

**DEĞİŞİK KATYON FORMUNDAKİ KLİNOPTİLOLİT TİPİ
ZEOLİTLER KULLANILARAK SULU ORTAMDAN ÇİNKO VE
BAKIR GİDERİLMESİ**

Eda ÇETİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2009

ANKARA

Eda ÇETİN tarafından hazırlanan DEĞİŞİK KATYON FORMUNDAKİ KLİNOPTİLOLİT TİPİ ZEOLİTLER KULLANILARAK SULU ORTAMDAN ÇİNKO VE BAKIR GİDERİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İnci EROĞLU

.....

Kimya Mühendisliği A.D., Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

.....

Kimya Mühendisliği A.D., Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Halil KALIPÇILAR

.....

Kimya Mühendisliği A.D., Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Suna BALCI

.....

Kimya Mühendisliği A.D., Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nurdan SARAÇOĞLU

.....

Kimya Mühendisliği A.D., Gazi Üniversitesi

Tarih: 28/05/2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nail ÜNSAL

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Eda ÇETİN

DEĞİŞİK KATYON FORMUNDAKİ KLİNOPTİLOLİT TİPİ ZEOLİTLER KULLANILARAK SULU ORTAMDAN ÇİNKO VE BAKIR GİDERİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Eda ÇETİN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2009

ÖZET

Bu çalışmanın amacı; atık sulardaki bakır ve çinko katyonlarının klinoptilolit tipi zeolitler kullanılarak iyon değişim yöntemi ile giderilmesidir.

Çalışmanın ilk basamağında orijinal klinoptilolit kimyasal analizi yapılmış ve X-ışını kırınım deseni çıkarılmıştır. Daha sonra klinoptilolit sodyum iyonu kullanılarak tek iyon formuna çevrilmiştir. Bu işlem sonucunda klinoptilolit yapısındaki yer değiştirebilir katyonlar içerisindeki sodyum iyonu eşdeğer gram sayılarının dağılımı %11,7' den %58,9' a çıkarılmıştır.

Devam eden çalışmalarda ise bakır ve çinko iyonları için iyon değişim denge deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda, sıcaklık 25⁰C ve toplam çözelti derişimi ise 0,1 N olarak alınmıştır. Deneyler sonucunda klinoptilolit bakır iyonuna karşı olan seçiciliğinin klinoptilolit çinko iyonuna karşı olan seçiciliğinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda sodyum-bakır ve sodyum-çinko sistemleri için termodinamik denge sabiti (K_a) sırasıyla; 0,52 ve 0,38; serbest enerji değişimi (ΔG^0 kJ/eş. g sa.) sırasıyla; 0,82 ve 1,20 kJ/eş. g sa. olarak elde edilmiştir.

Son aşamadaki çalışmalarda ise orijinal klinoptilolit bakır ve çinko iyonları kullanılarak tek iyon formuna çevrilmiştir. Bu işlem sonucunda klinoptilolit yapısındaki yer değiştirebilir katyonlar içindeki bakır iyonu eşdeğer gram sayısı dağılımı %38,8 ve çinko iyonu eşdeğer gram sayısı dağılımı %31,1 olarak bulunmuştur. Devamında çinko ve bakır formlarındaki klinoptilolitler için iyon değişim denge deneyi çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen iyon değişim noktaları incelendiğinde, bakır-sodyum sistemi için 1 g klinoptilolit/5 mL çözelti ve 1 g klinoptilolit/10 mL çözelti noktaları dışında diğer noktaların sodyum-bakır sistemi ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Çinko-sodyum sisteminde ise noktaların sodyum-çinko sistemi ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.009
Anahtar Kelimeler : Klinoptilolit, iyon değişimi, bakır, çinko
Sayfa Adedi : 108
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

**REMOVAL OF COPPER AND ZINC FROM AQUEOUS SOLUTIONS
USING DIFFERENT CATIONIC FORMS OF CLINOPTILOLITE TYPE
ZEOLITES**

(M. Sc. Thesis)

Eda ÇETİN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2009

ABSTRACT

The purpose of this study is, removal of copper and zinc ions from waste water using clinoptilolite type of zeolites.

In the first step of study, the chemical composition and X-ray diffraction pattern of the pure clinoptilolite was determined. Then, the clinoptilolite was converted into homoionic form by using sodium ion. As a result of this process, the distribution of sodium ion gram equivalent numbers in interchangeable cations in clinoptilolite structure increased from %11,7 to %58,9.

During the following studies, ion exchange equilibrium experiments of copper and zinc ions were studied. In these experimental studies, temperature value was 25⁰C and the total solution concentration value was 0,1N. As a result of experiments it was determined that the selectivity of clinoptilolite to the copper ion is more than selectivity of clinoptilolite to the zinc ion. After the calculations it was achieved that the thermodynamic equilibrium constant, for sodium-copper and sodium-zinc systems, K_a , was respectively 0,52 and 0,38; the standart free energy of exchange was respectively, ΔG^0 (kj/eqv.) 0,82 and 1,20 kj/eqv.

In the final studies, original clinoptilolite was converted into homoionic form by using copper and zinc ions. As a result of this operation the distribution of copper ion equivalent gram numbers in interchangeable cations in clinoptilolite structure was found as %38,8 and the distribution of zinc ion equivalent gram numbers in the exchangeable cations was found as %31,1. Then the ion exchange equilibrium experiment studies for the clinoptilolites in copper and zinc form were performed. In the ion exchange points, that obtained after the experiments, for copper-sodium system, with an exception of 1 g clinoptilolite/5 mL solution and 1 g clinoptilolite/10 mL solution points, all the other experimental points with the sodium-copper systems were observed to be harmonic. And for the zinc-sodium system all points with the sodium-zinc systems were observed to be harmonic.

Science Code : 912.1.009

Key Words : Clinoptilolite, ion exchange, copper, zinc

Page Number: 108

Adviser : Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ' a yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Kimya Yüksek Mühendisi Poyraz UZUN' a ve laboratuvarında görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ailem ve müstakbel eşim Görkem TÜRKÖZ' e, deneylerimi yaptığım Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği bölüm başkanlığına, deneylerimde kullandığım klinoptilolit X-ışını kırınım desenlerini çeken ODTÜ Kimya Mühendisliği bölümüne ve klinoptilolit kimyasal analizini yapan MTA kurumuna teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ZEOLİTLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. Zeolitlerin Yapıları.....	4
2.2. Zeolitlerin Karakterizasyonu.....	5
2.3. Zeolitlerin Kullanım Özellikleri.....	6
2.4 Klinoptilolitinin Yapısı, Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	9
3. İYON DEĞİŞİM TEORİSİ.....	14
3.1. Arrhenius ve Debye-Hückel Teorisi	17
3.2. İyon Değişimi ile Atık Sulardan Metalleri Uzaklaştırma.....	22
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI	25
5. DENEYSEL YÖNTEM.....	32
5.1. Zeolit Örneğinin Tanımlanması.....	32
5.2. Klinoptilolitinin Sodyum Formuna Dönüştürülmesi.....	32
5.3. İyon Değişim Denge Deneyleri.....	33

Sayfa

5.4. Ters Yönde İyon Değişim Denge Deneyleri.....	35
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
6.1. Orijinal Klinoptilolit İle Tek İyon Formuna Çevrilen Klinoptilolitinin Kimyasal Analiz Sonuçları ve X-Işını Kırınım Desenleri.....	37
6.2. İyon Değişim Dengesi.....	42
6. 2. 1. Sodyum-bakır sistemi için iyon değişim dengesi.....	43
6. 2. 2. Sodyum-çinko sistemi için iyon değişim dengesi.....	48
6.3. Ters Yöndeki Deneyler için İyon Değişim Dengesi.....	54
6. 4. Termodinamik Denge Sabitinin ve Serbest Enerji Değişiminin Belirlenmesi.....	58
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR.....	68
EKLER.....	72
EK-1 Alev Fotometresinin Çalışma Esasları.....	73
EK-2 Dengeye Gelme Sürelerinin Belirlenmesi.....	74
EK-3 Örnek Hesaplama.....	76
EK-4 Sodyum Formundaki Klinoptilolit Numunesinin Çinko ve Bakır Katyonları için İyon Değişim Denge Verileri.....	83
EK-5 İleri ve Ters Yöndeki İyon Değişim Deneylerinden Elde Edilen Ca^{+2} ve K^{+} Verileri.....	89
EK-6 İleri ve Ters Yöndeki Deneylerin pH Değişimleri.....	93
EK-7 Çinko ve Bakır Formundaki Klinoptilolit Numunelerinin Sodyum Katyonu için İyon Değişim Denge Verileri.....	98
EK-8 Bakır ve Çinko Formlarındaki Klinoptilolit Numunelerinin Sodyum Katyonu için İyon Değişim İzotermi.....	99
EK-9 İyon Değişimi Sonucu Hesaplanan Aktivite Katsayıları ve Düzeltilmiş Seçicilik Katsayıları.....	101
EK-10 Orijinal Klinoptilolit ile Sodyum, Bakır ve Çinko Formlarındaki Klinoptilolit Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	103
EK-11 α -Kuars Kristalinin X-Işını Kırınım Deseni.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	108

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı zeolitler için iyon değişim kapasiteleri.....	9
Çizelge 2.2. Klinoptilolit yapısı	13
Çizelge 3.1. İyonik kuvvet ile aktiflik katsayısı arasındaki bağıntı	19
Çizelge 3.2. Atık sulardaki ağır metallerin kaynakları ve sudaki derişimleri	23
Çizelge 6.1. Orijinal klinoptilolit, Na^+ , Cu^{+2} ve Zn^{+2} formlarındaki klinoptilolitler için kimyasal analiz sonuçlarının karşılaştırılması	38
Çizelge 6.2. Orijinal klinoptilolit, Na^+ , Cu^{+2} ve Zn^{+2} formlarındaki klinoptilolitler için yer değiştirebilen iyon yüzdelerinin karşılaştırılması	40
Çizelge 6.3. Cu^{+2} katyonu için farklı klinoptilolit (g)/çözelti (mL) oranlarında hesaplanan ortalama Cu_z ve Cu_s değerleri.....	43
Çizelge 6.4. Na^+ - Cu^{+2} sistemi için ayırma faktörü değerleri.....	46
Çizelge 6.5. Na^+ - Cu^{+2} sistemi için denge deneyi sonrasında çözeltide bulunan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının eşdeğer gram sayılarının karşılaştırılması.....	48
Çizelge 6.6. Zn^{+2} katyonu için farklı klinoptilolit (g)/çözelti (mL) oranlarında hesaplanan ortalama Zn_z ve Zn_s değerleri	49
Çizelge 6.7. Na^+ - Zn^{+2} sistemi için ayırma faktörü değerleri.....	51
Çizelge 6.8. Na^+ - Zn^{+2} sistemi için denge deneyi sonrasında çözeltide bulunan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının eşdeğer gram sayılarının karşılaştırılması.....	53
Çizelge 6.9. Cu^{+2} - Na^+ ve Zn^{+2} - Na^+ sistemleri için farklı klinoptilolit (g)/ çözelti (mL) oranlarında hesaplanan A_z ve A_s değerleri.....	54
Çizelge 6.10. Cu^{+2} - Na^+ sistemi için denge deneyi sonrasında çözeltide bulunan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının eşdeğer gram sayılarının karşılaştırılması.....	57
Çizelge 6.11. Zn^{+2} - Na^+ sistemi için denge deneyi sonrasında çözeltide bulunan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının eşdeğer gram sayılarının karşılaştırılması.....	58

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.12. Na^+ - Cu^{+2} sistemi için termodinamik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar.....	62
Çizelge 6.13. Na^+ - Zn^{+2} sistemi için termodinamik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar.....	63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Zeolit kristalinin temel yapı birimi.....	5
Şekil 2.2. Klinoptilolit birim hücre yapısı.....	11
Şekil 3.1. $A_{(s)} + B_{(z)} \rightleftharpoons A_{(z)} + B_{(s)}$ reaksiyonu için iyon değişim izotermi.....	20
Şekil 6.1. Orijinal klinoptilolit, Na^+ , Cu^{+2} ve Zn^{+2} formlarındaki klinoptilolitlerin X-ışını kırınım desenleri.....	41
Şekil 6.2. Farklı klinoptilolit (g)/çözelti (mL) oranlarında Na-klinoptilolit ile Cu^{+2} kationunun değişim izotermi.....	44
Şekil 6.3. Cu^{+2} klinoptilolit sistemi için belirlenen bazı izotermi.....	47
Şekil 6.4. Farklı klinoptilolit (g)/çözelti (mL) oranlarında Na-klinoptilolit ile Zn^{+2} kationunun değişim izotermi.....	50
Şekil 6.5. Zn^{+2} klinoptilolit sistemi için belirlenen bazı izotermi.....	52
Şekil 6.6. Bakır iyonu için ileri ve ters yöndeki iyon değişim izotermi.....	55
Şekil 6.7. Çinko iyonu için ileri ve ters yöndeki iyon değişim izotermi.....	56
Şekil 6.8. Klinoptilolitte Na^+ - Cu^{+2} sistemi için Kielland eğrisi.....	60
Şekil 6.9. Klinoptilolitte Na^+ - Zn^{+2} sistemi için Kielland eğrisi.....	61
Şekil 6.10. Na^+ - Cu^{+2} sistemi için Γ - Cu_s grafiği.....	64
Şekil 6.11. Na^+ - Zn^{+2} sistemi için Γ - Zn_s grafiği.....	64
Şekil 6.12. Na^+ - Cu^{+2} sistemi için $f_{Cu} - Cu_z$ grafiği.....	65
Şekil 6.13. Na^+ - Zn^{+2} sistemi için $f_{Zn} - Zn_z$ grafiği.....	65

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
a_i	Aktivite sabiti
A_s	A kationunun çözeltideki eşdeğer gram kesri
A_z	A kationunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
A'	Debye- Hückel sabiti
B_s	B kationunun çözeltideki eşdeğer gram kesri
B_z	B kationunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
C_0	Çözeltide başlangıç toplam derişimi, eş g/L
Cu_s	Cu kationunun çözeltideki eşdeğer gram kesri
Cu_z	Cu kationunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
$\frac{Cu_z}{Cu_z + Na_z}$	Cu kationunun zeolitteki normalize edilmiş eşdeğer gram kesri
$Cu^{+2}-Na^+$ sistemi	Bakır formuna çevrilmiş klinoptilolit numunesi kullanılarak sodyum iyonu giderilmesi
e	Proton yükü
eş. g sa.	Eşdeğer gram sayısı
I	İyonik kuvvet
k	Boltzmann sabiti
K_a	Termodinamik denge sabiti
K_c	Düzeltilmiş seçicilik katsayısı
$m_{A,s}$	A iyonunun çözelti fazındaki molalitesi, eş g/L
$m_{B,s}$	B iyonunun çözelti fazındaki molalitesi, eş g/L
M	Çözelti derişimi
N	Avogadro sayısı
Na_s	Na kationunun çözeltideki eşdeğer gram kesri

Simgeler	Açıklama
Na_z	Na katyonunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
Na_z	Na katyonunun zeolitteki normalize edilmiş eşdeğer gram kesri
$\text{Na}^+ - \text{Cu}^{+2}$ sistemi	Sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolit numunesi kullanılarak bakır iyonu giderilmesi
$\text{Na}^+ - \text{Zn}^{+2}$ sistemi	Sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolit numunesi kullanılarak çinko iyonu giderilmesi
R	İdeal gaz sabiti
T	Sıcaklık
z_a	A katyonunun değeri
z_b	B katyonunun değeri
Zn_s	Zn katyonunun çözeltideki eşdeğer gram kesri
Zn_z	Zn katyonunun zeolitteki eşdeğer gram kesri
Zn_z	Zn katyonunun zeolitteki normalize edilmiş eşdeğer gram kesri
$\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ sistemi	Çinko formuna çevrilmiş klinoptilolit numunesi kullanılarak sodyum iyonu giderilmesi
α_B^A	Ayrırma faktörü
ΔG^0	Serbest enerji değişimi
ϵ_0	Boşluk dielektrik sabiti
$\epsilon_{r,A}$	Çözücü dielektrik sabiti
f	Zeolit fazındaki iyonik aktiflik katsayısı
γ	Çözelti fazındaki iyonik aktiflik katsayısı
Γ	Aktiflik katsayıları oranı

Kısaltmalar**Açıklama****MTA**

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü

ODTÜ

Orta Doğu Teknik Üniversitesi

1. GİRİŞ

Ekosistemin bir bölümünü oluşturan su ortamı, kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olduğundan, ekosistem içinde hava ve toprağa oranla en yoğun kirlenmeye uğrayan kısımdır. Doğal dengeyi bozan kirleticiler şu şekilde gruplandırılabilir: organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisidler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler ve atık ısı. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisidler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye gelmektedir.

Ağır metal grubunda kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, çinko, nikel ve civa olmak üzere altmıştan fazla metal bulunmaktadır. Ağır metaller, su kaynaklarına endüstriyel atıklar ve asit yağmurlarının toprağı ve dolayısıyla bileşimde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Ağır metallerin çevre yayınımlında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler; çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık yakma tesisleridir.

Pb, Hg, Cu, Zn gibi ağır metaller suda çok az miktarlarda bulunurlar. Bunların hepsi su hayvanları için toksiktir. Çoğu 1 ppm sınırında öldürücüdür. Sudan bu gibi ağır metallerin uzaklaştırılması değişik yollarla (çöktürme, ters ozmos, iyon değişimi, biyolojik arıtma ve oksidasyon) yapılabilir. Bunlardan iyon değişimi yöntemi en yaygın olanlardan biridir. Bu amaçla kullanılan malzemelerden birisi de zeolitler olup dünyadaki zeolit yataklarının ortaya çıkarılmasıyla iyon değişim yöntemleri daha da önem kazanmıştır. Doğada bulunan birçok zeolitin ve yapay zeolitlerin birçok ağır metal için seçici davrandığı bilinmektedir. Bundan dolayı doğal zeolitlerin kullanımı üzerine çalışmalar güncelliğini korumaktadır. Sudan ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla çalışmalar ülkemizde bol bulunan ve iyon değişim çalışmalarında iyi sonuçlar veren doğal bir zeolit olan klinoptilolit üzerinde yoğunlaştırılmıştır.

Bu çalışmanın amacı; günümüzün önemli sorunlarından olan atık sulardan bakır ve çinko katyonlarının iyon değişim yöntemi ile giderilmesidir. Bu amaçla doğal Gördes klinoptiloliti sodyum formuna çevrilerek bakır ve çinko katyonlarına karşı seçiciliği araştırılmıştır.

Çalışmada, sodyum formundaki doğal klinoptilolit ile bakır ve çinko çözeltileri kullanılarak 1 g klinoptilolit/ 2 mL çözelti ile 1 g klinoptilolit/1000 mL çözelti aralığındaki noktalarda iyon değişim denge çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda sodyum formundaki klinoptilolit bakır katyonu için $< 1/5$ noktaları hariç yüksek seçicilik göstermediği anlaşılmaktadır. Çinko katyonu için ise noktaların genelde diyagonalin altında kaldığı ve sodyum formundaki klinoptilolit numunesinin çinko katyonuna karşı yüksek seçicilik göstermediği anlaşılmaktadır.

İyon değişim denge deneylerinde çoklu iyon değişimi olup olmadığı yapıda bulunan farklı katyonların alev fotometresinde tayini yapılarak anlaşılmıştır. Alev fotometresinde yapılan Ca^{+2} , K^{+} tayinleri sonucunda bu katyonların denge deneyi sonrasında çözeltide bulunan Na^{+} katyonunun yanında ihmal edilebilir düzeyde olduğu bulunmuştur.

Sistemlerin termodinamik denge sabitleri ve serbest enerji değişimleri belirlenmiştir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda serbest enerji değişimi (ΔG^0) değeri pozitif çıkmıştır. İzotermelere bakılınca bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü sodyum formundaki klinoptilolit bakır ve çinko katyonlarına karşı yüksek seçicilik göstermediği için denge reaksiyonu sola kaymaktadır ve ΔG^0 değeri de pozitif bir değer olarak çıkmaktadır. Ayrıca bakır ve çinko formundaki klinoptilolit numuneleri kullanılarak sodyum katyonuna karşı seçicilik çalışmalarında sistemin tersinir olma durumu kontrol edilmiştir. Buradaki amaç bakır ve çinko katyonlarını iyon değişim denge deneylerinden sonra geri elde etmektir. Bu çalışmaların sonucunda iyon değişim denge izotermelerden de faydalanılarak sistemlerin tersinir olduğu belirlenmiştir.

2. ZEOLİTLER VE GENEL ÖZELLİKLERİ

1756 yılında Cronstedt tarafından, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyu çıkartırken köpürmelerinden dolayı “kaynayan taş” olarak isimlendirilen zeolitler alkali ve toprak alkali kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatlar olarak tanımlanırlar. Oksijen, alüminyum ve silisyumdan oluşan kristalin yapının en küçük yapı birimi SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Zeolitler, kristal yapıları ve kimyasal özellikleri nedeniyle, günümüzde endüstriyel hammaddeler arasında önemli bir yere sahip olmuştur [1].

Weigel ve Steinhof tarafından 1925 yapılan çalışmalarla suyu uçurulmuş zeolitlerin, kanal çaplarından daha küçük molekülleri adsorblayabilecekleri fakat daha büyük çaplı molekülleri kabul etmedikleri saptanmış ve 1932 yılında J. W. McBain tarafından zeolitlere “moleküler elek” adı verilmiştir. İlk moleküler elek olarak şabazit kullanılmıştır. Son yıllarda yapılan yoğun araştırmalar ve zincirleme buluşlarla endüstride geniş uygulama alanlarının ortaya çıkmasıyla zeolitler yirmi birinci yüzyılın endüstriyel hammaddesi olarak anılmaya başlanmıştır [1].

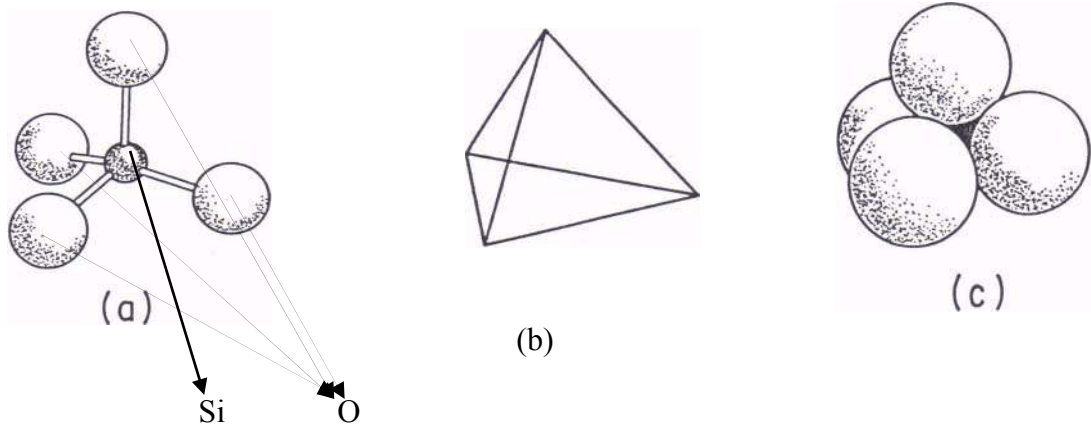
Doğada kırk çeşit doğal zeolit ve yüz elliden fazla sentetik zeolit varlığı bilinmektedir. Endüstride geniş kullanım alanlarının olduğunun ortaya çıkması ve doğada zeolitlerin volkanik kayaların boşluk ve çatlakların bünyesinde bulunması üzerine, yapılan araştırmalar zeolitinin sentetik olarak üretimi yönüne kaymıştır. 1948’de ‘Union Carbide Corporation’ tarafından başlatılan çalışmalar sonucunda doğal zeolitlerden çok daha iyi olan yapay zeolit kristali (Linda A) sentetik olarak üretilmiştir [2]. Yapay zeolitlerin geniş ve teknolojik olarak önemli kullanım alanlarının ortaya çıkmasına karşın, yapay zeolitlerin üretim maliyetlerinin pahalı olması büyük miktarlarda üretilebilecek doğal zeolitlerin aramalarını hızlandırmıştır. Yine ‘Union Carbide Corporation’ yerbilimcileri tarafından 1958 yılında ticari olarak kullanılabilir sedimanter kayalar içerisindeki ilk doğal zeolit yatakları bulunmuştur [3].

2. 1. Zeolitlerin Yapıları

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metal katyonu içeren kristal yapılı sulu alüminosilikat mineralleridir. SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler. Zeolitlerin temel kafes yapısı Si ve Al dörtyüzlüsüdür (Bkz. Şekil 2.1). Bu dörtyüzlünün köşelerinde oksijen iyonları ve merkezinde ise Si^{+4} veya Al^{+3} iyonu bulunmaktadır. Bu dörtyüzlü yapılar birleşerek üç boyutlu yapıları oluşturmaktadırlar [3].

Alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlünün elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapı elde edilmesi için ek bir yüke ihtiyaç vardır. Bu yük ise yer değiştirebilir katyonlar tarafından sağlanır. Doğal zeolitlerde bu yer değiştirebilir katyonlar Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} ve metal iyonlarıdır [3].

Genel olarak zeolitler, $\text{M}_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ampirik formülü ile tanımlanırlar. M katyon (genellikle K, Li, Na veya Ca, Mg, Ba), n katyonun değeriği, z zeolit içindeki su molekülü sayısı, x/y ise Al-Si oranıdır ve zeolit türüne göre değişmektedir [3].



Şekil 2.1. Zeolit kristalinin temel yapı birimi [3]

- a. Yuvarlak ve çubuk modeli
- b. Katı tetrahedral biçimi
- c. Üç boyutlu görünüşü

2. 2. Zeolitlerin Karakterizasyonu

Zeolitler doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılır. Zeolitlerin karakterizasyonu gerek yapay zeolitlerin ne kadar başarılı olarak sentezlendiğinin belirlenmesinde gerekse de zeolitlerin yapısını, çeşitini ve diğer özelliklerini belirlemek için önemlidir.

Zeolitlerde belli bir işleme başlanılmadan önce uygun özellikte olup olmadıklarına bakılır. Eğer değilse ise başka bir sentez metodu kullanılarak veya zeolit modifikasyona tabi tutularak uygun hale getirilir. Hangi özelliğin hangi uygulamada, hangi zeolit için ne kadar önem taşıdığı değişmektedir. Örneğin Zeolit A için gözenek büyüklüğü, kimyasal bileşimi ve morfolojik madde büyüklüğü, iyon değişimi için önemliyken kararlılık ve asidiklik özellikleri bu özelliklerinin yanında önemsiz kalmaktadır. Zeolit Y için kimyasal yapı, asidite, kararlılık özellikleri önemlidir. Bunun yanı sıra gözenek büyüklüğü ve parçacık büyüklüğü daha az önemli özelliklerdir [4]. Bu nedenden dolayı hangi işlem için hangi zeolit ve metodun kullanılacağı büyük önem taşımaktadır.

Zeolitlerin karakterize edilmesinde kullanılan bazı yöntemler:

- X ışını floresans analizi (XRF); kimyasal analizini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir,
- Yüksek kararlılıklı elektron mikroskopisi (HREM); zeolit kristal simetrisini ayrıntılı şekilde veren bir yöntemdir,
- Elektron ışınımı; doğal ve sentetik zeolitlerde kristal hatlarını ve dizilişlerini açıkça ifade eden bir yöntemdir,
- Yüksek kararlılıklı NMR spektroskopisi; Si/Al oranının belirlenmesi için uygun yöntemlerden biridir,
- X ışını kırınımı (XRD); zeolitlerin çeşitini ve yapısal durumunu belirlemek için kullanılan bir yöntem olarak özetlenebilir [4].

Bir zeolitin yapısal durumunu kontrol etmek için ilk kontrol X-ışını cihazı ile yapılmaktadır. İncelenen zeolit için cihazdan alınan sonuçlar ile datalarda olan bilgiler kıyaslanıp, iki grafikteki piklerin birbirleriyle olan uyumuna bakılmaktadır. Eğer bütün pik noktaları tutuyorsa zeolitin ideal yapıda olduğu söylenebilir. Eğer tutmuyorsa; incelenen maddenin zeolit olmadığı, başka bir tür zeolit olduğu veya yapısının farklı olduğu öngörülebilir [5].

2. 3. Zeolitlerin Kullanım Özellikleri

Zeolitler, geniş uygulama alanları için spesifik kullanımı sağlayan yapısal özelliklere sahiptir. Bu özelliklerden bazıları; yüksek hidratasyon enerjisi, hidrate oldukları zaman sahip oldukları düşük yoğunluk ve yüksek boşluk hacmi, katyon değişimi özellikleri, dehidrate olmuş kristaller içerisindeki düzgün moleküler boyutlu kanal sistemlerine sahip olması, elektriksel iletkenlik, adsorpsiyon özelliği, ısıya dayanıklı davranışları olarak özetlenebilir [2].

Zeolitlerin başlıca üç fonksiyonel özelliğinden yararlanılarak çeşitli alanlarda kullanılmaları sağlanmaktadır. Bunlar:

Katalizör özelliği:

Zeolitler, son yıllarda bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaya başlanılmıştır. Bu zeolitler olduğu gibi ya da bazı özellikleri geliştirilerek de kullanılmaktadır. Zeolitler diğer katalizörlere göre değişik özellikler göstermektedirler. Zeolitlerin kristal yapılarından gelen özelliği SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin belirli ve tekrarlanabilir bir dizilişleri olmasıdır. Çoğu durumlarda katalitik etkinlik gösteren merkezler yapıdaki katyonların bulunduğu yerlerdir. Çoğu tepkimelerde ancak zeolit pencerelerinden geçebilen moleküller katalitik etkinlik gösteren yerlere ulaşabilir ve dönüşüme uğrarlar. Böylece zeolitler molekül boyut ve biçimine göre seçicilik gösterirler [6].

Önümüzdeki yıllarda doğal zeolitlerin genel kullanım alanındaki gelişmesine ve enerji kısıtlamaları nedeni ile sanayinin daha çok katalizör kullanmasına bağlı olarak tüketimlerinin artması beklenebilir [1].

Adsorplama özelliği:

Endüstride silika jeller, aktifleşmiş karbon ve zeolitler gibi çeşitli adsorbentler kullanılmaktadır. Bu adsorbentlerin içinde zeolitlerin en önemli ayrıcalıkları, maddeleri ayırma ve saflaştırmayı olanaklı kılan yüksek seçicilikleri ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleridir [7].

Zeolitlerin çeşitli gazları adsorplayabilme özellikleri yapılarında bulunan ve büyüklükleri 2–8 Å arasında değişen kanallardan kaynaklanmaktadır. Bu kanallar kristal suyu ile kaplıdır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır. Suyun buharlaşması ile yapıda oluşan boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Bir gaz

karışımı içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalırlar. Zeolitler homojen bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbentlerden ayrılırlar. Zeolitler ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır.

Zeolitlerin adsorbent olarak önemli bir özelliği de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbentlere oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmalarıdır [6].

