon değişim için denge durumunda çözelti ve zeolit fazındaki eşdeğer kesirler

Zeolit / Çözelti oranı	Çözelti fazı		Zeolit fazı		Çözelti fazı için ortalama değerler		Zeolit fazı için ortalama değerler	
	Co_s	Na_s	Co_z	Na_z	Co_s	Na_s	Co_z	Na_z
1 / 10	0,32	0,68	0,36	0,64	0,32	0,68	0,36	0,64
1 / 25	0,32	0,68	0,94	0,06	0,32	0,68	0,94	0,06
1 / 50	0,77	0,23	0,64	0,36	0,795	0,205	0,56	0,44
	0,82	0,18	0,48	0,52				
1 / 100	0,942	0,058	0,32	0,68	0,9344	0,0656	0,352	0,648
	0,94	0,06	0,33	0,67				
	0,93	0,07	0,38	0,62				
	0,93	0,07	0,38	0,62				
	0,93	0,07	0,35	0,65				
1 / 250	0,97	0,03	0,33	0,67	0,9656	0,0344	0,408	0,592
	0,978	0,022	0,30	0,7				
	0,96	0,04	0,48	0,52				
	0,96	0,04	0,47	0,53				
	0,96	0,04	0,46	0,54				
1 / 500	0,97	0,03	0,56	0,44	0,975	0,025	0,58	0,42
	0,98	0,02	0,60	0,40				
1 / 750	0,98	0,02	0,69	0,31	0,98	0,02	0,69	0,81

Çizelge E.2.6 Klinoptilolitte $\text{Ni}^{+2} - \text{Na}^{+}$ arasında $T=25^{\circ}\text{C}$ ' de 0,1 N' de iyon değişim için denge durumunda çözelti ve zeolit fazındaki eşdeğer kesirler

Zeolit / Çözelti oranı	Çözelti fazı		Zeolit fazı		Çözelti fazı için ortalama değerler		Zeolit fazı için ortalama değerler	
	Ni_s	Na_s	Ni_z	Na_z	Ni_s	Na_s	Ni_z	Na_z
1 / 10	0,78	0,22	0,12	0,88	0,55	0,45	0,245	0,755
	0,32	0,68	0,37	0,63				
1 / 25	0,79	0,21	0,28	0,72	0,745	0,255	0,35	0,65
	0,7	0,3	0,42	0,58				
1 / 50	0,79	0,21	0,57	0,43	0,79	0,21	0,57	0,43
1 / 100	0,968	0,032	0,18	0,82	0,968	0,0312	0,194	0,806
	0,996	0,004	0,18	0,82				
	0,96	0,04	0,2	0,8				
	0,96	0,04	0,2	0,8				
	0,96	0,04	0,21	0,79				
1 / 250	0,98	0,02	0,27	0,73	0,98	0,02	0,258	0,742
	0,99	0,01	0,14	0,86				
	0,98	0,02	0,29	0,71				
	0,98	0,02	0,29	0,71				
	0,97	0,03	0,3	0,7				
1 / 500	0,98	0,02	0,44	0,56	0,98	0,02	0,41	0,59
	0,98	0,02	0,38	0,62				
1 / 750	0,99	0,01	0,46	0,54	0,99	0,01	0,42	0,58
	0,99	0,01	0,38	0,62				

ÇizelgeE.2.7. Klinoptilolitte $\text{Ni}^{+2} - \text{NH}_4^+$ arasında $T=25^\circ\text{C}$ ' de 0,1 N de iyon değişimi için denge durumunda çözelti ve zeolit fazındaki eşdeğer kesirler

Zeolit / Çözelti oranı	Çözelti fazı		Zeolit fazı	
	Ni_s	$\text{NH}_4 s$	Ni_z	$\text{NH}_4 z$
1 / 250	0,99	0,01	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,99
1 / 500	0,99	0,01	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,99
1 / 750	0,99	0,01	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,99

ÇizelgeE.2.8. Klinoptilolitte $\text{Co}^{+2} - \text{NH}_4^+$ arasında $T=25^\circ\text{C}$ ' de 0,1 N de iyon değişimi için denge durumunda çözelti ve zeolit fazındaki eşdeğer kesirler

