

KLİNOPTİLOLİT SENTEZİ VE İYON DEĞİŞİMİ

Poyraz UZUN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2009

ANKARA

KLİNOPTİLOLİT SENTEZİ VE İYON DEĞİŞİMİ

Poyraz UZUN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2009

ANKARA

Poyraz UZUN tarafından hazırlanan KLİNOPTİLOLİT SENTEZİ VE İYON DEĞİŞİMİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Prof. Dr. Ali ÇULFAZ

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Suna BALCI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Hayrettin YÜCEL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Halil KALIPÇILAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Tarih: 03/07/2009

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora 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.

Poyraz UZUN

KLİNOPTİLOLİT SENTEZİ VE İYON DEĞİŞİMİ

(Doktora Tezi)

Poyraz UZUN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2009

ÖZET

Bu çalışmada tek fazlı, yüksek saflıkta, tek iyon formunda klinoptilolit sentez edilmiş ve bu sentetik klinoptilolit NH_4^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarına karşı iyon değişim özellikleri araştırılmıştır.

Sentez çalışmalarında başlangıç bileşimi literatürdeki tekrarlanabilir sentez reçetesi dikkate alınarak $2\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:12\text{SiO}_2:120\text{H}_2\text{O}$, kristalleşme sıcaklığı 145°C , kristalleşme süresi 5 gün olarak belirlenmiştir. Aşı kristali olarak 100 g sentez karışımı için 0,5 g Gördes klinoptiloliti kullanılmıştır. Yapılan X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını floresansı (XRF) analizleri sonucunda sentezlenen klinoptilolitlerin sodyum formunda, doğal klinoptilolit örneklerine göre yüksek saflıkta oldukları ve yapısında başka mineral fazlarının bulunmadığı belirlenmiştir.

Klinoptilolit XRF analizi sonucu teorik iyon değişim kapasitesinin 2,29 meşg-sayısı/g kli. olarak belirlenmiş olup çalışmalarda NH_4^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonları için teorik kapasitenin tamamının kullanıldığı belirlenmiştir.

İkili iyon değişimi çalışmalarında, sodyum formundaki sentetik klinoptilolit NH_4^+ , Cd^{2+} ve Zn^{2+} 'ye literatürde farklı yörelere ait doğal klinoptilolit örnekleriyle yapılan çalışmalara oranla yüksek seçicilik sergilemiştir. Sentetik klinoptilolit Pb^{2+} iyonunu Na^+ iyonuna göre fazla tercih etmesine rağmen

literatürdeki çalışmalar içinde belirgin bir farklılık görülmemiştir. Sodyum formundaki sentetik klinoptilolit için belirlenen seçicilik sıralaması $\text{NH}_4^+ \cong \text{Pb}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} \cong \text{Na}^+ \cong \text{Zn}^{2+}$ olarak belirlenmiştir.

Üçlü iyon değişimi çalışmalarında, sentetik klinoptilolit ile $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ve $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ sistemleri incelenmiştir. Sentetik klinoptilolit tüm üçlü sistemlerde Pb^{2+} iyonunu tercih etmekte olup ortamda üçüncü bir katyonun bulunması sentetik klinoptilolit Pb^{2+} iyonuna olan seçiciliğini artırdığı belirlenmiştir. Sodyum formundaki sentetik klinoptilolit Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarına davranışında bir değişiklik olmamış, ikili iyon değişim çalışmalarındaki gibi sistem belirli bir noktadan sonra Na^+ iyonuna seçici davranmıştır. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişim sisteminde, sentetik klinoptilolit belirgin bir ayırım gözetmeksizin her iki ağır metale de seçici davranmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.009
Anahtar Kelimeler : Klinoptilolit sentezi, iyon değişimi, amonyum, ağır metaller
Sayfa Adedi : 252
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ
Prof. Dr. Ali ÇULFAZ

CLINOPTILOLITE SYNTHESIS AND ION EXCHANGE

(Ph.D. Thesis)

Poyraz UZUN

GAZİ UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

July 2009

ABSTRACT

In the present study, the synthesis of pure phased, homoionic formed clinoptilolite at high crystallinity was investigated and ion exchange properties of synthetic clinoptilolite were specified on several cations.

In synthesis step, the clinoptilolite was hydrothermally crystallized as a pure phase at 145°C, in 5 days, with 0,5% (wt/wt) seed as Gördes clinoptilolite, using a benchmark composition of $2\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:12\text{SiO}_2:120\text{H}_2\text{O}$.

In the second step, binary ion exchange equilibrium studies of $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ systems on synthetic clinoptilolite was performed. Ion exchange isotherms were compared with natural clinoptilolite isotherms presented in the literature. According to the isotherms of $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ion exchange it was observed that the selectivity of synthesis clinoptilolite on ammonium ion was higher than the selectivities of the natural clinoptilolites in the literature. The isotherms of $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ systems were estimated to be sigmoidal. The synthetic clinoptilolite was exhibited high selectivity for cadmium and zinc ions compared to the literature. Despite high preference of synthetic clinoptilolite for lead ion in $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ binary system, a significant difference was not determined with respect to the literature.

Finally, ternary ion exchange equilibrium studies of $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ and $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ on synthetic clinoptilolite were carried out. In the $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ternary exchange process, clinoptilolite showed high selectivity for lead and was not affected from the third cation which was presented in the systems. The synthetic clinoptilolite preferred lead in all Az values. In the $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ternary exchange, the synthetic clinoptilolite selected both cadmium and zinc ions in the system.

Science Code: 912.1.009

Key Words : Clinoptilolite synthesis, ion exchange, ammonium, heavy metals

Page Number: 252

Adviser : Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ
Prof. Dr. Ali ÇULFAZ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, desteklerini esirgemeyen tez danışmanlarım Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ ve Prof. Dr. Ali ÇULFAZ'a, laboratuvar ve tez çalışmam sırasında yardım ve tecrübelerini esirgemeyen Dr. Gülendem GÜNENDİ, Güldane DEMİRTAŞ, Ayça YILDIRIM, Güven YILDIRIM, Bilgehan KOÇAK ve Serkan KAYACAN'a, laboratuvar çalışması imkanı sağlayan Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği, ODTÜ Kimya Mühendisliği ve MTA Genel Müdürlüğü, Su Analizleri Birimi'ne ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KLİNOPTİLOLİTİN YAPISI VE KULLANIM ALANLARI.....	4
2.1. Klinoptilotin Yapısı.....	4
2.2. Klinoptilolit Kullanım Alanları.....	5
2.3. Klinoptilolit ve Hölandit Arasındaki Farklar	6
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	10
3.1. Klinoptilolit Sentezi Üzerine Çalışmalar	10
3.2. İyon Değişimi Üzerine Çalışmalar	13
3.2.1. İkili iyon değişimi çalışmaları.....	13
3.2.2. Üçlü iyon değişimi çalışmaları.....	17
4. İYON DEĞİŞİM TEORİSİ.....	19
4.1. İkili İyon Değişim Teorisi.....	19
4.2. Üçlü İyon Değişim Teorisi	25

Sayfa

5. DENEYSEL YÖNTEM.....	28
5.1. Klinoptilolit Sentezi	28
5.2. Sentetik Klinoptilolit İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi.....	30
5.3. İkili İyon Değişim Denge Deneyleri	31
5.4. Üçlü İyon Değişim Denge Deneyleri.....	32
6. KLİNOPTİLOLİT SENTEZİNDE ELDE EDİLEN BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	33
6.1. İyon Değişiminde Kullanılacak Olan Sentetik Klinoptilolitlerin Karakterizasyonu.....	33
6.2. İyon Değişimi Çalışmalarında Kullanılan Sentetik Klinoptilolitlerin Üretim Koşulları.....	38
6.3. Farklı Aşı Kristalleri Varlığında Sentez Çalışmaları	41
6.3.1. Aşı kristali ilave edilmeden yapılan sentez çalışmaları	41
6.3.2. Sentetik aşı kristali ilavesi ile yapılan sentez çalışmaları	43
6.3.3. Doğal aşı kristali ilavesi ile yapılan sentez çalışmaları.....	45
6.3.4. Başlangıç bileşimine farklı aşı kristallerinin etkisinin belirlenmesinde elde edilen genel sonuçlar	47
7. SENTETİK KLİNOPTİLOLİTİN İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ.....	48
7.1. NH_4^+ Katyonu için İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi	50
7.2. Pb^{2+} Katyonu için İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi.....	52
7.3. Zn^{2+} Katyonu için İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi.....	55
7.4. Cd^{2+} Katyonu için İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi	57
7.5. İyon Değişim Kapasitesi Bulgularının Değerlendirilmesi	59
8. SENTETİK KLİNOPTİLOLİTTE İKİLİ İYON DEĞİŞİMİ ÇALIŞMALARI	61
8.1. $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ İkili İyon Değişimi	61

Sayfa

8.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ İkili İyon Değişimi.....	68
8.3. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ İkili İyon Değişimi	74
8.4. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ İkili İyon Değişimi	80
8.5. İkili İyon Değişimi Sonuçlarının Değerlendirmesi	86
9. SENTETİK KLİNOPTİLOLİTTE ÜÇLÜ İYON DEĞİŞİMİ ÇALIŞMALARI	89
9.1. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ Üçlü İyon Değişimi Dengesi Çalışmaları	89
9.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ Üçlü İyon Değişimi Dengesi Çalışmaları.....	93
9.3. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ Üçlü İyon Değişimi Dengesi Çalışmaları	97
9.4. $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ Üçlü İyon Değişimi Dengesi Çalışmaları	102
9.5. Üçlü İyon Değişimi Çalışmalarının Değerlendirilmesi.....	104
10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	107
EKLER.....	112
EK-1 Sentez çalışmalarında gerekli olan hammaddelerin hesaplanması.....	113
EK-2 XRD cihazının çalışma prensibi	118
EK-3 X-ışını kırınım verileri.....	120
EK-4 Klinoptilolit ve mordenit minerallerinin beraber olduğu sistemler için kalibrasyon eğrisi	123
EK-5 Sentez reçeteleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi.....	129
EK-6 AAS cihazının çalışma prensibi ve bileşenleri	138
EK-7 ICP cihazının çalışma prensibi ve bileşenleri.....	140
EK-8 Direkt Nesslerizasyon metodu.....	142
EK-9 Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları	143
EK-10 Sentezlenen ürünlerin XRD desenleri	159
EK-11 İyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler	164
EK-12 İkili iyon değişimi çalışmaları için örnek hesaplama	171
EK-13 $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişim verileri	174
EK-14 K_a ve ΔG° lerin hesaplanması	179
EK-15 $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri	184
EK-16 $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri.....	193
EK-17 $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri.....	201
EK-18 $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi	210

Sayfa

EK-19 Pb^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişim verileri.....	215
EK-20 Pb^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması.....	218
EK-21 $Na^{+}/Pb^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişimi.....	221
EK-22 Pb^{2+}/Zn^{2+} ikili iyon değişim verileri.....	226
EK-23 Pb^{2+}/Zn^{2+} ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması.....	229
EK-24 $Na^{+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişimi	232
EK-25 Zn^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişim verileri	239
EK-26 Zn^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması.....	242
EK-27 $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişimi	245
ÖZGEçMİş.....	251

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Klinoptilolit yapıları	4
Çizelge 2.2. Klinoptilolitteki kanal özellikleri ve katyon yerleri	5
Çizelge 4.1. İyonik kuvvet ile aktiflik katsayısı arasındaki bağıntı	23
Çizelge 5.1. Sentez çalışmalarında kullanılan aşı kristallerinin parçacık boyutları	28
Çizelge 5.2. İyon değişim çalışmalarında kullanılan klinoptilolit ve çözelti miktarları	31
Çizelge 6.1. İyon değişiminde kullanılacak olan ürünlerin klinoptilolit miktarları ...	35
Çizelge 6.2. Sentetik ve doğal klinoptilolit kimyasal analizleri	35
Çizelge 6.3. Literatürdeki klinoptilolitlerin yüzey alanları	37
Çizelge 7.1. Çeşitli zeolitlerin birim hücre formülleri, yapıdaki su miktarları ve katyon değişim kapasiteleri	49
Çizelge 7.2. Literatürde $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon kapasitelerinin ve iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması	50
Çizelge 7.3. Literatürde $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ sistemi için kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon kapasitelerinin ve iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması	53
Çizelge 7.4. Literatürde $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ sistemi için kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon kapasitelerinin ve iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması	55
Çizelge 7.5. Literatürde $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon kapasitelerinin ve iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması	57
Çizelge 7.6. Klinoptilolitlerin literatürde verilen saflıkları ile bu çalışmalarda belirlenen saflıkların karşılaştırılması	60
Çizelge 8.1. Klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için literatürdeki çalışmaların özellikleri	64

Çizelge	Sayfa
Çizelge 8.2. Literatürde $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için belirlenen K_a ve ΔG° değerleri	66
Çizelge 8.3. Klinoptilolitte sodyum-kurşun iyon değişim sistemi için literatürdeki çalışmaların özellikleri	71
Çizelge 8.4. Literatürde $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ sistemi için belirlenen K_a ve ΔG° değerleri	73
Çizelge 8.5. Klinoptilolitte sodyum-çinko iyon değişim sistemi için literatürdeki çalışmaların özellikleri	77
Çizelge 8.6. Literatürde belirlenen Zn^{2+} için K_a ve ΔG° değerleri	78
Çizelge 8.7. Klinoptilolitte sodyum-kadmiyum iyon değişim sistemi için literatürdeki çalışmaların özellikleri	83
Çizelge 8.8. Literatürde belirlenen $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ için K_a ve ΔG° değerleri	84
Çizelge 8.9. Sentetik klinoptilolitte ikili iyon değişimi çalışmalarının termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimleri, ΔG°	88
Çizelge 9.1. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için ikili ve sözde ikili ayırma faktörlerinin karşılaştırılması	91
Çizelge 9.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ sistemi için ikili ve üçlü ayırma faktörlerinin karşılaştırılması	95
Çizelge 9.4. $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için ikili ve sözde ikili ayırma faktörlerinin karşılaştırılması	104

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kanallardaki katyonların pozisyonları	6
Şekil 2.2. Hölandit ve klinoptilolit kafes yapıları	7
Şekil 2.3. Hölandit ve klinoptilolit X-ışını kırınım desenleri	8
Şekil 2.4. Hölandit ve klinoptilolit için termal eğri diyagramları	9
Şekil 4.1. $A_{(S)} + B_{(Z)} \leftrightarrow A_{(Z)} + B_{(S)}$ reaksiyonu için iyon değişim izotermi	21
Şekil 6.1. Sentetik klinoptilolit ve doğal klinoptilolit XRD deseni	34
Şekil 6.2. Sentetik klinoptilolit TG-DTA eğrisi.....	36
Şekil 6.3. Sentez bileşimi 2,1 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 10 SiO ₂ : 110,1 H ₂ O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı sürelerdeki XRD desenleri	38
Şekil 6.4. Sentez bileşimi 2,0 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 12 SiO ₂ : 120 H ₂ O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı aşırı kristal miktarındaki XRD desenleri.....	39
Şekil 6.5. Sentez bileşimi 2,0 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 12 SiO ₂ : 120 H ₂ O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı sürelerdeki XRD desenleri	40
Şekil 6.6. Sentez bileşimi 2,0 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 12 SiO ₂ : 120 H ₂ O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı sürelerdeki XRD sonuçları.....	42
Şekil 6.7. Sentez bileşimi 2,0 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 12 SiO ₂ : 120 H ₂ O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin sisteme ilave edilen farklı miktarlardaki sentetik klinoptilolit (PU-18) varlığındaki XRD desenleri	43
Şekil 6.8. Sentez bileşimi 2,0 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 12 SiO ₂ : 120 H ₂ O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı sürelerdeki XRD desenleri	45
Şekil 6.9. Sentez bileşimi 2,1 Na ₂ O: Al ₂ O ₃ : 10 SiO ₂ : 110,1 H ₂ O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin sisteme ilave edilen farklı aşırı kristal türleri varlığındaki XRD desenleri.....	46
Şekil 7.1. Na ⁺ /NH ₄ ⁺ için katyon değişim kapasitesinin Si/Al oranı ile değişimi.....	52
Şekil 7.3. Na ⁺ /Zn ²⁺ sisteminde katyon değişim kapasitesinin Si/Al oranı ile değişimi.....	56

Şekil	Sayfa
Şekil 7.4. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ sisteminde katyon değişim kapasitesinin Si/Al oranı ile değişimi	58
Şekil 8.1. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ iyon değişim denge izotermi	62
Şekil 8.2. Klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için literatürde belirlenen bazı izotermeler	63
Şekil 8.3. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için Kielland eğrisi.....	66
Şekil 8.4. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için $\tau\text{-NH}_{4s}$ grafiği	67
Şekil 8.5. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için $f_{\text{NH}_4}\text{-NH}_{4z}$ grafiği	68
Şekil 8.6. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ iyon değişim denge izotermi.....	69
Şekil 8.7. Kurşun-Sodyum klinoptilolit sistemi için belirlenen bazı izotermeler.....	70
Şekil 8.8. Klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ sistemi için 25°C'deki Kielland eğrisi	72
Şekil 8.9. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ için $\text{Pb}_s - \tau$ grafiği	73
Şekil 8.10. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ için $f_{\text{Pb}}\text{-Pb}_z$ grafiği.....	74
Şekil 8.11. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ iyon değişim denge izotermi	75
Şekil 8.12. Çinko-sodyum klinoptilolit sistemi için belirlenen bazı izotermeler	76
Şekil 8.13. Klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ için 25°C'deki Kielland eğrisi	78
Şekil 8.14. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ için $\tau\text{-Zn}_s$ grafiği.....	79
Şekil 8.15. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ için $f_{\text{Zn}}\text{-Zn}_z$ grafiği	80
Şekil 8.16. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ iyon değişim denge izotermi	81
Şekil 8.17. Literatürde Cd^{2+} iyonları ile yapılan iyon değişimi çalışmalarında elde edilen izotermeler	82
Şekil 8.18. Sentetik Klinoptilolitte 25°C'de Na-Cd için Kielland eğrisi	84
Şekil 8.19. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ için $\tau\text{-Cds}$ grafiği.....	85
Şekil 8.20. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ için $\text{Cd}_z - f_{\text{Cd}}$ grafiği	86

Şekil	Sayfa
Şekil 8.21. Na-formundaki sentetik klinoptilolitte NH_4^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının denge izotermi	87
Şekil 9.1. Sentetik klinoptilolitte 0,01 N toplam derişimde $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü sistemi için belirlenen denge izotermi	90
Şekil 9.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için sözde-ikili ayırma faktörü ile Na_z arasındaki ilişki	92
Şekil 9.3. Toplam çözelti konsantrasyonu 0,01 N için Pb-klinoptilolit ile Cd^{2+} iyonunun iyon değişim izotermi	93
Şekil 9.4. Sentetik klinoptilolitte 0,01 N toplam derişimde $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü sistemi için belirlenen denge izotermi.....	94
Şekil 9.5. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ sistemi için sözde-ikili ayırma faktörü ile Na_z arasındaki ilişki	96
Şekil 9.6. Toplam çözelti konsantrasyonu 0,01 N için Pb-klinoptilolit ile Zn^{2+} iyonunun iyon değişim izotermi.....	97
Şekil 9.7. Sentetik klinoptilolitte 0,01 N toplam konsantrasyonda $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü sistemi için belirlenen denge izotermi.....	98
Şekil 9.8. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için sözde-ikili ayırma faktörü ile Na_z arasındaki ilişki	100
Şekil 9.9. Na-formundaki sentetik klinoptilolitte Cd^{2+} ve Zn^{2+} ikili iyon değişimi çalışmaları	101
Şekil 9.10. Toplam çözelti konsantrasyonu 0,01 N için Zn-klinoptilolit ile Cd^{2+} iyonunun iyon değişim izotermi	102
Şekil 9.11. Sentetik klinoptilolitte 0.01 N toplam derişimde $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü sistemi için belirlenen denge izotermi.....	103

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. Klinoptilolitlerin taramalı elektron resimleri	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
$a_{i,s}$	i katyonunun çözelti fazındaki aktivitesi
$a_{i,z}$	i katyonunun zeolit fazındaki aktivitesi
A_s	Çözeltideki A katyonu eşdeğer gram sayısı
$\overline{A_z}$	Klinoptilolitteki A katyonu eşdeğer gram sayısı
A_z	Klinoptilolitteki A katyonunun normalize edilmiş eşdeğer gram sayısı
A'	Debye-Hückel sabiti
I	İyonik kuvvet
k	Boltzmann sabiti
K_a	Termodinamik denge sabiti
K_c	Düzeltilmiş seçicilik katsayısı
m_i	i iyonunun molalitesi
N	Çözeltinin toplam derişimi
R	İdeal gaz sabiti
t	Süre
T	Sıcaklık
W_b	Reaktif jel miktarı
W_c	Üründeki klinoptilolit miktarı
W_m	Üründeki mordenit miktarı
W_s	Aşı kristali miktarı
W_p	Ürünün miktarı
x_c	Üründe bulunan klinoptilolit kesri
x_m	Üründe bulunan mordenit kesri
$x_{c,s}$	Aşı kristalinin klinoptilolit miktarı
z_i	i iyonun değeri

Simgeler	Açıklamalar
α_{AB}	İkili ayırma faktörü
$\alpha_{B,C}^A$	Üçlü ayırma faktörü
α_B^A	Sözde ikili ayırma faktörü
β	Debye-Hückel sabitleri
ΔG^0	Serbest enerji değişimi
f_i	i katyonun zeolit fazındaki aktivite sabiti
γ_i	i katyonunun çözelti fazındaki iyonik aktivite sabiti
τ	İyonik aktiflik katsayısı oranı

1. GİRİŞ

Günümüzde sanayinin gelişmesi, nüfusun artması, şehirleşme gibi etkenler su kaynaklarını organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif olarak kirletmektedirler [1]. Bu kirlilikler evsel, endüstriyel ve tarımsal atıklardan kaynaklanmaktadır. Deniz taşımacılığı sırasındaki kazalar nedeniyle sızan petrol ve atık yağ gibi kirleticiler, tarımda verim artışı için kullanılan gübreler, tarımsal mücadelelerde kullanılan zirai ilaçlar, evsel ve endüstriyel atıkların yetersiz arıtılarak alıcı ortamlara deşarj edilmeleri gibi birçok neden su kaynaklarında kirlilik oluşturmaktadırlar.

Atık sulardaki amonyum iyonu mikroorganizma gelişimini fazlalaştırmakta, çeşitli biyolojik süreçler esnasında daha fazla oksijen harcattırmakta ve en sonunda suda toksik etkilere yol açmaktadır. Bazı su kaynaklarında aşırı kirlenme sonucunda canlı yaşamı sona ermektedir.

Ağır metaller çoğunlukla metal, tekstil ve boya endüstrileri gibi sanayilerden sulara karışmakta olup sulara çoğunlukla organik kompleksler oluşturmaktadırlar. Besin zincirinden canlı bünyesine geçen ağır metaller, bünyede birikerek sağlık açısından zararlı durumlar oluşturmaktadırlar. Sulara bulunan başlıca ağır metaller bakır, krom, kurşun, kadmiyum ve çinko gibi iyonlardır [2].

Günümüzde atık sulardan amonyum ve ağır metallerin giderilmesi amacıyla iyon değişimi yöntemi tercih edilmektedir. Bu yöntemde iyon değiştiricilerin maliyeti düşük ve geri kazanımı kolay olup sistem işletimi ekonomiktir. Ayrıca, 15°C'nin altındaki sıcaklıklarda bile verimli sonuçlar elde edilebilmektedir [3].

Günümüzde kullanılan iyon değiştiriciler zeolitler, sentetik reçineler ve sentetik polimerlerdir. Özellikle zeolitler doğada ham olarak bulunabilmeleri, katyon değişim kapasitelerinin ve sıcaklığa dirençlerinin yüksek olması ve çevreye iyi uyum sağlayabilmeleri sebebiyle çok kullanılmaktadır [4].

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metal katyonları içeren, kristal yapılı hidratlaşmış alüminosilikat mineralleridir. Zeolitler SiO_4 ve AlO_4 düzgün dörtyüzlülerinin üç boyutlu dizilmeleri ile oluşmuştur. Bu üç boyutlu dizilim sonucunda oluşan boşluk ve kanallarda su molekülü ve I-II A katyonları vardır.

Zeolitleri oluşturan dörtyüzlülerde merkezde Si^{4+} veya Al^{3+} iyonu, köşelerde ise oksijen iyonları bulunmaktadır. Dörtyüzlü yapının merkezinde Al^{3+} iyonları bulunduğunda ortaya bir negatif yük çıkmaktadır. Yapıdaki bu negatif yükün dengelenmesi için ek bir yüke ihtiyaç vardır. Bu yük I A ve II A grubu metal katyonları tarafından sağlanır. Bu iyonlar kafes yapıda belirli sabit pozisyonlarda bulunmayıp, kafes yapıdaki kanallarda hareket edebilmektedirler.

Doğada en çok bilinen zeolit türleri klinoptilolit, çabazit, eriyonit, mordenit gibi minerallerdir. Bu minerallerin yeryüzündeki dağılımı homojen olmamakla birlikte yerkabuğunda daha çok klinoptilolit minerali bulunmaktadır.

Literatürde klinoptilolit minerali ile amonyum ve ağır metal giderimi üzerine çok çeşitli çalışmalar mevcuttur. Çalışmalardaki denge davranışları, genellikle denge izotermi ile belirlenmiş olup bu izotermi çözeltideki katyon eşdeğer gram kesrine (A_s) karşılık zeolitteki katyon eşdeğer gram kesrine (A_z) göre çizilmektedir. Literatürde belirlenen denge izotermi tipinde ve izotermi A_z eksenini kestiği nokta olarak tanımlanan en yüksek iyon değişim düzeylerinde farklılıklar bulunmaktadır. Bu farklılıklar çalışmalarda kullanılan minerallerin klinoptilolit yüzdelilerinin, Si/Al oranlarının, yapılarındaki yer değiştirebilir katyon miktarı ve türlerinin yöreden yöreye değişmesinden ileri gelmektedir. Bununla birlikte mineral zeolitlerin oluşumu sırasındaki bir takım gözenek tıkanmaları nedeniyle bazı kanallarda daralmalar veya tıkanıklıklar oluşmakta olup çalışmalarda kullanılan iyon değişim kapasitesi etkilenebilmektedir.

Bu çalışma kapsamında klinoptilolit sentezi incelenmiş, sentezlenmiş olan tek fazlı, homoiyonik ve yüksek kristal yapıya sahip bu zeolitin amonyum, kurşun, kadmiyum ve çinko iyonlarına karşı ikili ve üçlü iyon değişim davranışı araştırılmıştır. Ayrıca,

doğada klinoptilolit yüzdesi değişen numunelerle yapılan iyon değişimi çalışmalarına bir referans oluşturulmaya çalışılmış olup klinoptilolit in amonyum, kurşun, kadmiyum ve çinko iyonlarına karşı seçiciliğinde doğal klinoptilolitlere göre daha belirgin verilerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

2. KLİNOPTİLOLİTİN YAPISI VE KULLANIM ALANLARI

2.1. Klinoptilotin Yapısı

Klinoptilolit, hölandit sınıfı minerallerin silika yönünden zengin bir üyesi olup dünyada bol bulunan doğal zeolitler arasındadır. İlk kez 1930'larda Wyoming'de Hoodoo dağlarında keşfedilmiştir.

Klinoptilolit, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 7-18 arasında değişen alüminosilikat jellerinden sentezlenmektedir. Klinoptilolitte Si/Al oranının yüksek oluşu nedeniyle, 700°C 'ye kadar termal kararlılık göstermekte olup kristal su miktarı yer değiştirebilir katyonlara göre farklılık gösterebilmektedir [5].

Klinoptilolitin birim hücre yapısı monokliniktir (Çizelge 2.1) ve genellikle 72 oksijen atomu temel alınarak karakterize edilmektedir. Yapısal formülü ise $(\text{Na},\text{K})_6 [(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ olarak belirtilmektedir [6].

Çizelge 2.1. Klinoptilolitin yapısı [6]

Kimyasal Formül	$(\text{Na},\text{K})_6 (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Simetri	Monoklinik
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
Çatı Yoğunluğu	$1,71 \text{ g/cm}^3$
Yoğunluk	$2,16 \text{ g/cm}^3$

Klinoptilolitinin yapısında toplam üç tane kanal vardır. Bu kanallardan A kanalı 10, B kanalı 8 ve C kanalı ise yine 8 dörtyüzlü yapının birleşmesiyle oluşmuştur. A ve B kanalları birbirine paralel olup C kanalı ise bu iki kanala diktir. Eliptik yapıdaki 8 ve 10 dörtyüzlü yapılar düzlemsel olmayan ve kolaylıkla boyutlandırılmayan yapılar meydana getirmektedir. Bu kanalların yaklaşık boyutları Çizelge 2.2’de verilmektedir [7].

Çizelge 2.2. Klinoptilolitteki kanal özellikleri ve katyon yerleri [7]

Kanal	Tetrahedral boşluklar boyut/kanal eksen	Katyon bölgeleri	Başlıca katyonlar	Yaklaşık kanal boyutları (Å ^o xÅ ^o)
A	10/c	M(1)	Na,Ca	7,2x4,4
B	8/c	M(2)	Ca,Na	4,7x4,1
C	8/a	M(3)	K	5,5x4,0
A	10/c	M(4)	Mg	7,2x4,4

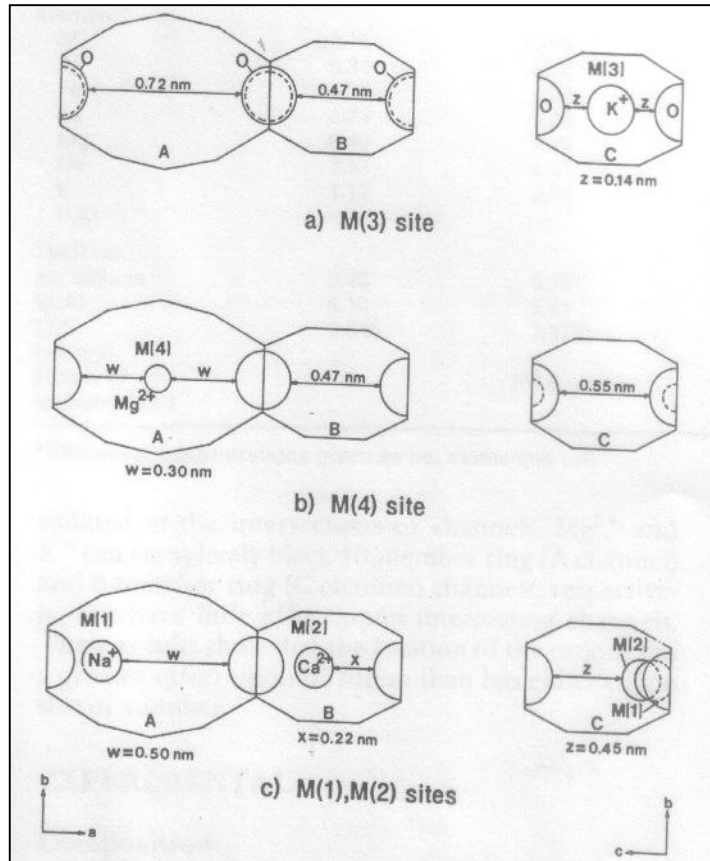
Klinoptilolitinin yapısındaki negatif yükü dengelemek üzere bulunan katyonlar ve kristal suyu bu A, B, C kanallarında bulunmaktadır. Çizelge 2.2’de özetlenen katyonların kanal sistemindeki yerleri Şekil 2.1’te gösterilmiştir.

2.2. Klinoptilolitinin Kullanım Alanları

Doğal zeolitler arasında klinoptilolitinin çok çeşitli kullanım sahasının olmasından dolayı tüketimi fazladır. Toprak ıslahında ve hayvan yiyeceklerine katkı olarak klinoptilolit kullanımı bu alanlardan sadece ikisidir. Ayrıca, pH artırıcı etkisi ve iyon değiştirici özelliği sayesinde amonyum ve potasyum iyonlarını depolayabilmesi sayesinde gübrelerin aktivite ömürlerini de uzatabilmektedir [8].

Klinoptilolitinin aynı zamanda ⁹⁰Sr ve ¹³⁷Cs iyonlarına gösterdiği seçicilik onun radyoaktif atık suların temizlenmesinde kullanılabilmesine yol açmaktadır. Ayrıca, toksik maddeleri kolayca bünyesine alması nedeniyle de koku giderici olarak

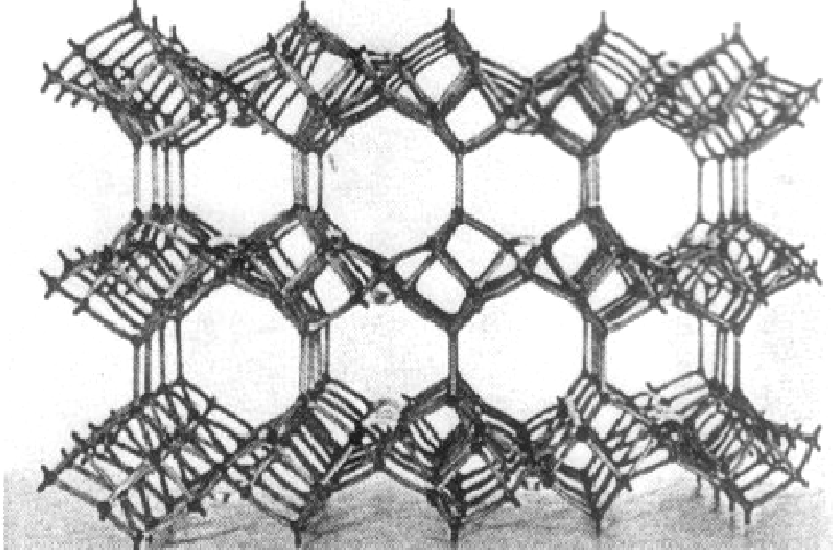
kullanılmaktadır. Yine, gazların-sıvıların kurutulması ve $\text{CO}_2\text{-SO}_2$ 'in adsorpsiyon işlemlerinde de kullanılabilmektedir.