İyon değişimi özelliği:

Zeolitlerin önemli özelliklerinden birisi de seçici olarak katyon değiştirebilmeleridir. Zeolitlerin iyon değişim özellikleri ilk defa 15.yüzyılın ortalarında Thomson, Way ve Erchhern tarafından incelendi. İyon değişimi, zeolitlerin yapısında bulunan yer değiştirebilen katyonların sulu bir çözelti fazında bulunan aynı elektrikle yüklü başka katyonlarla yer değiştirmesidir [2].

İyon değiştirici olarak günümüzde daha çok doğal zeolitler kullanılmaktadır. Bunun nedeni doğal zeolitlerin birçok ülkede geniş rezervlere sahip olmasıdır. Zeolitlerin iyon değiştirici özelliği çoğunlukla sudan ağır metallerin, radyoaktif maddelerin ve amonyum iyonunun uzaklaştırılması, suyun yumuşatılması ve renk giderimi gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [8].

Zeolitlerin iyon değişimini etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar katyon türü, sıcaklık, çözeltideki katyon türünün derişimi, çözeltideki katyona bağlı anyon türü, çözücü ve zeolit yapısı olarak belirlenebilir [3]

Zeolitin bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğer gram sayısı iyon değişim kapasitesi olarak tanımlanabilir. Zeolitlerde iyon değişimi zeolitin iyon değişim kapasitesine de bağlıdır [3]. İyon değiştirmenin miktarı ‘iyon değiştirme kapasitesi’ (İDK) ile ifade edilmektedir. İDK’ nın ölçüsü gram veya 100 gram zeolit başına değiştirilebilen mol sayısıdır. Bazen mol sayısı yerine eşdeğer ağırlık da kullanılmaktadır. Bazı doğal zeolitler için iyon değişim kapasiteleri verilmiştir (Bkz. Çizelge 2.1) [1].

Zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Yüksek iyon değişim kapasitesi, düşük Si/ Al oranları olan zeolitlerde sağlanır. Bu oran en düşük Zeolit A ve Zeolit X’ de görülmektedir (Bkz. Çizelge 2.1). Bu oran zeolitlerde ulaşılabilecek en yüksek alüminyum oranını verir [2].

Çizelge 2. 1. Bazı zeolitler için iyon değişim kapasiteleri [1]

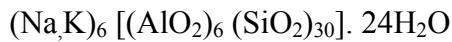
Zeolit	(Si/Al) mol oranı	(m.eşd.katyon / g kuru zeolit)
Mordenit	5,0	2,3
Klinoptilolit	4,5	2,2
Eriyonit	3,0	3,1
Çabazit	2,0	3,7
Zeolit X	1,5	4,7
Zeolit A	1,0	5,5

2. 4. Klinoptilolitin Yapısı, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Klinoptilolitler volkanik tortul kayalardan alınan doğal zeolitlerdir. Klinoptilolit ismi ilk defa 1923 yılında Shaller tarafından hülandit grubu zeolitlerin alkali ve zengin silisyum üyelerini tanıtmada kullanılmıştır. Klinoptilolit dünyada en bol bulunan zeolit türleri arasındadır. Doğal klinoptilolit hülandite benzer yapıdadır. Fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı iki zeolit türleridir. Bu iki zeolit türü içerdikleri katyon yapıları bakımından birbirinden ayrılabilir. Klinoptilolitin

katyonları alkali baskındır [9]. Klinoptilolit silika bakımından hülandite göre daha zengindir ve ısıya daha fazla dayanıklıdır. Adsorbent olarak kullanım söz konusu ise klinoptilolit dehidrasyonda kararlılığı bakımından hülandite göre daha uygundur [7]. Klinoptilolitte Si/Al mol oranı genellikle 4,3 – 5,3 arasında değişmektedir. Ayrıca yüksek asit bazlara karşı dayanıklıdır (kararlı olduğu aralık pH 1,5-11). Hülandit ısıtıldığında 230⁰C’ de hülandit B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte ve 350⁰ C’ de tamamen amorflaşmaktadır, buna karşılık klinoptilolit 700⁰ C’ ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir.

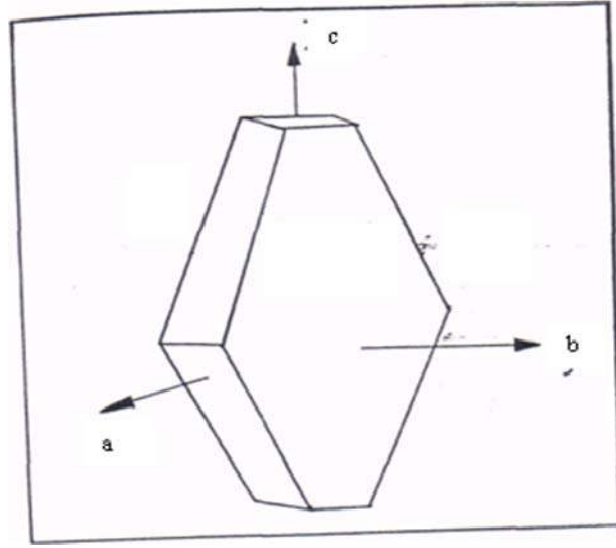
Klinoptilolitin birim hücre yapısı monokliniktir (Bkz. Çizelge 2.2). Genellikle 72 oksijen atomu ve 24 su molekülü içerir. Na⁺, K⁺, Mg⁺² ve Ca⁺² iyonları ana katyonlardır [3]. Klinoptilolitler 3 boyutlu silikon ve alüminyum tetrahedral iskelet yapısındadır ve birim hücre formülü ise,



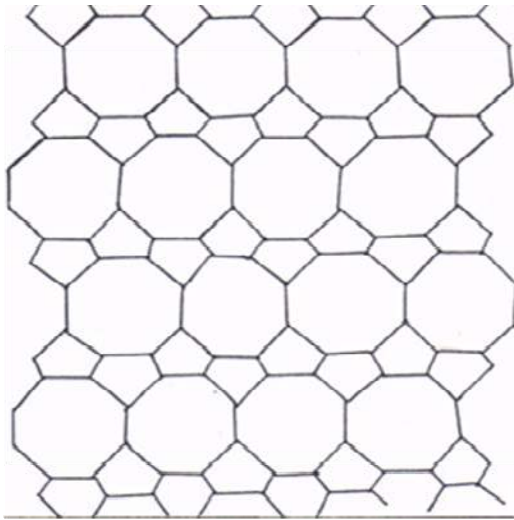
olarak tanımlanabilir [3]. Klinoptilolitin bazı yapısal özellikleri Çizelge 2.2’ de verilmektedir. Birim hücrenin koordinat sistemi tek bir hücre olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Klinoptilolitin iskelet yapısı ayna düzlemleriyle sınırlandırılmıştır. Plakalar içeriyormuş gibi düşünülebilir. Plakalar yapıyı oluşturmakta ve ayna düzlemleri içinde oksijen atomlarıyla bağlanmaktadır. Yapı içinde A, B, C olmak üzere toplam üç kanal vardır [10].

Klinoptilolitin yapısı a, b ve c eksenleri boyunca kesişen bir seri kanaldan meydana gelmektedir (Bkz. Şekil 2.2). Klinoptilolitin tetrahedral yapısının gaz geçirmeyen yüzeyleri (b eksenini boyunca gaz taşınmaz) tarafından ayrılmış kanalların her bir yüzeyi a ve c eksenlerince kesişen kanallar boyunca gaz geçebilir. C kanalı (8 üyeli halka), A kanalı (10 üyeli halka) ve B (8 üyeli halka) kanallarını kesiştiren a eksenini boyunca yer alırken, A ve B kanallarını birim hücrenin c eksenine ve birbirine paralel bulunmaktadır. Eliptik yapıdaki 8 ve 10 halkalı birimler düzlemsel olmayan ve kolaylıkla boyutlandırılmayan yapılar

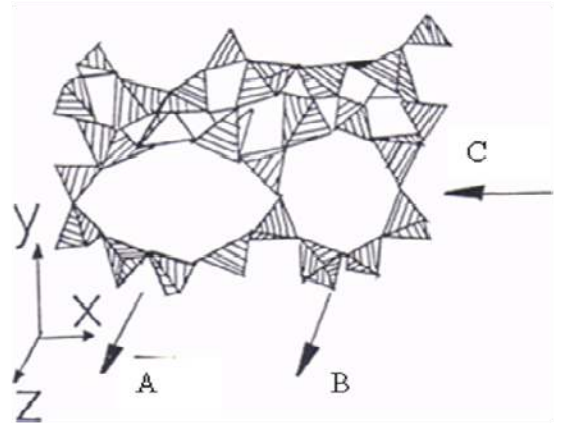
meydana getirmektedir. Klinoptilolitinin yapısındaki negatif yükü dengelemek üzere bulunan katyonlar ve kristal suyu bu A, B, C kanallarında bulunmaktadır [11].



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.2. Klinoptilolitinin birim hücre yapısı [3]

- a) Tek kristal için koordinat sistemi
- b) Kafes yapısı
- c) Kanal eksenleri

Dünyada en çok kullanılan doğal zeolit türü klinoptilolittir. Klinoptilolit özelliklerinden dolayı pek çok işlemlerde kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; toprakta amonyum ve potasyum iyonlarının depolanması için iyon değiştirici olarak, hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak, atık su arıtma işlemlerinde, koku giderici olarak çöp depolama sahalarında, CO₂ ve SO₂' nin adsorpsiyon işlemlerinde ve atık sulardan ağır metallerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca klinoptilolit Sr⁺² ve Cs⁺ iyonlarına karşı seçici olduğu için çoğu zaman radyoaktif suların arıtılmasında da kullanılmaktadır [3, 7].

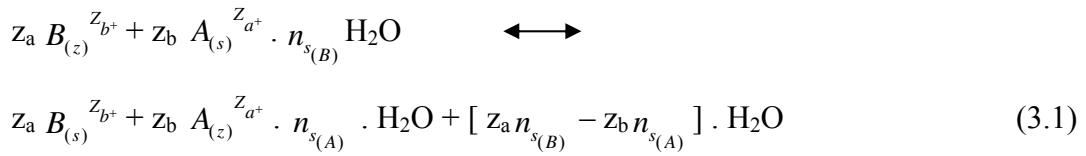
Çizelge 2. 2. Klinoptilolitinin yapısı [3, 12]

Kimyasal içerik	$(\text{Na}, \text{K})_6 (\text{Al}_6 \text{Si}_{30} \text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Simetri	Monoklinik
Sınıfı	Silikatlar
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı ve açık kahverengi
Birim hücre sabitleri	$a = 7,41 \text{ Å}$ $b = 17,89 \text{ Å}$ $c = 15,85 \text{ Å}$ $\beta = 91^\circ 29'$
Birim hücre hacmi	2100 Å^3
Yoğunluk	$2,16 \text{ g/cm}^3$
Birlikte olduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenarid, hektorit, kuvarz, apoflitre, opal, kil, pirit, mordenit, hülandit, şabazit, analsim, erionit, filipsit ve çeşitli borat mineralleri

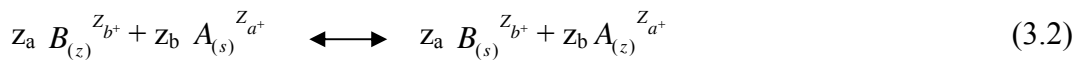
3. İYON DEĞİŞİM TEORİSİ

İyon değiştiriciler, çözünür olmayan ve yer değiştirebilir iyonları taşıyan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir elektrolit çözelti ile temas ettirildiğinde yapısındaki bu iyonlar, elektrolit çözeltideki aynı işaretli iyonların eşdeğer miktarıyla stokiometrik olarak yer değiştirebilir. Zeolitte bir çeşit iyon değiştirici olarak kullanılıp daha çok katyon değişimi için kullanılmaktadır [3].

İyon değişimi sırasında zeolitin yapısında bulunan değişebilir pozitif yüklü iyon ile çözeltide bulunan pozitif yüklü iyon yer değiştirir. Zeolitlerde ikili iyon değişimi için iyon değişim prosesi ,



şeklinde verilebilir [14]. Zeolitteki yer değiştirebilir katyon, $B^{z_{b^+}}$ ile çözeltideki yer değiştiren katyon, $A^{z_{a^+}}$, arasındaki iyon değişimi şu şekilde gösterilebilir. Zeolitin yapısında bulunan sudaki değişim ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu durumda denklem aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.



Burada z_a A katyonunun değeri, z_b B katyonunun değeri, s ve z ise sırasıyla çözelti ve zeolit fazlarını belirtmektedir.

Çözelti ve zeolit fazlarındaki yer değiştirebilen katyon kesri sırasıyla,

$$A_s = \frac{\text{Denge durumunda çözeltideki A katyonunun eşdeğer gram sayısı}}{\text{Başlangıçta çözeltide bulunan toplam katyonun eşdeğer gram sayısı}} \quad (3.3)$$

$$A_z = \frac{\text{Denge durumunda zeolitteki A katyonunun eşdeğer gram sayısı}}{\text{Başlangıçta zeolitte bulunan toplam katyonun eşdeğer gram sayısı}} \quad (3.4)$$

Denge durumunda çözeltideki ve zeolitteki yer değiştirebilen A ve B katyonlarının kesirleri toplamı 1' e eşittir. Yani,

$$A_s + B_s = 1 \text{ ve } A_z + B_z = 1 \text{ dir.}$$

Böylelikle sabit sıcaklıkta ve dengede verilen bir toplam derişim için çözeltideki yer değiştirebilir katyon kesrine (A_s) karşılık zeolit fazındaki yer değiştirebilen katyon kesri (A_z) değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle iyon değişim izotermi oluşturulabilir (Bkz. Şekil 3.1) [3].

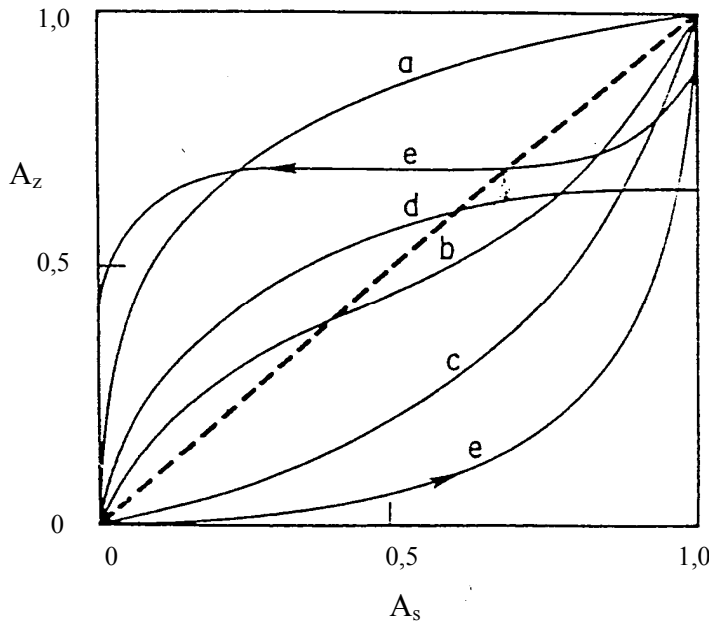
İyon değişimi sırasında zeolitin iki iyondan hangisine karşı daha seçici olduğu ayırma faktörü (α_B^A) ile tanımlanabilir.

$$\alpha_B^A = A_z B_s / B_z A_s$$

Ayrırma faktörü (α_B^A), çözeltideki yer değiştirebilir katyon kesrine (A_s), zeolitteki yer değiştirebilir katyon kesrine (A_z), sıcaklık ve çözeltinin toplam derişimine bağlıdır. Eğer $\alpha_B^A > 1$ ise zeolit A iyonu için seçicidir. Eğer $\alpha_B^A = 1$ ise zeolitin çözeltide bulunan iyonla karşı seçiciliği yoktur. Eğer, $\alpha_B^A < 1$ ise zeolit B iyonu için seçicidir.

İyon değişim izotermi (Bkz. Şekil 3.1) beş şekilde elde edilebilir [3]. **a** eğrisi, $\alpha_B^A > 1$ olduğu durumlarda ortaya çıkar ve zeolit çözeltideki yer değiştirebilir katyona karşı seçicilik gösterir. **b** eğrisi zeolitin yapısındaki yer değiştirebilen

katyona seçiciliğinin bir denge noktasından sonra çözeltideki katyondan fazla olmasıyla ortaya çıkar. **c** eğrisi, $\alpha_B^A < 1$ olduğu durumlarda ortaya çıkar ve zeolit yapısında bulunan katyon için seçicidir. **d** eğrisi, zeolitlerin iyon eleme etkisi nedeniyle ortaya çıkar ve tam bir iyon değişimi olmaz. **e** eğrisi, iyon değişimi iki zeolit fazıyla sonuçlanır.



Şekil 3. 1. $A_{(s)} + B_{(z)} \rightleftharpoons A_{(z)} + B_{(s)}$ reaksiyonu için iyon değişim izotermi [3]

Termodinamik denge sabiti, K_a , a_i aktiviteyi simgelemek üzere aşağıdaki biçimde tanımlanabilir.

$$K_a = \frac{(a_{A,z})^{Z_b} (a_{B,s})^{Z_a}}{(a_{A,s})^{Z_b} (a_{B,z})^{Z_a}} \quad (3.5)$$

Seyreltik çözeltiler için bu ifade,

$$K_a = \frac{(A_z f_A)^{Z_b} (m_{B,s} \gamma_B)^{Z_a}}{(B_z f_B)^{Z_a} (m_{A,s} \gamma_A)^{Z_b}} \quad (3.6)$$

$$K_a = \frac{A_z^{z_b} B_s^{z_a}}{B_z^{z_a} A_s^{z_b}} \frac{(N / z_b)^{z_a}}{(N / z_b)^{z_a}} \frac{\gamma_B^{z_a}}{\gamma_A^{z_b}} \frac{f_A^{z_b}}{f_B^{z_a}} \quad (3.7)$$

$$K_a = K_c \frac{f_A^{z_b}}{f_B^{z_a}} \quad (3.8)$$

olarak tanımlanabilir. Burada, γ ve f sırasıyla çözelti ve zeolit fazlarındaki iyonik aktivite katsayılarını, N numunenin toplam derişimini ve K_c ise düzeltilmiş seçicilik katsayısını göstermektedir.

3.1. Arrhenius ve Debye – Hückel Teorisi

Arrhenius teorisine göre bir çözeltideki iyonlar, ideal gazlarda olduğu gibi serbestçe hareket edebilmektedirler. Bu teori seyreltik çözeltiler için geçerli olmaktadır fakat derişik çözeltilerde bu teori için bazı sapmaların meydana geldiği görülmüştür. Arrhenius teorisindeki sapmaların çözelti içinde bulunan yüklü taneciklerin, yüksüz tanecikler gibi serbestçe hareket edebileceklerinin kabul edilmesinden ileri geldiği anlaşılmıştır. Çünkü derişik çözeltide tanecikler arası mesafeler azalmakta ve iyonlar arasındaki çekme ve itme kuvvetleri etkili olmaktadır. Derişik çözeltiler içinde bulunan iyonlar artık kendi başlarına hareket edememekte dolayısı ile kendilerinden beklenen etkinlikleri gösterememektedirler [13].

Debye–Hückel tarafından, Arrhenius teorisi yeni deneyler ile geliştirilmiştir. Derişik çözeltilerde gözlenen sapmalar Debye–Hückel tarafından şöyle açıklanmıştır. Çözelti içinde bulunan yüklü tanecikler diğer yükten olan tanecikler ile sarılmış durumdadır. Seyreltik çözeltilerde, iyonlar arasındaki mesafe arttığı için (+) ve (-) yüklü iyonlar arasındaki çekme kuvvetleri de gittikçe etkisiz hale

gelmektedir. Derişik çözeltilerde, her iyon zıt yüklü iyonlar tarafından sarılmış küre biçimli bir yumağın içinde bulunmaktadır. Bu yumağın çapı, iyonun yüküne ve çözeltinin derişimine bağı olarak artmaktadır [13]. Saf tuzların aktivite sabitleri Debye – Hückel eşitliğı ile bulunabilir.

$$\log \gamma_{A_i X_j} = \frac{-A' |z_a z_b| I^{1/2}}{1 + \beta a I^{1/2}} + bI \quad (3.9)$$

Burada,

γ : Aktivite katsayısı

A' ve β : Çözücü (su) için değışik sıcaklıklarda Debye–Hückel sabiti olup 25°C’de

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

I : İyonik kuvvet

a : Çözeltideki tuzun çapı

b : Sıcaklığa bağıli sabit

olarak tanımlanmaktadır [13].

Çözelti içinde bulunan yabancı iyonlar da aktivite katsayısına etki edip yer değıştirebilen katyonun derişimini arttırır. Bir çözeltide bulunan (+) ve (-) yüklü bütün iyonların çözeltinin aktiviteğı üzerine etkisini ifade etmek üzere iyonik kuvvet kavramı kullanılır. m_i , iyonların molalitesi ve z_i , iyonların yükleri olmak üzere iyonik kuvvet;

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

olarak tanımlanabilir [13]. Debye – Hückel sabitleri olan A' ve β ise,

$$A' = \left(\frac{2 \pi N}{1000} \right)^{1/2} \left\{ \frac{e^3}{[2,303 (4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r A k T)^{3/2}]} \right\} \quad (3.11)$$

$$\beta = [N e^2 / (500 \epsilon_0 \epsilon_{r,A} k T)]^{1/2} \quad (3.12)$$

olarak ifade edilebilir.

Burada,

N : Avagadro sayısı,

e : Proton yükü,

ϵ_0 : Boşluk dielektrik sabiti,

$\epsilon_{r,A}$: Çözücü dielektrik sabiti,

k : Boltzman sabiti,

T : sıcaklık

olarak tanımlanmıştır [13].

İyonik kuvvet ile aktiflik katsayısı arasındaki bağıntı Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. İyonik kuvvet ile aktiflik katsayısı arasındaki bağıntı [15]

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

Bir çözeltideki elektrolitlerin birbirlerine göre ortalama aktiflik katsayıları ise aynı iyonik şiddetteki saf tuzların aktiflik katsayıları kullanılarak, Glueckauf metodu ile bulunur.

$$\log \gamma_{A_i X_j}^{B_i X_j} = \log \gamma_{A_i X_j} + \frac{m_B}{4I (|z_a| + |z_x|)} [\alpha_{B1} \log \gamma_{A_i X_j} - \alpha_{B2} \log \gamma_{B_i X_j} - \alpha_{B3} A' / (1 + \Gamma^{1/2})] \quad (3.13)$$

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

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

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

$A' = \text{Debye - Hückel sabitidir.}$

Benzer şekilde,

$$\log \gamma_{B_i X_j}^{A_i X_j} = \log \gamma_{B_i X_j} + \frac{m_A}{4I (|z_b| + |z_x|)} [\alpha_{A1} \log \gamma_{B_i X_j} - \alpha_{A2} \log \gamma_{A_i X_j} - \alpha_{A3} A' / (1 + \Gamma^{1/2})] \quad (3.14)$$

gösterilebilir.

İyonik aktiflik katsayılarının oranı, Γ , çözeltideki elektrolitlerin birbirlerine göre ortalama aktiflik katsayılarının oranından bulunabilir.

$$\Gamma = \frac{(\gamma_{A_i X_j}^{B_i X_j})^{z_a (z_b + |z_x|) / |z_x|}}{(\gamma_{B_i X_j}^{A_i X_j})^{z_b (z_a + |z_x|) / |z_x|}} \quad (3.15)$$

Buradan, düzeltilmiş seçicilik katsayısı, K_c ,

$$K_c = \frac{A_z^{z_b} B_s^{z_a}}{B_z^{z_a} A_s^{z_b}} \quad (3.16)$$

Eğer, toplam çözelti derişimi $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$, ten küçük ise, aşağıdaki eşitlikler Gibbs – Duhem denkleminde türetilebilir.

$$\ln K_a = (z_b - z_a) + \int_0^1 \ln K_c \, dA_z \quad (3.17)$$

$$\ln f_A^{z_b} = (z_b - z_a) B_z - \ln K_c + A_z \ln K_c + \int_{A_z}^0 \ln K_c \, dA_z \quad (3.18)$$

$$\ln f_B^{z_a} = - (z_b - z_a) A_z + A_z \ln K_c - \int_0^{A_z} \ln K_c \, dA_z \quad (3.19)$$

Sonuç olarak, serbest enerji değışimi, ΔG^0 , ise aşağıdaki eşitlikten bulunabilir.

$$\Delta G^0 = \frac{-R \times T}{z_a \times z_b} \times \ln K_a \quad (3.20)$$

3. 2. İyon Değişimi ile Atık Sulardan Metalleri Uzaklaştırma

Ekosistemin bir bölümünü oluşturan su ortamı, kullanılmış sular ve diğer atıklar için bir alıcı ve uzaklaştırıcı bölge olarak kullanıldığında, ekosistem içinde hava ve toprağa oranla en yoğun kirlenmeye uğrayan kısımdır. Doğal dengeyi bozan kirlетici unsurlar; organik maddeler, endüstriyel atıklar, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, pestisidler, inorganik tuzlar ve yapay organik kimyasal maddeler olarak özetlenmektedir. Ağır metaller bu sınıflandırmaya göre, endüstriyel atıklar ve bazı pestisidler içinde yer alıp ekolojik dengeyi tehdit eder düzeye ulaşmaktadır.

Evsel atık sular ve kimya endüstrisi dışındaki küçük endüstriler düşük miktarlarda metal içerirler. Kimya endüstrisinde ise bu değerler oldukça yüksek derişimlere ulaşmaktadır (Bkz. Çizelge 3.2) [16].

Atık sularda metaller; çözünmüş, çözünmemiş, inorganik, organik, indirgenmiş, okside, serbest, çökmüş, adsorplanmış ve kompleks formlarda bulunabilir. Metal uzaklaştırma işlemleri sırasında metalin uzaklaştırılması istenen formu seçilir veya metal kullanılacak uzaklaştırma metoduna uygun bir forma dönüştürölür. Genellikle atık sudan metalleri uzaklaştırmak için çöktürme metodu kullanılmaktadır. Çözünmüş metallerin çöktürölmesi su kalite standardında istenen değerlere metalleri indirmek için yeterli olmamaktadır [17].

Çizelge 3. 2. Atık sulardaki ağır metallerin kaynakları ve sudaki derişimleri [16]

Ağır metal	Kaynak endüstri	Atık sudaki derişim
Çinko (Zn)	Çelik endüstrisi Çinko ve pirinç kaplama Kağıt endüstrisi Gübre endüstrisi	0,2 – 1000 mg / L
Bakır (Cu)	Metal temizleme end. Kaplama boyaları end. Maden end. Metal işleme end. Gübre end.	3000 – 50000 mg / L
Kadmiyum (Cd)	Seramik end. İnorganik boyalar Teksti boyaları Piller...vb.	10 – 1000 mg / L
Nikel (Ni)	Kaplama end.	0,4 – 900 mg / L
Kurşun (Pb)	Pil üretimi Petrol rafinerileri Maden tasfiyehanesi...vb.	2,0 – 400 mg / L
Mangan (Mn)	Çelik end. Cam ve seramik end. Boya ve vernik end. Gübre end. Mürekkep end...vb.	1 – 50 mg / L

Metalleri çöktürme yoluyla uzaklaştırmak için kullanılan metotların; büyük hacimlerde, pahalı ve çoğu zaman zararlı atık olarak tanımlanan çamur oluşturması, çöktürme işleminin yaklaşık 4⁰C’ de yapılması, düşük metal derişimlerinde etkili uzaklaştırma yapamaması, uzaklaştırılan metallerin kayıp olması nedenlerinden dolayı günümüzde tercih edilen metot konumundan uzaklaşmaya başlamıştır [18].

Zeolitlerin geri kazanımının olması, yüksek ve düşük metal derişiminde etkili uzaklaştırma yapabilmesi, işletiminin ucuz ve kolay olması nedenlerinden dolayı sulardan metalleri uzaklaştırmak amacıyla günümüzde üzerinde önemle durulan bir materyal konumuna gelmiştir. Bu amaçla doğal ve yapay zeolitler kullanılabilmektedir.

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Zeolitlerin önemli özelliklerinden birisi de seçici olarak katyon değiştirebilmeleridir. Doğal zeolitler ağır metal katyonlarına çok iyi seçicilik gösterirler. Bu nedenle, endüstriyel atık suların arıtımı ve proses sularından ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla doğal zeolitler kullanılabilir. Bu amaçla birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar daha çok bir tür doğal zeolit olan klinoptilolit üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak, özellikle klinoptilolit yapısındaki yer değiştirebilir katyonların miktarlarının bulundukları bölgeye göre değişmesi sonucu çalışmalardan farklı sonuçlar elde edilmiştir.

Quki ve Kavannagh tarafından yapılan deneysel çalışmada oda sıcaklığında, 1mg/L ila 10 mg/L arasında değişen metal derişiminde doğal klinoptilolit ve çabazit zeolitlerinin ağır metallere karşı seçicilikleri araştırılmıştır.

Çabazit için seçicilik; $Pb > Cd > Zn > Co > Cu > Ni > Cr$, klinoptilolit için seçicilik ise; $Pb > Cu > Cd > Zn > Cr > Co > Ni$ olarak belirlenmiştir. Çözelti pH' ının metal gideriminde etkili olduğu görülmüş ve klinoptilolit ve çabazitin ağır metal gideriminin çözelti içinde bulunan diğer ağır metallerden etkilenmediği ortaya çıkmıştır [19].

Langella ve Passini tarafından yapılan deneysel çalışmada 25°C' de ve 0.1 N çözelti derişiminde Sardinia klinoptiloliti Na-formuna çevrilerek ikili iyon değişimi çalışılmıştır. Seçicilik sırası; $NH_4^+ > Pb^{+2} > Na^+ > Cd^{+2} > Cu^{+2} \approx Zn^{+2}$ olarak belirlenmiştir. Teorik katyon değişim kapasitesi: 2,53 - 2,66 meş/g, kullanılabilir katyon değişim kapasitesi: 2,22 - 2,38 meş/g, en yüksek değişim düzeyi: NH_4^+ : 90.1%, Cu^{+2} : 66.3%, Zn^{+2} : 53.8%, Cd^{+2} : 37.3%, Pb^{+2} : 74.5% olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Cu^{+2} iyonu için denge sabiti, K_a , 0,11 ve serbest enerji değişimi, ΔG^0 , 2,71 kJ/eşg ve Zn^{+2} iyonu için denge sabiti, K_a , 0,10 ve serbest enerji değişimi, ΔG^0 , 2,83 kJ/eşg olarak bulunmuştur [20].

Inglezakis ve arkadaşlarının tarafından yapılan çalışmada doğal klinoptilolit üzerinde Pb^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} ve Cr^{+3} iyon değişim özellikleri araştırılmıştır. Toplam derişim 0,01 N' de ve sıcaklık $27\pm1^{\circ}C$ ' de gerçekleştirilen deneylerde doğal klinoptilolitın seçiciliği, $Pb^{+2} > Cr^{+3} > Fe^{+3} > Cu^{+2}$ olarak bulunmuştur. Toplam katyon değişim kapasitesi 2,64 meş/g ve toplam başlangıç derişimi 0,01 N' de en yüksek iyon değişim seviyesi Cu^{+2} katyonu için $0,37\pm0,06$, Cr^{+3} katyonu için $0,39\pm0,03$, Fe^{+3} katyonu için $0,30\pm0,01$ ve Pb^{+2} katyonu için $0,98\pm0,11$ olarak bulunmuştur [21].