Zeolit / Çözelti oranı	Çözelti fazı		Zeolit fazı	
	Co_s	$\text{NH}_4 s$	Co_z	$\text{NH}_4 z$
1 / 250	0,99	0,01	$4,6 \cdot 10^{-6}$	0,99
1 / 500	0,99	0,01	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,99
1 / 750	0,99	0,01	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,99

EK-3
ÇÖZELTİLERİN pH DEĞİŞİMLERİ

Çizelge E.3.1. Klinoptilolitte $\text{Co}^{+2} - \text{Na}^+$ arasında $T=25^\circ\text{C}$ ' de 0,1 N' de iyon değişim için pH değişimleri

Zeolit / Çözelti Oranı	Co_s	Co_z	pH₀	pH_s
1 / 10	0,32	0,34	6,62	7,04
1 / 25	0,32	0,94	6,62	6,97
1 / 50	0,77	0,64	6,62	6,81
	0,82	0,48	6,52	6,87
1 / 100	0,942	0,32	6,80	6,73
	0,94	0,33	6,80	6,44
	0,93	0,38	6,62	6,64
	0,93	0,38	6,62	6,71
	0,93	0,35	6,62	6,68
1 / 250	0,97	0,33	6,80	6,32
	0,978	0,30	6,80	6,61
	0,96	0,48	6,62	6,54
	0,96	0,47	6,62	6,62
	0,96	0,46	6,62	6,62
1 / 500	0,97	0,56	6,80	6,68
	0,98	0,60	6,80	6,72
1 / 750	0,98	0,69	6,80	6,74

Çizelge E.3.2. Klinoptilolitte $\text{Ni}^{+2} - \text{Na}^{+}$ arasında $T=25^{\circ}\text{C}$ ' de 0,1 N' de iyon değişim için pH değişimleri

Zeolit / Çözelti Oranı	Ni_s	Ni_z	pH₀	pH_s
1 / 10	0,78	0,12	6,70	7,06
	0,32	0,37	6,84	7,14
1 / 25	0,79	0,28	6,70	7,02
	0,7	0,42	6,84	7,10
1 / 50	0,79	0,57	6,70	7,01
1 / 100	0,968	0,18	6,84	6,48
	0,996	0,18	6,84	6,45
	0,96	0,2	6,84	6,54
	0,96	0,2	6,84	6,55
	0,96	0,21	6,84	6,57
1 / 250	0,98	0,27	6,84	6,56
	0,99	0,14	6,84	6,45
	0,98	0,29	6,84	6,62
	0,98	0,29	6,84	6,59
	0,97	0,31	6,84	6,65
1 / 500	0,98	0,44	6,84	6,63
	0,98	0,38	6,84	6,44
1 / 750	0,99	0,46	6,84	6,55
	0,99	0,38	6,84	6,67