Şekil 2.1. Kanallardaki katyonların pozisyonları [7]

2.3. Klinoptilolit ve Hölandit Arasındaki Farklar

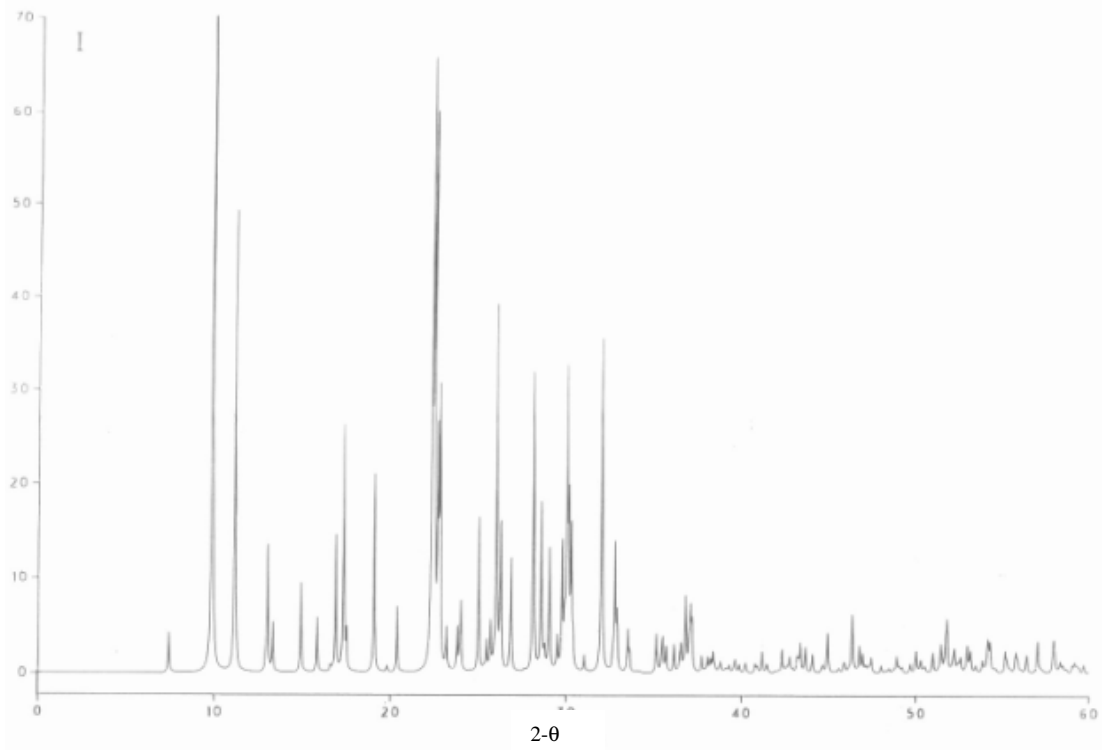
Klinoptilolit ile hölandit aynı kristal yapıya sahip ancak fiziksel ve kimyasal özellikleri değişik iki zeolit mineralidir (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3). Ancak, klinoptilolitin yapısındaki silisyum miktarı hölandite göre daha fazladır [5].



Şekil 2.2. Hölandit ve klinoptilolit kafes yapıları [7]

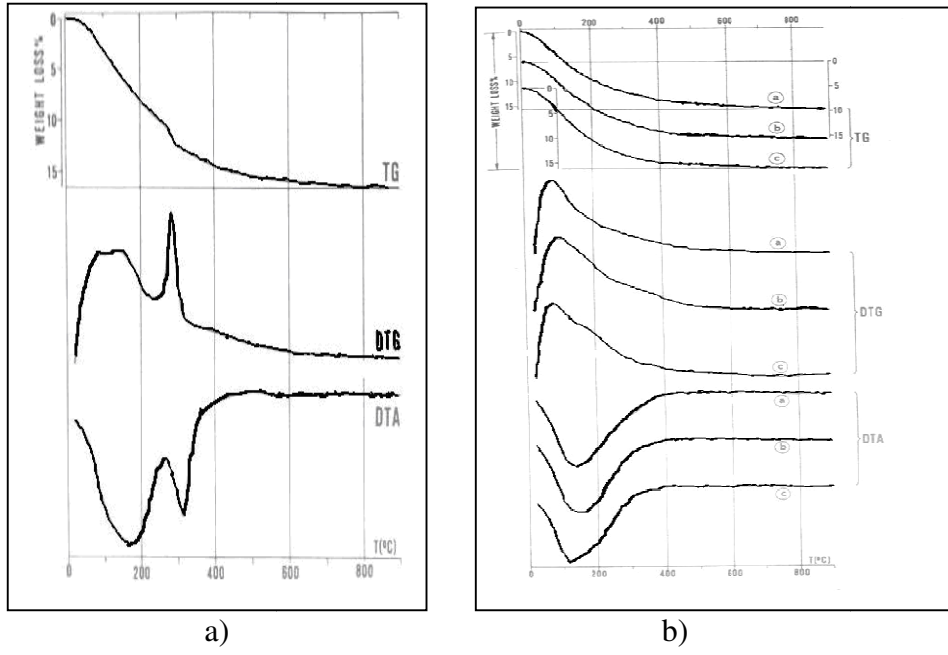
Bu iki mineral kimyasal bileşim bakımından incelendiğinde göze çarpan en büyük farklılık yapılarındaki Si/Al oranı ve yer değiştirebilir katyon türleridir. Yer değiştirebilir katyon olarak hölanditte daha çok iki değerlikli katyonlar ağır basarken, klinoptilolitte ise tek değerlikli katyonlar önde gelmektedir. Ayrıca, Si/Al oranı 4'den büyük olan örnekler klinoptilolit, küçük olanlar ise hölandit olarak ifade edilebilmektedir [10].

Artan Si/Al oranı ve azalan kalsiyum içeriği minerallerde optik kırınımı düşürmektedir. Hölandit ve klinoptilolit kristallerinin optik eksenlerdeki yönelimi farklıdır. $\text{Si/Al} < 3,75$ olan minerallerde kısa süreli ısıtma sonucunda optik yönelimi değişmiştir. Ancak, klinoptilolit minerallerinde bu şartlar altında herhangi bir değişiklik görülmemiştir [11].



Şekil 2.3. Hölandit ve klinoptilolit X-ışını kırınım desenleri [9]

Ayrıca, tipik bir klinoptilolit ve hölandit numuneleri DTA eğrileri ile birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilirler. Yapılan çalışmalar, DTA sıcaklık ve şiddetlerinin yapıdaki yer değiştirebilir katyon ve Si/Al oranından etkilendiğini göstermiştir. Hölandit ilki 210°C ve ikincisi 340°C olmak üzere iki basamakta suyunu salmakta olup 350°C’de 3-4 dakika ısıtıldığı zaman kristal yapısı tamamen yıkılmaktadır [11]. Klinoptilolit ise yapısında bulunan yüksek orandaki Si/Al oranı nedeniyle 700°C’ye kadar termal kararlılık göstermektedir (Şekil 2.4) [5].



Şekil 2.4. Hölandit ve klinoptilolit için termal eğri diyagramları [10]
a) Hölandit b) Klinoptilolit

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Klinoptilolit Sentezi Üzerine Çalışmalar

Klinoptilolit sentezi üzerine literatürde çalışmalar az olup Uluslararası Zeolit Birliği'nin verilerinde klinoptilolit sentezi üzerine tekrarlanabilir bir reçeteye rastlanamamıştır.

Klinoptilolit sentezi ilk olarak 1963 yılında Ames tarafından çalışılmıştır. Ames çalışmasında, 0,6 – 2,0 Li₂O: Al₂O₃: 8,0 SiO₂: 8,5 H₂O sistemiyle kristalizasyon sıcaklığı 250 - 300 °C, kristalizasyon süresi 2 - 3 gün arasında iken otojen basınç altında klinoptilolit sentezini gerçekleştirmiştir. Ancak, sistemde lityum katyonu yerine sodyum veya potasyum katyonları kullanıldığında klinoptilolit sentezlenememiştir [12].

Goto, (Na,K)_(2-x)Al_(2-x)Si_(7+x)O₁₈ olarak belirlenen başlangıç sisteminde x değerinin 0-1 arasında değiştiği sentezler yapılmıştır. Klinoptilolit, 200°C'de başlangıç bileşimi (Na,K)₂Al₂Si₇O₁₈ olan sistemden zayıf bazik çözeltiden (pH=7,9) hidrotermal şartlarda mordenit minerali ile beraber elde edilmiştir. Ayrıca, çalışmada klinoptilolit kristalizasyonu için başlangıç sisteminde sodyum katyonunun yanında potasyum katyonunun bulunması ve zayıf bazik reaksiyon ortamının sağlanmasının önemli olduğu belirtilmiştir [13].

Chi ve Sand'in çalışmasında tek fazlı sodyum klinoptiloliti 2,1M₂O: Al₂O₃: 10SiO₂: 110,1 H₂O (M=Na, K) olan başlangıç bileşiminden %10 aşırı kristali (Oregon klinoptiloliti) varlığında 120°C ve 300 saatte sentezleyebilmişlerdir. Potasyum klinoptilolit ise yine aynı başlangıç bileşiminden % 10 aşırı kristali varlığında 195°C'de 37 saatte tek fazlı olarak sentezlemişlerdir. K-klinoptilolitin kristalizasyonu, Na-klinoptilolitin kristalizasyonuna göre 2 - 4 kez daha yavaş olarak belirlenmiştir. Na- ve K-klinoptilolitin aktivasyon enerjisi sırasıyla 57,8 kJ/mol (13,8 kcal/gmol) ve 60,7 kJ/mol (14,5 kcal/gmol) olarak bulunmuştur. Bu değerlerin doğada klinoptilolitle birlikte bulunabilen mordenitin

kristalizasyonunun aktivasyon enerjisine (62,8 kJ/mol (15 kcal/gmol)) çok yakın olduğu belirtilmiştir [14].

Satokawa ve Itabashi, klinoptiloliti başlangıç hammaddeleri $\text{Si/Al}=5,5$, $(\text{Na}+\text{K})/\text{Si}=0,3$, $\text{K}/(\text{Na}+\text{K})=0,5$ olacak şekilde homojen olarak karıştırılmasıyla oluşan alüminosilikat jellerinden hidrotermal şartlar altında sentezlenmişlerdir. Sentez sıcaklığı 150°C ve sentez süresi 144 saattir. Sisteme aşırı kristali ilavesinin kristalizasyon hızını artırdığı görülmüştür. Çalışmalarında tek fazlı klinoptilolit sentezi için sodyum ve potasyum katyonlarının sentez bileşiminde beraber bulunması gerektiğini belirlemişlerdir [15].

Williams, $2,1 \text{ K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 105 \text{ H}_2\text{O}$ olarak Chi ve Sand'in çalışmalarında belirlenen molar başlangıç bileşiminden 175°C 'de 96 saatte % 1-10 aşırı kristali miktarında sentez çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen ürünün klinoptilolit olmadığı ve onun yerine merlionit, sanidin ve potasyum feldsparın sentezlendiği belirlenmiştir. Ayrıca, Satokawa ve Itabashi'nin çalışmalarında $0,72 \text{ K}_2\text{O} : 0,27 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 8,4 \text{ SiO}_2 : 210 \text{ H}_2\text{O}$ olarak belirlenen molar bileşiminden 150°C 'de 336 - 360 saat arasında aşırı kristali ilave edilmeden sentez çalışmaları yapılmıştır. Klinoptilolit sentezinin bu reçete ile gerçekleştirildiği, ancak klinoptilolit sentezinin laboratuvar şartlarında tek fazlı olarak sentezinin zor olduğu belirtilmiştir [16].

Zhao ve ark. farklı Si/Al oranlarında (2,5 - 3,0), katyon olarak lityum, lityum-potasyum ve sodyum-potasyum alkali katyon sistemlerini kullanarak, 190°C kristalizasyon sıcaklığında ve 7-8 gün kristalizasyon süresinde hidrotermal olarak hölandit sentez çalışmaları yapmışlardır. Hölandit minerali, yaklaşık olarak % 10 aşırı kristali (Kaliforniya klinoptiloliti) ilavesiyle tüm katyon sistemleri için tek fazlı olarak sentezlenebilmiştir. Hiç aşırı kristali ilave edilmeden de lityum-potasyum katyonlarının bulunduğu sistemlerden hölandit sentezi gerçekleştirilebilmiştir. Ayrıca, çalışmalarında hazırlanan jelin Si/Al oranı 3,0 - 5,0 arasında iken klinoptilolit minerali, Si/Al oranı 5,0 - 6,0 arasında iken klinoptilolit minerali mordenit ve filipsit mineralleri ile birlikte, $\text{Si/Al} > 6,0$ olduğunda ise sadece mordenit mineralinin sentezlendiğini belirtmişlerdir [17].

Zhao ve ark. Si/Al oranı 2,5 – 6,0 arasında değişirken hölandit-klinoptilolit zeolitlerinin sentezini çalışmışlardır. Sentezlenen minerallerin birim hücre parametrelerinin ve termal özelliklerinin doğadakilerle benzer olduğunu ve hölandit mineralinin yapısındaki yüksek alüminyum içeriği nedeniyle +2 yüklü katyonları tutma eğilimini artırdığını belirtmektedirler [18].

Tanaka ve ark. % 5 aşırı kristali varlığında başlangıç bileşimi 1,26 Na₂O: 1,26 K₂O: Al₂O₃: 12,0 SiO₂: 105 H₂O olan sistemden 120°C’de 8 günde hidrotermal şartlarda (Na,K)-klinoptilolit sentezlenmişlerdir. SEM analizi sonucunda üretilen kristallerin yassı biçimde oldukları belirlenmiştir [19].

Güvenir ve ark. çalışmalarında klinoptilolit kristalizasyon sınırlarını çizmişlerdir. Tek fazlı ve yüksek kristaliniteye sahip klinoptilolit başlangıç bileşimini Chi ve Sand’ın de önermiş oldukları 2,1 Na₂O: 10 SiO₂: Al₂O₃: 110,1H₂O olan sistemden 140°C’de otojen basınçta 70 saatte, ağırlıkça %10 aşırı kristali ilavesiyle elde edilmiştir. Kullanılan katyon tipinin klinoptilolitin saflığına ve kristalizasyon hızına etkisinin olduğu belirlenmiştir. Çözeltinin alkali içeriğinin azalması nükleasyon periyodunu artırmaya rağmen tek fazlı klinoptilolitin oluşmasını sağlamıştır. Ancak, alkali miktarının artması reaksiyon karışımından sanidin elde edilmesine neden olmuştur. Klinoptilolit sentezlenmesinde sıcaklık parametresinin etkisi incelendiğinde kristalizasyon hızının artan sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Kristalizasyon sıcaklığı 100-160°C arasında değiştiğinde tek fazlı klinoptilolit sentezi gerçekleştirilmesine rağmen 175°C’de mordenitin sentezlendiği belirlenmiştir. Ayrıca, tek fazlı klinoptilolit sentezi için SiO₂/Al₂O₃ oranının 10-12 arasında olması gerektiği belirtilmiştir [20,21].

Sonuç olarak klinoptilolit sentezi üzerine yapılan çalışmalarda tek fazlı klinoptilolit sentezinin zorluğu üzerinde durulmuştur. Tek fazlı klinoptilolit sentezinin bileşimde kullanılan alkali katyon türünden, Si/Al oranından, kristalizasyon sıcaklığı ve süresinden kolaylıkla etkilenebildiği belirtilmiştir.

3.2. İyon Değişimi Üzerine Çalışmalar

Günümüzde en çok kullanılan iyon değiştiriciler zeolitler, sentetik reçineler ve sentetik polimerlerdir. Özellikle zeolitler doğada ham olarak bulunabilmeleri, yüksek kation değişim seçiciliklerinin olması, sıcaklığa iyi direnç gösterebilmeleri ve çevreye iyi uyum sağlayabilmeleri sebebiyle çok kullanılmaktadır [4]. Zeolitler bir tür kation değiştirici olup yapılarını nötr hale getirmek için bünyelerinde bulunan kationlar sayesinde iyon değişim özelliği göstermektedirler. Doğada en çok bilinen zeolit türleri klinoptilolit, çabazit, eriyonit, mordenit gibi minerallerdir. Bu minerallerin yeryüzündeki dağılımı homojen olmamakla birlikte yer kabuğunda daha çok klinoptilolit bulunmaktadır.

3.2.1. İkili iyon değişimi çalışmaları

Sodyum formuna çevrilmiş doğal klinoptilolit örnekleriyle literatürde çok fazla NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} ile ikili iyon değişimi çalışmaları bulunmaktadır. Ancak iyon değişimi çalışmaları neticesinde belirlenen izotermilerin tipinde ve en yüksek iyon değişim düzeylerinde farklılıklar bulunmaktadır.

Blanchard ve ark. tarafından yapılan çalışmada tanecik boyutu 0,315 - 0,4 mm arasında değişen sodyum formuna çevrilmiş klinoptilolit numuneleri 15 meşg/L toplam derişimindeki Pb^{2+} , NH_4^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} çözeltileri ile işleme tabi tutulmuştur. Numuneler çalkalamalı su banyosunda sekiz gün bekletilmiştir. Zeolitin seçiciliği $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ olarak tespit edilmiştir [22].

Suzuki ve Ha, Kyuryongpo-Kore ve Futatsui-Japonya klinoptilolitleri ile amonyum giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Kullanılan klinoptilolitlerin kation değişim kapasiteleri sırasıyla 1,39 mol/kg ve 1,40 mol/kg olarak bulunmuştur. Her iki sistemde de tam bir iyon değişimi meydana gelmiş olup yüksek bir seçicilik sağlanmıştır [23].

Townsend ve Loizidou, sodyum formundaki klinoptilolit, ferrierit ve mordenit örneklerinin amonyum iyonuna karşı iyon değişim özelliklerini belirlemeye çalışmışlardır. Tüm çalışmalarda kısmi bir iyon değişimi meydana gelmiş olup en yüksek iyon değişim düzeyi klinoptilolit için % 76,5, ferrierit için % 49,9 ve mordenit için % 50,1 olarak belirlenmiştir [24].

Loizidou ve Townsend yaptıkları çalışmada, doğal zeolitlerden klinoptilolit, mordenit ve ferrierit ile kurşun-sodyum ve kurşun-amonyum iyon değişimini incelemişlerdir. Çalışmalar 25 °C sıcaklık ve 0,1 / 0,5 N toplam konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda klinoptilolitte Pb^{2+}/Na^{+} iyon değişiminde en yüksek iyon değişimi seviyesi % 79,5, NH_4^{+}/Na^{+} iyon değişiminde ise bu seviye % 100 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, çözelti derişimi azaldıkça zeolitin seçiciliği artmış, ancak en yüksek iyon değişim seviyesi aynı kalmıştır. Sodyum formundaki zeolitin amonyum formundaki zeolite göre kurşun iyonuna daha seçici olduğu görülmüştür. Elde edilen iyon değişim izotermelerinden kurşun iyonu için zeolitlerin seçiciliği sırasıyla; klinoptilolit, mordenit ve ferrierit olduğu görülmüştür [25].

Loizidou ve Townsend, amonyum ve sodyum formuna çevirdikleri klinoptilolit, mordenit ve ferrierite tipi zeolitlerle 298 K ve 0,1 N toplam konsantrasyonda kadmiyum iyon değişimi çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Kadmiyum tuzları olarak $Cd(NO_3)_2$ ve $CdCl_2$ kullanımıştır. $Kli-NH_4/Cd(Cl/NO_3)_2$ sistemi hariç diğer sistemlerin tersinir olduğu görülmüştür. Sodyum formundaki klinoptilolitin diğer zeolit örneklerine göre kadmiyum iyonuna daha seçici davrandığı belirlenmiştir [26].

Jama ve Yücel, klinoptilolit ile sodyum-amonyum, potasyum-amonyum ve kalsiyum-amonyum ikili sistemlerinde 0,1 N toplam konsantrasyonda ve 298 K sıcaklıkta çalışmalar yapmışlardır. Tüm sistemlerde kısmi bir iyon değişimi meydana gelmiştir. Seçicilik sıralaması $K^{+} > NH_4^{+} > Na^{+} > Ca^{2+}$ olarak belirlenmiştir [3].

Haralambous ve ark. Evros bölgesine ait klinoptilolit örnekleriyle amonyum iyon değişimi çalışmaları yapmışlardır. Klinoptilolitin amoyuma seçiciliğinin yüksek

olduğu ve zeolite yapılan ön işlemlerin, amonyuma karşı seçiciliğini daha da artırdığı görülmüştür [27].

Cooney ve ark. doğal Avusturalya klinoptiloliti ile sulardan amonyum uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada, zeolit-amonyum iyon değişim dengesinin zeolitin partikül büyüklüğünden bağımsız olduğu görülmüştür. Sodyum formuna çevrilen zeolitin iyon değişim kapasitesinin arttığı belirlenmiş olup çalışmada 1,5 meşg/g olarak belirlenmiştir. Belirlenen iyon değişim izotermi sigmoidal yapıda olup $X_{NH_4}=0,5$ olduğunda zeolitin sodyum iyonuna seçici davrandığı görülmüştür [28].

Faghihian ve ark. tarafından yapılan çalışmada İran'ın değişik kesimlerinden (Semnan, Meyaneh, Firouzkooch) elde edilen üç farklı klinoptilolit numunesi ve bunların sodyum formuna çevrilmiş biçimleri kullanılarak atık sulardan Cs^+ , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının giderilmesi incelenmiştir. Çalışmalar 25 °C ve 0,05 M toplam konsantrasyonda gerçekleştirilmiştir. Doğal zeolit için yapılan seçicilik sıralaması $Pb^{2+}>Cd^{2+}>Ba^{2+}>Sr^{2+}>Cs^+>Ni^{2+}$, sodyum formundaki zeolit için yapılan seçicilik sıralaması, $Pb^{2+}>Ba^{2+}>Cd^{2+}>Sr^{2+}>Cs^+>Ni^{2+}$ olarak belirlenmiştir. Kullanılan üç tip zeolitten genellikle Meyaneh'ten getirilen klinoptilolitler en yüksek tutulumu gerçekleştirmektedir [29].

Langella ve ark. yaptıkları çalışmada, sodyum formuna çevrilmiş Sardinya klinoptilolitinin Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , NH_4^+ ve Pb^{2+} iyonlarına karşı seçiciliğini incelemişlerdir. Çalışma 25°C'de gerçekleşmiş olup toplam çözelti konsantrasyonları 0,1 N'dir. Çalışma sonucunda bu klinoptilolitinin NH_4^+ ve Pb^{2+} iyonu için seçici olduğu gözlenmiştir. Seçiciliğin $NH_4^+>Pb^{2+}>Na^+>Cd^{2+}>Cu^{2+} \sim Zn^{2+}$ biçiminde değiştiği belirlenmiştir [30].

Inglezakis ve ark. yaptıkları çalışmada Yunanistan klinoptiloliti üzerinde Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarının iyon değişim özelliklerini araştırılmıştır. Toplam konsantrasyon 0,01 N'de ve 27 °C'de gerçekleştirilen çalışmada doğal klinoptilolitinin seçiciliği, $Pb^{2+}>Cr^{3+}>Fe^{3+}>Cu^{2+}$ olarak bulunmuştur [31].

Petrus ve Warchol Na-formundaki klinoptilolit ile Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} ikili iyon değişimi çalışmaları yapmışlardır. Deneysel verilerin değerlendirilmesinde Freundlich, Langmuir ve termodinamik denge modellerini kullanmışlardır. İyon değişimi proseslerinde, Freundlich denge modelinin kullanılmasının uygun olmadığı belirtilmiştir [32].

Çulfaz ve Yağız, sodyum formundaki Batı Anadolu klinoptiloliti ile Pb^{2+} ve Cd^{2+} ikili iyon değişimlerini gerçekleştirmiş olup termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimleri, ΔG^0 belirlenmişlerdir. Seçicilik sıralaması $\text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cd}^{2+}$ olarak bulunmuştur. En yüksek iyon değişim düzeyi Pb^{2+} için 1,0, Cd^{2+} için 0,54 olarak belirlenmiştir [33].

de Gennaro ve ark. çalışmalarında, Na-formuna çevrilen Pentalofos- Yunanistan ve Eskişehir- Türkiye klinoptilolitleriyle Cs^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} katyonlarının iyon değişimiyle giderilmesi üzerinde çalışmış olup sistemlerin termodinamik denge sabitleri, K_a ve serbest enerji değişimleri ΔG^0 belirlenmiştir. Pentalofos-Yunanistan ve Eskişehir-Türkiye klinoptilolitlerinin katyon değişim kapasiteleri sırasıyla 2,14 ve 1,97 meşg/g olarak belirlenmiştir. Seçicilik sıralaması Pentalofos-Yunanistan klinoptiloliti için $\text{Cs} > \text{Pb} > \text{Na} > \text{Sr} > \text{Cd} \approx \text{Zn} \approx \text{Cu}$; Eskişehir-Türkiye klinoptiloliti için $\text{Cs} > \text{Pb} > \text{Na} > \text{Sr} \approx \text{Cu} > \text{Zn} \approx \text{Cd}$ olarak bulunmuştur [34].

Ashrafizadeh ve ark. çalışmalarında atık su kanallarındaki amonyum sızıntısının giderilmesinde, doğal klinoptilolitin kullanılabilirliği incelenmişlerdir. Çalışmada, zeolit tanecik boyutunun amonyum giderilmesinde önemli olmadığı görülmüştür. Klinoptilolitin amonyum iyonunu çok hızlı tutuşu ve klinoptilolitin amonyumla temas ettirilmesinin ilk 15 dakikasında çözeltiden amonyumun büyük bir kısmının uzaklaştığını belirlemişlerdir [35].

Langwaldt sekiz farklı doğal zeolit örneği kullanarak sulardan amonyum giderimini incelemiştir. Amonyum adsorpsiyonun kullanılan zeolite bağlı olduğunun ve düşük

amonyum konsantrasyonlarında çabazit mineralinin klinoptilolit mineraline oranla daha seçici davrandığı görülmüştür. Ayrıca, amonyum adsorpsiyon kapasitesinin artan tanecik büyüklüğü, pH, sıcaklık ve potasyum konsantrasyonu ile azaldığı belirlenmiştir [36].

Wang ve ark. Na-klinoptilolit, Na-Y ve Na-P zeolitleriyle amonyum iyon değişimi üzerine farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapmışlardır. Zeolitlerin katyon değişim kapasiteleri sırasıyla 21,68 mg NH_4^+ /g, 49,50 mg NH_4^+ /g, 64,40 mg NH_4^+ /g olarak belirlenmiştir. Çalışmada her iki sentetik zeolitin yüksek katyon değişim kapasitelerinin olmasına rağmen klinoptilolit amonyuma seçiciliğinin fazla olduğu görülmüştür [37].

Sonuç olarak literatürde klinoptilolit ile $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ iyon değişimi ile çok fazla çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda farklı yörelere ait klinoptilolit örnekleri kullanıldığı için çalışmalardaki katyon değişim kapasitelerinde, iyon değişim denge izotermi tiplerinde, en yüksek iyon değişim düzeyi gibi parametrelerde farklılıklar göze çarpmaktadır.

3.2.2. Üçlü iyon değişimi çalışmaları

Üçlü iyon değişim çalışmaları literatürde çok az olup bu çalışmalar daha çok sentetik zeolitler üzerine yoğunlaşmıştır.

Franklin ve Townsend zeolit A ile Na/Ca, Na/Mg, Ca/Mg ikili ve Na/Ca/Mg üçlü iyon değişimi çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Üçlü ayırma faktörü ve sözde ikili ayırma faktörünü tanımlamışlardır [38].

Ahmed ve ark. Na-Y kullanarak kadmiyum ve kurşun iyonlarıyla ikili ve üçlü iyon değişim çalışmaları yapmışlardır. İkili iyon değişimi çalışmalarında Na-Y'nin kurşun iyonuna çok seçici davrandığı görülmüştür. Ancak sistemde her iki iyonun da konsantrasyonu arttıkça Na-Y'nin seçiciliğinin azaldığı belirlenmiştir. Pb/Cd/Na-Y üçlü iyon değişimi çalışmalarında ise zeolit Y'nin ortamda kadmiyum ve sodyum

iyonlarının bulunmasından etkilenmeyip kurşun iyonuna seçici davrandığı görülmüştür [39].

Petrus ve Warchol kurşun, kadmiyum ve bakır iyonlarıyla Na-formundaki klinoptilolit kullanılarak üçlü ve dörtlü iyon değişimi çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmadaki iyon değişim denge sabitleri Langmuir ve termodinamik denge modelleri kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışma sonucunda en uygun modellemenin, sistemde bulunan bileşenlerin değerliklerini dikkate alan termodinamik denge modeli olduğu görülmüştür [40].

Inglezakis ve ark. Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ve Cu^{2+} ağır metallerinin klinoptilolit ile uzaklaştırılmasını rekabet eden katyonlar ve anyonlar varlığında incelemişlerdir. Ortama rekabet eden katyon olarak NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} , anyon olarak Cl^- ve Br^- eklenmiştir. Ortamda ağır metallerle birbirleriyle rekabet eden katyonların bir arada olması klinoptilolit ağır metallerle karşı seçiciliğini düşürmüştür. Ancak ortama eklenen anyonların klinoptilolit seçiciliğine çok fazla bir etkisi olmamıştır [41].

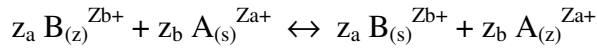
Sonuç olarak literatürdeki üçlü ve daha çok bileşenli iyon değişimi çalışmalarında ortamda bulunan katyonların zeolitin seçiciliğine etki ettiği görülmüştür. Doğal zeolitlerle yapılan üçlü veya dörtlü iyon değişimlerinin termodinamik analizlerinde, zeolitin saf olmaması ve sistemin karmaşıklığından dolayı güçlüklerle karşılaşıldığı belirlenmiştir.

4. İYON DEĞİŞİM TEORİSİ

İyon değiştiriciler çözünür olmayan ve yerdeğiştirebilir katyon veya anyon taşıyan katı maddelerdir. İyon değiştirici bir elektrolit çözelti ile temas ettirildiğinde yapısındaki bu iyonlar, elektrolit çözeltideki aynı işaretli iyonların eşdeğer miktarlarıyla stokiometrik olarak yer değiştirebilir. Zeolitte bir çeşit iyon değiştirici olup katyon değişimi için kullanılmaktadır.

4.1. İkili İyon Değişim Teorisi

Zeolitteki yer değiştirebilir katyon, B^{Zb+} , ile çözeltideki yer değiştiren katyon, A^{Za+} , arasındaki iyon değişimi şu şekilde gösterilebilir.



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 ise sırasıyla,

$$A_s = \frac{\text{Denge durumunda çözeltideki A katyonun eşdeğer gram sayısı}}{\text{Başlangıçta çözeltide bulunan toplam katyonun eşdeğer gram sayısı}} \quad (4.1)$$

$$A_z = \frac{\text{Denge durumunda zeolitteki A katyonun eşdeğer gram sayısı}}{\text{Başlangıçta zeolitte bulunan toplam katyonun eşdeğer gram sayısı}} \quad (4.2)$$

Denge durumunda çözeltideki ve zeolitteki yer değiştirebilen A ve B katyonlarının kesirleri toplamı 1'e eşittir. Yani, $A_s + B_s = 1$ ve $A_z + B_z = 1$ dir.

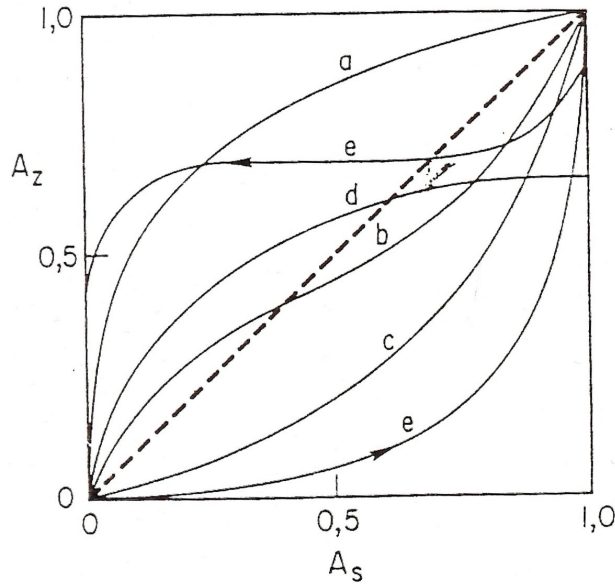
Böylelikle çözeltideki yer değiştirebilir katyon kesrine (A_s) karşılık zeolit fazındaki yer değiştirebilen katyon kesri (A_z) çizilerek iyon değişim izotermi oluşturulabilir [6].

İyon değişimi sırasında zeolitin iki iyondan hangisine karşı daha seçici olduğu ayırma faktörü (α_{AB}) ile tanımlanabilir.

$$\alpha_{AB} = \frac{(A_z / A_s)}{(B_z / B_s)} \quad (4.3)$$

Ayırma faktörü (α_{AB}), çözeltideki yer değiştirebilir katyon kesrine (A_s), sıcaklığa ve çözeltinin toplam derişimine bağlıdır. Eğer $\alpha_{AB} > 1$ ise, zeolit A iyonu için seçicidir. Eğer $\alpha_{AB} = 1$ ise, zeolitin çözeltide bulunan iyonla karşı seçiciliği yoktur. Eğer $\alpha_{AB} < 1$ ise, zeolit B iyonu için seçicidir.

İyon değişim izotermi beş şekilde elde edilebilir (Şekil 4.1) [6]. a eğrisi, $\alpha_{AB} > 1$ olduğu durumlarda ortaya çıkar ve zeolit çözeltideki yer değiştirebilir katyona karşı seçicilik gösterir. b eğrisi, çözeltideki yerdeğiştirebilen katyonun zeolitteki kesrinin artmasıyla ortaya çıkar ve zeolit ters bir seçicilik gösterir. c eğrisi, $\alpha_{AB} < 1$ 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 4.1. $A_{(s)} + B_{(z)} \leftrightarrow A_{(z)} + B_{(s)}$ reaksiyonu için iyon değişim izotermi [5]

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

$$K_a = \frac{(a_{A,z})^{Z_b} (a_{B,s})^{Z_a}}{(a_{A,s})^{Z_b} (a_{B,z})^{Z_a}} \quad (4.4)$$

Seyreltik çözeltiler için bu ifade,

$$K_a = \frac{(A_z f_A)^{Z_b} (m_{B,s} \gamma_B)^{Z_a}}{(B_z f_B)^{Z_a} (m_{A,s} \gamma_A)^{Z_b}} \quad (4.5)$$

$$K_a = \underbrace{\frac{A_z^{Z_b} B_s^{Z_a}}{B_z^{Z_a} A_s^{Z_b}} \frac{(N/z_b)^{Z_a}}{(N/z_a)^{Z_b}} \frac{\gamma_B^{Z_a}}{\gamma_A^{Z_b}} \frac{f_A^{Z_b}}{f_B^{Z_a}}}_{K_c} \quad (4.6)$$

$$K_a = K_c \frac{f_A^{Z_b}}{f_B^{Z_a}} \quad (4.7)$$

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

Debye-Hückel Teorisi

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 konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır [42]. Saf tuzların aktivite sabitleri Debye-Hückel eşitliği ile bulunabilir.

$$\log \gamma_{A_i X_j} = \frac{-A' |z_a z_b| I^{1/2}}{1 + \beta a I^{1/2}} + bI \quad (4.8)$$

Burada, A' ve β Debye-Hückel sabitleri, I iyonik kuvvet, a çözeltideki tuzun çapı ve b ise sıcaklığa bağımlı bir sabittir.