Petrus ve Warchol' un tarafından yapılan deneysel çalışmada $25^{\circ}C$ ' de, klinoptilolit ile Na-Cu, Na-Cd, ve Na-Pb sistemlerinde ikili iyon değişimi üzerine çalışılmıştır. Deneysel verilerin değerlendirilmesinde Freundlich, Langmiur ve termodinamik denge modelleriyle çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlarla uyuşan en iyi modellemenin termodinamik model olduğu ileri sürülmüştür [22].

Inglezakis ve arkadaşları tarafından yapılan deneysel çalışmalarda doğal Yunan klinoptiloliti ile $25^{\circ}C$ ' de Pb^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} ve Cr^{+3} katyonlarından oluşan tekli, ikili ve dörtlü sistemlerde seçicilik serileri belirlenmiştir. Klinoptilolit ile ağır metal uzaklaştırılmasında çözeltilerin asitliğinin etkisi araştırılmıştır. Cu^{+2} ve Cr^{+3} katyonlarının asiditeye karşı en hassas iyonlar olduğu belirlenmiştir. Çözelti derişimi 0,01 N ve pH'nın 2 olduğu durumda ikili ve çoklu sistemlerde tek günlük denge deneyleri sonucunda seçicilik sırası: $Pb^{+2} > Fe^{+2} > Cr^{+2} \geq Cu^{+2}$ ve yine tek günlük denge deneyleri sonucunda asidite ayarlanmadığında ise seçicilik sırası: $Pb^{+2} > Cr^{+2} > Fe^{+2} \approx Cu^{+2}$ olarak bulunmuştur [23].

Ülkü ve Top tarafından yapılan deneylerde Na-formundaki klinoptilolit ile $25^{\circ}C$ ' de 0,1 N toplam çözelti derişiminde Ag^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} katyonları ile çalışılmıştır. Belirlenen seçicilik sırası: $Ag^{+2} > Na^{+2} > Zn^{+2} > Cu^{+2}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca standart serbest enerji değişimleri: Ag-Na: -6,0, Zn-Na:2,03, Cu-Na: 3,09 kJ/eşg olarak hesaplanmıştır [24].

Torgo ve arkadaşları tarafından yapılan deneylerde 23⁰C’ de, doğal klinoptilolit kullanarak Pb⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² iyonları için değişik adsorpsiyon izoterm eşitlikleri ile seçicilik çalışmaları yapılmıştır. Basit stokiometrik eşitlikler kullanılarak iyon değişim parametrelerinin hesaplanması için; Langmiur-Freundlich, Redlich-Petersen, Toth, Dubinin-Radushkevich, Dubinin- Radushkevich ve Lineweaver-Burk adsorpsiyon izoterm eşitlikleri kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri olarak: Zn için: 8,57-5,10 mmol/L, Cu için: 7,60-3,43 mmol/L, Pb için: 8,94-1,79 mmol/L kullanılmış ve seçicilik sırası: Pb⁺² > Cu⁺² > Zn²⁺ olarak belirlenmiştir [25].

Erdem ve arkadaşları doğal klinoptilolitte 25 °C’ de, metal derişimleri çözelti 100–400 mg/L aralığında değiştirilerek, Cu⁺², Co⁺², Zn⁺² ve Mn⁺² katyonları için çalışmalar yapmışlardır. İzoterm modelleri olarak Langmiur, Freundlich, ve Dubinin-Kaganer - Radush Kevich kullanılmıştır. Seçicilik sırası: Co⁺² > Cu⁺² > Zn⁺² > Mn⁺² olarak belirlenmiştir [26].

Trgo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada çinko iyonunun klinoptilolit ile tutulmasının kinetik açıdan incelemesini yapmışlardır. Çinko katyonu için başlangıç derişiminin azalması dengeye gelme süresini azalttığı gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresince hız belirleme basamağının film ve partikül yüzeyine difüzyon olduğu görülmüştür. Düşük çinko derişimlerinde, deneysel sonuçlarla en iyi heterojen difüzyon kinetik modelinin uyduğu belirlenmiştir [27].

Petrus ve Warchol Na-formundaki klinoptiloliti kullanarak Pb⁺², Cu⁺² ve Cd⁺² katyonları için üçlü ve dörtlü iyon değişimi çalışmaları yapmışlardır. Sıvı fazdaki ölçülen aktivasyon sabiti için Pitzer modeli, katı fazdaki ölçülen aktivasyon sabiti için Wilson modeli kullanılmıştır. Çalışılan her sistem için iyon değişim kapasitesinin değiştiği bulunmuştur. Denge modellenmesinde ise Langmiur modelleri ve termodinamik sorpsiyon modelleri kullanılmıştır [28].

Athanasiadis ve Helmreich yaptıkları çalışmada doğal klinoptilolitler ve Na-formundaki klinoptilolitler ile çinko iyonunun farklı pH' larda uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Doğal klinoptilolitler gözenek tıkanması sonucu daha düşük iyon kapasitesi sergilemekte ve iyon değişim hızı daha düşük olmaktadır. Bu yüzden Na-formundaki klinoptilolit doğal klinoptilolite göre daha iyi bir tutma gerçekleştirdiğini elde etmişlerdir. Düşük metal derişimlerinde klinoptilolit iyon değişim davranışının yüzey yükü tarafından belirlendiğini, doğal ve Na-formundaki klinoptilolit iyon değişim verimliliğinin çözelti pH' ından çok fazla etkilendiğini belirtmişlerdir. Ayrıca yüksek metal derişimlerinde, klinoptilolit iyon değişim hızının çözeltideki diğer iyonlardan etkilendiğini de belirtmişlerdir [29].

Inglezakis ve arkadaşları yaptıkları çalışmada doğal Yunan klinoptiloliti kullanılarak ağır metal gideriminde çözeltideki anyon ve katyonların iyon değişimine etkisi incelenmiştir. Çözeltide Pb^{+2} , Fe^{+3} , Cr^{+3} ve Cu^{+2} ağır metalleriyle birlikte bulunan katyonlar NH_4^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^+ , K^+ ve Li^+ , anyonlar ise Cl^- ve Br^- kullanılarak çalışılmıştır. Çözeltide anyon ve katyonların ağır metallerle beraber bulunmasının ağır metal uzaklaştırmasını düşürdüğü belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada ağır metaller için seçicilik sırası: $Pb^{+2} > Fe^{+3} > Cr^{+2} > Cu^{+2}$ olarak elde edilmiştir [30].

Kurtoğlu ve Atun yaptıkları çalışmada Na-formundaki klinoptilolit ile Pb^{+2} iyon değişim dengesi ve kinetiğini elektrokimyasal yöntemler ile incelemişlerdir. Başlangıç çözelti derişimleri 1×10^{-4} M civarında tutulduğunda McKay sabitlerinden elde edilen film ve partikül difüzyon sabitlerinin fazla etkilenmediği gözlemlenmiştir. İyon değişimi, muamelenin ilk dakikalarında partikül difüzyonu ile gerçekleşmektedir. Düşük Pb^{+2} derişimlerinde ($< 10^{-3}$ M) Pb/Na değişiminin H^+ iyonlarından etkilendiği belirtilmiştir. Ayrıca hızlı ve yavaş prosesler kullanılarak Pb^{+2} iyonu için adsorpsiyon ve iyon değişim parametreleri (E_a (kj/mol), ΔH (kj/mol), ΔS (kj/mol K) ve ΔG (kj/mol)) belirlenmiştir [31].

Yağız yaptığı çalışmada 25⁰C’ de, 0,1 ve 0,01 N çözelti derişimlerinde Na-formundaki klinoptilolit ile Pb⁺², Cd⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² iyonları için iyon değişim denge çalışmaları yapmıştır. Bu izotermeler kullanılarak klinoptilolitin bu iyonlar için seçicilik sırası;

Pb⁺² > Cd⁺² > Cu⁺² > Zn⁺² olarak bulunmuştur. Bu izotermeler zeolit X için elde edilen izotermelerle karşılaştırılmıştır. Çalışılan iyonlar için zeolit X’ in klinoptilolitten daha seçici davrandığı bulunmuştur. Çalışmanın devamında Cd⁺² ve Pb⁺² iyonları için 25⁰C’ de ve 0,01 N çözelti derişiminde iki farklı tanecik boyutunda karıştırmalı bir reaktörde incelenmiştir. Kullanılan sistemin homojen faz modeline uyduğu varsayılarak matematiksel bir model geliştirilmiş ve model Langmiur yaklaşımı kullanılarak analitik olarak çözülmüştür. Elde edilen çalışmalardan klinoptilolitin kurşun ve kadmiyum iyonları için her noktada seçici olduğu, çinko ve bakır iyonu için ise sadece yüksek zeolit / çözelti oranlarında seçici davrandığı gözlemlenmiştir [32].

Stylianou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada doğal klinoptilolit kullanılarak Pb⁺², Cu⁺² ve Zn⁺² iyonları için iyon değişim özellikleri araştırılmıştır. Toplam çözelti derişimi 0,01N, sıcaklık 25⁰C ve pH 4 alınarak üç değişik akış hızında sabit yatak deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda doğal klinoptilolitin seçiciliği: Pb⁺²>Zn⁺²≥Cu⁺² olarak elde edilmiştir [35].

Izgana ve arkadaşları; Küba klinoptilolitini NH₄-formuna çevirerek değişik sıcaklıklarda Cu⁺² iyonu için iyon değişim çalışmaları yapmışlardır. İyon değişim çalışmaları NH₄-formundaki klinoptilolit kullanılarak Cu⁺² iyonunun giderilmesi ve kinetik parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Sıcaklık 25⁰C ve 80⁰C alınarak yapılan deneysel çalışmalar sonucunda sıcaklığın artmasıyla dış difüzyon hızının kayda değer ölçüde arttığı, buna karşın iç difüzyon sabitindeki artışın çok küçük olduğu gözlemlenmiştir [36].

Çoruh tarafından yapılan çalışmada Gördes klinoptiloliti farklı sıcaklıklar ve farklı çözelti derişimleri kullanılarak Na-formuna çevrilmiştir. Orijinal klinoptilolit ile Na-formuna çevrilen klinoptilolit numuneleri kullanılarak Zn^{+2} iyonu için iyon değişim çalışmaları yapılmıştır. Na-formuna çevrilen klinoptilolit numunelerinde yapıya alınan Zn^{+2} iyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Toplam çözelti derişimi 2M olan NaCl çözeltisi kullanılarak Na-formuna çevrilen klinoptilolit numunesinin Zn^{+2} iyonu için yapılan iyon değişim deneylerinde en yüksek değişim kapasitesini gösterdiği belirtilmiştir. Deneysel verilerin değerlendirilmesinde Langmiur ve Freundlich denge modelleriyle çalışmalar yapılmıştır. Zn^{+2} iyonu için en iyi modelin Langmiur modeli olduğu ileri sürülmüştür [37].

Costaldi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında ve pH 5,5 değerinde, doğal zeolit kullanılarak Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için seçicilik çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda doğal klinoptilolitin seçicilik sırası: $Zn^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2}$ olarak belirlenmiştir [38].

Yapılan kaynak araştırmasının ışığında sodyum formundaki klinoptilolit kullanılarak genel olarak bahsedilen $25^{\circ}C$ sıcaklık (oda sıcaklığı) ve 0,1 N toplam çözelti derişiminde çalışılmıştır. Klinoptilolit numunesi Langella [20], Petrus [28], Ülkü [24], Athanasiadis [29], Kurtoğlu [31] ve Yağız [32] tarafından yapılan çalışmalara benzer olarak sodyum formundaki klinoptilolite çevrilmiştir. Athanasiadis tarafından yapılan çalışmada [29] bahsedilen; 'Doğal klinoptilolitler gözenek tıkanması sonucu daha düşük iyon kapasitesi sergilemekte ve iyon değişim hızı daha düşük olmaktadır' bulgusu klinoptilolitin tek iyon formuna çevrilmesinde etkili olmuştur. İncelenen çalışmalarda genel olarak çalışılan ağır metaller Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, Co, Fe, Ni' dir. Bu çalışmada, ağır metallerden iki tanesi seçilerek çalışılmıştır. Ağır metaller olarak Quki [19], Langella [20], Inglezakis [21], Petrus [28], Trgo [27], Ülkü [24], Erdem [26] ve Yağız [32] tarafından yapılan çalışmalara benzer olarak çinko ve bakır katyonları seçilmiştir. Bu katyonların genel olarak incelenen çalışmalarda seçicilik sıralamasında genelde sonlarda olması araştırma isteğini doğurmuştur. Kaynak

araştırmasına bakıldığında tersinirlik konusunda bilgi verilmemektedir. Bu nedenle incelenen çalışmalara ek olarak doğal klinoptilolit ağır metallerin formlarına çevrilerek tersinir sistemlerde de çalışılması planlanmıştır.

5. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada, sudaki Cu^{+2} ve Zn^{+2} metallerinin giderilmesi için bir tür doğal zeolit olan Batı Anadolu klinoptilolitinin kullanımı incelenmiş ve Cu^{+2} ve Zn^{+2} katyonları ile Na^{+} katyonunun iyon dengesi araştırılmıştır. Bu amaçla 4 aşamalı bir yöntem izlenmiştir;

1. aşamada; zeolit örneği tanımlanmıştır,
2. aşamada; klinoptilolit tek iyon formuna çevrilmiştir,
3. aşamada; iyon değişim denge deneyleri yapılmıştır ve
4. aşama olarak ters yönde iyon değişim denge deneyleri yapılmıştır.

5. 1. Zeolit Örneğinin Tanımlanması

Çalışmada, Gördes yöresine ait klinoptilolit örnekleri kullanılmıştır. Kullanımdan önce klinoptilolitler kırıcıda kırılıp elek analizleri yapılmıştır ve klinoptilolit numunelerinin tanecik çapları yaklaşık 0.5–1 mm değerlerinde çalışılmıştır. Bu örneklerin X-ışını kırınım deseni (Philips PW 1840 model cihaz kullanılarak) ve XRF yöntemine dayanarak kimyasal analizi (AXIOS PAN analytical model cihaz kullanılarak) yapılmıştır.

5. 2. Klinoptilolit Sodyum Formuna Dönüştürülmesi

Doğal klinoptilolit yapısında yer değiştirebilir katyon olarak sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum gibi bileşenler içermektedir. Zeolit yapısındaki her iyonun çözeltide bulunan iyon seçiciliği farklı olmaktadır. Klinoptilolit ile çalışırken tek iyon formunda olması iyon değişim deneylerinde ortaya çıkabilecek üçlü, dördü iyon değişimini engellemektedir. Bu nedenle klinoptilolit tek iyon formuna çevrilmiştir.

Bu amaçla, tanecik çapları 0.5 - 1 mm arasında değişen klinoptilolit örnekleri NaCl çözeltisi ile muamele edilmiştir. Zeolit (gram)/ çözelti (mL) oranı yaklaşık 1/50

olacak şekilde klinoptilolit ve 1 N NaCl (Riedel-de Haen, ekstra saf, en fazla %0,00002 Al) çözeltisi içeren karışımlar hazırlanmıştır. Bunun için her bir erlene yaklaşık 5 gram klinoptilolit örnekleri koyulup, üzerlerine 250 mL toplam derişimi 1 N olan NaCl çözeltisi ilave edilmiştir. Sıcaklığı $25^{\circ}\text{C}\pm 2$ (oda sıcaklığı) olacak şekilde ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda (GFL 1092) üç hafta bekletilmiştir. İyon değişim hızını arttırmak ve iyon değişimini tam olarak sağlayabilmek amacıyla NaCl çözeltisi her gün taze çözelti ile değiştirilmiştir. Deney sonunda çalkalamalı su banyosunda bekletilip süzülerek numunelerin yüzeyinde iyon kalmaması için 5-10 mL deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan numuneler 105°C ' deki etüvde (Nüve FN 300) 2–3 gün bekletilerek kurutulmuştur. Bu işlemlerle yaklaşık 50 gram klinoptilolit sodyum formuna dönüştürülmüştür. Bu numunelerin karakterizasyon çalışmaları için yaklaşık 5 g klinoptilolit numunesi kullanılarak XRF yöntemine dayanarak kimyasal analizi (AXIOS PAN analytical model cihaz kullanılarak) ve X-ışını kırınım desenleri (Philips PW 1840 model cihaz kullanılarak) elde edilmiştir. Sonuçlara göre yer değiştirebilen katyonların oranları ve orijinal klinoptilolit ile sodyum formundaki klinoptilolit örneğinin XRF yönteminden elde edilen kimyasal analizleri ve X-ışını kırınım desenleri değerlendirilmiştir.

5. 3. İyon Değişim Denge Deneyleri

Bu aşamada sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolit numunelerinin bakır (Cu^{+2}) ve çinko (Zn^{+2}) iyonlarına karşı seçiciliği araştırılmıştır. Bunun için öncelikle her iki iyonda dengeye gelme süreleri belirlenmiştir. Daha sonra iyon değişimi denge deneylerini yapabilmek için g klinoptilolit/ mL çözelti oranları 1/2 ile 1/1000 arasında değişen numuneler hazırlanmış ve belirlenen sürelerde iyon değişim denge deneyleri yapılmıştır.

Dengeye gelme süresinin belirlenmesi:

Bu amaçla öncelikle iyon değişim denge deneylerinde kullanılacak olan çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltiler $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen, saf kristal) kullanılarak 0,1 N toplam derişimlerde hazırlanıp pH'ları (pH kağıdı kullanılarak) belirlenmiştir. Hazırlanan çözeltiler belirlenen klinoptilolit / çözelti oranlarını sağlayacak miktarda erlene alınarak, üzerlerine hassas terazide tartılmış sodyum formundaki klinoptilolitler ilave edilmiştir (1g klinoptilolit / 100 mL çözelti içeren numuneler bakır ve çinko katyonları için ayrı ayrı hazırlanmıştır). Numuneler su banyosuna konulduktan sonra denge durumuna gelip gelmediğini kontrol için belirli aralıklarla erlenden örnekler alınıp Jenway PFP7 8515 alev fotometrisi kullanılarak sodyum analizleri yapılmıştır. Son olarak numunelerin zamana karşı derişim grafiğı çizilerek Cu^{+2} ve Zn^{+2} katyonları için derişim değerlerinin sabit kaldığı nokta dengeye gelme süresi olarak belirlenmiştir (Bkz. EK-2). Bu süreler sonunda klinoptilolit ve çözelti birbirinden ayrılarak klinoptilolit örnekleri yüzeyde iyon kalmaması için ılık deiyonize su ile yıkanmıştır.

İyon değişim denge deneyleri:

Dengeye gelme süresi belirlendikten sonra denge deneyi çalışmaları için g klinoptilolit / mL çözelti oranları 1/2 ile 1/1000 arasında değişen numuneler daha önceden belirlenen 0,1 N çözeltiler kullanılarak hazırlanıp, pH'ları (pH kağıdı kullanılarak) yaklaşık olarak belirlenmiştir. 1/2 ile 1/7,5 oranlarında çalışmayı kolaylaştırmak amacıyla 1 g klinoptilolit alınarak çözelti oranları sodyum çözeltisi ile 50 mL tamamlanacak şekilde hazırlanmıştır. Örneğin 1/2 oranındaki bakır numunesi için 1 g sodyum formundaki klinoptilolit ve 1 mL $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine ek olarak 49 mL NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Böylece çalışmada kolaylık sağlanırken klinoptilolit sodyum formunda olduğu için de iyon değişim denge deneyinde bir değişiklik meydana gelmemiştir. Yapılan bu işlem hesaplamalarda göz önüne alınmıştır. 1/10 – 1/100 oranlarında ise belirtilen miktarlarda klinoptilolit ve

çözelti kullanılmıştır; ancak daha yüksek çözelti oranlarında klinoptilolit ve çözeltiden tasarruf olması için hem klinoptilolit hem de çözelti miktarı yarıya düşürülerek kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler $25^{\circ}\text{C}\pm 2$ de çalkalamalı su banyosunda (GFL 1092) Na^{+} - Cu^{+2} sistemi için yaklaşık on gün, Na^{+} - Zn^{+2} sistemi için ise yaklaşık üç gün olacak şekilde bekletilmiştir. Çözeltiye geçen Na^{+} , K^{+} ve Ca^{+2} katyonlarının miktarları alev fotometresi (Bkz. Alev fotometresi çalışma prensibi EK-1) ile ölçülmüştür.

5. 4. Ters Yönde İyon Değişim Denge Deneyleri

Tek iyon formuna çevrilmesi:

Ters yöndeki iyon değişim çalışmalarında ise orijinal klinoptilolit örneği Zn^{+2} ve Cu^{+2} formlarına çevrilmiştir. Bu amaçla orijinal klinoptilolit toplam derişimleri 0,1 N $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen, ekstra saf) çözeltisi ve 0.1 N $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen, ekstra saf) çözeltisi ile üç hafta sıcaklığı $25^{\circ}\text{C}\pm 2$ (oda sıcaklığı) olacak şekilde ayarlanmış çalkalamalı su banyosunda (GFL 1092) bekletilmiştir. İyon değişim hızını arttırmak ve iyon değişimini tam olarak sağlayabilmek amacıyla çinko ve bakır çözeltileri her gün taze çözelti ile değiştirilmiştir. Deney sonunda çalkalamalı su banyosunda bekletilip süzülerek numunelerin yüzeyinde iyon kalmaması için 5–10 mL deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkanan numuneler 105°C ' deki etüvde (Nüve FN 300) iki - üç gün bekletilerek kurutulmuştur. Böylece, yapıya çinko ve bakır iyonlarının yerleştiği düşünülmüştür. Bu çalışmadan elde edilen çinko ve bakır formlarına çevrilmiş klinoptilolit numunelerinin karakterizasyon çalışmaları için XRF yöntemi ile kimyasal analizleri ve X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir.

Dengeye gelme süresinin belirlenmesi:

İyon değişimi denge deneylerinde ise öncelikle daha önce belirtilen yollarla 25⁰C' de dengeye gelme sürelerinin belirlenmiştir (Bkz. EK-2). Çinko formundaki klinoptilolit için kullanılan çözelti 0.1N NaCl çözeltisidir ve bakır formundaki klinoptilolit için kullanılan çözelti 0.1N NaNO₃ çözeltisidir.

İyon değişim denge deneyleri:

0.1N NaCl ve NaNO₃ çözeltileri için; 1/5 – 1/500 arasında değişen numuneler daha önce anlatılan yollarla hazırlanmıştır. Çözeltilerin başlangıç ve bitiş pH değerleri (pH kağıdı kullanılarak yaklaşık olarak) ölçülmüştür. Bu numuneler dengeye gelme süresine kadar bekletilmiştir. Çözeltilerin alev fotometresi ile Na⁺ , K⁺ ve Ca⁺² miktarları analiz edilmiştir.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Ağır metallerin sudan giderilmesi birçok yöntemle yapılmaktadır. İyon değişim yöntemi, deneysel çalışmalarda ve endüstriyel uygulamalarda işletiminin ucuz ve kolay olması, zeolitlerin geri kazanımlarının olması gibi avantajlarından dolayı tercih edilen bir yöntemdir. İyon değişimi için özel reçineler ve zeolitler kullanılmaktadır. Zeolitler seçicilik özelliklerinin yüksek olması ve sıcaklığa karşı dayanıklılığı nedeniyle daha çok kullanılmaktadır. Zeolitin bir türü olan klinoptilolit de birçok araştırmada ve endüstriyel uygulamada iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, sodyum formundaki doğal klinoptilolit bakır ve çinko iyonlarına karşı seçiciliği araştırılmıştır.

6. 1 Orijinal Klinoptilolit ile Tek İyon Formuna Çevrilen Klinoptilolit

Kimyasal Analiz Sonuçları ve X-Işını Kırınım Desenleri

Deneysel çalışmalara başlamadan önce doğal klinoptilolit numunelerinde yapılan kimyasal analizler (XRF yöntemi kullanılarak) klinoptilolit yapısında yer değiştirebilen katyon olarak sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum bulunduğunu göstermiştir (Bkz. Çizelge E10. 1). Bu katyonların kendi içindeki % eş. g sa. dağılımı % 29 Ca^{+2} , % 23 Mg^{+2} , % 12 Na^{+} ve % 37 K^{+} dir. Zeolitin yapısındaki her katyonun çözeltide bulunan katyona seçiciliği farklı olmaktadır. Klinoptilolit ile iyon değişim çalışmaları yapılırken sistemin analizinin daha anlaşılır olması için tek iyon formunda olması kolaylık sağlamaktadır. Bu nedenle klinoptilolit tek iyon formuna çevrilmiştir. İyon değişim denge deneylerinde orijinal klinoptilolit sodyum formuna çevrilmiştir. Tersinirlik deneyleri için yapılan deneylerde ise orijinal klinoptilolit aynı tek iyon formuna çevirme yöntemi kullanılarak bakır ve çinko formlarına çevrilmiştir. Orijinal klinoptilolit, Na-klinoptilolit, Cu-klinoptilolit ve Zn-klinoptilolit için XRF yöntemine dayanarak elde edilen kimyasal analiz sonuçları EK-10 Çizelge 10.1, 10.2, 10.3 ve 10.4’ de verilmektedir.

Çizelge 6.1’de orijinal klinoptilolit, Na-klinoptilolit, Cu-klinoptilolit ve Zn-klinoptilolit için kimyasal analiz sonuçları verilmiştir. Bu çizelgeye göre; klinoptilolit sodyum formuna çevrildikten sonra klinoptilolit yapısını belirleyen Si/Al değerleri orijinal, Na-klinoptilolit, Cu-klinoptilolit ve Zn-klinoptilolitte yaklaşık 5 olarak bulunmuştur.

Çizelge 6. 1. Orijinal klinoptilolit, Na^+ , Cu^{+2} ve Zn^{+2} formlarındaki klinoptilolitler için kimyasal analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Klinoptilolit numuneleri	Si atom sa./Al atom sa.	Katyon eş. g sa./ Al atom sa.	Na atom sa./Al atom sa.	Cu atom sa./Al atom sa.	Zn atom sa./Al atom sa.	Katyon değişim kapasitesi (meş.g sa./ g k.k.)
Orijinal klinoptilolit	5,23	0,96	0,1	—	—	2,4
Na-klinoptilolit	5,23	0,97	0,59	—	—	2,4
Cu-klinoptilolit	5,27	1,04	0,09	0,40	—	2,5
Zn-klinoptilolit	5,21	0,97	0,08	—	0,30	2,4

(eş. g sa.= iyon mol sayısı/iyon tesir değeri)

Orijinal klinoptilolit ile sodyum formuna çevrilen klinoptilolit Na / Al değeri 0,1’ den 0,59’ a artmıştır. Cu-klinoptilolitte Cu / Al değeri 0,40 ve Zn-klinoptilolitte Zn/Al değeri 0,30 olarak bulunmuştur. Buradan Na-klinoptilolitte sodyum atom sayısının arttığı, Cu ve Zn-klinoptilolit numunelerinde ise Cu ve Zn katyonlarının yapıya girdiği gözlemlenmektedir.

Zeolit numunesinde yer değiştirebilen katyon/Al değeri 1 olmalıdır. Çalışmada bu oran klinoptilolit numunesi için 1' e çok yakın bir değerdir. Katyon/Al değerleri orijinal klinoptilolitte 0,96; Na-klinoptilolitte 0,97; Cu-klinoptilolitte 1,04 ve Zn-klinoptilolitte ise 0,97 olarak bulunmuştur (Bkz. Çizelge 6.1). Katyon/Al değerinin tam olarak 1 olmaması, doğal bir zeolit olan klinoptilolitte alüminyumun bulunduğu yerlerde alüminyumun yanında yer değiştirebilen katyonların bulunmaması ve klinoptilolitin safsızlıklar içermesinden olabilir.

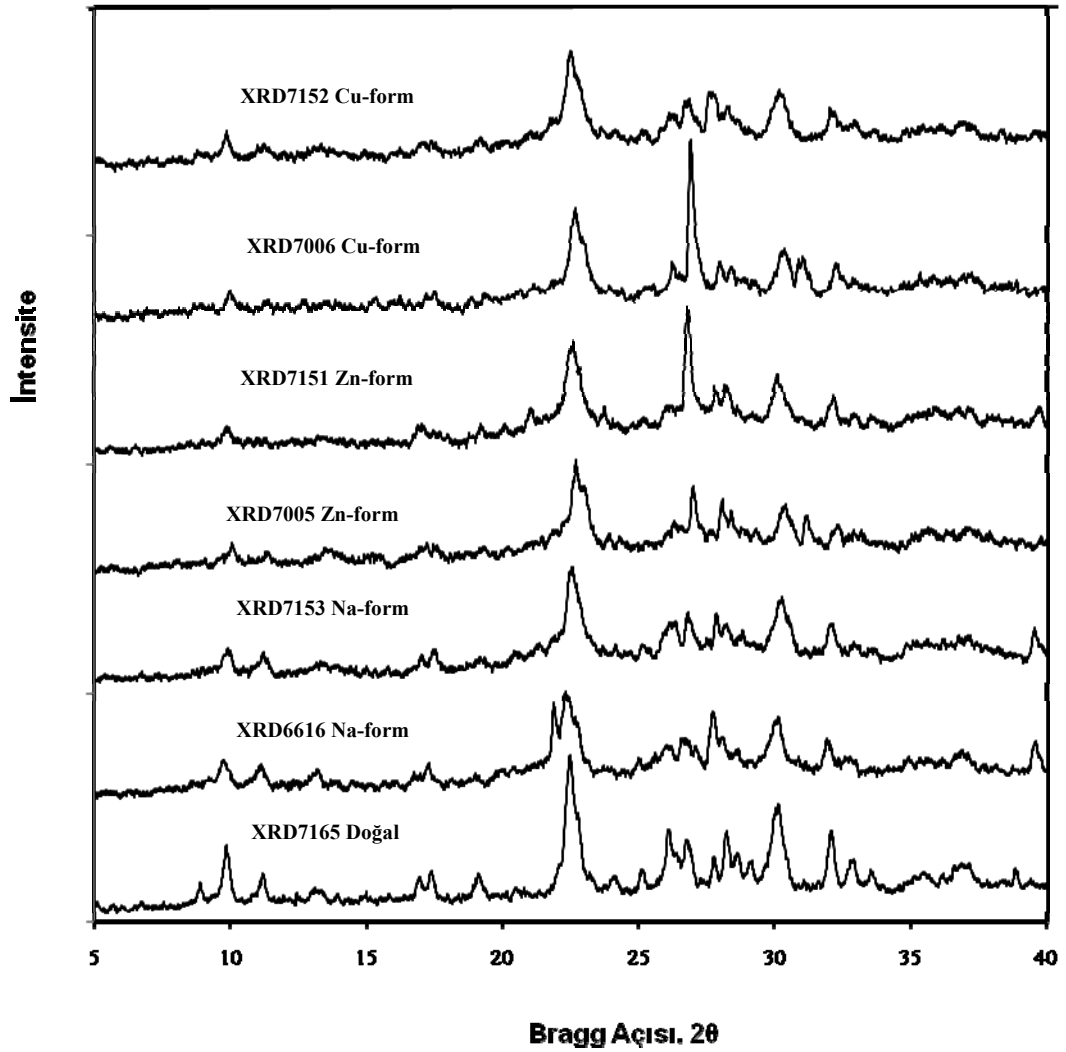
Çizelge 6.2' de orijinal klinoptilolit, Na-klinoptilolit, Cu-klinoptilolit ve Zn-klinoptilolitler için yer değiştirebilen katyonların eşdeğer gram sayılarının dağılımı yüzde olarak verilmiştir. Bu izelgeye göre; sodyum formuna çevrilen klinoptilolitin yapısındaki Ca^{+2} iyonu % 29' dan % 8 seviyesine, Mg^{+2} katyonu % 23' ten % 13 seviyesine ve K^{+} katyonu da % 37' den % 19 seviyesine düşerken Na^{+} katyonu % 12' den % 59 seviyesine yükselmiştir. Bakır formuna çevirme deneyleri sonucunda klinoptilolitteki Cu^{+2} katyonu oranı % 39 olarak ölçülmüştür. Orijinal klinoptilolitte bakır katyonu yapıya girerken Ca^{+2} katyonu % 29' dan % 17 seviyesine, Mg^{+2} katyonu %23' den % 11 seviyesine, K^{+} katyonu % 37' den % 25 seviyesine ve Na^{+} katyonu % 12' den % 8 seviyesine düşmüştür. Çinko formuna çevirme işleminden sonra ise yapıya % 31 seviyesinde çinko katyonu girerken, Ca^{+2} katyonu % 29' dan %21 seviyesine, Mg^{+2} katyonu %23' den % 13 seviyesine, K^{+} katyonu % 37' den %26 seviyesine ve Na^{+} katyonu % 12' den % 9 seviyesine düşmüştür.