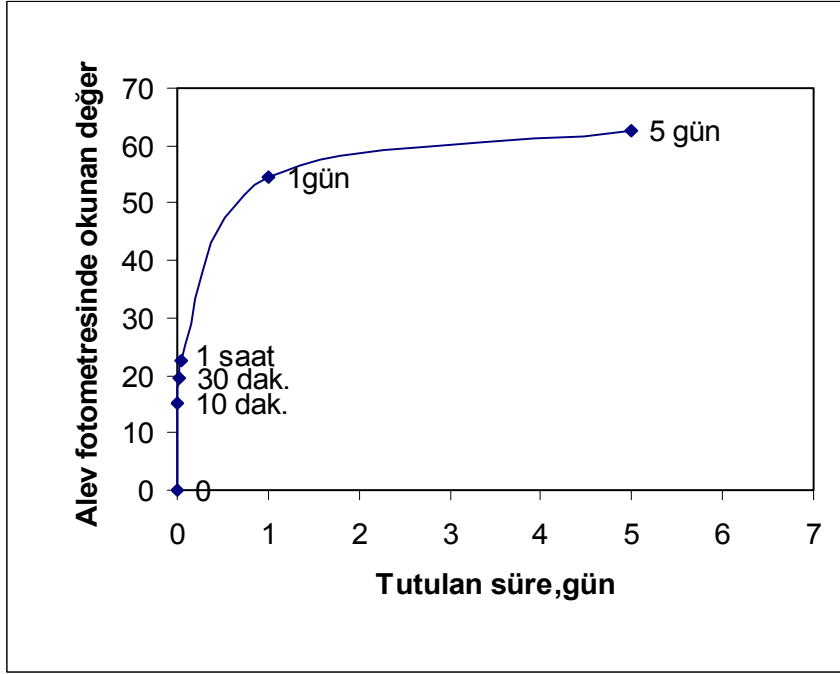
EK-4
KOBALT VE NİKEL İÇİN DENGEE GELME SÜRESİNİN
BELİRLENMESİ

Kobalt ve nikel iyonlarının klinoptilolit ile yapılan iyon değişim deneylerinin dengeye gelme sürelerini belirlemek için klinoptilolit örnekleri kobalt ve nikel çözeltileri ile temas ettirilmiştir.

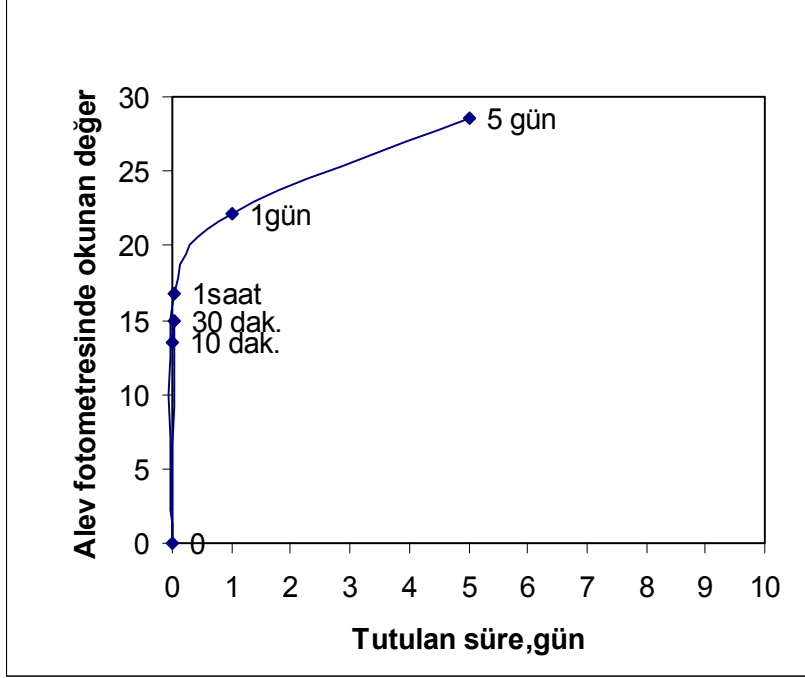
Bunun için 0,5 g klinoptilolit örneklerinin üzerlerine ayrı erlenlerde 50 mL kobalt nitrat ve nikel nitrat çözeltileri eklenerek 5'er tane numune hazırlanmıştır. Numuneler 10 dak., 30 dak., 1 saat, 1 ve 5 gün süre ile çalkalamalı su banyosunda çalkalanmıştır. Bu süreler sonunda klinoptilolit ve çözelti birbirlerinden ayrılarak klinoptilolit örnekleri yüzeyde iyon kalmaması için ılık suyla yıkanmıştır.

Numunelerin daha sonra Alev fotometresinde sodyum miktarları ölçülmüştür. Bunun için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Sodyum miktarları 2,5 ppm – 15 ppm arasında değişen sodyum klorür çözeltileriyle alev fotometresi kalibre edilmiştir. Bu kalibrasyon eğrisi ile numunelerin sodyum miktarları tayin edilmiştir.

En son olarak numunelerin zamana karşı konsantrasyon grafiği çizilerek konsantrasyon değerlerinin değişmediği sabit kaldığı nokta dengeye gelme süresi olarak alınmıştır. Bu süre kobalt için yaklaşık 3 gün ve nikel için 7 gün olarak belirlenmiştir. Ve daha sonra iyon değişim denge deneyleri numuneleri bu süreler miktarınca çalkalamalı su banyosunda çalkalanmıştır.