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

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 \quad (4.9)$$

olarak tanımlanabilir [42]. Debye-Hückel sabitleri olan A' ve β ise,

$$A' = (2\pi N/1000)^{1/2} \{e^3/[2.303(4\pi\epsilon_0\epsilon_{r,A}kT)^{3/2}]\} \quad (4.10)$$

$$\beta = [Ne^2/(500\epsilon_0\epsilon_{r,A}kT)]^{1/2} \quad (4.11)$$

olarak ifade edilebilir. Burada, N Avogadro sayısı, e proton yükü, ϵ_0 boşluk dielektrik sabiti, $\epsilon_{r,A}$ çözücü dielektrik sabiti, k Boltzmann sabiti, T sıcaklığı belirtmektedir [43]. İyonik kuvvet ile aktiflik katsayısı arasındaki bağıntı Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. İyonik kuvvet ile aktiflik katsayısı arasındaki bağıntı [44]

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.

$$\log \gamma_{\text{AiXj}}^{\text{BiXj}} = \log \gamma_{\text{AiXj}} + \frac{m_B}{4I(|z_a| + |z_x|)} [\alpha_{B1} \log \gamma_{\text{AiXj}} - \alpha_{B2} \log \gamma_{\text{BiXj}} - \alpha_{B3} A' / (1 + I^{1/2})] \quad (4.12)$$

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' = Debye-Hückel sabitidir.

Benzer şekilde,

$$\log \gamma_{\text{BiXj}}^{\text{AiXj}} = \log \gamma_{\text{BiXj}} + \frac{m_A}{4I(|z_b| + |z_x|)} [\alpha_{A1} \log \gamma_{\text{BiXj}} - \alpha_{A2} \log \gamma_{\text{AiXj}} - \alpha_{A3} A' / (1 + I^{1/2})] \quad (4.13)$$

gösterilebilir.

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

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

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

olarak tanımlanabilir.

İyonik aktiflik katsayılarının oranı, τ , çözeltideki elektrolitlerin birbirine göre ortalama aktiflik katsayılarının oranından bulunabilir.

$$\tau = \frac{(\gamma_{\text{BiXj}}^{\text{AiXj}})^{Z_a(Z_b + |Z_x|)/|Z_x|}}{(\gamma_{\text{AiXj}}^{\text{BiXj}})^{Z_b(Z_a + |Z_x|)/|Z_x|}} \quad (4.14)$$

Buradan düzeltilmiş seçicilik katsayısı, K_c ,

$$K_c = \frac{A_z^{Z_b} B_s^{Z_a}}{B_z^{Z_a} A_s^{Z_b}} \tau \quad (4.15)$$

Eğer, toplam çözelti konsantrasyonu 1 mol/dm^3 'ten küçük ise, aşağıdaki eşitlikler Gibbs-Duhem denkleminde türetilebilir.

$$\ln K_a = (z_b - z_a) + \int_0^1 \ln K_c d\bar{A}_z \quad (4.16)$$

$$\ln f_A^{Z_b} = (z_b - z_a) \bar{B}_z - \ln K_c + \bar{A}_z \ln K_c + \int_{A_z}^1 \ln K_c d\bar{A}_z \quad (4.17)$$

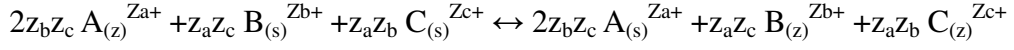
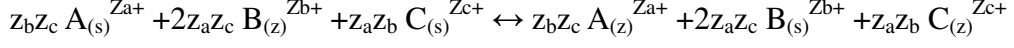
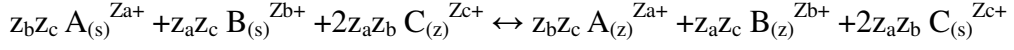
$$\ln f_B^{Z_a} = -(z_b - z_a) \bar{A}_z + \bar{A}_z \ln K_c - \int_0^{A_z} \ln K_c d\bar{A}_z \quad (4.18)$$

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

$$\Delta G^0 = \frac{-RT}{Z_a Z_b} \ln K_a \quad (4.19)$$

4.2. Üçlü İyon Değişim Teorisi

Zeolitte ve çözeltide toplam üç farklı yerdeğiştirebilir katyon içeren bir sistemde iyon değişimi için üç tane iyon değişim reaksiyonu yazılabilir.



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

Çözelti ve zeolit fazlarındaki yer değiştirebilen katyon kesri ise sırasıyla,

$$A_s = \frac{\text{Denge durumunda çözeltideki A katyonun eşdeğer gram sayısı}}{\text{Başlangıçta çözeltide bulunan toplam katyonun eşdeğer gram sayısı}} \quad (4.20)$$

$$A_z = \frac{\text{Denge durumunda zeolitteki A katyonun eşdeğer gram sayısı}}{\text{Başlangıçta zeolitte bulunan toplam katyonun eşdeğer gram sayısı}} \quad (4.21)$$

Denge durumunda çözeltideki ve zeolitteki yer değiştirebilen A, B ve C katyonlarının kesirleri toplamı 1'e eşittir. Yani, $A_s + B_s + C_s = 1$ ve $A_z + B_z + C_z = 1$ dir.

Üçlü iyon değişim çalışmalarında iyon değişim dengesi genellikle üçgen diyagramlar ile gösterilmektedir. Üçgen diyagramlarda her bir köşe sistemde bulunan bir katyona denk gelmektedir. Böyle bir diyagramda denge sırasında belirli g zeolit /mL çözelti

oranındaki katyon bileşimi, çözeltideki katyon bileşiminden zeolitteki katyon bileşimine doğru bir ok ile gösterilmektedir [45].

İyon değişimi sırasında zeolitin üç iyondan hangisine karşı daha seçici olduğu üçlü ayırma faktörü ($_{B,C}\alpha^A$) ile tanımlanabilir [38].

$$_{B,C}\alpha^A = \frac{(A_z/A_s)^2}{(B_z/B_s)(C_z/C_s)} \quad (4.22)$$

Burada A, B, C üç bileşeni göstermektedir. Eğer, $_{B,C}\alpha^A > 1$ ise zeolit A iyonuna seçici davranmaktadır.

Sistemde bir üçüncü iyon bulunduğu durumda, bir iyonun diğer bir iyonla seçiciliği ise üçlü ayırma faktörünün birleştirilmesiyle elde edilen sözde-ikili ayırma faktörü ile belirlenebilir [38].

$$^A\overline{\alpha}_B = \left(\frac{(_{B,C}\alpha^A)}{(_{A,C}\alpha^B)} \right)^{1/3} \quad (4.23)$$

5. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada bir doğal zeolit türü olan klinoptilolit sentezi çalışılmış ve sentez karışımına eklenen aşı kristali cinsinin klinoptilolit kristalizasyonuna etkisi incelenmiştir. Ayrıca, bu yapay klinoptilolit ile $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim dengesi ve $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişim dengesi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

5.1. Klinoptilolit Sentezi

Klinoptilolit sentezi için Güvenir ve ark.'nın [20,21] çalışmalarında belirttikleri tekrarlanabilir bir klinoptilolit sentez reçetesi olan 2,1 Na_2O : 1,0 Al_2O_3 : 10,0 SiO_2 : 110,1 H_2O sistemi ile ve bu çalışmadan [20,21] yola çıkılarak belirlenen reçete olan 2,0 Na_2O : 1,0 Al_2O_3 : 12,0 SiO_2 : 120 H_2O sistemi ile farklı parçacık boyutundaki ve farklı yörelere ait aşı kristalleri varlığında sentez çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalarda aşı kristali olarak kullanılan klinoptilolitlerin parçacık boyutları Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Sentez çalışmalarında kullanılan aşı kristallerinin parçacık boyutları

Aşı kristali	Parçacık boyutu (μm)
Gördes Klinoptiloliti (G2)	< 1000
Bigadiç Klinoptiloliti (CLI-6, -100 ağ gözü)	< 147
Bigadiç Klinoptiloliti (30-50 ağ gözü)	300-500
GZ-1	< 500
CLI 11 (-0,63 mm)	< 630
Sentetik Klino (PU-18)	2-10
Sentetik Klino (OG-169)	3-10

Başlangıç bileşimi 2,1 Na_2O : 1,0 Al_2O_3 : 10,0 SiO_2 : 110,1 H_2O sistemi için kristalleşme sıcaklığı 140°C ve süresi 3 gün, 2,0 Na_2O : 1,0 Al_2O_3 : 12,0 SiO_2 : 120 H_2O sistemi için kristalleşme sıcaklığı 145°C ve süresi 5 gün olarak

belirlenmiştir. Başlangıç bileşimi 2,0 Na₂O: 1,0 Al₂O₃: 12,0 SiO₂: 120 H₂O sistem için gerekli hammaddelerin hesaplanması EK-1’de verilmektedir.

Sentez için miktarları hesaplanmış olan sodyum hidroksit tanecikleri (Merck, % 97 NaOH, % 2 H₂O), sodyum alüminat (Riedel de Haen, % 55 Al₂O₃, % 44 Na₂O, %1 H₂O) ve deiyonize su manyetik karıştırıcıda (Heidolph, MR 3001) en az iki saat karıştırılmıştır. Oda sıcaklığında karıştırılan sodyum-alüminyum-su karışımına silika jel (Aldrich, %30 SiO₂) damla damla eklenmiştir. Oluşan jel, homojenleşmesi amacıyla manyetik karıştırıcıda yaklaşık bir saat 700-1000 rpm devirle karıştırılmıştır. Karışan jele çok yavaş aşırı kristali ilave edilmiş ve en az yarım saat daha karıştırılmıştır. Jel şeklindeki karışım paslanmaz çelik otoklavlara koyulup belirlenen kristalleşme sıcaklığındaki etüvde (Binder) kristalleşme sonlanıncaya kadar bekletilmiştir. Kristalleşme süresi sonunda otoklavlardan alınan ürünler bir miktar deiyonize su ile iyice ezilmiş, pH 8 oluncaya kadar deiyonize su ile yıkanmış ve süzölmüştür. Süzölen ürünler 80°C’de bir gün boyunca kurutulmuştur. Kurutulan ürünler desikatöre (doğru KCl çözeltisi, % 86 bağıl nem) konularak en az bir gün bekletilmiş ve sabit tartıma getirilmiştir.

Elde edilen ürünlerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri çekilip her 2-θ açısındaki tepelerden yola çıkılarak oluşan ürünlerin mineral türü belirlenmiştir. XRD’nin çalışma prensibi EK-2’de verilmektedir. Farklı tür ve parçacık boyutlarında aşırı kristallerinin eklenmesi sonucunda elde edilen ürünlerde sadece klinoptilolit fazı, sadece mordenit fazı ve klinoptilolit-mordenit fazlarının beraber olduğu görölmüştür. Klinoptilolit ve mordenit minerallerinin X-ışını kırınım verileri EK-3’de verilmektedir. Tek faz olarak klinoptilolit veya mordenit oluşan ürünlerde klinoptilolit kesri (x_c) literatürdeki en saf klinoptilolit örneği olarak belirtilen OG-70 ile ve mordenit kesri (x_m) literatürdeki en saf mordenit örneği olan Norton Company’den alınan HB-15 NA kodlu ticari ürün ile karşılaştırmalar yapılarak belirlenmiştir. Bu karşılaştırmalar klinoptilolit minerali için üç karakteristik tepenin ($2\theta = 22,36, 30,06$ ve $32,01$) [20,21], mordenit minerali için dört karakteristik tepenin ($2\theta = 6,51, 19,61, 30,90, 35,61$) şiddet değerlerinin toplamı esasına dayanmaktadır.

Klinoptilolit ve mordenit fazlarının beraber sentezlendiği ürünlerdeki klinoptilolit (x_c) ve mordenit kesirleri (x_m) ise %100 kli., %75 kli.-%25 mor., %50 kli.-%50 mor., %25 kli.-%75 mor. ve %100 mor. içeren örneklerin XRD desenlerinden yola çıkılarak çizilen bir kalibrasyon eğrisi ile belirlenmiştir (EK-4). Kalibrasyon eğrisi örneklerdeki klinoptilolit veya mordenit yüzdesine karşı $2-\theta$ değerindeki klinoptilolit ve mordenit tepelerinin şiddet değerlerinin toplamı dikkate alınmıştır. Çalışmada klinoptilolit fazının belirlenmesi amacıyla kullanılan Bragg açıları ($2-\theta$) 11,19, 17,36, 30,06, 32,01 ve mordenit fazının belirlenmesi amacıyla kullanılan Bragg açıları ($2-\theta$) 6,51, 19,61, 30,90, 35,61 olup bu değerler belirlenirken klinoptilolit ve mordenit fazlarının birbirleriyle çakışmayan Bragg açıları ($2-\theta$) dikkate alınmıştır.

Çalışmada kullanılan sentez reçeteleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi EK-5’de verilmektedir.

5.2. Sentetik Klinoptilolit İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

İyon değişimi çalışmalarında klinoptilolit teorik kapasitesinin tamamı, yapıda bulunabilen safsızlıklar veya yer değiştirebilir katyonların ulaşamayacak bölgelerde olması nedeniyle kullanılamayabilmektedir. Bu nedenle, klinoptilolit iyon değişim kapasitesinin çalışılacak olan her katyon için belirlenmesi gerekmektedir.

Bunun için sentetik klinoptilolit NH_4^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} çözeltileri ile g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/100 olacak şekilde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda muamele edilmiştir. Çözeltiler NH_4Cl (Merck, $\geq 99,8$), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, $\geq 99,0$), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99,0$), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99,0$) kullanılarak 0,1 N toplam konsantrasyonda hazırlanmıştır. Her gün erlendeki çözelti süzülerek alınmış ve yerine taze çözelti konulmuştur. Bu işleme her gün değiştirilen çözeltideki Na^+ iyonu konsantrasyonu 1 ppm’in altına ininceye kadar devam edilmiştir (Na^+ iyonunun AAS ile dedeksiyon limiti 1 ppm’dir). İşlem sonucunda, zeolit yüzeyinde kalmış olabilecek iyonlar ultra saf su ile yıkanarak uzaklaştırılmış ve zeolit kurutulmuştur. Eğer ağır metaller ile çalışılıyorsa her gün değiştirilen

çözeltilerin pH'ı nitrik asit kullanılarak ikinin altına düşürülmüştür. Her gün değiştirilen çözeltilerin Na^+ , K^+ , Mg^{2+} konsantrasyonları AAS (Shimadzu AA- 670 Atomic Absorption Spectrophotometer) ile, Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} konsantrasyonları ICP-OES (Leeman Labs, Inc. Direct Reading Echelle-Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) ile, Ca^{2+} konsantrasyonu ICP-OES veya volumetrik metotlar ile ve NH_4^+ konsantrasyonu Nessler metodu ile belirlenmiştir. AAS'nin çalışma prensibi ve bileşenleri EK-6'da, ICP-OES'in çalışma prensibi ve bileşenleri EK-7'de, direkt Nesslerizasyon yöntemi ise EK-8'de anlatılmaktadır

5.3. İkili İyon Değişim Denge Deneyleri

Sentetik klinoptilolit in amonyum, kurşun, kadmiyum ve çinko iyonlarına karşı ikili iyon değişim özelliklerinin belirlenmesi amacıyla g klinoptilolit/ mL çözelti oranları 1/25 ile 1/2500 arasında değişen numuneler hazırlanmıştır. Bu oran iyon değişim izotermelerini çizebilmek için çok geniş bir aralıkta olacak şekilde ayarlanmıştır. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan klinoptilolit ve çözelti miktarları Çizelge 5.2'de verilmektedir. Çözeltiler NH_4Cl (Merck, $\geq 99,8$), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, $\geq 99,0$), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99,0$), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99,0$) kullanılarak 0,01 N toplam konsantrasyonda hazırlanmıştır.

Çizelge 5.2. İyon değişim çalışmalarında kullanılan klinoptilolit ve çözelti miktarları

g klino./ mL çöz. oranı	Klinoptilolit miktarı (g)	Çözelti miktarı (mL)	Analiz edilen numune miktarı (mL) (çözelti + yıkama suyu)
1/25	0,4	10	25
1/50	0,2	10	25
1/75	0,1	7,5	25
1/100	0,1	10	25
1/250	0,04	10	25
1/500	0,02	10	25
1/750	0,01	7,5	25
1/1000	0,01	10	25
1/1500	0,01	15	25
1/2000	0,005	10	25
1/2500	0,005	12,5	25

Hazırlanan numuneler oda sıcaklığında blok ısıtıcıda (Cole-Parmer Instrument Co., 36400) 3 gün [29,30] bekletilmiştir. Klinoptilolit ile çözelti mavi bant süzgeç kağıdı ile süzülerek ayrılmıştır. Klinoptilolit örneklerinin üzerinde kalmış olabilecek katyonların çözeltiye geçmesini sağlamak amacıyla klinoptilolitler ultra saf su ile yıkanmış ve numuneler 25 mL'ye tamamlanmıştır. Numunelerin pH'ındaki değişimler kaydedilmiş ve çözeltiye geçen katyonların konsantrasyonları ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 4300 DV) ile NH_4^+ konsantrasyonu ise Nessler metodu ile belirlenmiştir.

5.4. Üçlü İyon Değişim Denge Deneyleri

Üçlü iyon değişim denge deneyi için çalışmalar g klinoptilolit/ mL çözelti oranları 1/25 ile 1/1000 arasında değişen numuneler hazırlanmıştır. Her çözelti, iki farklı ağır metal katyonu kullanılarak 0,01 N toplam konsantrasyonda ve çözeltideki katyon oranları 1:1 olacak biçimde hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan kimyasallar $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, $\geq 99,0$), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99,0$), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, $\geq 99,0$)'dır. Hazırlanan numuneler oda sıcaklığında blok ısıtıcıda (Cole-Parmer Instrument Co., 36400) 3 gün bekletilmiştir. Klinoptilolit ile çözelti, mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek ayrıldıktan sonra klinoptilolit örneklerinin üzerinde kalmış olabilecek katyonların çözeltiye geçmesini sağlamak amacıyla ultra saf su ile yıkanmıştır. Numuneler 25 mL'ye tamamlandıktan sonra çözeltilerin pH'ları ölçülmüştür. Çözeltiye geçen katyonların konsantrasyonu ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 4300 DV) ile belirlenmiştir.

6. KLİNOPTİLOLİT SENTEZİNDE ELDE EDİLEN BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Klinoptilolit sentezi üzerine çalışmalar literatürde çok az olup Uluslararası Zeolit Birliği'nde (IZA) tek fazlı ve tekrarlanabilir bir klinoptilolit reçetesi belirtilmemektedir.

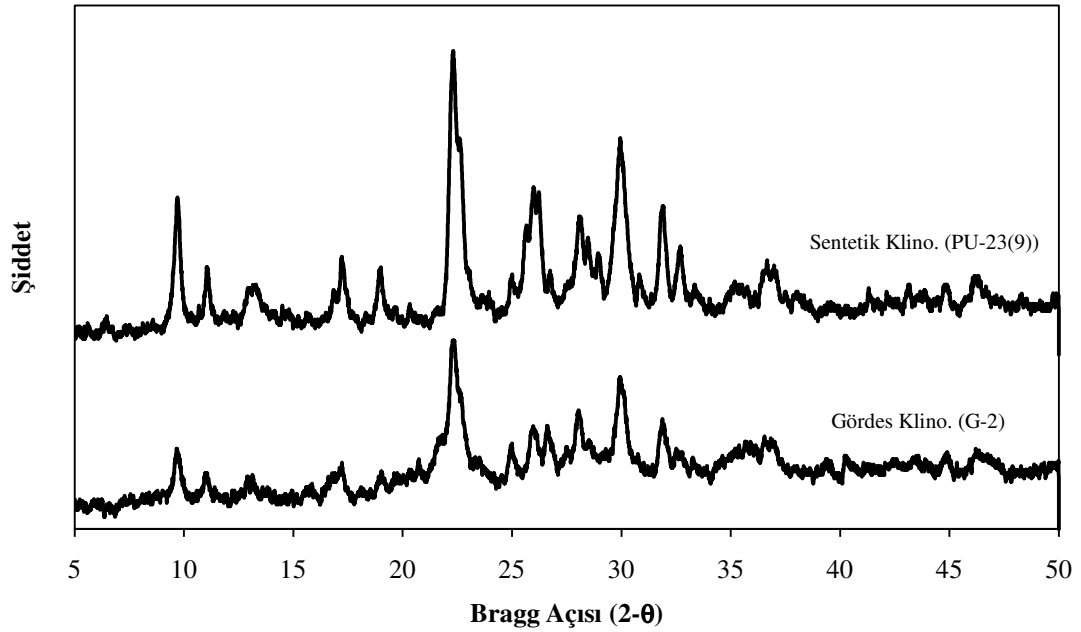
Bu çalışmada, Güvenir ve ark.'nın [20,21] çalışmalarında elde edilen veriler ışığında yeni bir sentez reçetesi geliştirilmiştir ve elde edilen klinoptilolitlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca geliştirilen sentez reçetesine farklı yörelere ait ve farklı tanecik boyutundaki aşı kristallerinin etkisi incelenmiştir.

6.1. İyon Değişiminde Kullanılacak Olan Sentetik Klinoptilolitlerin Karakterizasyonu

İyon değişimi çalışmalarında kullanılmak üzere klinoptilolitler $2 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olan başlangıç bileşiminden 100 g başlangıç bileşimine 0,5 g Gördes Klinoptiloliti (G-2) eklenerek 145°C ve 5 günde sentezlenmiştir.

Sentezlenen ürünlerin ve kullanılan aşı kristalinin tanımının yapılabilmesi için bu örneklerin X-ışını kırınım desenlerine (Philips PW 1840, $0,1^\circ/\text{s}$) bakılmıştır. Her mineralin kendine özgü bir XRD deseni vardır ve her Bragg açısındaki (2- θ) tepelerin pozisyonları dikkate alınarak değerlendirmeler yapılmaktadır.

Örneklerin tanımlanmasında, zeolit atlaslarında belirtilmiş olan klinoptilolit mineralinin belirli Bragg açısındaki (2- θ) tepeleri dikkate alınmıştır (EK-3'de Çizelge 3.1). Sentezde kullanılan aşı kristalinin ve iyon değişiminde kullanılacak olan ürünlerin hölandit/klinoptilolit sınıfı mineral olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Sentetik klinoptilolit ve doğal klinoptilolit XRD deseni

Ayrıca, sentezlenen ürünlerin klinoptilolit kesirlerini belirlemek amacıyla literatürde en saf klinoptilolit örneği olarak belirtilen OG-70 ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Bu karşılaştırma Bölüm 5.1’de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş olup iyon değişimi çalışmalarında kullanılacak olan örneklerin klinoptilolit kesirlerin 1,0 olduğu belirlenmiştir. İyon değişimi çalışmalarında kullanılmak üzere sentez bileşimi belirlenen sistemden elde edilen klinoptilolit örneklerinin miktarları (Wp) ve klinoptilolit kesirleri (x_c) Çizelge 6.1’de verilmiş olup yaklaşık 120 g ürün sentezlenmiştir.

Sentetik ve doğal klinoptilolit kimyasal analizleri XRF (Philips PANalytical-AXIOS) ile yapılmış olup sonuçlar Çizelge 6.2’de verilmektedir. Yapıdaki Si/Al oranının sentetik ve doğal klinoptilolit için sırasıyla 5,22 ve 5,23, toplam katyon/ Al oranının ise sırasıyla 1,03 ve 0,96 olduğu görülmüştür. Sentezlenen klinoptilolit Si/Al oranı ile doğal klinoptilolit Si/Al oranının çok yakın olduğu ve her alüminyum eşdeğer gram sayısı başına bir katyonun düştüğü belirlenmiş olup yapıda safsızlıklardan kaynaklanan herhangi bir katyonun bulunmadığı görülmüştür.

Çizelge 6.1. İyon değişiminde kullanılacak olan ürünlerin klinoptilolit miktarları

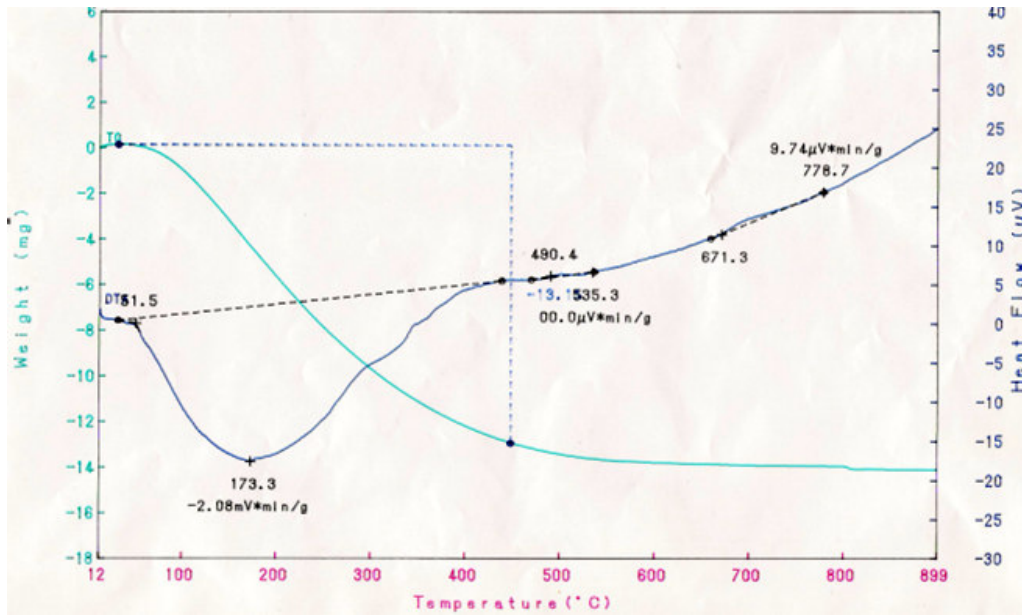
Ürün Kodu	Ürün Miktarı (Wp) (g)	Üründeki klinoptilolit kesri (Xc)
PU-10	9,82	1,08
PU-21(6)	8,44	1,04
PU-21(10)	9,75	1,00
PU-21(12)	9,64	1,04
PU-23(9)	10,26	1,09
PU-23(10)	9,74	1,15
PU-23(12)	10,49	1,12
PU-24(9)	9,39	1,13
PU-24(10)	7,97	1,08
PU-24(12)	10,18	1,14
PU-25(9)	10,07	1,03
PU-25(10)	5,81	1,06
PU-25(12)	8,40	1,06
PU-26(10)	9,77	1,02
PU-26(12)	9,63	1,00
PU-27(6)	9,58	1,03

Çizelge 6.2. Sentetik ve doğal klinoptilolitin kimyasal analizleri

	Sentetik klinoptilolit (PU-23(10))	Gördes klinoptiloliti
Bileşim	% (ağ/ağ)	% (ağ/ağ)
SiO ₂	69,5	72,1
Al ₂ O ₃	11,3	11,2
Fe ₂ O ₃	-	1,2
CaO	-	1,8
MgO	-	1,0
Na ₂ O	7,1	0,8
K ₂ O	-	3,8
H ₂ O	12,2 ¹	8,1

¹Kızdırma kaybı ile belirlenmiştir

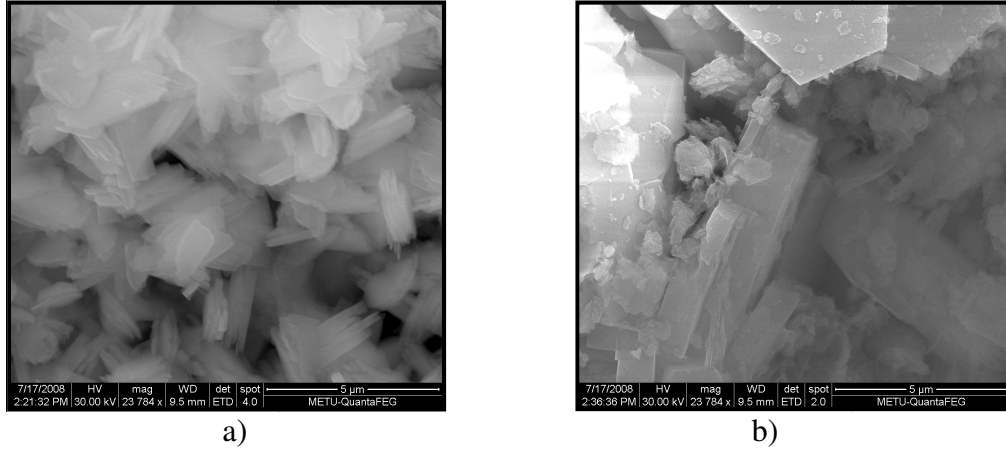
Sentezlenen ürünün yapısında I A grubu katyonlarının fazla olması, Si/Al oranının 4'den büyük olması nedeniyle ürünün klinoptilolit olduğu düşünülmüştür. Daha kesin bilgi elde etmek için ürünlerin TG-DTA analizleri (Rigaku Thermal Analyzer Ver. 2.22E1, 20°C/min) yapılmış olup elde edilen TG-DTA eğrileri Şekil 6.2'de verilmektedir. Burada ürünün tek basamakta suyunu salması ve Şekil 2.4'deki klinoptilolit TG-DTA'sına benzemesi nedeniyle ürünün klinoptilolit olduğu kesinleşmiştir (Bkz. Bölüm 2.3).



Şekil 6.2. Sentetik klinoptilolit TG-DTA eğrisi

Sentetik klinoptilolit iyon değişim çalışmalarında kullanılmak amacıyla tek iyon formunda ve yüksek kristalinite de sentezlenebilmiştir.

Sentetik ve doğal klinoptilolit taramalı elektron resimleri (SEM) Resim 6.1'de verilmiştir. Doğal klinoptilolit örneği blok gibi plakalar halinde kümelenmiş biçimde olup yapısında çeşitli safsızlıkların bulunduğu görülmektedir. Sentetik klinoptilolitte kristaller yine plakaya benzer bir yapıda olup kristaller doğal klinoptilolit örneğine oranla daha net görülmektedir ve kristaller 2,5 μm civarındadır.



Resim 6.1. Klinoptilolitlerin taramalı elektron resimleri
a) Sentetik klinoptilolit b) Gördes klinoptiloliti

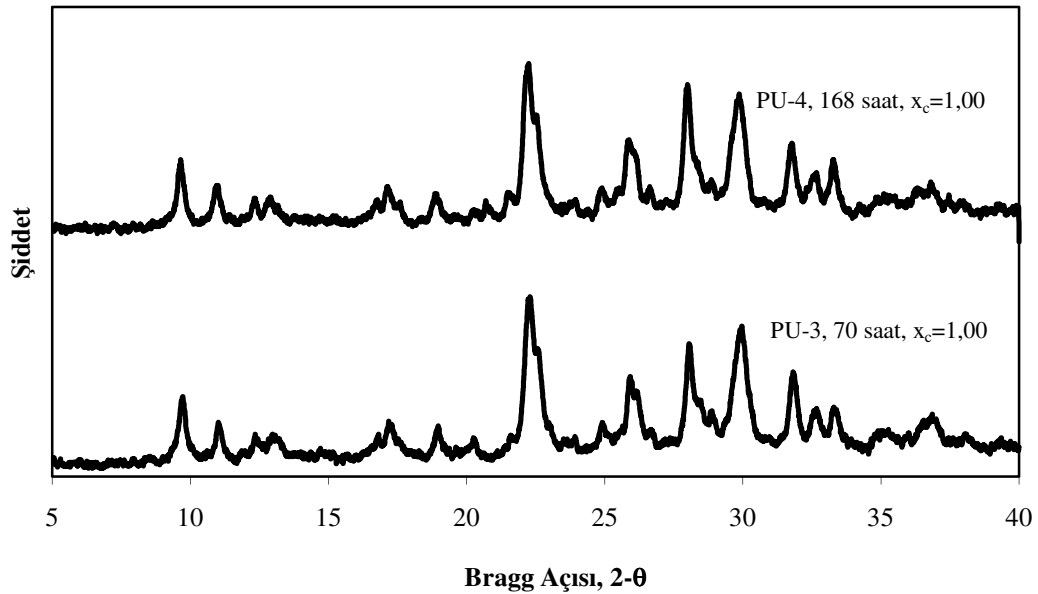
Bu çalışmada sentezlenen klinoptilolit BET yüzey alanı $73 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiş olup Çizelge 6.3’de literatürde çalışılan klinoptilolit örneklerinin yüzey alanları verilmektedir. Literatürdeki klinoptilolit örneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri düşük olup bu çalışmada sentezlenen klinoptilolit yüzey alanı literatürdeki doğal klinoptilolit yüzey alanlarına çok yakındır.