Çizelge 6. 2. Orijinal klinoptilolit, Na^+ , Cu^{+2} ve Zn^{+2} formlarındaki klinoptilolitler için yer değiştirebilen iyon yüzdelerinin karşılaştırılması

Yer değiştirebilir katyonlar	Orijinal klinoptilolit yer değiştirebilir katyonların eşdeğer gram sayılarının dağılımı, %	Na- klinoptilolit yer değiştirebilir katyonların eşdeğer gram sayılarının dağılımı, %	Cu- klinoptilolit yer değiştirebilir katyonların eşdeğer gram sayılarının dağılımı, %	Zn- klinoptilolit yer değiştirebilir katyonların eşdeğer gram sayılarının dağılımı, %
Ca	29,1	7,8	16,8	20,6
Mg	22,5	13,0	10,6	13,2
Na	11,7	58,9	8,3	8,6
K	36,6	19,4	25,5	26,4
Cu	—	—	38,8	—
Zn	—	—	—	31,1

(eş. g sa.= iyon mol sayısı/iyon tesir değeri)

Ayrıca, hem doğal klinoptilolit hem de sodyum, bakır ve çinko formlarına çevrilmiş klinoptilolit X-ışını kırınım desenleri çıkarılmıştır (Bkz. Şekil 6.1). Bilindiği gibi her kristal ürünün kendine özgü bir X-ışını kırınım deseni vardır ve bu desen ile eldeki ürünün hangi malzeme olduğu X-ışını kırınım atlaslarına bakılarak kolaylıkla belirlenebilir. Yani, her ürünün tek bir kırınım deseni vardır ve bu desen o ürünün parmak izi gibidir. Bu çalışmada klinoptilolit numunesi için kabul edilen karakteristik pikler $2\theta = 10$ ($I = 100$), 30 ($I = 80$), $22,8$ ($I = 57$) ve $32,8$ ($I = 33$) değerleridir [3].



Şekil 6.1. Orijinal klinoptilolit ile Na^+ , Cu^{+2} ve Zn^{+2} formlarındaki klinoptilolitlerin X-ışını kırınım desenleri

Şekil 6.1'e göre klinoptilolit için karakteristik pikler Na-form, Cu-form ve Zn-form klinoptilolit numunelerinde görülmektedir. Fakat Cu-form ve Zn-form klinoptilolit numunelerinde yaklaşık $2\theta = 26,7$ değerinde bir pik gözlemlenmektedir. Cu-form ve Zn-form klinoptilolit numunelerinin X-ışını kırınım desenlerinden gözlenen bu pikin α -kuvars kristaline ait karakteristik bir pik olduğu belirlenmiştir (Bkz. EK-11). α -kuvars kristali için karakteristik olan piklere bakıldığında; $2\theta = 26,65$ ($I = 100$) ve $20,86$ ($I = 55,3$) gözlemlenmektedir [33].

α -kuvars kristali 573°C 'nin altındaki sıcaklıklarda kristalleşen kuvarstır ve kimyasal formülü SiO_2 'dir. Doğal kuvars kristallerinin SiO_2 buharlarının yoğunlaşmasıyla veya silikatların sulu çözeltilerinin buharlaşmasıyla meydana geldikleri kabul edilir [34].

6. 2. İyon Değişim Dengesi

Denge davranışı genellikle denge izotermi ile tanımlanmaktadır. Bu izotermier sıcaklık, pH, iyon değıştirici ile temas ettirilen çözeltilerin toplam derişimi, çözeltideki diğier katyonlar gibi parametrelerden etkilenmektedir. İzotermier, x eksenii çözeltideki katyon eşdeğier gram kesrini, y eksenii zeolitteki katyon eşdeğier gram kesrini tanımlayacak şekilde çizilmiştir. Bu şekilde çizilmiş olan denge izoterminde, bir zeolitin bir katyona seçici olabilmesi için oluşturulan izotermin diyagonalin üzerinde olması gerekmektedir.

İyon değışim dengesi çalışmalarında, deneyler sodyum formundaki klinoptilolit kullanılarak 0,1 N toplam derişimde 25°C sıcaklıkta çinko ve bakır katyonları için gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklık ve derişimlerde her iki iyon için de deneyler tüm g klinoptilolit / mL çözeltili oranları için en az üç kere tekrarlanıp, bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır (Bkz. EK-4; Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2). Böylece sodyum formundaki klinoptilolitinin çinko ve bakır katyonlarına karşı seçiciliğii araştırılmıştır. Örnek hesaplama EK-3'te verilmiştir.

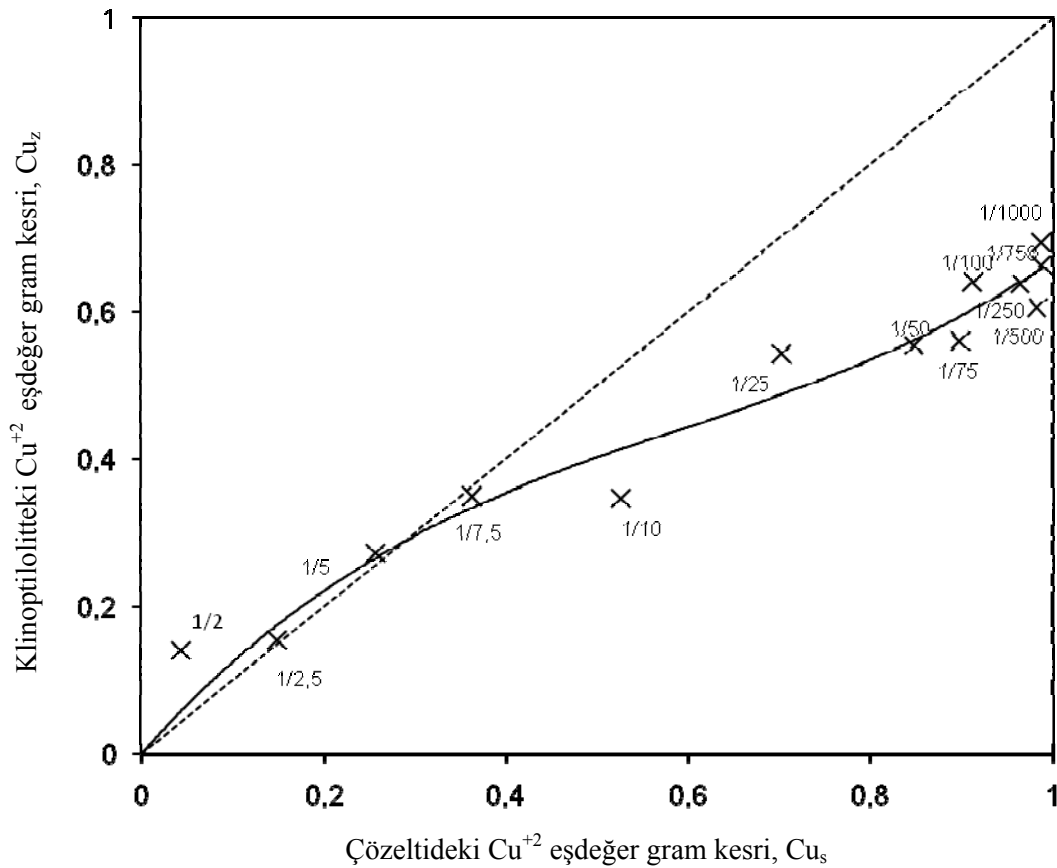
6. 2. 1. Sodyum-bakır sistemi için iyon değişim dengesi

Öncelikle bölüm 5.3’ de anlatılan yöntem kullanılarak bakır katyonu için dengeye gelme süresi yaklaşık on gün olarak bulunmuştur (Bkz. EK-2 Şekil 2.2). Sodyum formundaki klinoptilolit kullanılarak bakır katyonu için elde edilen iyon değişim denge bulguları Çizelge 6.3 ve Şekil 6.2’de görülmektedir. Çizelge 6.3’ de Cu^{+2} katyonu için farklı klinoptilolit (g)/çözelti (mL) oranlarında hesaplanan ortalama Cu_z ve Cu_s değerleri verilmektedir.

Çizelge 6.3. Cu^{+2} katyonu için farklı klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranlarında hesaplanan ortalama Cu_z ve Cu_s değerleri
($T=25^{\circ}\text{C}$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

Klin. (g)/çözelti (mL)	Cu_s	Cu_z
1/2	0,0437	0,1403
1/2,5	0,1489	0,1546
1/5	0,2565	0,2724
1/7,5	0,3635	0,3501
1/10	0,5259	0,3477
1/25	0,7035	0,5434
1/50	0,8488	0,5542
1/75	0,8980	0,5606
1/100	0,9125	0,6400
1/250	0,9649	0,6379
1/500	0,9834	0,6059
1/750	0,9878	0,6634
1/1000	0,9884	0,6946

Bakır katyonu için klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranları 1/2 ile 1/1000 arasında değişen numunelerin iyon değişim izotermi Şekil 6.2' deki gibidir. Bakır katyonu için noktaların genellikle diyagonalin altında kaldığı gözlenmektedir. Böyle bir iyon değişim eğrisi zeolitin yapısındaki yer değiştirebilen katyona seçiciliğinin bir denge noktasından sonra çözeltideki katyondan fazla olmasıyla ortaya çıkar ve iyon değişim izotermilerinden b tipi eğriye benzemektedir. Buradan sodyum formundaki klinoptilolitın bakır katyonuna karşı düşük klinoptilolit (g)/çözelti (mL) oranlarında seçicilik göstermediği anlaşılmaktadır (Bkz. EK-4 Çizelge 4.2). Sodyum - bakır sistemi için en yüksek iyon değişim düzeyi 0,66 olarak bulunmuştur.



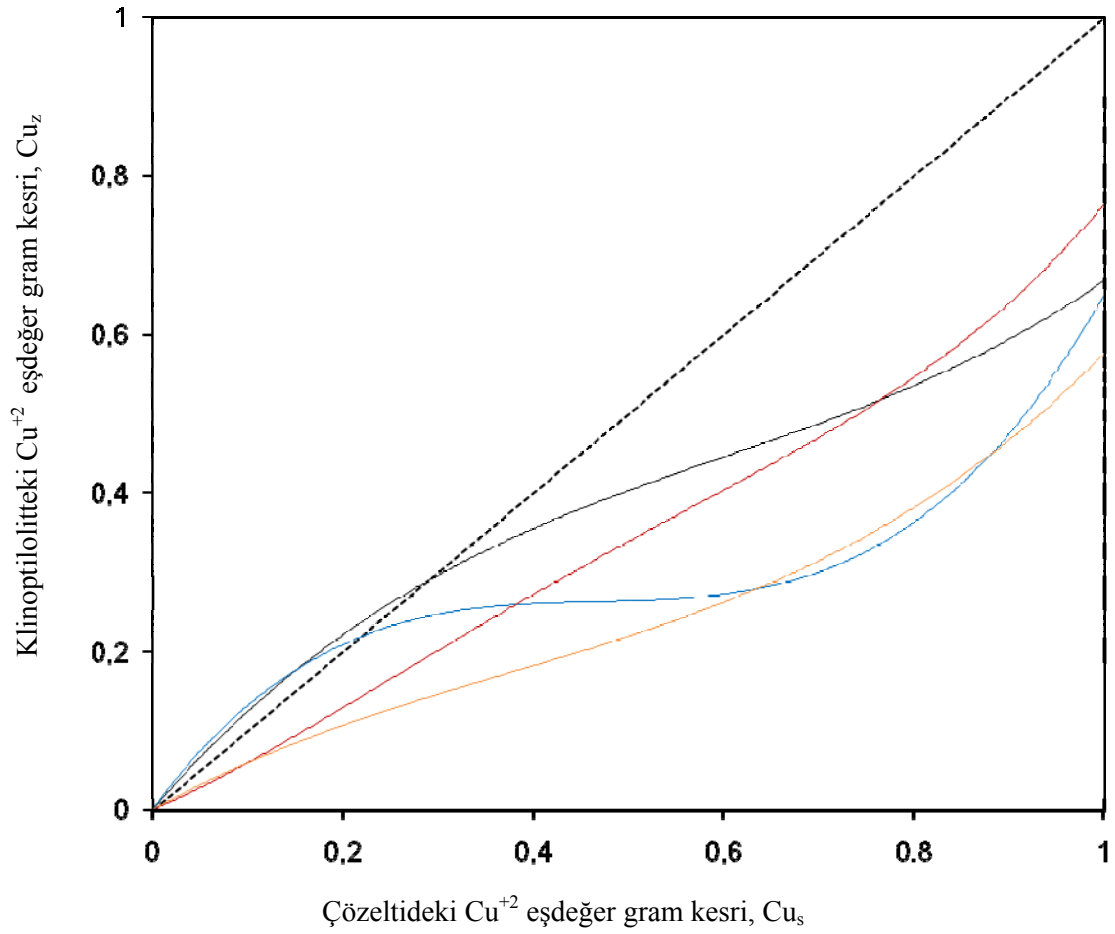
Şekil 6. 2. Farklı klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranlarında Na-klinoptilolit ile Cu^{+2} katyonunun değişim izotermi
($T=25^{\circ}\text{C}$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

Şekil 6.2' ye göre; 1/2 ile 1/5 aralığında yani klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranı büyük olduğunda iyon değişim denge noktaları diyagonalin üzerinde çıkmaktadır. Bu da o noktalarda düşük de olsa klinoptilolitın bakır katyonuna karşı seçici davrandığını göstermektedir. Çizelge 6.4' de klinoptilolitın ayırma faktörü değerleri, α_{Na}^{Cu} belirlenmiştir. Ayırma faktörü α_{Na}^{Cu} 1' den büyük olduğu durumlarda klinoptilolit Cu^{+2} katyonuna seçicidir. Ayırma faktörü değerleri 1/2 - 1/5 aralığında 1' den büyük çıkmaktadır, diğer noktalarda ise ayırma faktörü 1' den oldukça düşük çıkmaktadır. 1/2, 1/2,5 ve 1/5 noktalarında 3,57, 1,05 ve 1,09 değerleri çıkmıştır, 1/7,5 noktasından 1/1000 noktasına doğru değerler gittikçe azalmaktadır. 1/7,5 noktasında 0,94, 1/7,5' den sonraki noktalarda değerler giderek azalarak 1/1000 noktasında 0,03 değeri çıkmıştır.

Literatürde sonuçları verilen sodyum formundaki klinoptilolit ile bakır katyonunun iyon değişim neticesinde elde edilen bazı izotermier Şekil 6.3' de gösterilmektedir. Bu izotermierin birbirinden farklı sonuçlar göstermesinin nedenlerinden birisi farklı yörelere ait klinoptilolitler kullanılmasıdır. Kullanılan minerallerin klinoptilolit miktarları, Si/Al oranı ve yapılarındaki yer değiştirebilir katyon miktarı ve türleri gibi özellikleri yöreden yöreye farklılık göstermektedir. Literatürden elde edilen klinoptilolit numunelerinin de Si/Al değerleri birbirinden farklıdır. Örneğin Langella ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmadaki [20] Sardinia klinoptilolit numunesinin Si/Al değeri 4,16, Top ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [24] Gördes klinoptilolit numunesinin Si/Al değeri 5,04 iken bu çalışmada Gördes klinoptilolit numunesinin Si/Al değeri 5,23 değeri olarak verilmektedir. Bu da meydana gelen farklılıkların nedeni olabilmektedir. Şekil 6.3' de verilen izotermiere göre; literatürde sonuçları verilen iyon değişim eğrileri yapılan deneysel çalışma ile uyum göstermektedir. Elde edilen en yüksek iyon değişim düzeyleri farklı olsa da eğriler ortak bir davranış sergilemektedir. İyon değişimi denge izoterminin literatür ile uyumlu olduğu ve bakır katyonu için klinoptilolitın seçiciliğinin çok yüksek olmadığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 6. 4. Na^+ - Cu^{+2} sistemi için ayırma faktörü değerleri
($T=25^\circ\text{C}$ ve Toplam çözelti derişimi= $0,1\text{N}$)

Klin. (g)/çözelti (mL)	Ayırma Faktörü, $\alpha_{Na}^{Cu} = (\text{Cu}_z\text{Na}_s) / (\text{Na}_z\text{Cu}_s)$
1/2	3,57
1/2,5	1,05
1/5	1,09
1/7,5	0,94
1/10	0,48
1/25	0,50
1/50	0,22
1/75	0,14
1/100	0,17
1/250	0,06
1/500	0,03
1/750	0,02
1/1000	0,03



Şekil 6.3. Cu^{+2} klinoptilolit sistemi için belirlenen bazı izotermeler

- (—) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 0,1\text{ N}$ Na-clinoptilolit (Si/Al= 4,16) [20]
- (—) $T = 27^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 0,01\text{ N}$ Doğal-clinoptilolit (Si/Al= 4,28) [21]
- (—) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 0,1\text{ N}$ Na-clinoptilolit (Si/Al= 5,04) [24]
- (—) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 0,1\text{ N}$ Na-clinoptilolit (Si/Al= 5,23) [Bu çalışma]

Deneyler yapılırken ikili iyon değişimi çalışması yapıldığını doğrulamak üzere klinoptilolitın yapısında bulunan yer değiştirebilen katyonlardan olan K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının alev fotometresi ile tayinleri yapılmıştır. Hesaplamalarla ilgili ayrıntılı çizelge EK-5 Çizelge E5.1 ve Çizelge E5.2’ de verilmektedir. Klinoptilolitte bulunan ve yer değiştirebilen katyonlar olarak tanımlanan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} katyonlarının belirli gram klinoptilolit/ mL çözelti oranlarında iyon değişim denge deneylerinden elde edilen eşdeğer gram sayıları olarak değerleri Çizelge 6. 5’ de verilmektedir. Bu

çizelgeden görüldüğü üzere sodyum-bakır sistemi için sodyum miktarları yanında potasyum ve kalsiyum eşdeğer gram sayıları çok küçük ve ihmal edilebilir düzeydedir. Bu da ikili iyon değişim çalışmaları yapılırken klinoptilolitten sodyum katyonundan başka katyonların değişime katılmadığını göstermektedir.

İyon değişim denge çalışmalarında çözeltilerin başlangıç ve son pH' ları da ölçülmüştür (Bkz. EK-6). Bu ölçümler neticesinde çözeltilerin pH' larında önemli değişiklikler olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Buda iyon değişimi esnasında H_3O^+ katyonu ile Na^+ katyonunun yer değiştirmediğini ve pH değişimine neden olabilecek bir durumun ortaya çıkmadığını göstermektedir.

Çizelge 6. 5. Na^+ - Cu^{+2} sistemi için denge deneyi sonrasında çözeltide bulunan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının eşdeğer gram sayılarının karşılaştırılması
($T=25^{\circ}C$ ve Toplam çözelti derişimi= $0,1N$)

Klin. (g)/çözelti(mL)	eş. g. sa. Ca	eş.g sa. K	eş. g sa. Na
1 /50	9,43E-07	3,60E-07	5,82E-03
1 /75	1,15E-06	4,85E-07	4,73E-03
1 /100	6,31E-07	3,95E-07	2,50E-03
1 /250	2,80E-06	4,65E-07	1,59E-03
1 /500	5,74E-06	1,23E-06	1,04E-03
1 /750	7,86E-06	9,26E-07	8,20E-04

(eş. g sa.= iyon mol sayısı/iyon tesir değeri)

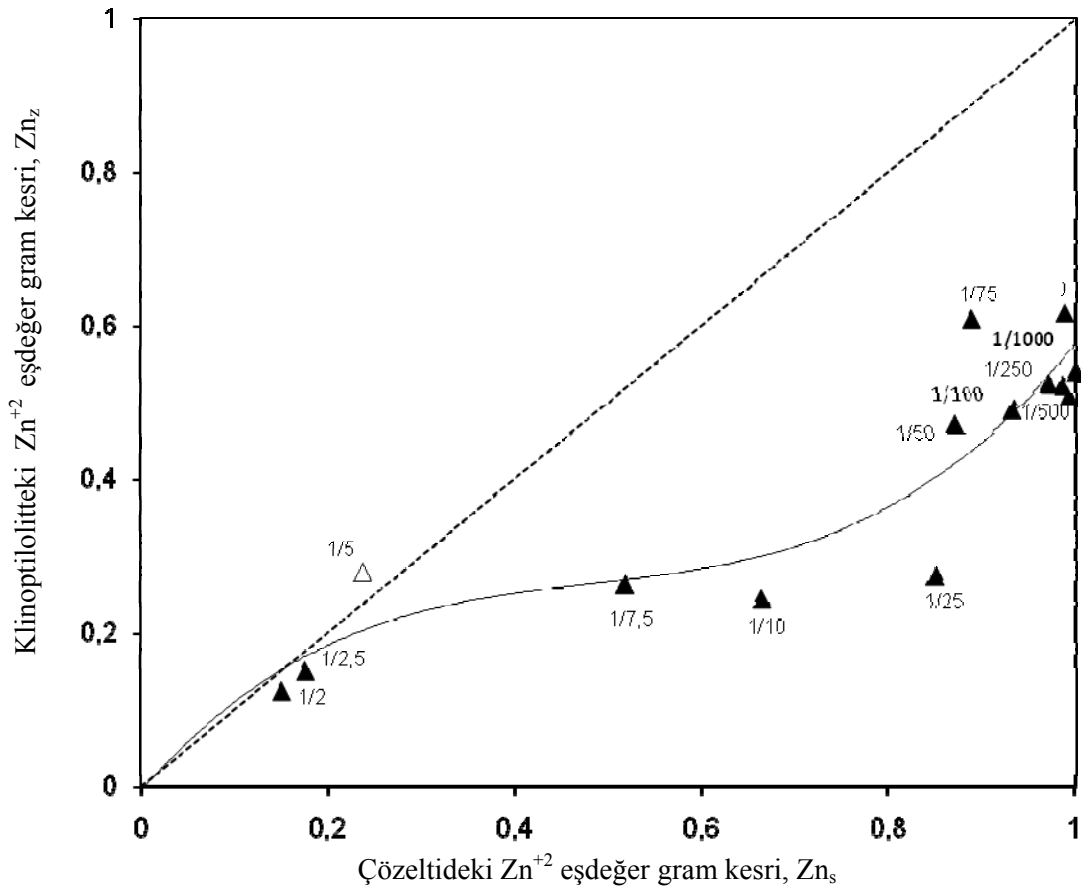
6. 2. 2. Sodyum-çinko sistemi için iyon değişim dengesi

Öncelikle bölüm 5.3' de anlatılan yöntem kullanılarak çinko katyonu için dengeye gelme süresi yaklaşık üç gün olarak bulunmuştur (Bkz. EK-2 Şekil 2.1). Çizelge 6.6'da Zn^{+2} katyonu için farklı klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranlarında hesaplanan

ortalama Zn_z ve Zn_s değerleri verilmektedir. Klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranları 1/2 ile 1/1000 arasında değişen numunelerin iyon değişim izotermi Şekil 6.4’ deki gibidir. Çinko katyonu için aralıktaki noktaların genellikle diyagonalin altında kaldığı gözlenmektedir. Bu da iyon değişim izotermilerinden c tipi eğriye benzemektedir. Bu eğri, $\alpha_B^A < 1$ olduğu durumlarda ortaya çıkar ve zeolit yapısında bulunan katyon için seçicidir. Buradan sodyum formundaki klinoptilolitin çinko iyonuna karşı bu klinoptilolit (g)/ çözelti (mL) değerlerinde seçicilik göstermediği anlaşılmaktadır (Bkz. EK-4 Çizelge 4.1). Sodyum – çinko sistemi için en yüksek iyon değişim düzeyi 0,54 olarak bulunmuştur.

Çizelge 6.6. Zn^{+2} katyonu için farklı klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranlarında hesaplanan ortalama Zn_z ve Zn_s değerleri
($T=25^{\circ}C$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

Klin. (g)/çözelti (mL)	Zn_s	Zn_z
1/2	0,1507	0,1245
1/2,5	0,1762	0,1508
1/5	0,2365	0,2798
1/7,5	0,5180	0,2642
1/10	0,6643	0,2451
1/25	0,8497	0,2749
1/50	0,8711	0,4719
1/75	0,8889	0,6094
1/100	0,9325	0,4918
1/250	0,9712	0,5246
1/500	0,9857	0,5227
1/750	0,9887	0,6177
1/1000	0,9913	0,5089



Şekil 6. 4. Farklı klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranlarında Na-klinoptilolit ile Zn^{+2} iyonunun değişim izotermi ($T=25^{\circ}C$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

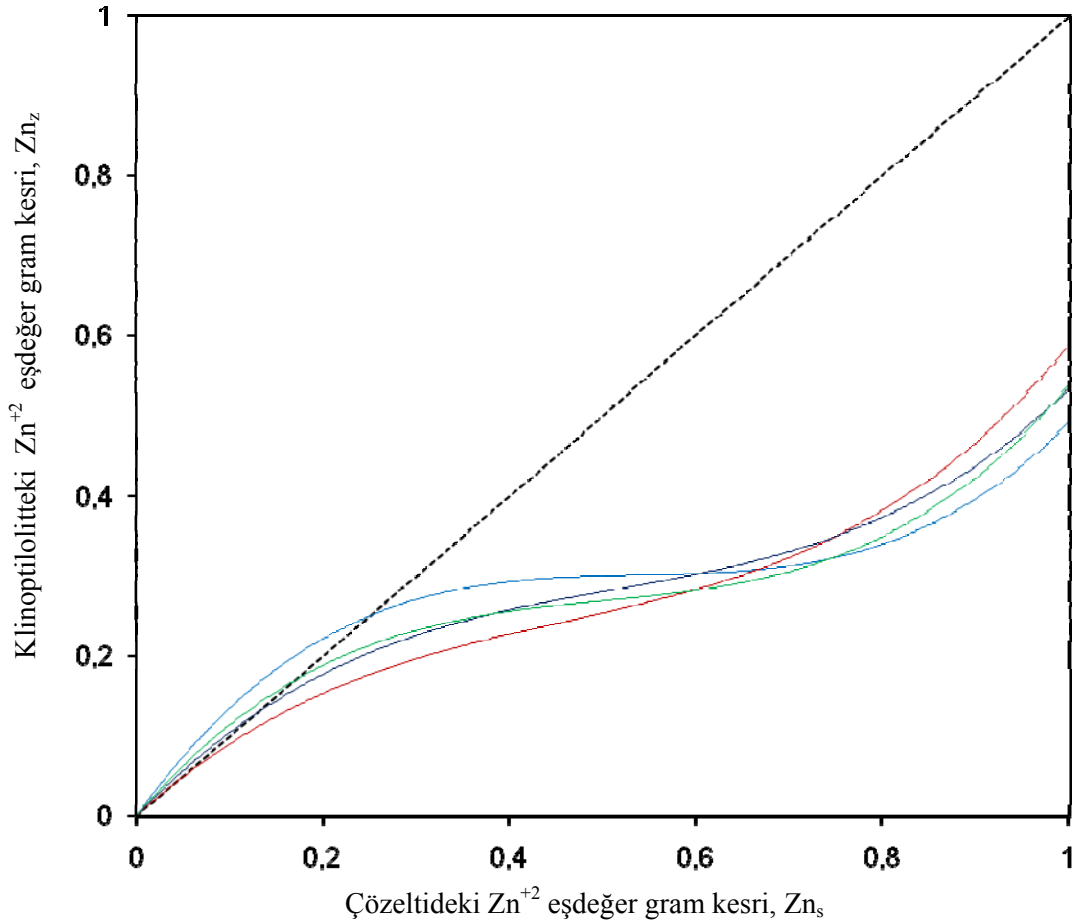
1/5 noktasında deneyler en az üç kere tekrarlandığı halde birbirinden farklı sonuçlar elde edildiğinden o nokta izoterm eğrisi çizilirken ihmal edilmiştir. Çizelge 6.7' de klinoptilolit ayırma faktörü değerleri, α_{Na}^{Zn} verilmiştir. Ayırma faktörü α_{Na}^{Zn} 1' den büyük olduğu durumlarda klinoptilolit Zn^{+2} iyonuna seçicidir. Çizelge 6.7' ye göre Zn iyonu için ayırma faktörü değerlerine bakıldığında 1/2 ile 1/5 aralığında yani klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranı büyük olduğunda ayırma faktörü değerleri 1'e yakın çıkmaktadır; fakat diğer noktadaki değerler 1'den oldukça küçük çıkmaktadır. 1/2 ve 1/2,5 noktalarında sırasıyla 0,8 ve 0,83 değerleri elde edilirken 1/7,5 noktasında 0,33 değeri elde edilmiştir. 1/7,5 noktasından 1/1000 noktasına doğru değerler gittikçe azalmaktadır ve 1/1000 noktasında 0,01 değeri elde

edilmektedir. Ayırma faktörü değerlerinden çinko ve bakır katyonları için; genelde bütün noktalarda α_{Na}^{Cu} değerlerinin α_{Na}^{Zn} değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir (Bkz. Çizelge 6.4 ve 6.7). Denge izotermi ve ayırma faktörü değerleri incelenerek sodyum formundaki klinoptilolit bakır iyonuna karşı daha seçici olduğu sonucuna ulaşılabilmektedir.