Şekil E.4.1. Kobalt için dengeye gelme süresi



Şekil E.4.2. Nikel için dengeye gelme süresi

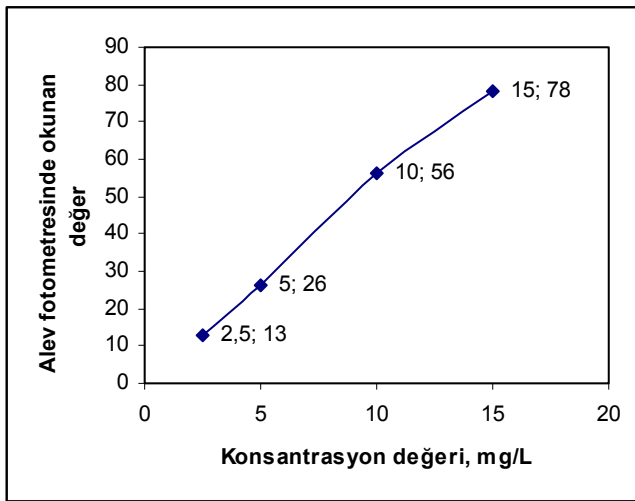
EK – 5

ALEV FOTOMETRESİNİN ÇALIŞMA ESASLARI

Alev fotometresinin çalışma prensibi olarak, belirli derişim sınırları içinde alevden yayılan ışığın cihaza emdirilen elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır.

Alev emisyonu ve konsantrasyon arasında düşük konsantrasyonlarda doğru orantı bağıntısı vardır .Bu konsantrasyon düzeyleri üzerinde alev doymaya başlar ve alev emisyonunun artması bu doğrusal ilişkiyi durdurur.Analiz edilen numunelerin bu düşük derişiminin üzerinde olması durumlarında ise cihazın okuduğu değere karşı konsantrasyon ilişkisini gösteren bir kalibrasyon eğrisi çizilir. Bu kalibrasyon eğrisi tayin edilecek elementlerin bilinen derişimlerini içeren standart çözeltiler kullanılarak hazırlanır.

Kalibrasyon eğrisi çizildikten sonra, numunelere ait okumalara karşı gelen derişim değerleri bu grafikten faydalanarak bulunur. Her elementin kendine özgü bir kalibrasyon eğrisi olması nedeniyle her element için ayrı kalibrasyon eğrileri hazırlanmalıdır. Sodyum iyonu için PFP.7 Alev fotometresi ile en uygun sonuçları alabilmek için standart çözeltilerin derişimi 2,5 - 15 ppm aralığında olmalıdır.



Şekil E.5.1. Sodyum iyonu için kalibrasyon eğrisi

EK-6

ÇÖZELTİDEKİ AMONYUM İYONUNUN TAYİNİ

Amonyum klinoptiloliti ile yapılan iyon değişim denge deneyleri sonucunda çözeltideki amonyum miktarını belirlemek için amonyum iyonu için belirteçlik veren Nessler ayracı kullanılmıştır.

Öncelikle stok amonyum klorür çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için 3,819 gr. amonyum klorür distile suda çözülür ve litreye tamamlanır. Stok amonyum klorür çözeltisinde 10 mL alınarak litreye tamamlanır ve böylece standart amonyum klorür çözeltisi hazırlanmış olur.

UV spektrofotometre de kalibrasyon eğrisi oluşturmak için standart amonyum klorür çözeltisinden 0 , 0,25 , 0,5 , 1, 2 , 3, 4, 5 ve 6 mL alınarak 50 mL balon joolere konur ve distile su ile üzerleri 50 mL tamamlanır. Üzerlerine 1 mL nessler ayracı eklenerek 20 dak. bekletilir. Spektrofotometre de 425 nm dalga boyunda okunur. Ve kalibrasyon eğrisi elde edilir.