Çizelge 6.3. Literatürdeki klinoptilolitlerin yüzey alanları

Klinoptilolit Kaynağı	Yüzey Alanı (m^2/g)	Kaynaklar
Yunanistan Klino.	25 ± 5	İnglezakis ve ark. [41]
Bigadiç (Türkiye) Klino.	15,36	Bektaş ve ark. [46]
Borsanaquarry (Romanya) Kli.	$52,02 \pm 0,28$	Maranon ve ark. [47]
Pohang (Kore) Kli.	320	Park ve ark.[48]
Sentetik Kli.	285	Zhao ve ark. [18]
Sentetik Kli. (OG-70)	24	Bu çalışma kapsamında yüzey alanları belirlenmiştir
Gördes (Türkiye) Kli. (G2)	48	Bu çalışma kapsamında yüzey alanları belirlenmiştir
Sentetik Kli. (PU-24(12))	73	Bu çalışma

6.2. İyon Değişimi Çalışmalarında Kullanılan Sentetik Klinoptilolitlerin Üretim Koşulları

Klinoptilolit sentezi için öncelikle Güvenir ve ark.'nın [20,21] belirttiği, sentez bileşimi 2,1 Na₂O: Al₂O₃: 10 SiO₂: 110,1 H₂O olan tek fazlı ve yüksek kristaliniteye sahip sistemle 140°C'de sentez çalışmaları yapılmıştır. Kullanılan aşırı kristali miktarı 100 g sentez karışımı için 2,96 g Gördes klinoptiloliti (G-2) olup farklı kristalizasyon sürelerinde sentezler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin XRD desenleri Şekil 6.3'de verilmektedir. Literatürde de belirtildiği gibi [20,21], sentez bileşimi 2,1 Na₂O: Al₂O₃: 10 SiO₂: 110,1 H₂O olan sistemden 70 saat sonucunda yüksek kristalinite klinoptilolit mineralleri elde edilmiş olup kristalizasyon süresinin daha fazla uzatılmasının gerekli olmadığı görülmüştür. Ürünün 70 saat sonunda klinoptilolit oluşum verimi 23,86 ve başlangıç reçetesinden klinoptilolit oluşum derecesi (% dönüşüm) 73,94 olarak hesaplanmıştır (EK-9'daki Çizelge 9.1).

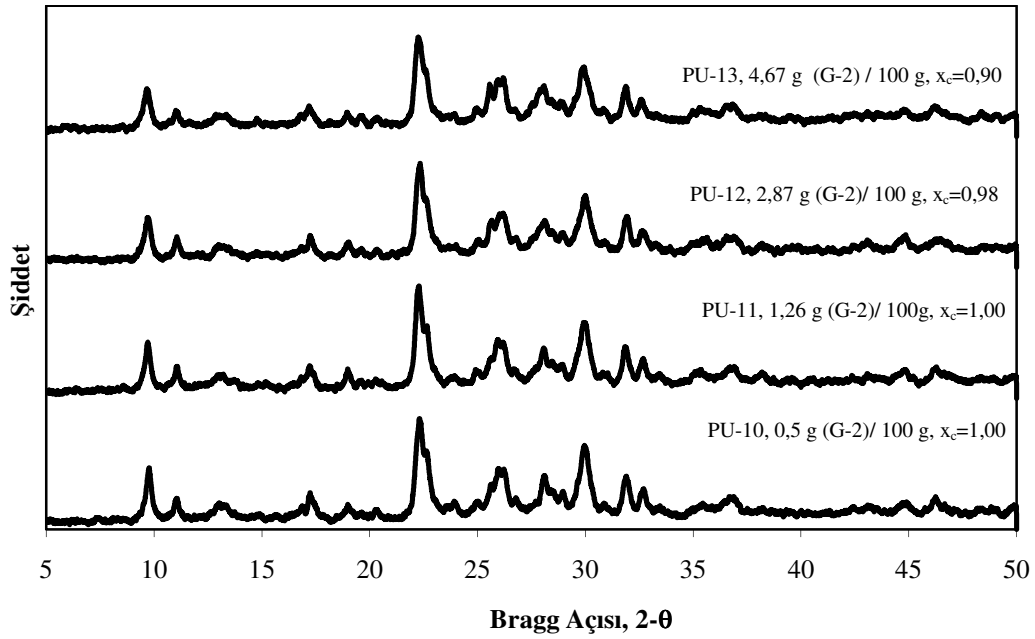


Şekil 6.3. Sentez bileşimi 2,1 Na₂O: Al₂O₃: 10 SiO₂: 110,1 H₂O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı sürelerdeki XRD desenleri (T=140°C, Aşırı kristali miktarı: 2,96 g Gördes kli. (G-2)/ 100 g sentez karışımı)

Literatürde [20,21] tek fazlı klinoptilolit mineralinin sentezi için, sentez bileşiminde SiO₂/Al₂O₃ oranının 9'dan büyük olmasının ve kristalizasyon

sıcaklığının 100 - 175 °C arasında değişmesinin gerektiği belirtilmektedir. Buradan yola çıkılarak sentez bileşimi 2,0 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O, kristalizasyon sıcaklığı 145°C ve kristalizasyon süresi ise 4 gün olarak belirlenmiştir. Aşı kristali olarak, Gördes (G-2) doğal klinoptiloliti 100 g sentez karışımı için 0,5 – 5 g oranlarında kullanılmıştır. Bu sistemden üretilen ürünlerin XRD desenleri Şekil 6.4’de verilmektedir.

Sentez karışımındaki aşı kristali miktarı arttıkça (PU-13), aşı kristalinin içerdiği safsızlıklar ve bu safsızlıkların sentez karışımında meydana getirmiş olabileceği sapmalar nedeniyle yapıdaki kristallinite az miktarda düşüş olmaktadır (EK-7’deki Çizelge 7.4).

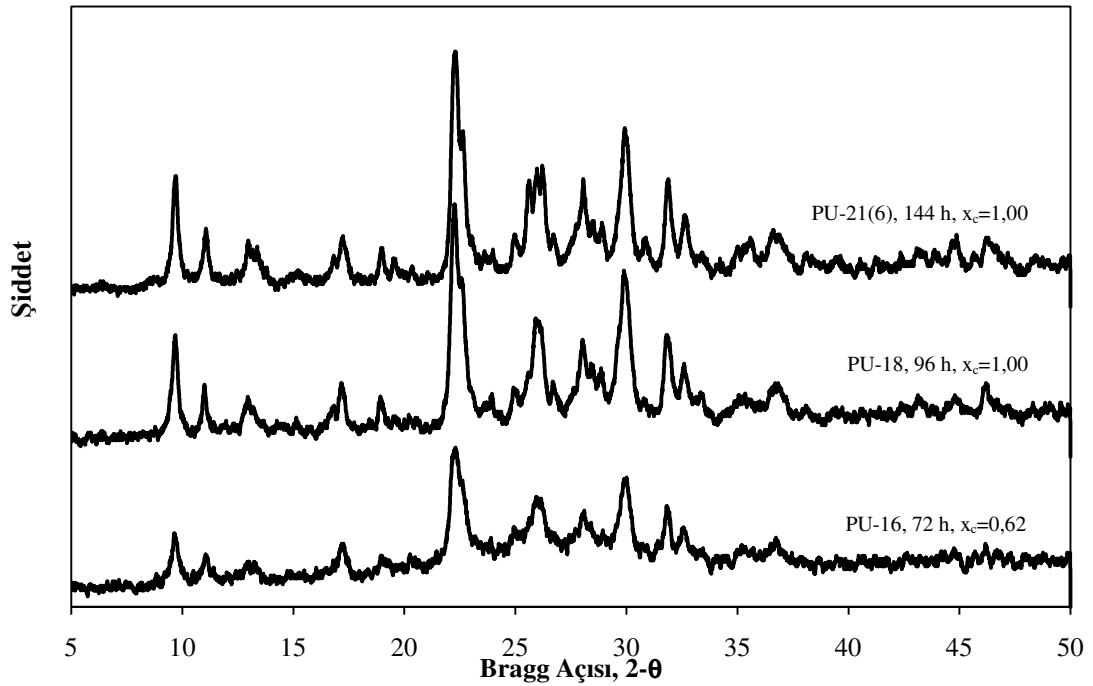


Şekil 6.4. Sentez bileşimi 2,0 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı aşı kristali miktarındaki XRD desenleri (T=145°C, t= 97 saat)

Çok düşük aşı kristali varlığında bile (PU-10) klinoptilolit yüksek kristallinite ve tek fazlı olarak sentezlenebildiği görülmüştür (Şekil 6.4). Elde edilen ürünün içinde % 2 civarında aşı kristali bulunmaktadır. Bu kadar küçük orandaki aşı kristalinin içindeki yer değiştirebilir katyonların sentez bileşimini çok az etkileyeceği

düşünüldüğünden bu çalışma için sentez bileşiminin 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O, aş kristali miktarının 0,5 g/ 100 g sentez karışımı, aş kristali türünün Gördes (G-2) doğal klinoptiloliti, kristalizasyon sıcaklığının 145°C olarak seçilmesine karar verilmiştir.

Bu sisteme kristalizasyon süresinin etkisinin görülmesi amacıyla çalışmalar farklı sürelerde tekrarlanmıştır. Şekil 6.5'den de görüldüğü gibi 72 saat sonucunda sistemde klinoptilolit daha yeni oluşmaya başlamış olup kristalinitesi düşüktür. Kristalizasyon süresinin 96 ve 144 saat olduğu durumlarda ise sistem çok yüksek bir kristaliniteye ulaşmaktadır. Sistemden 72 saat sonunda klinoptilolit oluşum verimi % 16,92 iken 144 saat sonunda klinoptilolit oluşum verimi % 23,63'e yükselmiştir (EK9'daki Çizelge 9.5). Çalışma sonucunda kristalizasyon süresi 5 gün olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.5. Sentez bileşimi 2,0 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı sürelerdeki XRD desenleri (T=145°C, 0,5 g Gördes kli (G-2) aş kristali/ 100g sentez karışımı)

Sentez bileşimi $2,0 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olan, 145°C sıcaklıkta, 5 günde ve aşırı kristali olarak 0,5 g Gördes klinoptiloliti (G-2)/ 100 g sentez karışımı kullanılarak sentezlenen ürünlerin daha ayrıntılı sonuçları EK-9'daki Çizelge 9.5'te verilmiştir.

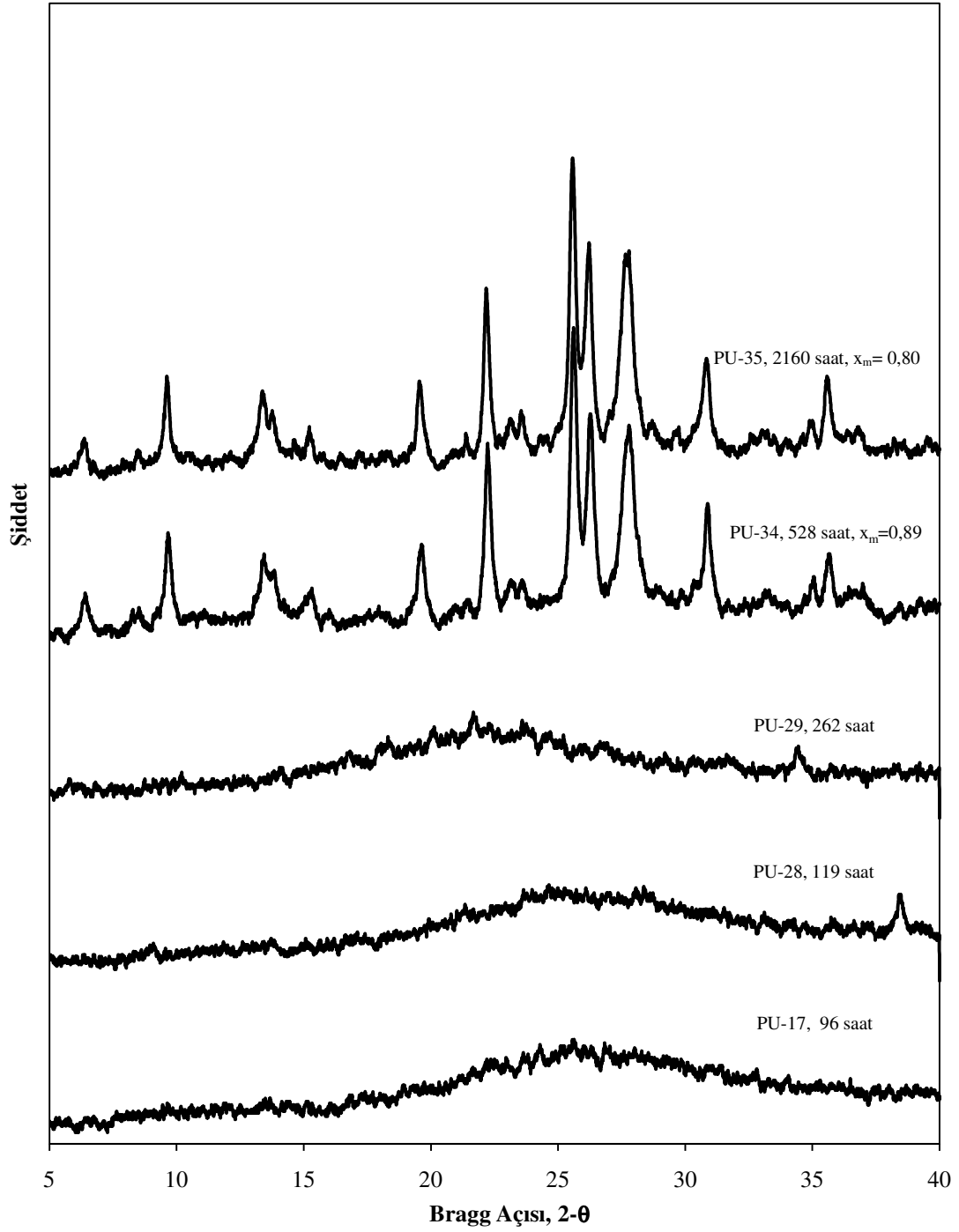
6.3. Farklı Aşırı Kristalleri Varlığında Sentez Çalışmaları

Sentez bileşimi $2,0 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olarak belirlenen sistem ile aşırı kristali ilave edilmeden sentez çalışmaları ve daha sonrasında aşırı kristali olarak sentetik klinoptilolitlerin ve doğal klinoptilolitlerinin kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır.

6.3.1. Aşırı kristali ilave edilmeden yapılan sentez çalışmaları

Sentez bileşimi $2 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olarak belirlenen sisteme aşırı kristali ilave edilmeden 96, 119, 262, 528 ve 2160 saat kristalizasyon sürelerinde ve 145°C kristalizasyon sıcaklığında çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçların XRD desenleri Şekil 6.6'da gösterilmektedir.

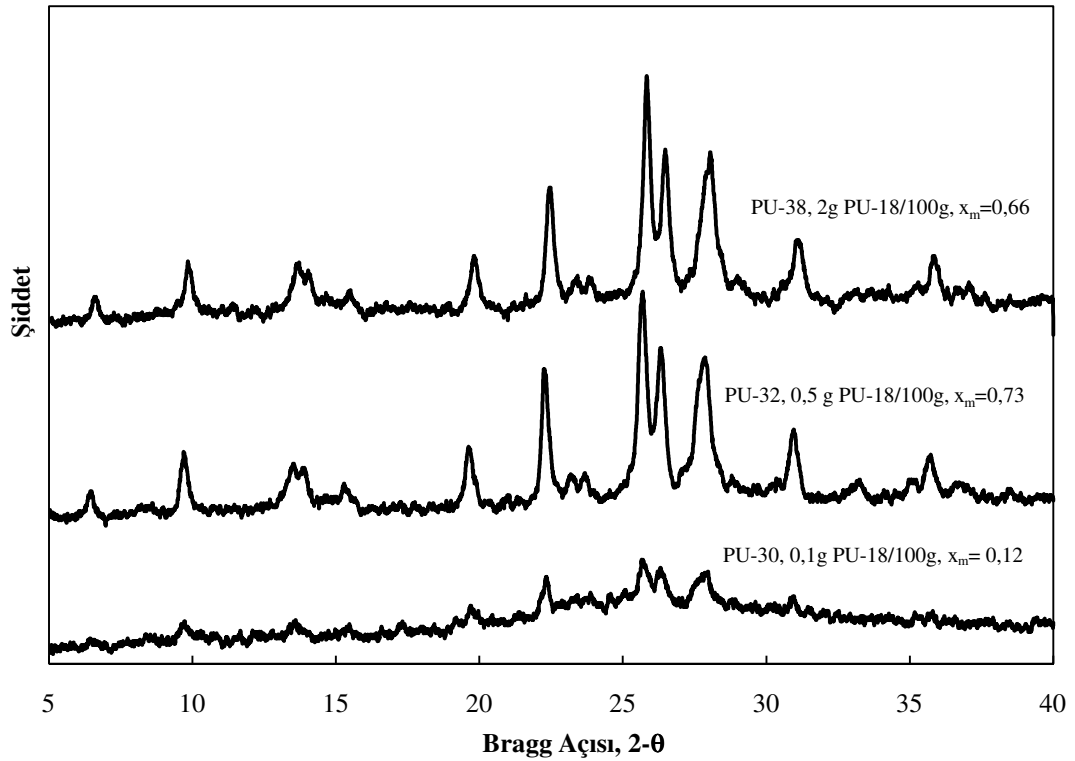
Çalışmalarda, sentez bileşimine aşırı kristali ilave edilmeden 528 saat (22 gün) sonucunda mordenit mineralinin oluştuğu görülmüştür. Sentez çalışmalarında kullanılan $2,0 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ reçetesinin 145°C 'de mordenit oluşturma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Üründeki mordenit kesiri (x_m), Bölüm 5.1'de anlatıldığı biçimde Norton Company'den alınan HB-15 NA kodlu ticari mordenit ürünü temel alınarak bulunmuştur. Bu ürünün XRD deseni EK-4'deki Şekil 4.1'de verilmektedir. Sistemden 528 saat sonucunda mordenit oluşum verimi % 19,18, 2160 saat (3 ay) sonucunda mordenit oluşum verimi % 15,67 olarak belirlenmiştir (EK-9'daki Çizelge 9.6).



Şekil 6.6. Sentez bileşimi $2,0 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı sürelerdeki XRD sonuçları ($T=145^\circ\text{C}$, aşırı kristali eklenmeden)

6.3.2. Sentetik aşı kristali ilavesi ile yapılan sentez çalışmaları

Sentez bileşimi $2 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olan sisteme aşı kristali olarak sentetik klinoptilolit (PU-18) eklenerek sentez çalışmaları yapılmıştır. Eklenen aşı kristali miktarı $0,1 - 2 \text{ g} / 100 \text{ g}$ sentez karışımı arasında değişmektedir. Çalışmalar sonucunda elde edilen ürünlerin mordenit olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.7). Aşı kristali olarak 100 g sentez karışımına $0,1 \text{ g}$ PU-18 ilave edilen ürünün (PU-30) mordenit oluşum verimi $\%3,14$ olup diğer ürünlere göre kristalleşmesinin daha düşük olduğu görülmüştür (EK-9'daki Çizelge 9.7).



Şekil 6.7. Sentez bileşimi $2,0 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin sisteme ilave edilen farklı miktarlardaki sentetik klinoptilolit (PU-18) varlığındaki XRD desenleri ($T=145^\circ\text{C}$, $t= 5 \text{ gün}$)

Sentez bileşimi $2 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olan sisteme aşı kristali olarak 100g sentez karışımına $0,1\text{g}$ PU-18 sentetik klinoptiloliti ilave edilerek daha uzun kristalizasyon süresinde (262 saat (11 gün)) sentez çalışması yapılmıştır. Elde ürünün (PU-31) mordenit oluşum verimi $\% 19,05$ (EK-9'daki Çizelge 9.7) olup XRD deseni

ise EK-10'daki Şekil 10.1'de verilmiştir. Kristalizasyon süresinin 119 saat (5 gün) olduğu ürün (PU-30) ile karşılaştığında 262 saat sonucunda yapıdaki mordenit kesrinin (x_m) 0,12'den 0,76'ya çıktığı belirlenmiştir.

Sentez bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sisteme aşırı kristali olarak 0,5 g PU-18/100 g sentez karışımı ilave edilerek 216 saat (9 gün) kristalizasyon süresinde (PU-20) sentez çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen ürünün mordenit kesri (x_m) %69 olup 5 gün kristalizasyon süresine tabi tutulan ürünlere (PU-19(9), PU-19(20), PU-32) oranla mordenit kesrinde dikkate değer bir değişme olmamıştır (EK-9'da Çizelge 9.7, EK-10'da Şekil 10.2).

Sentetik klinoptilolit aşı kristali olarak kullanıldığı çalışmalarda aşırı kristalinin içerdiği yer değiştirebilir katyon türünün sentez sistemine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla K-formunda sentetik klinoptilolit ve Na,K-formunda sentetik klinoptilolit (OG-162) aşırı kristali olarak kullanılmıştır. Sentez bileşimine eklenen aşırı kristali miktarı 100 g sentez karışımı için 0,5 g'dır. Çalışma sonucunda elde edilen ürünlerin mordenit olduğu belirlenmiş olup bu sistem için aşırı kristalindeki yer değiştirebilir katyon türünün sentez yönüne etki etmemektedir (EK-9'daki Çizelge 9.9, EK-10'daki Şekil 10.3 ve Şekil 10.4).

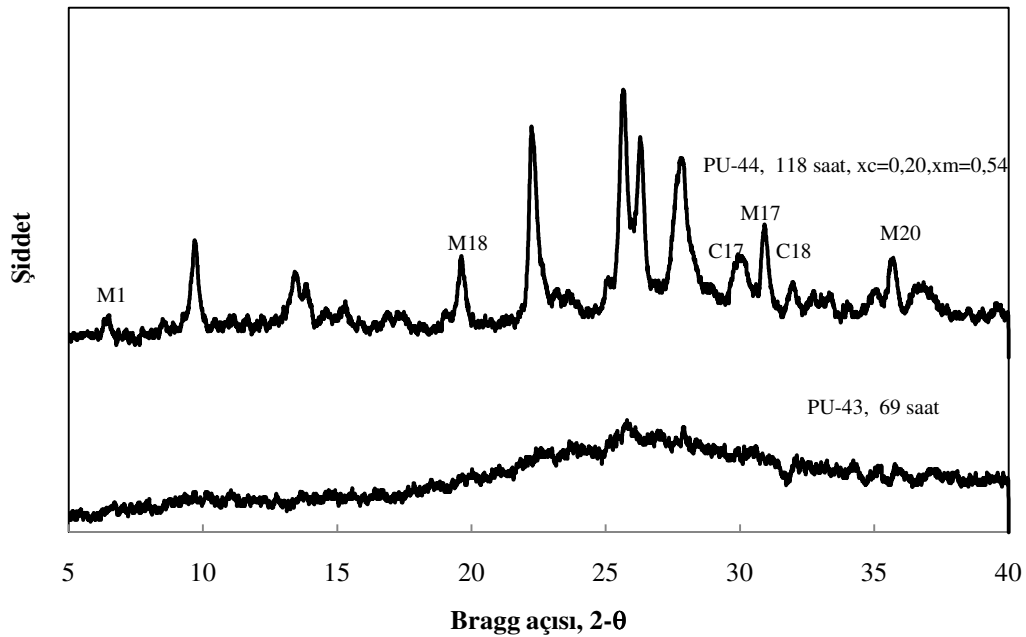
Sentez bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemin 145°C'de mordenit mineraline gitme eğimi nedeniyle, literatürde tek fazlı ve yüksek kristaliniteye sahip klinoptilolit sentezi için belirtilmiş olan 2,1 Na₂O: 10 SiO₂: Al₂O₃: 110,1 H₂O sistemi ile sentetik klinoptilolit aşı kristali olarak kullanıldığı sentez çalışması yapılmıştır.

Aşırı kristali olarak 100 g sentez karışımına 2,96 g PU-18 ilave edilen, sentez karışımının 2,1 Na₂O: 10 SiO₂: Al₂O₃: 110,1 H₂O olduğu sistemden, 140°C ve 71 saat (3 gün) sonucunda üründe (PU-58) mordenit ve klinoptilolit fazlarının beraber olduğu belirlenmiştir (EK-7'deki Çizelge 7.2, EK-10'daki Şekil 10.5). Sistemde mordenit ve klinoptilolit fazları beraber olduğu için üründeki hem klinoptilolit kesrini (x_c) hem de mordenit kesrinin (x_m) belirlenmesi amacıyla Bölüm

5.1’de anlatıldığı gibi kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Üründeki mordenit kesri (x_m) 0,47, klinoptilolit kesri (x_c) ise 0,28 olarak belirlenmiştir. Eklenen aşı kristalinin tanecik boyutunun çok küçük olması nedeniyle, sentez bileşimde çözünüp sistemin başka faza gitmesini tetiklediği düşünülmektedir.

6.3.3. Doğal aşı kristali ilavesi ile yapılan sentez çalışmaları

Sentez bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sisteme aşı kristali olarak Bigadiç klinoptiloliti (CLI-6 (-100 ağ gözü)) eklenerek çalışmalar yapılmıştır (Şekil 6.8). Kristalizasyon süresi 145°C ve aşı kristali miktarı 100 g bileşim için 0,5 g olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, mordenit ve klinoptilolit mineralinin 118 saatlik kristalizasyon süresi sonucunda beraber sentezlendiği görülmüştür (EK-9’daki Çizelge 9.8).

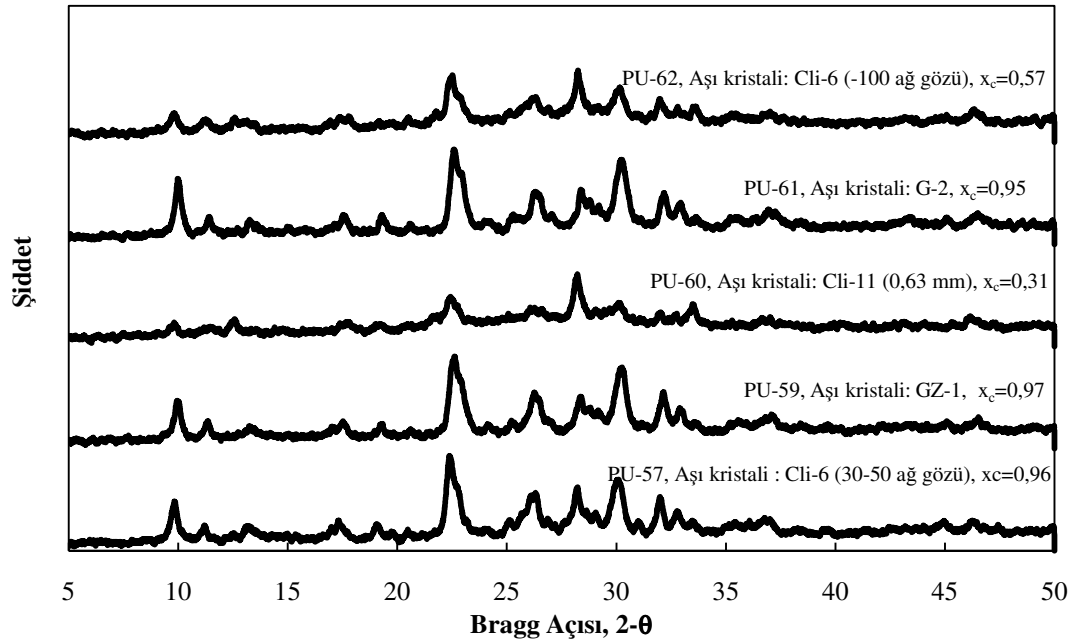


Şekil 6.8. Sentez bileşimi 2,0 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin farklı sürelerdeki XRD desenleri (T=145°C, Alüminyum kaynağı: Sodyum alüminat, CLI-6 (-100 ağgözü) Bigadiç Klinoptiloliti aşı kristali)

Çalışmalarda kullanılan alüminyum kaynağı ve silisyum kaynağının bu iki mineral fazının bir arada sentezlenmesine neden olup olmadığını belirlemek üzere sentezler

yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda alüminyum kaynağı olarak alüminyum hidroksit veya sodyum alüminatın kullanılmasının ve silisyum kaynağı olarak Ludox AS-30 veya Ludox AS-40 kullanılmasının fark etmediği tüm durumlarda sistemde klinoptilolit ve mordenit mineralinin beraber sentezlendiği görülmüştür (EK-9'daki Çizelge 9.8).

Bunun üzerine, literatürde tek fazlı ve yüksek kristaliniteye sahip klinoptilolit sentezi için belirtilmiş olan $2,1 \text{ Na}_2\text{O} : 10 \text{ SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 110,1 \text{ H}_2\text{O}$ sisteme aş kristali olarak farklı tanecik boyutlarında Bigadiç ve Gördes klinoptilolitleri (Bkz. Çizelge 5.1) eklenerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon süresi 71 saat ve kristalizasyon sıcaklığı 140°C olarak seçilmiştir [20,21]. Çalışmalar neticesinde elde edilen ürünlerin klinoptilolit minerali olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.9). Ancak, ürünlerdeki klinoptilolit kesirleri birbirlerinden farklılık göstermektedir. Literatürde tek fazlı klinoptilolit sentezi için önerilen bileşime eklenen doğal aş kristali cinsinin, klinoptilolit sentezine dikkate değer biçimde etmediği görülmüştür (EK-9'daki Çizelge 9.2).



Şekil 6.9. Sentez bileşimi $2,1 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 110,1 \text{ H}_2\text{O}$ olan sistemden sentezlenmiş ürünlerin sisteme ilave edilen farklı aş kristali türleri varlığındaki XRD desenleri ($T=140^\circ\text{C}$, $t=71$ saat)

6.3.4. Başlangıç bileşimine farklı aşırı kristallerinin etkisinin belirlenmesinde elde edilen genel sonuçlar

Sentez bileşimi $2 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olan sisteme aşırı kristali eklenmeden yapılan çalışmalar sonucu sistemden 145°C 'de 22 gün sonra mordenit mineralinin oluştuğu gözlenmiştir. Sentez bileşimi olarak kullanılan $2 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ sisteminin mordenit fazına gitme eğilimi bulunduğu belirlenmiştir.

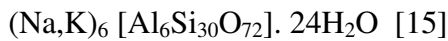
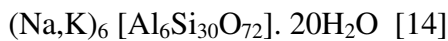
Sentez bileşimi olarak kullanılan $2 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ sisteminde aşırı kristali olarak 100 g sentez karışımına 0,5 g sentetik klinoptilolit kullanılması sonucu 145°C 'de mordenit mineralinin oluştuğu ve Bigadiç doğal klinoptilolit aşırı kristali olarak 100 g sentez bileşimine 0,5 g olarak sonucu 145°C 'de mordenit ve klinoptilolit minerallerinin beraber sentezlendiği belirlenmiştir. Ancak, mordenit oluşum süresi kısalmıştır. Eklenen aşırı kristallerinin kararsız olduğu, sentez ortamında çözündüğü ve böylelikle sentez yönünün değiştiği düşünülmektedir [49].

Bunun üzerine, literatürde tek fazlı ve yüksek saflıkta klinoptilolit sentezinin gerçekleştirildiği belirtilen $2,1 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ SiO}_2 : 110,1 \text{ H}_2\text{O}$ sistemle aşırı kristali olarak farklı tanecik boyutlu ve farklı yörelere ait doğal klinoptilolit örneklerinin kullanıldığı çalışmalar sonucu klinoptilolit minerali oluşmuştur.

7. SENTETİK KLİNOPTİLOLİTİN İYON DEĞİŞİM KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ

Zeolitlerin iyon değişim özellikleri yerdeğiştirebilir katyonların tipi, boyutu, değerliliği ve zeolit çatısının içerdiği negatif yük yoğunluğundan etkilenmektedir. Yapıdaki negatif yük yoğunluğu zeolitlerin içermiş olduğu alüminyum iyonu miktarından ileri gelmekte olup yapıdaki yerdeğiştirebilir katyonlar tarafından dengelenmektedir. Zeolitlerdeki yerdeğiştirebilir katyon içeriğine katyon değişim kapasitesi denmekte olup bu değer zeolitlerin karakterizasyonu ve iyon değişim denge izotermelerinin oluşturulabilmesi açısından önemlidir [45].

Zeolitler doğada farklı bileşim ve saflıklarda bulunmaktadır. Bir zeolit türünün bileşimindeki farklılıklar zeolit katyon değişim kapasitesini etkilemektedir. Zeolitlerin teorik katyon değişim kapasitesi malzemenin kimyasal analizinden veya zeolit birim hücre formülünden hesaplanabilir. Birim hücre formülü saf zeolit teorik katyon değişim kapasitesini vermekte olup yapıdaki tüm yerdeğiştirebilir katyonlar yapıda bulunan alüminyumun eşdeğer gram sayısına eşit olmaktadır. Literatürde klinoptilolit için iki farklı hücre formülü verilmektedir.



Bu iki formüldeki farklılık yapıda bulunan su miktarından kaynaklanmaktadır. Birinci hücre formülünden tüm yerdeğiştirebilir katyonların sodyum olduğu kabul edildiğinde teorik katyon değişim kapasitesi 2,26 meşg-sayısı/g kli. ve yapıdaki su içeriği % 13,6 olarak hesaplanmıştır. İkinci molekül formülünden tüm yerdeğiştirebilir katyonların sodyum olduğu kabul edildiğinde teorik katyon değişim kapasitesi 2,20 meşg-sayısı/g kli. ve yapıdaki su içeriği % 15,8 olarak hesaplanmıştır.

Çeşitli zeolitlerin birim hücre formülleri ve bu formüllerden hesaplanan yapıdaki su miktarları ve teorik katyon kapasiteleri Çizelge 7.1’de verilmektedir. Zeolitlerin teorik katyon değişim kapasitesi, yapıdaki Si/Al oranından çok fazla etkilenmektedir.

Klinoptilolit ve eşyapıdaki hölandit mineralleri karşılaştırıldığında düşük Si/Al oranlarında katyon değişim kapasitesinin arttığı görülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan klinoptilolitlerin kimyasal analizi Çizelge 6.2’de verilmiştir (Bkz. Bölüm 6.1). Yapıdaki yerdeğiştirebilir katyonlardan sentetik klinoptilolitin katyon değişim kapasitesi 2,29 meşg/g klino. olarak belirlenmiştir.

İyon değişimi çalışmalarında teorik katyon kapasitesinin kullanılması çeşitli sorunlar doğurabilir. Çünkü yapıdaki katyonların iyon değişimine katkıları farklı olabilmektedir. Bu nedenle, klinoptilolitin çalışılacak her sistem için iyon değişim kapasitesinin belirlenmesi gerekmektedir.