Çizelge 6.7. $Na^+ - Zn^{+2}$ sistemi için ayırma faktörü değerleri
($T=25^{\circ}C$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

Klin. (g)/çözelti (mL)	Ayırma Faktörü, $\alpha_{Na}^{Zn} = (Zn_z Na_s) / (Na_z Zn_s)$
1/2	0,80
1/2,5	0,83
1/5	1,25
1/7,5	0,33
1/10	0,16
1/25	0,07
1/50	0,13
1/75	0,19
1/100	0,07
1/250	0,03
1/500	0,02
1/750	0,02
1/1000	0,01

Literatürde sonuçları verilen sodyum formundaki klinoptilolit ile çinko katyonunun iyon değişim neticesinde elde edilen bazı izotermier Şekil 6.5’ de gösterilmektedir.



Şekil 6.5. Zn^{+2} klinoptilolit sistemi için belirlenen bazı izotermier

- (—) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 0,1\text{ N}$ Na-klinoptilolit ($Si/Al = 4,16$) [20]
- (—) $T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 0,01\text{ N}$ Na-klinoptilolit ($Si/Al = 4,28$) [32]
- (—) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 0,1\text{ N}$ Na-klinoptilolit ($Si/Al = 5,04$) [24]
- (—) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 0,1\text{ N}$ Na-klinoptilolit ($Si/Al = 5,23$) [Bu çalışma]

Literatürde sonuçları verilen iyon değişim eğrileri yapılan deneysel çalışma ile uyum göstermektedir (Bkz. Şekil 6.5). Elde edilen en yüksek iyon değişim düzeyleri farklı olsa da eğriler ortak bir davranış sergilemektedir. İyon değişimi denge izoterminin literatür ile uyumlu olduğu ve sodyum formundaki klinoptilolit in çinko katyonu için yüksek seçicilik göstermediği anlaşılmıştır.

Sodyum-bakır sisteminde yapıldığı gibi klinoptilolit in yapısında bulunan yer değiştirebilen katyonlardan olan K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının alev fotometresi ile tayinleri yapılmıştır. Hesaplamalarla ilgili ayrıntılı çizelge EK-5 Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4’ de verilmektedir. Klinoptilolitte bulunan ve yer değiştirebilen katyonlar olarak tanımlanan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının belirli gram klinoptilolit / mL çözelti oranlarında iyon değişim denge deneylerinde elde edilen eşdeğer gram sayıları olarak değerleri Çizelge 6.8’ de verilmektedir. Bu çizelgeden görüldüğü üzere sodyum-çinko sistemi için de sodyum miktarları yanında potasyum ve kalsiyum eşdeğer ağırlıklarının çok küçük ve ihmal edilebilir düzeydedir. Bu da ikili iyon değişim çalışmaları yapılırken klinoptilolitten sodyum iyonundan başka iyonların değişime katılmadığını göstermektedir.

Çizelge 6. 8. Na^+ - Zn^{+2} sistemi için denge deneyi sonrasında çözeltide bulunan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının eşdeğer gram sayılarının karşılaştırılması
($T=25^0C$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

Klin.(g)/çözelti(mL)	eş. g sa. Ca	eş. g sa. K	eş. g sa. Na
1 /50	5,68E-07	3,32E-07	4,96E-03
1 /75	5,24E-07	5,82E-07	4,76E-03
1 /100	4,49E-07	1,92E-07	2,25E-03
1 /250	4,49E-07	2,30E-07	1,60E-03
1 /500	2,62E-07	3,22E-07	1,02E-03
1 /750	3,91E-06	7,29E-07	8,70E-04

(eş. g sa.= iyon mol sayısı/iyon tesir değeri)

Sodyum-bakır sisteminde yapıldığı gibi çözeltilerin başlangıç ve son pH’ ları ölçülmüştür ve pH değişimine neden olabilecek bir durumun ortaya çıkmadığı gözlemlenmiştir (Bkz. EK-6 Çizelge 6.1).

6. 3. Ters Yöndeki Deneyler için İyon Değişim Dengesi

Tersinir yöndeki iyon değişimi denge çalışmalarında, deneyler 0,1 N toplam derişimde 25⁰C sıcaklıkta çinko ve bakır formlarındaki klinoptilolitler kullanılarak yapılmıştır. Açıklamalı tablo EK-7 Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2’de verilmiştir.

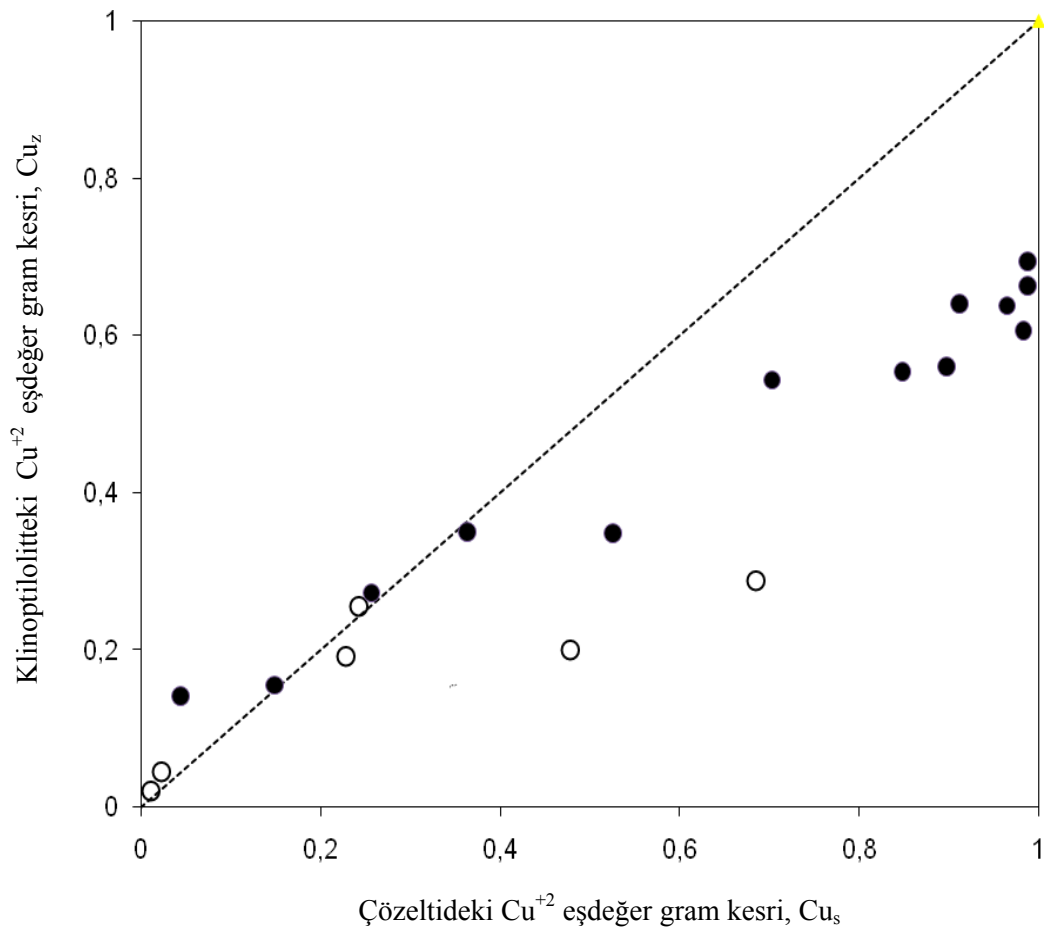
Çinko formundaki klinoptilolit için kullanılan çözelti 0,1 N NaCl çözeltisidir, dengeye gelme süresi yaklaşık beş gün olarak bulunmuştur ve bakır formundaki klinoptilolit için kullanılan çözelti 0,1 N NaNO₃ çözeltisidir, dengeye gelme süresi yaklaşık yedi gün olarak bulunmuştur (Bkz. EK-2 Şekil 2.3 ve Şekil 2.4).

Çizelge 6.9’ da bakır ve çinko formlarına çevrilen klinoptilolit numunelerinin sodyum iyonu için farklı klinoptilolit (g)/çözelti(mL) oranlarında hesaplanan A_z ve A_s değerleri verilmektedir. Bu veriler doğrultusunda iyon değişim izotermi çizilmiştir (Bkz. EK-8 Şekil 8.1, Şekil 8.2 ve Şekil 6.6).

Çizelge 6.9. Cu⁺²-Na⁺ ve Zn⁺²-Na⁺ sistemleri için farklı klinoptilolit (g)/çözelti (mL) oranlarında hesaplanan A_z ve A_s değerleri
(T=25⁰C ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

Klin. (g)/çözelti(mL)	Cu _s	Cu _z	Zn _s	Zn _z
1/5	0,6848	0,2877	0,8826	0,4597
1/10	0,4783	0,2009	0,7339	0,3822
1/50	0,2426	0,2548	0,2461	0,3204
1/100	0,2278	0,1915	0,1793	0,1868
1/250	0,0100	0,0210	0,0413	0,1076
1/500	0,0217	0,0457	0,0170	0,0444

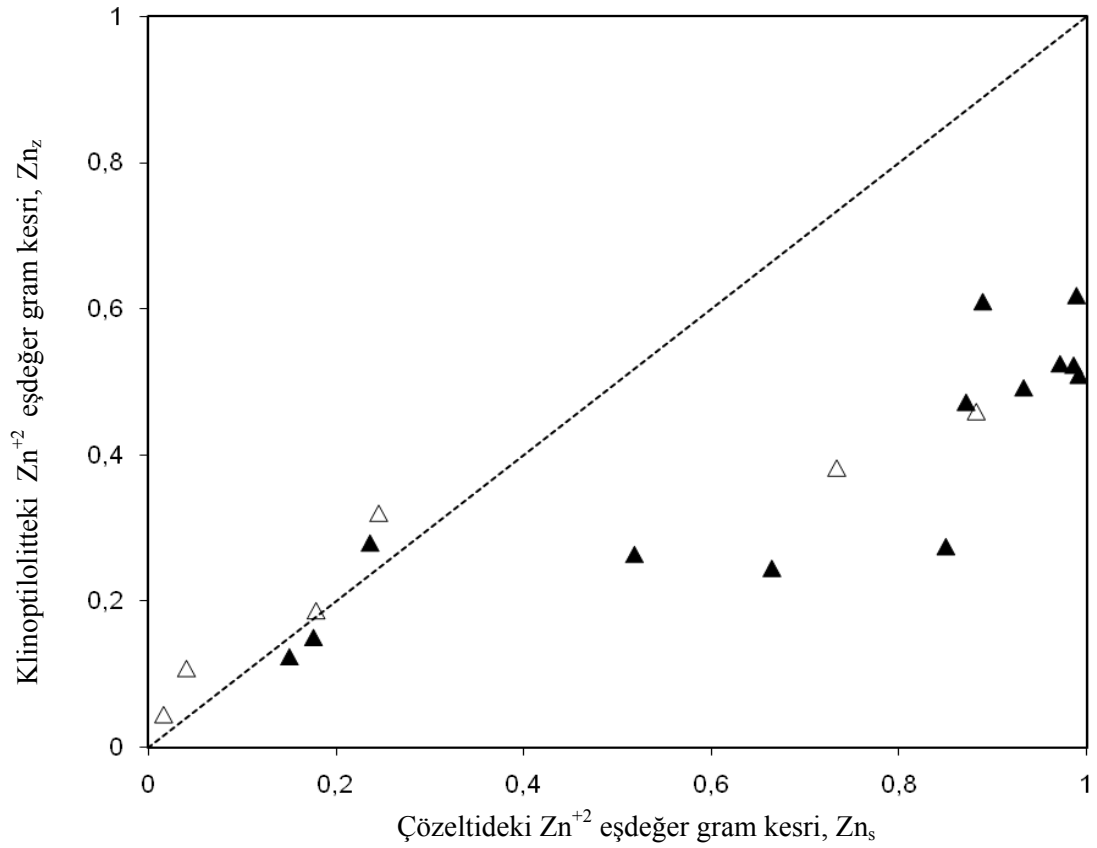
Bakır formundaki klinoptilolit için aralıktaki noktaların genellikle diyagonalin altında kaldığı gözlenmektedir. Elde edilen veriler sodyum formundaki klinoptilolit bakır katyonuna gösterdiği seçicilik ile uyum göstermektedir. Burdan bakır ve sodyum katyonları için tek bir sistem olduğu ve başlangıçta bakır formundaki klinoptilolit kullanıldığında da sistemin deneysel çalışmalara 1/5 ve 1/10 noktaları hariç tutulduğunda yani klinoptilolit (g)/çözelti (mL) değeri büyük olduğu noktalar dışında uygun olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 6. 6. Bakır iyonu için ileri ve ters yöndeki iyon değişim izotermi

- : 25⁰C ve 0,1 N çözelti derişiminde Na-Cu sisteminden elde edilen veriler
- : 25⁰C ve 0,1 N çözelti derişiminde Cu-Na sisteminden elde edilen veriler

Ters yönde yapılan bir diğer çalışma ise çinko formundaki klinoptilolit sodyum katyonuna karşı seçiciliğinin araştırılmasıdır. Çinko formundaki klinoptilolit için aralıktaki noktaların genellikle diyagonalin altında kaldığı gözlenmektedir. Böylece çinko formundaki klinoptilolit sodyum katyonuna karşı yüksek seçicilik göstermediği anlaşılmaktadır. Elde edilen verilerden sodyum-çinko sistemi ile çinko-sodyum sisteminin uyum gösterdiği anlaşılmaktadır (Bkz Şekil 6.7).



Şekil 6. 7. Çinko iyonu için ileri ve ters yöndeki iyon değişim izotermi

- ▲ : 25⁰C ve 0,1 N çözelti derişiminde Na-Zn sisteminden elde edilen veriler
- △ : 25⁰C ve 0,1 N çözelti derişiminde Zn-Na sisteminden elde edilen veriler

Başlangıçta bakır ve çinko formundaki klinoptilolitler kullanılarak yapılan deneylerde de K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının alev fotometresi ile tayinleri yapılmıştır. Hesaplamalarla ilgili ayrıntılı çizelge EK-5 Çizelge 5.5, 5.6, 5.7 ve 5.8' de

verilmektedir. Klinoptilolitte bulunan ve yer değiştirebilen katyonlar olarak tanımlanan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} iyonlarının belirli gram klinoptilolit/ mL çözelti oranlarında iyon değişim denge deneylerinde elde edilen eşdeğer gram sayıları Çizelge 6.10 ve Çizelge 6.11’ de verilmektedir. Bu çizelgelerden her iki iyon için de sodyum eşdeğer gram sayılarının yanında potasyum ve kalsiyum eşdeğer gram sayılarının çok küçük ve ihmal edilebilir düzeyde olduğu görölmektedir. Bu da hem bakır formundaki klinoptilolit için hem de çinko formundaki klinoptilolit için ikili iyon değişim çalışmaları yapılırken klinoptilolitten sodyum katyonundan başka katyonların değişime katılmadığını göstermektedir.

Çizelge 6. 10. Cu^{+2} - Na^+ sistemi için denge deneyi sonrasında çözeltide bulunan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} katyonlarının eş. g sayılarının karşılaştırılması
(T = 25⁰C ve Toplam derişim= 0,1N)

Klin.(g)/çözelti(mL)	eş. g sa. Ca	eş. g sa. K	eş. g sa. Na
1 /5	2,35E-08	3,09E-06	6,30E-03
1 /10	5,47E-08	3,22E-06	1,04E-02
1 /50	4,76E-09	5,27E-06	2,91E-02
1 /100	1,79E-07	4,07E-06	2,57E-02
1 /250	7,59E-07	7,07E-06	5,50E-02
1 /500	1,42E-07	5,74E-06	5,43E-02

(eş. g sa.= iyon mol sayısı/iyon tesir değerliği)

Çizelge 6. 11. Zn^{+2} - Na^{+} sistemi için denge deneyi sonrasında çözeltide bulunan Na^{+} , K^{+} ve Ca^{+2} katyonlarının eş. g sayılarının karşılaştırılması
($T = 25^{\circ}C$ ve Toplam derişim= 0,1N)

Klin.(g)/çözelti(mL)	eş. g sa. Ca	eş. g sa. K	eş. g sa. Na
1 /5	1,67E-06	4,19E-06	1,96E-03
1 /10	2,42E-06	3,92E-06	4,43E-03
1 /50	3,24E-08	6,30E-06	2,51E-02
1 /100	1,68E-08	3,20E-06	3,28E-02
1 /250	5,60E-06	6,40E-06	5,33E-02
1 /500	4,25E-06	4,67E-06	5,46E-02

Başlangıç deneylerinde de yapıldığı gibi pH ölçülmüştür ve pH değişimine neden olabilecek bir durumun ortaya çıkmadığını göstermektedir (Bkz. EK-6 Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4).

6. 4. Termodinamik Denge Sabitinin ve Serbest Enerji Değişiminin Belirlenmesi

Denge sabitlerinin ve serbest enerji değişimlerinin belirlenebilmesi için öncelikle çözeltide bulunan elektrolitlerin saf haldeki aktiflik katsayıları Debye-Hückel eşitliği yardımıyla bulunmuştur. Debye Hückel eşitliği, iyonik kuvvete bağımlı olarak ifade edilmektedir. Çalışmalarda iyonik kuvvet $0,01 < I < 0,1$ aralığında olduğundan :

$$\log \gamma = \frac{-A' |z_a z_b| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (6.1)$$

Debye Hückel eşitliği kullanılmıştır [15]. Çözeltideki elektrolitlerin birbirlerine göre ortalama aktiflik katsayıları ise Glueckauf metodu ile belirlenip, bu ortalama aktiflik

katsayıları kullanılarak iyonik aktiflik katsayıları oranı, Γ bulunmuştur. Buradan da düzeltilmiş seçicilik katsayısına, K_c geçilmiştir (EK-3). Termodinamik denge sabiti, K_a eşitlik (3.17)' deki gibi ifade edilmektedir. Bu eşitlikte integralin içindeki ifadenin nümerik olarak bulunması gerekmektedir. Bu nedenle Kielland eğrileri ($\ln K_c - Cu_z$ ve $\ln K_c - Zn_z$) çizilmiştir (Bkz. Şekil 6. 8 ve Şekil 6. 9).

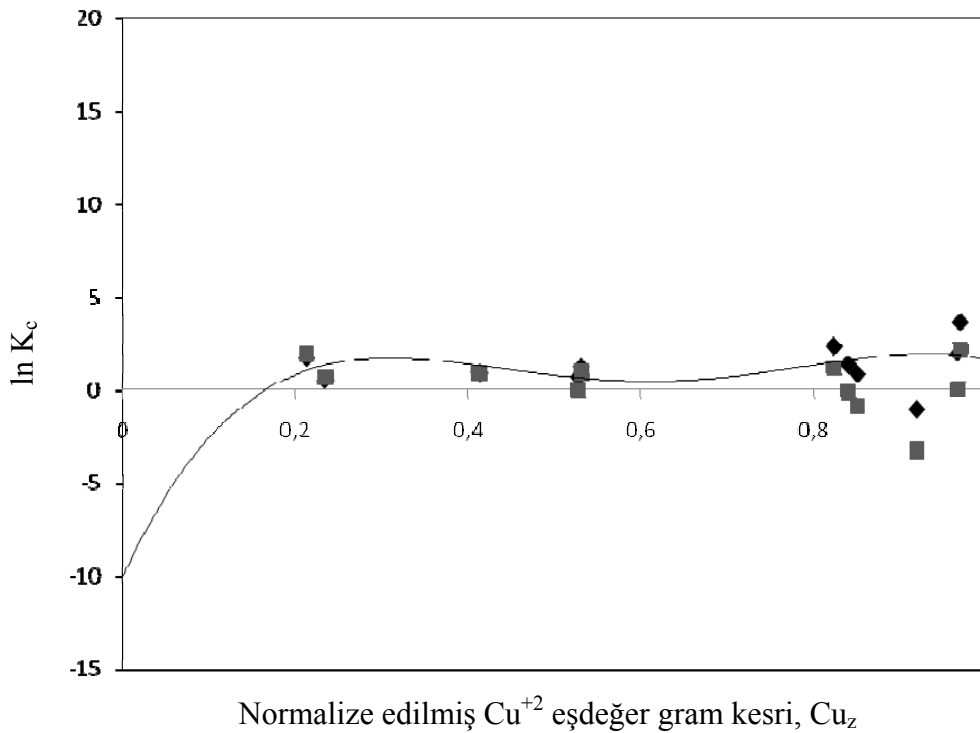
Bakır iyonu için yapılan çalışmalarda termodinamik denge sabiti, K_a 0,52 ve serbest enerji değişimi, ΔG^0 0,82 kJ / eşg olarak bulunmuştur. Çinko iyonu için yapılan çalışmalarda ise termodinamik denge sabiti, K_a 0,38 ve serbest enerji değişimi, ΔG^0 1,20 kJ / eşg olarak bulunmuştur. ΔG^0 değerinin pozitif çıkması beklenen bir sonuçtur. Çünkü sodyum formuna çevrilen klinoptilolit bakır ve çinko katyonlarına karşı yüksek seçicilik göstermemiş ve denge izoterminde noktalar genelde diyagonalin altında çıkmıştır. Bu da (3.2) numaralı eşitlikte dengenin sağa kaydığını göstermektedir. Böylece her iki katyon için de K_a değerleri küçülürken ΔG^0 değerleri büyümektedir. Eğer klinoptilolit giderilmek istenen katyona seçici davranmış olsaydı noktalar diyagonalin üzerinde çıkacağı için izoterm de diyagonalin üzerinde olurdu ve (3.2) numaralı eşitlikte denge sola doğru kayardı. Böylece K_a değerleri büyürken ΔG^0 değerleri de gittikçe küçülerek negatif bir değer alırdı. ΔG^0 değerleri izotermin diyagonalin üzerinde ya da altında olması ile ilgilidir. İzoterm diyagonalin ne kadar üzerindeyse klinoptilolit katyona karşı o kadar seçicidir ve ΔG^0 değerleri de o oranda küçülmektedir. Ayrıntılı hesaplama EK-3' de verilmektedir.

Ayrıca sodyum formundaki klinoptilolit numunesinin bakır ve çinko katyonlarına düşük seçicilik göstermesinin bir diğer nedeni de bakır ve çinko katyonlarının hidrolik yarıçaplarının büyük olmandan kaynaklanabilmektedir. Bakır katyonu için hidrolik olamayan yarıçap 0,73 Å iken hidrolik yarıçapı 4,19 Å olarak çıkmaktadır. Çinko katyonu için ise hidrolik olmayan yarıçap 0,74 Å iken hidrolik yarıçap ise 4,30 Å olarak çıkmaktadır [39]. Hidrolik yarıçapın büyük olması yapıya girmeyi

zorlaştırdığından dolayı klinoptilolit numunesinin bakır katyonunu çinko katyonundan daha kolay yapıya alması beklenen bir sonuçtur.

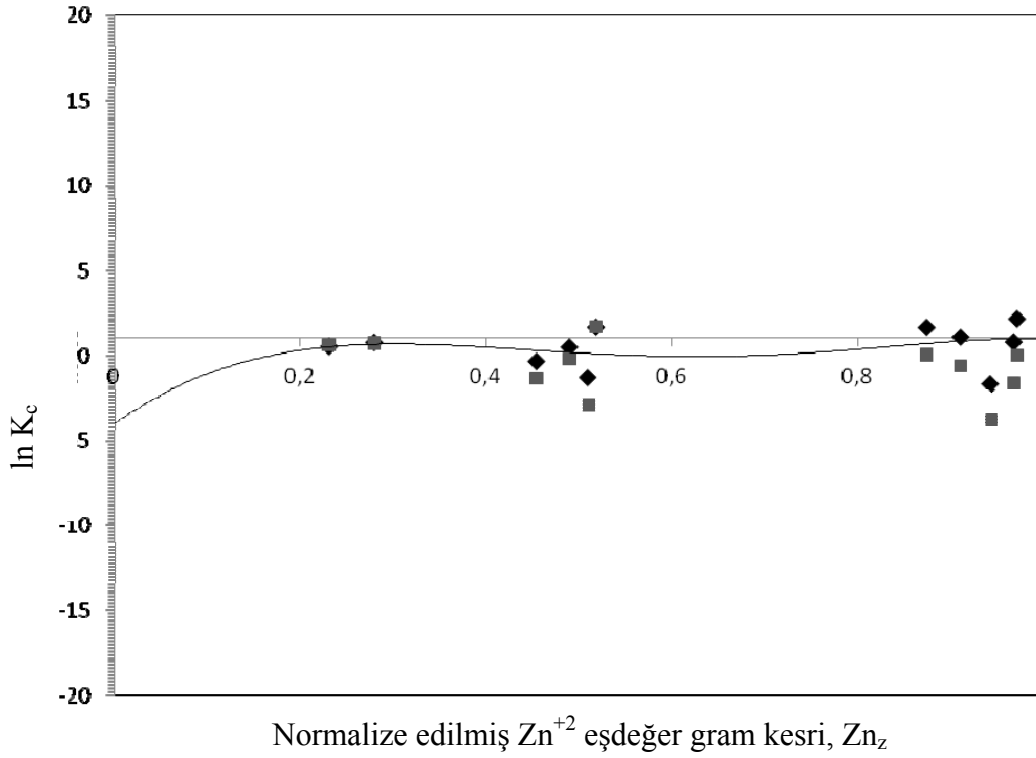
Çözelti fazı yüksek iyonik kuvvetlerde ideallikten sapmaktadır. Bu sapmayı ise elektrolit çözeltilerdeki tuzların aktiflik katsayısı dikkate alınarak ifade edilen iyonik aktiflik katsayısı oranı, Γ , ile düzeltebiliriz. İdeal durumda iyonik aktiflik katsayısı oranı, Γ , 1' e eşit olmaktadır. Yine Kielland eğrilerinden (Şekil 6. 8 ve Şekil 6. 9) faydalanılarak hesaplamalar yapılmıştır (Bkz. EK-3).

Sistem ideal olarak alındığında bakır ve çinko iyonları için termodinamik denge sabitleri, K_a 0,46 ve 0,21; serbest enerji değişimi, ΔG^0 ise sırasıyla 0,95 ve 1,96 kJ/eşg olarak bulunmuştur.



Şekil 6. 8. Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{+2}$ sistemi için Kielland eğrisi

- ◆ : 25°C ve 0,1N çözelti derişiminde elde edilen değerler
- : 25°C ve 0,1N çözelti derişiminde $\Gamma=1$ için elde edilen değerler



Şekil 6. 9. Klinoptilolitte $Na^+ - Zn^{+2}$ sistemi için Kielland eğrisi

- ◆ : 25°C ve 0,1N çözelti derişiminde elde edilen değerler
- : 25°C ve 0,1N çözelti derişiminde $\Gamma=1$ için elde edilen değerler

Literatür araştırmalarından belirlenen termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değışimi, ΔG^0 değerleri bakır katyonu için Çizelge 6.12' de, çinko katyonu için Çizelge 6.13' de gösterilmektedir. Sonuçlar karşılaştırıldığında bakır ve çinko katyonları için en yüksek iyon değışim düzeyleri 25°C ve toplam çözelti derişimi 0,1 N olan çalışmalar için yakın değerler olarak görölmektedir. K_a değerleri ise her iki iyon için de literatürdeki değerlerden daha düşük olarak bulunmuştur, yine ΔG^0 (kj/eşg) değerleri de hem literatür çalışmalarında hem de yapılan çalışmada pozitif değerler olarak bulunmuş; fakat yapılan çalışmada tıpkı K_a değerleri gibi ΔG^0 değerleri de daha küçük değerler olarak bulunmuştur. Bu değerler iyon değışim izotermine bakıldığında da beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. İzotermeler incelendiğinde hem bakır hem de çinko katyonu için noktalar genelde

diyagonalin altında kalmaktadır bu da klinoptilolit belirlenen noktalarda yüksek seçicilik göstermediğini özetlemektedir. Böylece klinoptilolit numunesi ile bakır ve çinko katyonlarının giderilmesinde hesaplanan ΔG^0 değerleri de pozitif değer almaktadır. Bu sonuç iyon değişim denge izoterminin diyagonalin altında çıktığı sistemlerde karşımıza çıkmaktadır. Eğer iyon değişim denge izotermi diyagonalin üzerinde çıksaydı örneğin daha önce bahsedilen a izotermi gibi bir izoterm elde edilmiş olsaydı klinoptilolit numunesi giderilmek istenen katyona karşı seçici özellik gösterdiği için K_a değerleri gittikçe büyürken ΔG^0 değeri de gittikçe küçülerek negatif bir değer alırdı.

Daha öncede bahsedildiği gibi klinoptilolit hangi yöreye ait olduğu çalışmalardan elde edilen sonuçları etkileyebilmektedir. Örneğin Langella ve Passini' nin çalışmalarında kullandıkları klinoptilolit Sardinia klinoptilolitidir. Bu da sonuçların farklı çıkmasının nedeni olabilmektedir. Ayrıca X-ışını kırınım deseninden de anlaşıldığı gibi Gördes klinoptilolitinin içerisinde bulunan safsızlıklardan dolayı termodinamik sonuçlar farklı çıkabilmektedir.