Denge deney numuneleri ölçülürken çözeltideki kobalt ve nikel iyonlarının Nessler ayracı ile reaksiyon verdiği görülmüş bunun için kobalt ve nikel iyonlarının varlığında yeni kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bunun için 2 mg / L amonyum nitrat çözeltisinden 0,1 , 0,2 ve 0,25 mL alınarak üzerlerine 0,1 N nikel nitrat çözeltisinden eklenip 50 mL tamamlanmıştır. Üzerlerine yine 1 mL nessler ayracı eklenip 20 dak. bekletildikten sonra spektrofotomere de 425 nm dalga boyunda okunur. Böylece nikel varlığında kalibrasyon eğrisi elde edilmiş olur. Aynı işlemler kobalt nitrat çözeltisi eklenerek yapılır ve kobalt varlığında kalibrasyon eğrisi elde edilmiş olur. Bu kalibrasyon eğrilerini kullanılarak numunelerin amonyum miktarı belirlenmiştir.

EK-7

ÖRNEK HESAPLAMALAR

1. Sodyum formundaki klinoptilolit ile nikel iyonu arasındaki iyon değişim denge deney verilerini kullanarak örnek hesaplama

Sıcaklık : 25°C

Toplam Derişim : 0,1 N Ni (NO₃)₂ . 6 H₂O

Klinoptilolit / Çözelti oranı : 1 / 100

Kullanılan klinoptilolit miktarı : 1 g

Kullanılan çözelti miktarı: 50 ml Ni (NO₃)₂ . 6 H₂O

Numune miktarı: 65 ml (50 mL nikel çözeltisi + 15 mL klinoptilolit yüzeyindeki iyonların çözeltiye geçmesi için kullanılan saf su miktarı)

Alev fotometresinde okunan çözeltideki Na⁺ miktarı : 5.8 ppm

Seyreltme oranı : 1 / 10

Kimyasal analiz sonucunda klinoptilolit içinde bulunan Na⁺ miktarı : 2,2296 x.10⁻³ esg Na⁺ / g. kuru klinoptilolit

Çözeltideki Na⁺ miktarı = 5,8 ppm = 5,8 mg / L

$$5,8 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ esg}}{23 \text{ g}} = 0,00025 \text{ esg} / \text{L}$$

Seyreltme oranı 1 / 10 $\Rightarrow$ 0,00025 $\times$ 10 = 0,0025 esg / L

Çözeltideki Na⁺ eşgeğer gram miktarı = Klinoptilolit yapısına geçen Ni⁺² eşdeğer gram miktarı = 0,0025 $\frac{\text{esg}}{\text{L}} \times 0,065 \text{ L} = 0,0001625 \text{ esg}.$

Başlangıçta çözeltide bulunan Ni⁺² eşg miktarı = 0,1 $\frac{\text{esg}}{\text{L}} \times 0,05 \text{ L} = 0,005 \text{ esg}.$

Çözeltide kalan Ni⁺² eşdeğer gram miktarı = 0,005 – 0,0001625 = 0,00484 esg.

$$Ni_s = \frac{0,00484}{0,005} = 0,968$$

Klinoptilolitte bulunan Na^+ miktarı ;

$$2,2296 \times 10^{-3} \frac{\text{esg } Na^+}{\text{g kuru kli.}} \times \frac{(1 - 0,1234) \text{ g.kurukli.}}{1 \text{ g. sulu kli.}} \times 0,5 \text{ g. sulu kli.} = 0,9 \times 10^{-3} \text{ esg } Na^+$$

$$Ni_z = \frac{(0,065) \times (0,0025)}{0,9 \times 10^{-3}} = 0,18$$

Çözeltide kalan Ni^{+2} eşdeğer gram miktarı ;

$$0,00484 \text{ esg } Ni^{+2} \times \frac{1 \text{ mol } Ni^{+2}}{2 \text{ esg } Ni^{+2}} = 0,00242 \text{ mol } Ni^{+2}$$

Çözeltide kalan Na^+ eşdeğer gram miktarı;

$$0,0001625 \text{ esg } Na^+ \times \frac{1 \text{ mol } Na^+}{1 \text{ esg } Na^+} = 0,0001625 \text{ mol } Na^+$$