Çizelge 7.1. Çeşitli zeolitlerin birim hücre formülleri, yapıdaki su miktarları ve katyon değişim kapasiteleri

Mineral	Birim Hücre Yapısı	Su Miktarı (% ağı.)	Teorik Katyon Kapasitesi	
			(meşg/ g zeo.)	(meşg/ g kuru zeo.)
Klinoptilolit	Na ₆ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂]. 20 H ₂ O	13,6	2,26	2,61
	K ₆ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂]. 20 H ₂ O	13,1	2,18	2,51
	Na ₆ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂]. 24 H ₂ O	15,8	2,20	2,61
	K ₆ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂]. 24 H ₂ O	15,3	2,12	2,51
Hölandit	NaCa ₄ [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂]. 24 H ₂ O	15,6	3,25	3,85
	Na ₉ [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂]. 24 H ₂ O	15,5	3,22	3,81
	Ca ₄ [Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂]. 24 H ₂ O	15,7	2,91	3,46
	Na ₈ [Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂]. 24 H ₂ O	15,6	2,89	3,42
Mordenit	Na ₈ [Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆]. 28 H ₂ O	14,1	2,24	2,61
	Na ₈ [Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆]. 24 H ₂ O	12,4	2,29	2,61
Çabazit	Ca ₂ [Al ₄ Si ₈ O ₂₄]. 12 H ₂ O	21,3	3,95	5,02
	Ca ₂ [Al ₄ Si ₈ O ₂₄]. 13 H ₂ O	22,7	3,88	5,02
Filipsit	Na ₆ [Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂]. 12 H ₂ O	16,5	4,58	5,49

7.1. NH_4^+ Katyonu için İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

Sentetik klinoptilolit NH_4^+ katyonu için iyon değişim kapasitesi Bölüm 5.2’de anlatıldığı şekilde belirlenmeye çalışılmıştır. Sentetik klinoptilolit NH_4^+ katyonu için iyon değişim kapasitesi 2,34 meşg/ g klino. olarak bulunmuştur (EK-11’deki Çizelge 11.1). Çalışmada sentetik klinoptilolit teorik katyon kapasitesinin tamamının kullanıldığı belirlenmiştir. Literatürde $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ iyon değişimi çalışmalarında kullanılan klinoptilolitlerin iyon değişim kapasiteleri Çizelge 7.2’de verilmektedir.

Çizelge 7.2. Literatürde $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon kapasitelerinin ve iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması

Klinoptilolit Kaynağı	Si/Al oranı	Teorik Kapasite (meşg/g kli.)		NH_4^+ için İyon Değişim Kap. (meşg/g kli.)	Örneğin Klino. yüzdesi (%)	Kaynaklar
		Al miktarından	Yer değiştirebilir katyon miktarından			
Kalifornia (ABD) Kli.	4,69	2,19	2,68	1,68		Townsend ve Loizidou [24]
Batı Anadolu (Türkiye) Klino.	4,86	2,18				Jama ve Yücel [3]
Orvitoro (İtalya) Klino.	4,17	2,53	2,66	2,00	80±5	Langella ve ark. [30]
Evros (Yunanistan) Klino.		2,27		1,29		Haramlambous ve ark. [27]
Jinyun (Çin) Klino.	5,62	1,94	2,37	1,20		Wang ve ark. [37]
Semnan (İran) Klino.	5,68	2,06	2,04	1,78		Ashrafizadeh ve ark. [35]
ABD Klino.	5,01	2,37	3,03	1,27		Langwaldt [36]
Sentetik Klino.	5,22	2,22	2,29	2,34	100	Bu çalışma

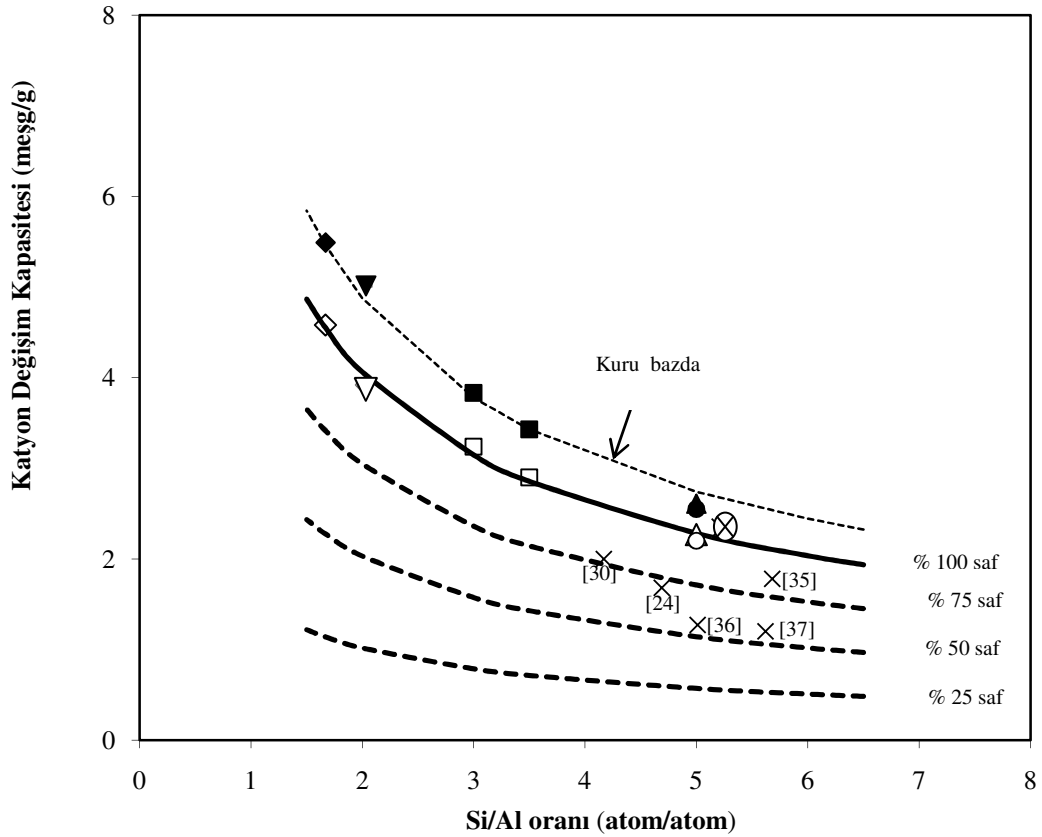
Literatürdeki NH_4^+ iyon değişimi çalışmalarda kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon değişim kapasiteleri 1,94 – 3,03 meşg/g klino. arasında olup çok geniş bir aralıkta değişmektedir [3, 24, 27, 30, 35-37]. Bu çalışmalarda zeolitin teorik iyon

değişim kapasitesi klinoptilolit örneğinin ya alüminyum içeriğinden ya da yer değiştirebilir katyon içeriğinden belirlenmiştir. Klinoptilolit teorik kapasitesi alüminyum miktarından belirlenirken ortamda bulunan alüminyumun tümü zeolit yapısında bulunduğu kabul edilmektedir. Eğer teorik kapasite klinoptilolit yer değiştirebilir katyon içeriğinden belirlenecekse tüm alkali ve toprak alkali katyonlar klinoptilolit yapısında olup tümünün yer değiştirebilir konumda olduğu kabul edilmektedir. Literatürdeki çalışmalarda kullanılan klinoptilolit örneklerinin Si/Al oranındaki farklılıklar ve yapıda klinoptilolit dışında değişik minerallerin bulunması teorik katyon değişim kapasitesinde farklılıklar oluşturmuştur. Özellikle, Langwaldt'ın [36] çalıştığı ABD klinoptilolitinin yapısında değişik mineral türlerinin bulunması nedeniyle çok fazla yer değiştirebilir katyon bulunmaktadır.

Katyon değişim kapasitesi klinoptilolit içerdiği safsızlıklardan etkilenmektedir. Literatürde kullanılan klinoptilolitlerin saflığı Şekil 7.1 kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Birim hücre yapıları Çizelge 7.1'de verilen zeolit örneklerinin Si/Al oranına karşılık teorik katyon kapasitelerine göre Şekil 7.1 çizilmiştir. Zeolitlerin teorik iyon değişim kapasiteleri, zeolitlerin birim hücre formülünden hesaplanmış olup bu değer zeolit % 100 saf haldeki katyon değişim kapasitesini vermektedir. Doğal zeolitlerin yapısında bulunabilen diğer mineraller zeolit saflığını azaltıp katyon değişim kapasitesini düşürmektedirler. Literatürde NH_4^+ iyon değişimi çalışmalarında kullanılan klinoptilolitlerin iyon değişim kapasitelerinden (Çizelge 7.2) klinoptilolitlerin saflığı belirlenebilmektedir.

Literatürdeki Langella ve ark.'nın [30] çalışmalarında kullandıkları Orvitoro (İtalya) klinoptilolitinin saflığını % 80 olarak bildirmişlerdir. Şekil 7.1'den de bu klinoptilolit örneğinin saflığının % 80 civarında olduğu görülmüştür. Townsend ve Loizidou [24] çalışmalarında kullandıkları Kaliforniya (ABD) klinoptilolitinin saflığı Şekil 7.1'den % 70 olarak saptanmıştır. Wang ve ark.'nın [37] çalıştığı Jinyun (Çin) klinoptilolitinin % 60 saflıkta, Ashrafizadeh ve ark.'nın [35] çalıştığı Semnan (İran) klinoptilolitinin % 85 saflıkta, Langwaldt'ın [36] çalıştığı ABD klinoptilolitinin % 60 saflıkta olduğu saptanmıştır.

Literatürde $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişimi için kullanılan klinoptilolitlerin teorik iyon değişim kapasitelerinin belirli bir kısmı çalışmalarda kullanılmaktadır. Klinoptilolitin yapısında bulunan safsızlıkların klinoptilolitin kation değişim kapasitesini düşürdüğü belirlenmiştir.



Şekil 7.1. $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ için kation değişim kapasitesinin Si/Al oranı ile değişimi (açık semboller sulu bazda, kapalı semboller kuru bazda) ○ Klinoptilolit, □ Hölandit, Δ Mordenit, ▽ Çabazit, ◇ Filipisit, × literatürdeki iyon değişim kapasiteleri [24, 30, 35-37], ⊗ bu çalışmadaki kation değişim kapasitesi

7.2. Pb^{2+} Katyonu için İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

Sentetik klinoptilolitin Pb^{2+} katyonu için iyon değişim kapasitesi 2,32 meşg/g klino. olarak bulunmuştur (EK-11'deki Çizelge 11.2). Çalışmada sentetik klinoptilolitin teorik kation kapasitesinin tamamının kullanıldığı belirlenmiştir.

Literatürde Pb^{2+} katyonu ile yapılan iyon değişimi çalışmalarında kullanılan klinoptilolitlerin iyon değişim kapasiteleri Çizelge 7.3’de verilmektedir. Bu çalışmalarda kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon değişim kapasitesi klinoptilolitin Al miktarı veya yer değiştirebilir katyon miktarından saptanmış olup 2,19 – 2,68 meşg/g klino. arasında değişmektedir [25, 30, 33-34].

Çizelge 7.3. Literatürde Na^+/Pb^{2+} sistemi için kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon kapasitelerinin ve iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması

Klinoptilolit Kaynağı	Si/Al oranı	Teorik Kapasite (meşg/g kli.)		Pb^{2+} için İyon Değişim Kap. (meşg/g kli.)	Örneğin Klino. Yüzdesi (%)	Kaynaklar
		Al miktarından	Yer değiştirebilir Katyon miktarından			
Orvitoro (İtalya) Klino.	4,17	2,53	2,66	1,65	80±5	Langella ve ark. [30]
ABD Klino.	4,69	2,19	2,68	1,74		Loizidou ve Townsend [25]
Bigadiç (Türkiye) Klino.	4,46	2,46	2,30	1,74	≥ 80	Çulfaz ve Yağız [33]
Eskişehir (Türkiye) Klino.	4,89	2,29	2,19	1,82 ¹	79	de Gennaro ve ark. [34]
Pentalofos (Yunanistan) Klino.	4,64	2,43	2,22	1,52 ¹	92	de Gennaro ve ark. [34]
Sentetik Klino.	5,22	2,22	2,29	2,32	%100	Bu çalışma

¹Bu değerler; CEC*MEL olarak hesaplanmıştır

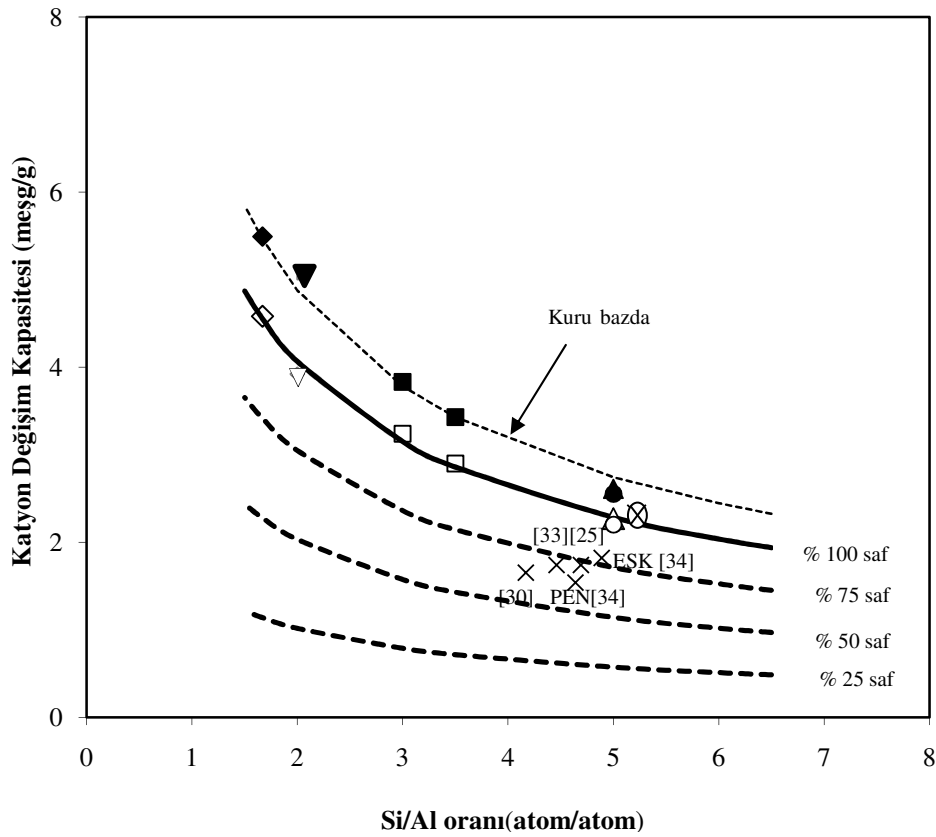
CEC: Katyon değişim kapasitesi

MEL: En yüksek iyon değişim düzeyi

(İkili iyon değişim izotermelerinde $As=1,0$ olduğu noktadaki Az değeri)

Literatürde Pb^{2+} iyon değişimi çalışmalarında kullanılan klinoptilolitlerin saflığı Şekil 7.2 kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Langella ve ark. [30] çalışmalarında kullandıkları Orvitoro (İtalya) klinoptilolitinin saflığını literatürde % 80 olarak bildirmesine rağmen Şekil 7.2’den % 65 olarak belirlenmiştir. Aynı araştırmacıların

NH_4^+ kasyonu için aynı klinoptilolit örneğinin saflığının % 80 (Şekil 7.1) olduğu belirlenmiş olup Pb^{2+} için belirlenen kation değişim kapasitesinin ve dolayısıyla da saflığının düşük çıktığı anlaşılmıştır. Orvitoro (Yunanistan) klinoptilolitinin Pb^{2+} iyonuna NH_4^+ kasyonuna oranla daha az iyon değişim kapasitesi sergilemesi, klinoptilolit yapılarında Pb^{2+} ile yerdeştirmeyen kationların olduğunu belirtmektedir.



Şekil 7.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ sisteminde kation değişim kapasitesinin Si/Al oranı ile değişimi (açık semboller sulu bazda, kapalı semboller kuru bazda) ○ Klinoptilolit, □ Hölandit, Δ Mordenit, ▽ Çabazit, ◇ Filipsit, × literatürdeki iyon değişim kapasiteleri [25, 30, 33-34], ⊗ bu çalışmadaki kation değişim kapasitesi

de Gennaro ve ark. [34] iki farklı klinoptilolit örneği ile (Pentalofos-Yunanistan, Eskişehir-Türkiye) çalışmışlar ve literatürde klinoptilolitlerin saflığını sırasıyla % 92 ve % 79 olarak belirtmişlerdir. Şekil 7.2'den bu klinoptilolitlerin saflığı Pentalofos-Yunanistan için % 65, Eskişehir-Türkiye için % 75 civarı olduğu saptanmıştır. Çulfaz ve Yağız'ın [33] çalıştıkları Bigadiç (Türkiye) klinoptilolitinin saflığı

literatürde $> \% 80$ olarak bildirilmiş olup Şekil 7.2'den bu klinoptilolitinin $\% 70$ civarı, Loizidou ve Townsend'in [25] çalışmalarında kullandıkları klinoptilolitinin saflığı ise $\%40$ civarı bulunmuştur.

Langella ve ark. [30] çalışmalarında kullandıkları Orvitoro (İtalya) klinoptilolitinin Pb^{2+} katyonu için katyon değişim kapasitesinin NH_4^+ iyonu için belirlenen katyon değişim kapasitesinden daha düşük çıkması, klinoptilolitlerde Pb^{2+} katyonunun ulaşamadığı bölgelerin bulunduğunu ve bu bölgelerdeki katyonlarla Pb^{2+} iyonunun yer değiştiremediğini göstermektedir.

7.3. Zn^{2+} Katyonu İçin İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

Sentetik klinoptilolit Zn^{2+} katyonu için iyon değişim kapasitesi Bölüm 5.2 de anlatıldığı şekilde belirlenmiş olup iyon değişim kapasitesi 2,25 meşg/g klino. olarak bulunmuştur (EK-11'deki Çizelge 11.3). Çalışmada sentetik klinoptilolit teorik katyon kapasitesinin tamamının kullanıldığı belirlenmiştir.

Literatürde Zn^{2+} katyonu ile gerçekleştirilen iyon değişimi çalışmalarında kullanılan klinoptilolitlerin iyon değişim kapasiteleri Çizelge 7.4'de verilmektedir.

Çizelge 7.4. Literatürde Na^+/Zn^{2+} sistemi için kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon kapasitelerinin ve iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması

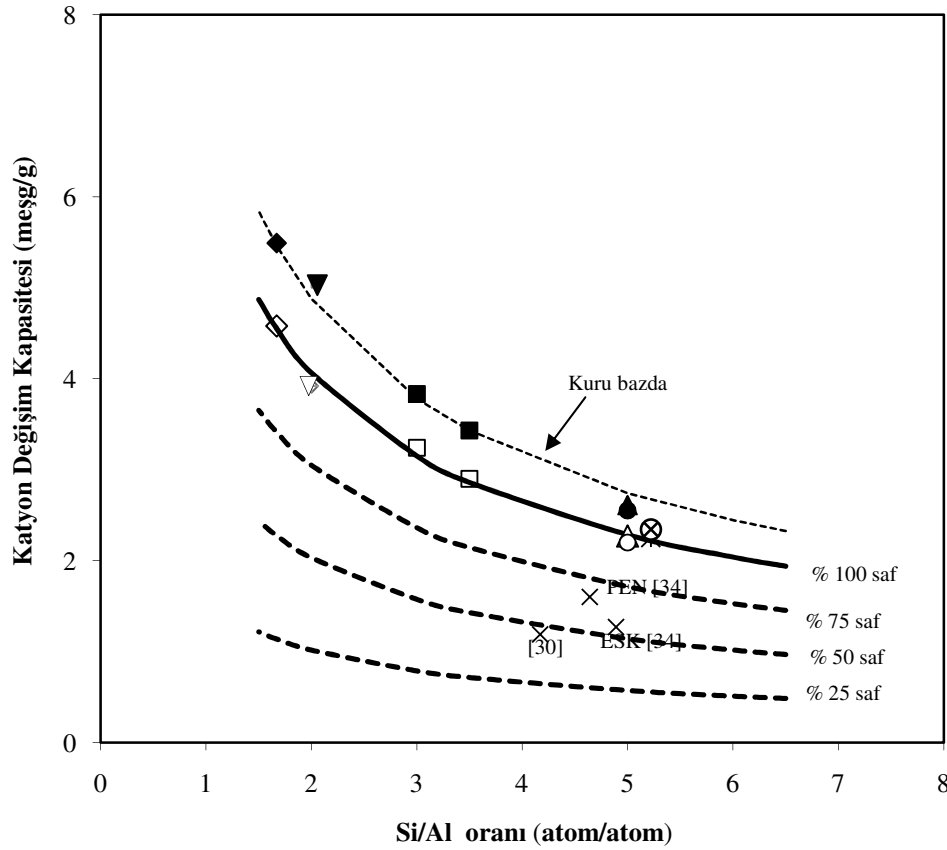
Klinoptilolit Kaynağı	Si/Al oranı	Teorik Kapasite (meşg/g kli.)		Zn^{2+} için İyon Değişim Kap. (meşg/g kli.)	Örneğin Klino. Yüzdesi (%)	Kaynaklar
		Al miktarından	Yer değiştirebilir katyon mik.			
Orvitoro (İtalya) Klino.	4,17	2,53	2,66	1,19	80±5	Langella ve ark. [30]
Eskişehir (Türkiye) Klino.	4,89	2,29	2,19	1,27 ¹	79	de Gennaro ve ark. [34]
Pentalofos (Yunanistan) Klino.	4,64	2,43	2,22	1,60 ¹	92	de Gennaro ve ark. [34]
Sentetik Klino.	5,22	2,22	2,29	2,25	100	Bu çalışma

¹Bu değerler; CEC*MEL olarak hesaplanmıştır

CEC: Katyon değişim kapasitesi

MEL: En yüksek iyon değişim düzeyi (İkili iyon değişim izotermelerinde $A_s=1,0$ olduğu noktadaki A_z değeri)

Literatürdeki Zn^{2+} iyon değişimi çalışmalarında kullanılan klinoptilolitlerin saflığı Şekil 7.3 kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Langella ve ark.'nın [30] Zn^{2+} ile yaptıkları iyon değişimi çalışmalarında kullanılan Orvitoro (İtalya) klinoptilolitinin saflığının % 45 dolaylarında olduğu saptanmış olup araştırmacılar bu klinoptilolit örneğinin saflığının % 80 olduğunu belirtmişlerdir. de Gennaro ve ark. [34] iki farklı yöreye ait klinoptilolit örnekleri ile yaptıkları çalışmada, Eskişehir-Türkiye klinoptilolitinin saflığı % 79, Pentalofos-Yunanistan klinoptilolitinin saflığı ise % 92 olarak bildirmektedirler. Şekil 7.3'ten bu değerler sırasıyla % 75 ve % 60 civarı olduğu saptanmıştır.



Şekil 7.3. Na^+/Zn^{2+} sisteminde katyon değişim kapasitesinin Si/Al oranı ile değişimi (açık semboller sulu bazda, kapalı semboller kuru bazda) ○ Klinoptilolit, □ Hölandit, Δ Mordenit, ∇ Çabazit, ◇ Filipsit, × literatürdeki iyon değişim kapasiteleri [30, 34], ⊗ bu çalışmadaki katyon değişim kapasitesi

Doğal klinoptilolitlerde Zn^{2+} katyonu ile yapılan çalışmaların katyon değişim kapasiteleri, teorik katyon değişim kapasitelerinin çok altında çıkmıştır.

Klinoptilolit Zn^{2+} için katyon değişim kapasitesine klinoptilolit örneklerinin yapısında bulunabilen safsızlıkların yanında Zn^{2+} katyonu ile yer değiştiremeyen katyonlarında etkilediği görülmüştür.

7.4. Cd^{2+} Katyonu için İyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

Sentetik klinoptilolit Cd^{2+} katyonu için iyon değişim kapasitesi 2,42 meşg /g klino. olarak bulunmuştur (EK-11'deki Çizelge 11.4). Çalışmada sentetik klinoptilolit teorik katyon kapasitesinin tamamının kullanılmaktadır.

Literatürdeki çalışmalarda Cd^{2+} iyon değişiminde kullanılan klinoptilolitlerin katyon değişim kapasiteleri Çizelge 7.5'de verilmektedir.

Çizelge 7.5. Literatürde Na^+/Cd^{2+} sistemi için kullanılan klinoptilolitlerin teorik katyon kapasitelerinin ve iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması

Klinoptilolit Kaynağı	Si/Al oranı	Teorik Kapasite (meşg/g kli.)		İyon Değişim Kap. (meşg/g kli.)	Örneğin Klino. Yüzdesi (%)	Kaynaklar
		Al miktarından	Yer değiştirebilir Katyon miktarından			
Orvitoro (İtalya) Klino.	4,17	2,53	2,66	0,83	80±5	Langella ve ark. [30]
Bigadiç (Türkiye) Klino.	4,46	2,46	2,30	0,94	≥ 80	Çulfaz ve Yağz. [33]
Eskişehir (Türkiye) Klino.	4,89	2,29	2,19	1,63 ¹	79	de Gennaro ve ark. [34]
Pentalofos (Yunanistan) Klino.	4,64	2,43	2,22	1,63 ¹	92	de Gennaro ve ark. [34]
Kaliforniya (ABD) Klino.	4,69	2,19	2,67	1,44		Loizidou ve Townsend [26]
Sentetik Klino.	5,22	2,22	2,29	2,42	100	Bu çalışma

¹Bu değerler; CEC*MEL olarak hesaplanmıştır

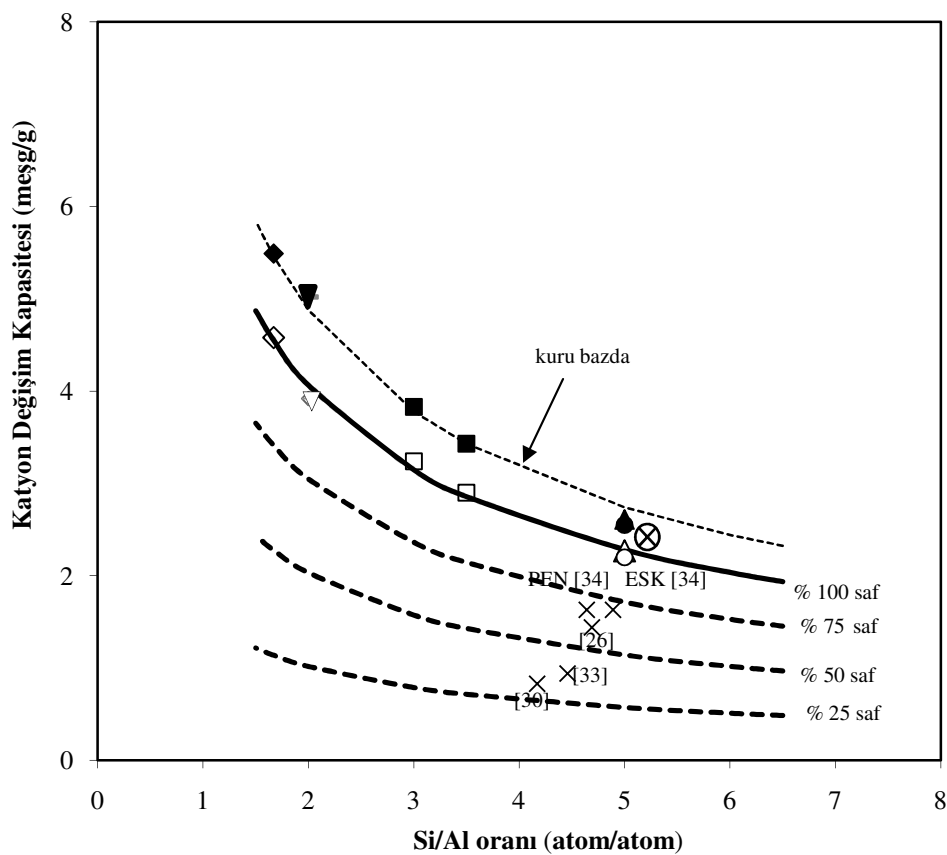
CEC: Katyon değişim kapasitesi

MEL: En yüksek iyon değişim düzeyi

(İkili iyon değişim izotermelerinde $As=1,0$ olduğu noktadaki Az değeri)

Literatürde Cd^{2+} katyonu için iyon değişimi çalışmalarında kullanılan klinoptilolitlerin saflığı Şekil 7.4 kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Langella ve

ark.'nın [30] çalışmalarında kullandıkları Orvitoro (İtalya) klinoptilolitinin saflığının %30, Çulfaz ve Yağız'ın [33] çalışmalarında kullandıkları Bigadiç-Türkiye klinoptilolitinin saflığının %40, Loizidou ve Townsend'in [26] çalışmasında kullandıkları klinoptilolitinin saflığının %60 olarak bulunmuştur (Şekil 7.4). de Gennaro ve ark.'nın [34] çalışmalarında kullandıkları klinoptilolit örneklerinden Eskişehir-Türkiye klinoptilolitinin saflığı %80, Pentalofos-Yunanistan klinoptilolitinin saflığı ise % 70 olarak saptanmıştır.



Şekil 7.4. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ sisteminde katyon değişim kapasitesinin Si/Al oranı ile değişimi (açık semboller sulu bazda, kapalı semboller kuru bazda) ○ Klinoptilolit, □ Hölandit, Δ Mordenit, ▽ Çabazit, ◇ Filipsit, × literatürdeki iyon değişim kapasiteleri [26, 30, 33-34], ⊗ bu çalışmadaki katyon değişim kapasitesi

7.5. İyon Değişim Kapasitesi Bulgularının Değerlendirilmesi

Zeolitlerde katyon değişim kapasitesi zeolitte kullanabildiğimiz kapasitenin en üst sınırı olup zeolitin teorik kapasitesinden düşük veya zeolitin teorik kapasitesine eşittir. Sentetik klinoptilolitin teorik iyon değişim kapasitesi klinoptilolitin kimyasal analizinden 2,29 meşg-sayısı / g klino. olarak belirlenmiştir.

Çalışma sonucunda sentetik klinoptilolitin katyon değişim kapasitesi NH_4^+ için 2,34 meşg-sayısı/ g klino.; Pb^{2+} için 2,32 meşg-sayısı/ g klino.; Zn^{2+} için 2,25 meşg-sayısı/ g klino.; Cd^{2+} için 2,42 meş-sayısı/ g klino. olarak belirlenmiştir. Sentetik klinoptilolitin yüksek saflıkta olması, yapısındaki kanallarda tıkanıklık olmaması gibi nedenlerden dolayı teorik kapasitesinin tamamı çalışmalarda kullanılabilir.

Literatürde NH_4^+ ile yapılan çalışmalar hariç diğer çalışmalarda genelde klinoptilolitin saflığı literatürde bildirilen değerlerden daha düşük çıkmıştır (Çizelge 7.6). Bu çalışmalarda kullanılan Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} gibi iyonlar doğal klinoptilolitin belirli bölgelerinde bulunan özellikle K^+ ve Mg^{2+} katyonlarına ulaşp yer değiştirememektedir ve doğal klinoptilolitin katyon değişim kapasitesi düşmektedir.

Çalışmalarda NH_4^+ katyonunun klinoptilolitin yapısındaki çoğu bölgeye ulaşması nedeniyle, Si/Al oranına karşı zeolitlerin katyon değişim kapasitesine göre çizilen grafiklerden zeolitin NH_4^+ katyonu için iyon değişim kapasitesinden klinoptilolitlerin saflığı kolaylıkla belirlenebilir. Ancak, Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} katyonların klinoptilolitte ulaşamadığı bölgelerin olması ve oradaki katyonlarla yer değiştirememesi gibi nedenlerden dolayı Si/Al oranına karşı zeolitlerin katyon değişim kapasitesine göre çizilen grafiklerden klinoptilolitin saflığının belirlenmesinde hata getirebilir.

Çizelge 7.6. Klinoptilolitlerin literatürde verilen saflıkları ile bu çalışmalarda belirlenen saflıkların karşılaştırılması

Klino. Kaynağı	Si/Al oranı	Literatürde verilen % saflık	NH ₄ ⁺ için Şekil 7.1'den % saflık	Pb ²⁺ için Şekil 7.2'den % saflık	Zn ²⁺ için Şekil 7.3'den % saflık	Cd ²⁺ için Şekil 7.4'den % saflık	Kaynaklar
Orvitoro (İtalya) Kli.	4,17	80±5	~80	~65	~45	~30	Langella ve ark. [30]
Kaliforniya (ABD) Kli.	4,69 ^{1,2,3}	-	~70 ¹	~40 ²	-	~60 ³	Townsend ve Loizidou[24]/Loizidou ve Townsend [25-26]
Bigadiç (Türkiye) Kli.	4,46	≥80	-	~70	-	~40	Çulfaz ve Yağız [33]
Eskişehir (Türkiye) Kli.	4,89	79	-	~75	~55	~70	de Gennaro ve ark. [34]
Pentalofos (Yunanistan) Kli.	4,64	92	-	~65	~65	~70	de Gennaro ve ark. [34]

¹ Townsend ve ark.[24]

² Loizidou ve ark. [25]

³ Loizidou ve ark. [26]

Klinoptilolit katyon değişim kapasitesi kullanılan klinoptilolitteki safsızlıklardan, klinoptilolit Si/Al oranından ve yapıdaki hareket edemeyen katyonlardan etkilenmektedir. Bu nedenle, çalışmalarda teorik iyon değişim kapasitesi yerine katyon değişim kapasitesinin dikkate alınmasında fayda vardır.