Çizelge 6.12. $Na^+ - Cu^{+2}$ sistemi için termodinamik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ($T = 25^0C$ ve Toplam çözelti derişimi = 0,1 N)

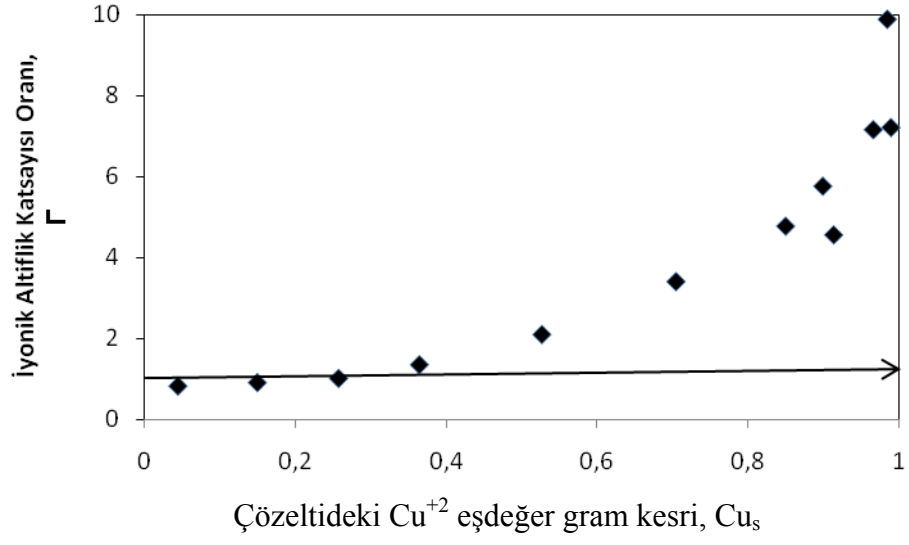
	Bu çalışmadan	Langella ve Passini [2]	Ülkü ve Top [6]
En yüksek iyon değişim düzeyi	0,66	0,66	0,64
K_a	0,52	0,11	0,083
ΔG^0 , kj/eşg	0,82	2,71	3,09

Çizelge 6.13. $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{+2}$ sistemi için termodinamik hesaplamalardan elde edilen sonuçlar ($T = 25^\circ\text{C}$ ve Toplam çözelti derişimi = 0,1 N)

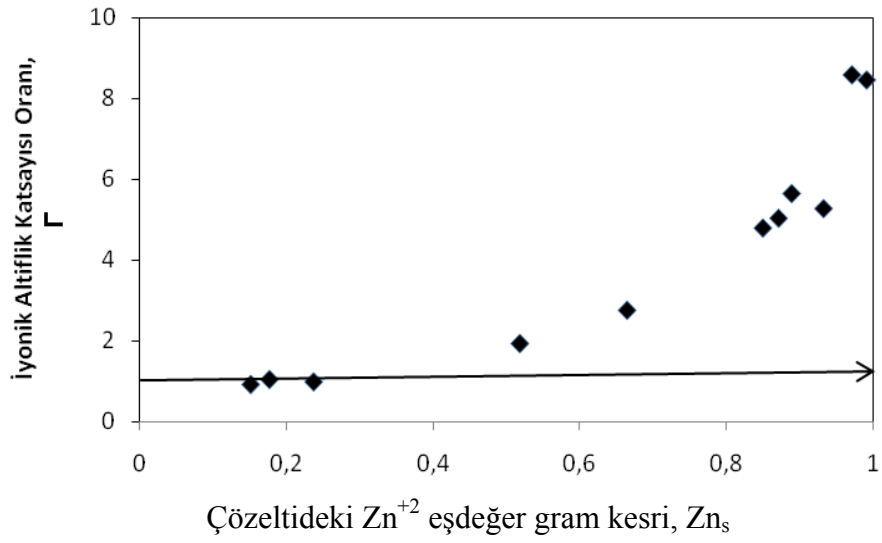
	Bu çalışmadan	Langella ve Passini [2]	Ülkü ve Top [6]
En yüksek iyon değişim düzeyi	0,54	0,54	0,53
Ka	0,38	0,10	0,187
ΔG^0 , kj/eşg	1,20	2,83	2,03

İyonik aktiflik katsayısı oranı, Γ çözeltide bulunan Cu^{+2} ve Zn^{+2} katyonlarının eşdeğer gram kesrine, Cu_s ve Zn_s karşı grafiğe geçirilip Γ değerinin 1' den ne kadar saptığı belirlenmeye çalışılmıştır (Bkz. Şekil 6. 10 ve Şekil 6. 11). Her iki iyon için de 25°C sıcaklıkta ve 0,1 N çözelti derişiminde iyonik aktiflik katsayısı oranı, Γ 1' den dikkate değer ölçüde sapmaktadır. Bu nedenden dolayı hesaplamalarda Γ değerinin dikkate alınmasında fayda vardır.

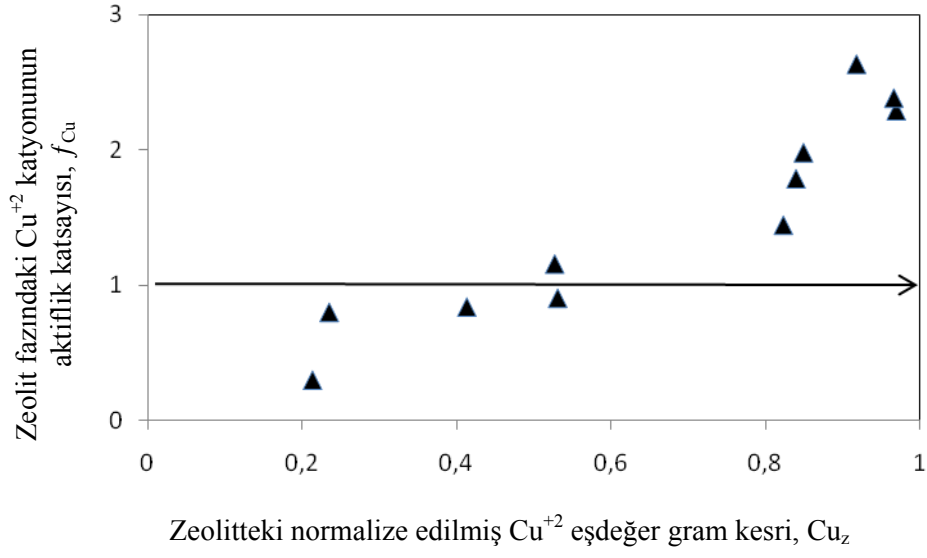
Ayrıca, zeolit fazındaki aktiflik katsayısı değeri, f_{Cu} ve f_{Zn} , zeolitteki Cu^{+2} ve Zn^{+2} eşdeğer gram kesirlerinin normalize edilmiş değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir (Bkz. Şekil 6. 12 ve Şekil 6. 13). Böylece, zeolit fazının ideallikten ne kadar saptığı belirlenmiştir. Her iki iyon içinde yüksek çözelti miktarlarında ideallikten sapmaların arttığı gözlemlenmektedir.



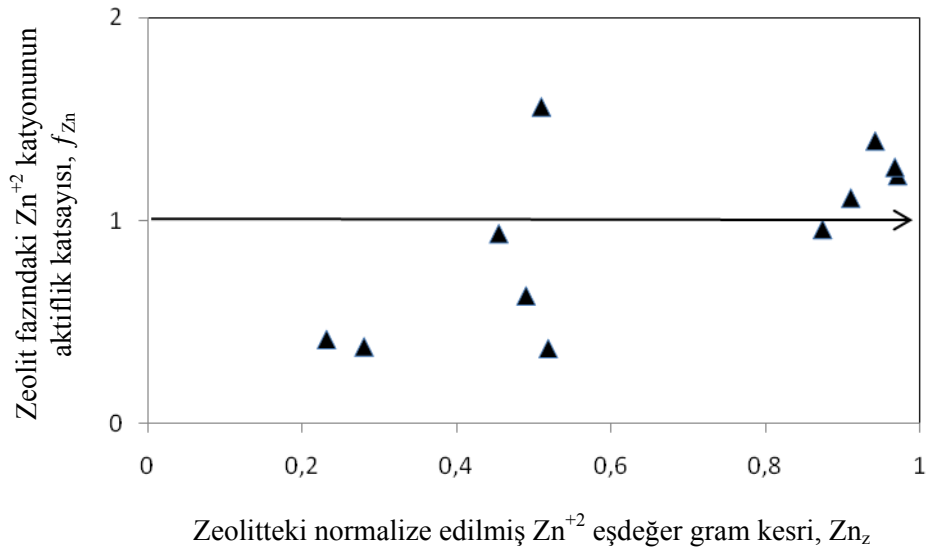
Şekil 6. 10. $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{+2}$ sistemi için $\Gamma - \text{Cu}_s$ grafiği



Şekil 6. 11. $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{+2}$ sistemi için $\Gamma - \text{Zn}_s$ grafiği



Şekil 6. 12. $Na^+ - Cu^{+2}$ sistemi için $f_{Cu} - Cu_z$ grafiği



Şekil 6. 13. $Na^+ - Zn^{+2}$ sistemi için $f_{Zn} - Zn_z$ grafiği

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Batı Anadolu klinoptilolitinin iyon değıştirci olarak kullanıldığı bu çalışmada sodyum formundaki klinoptilolit kullanılarak 25⁰C’ de ve 0,1N çözelti derişiminde bakır ve çinko katyonları için iyon değışimi çalışmaları yapılmış ve seçicilikleri araştırılmıştır.

Klinoptilolit sodyum formunda klinoptilolit (g)/çözelti (mL) oranlarında yapılan iyon değışimi denge deneyleri sonucunda seçicilik sıralaması $Na^{+} > Cu^{+2} > Zn^{+2}$ olarak belirlenmiştir.

Sodyum formuna çevrilen klinoptilolit bakır ve çinko iyonlarına karşı yüksek klinoptilolit (g)/çözelti (mL) oranları hariç seçicilik göstermediğı belirlenmiştir. Bu oranlar bakır katyonu için < 1 (g klinoptilolit) / 5 (mL çözelti) oranı olarak gözlemlenmiştir. Bu oran küçültüldüğünde iyon değışim denge izoterminde noktalar diyagonalin altında kalmaktadır ve klinoptilolit düşük seçicilik gösterdiği anlaşılmaktadır. Çinko katyonu için ise iyon değışim denge izoterminde noktalar diyagonalin altında kalmaktadır ve klinoptilolit yüksek seçicilik göstermediğı anlaşılmaktadır.

Klinoptilolit ile bakır ve çinko iyonlarının iyon değışim denge deneyleri sonucunda çizilen denge izotermi, ülkemizde yaygın olarak bulunan Batı Anadolu klinoptilolitinin bakır ve çinko katyonları için iyon değıştirci olarak kullanılması konusunda fikir vermiştir. Her iki iyon da kendi içinde karşılaştırıldığında klinoptilolit bakır katyonuna çinko katyonundan daha fazla seçicilik gösterdiği belirlenmiştir.

Orijinal klinoptilolit başlangıç şartlarında bakır ve çinko formlarına çevrilerek yapılan iyon değışimi denge çalışmalarında bakır formu için 1/5 ve 1/10 klinoptilolit

(g)/çözelti (mL) noktaları hariç tutulduğunda sodyum formuna çevrilerek yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir. Çinko formuna çevrilen klinoptilolit ile sodyum katyonu iyon değişimi çalışmalarında noktaların sodyum- çinko sistemi ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca iyon değişimi çalışmaları sonunda yapıda bulunan diğer yer değiştirebilir katyonların eşdeğer gram sayılarının oldukça düşük çıkması deneylerin çoklu iyon değişim çalışmalarına geçmeyip ikili iyon değişimi çalışmasında yapıldığını göstermektedir.

Son olarak sistemin termodinamik denge sabiti ve serbest enerji değişimi hesaplanmıştır. Sodyum – bakır sistemi için termodinamik denge sabiti K_a 0,52 ve serbest enerji değişimi ΔG^0 0,82 kJ/eşg, sodyum – çinko sistemi için termodinamik denge sabiti K_a 0,38 ve serbest enerji değişimi ΔG^0 1,20 kJ/eşg olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada klinoptilolit / çözelti oranları 1/2 ile 1/1000 arasında belirlenmiştir ve sıcaklık 25⁰C, toplam derişim ise 0,1 N olarak alınmıştır. Bir sonraki basamak olarak orijinal klinoptilolit farklı katyonik formlara çevrilip, o katyonik formdaki klinoptilolit bakır ve çinko iyonları ile iyon değişimi çalışmaları yapılabilir. Örneğin klinoptilolit yapısında bulunan yer değiştirebilir katyon olan Ca^{+2} , Mg^{+2} veya K^{+} formuna çevrilip, o formlarda Cu^{+2} ve Zn^{+2} katyonu için iyon değişim denge çalışmaları yapılabilir. Seçicilik çalışmaları için denge izotermi çizilip Na^{+} formuna çevrilen klinoptilolit Cu^{+2} ve Zn^{+2} katyonlarına karşı olan seçicilikleriyle karşılaştırılabilir. Aynı şekilde termodinamik hesaplamalar yapıp, seçici davranan formdaki klinoptilolit numunesi ile seçici olmayan formdaki klinoptilolit numunesinin serbest enerji değişim değerleri karşılaştırılıp denge eşitliği hakkında yorum yapılabilir. Ayrıca, daha farklı derişimlerde ve sıcaklıklarda deneyler tekrarlanıp toplam çözelti derişiminin ve sıcaklığın iyon değişimine etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö. T., ‘ Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları’, **Tübitak Bilimsel Araştırma Kurumu**, Marmara Araştırma Merkezi, 15-39 (2001)
2. Baacke, M., Kiss, A. , Degussa, A. G. , ‘Zeolites’, **Frankfurt am Main** , 473 – 491 (1991)
3. Breck, D. W. , Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, **John Wiley and Sons**, USA, 30 – 244, 529 – 592 (1974)
4. Cullity, B. D. , Elements of X-ray Diffraction, **Prentice Hall**, 3rd Ed., 1-63 (2001)
5. Nuffield, E. W., X-ray Diffraction methods, **John Willey and Sons**, New York, 1-16, 45-66 (1966)
6. Yücel, H., Çulfaz A., ‘Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları’, **ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi**, 3: 1 – 28 (1984)
7. Eckehart, R., Peter, K., ‘Zeolites’’ **Ulmann’s Enclopedia of Industrial Chemisry**, A 28: 475 - 504 (1996)
8. Dorfner, K., Ion Exchangers, **Walter de Gruyter & Co.**, New York, 3. Ed., 443-492, 1243-1311 (1991)
9. Sirkeçioğlu, S., Esenli, F., Kumbasar, I., Eren R.H., Senatarlar, A. ‘Minerogical and chemical properties of bigadic clinoptilolite: variation of ammonium ion exchange capacity with zeolite content’ **Department of Chemical Engineering and Depertment of Geoligical Engineering İstanbul Technical Universty**, 179-192 (1990)
10. Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., ‘Natural Zeolites’, **Simon and Schuster International Group**, 101-204 (1992)
11. Ackley, M.W. and Yang, R.T., Diffusion in Ion Exchanged Clinoptilolites, **AIChE Journal**, 37: 1645-1656 (1991)
12. Ames, L.L., ” Synthesis of Clinoptilolite Like Zeolite ” **The American Mineralogist**, 1374 – 1380, (1963)
13. Yalçın, H. , Koç, T. , Elektrokimya, **Palme Yayıncılık**, Ankara, 34 – 40 (1999)

14. Murakami, Y., Lijima, A. and Ward, J. W., New Developments in Zeolite Science and Technology, *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference*, Tokyo, 17-22 (1986)
15. Berkem, A. R. , Modern Fizikokimya, *İst. Üniv. Yayınları*, İstanbul, 299-313 (1972)
16. Petterson, J. W., Waste Water Treatment and Technology, *Ann Arbor Science Publisher Inc.*, 10-37 (1975)
17. Maruyama, T., Hannah, S. A., Cohen, J. M., Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Processes, *Journal WPCF*, 47: 962 – 975 (1975)
18. Horvatova, E., ‘ Kinetic properties of natural zeolites of clinoptilolite and mordenite types obtained from the deposits in East and Central Slovakia’, *Environment Protection Engineering*, 16: 93 – 102 (1990)
19. Kesraoui Quki, S., Kavannagh, M. " Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents", *Waste Management and Research*, 15: 383-394 (1997)
20. Langella, A., Passini, M., Capelletti, P., de Genaro, B., de' Gennaro, M., Collella, C.," NH_4^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy", *Microporous and Mesoporous Materials*, 37: 337-343 (2000)
21. Inglezakis, V. J., Loizidou, M.D., Grigarapoulou, H. P., " Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} on natural clinoptilolite", *Water Research*, 36: 2784-2792 (2002)
22. Petrus, R., Warchol, J., " Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ", *Microporous and Meoporous Materials*, 61: 137-146 (2003)
23. Inglezakis, V.J., Loizidou, M. D., Grigoropoulou, H. P., " Ion exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} and Cr^{3+} on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake", *Colloid and Interface Science*, 26: 49-54 (2003)
24. Top, A., Ülkü, S., "Silver, zinc and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity", *Applied Clay Science*, 27: 13-19 (2004)

25. Trgo, M., Peric, J., Medvidovic, N. V., " Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite- a comparison of adsorption isotherms", *Water Research*, 38: 1893-1899 (2004)
26. Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., " The removal of heavy metal cations by natural zeolites", *Journal of Colloid and Interface Science*, 280: 309-314 (2004)
27. Trgo, M., Peric, J., Medvidovic, N.V., "Investigations of different kinetic models for zinc ions uptake by natural zeolitic tuff", *Journal of Environmental Management*, xx: 1-7 (2005)
28. Petrus, R., Warchol, J. K., " Heavy metal removal by clinoptilolite an equilibrium study in multicomponent systems", *Water Research*, 39: 819-830 (2005)
29. Athanasiadis, K., Helmreich, B. " Influence of chemical conditioning on the ion exchange capacity and on kinetic of zinc uptake by clinoptilolite", *Water Research*, 39: 1527-1532 (2005)
30. Inglezakis, V. J., Zorpas, A.A., Loizidou, M. D., Grigoropoulou, H. P., "The effect of compatitive cations and anions on ion exchange of heavy metals" , *Seperation and Purification Technology*, 46: 202-207 (2005)
31. Kurtuğlu, A.E. , Atun, G., "Determination of kinetics and equilibrium of Pb-Na exchange on clinoptilolite" , *Seperation and Purification Technology*, 1-9 (2005)
32. Yağız, M. , "Kadmiyum – kurşun – çinko – bakır katyonlarının doğal ve yapay zeolitlerle iyon değişiminin incelenmesi", Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-98 (1998)
33. Treacy M. M. J., Higgins J. B., "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", *Structure Commision of the International Zeolite Association*, 5th Ed., 11-17: 204-473 (2007)
34. Bottom V. E., "Introduction to Quartz Crystal Unit Design", *Van Nostrand Reinhold Company*, Texas, 4-22 (1982)
35. Stylianou M. A., Hadjiconstantinou M. P., Inglezakis V. J., "Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column", *Journal of Hazardous Materials*, 1-7 (2006)

36. Izgana R., Petranovskii V., Mendoza C., "Exchange and reduction of Cu^{2+} ions in clinoptilolite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 316: 877-886 (2007)
37. Çoruh S., "The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites", *Desalination*, 225: 41-57 (2008)
38. Castaldi P., Santona L., Enzo S., "Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations", *Journal of Hazardous Materials*, 156: 428-434 (2008)
39. Calvo B., Canoira L., Morante F., "Continuous elimination of Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , H^{+} and NH_4^{+} from acidic waters by ionic ion exchange on natural zeolites", *Journal of Hazardous Materials*, 1-9 (2008)

EKLER

EK-1. Alev fotometresinin çalışma esasları

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

Alev emisyonu ve derişim arasında düşük derişimlerde doğru orantı bağıntısı vardır. Bu düşük derişim düzeyleri üzerinde, alev doymaya başlar ve alev emisyonunun artması bu doğrusal ilişkiyi durdurur.

Analiz edilen numunelerin bu düşük derişimin üzerinde olması durumlarında ise cihazın okuduğu değere karşı derişim ilişkisini gösteren bir kalibrasyon eğrisi çizilir. Bu kalibrasyon eğrisi, tayin edilecek elementlerin bilinen derişimlerini içeren standart çözeltiler kullanılarak hazırlanır.

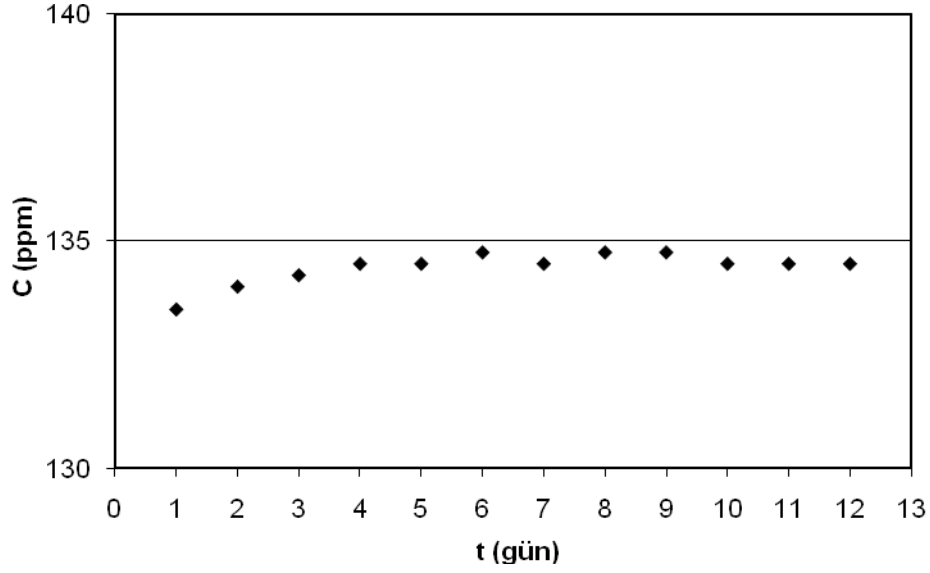
Kalibrasyon eğrisi çizildikten sonra numunelere ait okumalara karşı gelen derişim değerleri, bu grafikten faydalanılarak bulunur.

Her elementin kendine özgü bir kalibrasyon eğrisi olması nedeniyle, her element için ayrı ayrı kalibrasyon eğrileri hazırlanmalıdır.

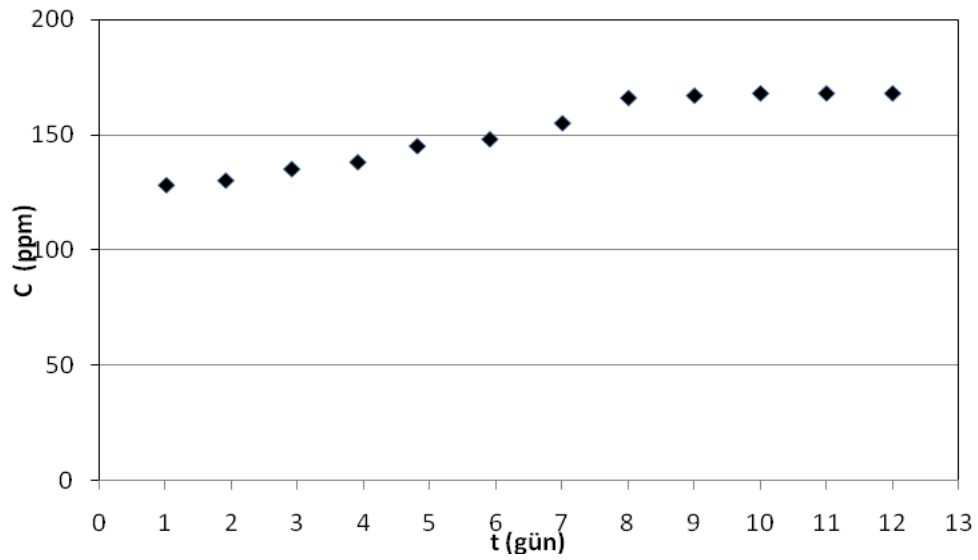
Cihaz kalibrasyonu için, kör çözeltili ile sıfır ve en yüksek değerli standart ile kalibrasyon eğrisinde karşı gelen okuma değerlerini okumak yeterlidir.

Jenway PFP. 7 Alev fotometresi ile en uygun sonuçları alabilmek için, derişimi biraz yüksek olan standart çözeltilerin derişimi K^+ iyonu için 1 ppm, Na^+ iyonu için 15 ppm olmalıdır.

EK-2. Dengeye gelme sürelerinin belirlenmesi

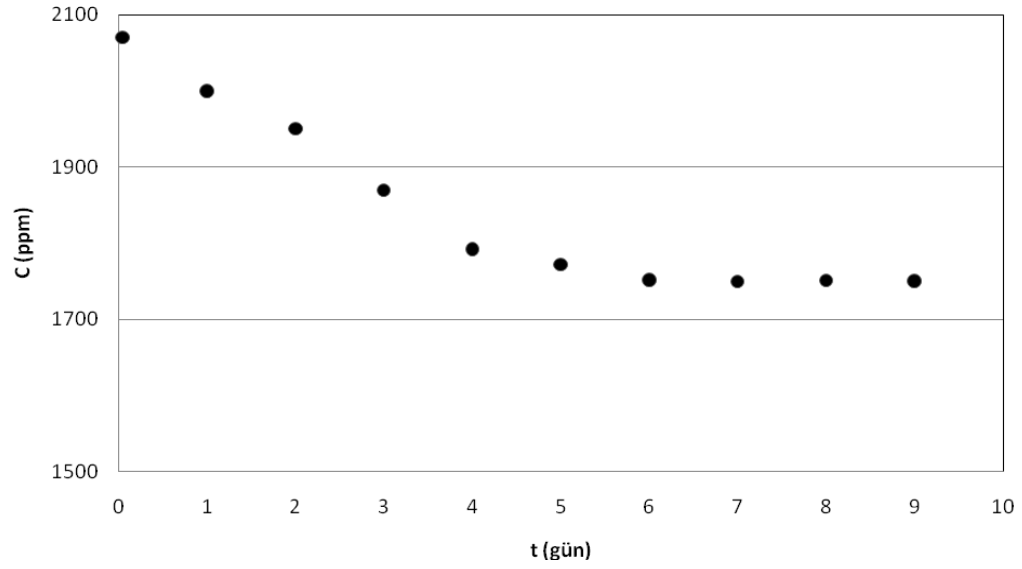


Şekil 2.1. Sodyum formundaki klinoptilolit kullanılarak çinko katyonu için 1g klinoptilolit/100mL çözelti değerinde dengeye gelme süresinin belirlenmesi (Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

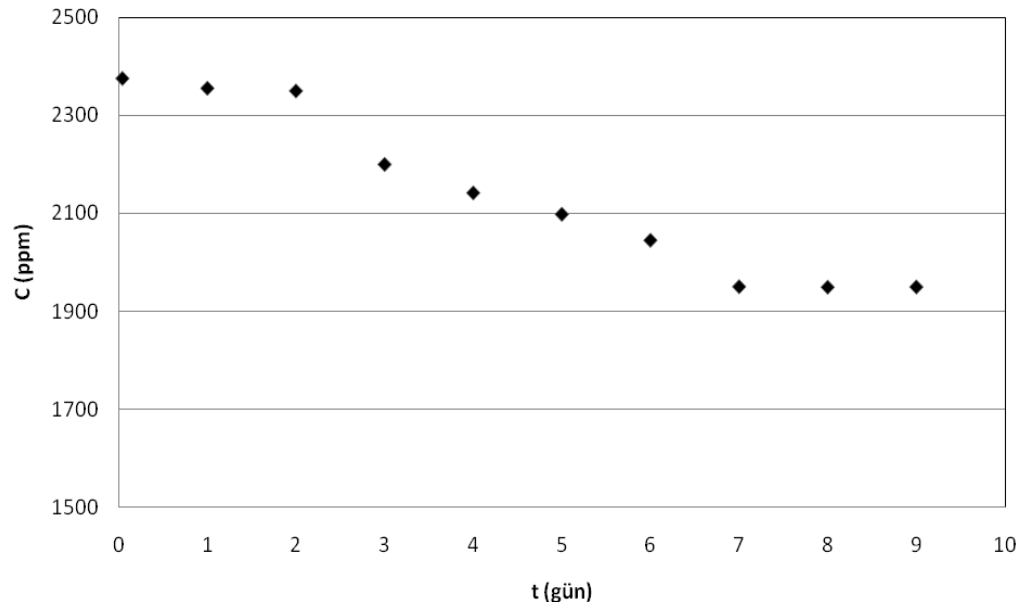


Şekil 2.2. Sodyum formundaki klinoptilolit kullanılarak bakır katyonu için 1g klinoptilolit/100mL çözelti değerinde dengeye gelme süresinin belirlenmesi (Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

EK-2. (Devam) Dengeye gelme sürelerinin belirlenmesi



Şekil 2.3. Çinko formundaki klinoptilolit için 1g klinoptilolit/100mL çözelti değerinde dengeye gelme süresinin belirlenmesi
(Çözelti Derişimi: 0,1N; $T = 25^{\circ}\text{C}$)



Şekil 2.4. Bakır formundaki klinoptilolit için 1g klinoptilolit/100mL çözelti değerinde dengeye gelme süresinin belirlenmesi
(Çözelti Derişimi: 0,1N; $T = 25^{\circ}\text{C}$)

EK-3. Örnek hesaplama

Toplam derişim : 0,1 N Zn(NO₃)₂.6H₂O**Sıcaklık : 25⁰C****Klinoptilolit/çözelti oranı : 1/10**

Kullanılan klinoptilolit miktarı: 1 g

Çözelti miktarı : 10 mL

Numune miktarı * : 30 mL

Denge deneyi sonucunda çözeltide bulunan Na⁺ iyonu miktarı : 198 ppmKimyasal analiz sonucu klinoptilolitte bulunan Na⁺ iyonu miktarı : 1,45 × 10⁻³ eşg Na⁺/g kuru klinoptilolitBaşlangıçta çözeltide bulunan toplam Zn⁺² miktarı :

$$0,1 \frac{\text{eşg}}{\text{L çözelti}} \times \frac{10 \cdot 10^{-3} \text{ L çözelti}}{30 \cdot 10^{-3} \text{ L çözelti}} \times \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ kg}} = 0,03333 \frac{\text{eşg Zn}^{+2}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

Denge deneyi sonucunda çözeltide bulunan Na⁺ miktarı :

$$198 \frac{\text{mg}}{\text{L çözelti}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ eşg}}{23 \text{ g}} = 0,00861 \frac{\text{eşg Na}^{+}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

Çözeltiye geçen Na⁺ katyonunun eşdeğer gram miktarı, klinoptilolite geçen Zn⁺² katyonunun eşdeğer gram sayısına eşittir.