Çözeltideki tuzların iyonik kuvveti I ;

$$I_{Na(NO_3)} = \frac{1}{2} [(0,0001625) \times (1)^2 + (0,0001625) \times (-1)^2] = 0,0001625$$

$$I_{Ni(NO_3)_2} = \frac{1}{2} [(0,00242) \times (2)^2 + 2 \times (-1)^2 \times (0,00242)] = 0,00726$$

$$\text{Toplam iyonik kuvvet } I_{top} = 0,0001625 + 0,00726 = 0,00742$$

Çözeltideki tuzların saf haldeki aktiflik katsayısını bulmak için iyonik kuvvet

$0,0001 < I < 0,01$ aralığında olduğundan $\log \gamma_{\text{AiXj}} = -A' |z_a z_b| I^{1/2}$ Debye - Hückel eşitliği kullanıldı.

$$\log \gamma_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = -0,5116 \times |2 \times (-1)| \times (0,00726)^{1/2} = -0,0872$$

$$\log \gamma_{\text{Na}(\text{NO}_3)} = -0,5116 \times |1 \times (-1)| \times (0,0001625)^{1/2} = -0,0065$$

Karıştırılmış çözeltilerde bulunan tuzların aktiflik katsayıları Glueckauf metodu ile bulunur.

$$\log \gamma_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^{\text{Na}(\text{NO}_3)} = \log \gamma_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} +$$

$$\frac{m_{\text{Na}}}{4I \left(|Z_{\text{Ni}}| + |Z_{\text{NO}_3}| \right)} \left[\alpha_{\text{B1}} \log \gamma_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} - \alpha_{\text{B2}} \log \gamma_{\text{Na}(\text{NO}_3)} - \alpha_{\text{B3}} 0,5116 / (1 + I^{1/2}) \right]$$

$$\alpha_{\text{B1}} = Z_{\text{Na}} \left(Z_{\text{Ni}} + |Z_{(\text{NO}_3)}| \right) \left(Z_{\text{Ni}} - 2 Z_{\text{Na}} - |Z_{(\text{NO}_3)}| \right) = -3$$

$$\alpha_{\text{B2}} = Z_{\text{Ni}} \left(Z_{\text{Na}} + |Z_{\text{NO}_3}| \right)^2 = 8$$

$$\alpha_{\text{B3}} = Z_{\text{Ni}} Z_{\text{Na}} |Z_{\text{NO}_3}| \left(Z_{\text{Ni}} - Z_{\text{Na}} \right)^2 = 2$$

$$\log \gamma_{\text{Ni}}^{\text{Na}} = -0,0872 + \frac{0,0001625}{4 \times 3 \times 0,00742} \times$$

$$\left[-3 \times (-0,0872) - 8 \times (-0,0065) - 2 \times 0,5116 / (1 + 1/\sqrt{0,00742}) \right]$$

$$\log \gamma_{\text{Ni}}^{\text{Na}} = -0,0867$$

$$\gamma_{\text{Ni}}^{\text{Na}} = 0,819$$

$$\log \gamma_{\text{Na}(\text{NO}_3)}^{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} = \log \gamma_{\text{Na}(\text{NO}_3)} + \frac{m_{\text{Ni}}}{4 \times I \times (|Z_{\text{Na}}| + |Z_{\text{NO}_3}|)}$$

$$\left[\alpha_{A1} \log \gamma_{\text{Na}(\text{NO}_3)} - \alpha_{A2} \log \gamma_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2} - \alpha_{A3} 0,5116 / 1 + I^{-1/2} \right]$$

$$\alpha_{A1} = Z_{\text{Ni}} (Z_{\text{Na}} + |Z_{\text{NO}_3}|) (Z_{\text{Na}} - 2 Z_{\text{Ni}} - |Z_{\text{NO}_3}|) = -12$$

$$\alpha_{A2} = Z_{\text{Na}} (Z_{\text{Ni}} + |Z_{\text{NO}_3}|)^2 = 9$$

$$\alpha_{A3} = Z_{\text{Ni}} Z_{\text{Na}} |Z_{\text{NO}_3}| (Z_{\text{Na}} - Z_{\text{Ni}})^2 = 2$$

$$\log \gamma_{\text{Na}}^{\text{Ni}} = -0,0065 + \frac{0,00242}{12 \times 0,00742} \times$$