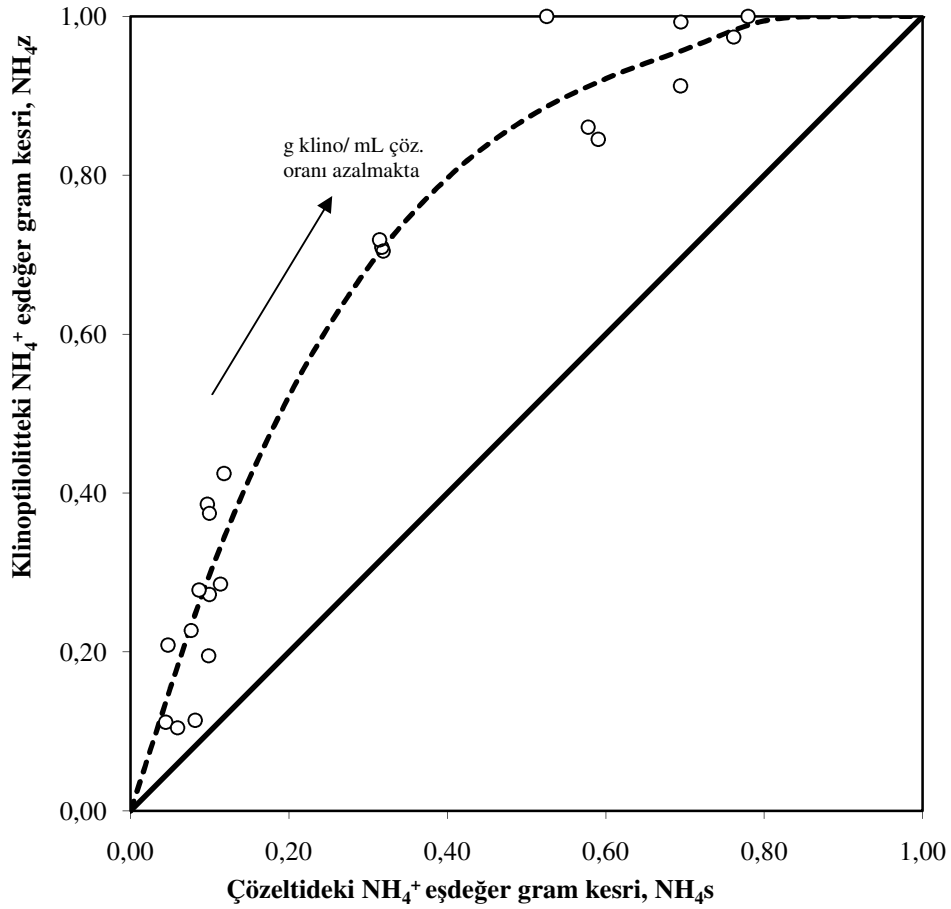
8. SENTETİK KLİNOPTİLOLİTTE İKİLİ İYON DEĞİŞİMİ ÇALIŞMALARI

İyon değişimi işlemlerinde zeolitin denge davranışı önemli bir yer tutmaktadır. Denge davranışı denge izotermiyle tanımlanmaktadır. Bu izotermi sistemin sıcaklığı, iyon değiştirici ile temas ettirilen çözeltinin toplam konsantrasyonu, çözeltideki diğer anyonlar ve katyonlar ve pH gibi parametrelerden etkilenmektedir. İzotermi çözeltide bulunan katyon eşdeğer gram kesrine karşılık zeolitte bulunan katyon eşdeğer gram kesrine göre çizilir. Bu şekilde çizilmiş olan bir denge izoterminde, bir zeolitin bir katyona seçici olabilmesi için oluşturulan izotermin diyagonalin üzerinde bulunması gerekmektedir.

İyon değişimi dengesi çalışmalarında, deneyler 0,01 N toplam çözelti konsantrasyonunda ve oda sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler tüm g klinoptilolit / mL çözelti oranlarında en az iki kere tekrarlanıp sonuçların ortalaması alınmıştır. Örnek hesaplama EK-12’de verilmiştir. Ayrıca sonuçlar literatürdeki veriler ile karşılaştırılmış ve tek fazlı, yüksek kristaliniteye sahip bir klinoptilolitin amonyum ve ağır metal katyonlarına davranışı belirlenmeye çalışılmıştır.

8.1. $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ İkili İyon Değişimi

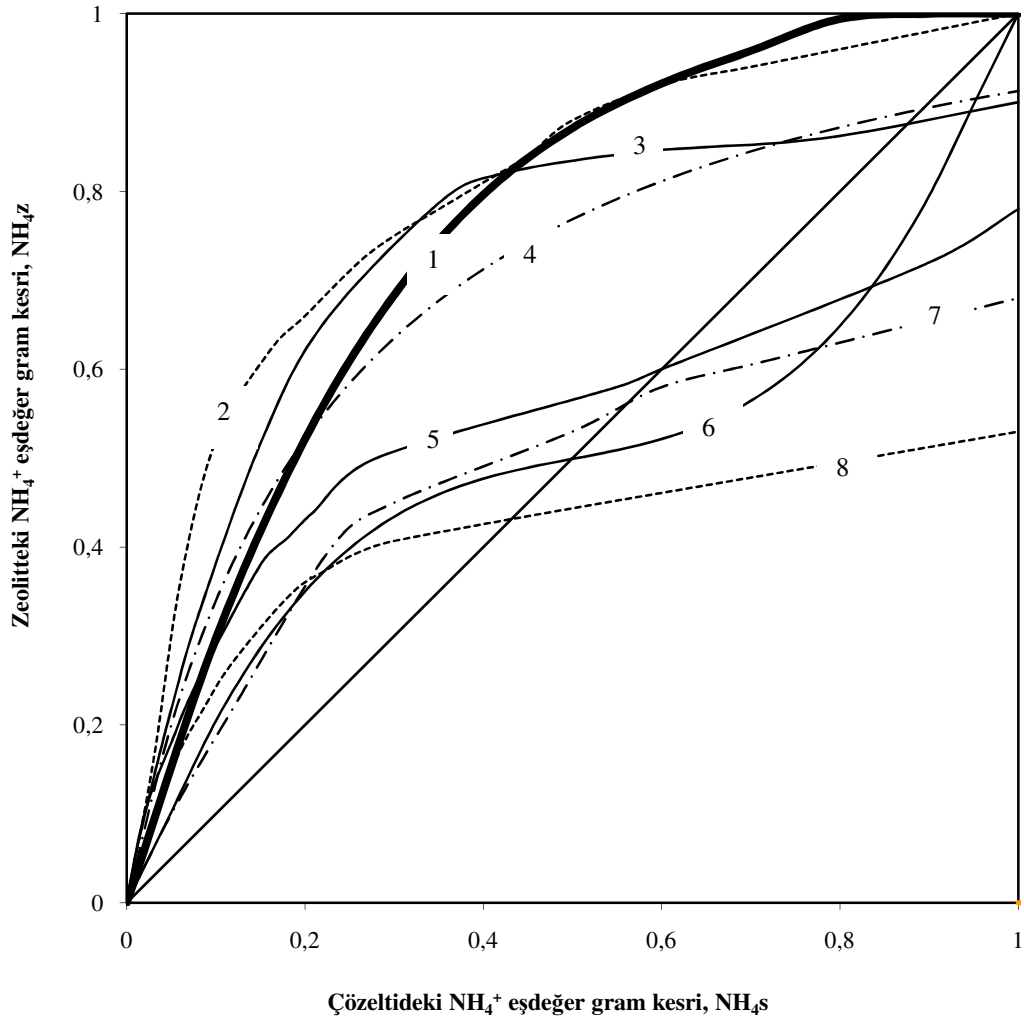
Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişimi denge izoterminin Şekil 8.1’de verilmektedir. Numuneler g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/25-1/1000 arasında değişecek şekilde hazırlanmış olup her bir nokta için üç kez tekrarlanıp, bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır (EK-13). Şekil 8.1’den görüldüğü üzere deneysel verilerin hepsi diyagonalin üzerinde çıkmıştır.



Şekil 8.1. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ iyon değişim denge izotermi

En yüksek iyon değişim düzeyi denge sırasında iyon değiştiricinin belirli bir konsantrasyon ve sıcaklıkta belirli iyon ile doyduğu nokta olup zeolitin tam kapasite ile iyon değişiminde rol alıp almadığının bir ölçüsüdür. $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişiminde en yüksek iyon değişim düzeyi 1,0 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada sentetik klinoptilolitin katyon değişim kapasitesinin tamamı kullanılmaktadır.

Klinoptilolitin amonyum katyonuna karşı davranışını belirleyebilmek amacıyla literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Literatürde sonuçları verilen sodyum formundaki klinoptilolit ile amonyum iyonunun iyon değişimi sonucunda elde edilen bazı izotermier Şekil 8.2’de verilmektedir. Kullanılan klinoptilolitlerin özellikleri ise Çizelge 8.1’de verilmektedir.



Şekil 8.2. Klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için literatürde belirlenen bazı izotermeler
 (1) Bu çalışma, (2) Suzuki ve Ha [23], (3) Langella ve ark. [30], (4) Wang ve ark. [37], (5) Townsend ve Loizidou [24], (6) Cooney ve ark. [28], (7) Jama ve Yücel [3], (8) Haralambous ve ark. [27]

Şekil 8.2'den de görüldüğü gibi, Suzuki ve ark. [23] (izoterm 2), Langella ve ark. [30] (izoterm 3), Wang ve ark. [37] (izoterm 4), Townsend ve ark. [24] (izoterm 5), Jama ve ark. [3] (izoterm 7), Haralambous ve ark. [27] (izoterm 8) çalışmalarından elde edilen izotermeler, çoğu NH_4s değeri için diyagonalin üzerindedir ve klinoptilolit amonyuma seçici davranmaktadır. Ancak, çalışmalarda çoğunlukla kısmi bir iyon değişimi meydana gelmiş olup iyon değişimi çalışmalarında klinoptilolit kapasitesinin tamamı kullanılamamıştır. Literatürdeki çalışmaların en yüksek iyon değişim düzeyleri izoterm 2 için % 100 [23], izoterm 3 için % 90,1 [30], izoterm 4 için % 90 [37], izoterm 5 için % 76,5 [24], izoterm 7 için % 68 [3] ve izoterm 8 için

%57,2 [27]'dir. En yüksek iyon değişim düzeyinin % 100'ün altında olması iyon değişim işlemleri sırasında klinoptilolit örneklerinde erişilemeyen yerlerin olduğunu göstermektedir.

Cooney ve ark. [28] çalışmalarında sigmoidal bir izoterm belirlemişlerdir. Çözeltideki katyon miktarı arttıkça klinoptilolit belirli bir NH_4s değerinden sonra ters bir seçicilik gösterip sodyuma seçici davranmaktadır. Çalışmada en yüksek iyon değişim düzeyi % 100 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 8.1. Klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için literatürdeki çalışmaların özellikleri

Klinoptilolit Kaynağı	Si/Al	Başlangıç Çözelti Kons. (N)	Sıcak. (K)	En yüksek iyon değişim düzeyi	Şekil 8.2'deki izotermeler	Kaynaklar
Futatsui (Japan) Kli.		0,0935	293	%100	2	Suziki ve Ha [23]
Orvitoro (İtalya) Kli.	4,17	0,1	298	% 90,1	3	Langella ve ark. [30]
Jinyun (Çin) Kli.	5.62	0,01	288	~ % 90	4	Wang ve ark. [37]
Kaliforniya (ABD) Kli.		0,1	298	% 76,5	5	Townsend ve Loizidou [24]
Avusturalya Kli.		0,07	298	% 100	6	Cooney ve ark. [28]
Batı Annadolu (Türkiye) Kli.	4,86	0,1	298	% 68	7	Jama ve Yücel [3]
Evros (Yunanistan) Kli.		0,01	298	% 57,2	8	Haralambous ve ark. [27]
Sentetik Kli.	5,5	0,01	298	% 100	1	Bu çalışma

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. Çalışmada iyonik kuvvet, I 0,0001-0,01 aralığında değişmektedir. Bu nedenle, Debye-Hückel eşitliği olarak düşük derişimlerdeki çalışmalarda

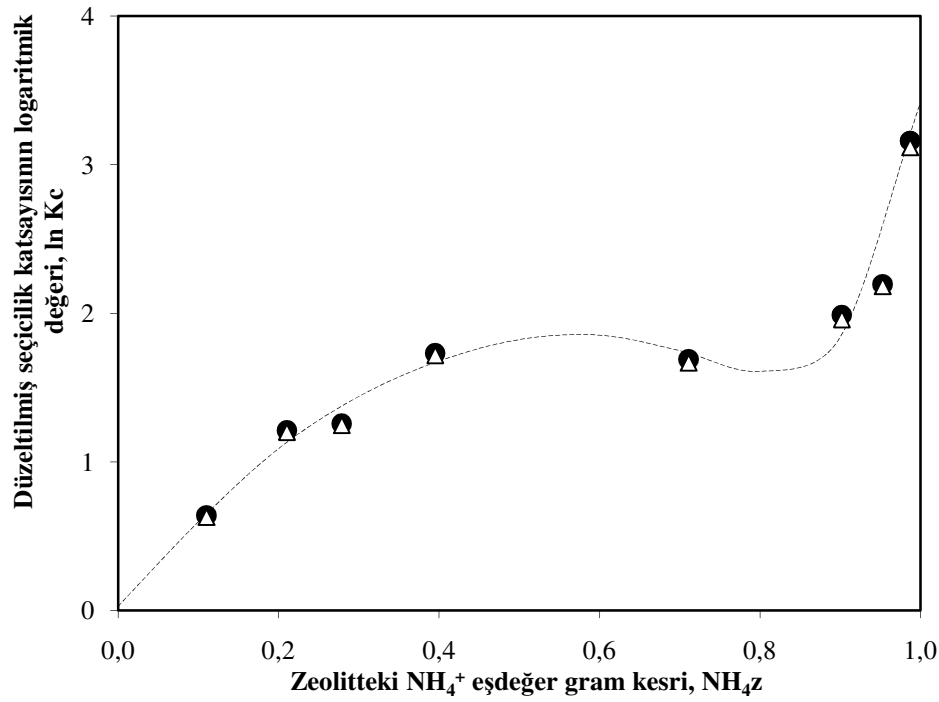
$$\log \gamma = -A' |z_a z_b| I^{1/2} \quad (8.1)$$

eşitliği kullanılmıştır (Bkz. Çizelge 4.1). Çözeltideki elektrolitlerin birbirlerine göre ortalama aktiflik katsayıları ise Glueckauf metodu ile belirlenip, bu ortalama aktiflik katsayıları kullanılarak iyonik aktiflik katsayılarının oranı, τ bulunmuştur. Buradan da düzeltilmiş seçicilik katsayısına, K_c geçilmiştir. Termodinamik denge sabiti, K_a Eş. 4.16'daki gibi ifade edilmektedir. Bu eşitlikte integral içindeki ifadenin belirlenebilmesi için Kielland eğrileri ($A_z - \ln K_c$) çizilmiştir (Şekil 8.3). Örnek hesaplama EK-14'de verilmektedir.

Çalışma sonucunda 25°C'de termodinamik denge sabiti, K_a 4,58 ve serbest enerji değişimi, ΔG° -3,77 kJ/eşg olarak bulunmuştur. Klinoptilolit NH_4^+ katyonunu Na^+ katyonuna göre daha fazla tercih etmektedir. Sistem ideal olarak kabul edildiğinde termodinamik denge sabitinde, K_a ve serbest enerji değişiminde, ΔG° kayda değer bir farklılığın ortaya çıkmadığı belirlenmiş olup 25°C için termodinamik denge sabiti, K_a 4,46, serbest enerji değişimi, ΔG° -3,71 kJ/eşg olarak saptanmıştır.

Literatürde $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişim dengesi için belirlenen termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimi, ΔG° Çizelge 8.2'de verilmektedir. Çalışmalardaki termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimi, ΔG° Şekil 8.2'de elde edilen izotermelerin sayısal olarak ifadesidir. Termodinamik denge sabiti, K_a ne kadar büyükse, sistem o kadar amonyum iyonuna seçici davranmaktadır. Termodinamik denge sabitinin, K_a belirlenmesinde Kielland eğrileri

kullanılmaktadır. Bu eğrilerin çizilmesinde kullanılan verilerin belirli eşitliklere uydurulması önem taşımaktadır. Şekil 8.2'deki sentetik klinoptilolite göre daha az seçici davranan izotermelerin termodinamik denge sabitinin, K_a daha yüksek çıkması Kielland eğrilerinde kullanılan eşitliklerin doğru ayarlanamamasından kaynaklanmaktadır (Çizelge 8.2).



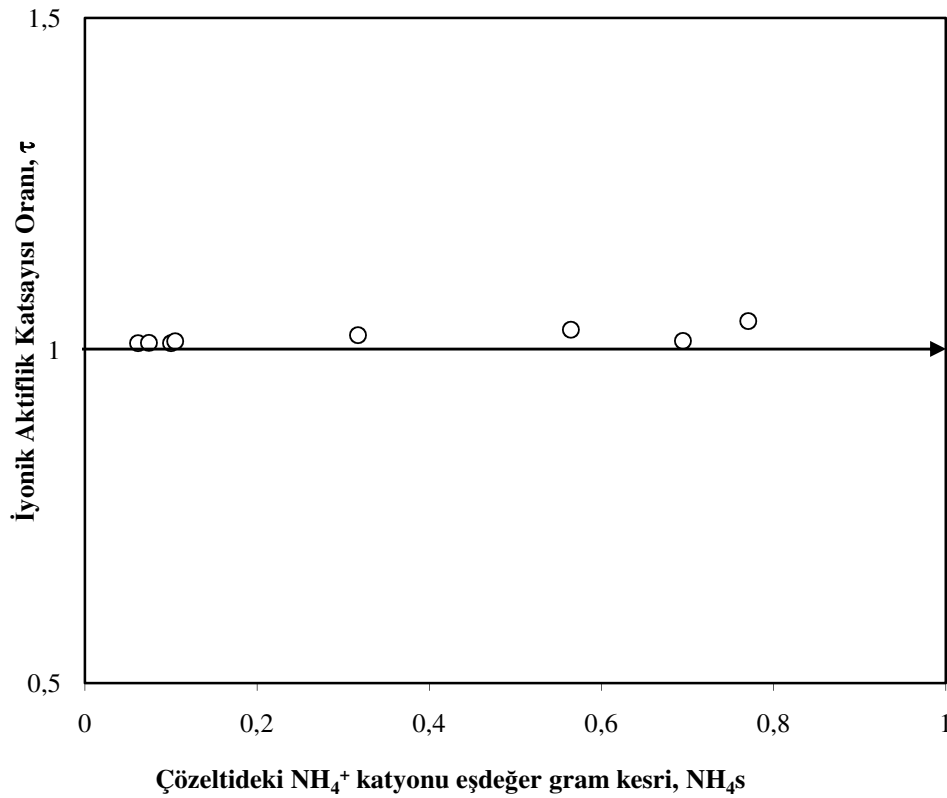
Şekil 8.3. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için Kielland eğrisi

● 0,01 N Na/NH_4^+ sistemi için veriler, Δ 0,01 N Na/NH_4^+ sistemi $\tau=1$ için veriler

Çizelge 8.2. Literatürde $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için belirlenen K_a ve ΔG° değerleri

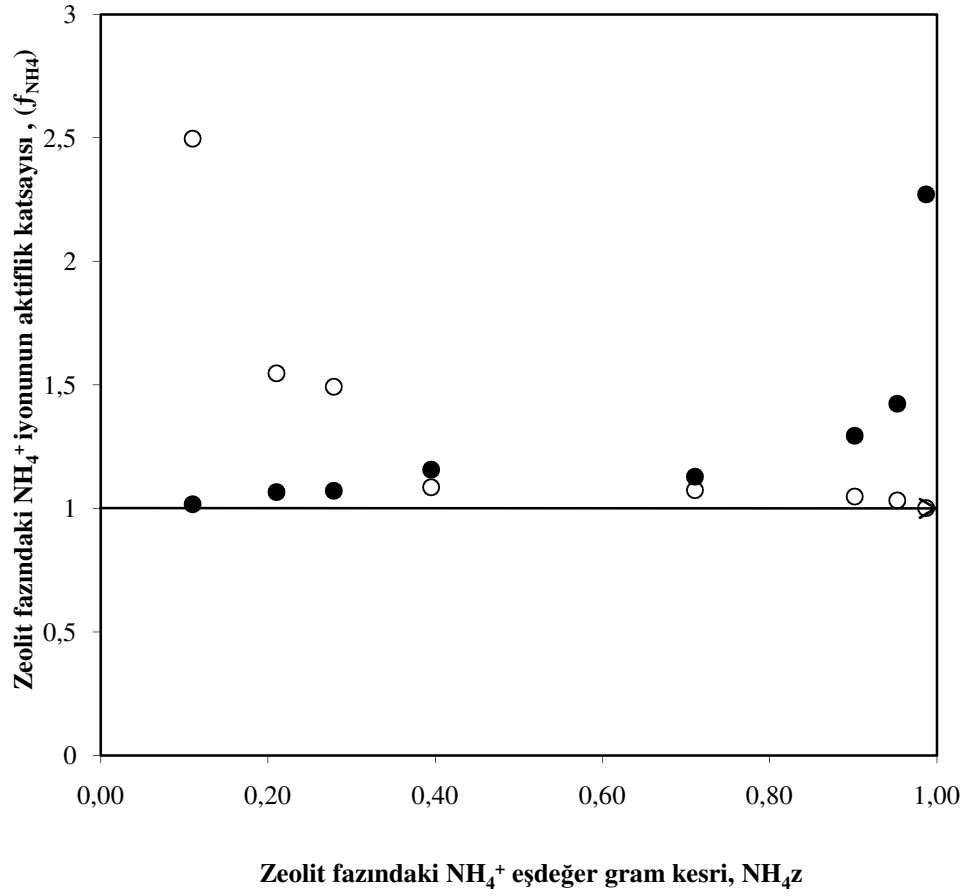
Klinoptilolit	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	K_a	ΔG° (kJ/eşg)	Kaynak
Orvitoro (İtalya) Kli.	298	10,21	-5,72	Langella ve ark. [30]
Jinyun (Çin) Kli.	288	3,7	-3,1	Wang ve ark. [37]
California (ABD) Kli.	298	5,12	-4,033	Townsend ve Loizidou [24]
Batı Anadolu (Türkiye) Kli.	298	5,21	-4,08	Jama ve Yücel [3]
Sentetik Kli.	298	4,58	-3,77	Bu çalışma

Çözeltide bulunan NH_4^+ iyonu eşdeğer gram kesrine, NH_{4s} karşı iyonik aktiflik katsayısı oranı, τ grafiğe geçirilip çözelti fazının ideallikten ne kadar saptığı belirlenmiştir. Şekil 8.4 görüldüğü gibi iyonik aktiflik katsayısı oranı, τ 1 civarında olup çok fazla sapma meydana gelmemiştir. Bu nedenle hesaplamalarda τ değeri 1 olarak alınabilir.



Şekil 8.4. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için τ - NH_{4s} grafiği

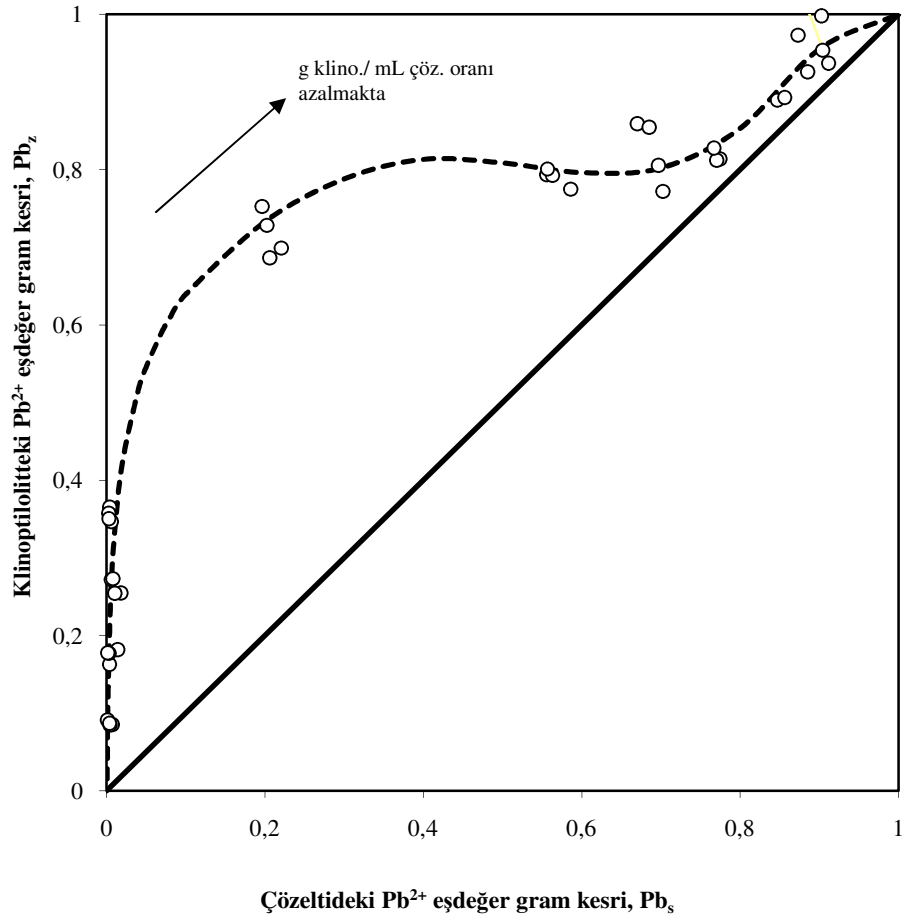
Zeolit fazının ideallikten sapmasını belirlemek amacıyla zeolitteki NH_4^+ eşdeğer gram kesrinin normalize edilmiş değerine karşılık zeolit fazındaki aktiflik katsayısı, f_{NH_4} , karşılık grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8.5). Sistemde özellikle zeolit ve çözelti miktarlarının fazla olduğu uç noktalarda, sapmaların arttığı görülmüştür.



Şekil 8.5. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için f_{NH_4} - NH_{4z} grafiği
 $\circ f_{\text{NH}_4}$, $\bullet f_{\text{Na}}$

8.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ İkili İyon Değişimi

Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişimi denge izotermi Şekil 8.6'da verilmektedir. Numuneler g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/25-1/2500 arasında değişecek şekilde hazırlanmış, her bir nokta en az üç kez tekrarlanmış, bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır (EK-15). Şekil 8.6'dan görüldüğü üzere deneysel verilerin hepsi diyagonalin üzerinde çıkmıştır.



Şekil 8.6. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ iyon değişim denge izotermi

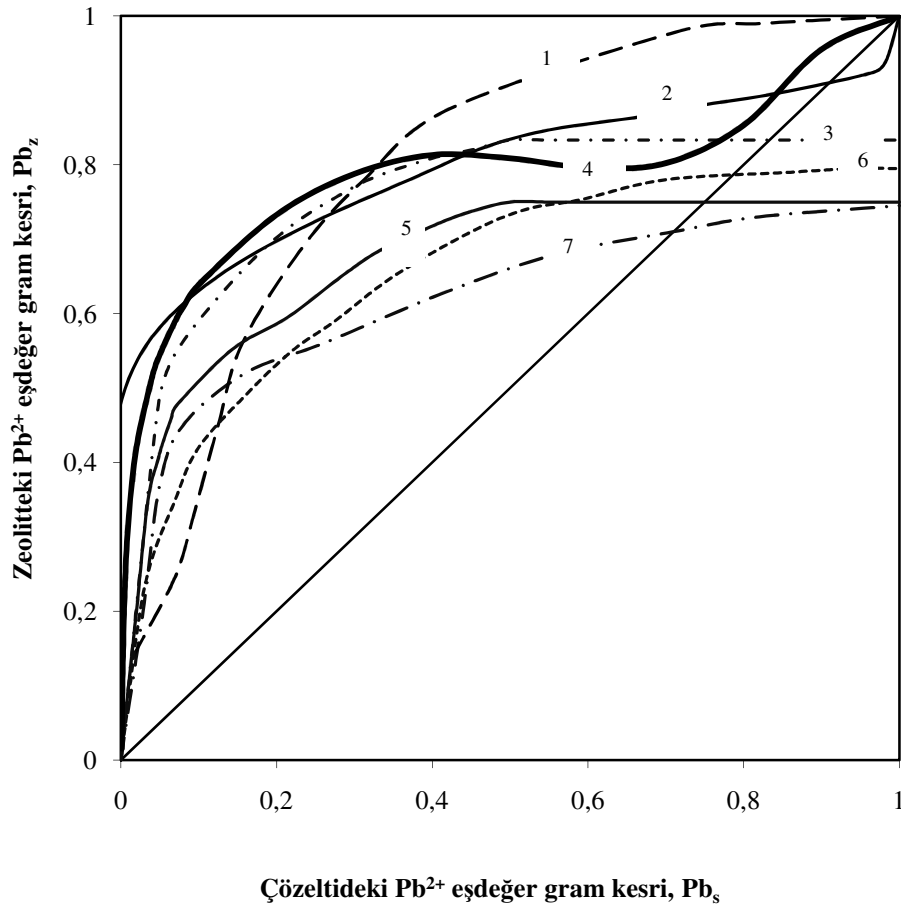
$\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişiminde en yüksek iyon değişim düzeyi 1,0 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada sentetik klinoptilolitin kapasitesinin tamamı kullanılmaktadır.

Sentetik klinoptilolitin Pb^{2+} katyonuna karşı davranışını inceleyebilmek için literatürde Pb^{2+} ile yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Literatürde sonuçları verilen sodyum formundaki klinoptilolit ile kurşun iyonunun iyon değişimi sonucunda elde edilen bazı izotermier Şekil 8.7’de verilmektedir. Kullanılan klinoptilolitlerin özellikleri ise Çizelge 8.3’de verilmektedir.

Şekil 8.7’den de görüldüğü gibi, Faghihian ve ark. [29] (izoterm 1), Çulfaz ve Yağız [33] (izoterm 2), de Gennaro ve ark.[34] (izoterm3 ve 5), Loizidou ve Townsend [25] (izoterm 6) ve Langella ve ark. [30] (izoterm 7) çalışmalarında elde edilen izotermier

diyagonalin üzerindedir ve klinoptilolit kurşuna seçici davranmaktadır. Ancak, Faghihian ve ark. [29] tarafından elde edilen izoterm (izoterm 1) hariç, diğer çalışmalarda kısmi bir iyon değişimi meydana gelmiştir. Literatürdeki çalışmaların en yüksek iyon değişim düzeyleri sırasıyla % 100, % 100, % 85, % 77, % 79,5 ve %74,5'dir. En yüksek iyon değişim düzeyinin 1,0'in altında olması iyon değişim işlemleri sırasında klinoptilolit örneklerinde erişilemeyen sitelerin olduğunu göstermektedir.

Çulfaz ve Yağız [33] yaptığı çalışmalarda (izoterm 2) her ne kadar çoğu veri diyagonalin üzerinde olsa da, sistem bir miktar sigmoidal davranış sergilemiştir.



Şekil 8.7. Kurşun-Sodyum Klinoptilolit sistemi için belirlenen bazı izoterm (1) Faghihian ve ark.[29], (2) Çulfaz ve ark. [33], (3) de Gennaro ve ark.[34], (4) Bu çalışma, (5) de Gennaro ve ark.[34], (6) Loizidou ve ark. [25], (7) Langella ve ark. [30]

Çizelge 8.3. Klinoptilolitte sodyum-kurşun iyon değişim sistemi için literatürdeki çalışmaların özellikleri

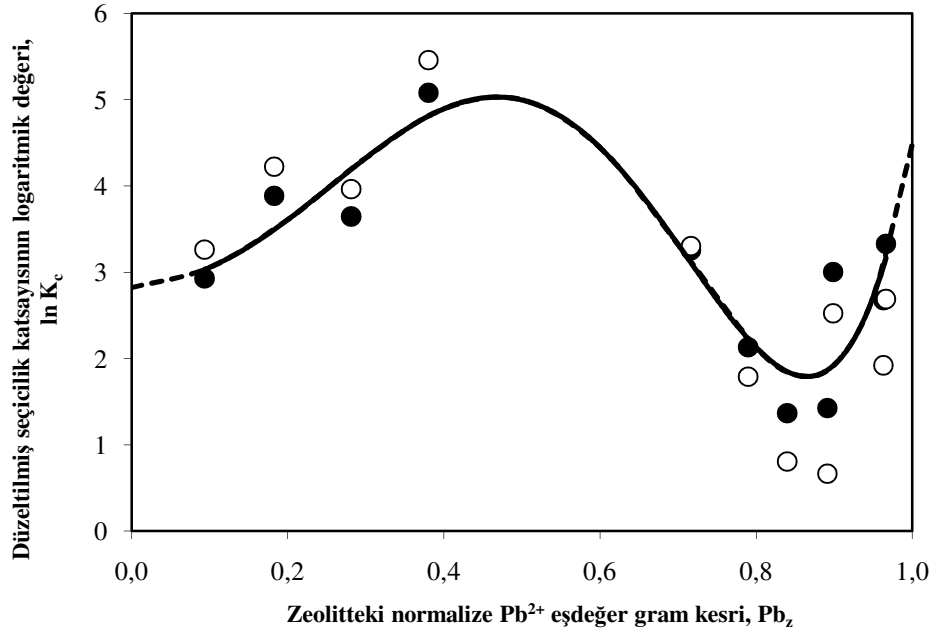
Klinoptilolit Kaynağı	Si/Al	Başlangıç Çözelti Kons. (N)	Sıcaklık (K)	En Yüksek İyon Değişim Düzeyi	Şekil 8.7'deki İzotermeler	Kaynaklar
Firouzkooh (İran) Klino.		0,1	298	1,00	1	Faghihian ve ark. [29]
Bigadiç (Türkiye) Klino.	4,46	0,1	298	1,00	2	Çulfaz ve Yağız [33]
Pentalofos (Yunanistan) Klino.	4,64	0,1	298	0,85	3	de Gennaro ve ark. [34]
Eskişehir (Türkiye) Klino.	4,89	0,1	298	0,77	5	de Gennaro ve ark. [34]
ABD Klino.	4,69	0,1	298	0,795	6	Loizidou ve ark. [25]
Orvitoro (İtalya) Clino.	4,17	0,1	298	0,745	7	Langella ve Townsend [30]
Sentetik Kli.	5,5	0,01	298	1,00	4	Bu çalışma

Termodinamik Denge Sabitinin ve Serbest Enerji Değişiminin Belirlenmesi

Çalışmada iyonik kuvvet, I 0,0001-0,01 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Termodinamik denge sabitinin, belirlenmesi amacıyla çizilen Kielland eğrileri ($\ln K_c - Pb_z$) Şekil 8.8'de verilmektedir.