Çözeltide kalan Zn⁺² miktarı :

$$0,03333 - 0,00861 = 0,02472 \text{ eşg Zn}^{+2} / \text{kg H}_2\text{O}$$

* Numune miktarı olarak bahsedilen değer çözelti + klinoptilolitlerin üzerinde kalmış olabilecek katyonların çözeltiye geçmesini sağlamak amacıyla kullanılan deiyonize su

EK-3. (Devam) Örnek hesaplama

$$m_{s1}^{Zn^{+2}} : \frac{0,02472 \text{ eşg } Zn^{+2}}{\text{kg H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol } Zn^{+2}}{2 \text{ eşg } Zn^{+2}} = \frac{0,01236 \text{ mol } Zn^{+2}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

$$m_{s2}^{Zn^{+2}} : 0,00587 \text{ mol } Zn^{+2} / \text{kg H}_2\text{O}$$

$$m_{\text{sort}}^{Zn^{+2}} : 0,09116 \text{ mol } Zn^{+2} / \text{kg H}_2\text{O}$$

$$m_{s1}^{Na^+} : \frac{0,00861 \text{ eşg } Na^+}{\text{kg H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol } Na^+}{1 \text{ eşg } Na^+} = \frac{0,00861 \text{ mol } Na^+}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

$$m_{s2}^{Na^+} : 0,00826 \text{ mol } Na^+ / \text{kg H}_2\text{O}$$

$$m_{\text{sort}}^{Na^+} : 0,00844 \text{ mol } Na^+ / \text{kg H}_2\text{O}$$

$$Zn_{s1} = \frac{2 (0,01236)}{2 (0,01236) + 0,00861} = 0,7417$$

$$Zn_{s2} = 0,5870$$

$$Zn_{\text{sort.}} = 0,6643$$

EK-3. (Devam) Örnek hesaplama

Klinoptilolite geçen Zn^{+2} miktarı :

$$0,00861 \frac{\text{eşg Zn}^{+2}}{\text{kg H}_2\text{O}} \times \frac{1000 \text{ kg}}{\text{m}^3} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \times 30 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,58 \times 10^{-4} \text{ eşg}$$

Başlangıçta klinoptilolit içindeki Zn^{+2} miktarı :

$$1,45 \times 10^{-3} \frac{\text{eşg Na}^+}{\text{g k. kli.}} \times \frac{(1 - 0,06) \text{ g k. kli.}}{1 \text{ g sulu kli.}} \times 1 \text{ g sulu kli.} = 0,00137$$

$$\text{Zn}_{z1} = \frac{2,58 \times 10^{-4}}{0,00137} = 0,1888$$

$$\text{Zn}_{z2} = 0,3014$$

$$\text{Zn}_{\text{ort}} = 0,2451$$

Çözeltideki tuzların aktiflik katsayısını bulmak için iyonik kuvvet $0,01 < I < 0,1$ aralığında olduğundan :

$$\log \gamma = \frac{-A' |z_a z_b| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad \text{Debye Hückel eşitliği kullanılmıştır.}$$

EK-3. (Devam) Örnek hesaplama

Çözeltideki tuzların aktiflik katsayısı :

$$\log \gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2} = \frac{-0,5116 \mid 2 \times (-1) \mid I^{1/2}}{1 + I^{1/2}}$$

$$I_{\text{Zn(NO}_3)_2} = 1/2 [0,009116 \times (2)^2 + 2 \times 0,009116 \times (-1)^2] = 0,02735$$

$$I_{\text{NaNO}_3} = 1/2 [0,00844 \times (1)^2 + 0,00844 \times (-1)^2] = 0,00844$$

$$I_{\text{top.}} = 0,02735 + 0,00844 = 0,03578$$

$$\log \gamma_{\text{Na(NO}_3)} = \frac{-0,5116 \mid 2 \times (-1) \mid (0,02735)^{1/2}}{1 + (0,02735)^{1/2}} = -0,14520$$

$$\log \gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2} = \frac{-0,5116 \mid 1 \times (-1) \mid (0,00844)^{1/2}}{1 + (0,00844)^{1/2}} = -0,04303$$

$$\log \gamma^{\text{NaNO}_3}_{\text{Zn(NO}_3)_2} = \log \gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2} +$$

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

EK-3. (Devam) Örnek hesaplama

$$\alpha_{B1} = z_{Na} (z_{Zn} + |z_{NO3}|) (z_{Zn} - 2z_{Na} - |z_{NO3}|) = -3$$

$$\alpha_{B2} = z_{Zn} (z_{Na} + |z_{NO3}|)^2 = 8$$

$$\alpha_{B3} = z_{Zn} z_{Na} |z_{NO3}| (z_{Zn} - z_{Na})^2 = 2$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_{Zn}^{Na} &= -0,14520 + (0,00843 / 4 \times 0,0358 \times 3) \times \\ &\quad [-3 \times (-0,14520) - 8 \times (-0,04303) - 2 \times 0,5116 / (1 + 0,0358^{-1/2})] \\ &= -0,13307 \end{aligned}$$

$$\gamma_{Zn(NO3)2}^{NaNO3} = 0,73608$$

$$\log \gamma_{NaNO3}^{Zn(NO3)2} = \log \gamma_{NaNO3} +$$

$$\frac{m_{Zn}}{4I(|z_{Na}| + |z_{NO3}|)} [\alpha_{A1} \log \gamma_{NaNO3} - \alpha_{A2} \log \gamma_{Zn(NO3)2} - \alpha_{A3} 0,5116 / (1 + \Gamma^{-1/2})]$$

$$\alpha_{A1} = z_{Zn} (z_{Na} + |z_{NO3}|) (z_{Na} - 2z_{Zn} - |z_{NO3}|) = -12$$

$$\alpha_{A2} = z_{Na} (z_{Zn} + |z_{NO3}|)^2 = 9$$

$$\alpha_{A3} = z_{Zn} z_{Na} |z_{NO3}| (z_{Na} - z_{Zn})^2 = 2$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_{NaNO3}^{Zn(NO3)2} &= -0,04303 + (0,00912 / 4 \times 0,0358 \times 2) \times \\ &\quad [-12 \times (-0,04303) - 9 \times (-0,14520) - 2 \times 0,5116 / (1 + 0,0358^{-1/2})] \\ &= 0,00984 \end{aligned}$$

$$\gamma_{NaNO3}^{Zn(NO3)2} = 1,0229$$

EK-3. (Devam) Örnek hesaplama

$$\Gamma = \frac{(\gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2}^{\text{NaNO}_3})^{2(1+1)/1}}{(\gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2}^{\text{NaNO}_3})^{1(2+1)/1}}$$

$$\Gamma = (1,0229)^4 / (-0,13307)^3 = 2,7453$$

$$K_c = \frac{Zn_z Na_s^2}{Na_z^2 Zn_s} \Gamma$$

$$K_c = \frac{0,485 \times (0,336)^2}{(0,515)^2 \times 0,664} \cdot 2,7453 = 0,849$$

Kielland eğrisi için belirlenen denklemler :

Çinko iyonu için :

$$y = -20,419 * x^5 - 3,4637 * x^4 + 94,956 * x^3 - 104,76 * x^2 + 36,591 * x - 3,9834$$

$\Gamma = 1$ için :

$$y = 70,76 * x^5 - 265,65 * x^4 + 361,22 * x^3 - 217,83 * x^2 + 54,033 * x - 3,9805$$

Bakır iyonu için :

$$y = -82,021 * x^4 + 199,81 * x^3 - 166,82 * x^2 + 52,637 * x - 4,0278$$

$\Gamma = 1$ için :

$$y = -143,8 * x^4 + 355,25 * x^3 - 301,08 * x^2 + 101,3 * x - 10,002$$

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

EK-3. (Devam) Örnek hesaplama

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

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

eşitlikleri kullanılarak K_a ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır.

EK-4. Sodyum formundaki klinoptilolit numunesinin çinko ve bakır katyonları için iyon değişim denge verileri

Çizelge 4.1. Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{+2}$ sistemi için iyon değişim denge değerleri

Klin./çöz	Klin.(g)	Σ mL	ppm Na	eş. g sa. Na/g k. k	eş. g sa. Zn/kg H ₂ O	mol Zn/kg H ₂ O	mol Na/kg H ₂ O	Zn _s	Klin.geçen Zn eş. g sa.	Bşl.k.Zn eş. g sa.	Zn _z
1 g/2 mL	0,5005	45	1270	0,00145	0,00222	0,00017	0,00189	0,1507	8,5E-05	0,00068	0,1245
	0,5005	45	1270	0,00145	0,00222	0,00017	0,00189	0,1507	8,5E-05	0,00068	0,1245
1 g/2,5 mL	0,5004	45	1265	0,00145	0,00278	0,00028	0,00222	0,1997	1,0E-04	0,00068	0,1467
	0,5017	45	1268	0,00145	0,00278	0,00021	0,00235	0,1528	1,1E-04	0,00068	0,1549
1 g/5 mL	0,5003	45	1200	0,00145	0,00556	0,00169	0,00217	0,6087*	9,8E-05	0,00068	0,1435*
	0,5003	45	1240	0,00145	0,00556	0,00082	0,00391	0,2957	1,8E-04	0,00068	0,2582*
	0,5007	43	1260	0,00145	0,00581	0,00052	0,00478	0,1774	2,1E-04	0,00068	0,3013*
1 gr/7,5 mL	1	27,5	412	0,00145	0,02727	0,00468	0,01791	0,3432*	4,9E-04	0,00136	0,3614*
	1	27,5	270	0,00145	0,02727	0,00777	0,01174	0,5696	3,2E-04	0,00136	0,2368
	1,0068	29,5	312	0,00145	0,02542	0,00593	0,01357	0,4664	4,0E-04	0,00137	0,2916
1 g/10 mL	1,0035	30	198	0,00145	0,03333	0,01236	0,00861	0,7417	2,6E-04	0,00137	0,1888
	1,0035	30	198	0,00145	0,03333	0,01236	0,00861	0,7417	2,6E-04	0,00137	0,1888
	0,5027	25	190	0,00145	0,02000	0,00587	0,00826	0,5870	2,1E-04	0,00069	0,3014
1 g/25 mL	0,5022	32,5	104	0,00145	0,03846	0,01697	0,00452	0,8824	1,5E-04	0,00068	0,2147
	0,501	32,5	162	0,00145	0,03846	0,01571	0,00704	0,8169	2,3E-04	0,00068	0,3352
	0,5022	32,5	104	0,00145	0,03846	0,01697	0,00452	0,8824	1,5E-04	0,00068	0,2147
1 g/50 mL	0,2517	32,5	74	0,00145	0,03846	0,01762	0,00322	0,9163*	1,0E-04	0,00034	0,3048*
	0,2504	32,5	112	0,00145	0,03846	0,01680	0,00487	0,8734	1,6E-04	0,00034	0,4637
	0,2504	32,5	116	0,00145	0,03846	0,01671	0,00504	0,8689	1,6E-04	0,00034	0,4803
	0,2512	22,5	118	0,00145	0,05556	0,02521	0,00513	0,9077*	1,2E-04	0,00034	0,3371*

EK-4. (Devam) Sodyum formundaki klinoptilolit numunesinin çinko ve bakır katyonları için iyon değişim denge verileri
 Çizelge 4. 1. (Devam) Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{+2}$ sistemi için iyon değişim denge değerleri
 (Zn-Na; Dengeye Gelme Süresi: 3 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

1 g/75 mL	0,2014	35	87	0,00145	0,04286	0,01954	0,00378	0,9117*	1,3E-04	0,00027	0,4823*
	0,2006	35	108	0,00145	0,04286	0,01908	0,00470	0,8904	1,6E-04	0,00027	0,6011
	0,2006	35	111	0,00145	0,04286	0,01902	0,00483	0,8874	1,7E-04	0,00027	0,6178
	0,2007	35	80	0,00145	0,04286	0,01969	0,00348	0,9188*	1,2E-04	0,00027	0,4450*
1 g/100 mL	0,1007	30	51	0,00145	0,03333	0,01556	0,00222	0,9335	6,7E-05	0,00014	0,4847
	0,1007	30	52,5	0,00145	0,03333	0,01553	0,00228	0,9315	6,8E-05	0,00014	0,4989
	0,105	30	60,5	0,00145	0,03333	0,01535	0,00263	0,9211*	7,9E-05	0,00014	0,5514*
	0,1051	30	60	0,00145	0,03333	0,01536	0,00261	0,9217*	7,8E-05	0,00014	0,5463*
1 g/250 mL	0,1012	45	18,375	0,00145	0,05556	0,02738	0,00080	0,9856*	3,6E-05	0,00014	0,2606*
	0,1007	45	36,4	0,00145	0,05556	0,02699	0,00158	0,9715	7,1E-05	0,00014	0,5189
	0,1007	45	37,2	0,00145	0,05556	0,02697	0,00162	0,9709	7,3E-05	0,00014	0,5303
	0,1017	35	33,6	0,00145	0,07143	0,03498	0,00146	0,9795*	5,1E-05	0,00014	0,3689*
1 g/500 mL	0,1004	70	9,75	0,00145	0,07143	0,03550	0,00042	0,9941*	3,0E-05	0,00014	0,2168*
	0,1004	70	23,8	0,00145	0,07143	0,03520	0,00103	0,9855	7,2E-05	0,00014	0,5293
	0,1004	70	23,2	0,00145	0,07143	0,03521	0,00101	0,9859	7,1E-05	0,00014	0,5160
	0,1169	60	22	0,00145	0,08333	0,04119	0,00096	0,9885*	5,7E-05	0,00016	0,3602*
1 g/750 mL	0,1042	95	9,5	0,00145	0,07895	0,03927	0,00041	0,9948*	3,9E-05	0,00014	0,2763*
	0,1005	95	19,5	0,00145	0,07895	0,03905	0,00085	0,9893	8,1E-05	0,00014	0,5880
	0,1005	100	20,4	0,00145	0,07500	0,03706	0,00089	0,9882	8,9E-05	0,00014	0,6475
	0,0528	47,5	13,4	0,00145	0,07895	0,03918	0,00058	0,9926*	2,8E-05	0,00007	0,3845*

EK-4. (Devam) Sodyum formundaki klinoptilolit numunesinin çinko ve bakır katyonları için iyon değişim denge verileri
 Çizelge 4.1. (Devam) Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{+2}$ sistemi için iyon değişim denge değerleri
 (Zn-Na; Dengeye Gelme Süresi: 3 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

<i>1 g/1000 mL</i>	<i>0,0126</i>	<i>20</i>	<i>9,9</i>	<i>0,00145</i>	<i>0,05000</i>	<i>0,02478</i>	<i>0,00043</i>	<i>0,9914</i>	<i>8,6E-06</i>	<i>0,00002</i>	<i>0,5013</i>
	<i>0,0126</i>	<i>20</i>	<i>10,2</i>	<i>0,00145</i>	<i>0,05000</i>	<i>0,02478</i>	<i>0,00044</i>	<i>0,9911</i>	<i>8,9E-06</i>	<i>0,00002</i>	<i>0,5165</i>
	<i>0,0126</i>	<i>20</i>	<i>5,26</i>	<i>0,00145</i>	<i>0,05000</i>	<i>0,02489</i>	<i>0,00023</i>	<i>0,9954*</i>	<i>4,6E-06</i>	<i>0,00002</i>	<i>0,2663*</i>
	<i>0,0126</i>	<i>20</i>	<i>5,3</i>	<i>0,00145</i>	<i>0,05000</i>	<i>0,02488</i>	<i>0,00023</i>	<i>0,9954*</i>	<i>4,6E-06</i>	<i>0,00002</i>	<i>0,2684*</i>

* Ortalamaya katılmayan değerler

EK-4. (Devam) Sodyum formundaki klinoptilolit numunesinin çinko ve bakır katyonları için iyon değişim denge verileri
Çizelge 4. 2. Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{+2}$ sistemi için iyon değişim denge değerleri

Klin./çöz.	Klin.(g)	Σ mL	ppm Na	eş. g sa. Na/g k.k	eş. g sa. Cu/kg H_2O	mol Cu/kg H_2O	mol Na/kg H_2O	Cu_s	Klin.geçen Cu eş. g sa.	Bşl.k.Cu eş. g sa.	Cu_z
1 g/2 mL	0,5002	45	1263	0,00145	0,00222	0,00004	0,00214	0,0388	9,61E-05	0,00068	0,1410
	0,5002	45	1262,5	0,00145	0,00222	0,00005	0,00211	0,0486	9,51E-05	0,00068	0,1396
1 g/2,5 mL	0,5011	45	1268	0,00145	0,00278	0,00021	0,00235	0,1528	1,06E-04	0,00068	0,1551
	0,5091	45	1268,5	0,00145	0,00278	0,00020	0,00238	0,1449	1,07E-04	0,00069	0,1540
1 g/5 mL	0,5002	45	1240	0,00145	0,00556	0,00082	0,00391	0,2957	1,76E-04	0,00068	0,2583
	0,5010	45	1250	0,00145	0,00556	0,00060	0,00435	0,2174	1,96E-04	0,00068	0,2865
1 g/7,5 mL	1,0001	27,5	400,5	0,00145	0,02727	0,00493	0,01741	0,3615	4,79E-04	0,00136	0,3513
	1,0006	27,5	398	0,00145	0,02727	0,00498	0,01730	0,3655	4,76E-04	0,00136	0,3489
1 g/10 mL	1,0002	30	372	0,00145	0,03333	0,00858	0,01617	0,5148	4,85E-04	0,00136	0,3559
	1,0002	30	372	0,00145	0,03333	0,00858	0,01617	0,5148	4,85E-04	0,00136	0,3559
	0,5005	15	355	0,00145	0,03333	0,00895	0,01543	0,5370	2,32E-04	0,00068	0,3394
	0,5005	25	300	0,00145	0,02000	0,00348	0,01304	0,3478*	3,26E-04	0,00068	0,4780*
1 g/25 mL	0,5000	32,5	255,5	0,00145	0,03846	0,01368	0,01111	0,7112	3,61E-04	0,00068	0,5298
	0,5007	32,5	269	0,00145	0,03846	0,01338	0,01170	0,6959	3,80E-04	0,00068	0,5570
	0,5007	32,5	269	0,00145	0,03846	0,01338	0,01170	0,6959	3,80E-04	0,00068	0,5570
1 g/50 mL	0,2506	27,5	142	0,00145	0,04545	0,01964	0,00617	0,8642*	1,70E-04	0,00034	0,4971
	0,2503	32,5	133,5	0,00145	0,03846	0,01633	0,00580	0,8491	1,89E-04	0,00034	0,5529
	0,2501	32,5	134	0,00145	0,03846	0,01632	0,00583	0,8485	1,89E-04	0,00034	0,5555
	0,2506	27,5	142	0,00145	0,04545	0,01964	0,00617	0,8642*	1,70E-04	0,00034	0,4971*
	0,2567	32,5	148	0,00145	0,03846	0,01601	0,00643	0,8327*	2,09E-04	0,00035	0,5977*

EK-4. (Devam) Sodyum formundaki klinoptilolit numunesinin çinko ve bakır katyonları için iyon değişim denge verileri
 Çizelge 4. 2. (Devam) Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{+2}$ sistemi için iyon değişim denge değerleri
 (Cu-Na; Dengeye Gelme Süresi: 10 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25°C)

1 g/75 mL	0,2004	30	105,5	0,00145	0,05000	0,02271	0,00459	0,9083*	1,38E-04	0,00027	0,5038*
	0,2002	35	100	0,00145	0,04286	0,01925	0,00435	0,8986	1,52E-04	0,00027	0,5577
	0,2001	35	101	0,00145	0,04286	0,01923	0,00439	0,8975	1,54E-04	0,00027	0,5635
	0,2004	30	105,5	0,00145	0,05000	0,02271	0,00459	0,9083*	1,38E-04	0,00027	0,5038*
	0,2011	25	100	0,00145	0,06000	0,02783	0,00435	0,9275*	1,09E-04	0,00027	0,3966*
1 g/100 mL	0,1004	35	58	0,00145	0,02857	0,01302	0,00252	0,9117	8,83E-05	0,00014	0,6450
	0,1002	35	57	0,00145	0,02857	0,01305	0,00248	0,9133	8,67E-05	0,00014	0,6351
	0,1061	30	52,3	0,00145	0,03333	0,01553	0,00227	0,9318*	6,82E-05	0,00014	0,4717*
	0,1061	30	52,5	0,00145	0,03333	0,01553	0,00228	0,9315*	6,85E-05	0,00014	0,4735*
1 g/250 mL	0,1000	35	40,25	0,00145	0,07143	0,03484	0,00175	0,9755*	6,13E-05	0,00014	0,4494*
	0,1009	55	36,5	0,00145	0,04545	0,02193	0,00159	0,9651	8,73E-05	0,00014	0,6347
	0,1007	55	36,8	0,00145	0,04545	0,02193	0,0016	0,9648	8,80E-05	0,00014	0,6411
	0,1000	35	40,25	0,00145	0,07143	0,03484	0,00175	0,9755*	6,13E-05	0,00014	0,4494*
	0,1024	45	40,5	0,00145	0,05556	0,02690	0,00176	0,9683*	7,92E-05	0,00014	0,5677*
1 g/500 mL	0,1030	60	17,5	0,00145	0,08333	0,04129	0,00076	0,9909*	4,57E-05	0,00014	0,3252*
	0,1009	80	24	0,00145	0,06250	0,03073	0,00104	0,9833	8,35E-05	0,00014	0,6070
	0,1002	80	23,75	0,00145	0,06250	0,03073	0,00103	0,9835	8,26E-05	0,00014	0,6049
	0,1030	60	17,5	0,00145	0,08333	0,04129	0,00076	0,9909*	4,57E-05	0,00014	0,3252*
	0,1020	70	23,75	0,00145	0,07143	0,03520	0,00103	0,9855*	7,23E-05	0,00014	0,5190*

EK-4. (Devam) Sodyum formundaki klinoptilolit numunesinin çinko ve bakır katyonları için iyon değişim denge verileri
 Çizelge 4. 2. (Devam) Klinoptilolitte Na⁺ – Cu²⁺ sistemi için iyon değişim denge değerleri
 (Cu-Na; Dengeye Gelme Süresi: 10 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

1 g/750 mL	0,1024	90	15,625	0,00145	0,08333	0,04133	0,00068	0,9918*	6,11E-05	0,00014	0,4381*
	0,1009	100	19	0,00145	0,07500	0,03709	0,00083	0,9890	8,26E-05	0,00014	0,6007
	0,0508	62,5	18,5	0,00145	0,06000	0,02960	0,00080	0,9866	5,03E-05	0,00007	0,7260
	0,1024	90	15,625	0,00145	0,08333	0,04133	0,00068	0,9918*	6,11E-05	0,00014	0,4381*
	0,0511	47,5	14,25	0,00145	0,07895	0,03916	0,000619565	0,9922*	2,94E-05	0,00007	0,4225*
1 g/1000 mL	0,0143	30	10,6	0,00145	0,03333	0,01644	0,00046	0,9862	1,38E-05	0,00002	0,7094
	0,0102	20	10,87	0,00145	0,05000	0,02476	0,00047	0,9905	9,45E-06	0,00001	0,6799
	0,0143	20	11	0,00145	0,05000	0,02476	0,00048	0,9904*	9,57E-06	0,00002	0,4908*
	0,0143	20	10,87	0,00145	0,05000	0,02476	0,00047	0,9905*	9,45E-06	0,00002	0,4850*

Ortalamaya katılmayan değerler

EK-5. İleri ve ters yöndeki iyon değişim denge deneylerinden elde edilen Ca^{+2} ve K^{+} değerleri

Çizelge 5. 1. Na - Cu sistemi için iyon değişim denge deneylerinden elde edilen Ca^{+2} değerleri
(Na-Cu; Dengeye Gelme Süresi: 10 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T=25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Σçözelti mL	Okunan değer	Kal. g. değer, ppm	eş. g sa. Ca	Başl. çöz.eş. g sa. Ca	Dengede eş. g sa. Ca
1 g/50 ml	0,2503	32,5	12,5	5,4	2,19E-06	1,25E-06	9,43E-07
1 g/75 ml	0,2002	35	13	5,5	2,40E-06	1,25E-06	1,16E-06
1 g/100 ml	0,1004	35	10	4,3	1,88E-06	1,25E-06	6,31E-07
1 g/250 ml	0,1009	55	14,5	5,9	4,05E-06	1,25E-06	2,80E-06
1 g/500 ml	0,1009	80	17,8	7	6,99E-06	1,25E-06	5,74E-06
1 g/750 ml	0,1009	100	18,75	7,3	9,11E-06	1,25E-06	7,86E-06

Çizelge 5. 2. Na- Cu sistemi için iyon değişim denge deneylerinden elde edilen K^{+} değerleri
(Na-Cu; Dengeye Gelme Süresi: 10 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T=25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Σ çözelti mL	Okunan değer	Kal. g. değer, ppm	eş. g sa. K	Başl. çöz. eş. g sa. K	Dengede eş. g sa. K
1 g/50 mL	0,2503	32,5	4,3	0,55	4,57E-07	9,74E-08	3,59E-07
1 g/75 mL	0,2002	35	5,1	0,65	5,82E-07	9,74E-08	4,85E-07
1 g/100 mL	0,1004	35	4,33	0,55	4,92E-07	9,74E-08	3,95E-07
1 g/250 mL	0,1009	55	3,05	0,4	5,63E-07	9,74E-08	4,65E-07
1 g/500 mL	0,1009	80	4,83	0,65	1,33E-06	9,74E-08	1,23E-06
1 g/750 mL	0,1009	100	2,9	0,4	1,02E-06	9,74E-08	9,26E-07

EK-5. (Devam) İleri ve ters yöndeki iyon değişim denge deneylerinden elde edilen Ca^{+2} ve K^{+} değerleri

Çizelge 5. 3. Na-Zn sistemi için iyon değişim denge deneylerinden elde edilen Ca^{+2} değerleri
(Na-Zn; Dengeye Gelme Süresi: 3 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T=25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Σ çözelti mL	Okunan değer	Kal. g. değer, ppm	eş. g sa. Ca
1 g/50 mL	0,2504	32,5	3,67	1,4	5,68E-07
1 g/75 mL	0,2006	35	2,95	1,2	5,24E-07
1 g/100 mL	0,1007	30	2,97	1,20	4,49E-07
1 g/250 mL	0,1007	45	1,7	0,8	4,49E-07
1 g/500 mL	0,1004	70	1,3	0,3	2,62E-07
1 g/750 mL	0,1005	95	8,23	3,3	3,91E-06

Çizelge 5. 4. Na-Zn sistemi için iyon değişim denge deneylerinden elde edilen K^{+} değerleri
(Na-Zn; Dengeye Gelme Süresi: 3 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T=25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Σ çözelti mL	Okunan değer	Kal. g. değer, ppm	eş. g sa. K
1 g/50 mL	0,2504	32,5	3,3	0,4	3,33E-07
1 g/75 mL	0,2006	35	5,1	0,65	5,82E-07
1 g/100 mL	0,1007	30	2,3	0,25	1,92E-07
1 g/250 mL	0,1007	45	2,17	0,2	2,30E-07
1 g/500 mL	0,1004	70	1,8	0,18	3,22E-07
1 g/750 mL	0,1005	95	2,4	0,3	7,29E-07

EK-5. (Devam) İleri ve ters yöndeki iyon değişim denge deneylerinden elde edilen Ca^{+2} ve K^{+} değerleri

Çizelge 5. 5. Cu- Na sistemi için iyon değişim denge deneylerinden elde edilen Ca^{+2} değerleri
(Cu-Na; Dengeye Gelme Süresi: 7 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T=25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Σ çözelti mL	Okunan değer	Kalibr. g. değer, ppm	eş. g sa. Ca	Başl. çöz. eş. g sa. Ca	Dengede eş. g sa. Ca
1 g/5 mL	1,0008	25	22	34,9	1,09E-05	1,09E-05	2,35E-08
1 g/10 mL	0,5	25	48	35	1,09E-05	1,09E-05	5,47E-08
1 g/50 mL	0,2501	32,5	39,5	26,8	1,09E-05	1,09E-05	4,76E-09
1 g/100 mL	0,1008	30	51,3	29,5	1,11E-05	1,09E-05	1,79E-07
1 g/250 mL	0,1006	45	38,35	20,7	1,16E-05	1,09E-05	7,59E-07
1 g/500 mL	0,0501	45	34,2	19,6	1,10E-05	1,09E-05	1,42E-07

Çizelge 5. 6. Cu- Na sistemi için iyon değişim denge deneylerinden elde edilen K^{+} değerleri
(Cu-Na; Dengeye Gelme Süresi: 7 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T=25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Σ çözelti mL	Okunan değer	Kalibr. g. değer, ppm	eş. g sa. K	Başl. çöz. eş. g sa. K	Dengede eş. g sa. K
1 g/5 mL	1,0008	25	38,6	5,3	3,39E-06	2,99E-07	3,09E-06
1 g/10 mL	0,5	25	40,5	5,5	3,52E-06	2,99E-07	3,22E-06
1 g/50 mL	0,2501	32,5	50,9	6,7	5,57E-06	2,99E-07	5,27E-06
1 gr/100 ml	0,1008	30	42,2	5,7	4,37E-06	2,99E-07	4,07E-06
1 g/250 mL	0,1006	45	48,3	6,4	7,37E-06	2,99E-07	7,07E-06
1 g/500 mL	0,0501	45	38,5	5,25	6,04E-06	2,99E-07	5,74E-06

EK-5. (Devam) İleri ve ters yöndeki iyon değişim denge deneylerinden elde edilen Ca^{+2} ve K^{+} değerleri

Çizelge 5. 7. Zn- Na sistemi için iyon değişim denge deneylerinden elde edilen Ca^{+2} değerleri
(Zn-Na; Dengeye Gelme Süresi: 5 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T=25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Σ çözelti mL	Okunan değer	Kalibr. g. değer, ppm	eş. g sa. Ca	Başl. çöz. eş. g sa.Ca	Dengede eş.g sa.Ca
1 g/5 ml	1,0005	30	50,2	24	8,98E-06	7,31E-06	1,67E-06
1 g/10 ml	0,5	30	54,7	26	9,73E-06	7,31E-06	2,42E-06
1 g/50 ml	0,2504	37,5	31	15,7	7,34E-06	7,31E-06	3,24E-08
1 g/100 ml	0,1008	25	46,35	23,5	7,33E-06	7,31E-06	1,68E-08
1 g/250 ml	0,1006	45	47,4	23	1,29E-05	7,31E-06	5,60E-06
1 g/500 ml	0,0501	45	38,2	20,6	1,16E-05	7,31E-06	4,25E-06

Çizelge 5. 8. Zn- Na sistemi için iyon değişim denge deneylerinden elde edilen K^{+} değerleri
(Zn-Na; Dengeye Gelme Süresi: 5 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T=25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Σ çözelti mL	Okunan değer	Kalibr. g. değer, ppm	eş. g sa. K	Başl. çöz. eş. g sa. K	Dengede eş. g sa. K
1 g/5 ml	1,0005	30	42,4	5,75	4,41E-06	2,22E-07	4,19E-06
1 g/10 ml	0,5	30	39,5	5,4	4,14E-06	2,22E-07	3,92E-06
1 g/50 ml	0,2504	37,5	52,7	6,8	6,52E-06	2,22E-07	6,30E-06
1 g/100 ml	0,1008	25	38,8	5,35	3,42E-06	2,22E-07	3,20E-06
1 g/250 ml	0,1006	45	42,5	5,75	6,62E-06	2,22E-07	6,40E-06
1 g/500 ml	0,0501	45	31,4	4,25	4,89E-06	2,22E-07	4,67E-06

EK-6. İleri ve ters yöndeki deneylerin pH değişimleri

Çizelge 6. 1. Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{+2}$ sisteminde pH değerlerinin değişimi

(Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25°C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Çözelti Zn mL	Çözelti NaCl mL	Deiy.su mL	Σ çözelti mL	pH ₀	pH _s
1 g/2 mL	0,5005	1,0	24	20	45	6	7
	0,5005	1,0	24	20	45	6	7
1 g/2,5 mL	0,5004	1,3	23,75	20	45	6	7
	0,5017	1,3	23,75	20	45	6	7
1 g/5 mL	0,5003	2,5	22,5	20	45	6	7
	0,5003	2,5	22,5	20	45	6	7
	0,5007	2,5	22,5	18	43	6	7
1 g/7,5 mL	1,0000	7,5	0	20	27,5	6	6,5
	1,0000	7,5	0	20	27,5	6	6,5
	1,0068	7,5	0	22	29,5	6	6,5
1 g/10 mL	1,0035	10,0	0	20	30	5	5,5
	1,0035	10,0	0	20	30	5	5,5
	0,5027	5,0	0	20	25	5	5,5
1 g/25 mL	0,5022	12,5	0	20	32,5	5	5,5
	0,5010	12,5	0	20	32,5	5	5,5
	0,5022	12,5	0	20	32,5	5	5,5
1 g/50 mL	0,2517	12,5	0	20	32,5	5	5,5
	0,2504	12,5	0	20	32,5	5	5,5
	0,2504	12,5	0	20	32,5	5	5,5
	0,2512	12,5	0	10	22,5	5	5,5
1 g/75 mL	0,2014	15,0	0	20	35	5	5,5
	0,2006	15,0	0	20	35	5	5,5
	0,2006	15,0	0	20	35	5	5,5
	0,2007	15,0	0	20	35	5	5,5
1 g/100 mL	0,1007	10,0	0	20	30	5	5,5
	0,1007	10,0	0	20	30	5	5,5
	0,1050	10,0	0	20	30	5	5,5
	0,1051	10,0	0	20	30	5	5,5
1 g/250 mL	0,1012	25,0	0	20	45	5	5,5
	0,1007	25,0	0	20	45	5	5,5
	0,1007	25,0	0	20	45	5	5,5
	0,1017	25,0	0	10	35	5	5,5