$$\left[-12 \times (-0,0065) + 9 \times (-0,0872) - 2 \times 0,5116 / 1 + 1/\sqrt{0,00742} \right]$$

$$\log \gamma_{\text{Na}}^{\text{Ni}} = -0,0279$$

$$\gamma_{\text{Na}}^{\text{Ni}} = 0,937$$

İyonik aktiflik katsayıları oranı $\Gamma = \frac{(\gamma_{\text{Na}(\text{NO}_3)}^{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2})^{2(1+1)/1}}{(\gamma_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}^{\text{N}(\text{NO}_3)})^{1(2+1)/1}}$

$$\Gamma = \frac{(0,937)^4}{(0,839)^3} = 1,404$$

Düzeltilmiş seçicilik katsayısı ;

$$K_c = \frac{Ni_z Na_s}{Ni_s Na_z} \times \Gamma$$

$$K_c = \frac{0,18 (1-0,968)^2}{(1-0,18)^2 \times (0,968)} \times 1,404 = 0,0005157 \quad \ln K_c = -7,57$$

Kielland eğrisi için belirlenen denklemler :

Nikel için;

$$y = 12,455 \times^2 - 18,869 \times - 0,6322$$

Kobalt için;

$$y = 4,041 \times^3 - 0,2204 \times^2 - 4,8581 \times - 3,4858$$

denklemleri belirlenmiştir. Bu denklemlerin 0-1 aralığında integralleri alınarak sistemlerin;

$$\ln K_a = (Z_b - Z_a) + \int_0^1 \ln K_c \times dA_z \quad \text{ve}$$

$$\Delta G^0 = \frac{-R \times T}{Z_a \times Z_b} \times \ln K_a$$

eşitlikleri kullanılarak K_a ve ΔG^0 değerleri hesaplandı.

2. Amonyum formundaki klinoptilolit ile nikel iyonu arasındaki iyon değişim denge deney verilerini kullanarak örnek hesaplama

Sıcaklık : 25°C

Toplam Derişim : 0,1 N Ni (NO₃)₂ . 6 H₂O

Klinoptilolit / Çözelti oranı : 1 / 750

Kullanılan klinoptilolit miktarı : 0,2 g

Kullanılan çözelti miktarı: 150 ml Ni (NO₃)₂ . 6 H₂O

Numune miktarı: 160 ml (150 mL nikel çözeltisi + 10 mL klinoptilolitın yüzeyindeki iyonların çözeltiye geçmesi için kullanılan saf su miktarı)

UV spektrofotometresinde 50 mL numune için okunan NH₄⁺ miktarı : 8,6x10⁻⁵ mg

Kimyasal analiz sonucunda klinoptilolit içinde bulunan NH₄⁺ miktarı : 2,02 x.10⁻³ esg NH₄⁺ / g. kuru klinoptilolit

$$\text{mg / L} = \frac{\text{mg amonyum} \times 1000}{\text{mL numune hacmi}}$$

$$8,6 \times 10^{-5} \text{ mg NH}_4^+ \times \frac{1000}{50} = 1,72 \times 10^{-6} \text{ mg / L}$$

$$1,72 \times 10^{-6} \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times 0,16 \text{ L} = 1,5 \times 10^{-8} \text{ esg NH}_4^+$$

$$\text{Başlangıçtaki çözeltideki Ni}^{+2} \text{ miktarı} = 0,1 \frac{\text{esg}}{\text{L}} \times 0,15 \text{ L} = 0,015 \text{ esg Ni}^{+2}$$

$$\text{Ni}_s = \frac{0,015 - 1,5 \times 10^{-8}}{0,015} = 0,99$$

Klinoptilolitinin yapısındaki NH_4^+ miktarı ;

$$2,02 \times 10^{-3} \text{ esg } \text{NH}_4^+ / \text{g. kuru kli.} \times \frac{(1 - 0,1537) \text{ g. kuru kli.}}{1 \text{ g. sulu kli.}} \times 0,2 \text{ g.} = 0,34 \times 10^{-3} \text{ esg } \text{NH}_4^+$$

$$\text{Ni}_z = \frac{1,5 \times 10^{-8}}{0,34 \times 10^{-3}} = 9,4 \times 10^{-5}$$