Çalışma sonucunda 25°C'de termodinamik denge sabiti, K_a 13,4 ve serbest enerji değişimi, ΔG° -3,22 kJ/eşg olarak bulunmuştur. Klinoptilolit Pb^{2+} iyonunu daha fazla tercih etmektedir. Sistem ideal olarak kabul edildiğinde termodinamik denge sabiti,

K_a ve serbest enerji değişimi, ΔG° 'da çok az bir değişimin meydana geldiği ve 25°C için termodinamik denge sabitinin, K_a 14,8, serbest enerji değişiminin, ΔG° -3,34 kJ/eşg olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.8. Klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ sistemi için 25°C 'deki Kielland eğrisi

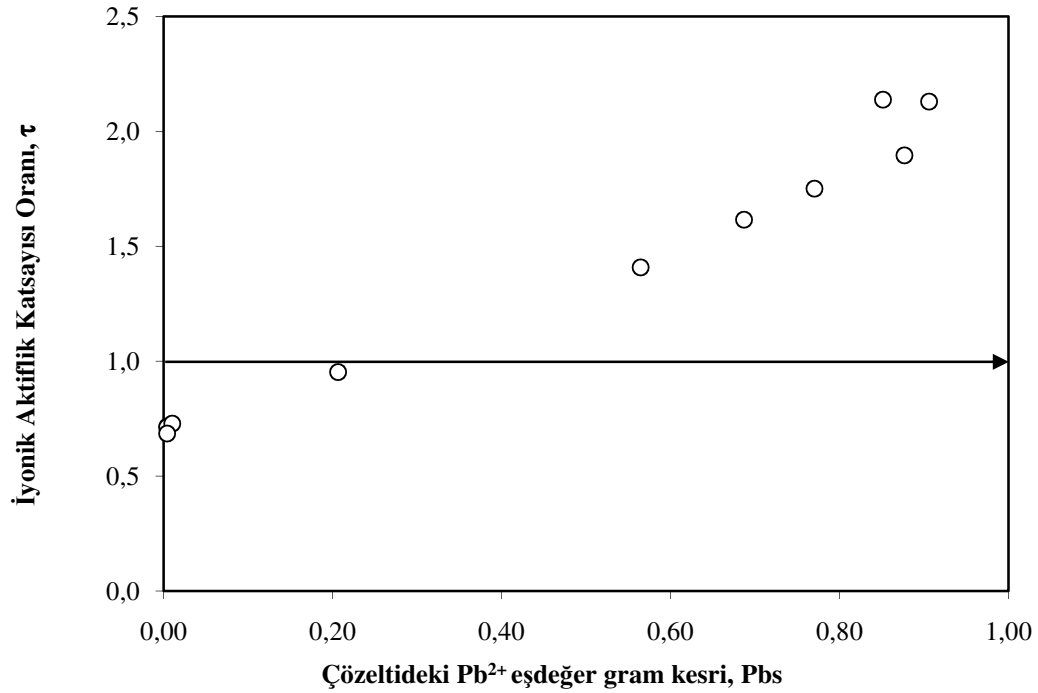
• 0,01 N $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ sistemi için veriler, ° 0,01 N $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ sistemi $\tau=1$ için veriler

Literatürde $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişim dengesi için belirlenen termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimi, ΔG° Çizelge 8.4'de verilmektedir. Şekil 8.7'deki Loizidou ve ark.'nın [25] çalışmalarında belirledikleri izoterm (izoterm 6) sentetik klinoptilolit için belirlenen izoterm (izoterm 4) göre çok aşağıda olmasına rağmen belirlenen termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimi, ΔG° sentetik klinoptilolite göre daha fazladır. Hesaplamalarda kullanılan bazı varsayımlar nedeniyle termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimi, ΔG° değerleri yüksek çıkmıştır.

Çizelge 8.4. Literatürde $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ sistemi için belirlenen K_a ve ΔG° değerleri

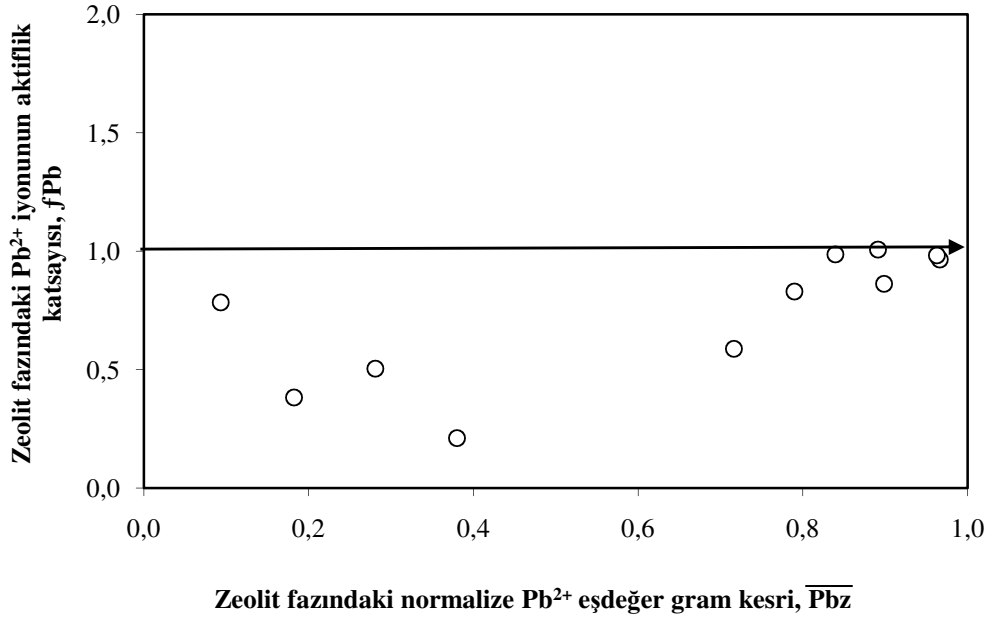
Klinoptilolit	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	K_a	ΔG° (kJ/eşg)	Kaynak
Orvitoro (İtalya) Klino.	27	4,40	-1,82	Langella ve ark.[30]
ABD Klino.	25	21,78	-3,81	Loizidou ve Townsend [25]
Bigadiç (Türkiye) Klino.	25	16,6	-3,48	Çulfaz ve Yağız [33]
Pentalofos (Yunanistan) Klino.	25	3,37	-1,50	de Gennaro ve ark. [34]
Eskişehir (Türkiye) Klino.	25	1,74	-0,68	de Gennaro ve ark. [34]
Sentetik Klino.	25	13,4	-3,22	Bu çalışma

Çözeltideki ideallikten sapma, çözeltide bulunan Pb^{2+} iyonu eşdeğer gram kesrine, Pb_s karşı iyonik aktiflik katsayısı oranı, Γ grafiğe geçirilerek belirlenmiştir. Şekil 8.9 görüldüğü gibi iyonik aktiflik katsayısı oranı, Γ 1'den çok fazla sapmıştır. Bu nedenle hesaplamalarda Γ değerinin dikkate alınmasında fayda vardır.



Şekil 8.9. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ için $\text{Pb}_s - \tau$ grafiği

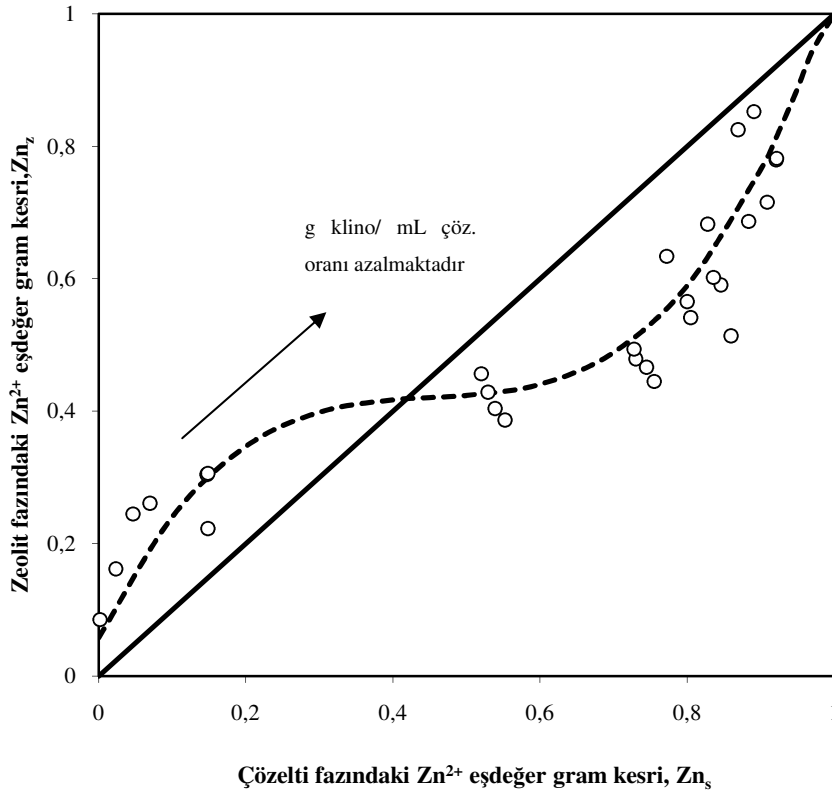
Zeolit fazının ideallikten sapması, zeolitteki Pb^{2+} eşdeğer gram kesrinin normalize edilmiş değerine, $\overline{Pb_z}$ karşı zeolit fazındaki aktiflik katsayısı, f_{Pb} karşılık grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8.10). Sistemde zeolit miktarının fazla olduğu noktalarda belli bir dereceye kadar zeolit fazının ideallikten saptığı belirlenmiştir.



Şekil 8.10. Sentetik klinoptilolitte $Na^+ - Pb^{2+}$ için $f_{Pb} - \overline{Pb_z}$ grafiği

8.3. Na^+/Zn^{2+} İkili İyon Değişimi

Sentetik klinoptilolitte Na^+/Zn^{2+} ikili iyon değişimi denge izotermi Şekil 8.11’de verilmektedir. Numuneler g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/25-1/2500 arasında değişecek şekilde hazırlanmış olup her bir nokta en az iki kere tekrarlanmış ve bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır (EK-16). Çalışmada elde edilen denge izotermi sigmoidal bir şekilde sonuçlanmış olup ters bir seçicilik gözlenmektedir (Şekil 8.11). Çözeltideki çinko konsantrasyonu arttıkça seçicilik sodyum iyonuna doğru kaymaktadır. Bu izotermden görüldüğü üzere Zn_s değeri 0,4’den küçük olduğu zaman sentetik klinoptilolit çinko iyonuna seçici davranmaktadır. Bu bölgede klinoptilolit/çözelti oranı 1/25-1/100 arasında değişmektedir.



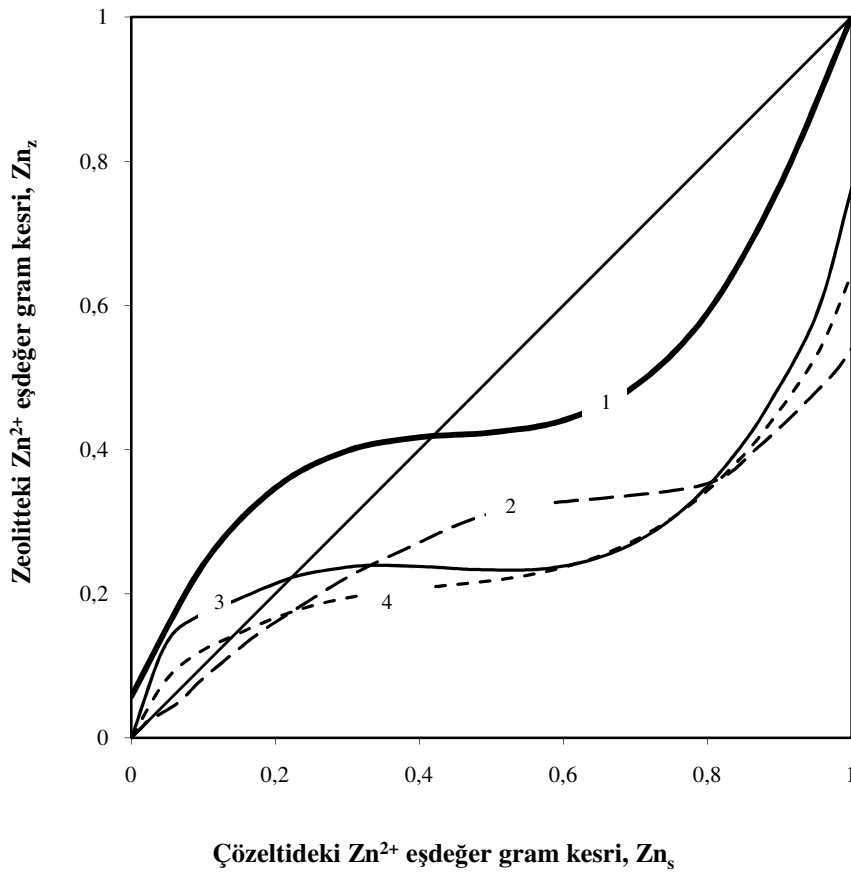
Şekil 8.11. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ iyon değişim denge izotermi

İzotermin sigmoidal bir yapıda çıkması çoğunlukla +1 değerlikli katyon ile +2 değerlikli katyonun iyon değişimi sırasında meydana gelmektedir. Küçük bir iyon ile büyük bir iyonun iyon değişimi sırasında kanallarda yer sorunu meydana gelebilmektedir. Yapıya ilk giren büyük katyon kanallar içinde uygun bir yere geçebilirken, daha sonra gelen büyük katyonlar daha az tercih ettikleri yerlere geçmektedirler. Böylelikle, kafes yapının biçimi bir miktar bozulabilmektedir. Dolayısıyla, büyük katyonun kesri artmaya başladıkça, zeolitin bu katyona karşı seçiciliği azalmakta, düzensiz bir yapı ortaya çıkmakta ve izoterm sigmoidal bir biçim izlemektedir [45].

$\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişiminde en yüksek iyon değişim düzeyi 1,0 olarak belirlenmiştir. Sentetik klinoptilolitin tüm kapasitesi çalışmada kullanılmaktadır.

Literatürde sonuçları verilen sodyum formundaki klinoptilolit ile çinko iyonunun iyon değişimi sonucunda elde edilen sonuçlar bu çalışma ile karşılaştırılmıştır

(Şekil 8.12). Sentetik klinoptilolit çinko iyonuna literatürdeki tüm çalışmalara oranla çok seçici davranmıştır. İzoterm 2’de [30] klinoptilolit çinko iyonuna seçici davranmamıştır, izoterm tamamen diyagonalin altındadır. Bu klinoptilolit Si/Al oranının düşük olması nedeniyle literatürdeki diğer klinoptilolit örneklerine nazaran daha yüksek iyon değişim kapasitesi sergilemesi beklenmesine rağmen Zn^{2+} klinoptilolit yapısındaki belirli bölgelere ulaşamayıp sistemin Na^+ iyonuna seçici olmasına yol açmıştır. Bu sistem için en yüksek iyon değişim düzeyi 0,538 olarak belirlenmiştir [30].



Şekil 8.12. Çinko-sodyum klinoptilolit sistemi için belirlenen bazı izotermeler
(1) Bu çalışma, (2) Langella ve ark.[30], (3) de Gennaro ve ark.[34],
(4) de Gennaro ve ark.[34]

İzoterm 3 [34] ve izoterm 4 [34]’de klinoptilolit sigmoidal bir seçicilik sergilemektedir. Ancak, izoterm 3’ün çizilmesinde kullanılan Pentalofoş (Yunanistan) klinoptilolit Si/Al oranı, izoterm 2’de kullanılan Eskişehir (Türkiye)

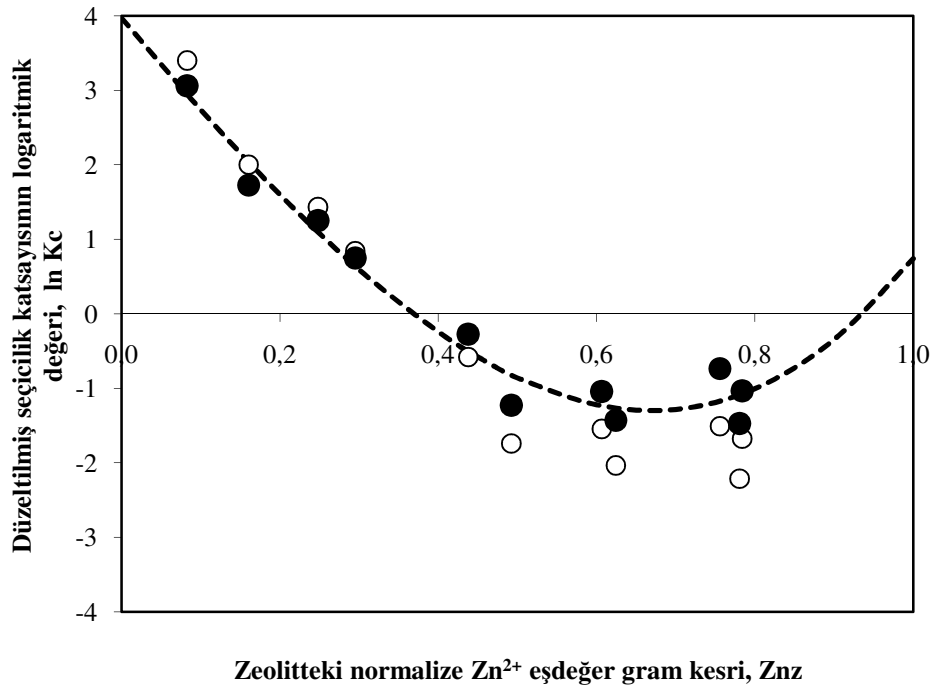
klinoptilolitinin Si/Al oranından düşüktür. Pentalofos (Yunanistan) klinoptiloliti, Eskişehir (Türkiye) klinoptilolite göre daha yüksek seçicilik sergilemesi öngörülen bir sonuçtur. En yüksek iyon değişim düzeyleri Pentalofos (Yunanistan) klinoptiloliti için 0,75 ve Eskişehir (Türkiye) klinoptiloliti için 0,67 olarak saptanmıştır.

Çizelge 8.5. Klinoptilolitte sodyum-çinko iyon değişim sistemi için literatürdeki çalışmaların özellikleri

Klinoptilolit Kaynağı	Si/Al	Başlangıç Çözelti Kons. (N)	Sıcaklık (K)	En Yüksek İyon Değişim Düzeyi	Şekil 8.12'deki izotermeler	Kaynaklar
Orvitoro (İtalya) Klino.	4,17	0,1	298	0,538	2	Langella ve ark. [30]
Pentalofos (Yunanistan) Klino.	4,64	0,1	298	0,75	3	de Gennaro ve ark. [34]
Eskişehir (Türkiye) Klino.	4,89	0,1	298	0,67	4	de Gennaro ve ark. [34]
Sentetik Kli.	5,5	0,01	298	1,0	1	Bu çalışma

Termodinamik Denge Sabitinin ve Serbest Enerji Değişiminin Belirlenmesi

Çalışmada iyonik kuvvet, I 0,0001-0,01 arasında değiştiği belirlenmiştir. Termodinamik denge sabitinin belirlenmesi amacıyla Kielland eğrileri ($\ln K_c - Z_n$) çizilmiştir (Şekil 8.13). Çalışma sonucunda 25°C'de termodinamik denge sabiti, K_a 0,46 ve serbest enerji değişimi, ΔG° 0,98 kJ/eşg olarak bulunmuştur. Sistem ideal olarak kabul edildiğinde 25°C için termodinamik denge sabiti, K_a 0,36, serbest enerji değişimi, ΔG° 1,28 kJ/eşg olarak belirlenmiştir.



Şekil 8.13. Klinoptilolitte $\text{Na}^+ - \text{Zn}^{2+}$ için 25°C 'deki Kielland eğrisi
 • $0,01 \text{ N Na}^+ - \text{Zn}^{2+}$ sistemi için veriler, ° $0,01 \text{ N Na}^+ - \text{Zn}^{2+}$ sistemi $\tau=1$ için veriler

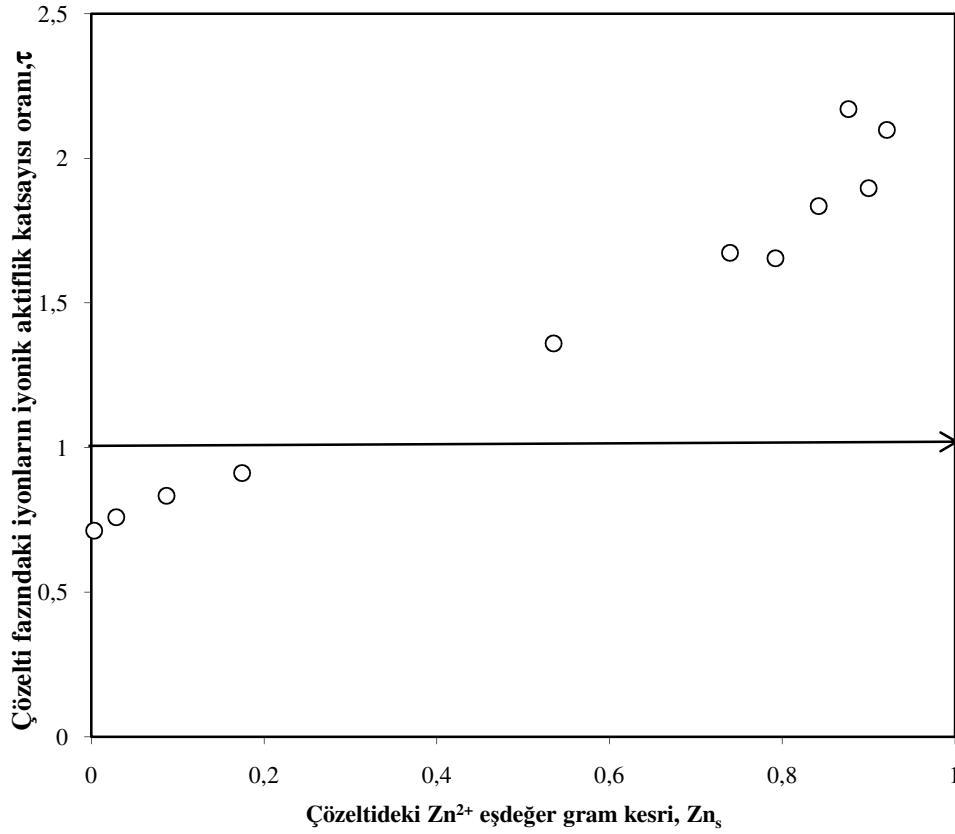
Literatürde $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim dengesi için belirlenen termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimi, ΔG° Çizelge 8.6'da verilmektedir. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişiminde sistem daha çok Na^+ iyonuna seçici davrandığı için termodinamik denge sabiti, K_a 1'den küçük ve serbest enerji değişimi, ΔG° pozitiftir. Sistemde termodinamik denge sabiti, K_a 1'den ne kadar küçükse sistem o kadar Na^+ iyonuna seçici davranmaktadır.

Çizelge 8.6. Literatürde belirlenen Zn^{2+} için K_a ve ΔG° değerleri

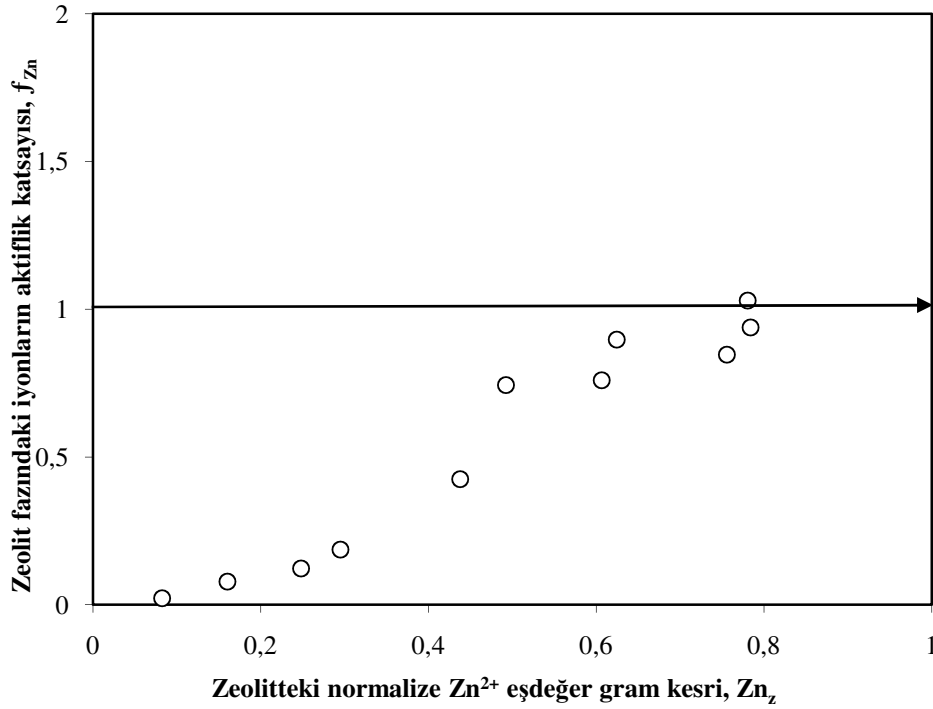
Klinoptilolit kaynağı	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	K_a	ΔG° (kJ/eşg)	Kaynak
Orvitoro (İtalya) Klino.	25	0,10	2,83	Langella ve ark. [30]
Pentalofos (Yunanistan) Klino.		0,02	4,59	de Gennaro ve ark. [34]
Eskişehir (Türkiye) Klino.		0,02	4,54	de Gennaro ve ark. [34]
Sentetik Klinoptilolit	25	0,46	0,98	Bu çalışma

Çözeltide bulunan Zn^{2+} iyonu eşdeğer gram kesrine, Zn_s karşı iyonik aktiflik katsayısı oranı, τ grafiğe geçirilip çözelti fazının ideallikten ne kadar saptığı belirlenmiştir. Şekil 8.14 görüldüğü gibi iyonik aktiflik katsayısı oranı, τ 1'den biraz sapsmış olup hesaplamalarda τ değerinin dikkate alınmasında fayda vardır.

Zeolitteki Zn^{2+} eşdeğer gram kesrine, Zn_z karşılık zeolit fazındaki aktiflik katsayısı, f_{Zn} grafiğe geçirilmiştir (Şekil 8.15). Sistemde zeolit miktarının fazla olduğu yerlerde zeolit fazının ideallikten saptığı, çözelti miktarının fazla olduğu yerlerde zeolit fazının idealliğe yaklaştığı belirlenmiştir.



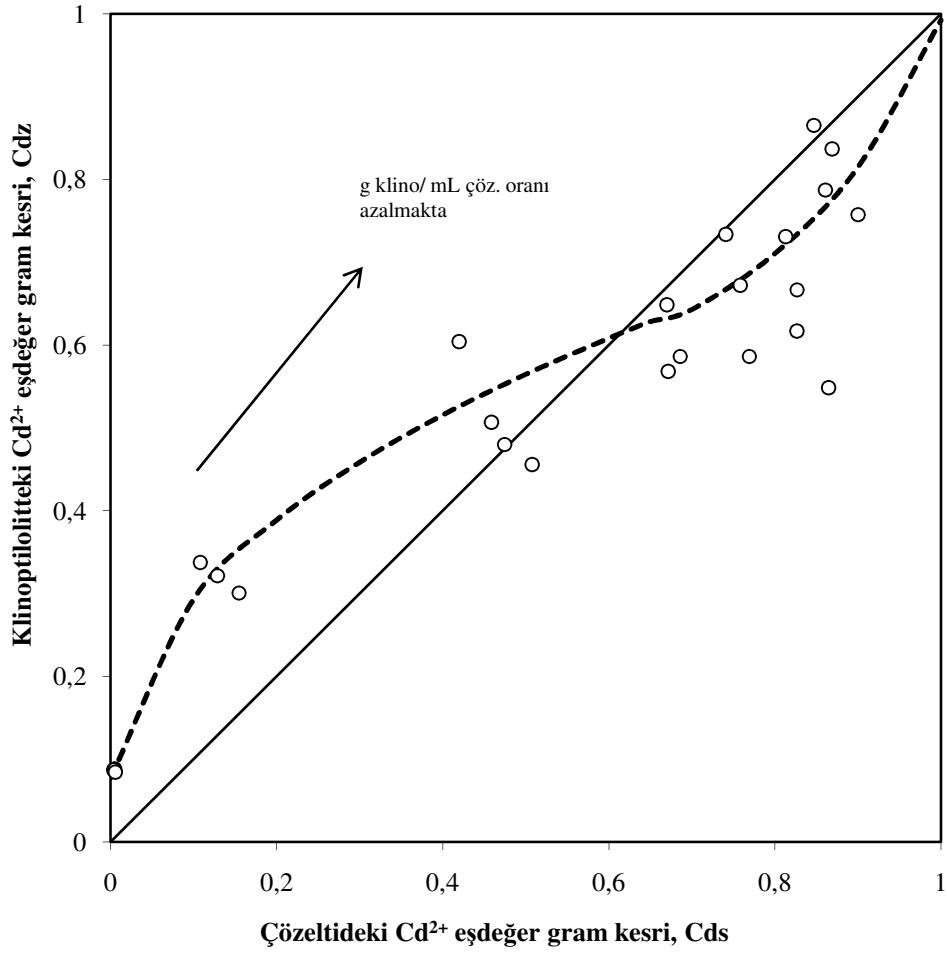
Şekil 8.14. Sentetik klinoptilolitte Na^+-Zn^{+2} için τ - Zn_s grafiği



Şekil 8.15. Sentetik klinoptilolitte Na^+ - Zn^{2+} için f_{Zn} - Zn_z grafiği

8.4. Na^+/Cd^{2+} İkili İyon Değişimi

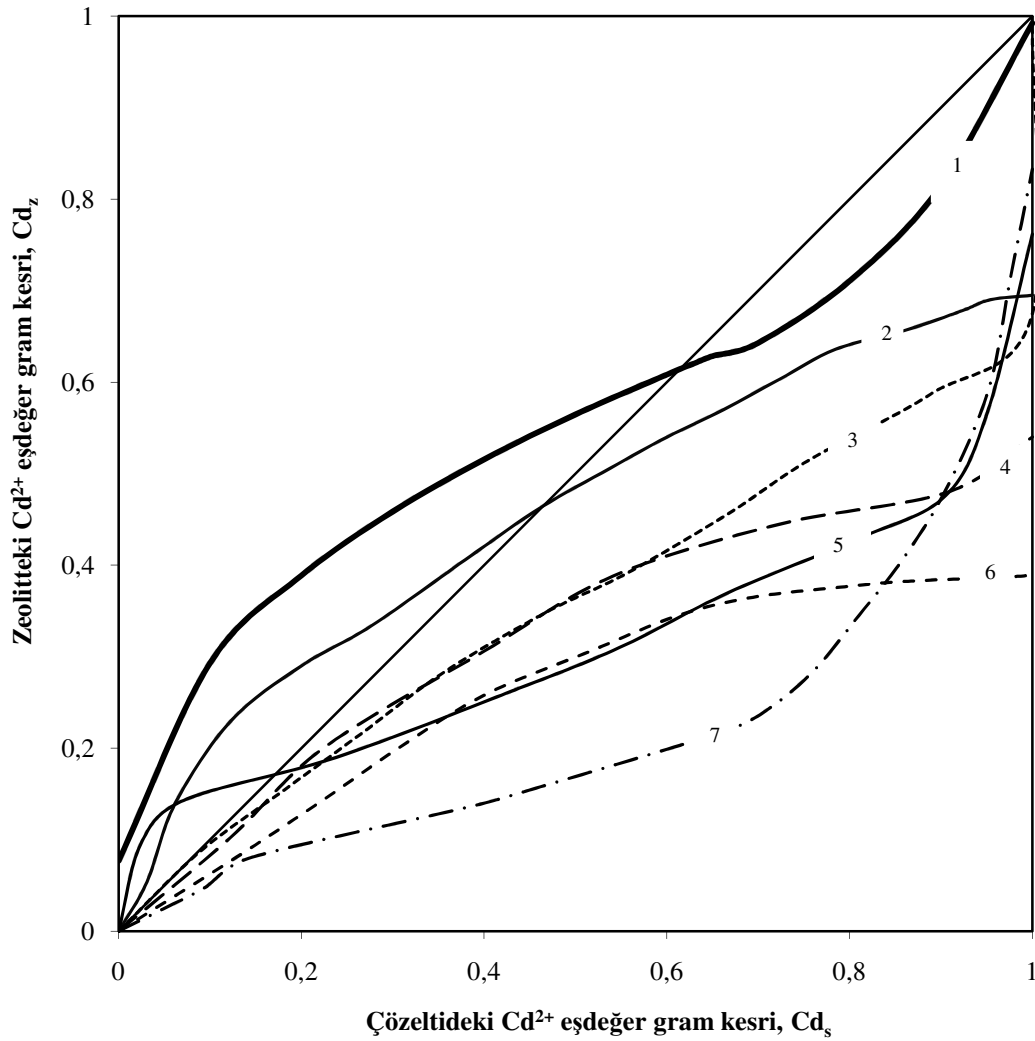
Sentetik klinoptilolitte Na^+/Cd^{2+} ikili iyon değişim denge izotermi Şekil 8.16'da verilmektedir. Numuneler g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/25-1/2500 arasında değişecek şekilde hazırlanmış olup her bir nokta en az üç kez tekrarlanıp, bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır (EK-17). Çalışmada elde edilen denge izotermi sigmoidal bir şekilde sonuçlanmıştır. Çözeltideki kadmiyum konsantrasyonu arttıkça seçicilik sodyum iyonuna doğru kaymakta olup ters bir seçicilik gözlenmektedir. Çözeltideki kadmiyum konsantrasyonu, Cds 0,6'dan küçük olduğu zaman sentetik klinoptilolit kadmiyum iyonuna seçici davranmaktadır. Bu bölgede klinoptilolit/çözelti oranı 1/25-1/250 arasında gerçekleşmektedir.



Şekil 8.16. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ iyon değişim denge izotermi

En yüksek iyon değişim düzeyi 1,0 bulunmuş olup, sentetik klinoptilolit tam kapasite ile iyon değişiminde rol oynadığı belirlenmiştir.

Klinoptilolit Cd^{2+} iyonuna karşı davranışını belirleyebilmek amacıyla literatürdeki diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır (Şekil 8.17). Kullanılan klinoptilolitlerin özellikleri ise Çizelge 8.7’de verilmektedir.



Şekil 8.17. Literatürde Cd^{2+} iyonları ile yapılan iyon değişimi çalışmalarında elde edilen izotermeler (1) Bu çalışma, (2) Faghihian ve ark.[29], (3) Loizidou ve Townsend [26], (4) Çulfaz ve Yağız [33], (5) de Gennaro ve ark. [34], (6) Langella ve ark. [30], (7) de Gennaro ve ark. [34]

Sentetik klinoptilolitle yapılan çalışma, literatürdeki diğer çalışmalara oranla çok daha seçici davranmaktadır. İzoterm 2 [29] ve izoterm 5 [34] belirli g klinoptilolit/ mL çözelti oranlarına kadar kadmiyum iyonuna seçici davranmasına rağmen diğer çalışmalarda klinoptilolit kadmiyum iyonuna seçici davranmamaktadır. Literatürdeki çalışmalarda doğal klinoptilolitlerin teorik iyon değişim kapasitesinin tamamı kullanılmamakta olup tam bir iyon değişiminin meydana gelmediği görülmektedir.