EK-6. (Devam) İleri ve ters yöndeki deneylerin pH değişimleri

Çizelge 6.1. (Devam) Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{+2}$ sisteminde pH değerlerinin değişimi (Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

1 gr/500 mL	0,1004	50,0	0	20	70	5	5,5
	0,1004	50,0	0	20	70	5	5,5
	0,1004	50,0	0	20	70	5	5,5
	0,1169	50,0	0	10	60	5	5,5
1 gr/750 mL	0,1042	75,0	0	20	95	5	5,5
	0,1005	75,0	0	20	95	5	5,5
	0,1005	75,0	0	25	100	5	5,5
	0,0528	37,5	0	10	47,5	5	5,5
1 gr/1000 mL	0,0126	10,0	0	10	20	5	5,5
	0,0126	10,0	0	10	20	5	5,5
	0,0126	10,0	0	10	20	5	5,5
	0,0126	10,0	0	10	20	5	5,5

EK-6. (Devam) İleri ve ters yöndeki deneylerin pH değişimleri

Çizelge 6. 2. Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{+2}$ sisteminde pH değerlerinin değişimi

(Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25°C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Çözelti Cu mL	Çözelti NaCl mL	Deiy.su mL	Σ çözelti mL	pH ₀	pH _s
1 g/2 mL	0,5002	1	24	20	45	4	4,5
	0,5002	1	24	20	45	4	4,5
1 g/2,5 mL	0,5011	1,25	23,75	20	45	4	4,5
	0,5091	1,25	23,75	20	45	4	4,5
1 g/5 mL	0,5002	2,5	22,5	20	45	4	4,5
	0,5010	2,5	22,5	20	45	4	4,5
1 g/7,5 mL	1,0001	7,5	0	20	27,5	4	4,5
	1,0006	7,5	0	20	27,5	4	4,5
1 g/10 mL	1,0002	10	0	20	30	4	4,5
	1,0002	10	0	20	30	4	4,5
	0,5005	5	0	10	15	4	4,5
	0,5005	5	0	20	25	4	4,5
1 g/25 mL	0,5000	12,5	0	20	32,5	4	4,5
	0,5007	12,5	0	20	32,5	4	4,5
	0,5007	12,5	0	20	32,5	4	4,5
1 g/50 mL	0,2506	12,5	0	15	27,5	4	4,5
	0,2503	12,5	0	20	32,5	4	4,5
	0,2501	12,5	0	20	32,5	4	4,5
	0,2506	12,5	0	15	27,5	4	4,5
	0,2567	12,5	0	20	32,5	4	4,5
1 g/75 mL	0,2004	15	0	15	30	4	4,5
	0,2002	15	0	20	35	4	4,5
	0,2001	15	0	20	35	4	4,5
	0,2004	15	0	15	30	4	4,5
	0,2011	15	0	10	25	4	4,5
1 g/100 mL	0,1004	10	0	25	35	4	4,5
	0,1002	10	0	25	35	4	4,5
	0,1061	10	0	20	30	4	4,5
	0,1061	10	0	20	30	4	4,5
1 g/250 ml	0,1000	25	0	10	35	4	4,5
	0,1009	25	0	30	55	4	4,5
	0,1007	25	0	30	55	4	4
	0,1000	25	0	10	35	4	4,5
	0,1024	25	0	20	45	4	4

EK-6. (Devam) İleri ve ters yöndeki deneylerin pH değişimleri

Çizelge 6. 2. (Devam) Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{+2}$ sisteminde pH değerlerinin değişimi (Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

1 g/500 mL	0,1030	50	0	10	60	4	4
	0,1009	50	0	30	80	4	4
	0,1002	50	0	30	80	4	4
	0,1030	50	0	10	60	4	4
	0,1020	50	0	20	70	4	4
1 g/750 mL	0,1024	75	0	15	90	4	4
	0,1009	75	0	25	100	4	4
	0,0508	37,5	0	25	62,5	4	4
	0,1024	75	0	15	90	4	4
	0,0511	37,5	0	10	47,5	4	4
1 g/1000 mL	0,0143	10	0	15	30	4	4
	0,0102	10	0	10	20	4	4
	0,0143	10	0	10	20	4	4
	0,0143	10	0	10	20	4	4

EK-6. (Devam) İleri ve ters yöndeki deneylerin pH değişimleri

Çizelge 6. 3. Klinoptilolitte $Zn^{+2} - Na^{+}$ sisteminde pH değerlerinin değişimi

(Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Çözelti Zn mL	Çözelti NaNO ₃ mL	Deiy.su mL	Σ çözelti mL	pH ₀	pH _s
1 g/5 mL	1,0005	0	5	25	30	7	6
1 g/10 mL	0,5000	0	5	25	30	7	6,5
1 g/50 mL	0,2504	0	12,5	25	37,5	7	6,5
1 g/100 mL	0,1008	0	10	15	25	7	7
1 g/250 mL	0,1006	0	25	20	45	7	7
1 g/500 mL	0,0501	0	25	20	45	7	7

Çizelge 6. 4. Klinoptilolitte $Cu^{+2} - Na^{+}$ sisteminde pH değerlerinin değişimi

(Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

Klin./çözelti	Klin.(g)	Çözelti Cu mL	Çözelti NaCl mL	Deiy.su mL	Σ çözelti mL	pH ₀	pH _s
1 g/5 mL	1,0008	0	5	20	25	7	6
1 g/10 mL	0,5000	0	5	20	25	7	6
1 g/50 mL	0,2501	0	12,5	20	32,5	7	6,5
1 g/100 mL	0,1008	0	10	20	30	7	7
1 g/250 mL	0,1006	0	25	20	45	7	7
1 g/500 mL	0,0501	0	25	20	45	7	7

EK-7. Çinko ve bakır formlarındaki klinoptilolit numunelerinin sodyum katyonu için iyon değişim verileri

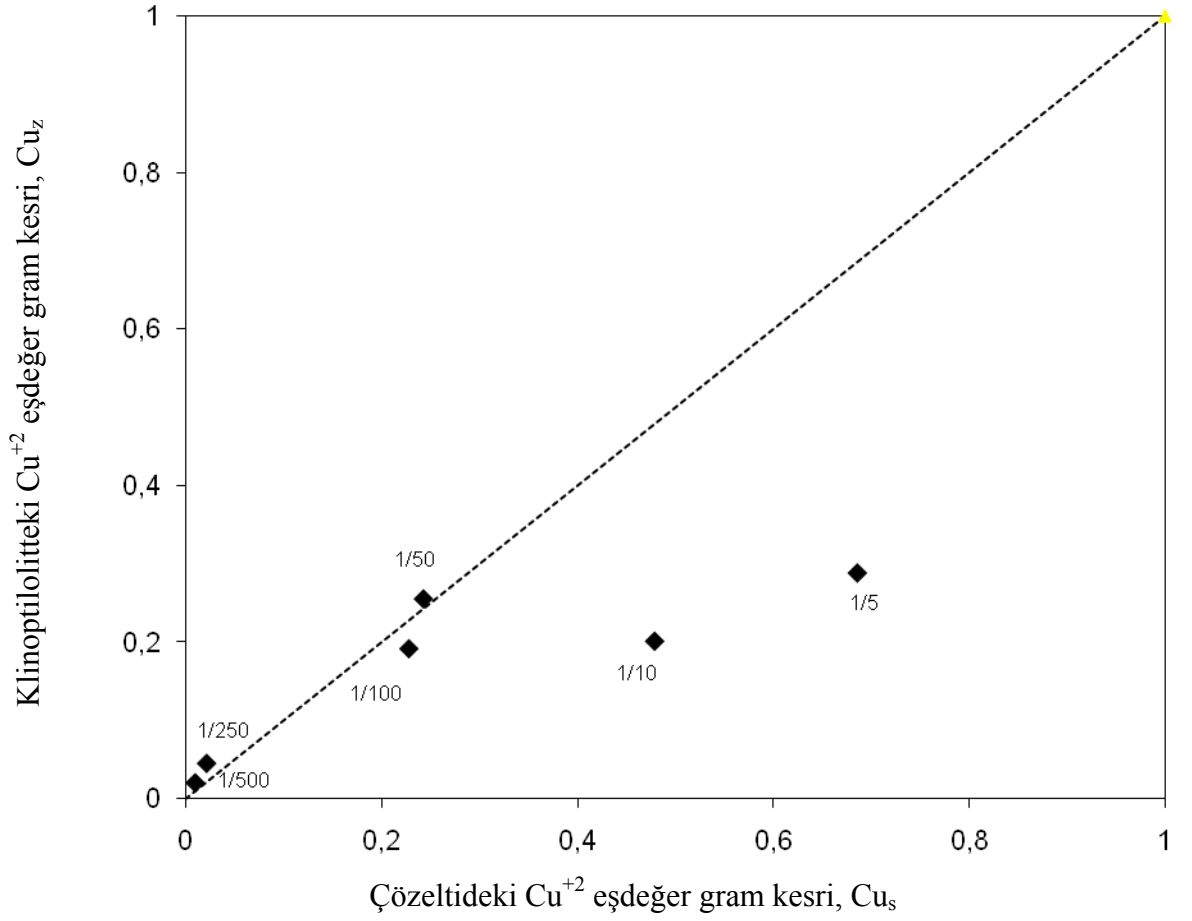
Çizelge 7. 1 Klinoptilolitte $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^+$ sistemi için iyon değişim denge değerleri
(Cu-Na; Dengeye Gelme Süresi: 7 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T = 25⁰C)

Klin./çöz.	Klin.(g)	Σ mL	ppm Na	eş.g sa. Na/ g k.k.	eş.g sa. Cu/kg H ₂ O	mol Cu/kg H ₂ O	mol Na/kg H ₂ O	Cu _s	Klin.geçen Cu eş. g sa.	Başl. klin. Cu eş. g sa.	Cu _z
1 g/5 mL	1,0008	25	145	0,00021	0,02000	0,00685	0,01370	0,6848	3,42E-04	0,00098	0,2877
1 g/10 mL	0,5000	25	240	0,00021	0,02000	0,00478	0,00957	0,4783	2,39E-04	0,00098	0,2009
1 g/50 mL	0,2501	32,5	670	0,00021	0,03846	0,00467	0,00933	0,2426	3,03E-04	0,00098	0,2548
1 g/100 mL	0,1008	30	592	0,00021	0,03333	0,00380	0,00759	0,2278	2,28E-04	0,00098	0,1915
1 g/250 mL	0,1006	45	1265	0,00021	0,05556	0,00028	0,00056	0,0100	2,50E-05	0,00098	0,0210
1 g/500 mL	0,0501	45	1250	0,00021	0,05556	0,00060	0,00121	0,0217	5,43E-05	0,00098	0,0457

Çizelge 7. 2 Klinoptilolitte $\text{Zn}^{+2} - \text{Na}^+$ sistemi için iyon değişim denge değerleri
(Zn-Na; Dengeye Gelme Süresi: 5 gün; Çözelti Derişimi: 0,1N; T=25⁰C)

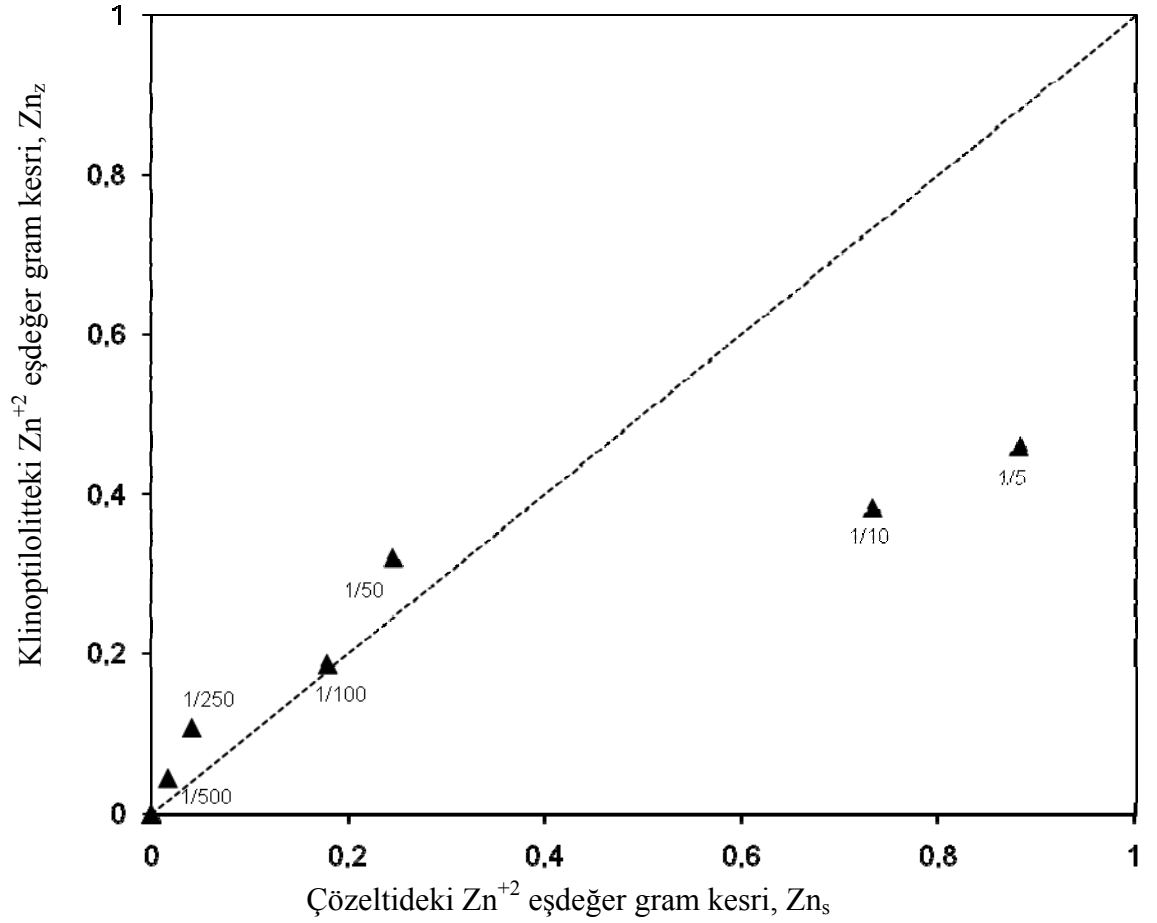
Klin./çöz.	Klin.(g)	Σ mL	ppm Na	eş.g sa. Na/g k.k.	eş. g. sa. Zn/kgH ₂ O	mol Zn/kg H ₂ O	mol Na/kg H ₂ O	Zn _s	Klin.geçen Zn eş. g sa.	Başl.klin.Zn eş. g sa.	Zn _z
1 g/5 mL	1,0005	30	45	0,00021	0,01471	0,00736	0,01471	0,8826	4,41E-04	0,00075	0,4597
1 g/10 mL	0,5000	30	102	0,00021	0,01223	0,00612	0,01223	0,7339	3,67E-04	0,00075	0,3822
1 g/50 mL	0,2504	37,5	578	0,00021	0,00820	0,00410	0,00820	0,2461	3,08E-04	0,00075	0,3204
1 g/100 mL	0,1008	25	755	0,00021	0,00717	0,00359	0,00717	0,1793	1,79E-04	0,00075	0,1868
1 g/250 mL	0,1006	45	1225	0,00021	0,00229	0,00115	0,00229	0,0413	1,03E-04	0,00075	0,1076
1 g/500 mL	0,0501	45	1256	0,00021	0,00095	0,00047	0,00095	0,0170	4,26E-05	0,00075	0,0444

EK-8. Bakır ve çinko formlarındaki klinoptilolit numunelerinin sodyum katyonu için iyon değişim izotermi



Şekil 8. 1. Farklı klinoptilolit (g)/çözelti(ml) oranlarında Cu-klinoptilolit Na katyonu için değişim izotermi
($T=25^{\circ}\text{C}$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

EK-8. (Devam) Bakır ve çinko formlarındaki klinoptilolit numunelerinin sodyum katyonu için iyon değişim izotermi



Şekil 8. 2. Farklı klinoptilolit (g)/çözelti(ml) oranlarında Zn-klinoptilolit Na katyonu için değişim izotermi
($T=25^{\circ}C$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

EK-9. İyon değişimi sonucu hesaplanan aktiflik katsayıları ve düzeltilmiş seçicilik katsayıları

Çizelge 9. 1. Klinoptilolitte $\text{Cu}^{+2} - \text{Na}^{+}$ sisteminde iyon değişimi için denge durumunda aktiflik ve seçicilik katsayıları
($T=25^{\circ}\text{C}$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

Zeolit(g)/çözelti(mL)	m_{Cu}^{+2}	m_{Na}^{+2}	Cu_z	$\log \gamma_{\text{CuCl}_2}$	$\log \gamma_{\text{NaCl}_2}$	$\log \gamma_{\text{NaCl}_2}^{\text{NaCl}_2}$	$\log \gamma_{\text{CuCl}_2}^{\text{CuCl}_2}$	Γ	Kc	lnKc
1 g/2 mL	4,852E-05	0,00213	0,2125	-0,01220	-0,02255	0,00109	-0,02165	0,8130	5,835	1,764
1 g/2,5 mL	2,067E-04	0,00236	0,2342	-0,02486	-0,02372	-0,01091	-0,01978	0,8987	1,746	0,558
1 g/5 mL	7,126E-04	0,00413	0,4127	-0,04522	-0,03089	-0,02832	-0,02091	1,0030	2,586	0,950
1 g/7,5 mL	4,957E-03	0,01736	0,5305	-0,11121	-0,05956	-0,08184	-0,02957	1,3405	3,594	1,279
1 g/10 mL	8,764E-03	0,01580	0,5267	-0,14276	-0,05713	-0,12052	-0,01039	2,0893	2,101	0,742
1 g/25 mL	1,353E-02	0,01140	0,8233	-0,17157	-0,04936	-0,15842	0,01396	3,3970	11,187	2,415
1 g/50 mL	1,632E-02	0,00582	0,8397	-0,18540	-0,03625	-0,17963	0,03487	4,7681	4,196	1,434
1 g/75 mL	1,924E-02	0,00437	0,8494	-0,19822	-0,03172	-0,19444	0,04422	5,7571	2,496	0,915
1 g/100 mL	1,304E-02	0,00250	0,9698	-0,16894	-0,02436	-0,16629	0,03984	4,5524	40,505	3,701
1 g/250 mL	2,193E-02	0,00159	0,9665	-0,20887	-0,01964	-0,20774	0,05785	7,1551	7,857	2,061
1 g/500 mL	3,073E-02	0,00104	0,9181	-0,23832	-0,01597	-0,23776	0,07044	9,8863	0,379	-0,969
1 g/750 mL	3,334E-02	0,00082	1,0051	-0,24585	-0,01420	-0,24545	0,07410	10,7828	63,110	4,145
1 g/1000 mL	2,060E-02	0,00047	1,0525	-0,20372	-0,01082	-0,20341	0,06192	7,2099	0,378	-0,973

EK-9. (Devam) İyon değişimi sonucu hesaplanan aktiflik katsayıları ve düzeltilmiş seçicilik katsayıları

Çizelge 9. 2. Klinoptilolitte $Zn^{+2} - Na^{+}$ sisteminde iyon değişimi için denge durumunda aktiflik ve seçicilik katsayıları
($T=25^{\circ}C$ ve Toplam çözelti derişimi=0,1N)

Zeolit(g)/çözelti(mL)	m_{Zn}^{+2}	m_{Na}^{+2}	Zn_z	$\log y_{Zn(NO_3)_2}$	$\log y_{Na(NO_3)_2}$	$\log y_{\frac{Na(NO_3)_2}{Zn(NO_3)_2}}$	$\log y_{\frac{Zn(NO_3)_2}{Na(NO_3)_2}}$	Γ	Kc	lnKc
1 g/2 ml	0,00017	0,00189	0,2306	-0,02243	-0,02130	-0,00992	-0,01771	0,9097	1,696	0,528
1 g/2,5 ml	0,00024	0,00229	0,2792	-0,02700	-0,02336	-0,01346	-0,01860	1,0335	2,138	0,760
1 g/5 ml	0,00067	0,00435	0,5181	-0,04386	-0,03165	-0,02622	-0,02245	0,9746	5,359	1,679
1 g/7,5 ml	0,00685	0,01265	0,4893	-0,12827	-0,05173	-0,10791	-0,01002	1,9216	1,617	0,481
1 g/10 ml	0,00912	0,00843	0,4539	-0,14520	-0,04303	-0,13307	0,00984	2,7453	0,709	-0,344
1 g/25 ml	0,01634	0,00578	0,5092	-0,18547	-0,03615	-0,17974	0,03499	4,7777	0,269	-1,314
1 g/50 ml	0,01675	0,00496	0,8741	-0,18738	-0,03365	-0,18261	0,03824	5,0211	5,274	1,663
1 g/75 ml	0,01905	0,00476	1,1286	-0,19741	-0,03302	-0,19322	0,04271	5,6302	5,335	1,674
1 g/100 ml	0,01554	0,00225	0,9107	-0,18170	-0,02317	-0,17961	0,04552	5,2593	2,936	1,077
1 g/250 ml	0,02698	0,00160	0,9714	-0,22662	-0,01968	-0,22563	0,06397	8,5665	8,710	2,164
1 g/500 ml	0,03520	0,00102	0,9679	-0,25096	-0,01585	-0,25046	0,07482	11,2364	2,186	0,782
1 g/750 ml	0,03805	0,00087	1,1440	-0,25841	-0,01464	-0,25801	0,07808	12,1998	0,087	-2,445
1 g/1000 ml	0,02478	0,00044	0,9423	-0,21922	-0,01048	-0,21896	0,06736	8,4395	0,184	-1,691

EK-10. Orijinal klinoptilolit ile sodyum, bakır ve çinko formlarındaki klinoptilolit numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Çizelge 10. 1. Orijinal klinoptilolit kimyasal analiz sonuçları (XRF yöntemi ile)

Bileşen	Ağırlık, (%)	Yer Değiştirebilir Katyonların Eşdeğer Gram Sayısı (100g Kuru Numune için)	Yer Değiştirebilir Katyonların % Eşdeğer Gram Sayısı Dağılımı, (%)
SiO ₂	72,1		
Al ₂ O ₃	11,7		
Fe ₂ O ₃	1,2		
CaO	1,8	0,069	29,1
MgO	1	0,054	22,5
Na ₂ O	0,8	0,028	11,7
K ₂ O	3,8	0,087	36,6
MnO	0		
TiO ₂	0,1		
Kuru Numune Toplam	92,5	0,238	

Si atom s./Al atom s. 5,23

Kasyon eş. g sa./Al atom s. 0,96

Na atom s./Al atom s. 0,1

Kasyon Değişim 2.38 meş. g sa/g kuru klinoptilolit

Kapasitesi

EK-10. (Devam) Orijinal klinoptilolit ile sodyum, bakır ve çinko formlarındaki klinoptilolit numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Çizelge 10. 2. Sodyum formundaki klinoptilolit kimyasal analiz sonuçları
(XRF yöntemi ile)

Bileşen	Ağırlık, (%)	Yer Değiştirebilir Katyonların Eşdeğer Gram Sayısı (100g Kuru Numune için)	Yer Değiştirebilir Katyonların % Eşdeğer Gram Sayısı Dağılımı, (%)
SiO ₂	72,8		
Al ₂ O ₃	11,8		
Fe ₂ O ₃	1,1		
CaO	0,5	0,019	7,8
MgO	0,6	0,032	13,0
Na ₂ O	4,2	0,145	58,9
K ₂ O	2,1	0,048	19,4
MnO	0		
TiO ₂	0,1		
Kuru Numune Toplam	93,2	0,244	

Si atom s./Al atom s. 5,23

Kasyon eş. g sa./Al atom s. 0,97

Na atom s./Al atom s. 0,59

Kasyon Değişim 2.44 meş. g sa./g kuru klinoptilolit

Kapasitesi

EK-10. (Devam) Orijinal klinoptilolit ile sodyum, bakır ve çinko formlarındaki klinoptilolit numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Çizelge 10. 3. Bakır formundaki klinoptilolit kimyasal analiz sonuçları (XRF yöntemi ile)

Bileşen	Ağırlık, (%)	Yer Değiştirebilir Katyonların Eşdeğer Gram Sayısı (100g Kuru Numune için)	Yer Değiştirebilir Katyonların % Eşdeğer Gram Sayısı Dağılımı, (%)
SiO ₂	71,5		
Al ₂ O ₃	11,5		
Fe ₂ O ₃	1,4		
CaO	1,1	0,042	16,8
MgO	0,5	0,027	10,6
Na ₂ O	0,6	0,021	8,3
Cu	2,88	0,098	38,8
K ₂ O	2,8	0,064	25,5
MnO	0		
TiO ₂	0,1		
P ₂ O ₅	0		
Zn	0		
Kuru Numune Toplam	92,38	0,253	

Si atom s./Al atom s. 5,27

Kasyon eş. g sa./Al atom s. 1,04

Na atom s./Al atom s. 0,09

Cu atom s./Al atom s. 0,40

Kasyon Değişim Kapasitesi 2.53 meş. g sa./g kuru klinoptilolit

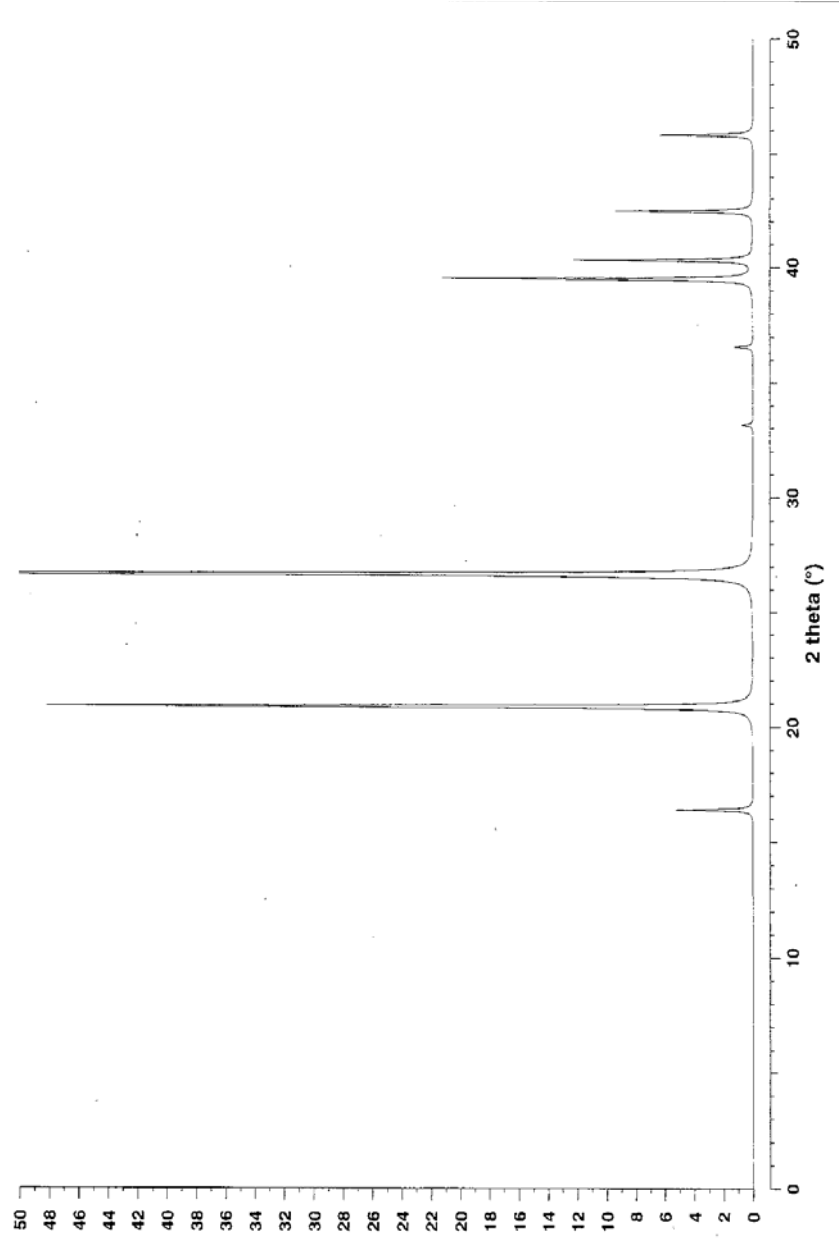
EK-10. (Devam) Orijinal klinoptilolit ile sodyum, bakır ve çinko formlarındaki klinoptilolit numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Çizelge 10. 4. Çinko formundaki klinoptilolit kimyasal analiz sonuçları (XRF yöntemi ile)

Bileşen	Ağırlık, (%)	Yer Değiştirebilir Katyonların Eşdeğer Gram Sayısı (100g Kuru Numune için)	Yer Değiştirebilir Katyonların % Eşdeğer Gram Sayısı Dağılımı, (%)
SiO ₂	72,5		
Al ₂ O ₃	11,8		
Fe ₂ O ₃	1,5		
CaO	1,3	0,050	20,61
MgO	0,6	0,032	13,23
Na ₂ O	0,6	0,021	8,61
Zn	2,29	0,075	31,135
K ₂ O	2,8	0,064	26,42
MnO	0		
TiO ₂	0,1		
P ₂ O ₅	0		
Cu	0		
Kuru Numune Toplam	93,49	0,241	

Si atom s./Al atom s. 5,21
 Katyon eş. g sa./Al atom s. 0,97
 Na atom s./Al atom s. 0,08
 Zn atom s./Al atom s. 0,30
 Katyon Değişim 2,41 meş. g sa./g kuru klinoptilolit
 Kapasitesi

EK-11. α -kuvars kristali için X-ışını kırınım deseni



Şekil E11.1. α -kuvars kristali için X-ışını kırınım deseni [33]

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇETİN, Eda
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.05.1983 Kırıkkale
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 283 96 24
 e-mail : edacetin83@yahoo.com

Eğitim

<i>Derece</i>	<i>Eğitim Birimi</i>	<i>Mezuniyet tarihi</i>
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği A.B.D.	2009
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2006
Lise	Etimesgut Anadolu Lisesi	2001

İş Deneyimi

<i>Yıl</i>	<i>Yer</i>	<i>Görev</i>
2006-2007	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanı
2009-(Devam ediyor)	İç İşleri Bakanlığı	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, sinemaya gitmek, yüzmek...