EK-8**İYON DEĞİŞİMİ SONUCUNDA HESAPLANAN AKTİFLİK KATSAYILARI
VE DÜZELTİLMİŞ SEÇİCİLİK KATSAYILARI**

Çizelge E.8.1. Klinoptilolitte Co^{+2} - Na^{+} arasında $T=25^{\circ}\text{C}$ 'de ve 0,1 N'de iyon değişimi için denge durumunda aktiflik ve seçicilik katsayıları

Zeolit / Çözelti oranı	$m_{\text{Co}^{+2}}$	$m_{\text{Na}^{+}}$	$\overline{\text{Co}}_Z$	$\log \gamma_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$	$\log \gamma_{\text{Na}(\text{NO}_3)}$	$\log \gamma^{\text{Na}(\text{NO}_3)_3}_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$	$\log \gamma^{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}_{\text{Na}(\text{NO}_3)}$	Γ	K_c	$\ln K_c$
1 / 10	0,00019	0,00462	0,34	-0,02435	-0,0347	-0,00348	-0,03152	0,76	0,857	-0,15
1 / 25	0,000199	0,00460	0,94	-0,02496	-0,0346	-0,00405	-0,03123	0,77	291	5,67
1 / 50	0,001	0,00297	0,52	-0,056	-0,0278	-0,04287	-0,00966	1,23	0,1237	-2,089
1 / 100	0,0042	0,00057	0,352	-0,10326	-0,0119	-0,10221	0,028530	2,634	0,004	-5,52
1 / 250	0,008	0,00049	0,965	-0,13723	-0,01106	-0,13663	0,040942	3,746	0,0055	-5,20
1 / 500	0,00367	0,00016	0,58	-0,09717	-0,0064	-0,09687	0,029704	2,567	0,0054	-5,22
1 / 750	0,00368	0,000125	0,69	-0,25518	-0,0056	-0,25515	0,003202	6,0019	0,0176	-4,04

Çizelge E.8.2. Klinoptilolitte Ni^{+2} - Na^{+} arasında $T=25^{\circ}\text{C}$ 'de ve 0,1 N'de iyon değişimi için denge durumunda aktiflik ve seçicilik katsayıları

Zeolit / Çözelti oranı	$m_{\text{Ni}^{+2}}$	$m_{\text{Na}^{+}}$	$\frac{1}{N_{\text{iz}}}$	$\log \gamma_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}$	$\log \gamma_{\text{Na}(\text{NO}_3)}$	$\log \gamma^{\frac{\text{Na}(\text{NO}_3)_2}{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}}$	$\log \gamma^{\frac{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2}{\text{Na}(\text{NO}_3)}}$	Γ	K_c	$\ln K_c$
1 / 10	0,00039	0,0042182	0,12	-0,03499	-0,0332	-0,01534	-0,02616	0,88	0,0084	-4,77
1 / 25	0,000465	0,00406	0,35	-0,03814	-0,0005	-0,03527	0,00208	1,3006	0,094	-2,36
1 / 50	0,00197	0,00302	0,57	-0,0786	-0,028	-0,06813	0,000052	1,608	0,276	-1,28
1 / 100	0,00436	0,00033	0,194	-0,105	-0,00912	-0,17017	-0,1081	2,735	0,00086	-7,05
1 / 250	0,0081	0,0003	0,26	-0,13798	-0,0087	-0,13763	0,04243	3,824	0,00074	-7,21
1 / 500	0,00369	0,00011	0,41	-0,09739	-0,0053	-0,09716	0,02853	2,587	0,00069	-7,27
1 / 750	0,02244	0,00012	0,42	-0,21078	-0,00554	-0,21070	0,06831	8,0402	0,0012	-6,72

ÖZGEÇMİŞ

Filiz AKTEL 20.09.1979 tarihinde İstanbul’da doğdu. Ortaokul ve lise öğrenimini İstanbul Atışalanı Lisesi’nde 1996 yılında tamamladı. 1997 yılında Osmangazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü kazandı. 2002 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.