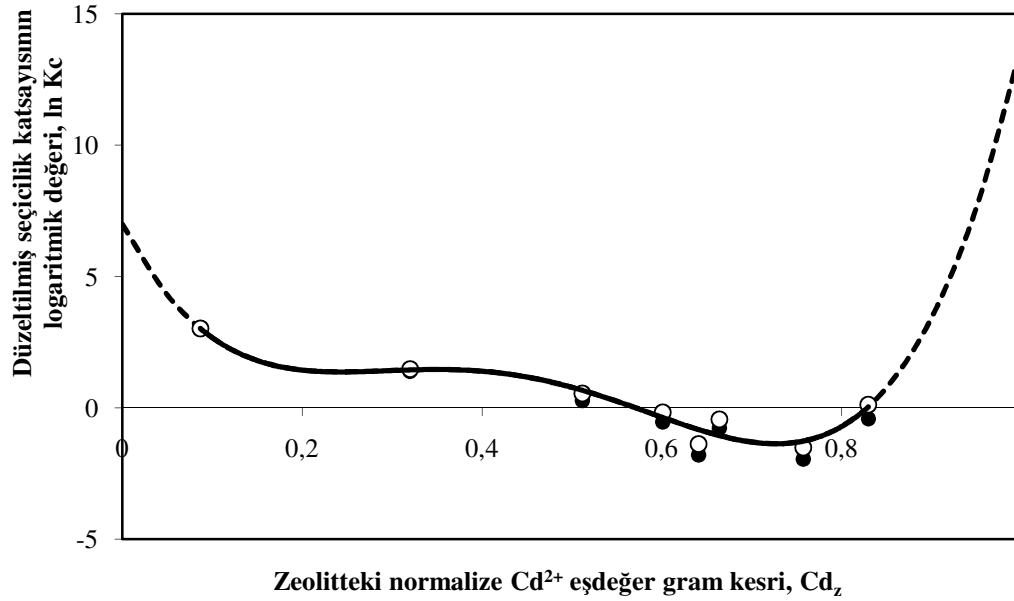
Çizelge 8.7. Klinoptilolitte sodyum-kadmiyum iyon değişim sistemi için literatürdeki çalışmaların özellikleri

Klinoptilolit Kaynağı	Si/Al	Başlangıç Çözelti Kons. (N)	Sıcaklık (K)	En Yüksek İyon Değişim Düzeyi	Şekil 8.17'deki izotermeler	Kaynaklar
Firouzkooh (İran) Klino.		0,1	298	0,56	2	Faghihian ve ark. [29]
Kaliforniya (ABD) Klino.	4,69	0,1	298	0,656	3	Loizidou ve Townsend [26]
Bigadiç (Türkiye) Klino.	4,46	0,1	298	0,54	4	Çulfaz ve Yağız [33]
Pentalofos (Yunanistan) Klino.	4,64	0,1	298	0,76 ¹	5	de Gennaro ve ark. [34]
Orvitoro (İtalya) Klino.	4,17	0,1	298	0,375	6	Langella ve ark. [30]
Eskişehir (Türkiye) Klino.	4,89	0,1	298	0,86 ¹	7	de Gennaro ve ark. [34]
Sentetik Kli.	5,5	0,01	298	1,00	1	Bu çalışma

¹ denge izotermelerinden saptanmıştır

Termodinamik Denge Sabitinin ve Serbest Enerji Değişiminin Belirlenmesi

Çalışmada iyonik kuvvet, I 0,0001-0,01 arasında değiştiği belirlenmiştir. Termodinamik denge sabitinin belirlenmesi amacıyla Kielland eğrileri ($Cd_z - \ln K_c$) çizilmiştir (Şekil 8.18). Çalışma sonucunda 25°C'de termodinamik denge sabiti, K_a 2,09 ve serbest enerji değişimi, ΔG° -0,92 kJ/eşg olarak bulunmuştur.



Şekil 8.18. Sentetik Klinoptilolitte 25°C’de Na-Cd için Kielland eğrisi
 ○ 0,01 N Na⁺-Cd²⁺ sistemi için ● 0,01 N Na⁺-Cd²⁺ sistemi $\tau=1$ için veriler

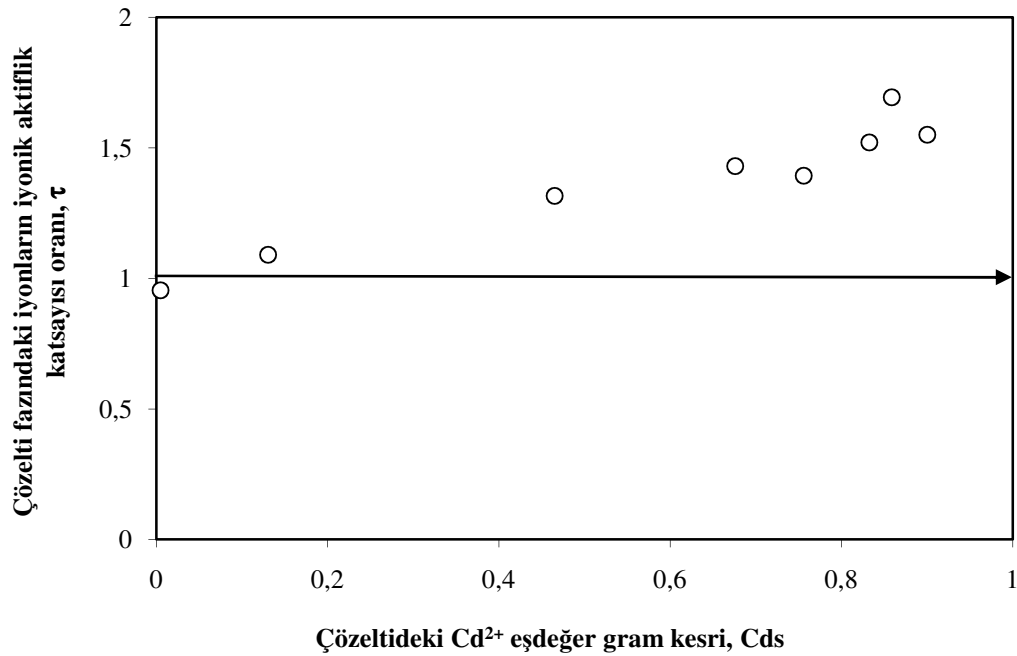
Literatürde Na⁺/Cd²⁺ ikili iyon değişim dengesi için belirlenen termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimi, ΔG° Çizelge 8.8’da verilmektedir. Literatürdeki çalışmalarda termodinamik denge sabiti, K_a 1’den küçük ve serbest enerji değişimi, ΔG° pozitif bulunmuş olup doğal klinoptilolit örnekleri Na⁺ iyonuna seçici davranmaktadır. Sentetik klinoptilolit için serbest enerji değişimi, ΔG° negatif bulunmuş olup sistem Cd²⁺ iyonuna seçici davranmaktadır.

Çizelge 8.8. Literatürde belirlenen Na⁺/Cd²⁺ için K_a ve ΔG° değerleri

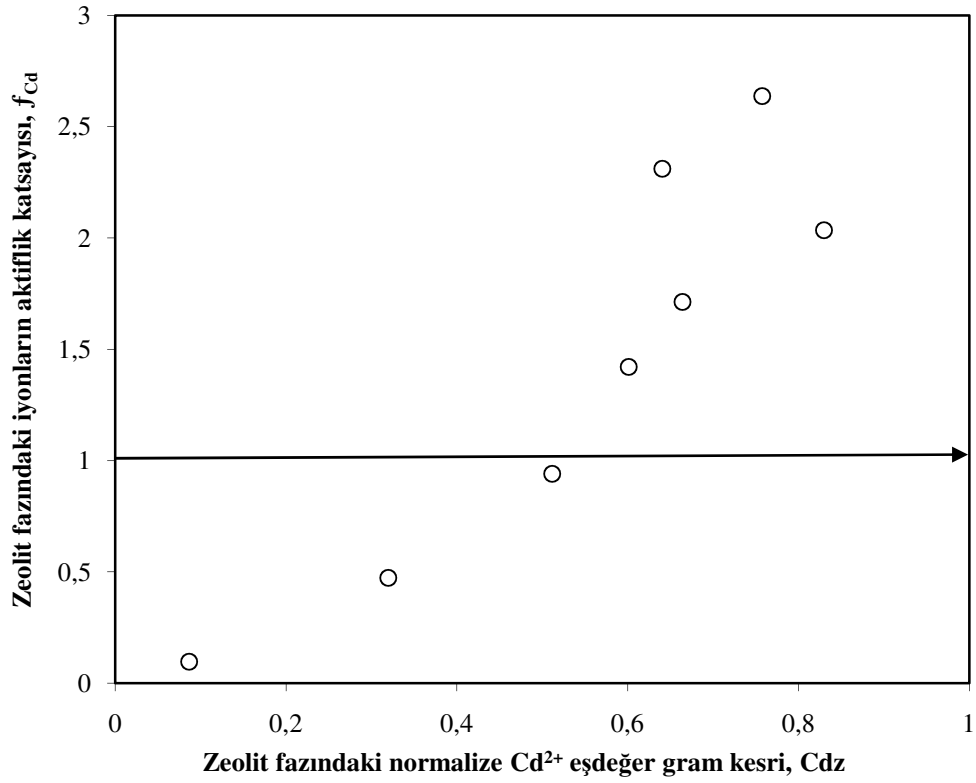
Klinoptilolit kaynağı	Sıcaklık (°C)	K_a	ΔG° (kJ/eşg)	Kaynak
Orvitoro (İtalya) Klino.	25	0,61	0,61	Langella ve ark. [30]
Pentalofos (Yunanistan) Klino.		0,02	4,75	de Gennaro ve ark. [34]
Eskişehir (Türkiye) Klino.		0,01	6,52	de Gennaro ve ark. [34]
Bigadiç (Türkiye) Klino.	25	0,16	2,27	Çulfaz ve Yağız [33]
Kaliforniya (ABD) Klino.	25	0,16	2,26	Loizidou ve Townsend [26]
Sentetik Klinoptilolit	25	2,09	-0,92	Bu çalışma

Çözeltide bulunan Cd^{2+} iyonu eşdeğer kesrine, Cds karşı iyonik aktiflik katsayısı oranı, τ grafiğe geçirilip çözelti fazının ideallikten ne kadar saptığı belirlenmiştir. Şekil 8.19'dan görüldüğü gibi iyonik aktiflik katsayısı oranı, τ 1'den çok fazla sapmamakla beraber hesaplamalarda τ değerinin dikkate alınmasında fayda vardır.

Zeolit fazının ideallikten ne kadar saptığını belirlemek amacıyla zeolitteki Cd eşdeğer gram kesrine (Cd_z) karşılık zeolitteki aktiflik katsayısı, f_{Cd} grafiğe geçirilmiştir. Zeolitin ideallikten sapmasının fazla olduğu görülmüştür (Şekil 8.20).



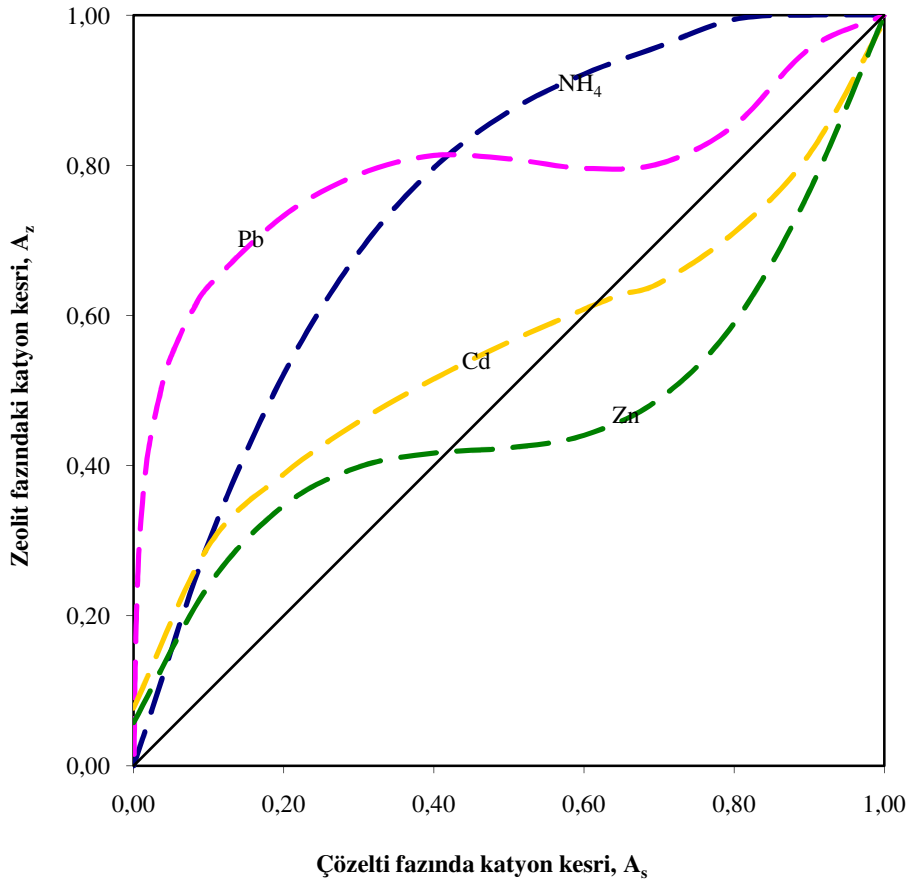
Şekil 8.19. Sentetik klinoptilolitte Na^+ - Cd^{2+} için τ - Cds grafiği



Şekil 8.20. Sentetik klinoptilolitte Na^+ - Cd^{2+} için CdZ - f_{Cd} grafiği

8.5. İkili İyon Değişimi Sonuçlarının Değerlendirmesi

Çalışmalarda sentetik klinoptilolit amonyum, kurşun, çinko ve kadmiyum iyonlarına, literatürdeki doğal klinoptilolit örnekleriyle yapılan çalışmalara oranla yüksek seçicilik göstermektedir. Sentetik klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$, $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ve $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ izotermelerinin toplu gösterimi Şekil 8.21’de verilmektedir.



Şekil 8.21. Na-formundaki sentetik klinoptilolitte NH_4^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının denge izotermi

Sentetik klinoptilolitle yapılan bu çalışmada belirlenen seçicilik sıralaması, $\text{NH}_4^+ \cong \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \cong \text{Na}^+ \cong \text{Zn}^{2+}$ 'dır. Eisenmann teorisine göre iki-bir değerlikli iyon değişiminde yüksek silika zeolitleri düşük hidrasyon enerjili katyonları tercih etmektedirler [50]. Pb^{2+} iyonunun hidrasyon enerjisi -1498 kJ/g iyon (-357,8 kcal/g iyon), Zn^{2+} iyonunun hidrasyon enerjisi -2029 kJ/g iyon (-484,6 kcal/g iyon), Cd^{2+} iyonunun hidrasyon enerjisi 1802 kJ/g iyon (-430,5 kcal/g iyon) olarak belirtilmektedir [51]. Bu nedenle, sentetik klinoptilolit öncelikle bu üç katyon içinden öncelikle Pb^{2+} iyonuna daha sonra Cd^{2+} iyonuna ve daha sonra Zn^{2+} iyonuna seçici davranmaktadır.

Çalışmalarda NH_4^+ iyonu için çözelti fazının ideallikten sapmasının dikkate alınmayacak kadar küçük olduğu ancak diğer katyonlarda çözelti fazının ideallikten sapmasının çok fazla olmamakla birlikte dikkate alınmasında fayda olduğu

belirlenmiştir. Çalışmalarda belirlenen termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimi, ΔG° Çizelge 8.9’da verilmiştir.

Çizelge 8.9. Sentetik klinoptilolitte ikili iyon değişimi çalışmalarının termodinamik denge sabiti, K_a ve serbest enerji değişimleri, ΔG°

Kasyon İkili	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Termodinamik denge sabiti, K_a	Serbest enerji sabiti, ΔG° (kJ/eşg)
$\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$	25	4,58	-3,77
$2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$	25	13,4	-3,22
$2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}$	25	2,09	-0,92
$2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$	25	0,46	0,98

9. SENTETİK KLİNOPTİLOLİTTE ÜÇLÜ İYON DEĞİŞİMİ ÇALIŞMALARI

Literatürde doğal zeolitler ile yapılan üçlü iyon değişimi çalışmaları çok azdır. Doğal zeolitlerin oluşumları sırasında meydana gelebilen kanal tıkanıklıkları ve darlıkları, kullanılan malzemedeki zeolit yüzdesinin değişebilmesi ve doğal zeolitlerin tek iyon formuna tamamen çevrilememesi gibi nedenler çalışmayı zorlaştırmakta, dördü ve daha fazla katyonlu iyon değişimine sebebiyet vermekte ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, sentetik klinoptilolit ile üçlü iyon değişim çalışmaları yapılmıştır. Böylece, ortamda birden çok katyonun bulunması durumunda, tanımlanmış, safsızlık içermeyen ve tek iyon formundaki klinoptilolitin rekabet edebilen katyonlar varlığında iyon değişim davranışı belirlenmeye çalışılmıştır.

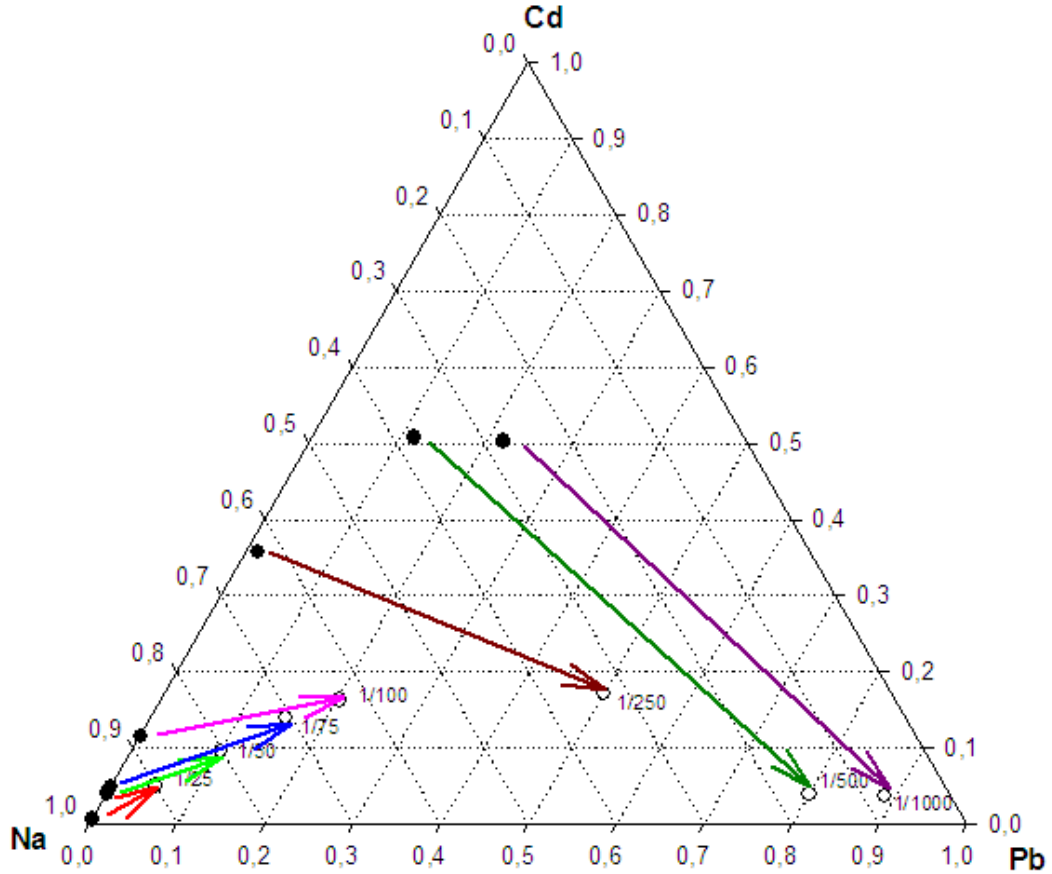
Üçlü iyon değişim çalışmalarında iyon değişim dengesi genellikle üçgen diyagramlar ile gösterilmektedir. Üçgen diyagramlarda her bir köşe sistemde bulunan bir katyona denk gelmektedir. Böyle bir diyagramda denge sırasında belirli g zeolit /mL çözelti oranındaki katyon bileşimi, çözeltideki katyon bileşiminden zeolitteki katyon bileşimine doğru bir ok ile gösterilmektedir [45].

9.1. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ Üçlü İyon Değişimi Dengesi Çalışmaları

Klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi çalışmalarında, numuneler g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/25-1/1000 arasında değişecek şekilde hazırlanmış olup her bir nokta en üç kez tekrarlanıp, bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır (EK-18).

$\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi için belirlenen denge izotermi Şekil 9.1’de verilmektedir. Bu izotermden görüldüğü üzere, Na-formundaki sentetik klinoptilolit Pb^{2+} iyonuna çok yüksek bir seçicilik sergilemektedir. Cd^{2+} iyonuna ise Na-formundaki sentetik klinoptilolit g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/25-1/100 arasında değiştiğinde seçici davranmaktadır. Sistemde g klinoptilolit/mL çözelti oranı

1/25-1/100 arasında değiştiğinde sentetik klinoptilolit $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Na^+$ biçiminde bir seçicilik sıralaması, g klinoptilolit/mL çözelti oranı 1/250-1/1000 arasında değiştiğinde ise $Pb^{2+} > Na^+ > Cd^{2+}$ şeklinde seçicilik sıralaması göstermektedir.



Şekil 9.1. Sentetik klinoptilolitte 0,01 N toplam derişimde $Na^+/Pb^{2+}/Cd^{2+}$ üçlü sistemi için belirlenen denge izotermleri
○ Az değerleri ● As değerleri

Üçlü iyon değişimi çalışmalarında zeolitin bu üç katyondan hangisine seçici davrandığı üçlü ayırma faktörü ile de belirlenebilir (Bkz.Bölüm 4.2, Eş. 4.22). $Na^+/Pb^{2+}/Cd^{2+}$ üçlü sistemi için üçlü ayırma faktörü değerleri EK-18'deki Çizelge 18.5'de verilmektedir. Bu sistemde tüm g klinoptilolit/mL çözelti oranlarında, $_{Cd,Na}\alpha^{Pb} > 1$ olarak bulunmuştur. Sistem Pb^{2+} iyonuna seçici davranmaktadır.

$Na^+/Pb^{2+}/Cd^{2+}$ sisteminin ikili sistemden farklı davranıp davranmadığını belirlemek amacıyla ikili sistemler için belirlenen ikili ayırma faktörleri (α_{AB}) ve üçlü sistemler

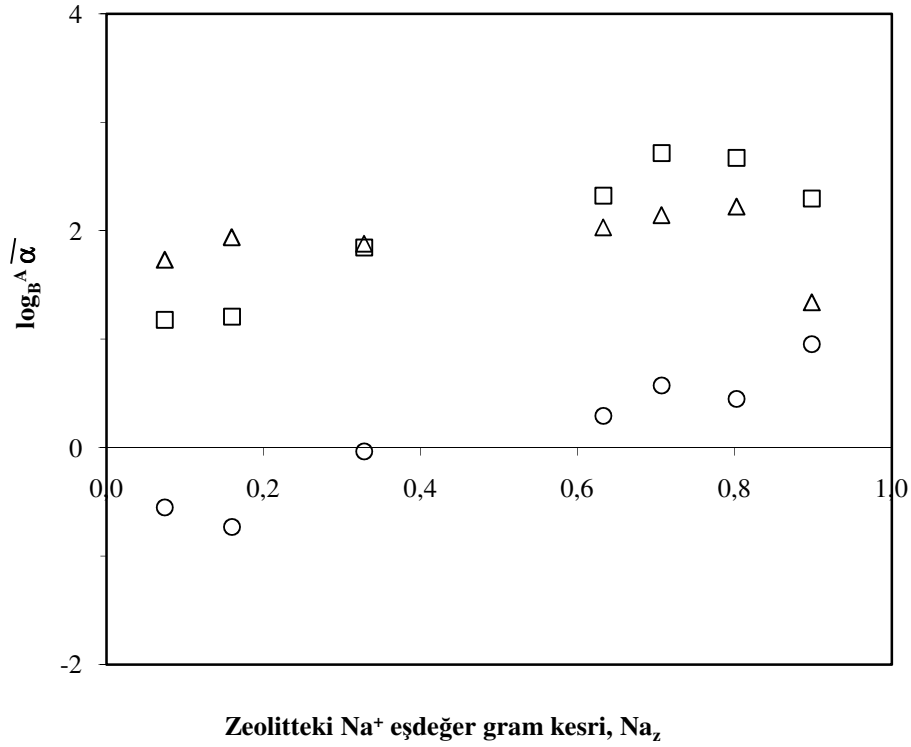
için belirlenen sözde ikili ayırma faktörlerinin (${}_B^A\alpha$), karşılaştırılması Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Çizelge 9.1. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için ikili ve sözde ikili ayırma faktörlerinin karşılaştırılması

Klinoptilolit/Çözelti	α_{PbNa}	${}_{\text{Na}}^{\text{Pb}}\alpha$	α_{CdNa}	${}_{\text{Na}}^{\text{Cd}}\alpha$
1/25	22,1	197	19,7	9,00
1/50	36,1	468	4,31	2,80
1/75	32,6	519	4,76	3,73
1/100	131,08	210	3,13	1,96
1/250	9,71	70,0	1,20	0,92
1/500	2,90	16,1	0,72	0,18
1/750	2,10	15,1	0,64	0,28
1/1000	1,17		0,36	

Sözde ayırma faktörü (${}_B^A\alpha$), sistemde bir üçüncü iyon bulunduğu durumda bir iyonun diğer bir iyonla seçiciliğini göstermektedir. Ortamda Cd^{2+} iyonunun bulunması, Na-formundaki sentetik klinoptilolit Pb²⁺ olan seçiciliğini artırdığı; ortamda Pb²⁺ iyonunun bulunması ise Na-formundaki sentetik klinoptilolit Cd²⁺ olan seçiciliğini düşürdüğü görülmüştür (Çizelge 9.1).

Zeolitteki Na⁺ eşdeğer gram kesrine karşılık sözde ikili ayırma faktörlerinin grafiğe geçirildiğinde sentetik klinoptilolit Pb²⁺ iyonuna karşı Cd²⁺ ve Na⁺ iyonlarına göre çok seçici davrandığı görülmektedir (Şekil 9.2). Sentetik klinoptilolit Cd²⁺ iyonuna davranışının değişmediği, zeolitteki Na⁺ eşdeğer gram kesrinin 0,32’den büyük olduğu noktalarda sentetik klinoptilolit Cd²⁺ iyonuna seçici davrandığı belirlenmiştir.

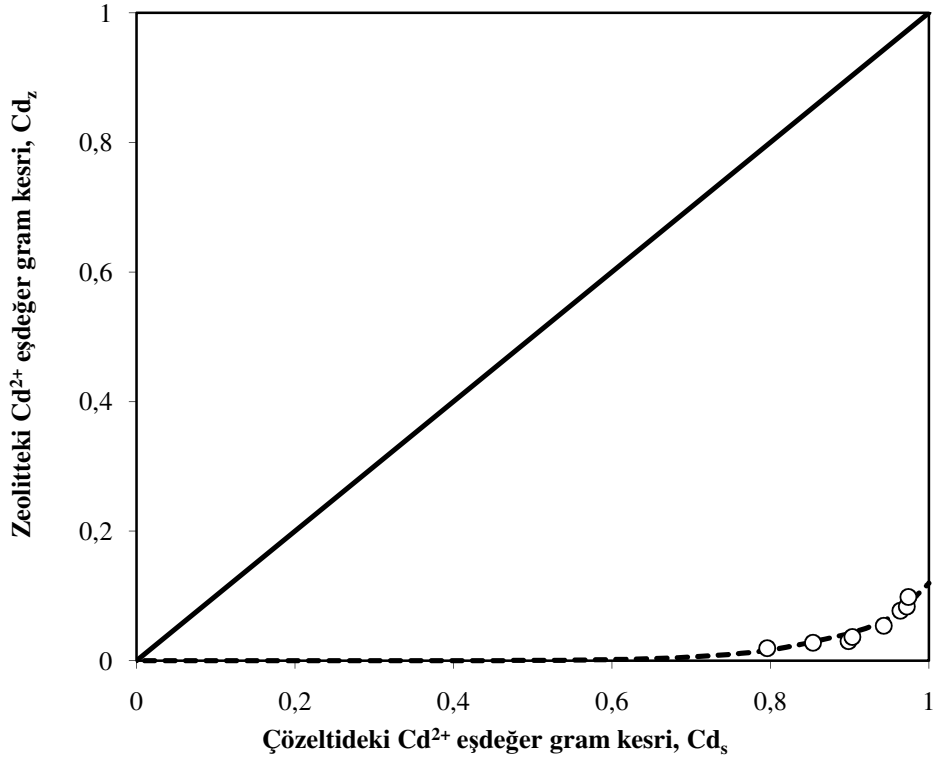


Şekil 9.2. Na⁺/Pb²⁺/Cd²⁺ sistemi için sözde-ikili ayırma faktörü ile Na_z arasındaki ilişki Δ A=Pb , B=Cd ; ○ A=Cd , B=Na ; □ A=Pb , B=Na

Sistemdeki iyonların davranışının daha net belirlenebilmesi amacıyla Pb²⁺/Cd²⁺ ikili iyon değişimi dengesi çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Na-formundaki sentetik klinoptilolit kurşun formuna dönüştürülmüştür. Denge deneyi çalışmaları için g klinoptilolit/mL çözelti oranı 1/25-1/1000 arasında değişen numuneler 0,01 N toplam derişimindeki kadmiyum çözeltisi ile muamele edilmiştir. Elde edilen sonuçlar EK-19’da verilmektedir. Belirlenen denge izotermini Şekil 9.3’de verilmektedir.

Çalışmada elde edilen denge izotermini diyagonalın çok altında olup kesin bir eğri elde edilmiştir. Ortamdaki Cd²⁺ iyonları sentetik klinoptilolitteki Pb²⁺ iyonları ile yer değiştirememiştir ve sentetik klinoptilolit Pb²⁺ iyonuna seçici davranmaktadır. Bu sonuç Na⁺/Pb²⁺/Cd²⁺ üçlü iyon değişimi çalışmalarımızla da uyumludur. Çalışmamız sonucunda Pb²⁺/Cd²⁺ ikili iyon değişimi için termodinamik denge sabiti, Ka 6,50 x 10⁻⁶, serbest enerji değişimi, ΔG° 7,41 kJ/eşg olarak bulunmuştur. Sistemin

Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazlarının ideallikten sapması EK-20’de verilmektedir.

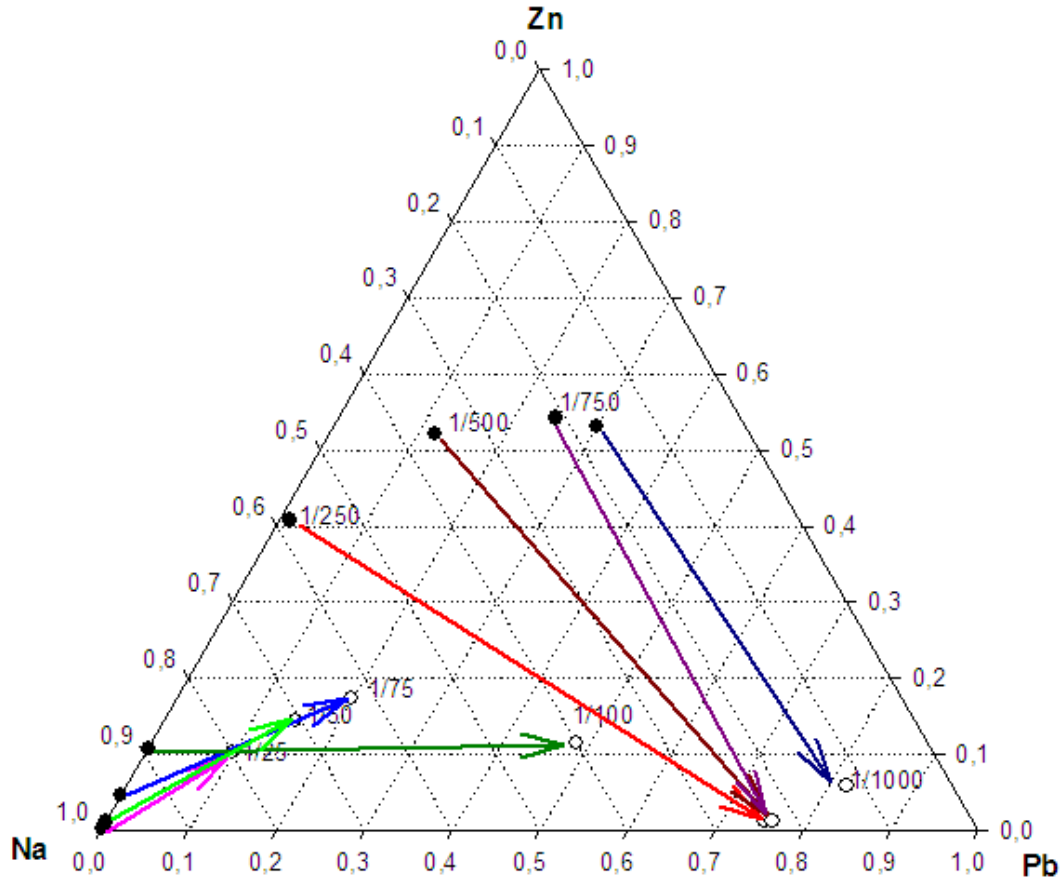


Şekil 9.3. Toplam çözelti konsantrasyonu 0,01 N için Pb-klinoptilolit ile Cd^{2+} iyonunun iyon değişim izotermi

$\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ve $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişimi ve $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi dengesi çalışmalarından görüldüğü üzere sentetik klinoptilolit kurşun iyonuna her durumda yüksek bir seçicilik sergilemektedir.

9.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ Üçlü İyon Değişimi Dengesi Çalışmaları

Klinoptilolitte $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi çalışmalarında belirlenen üçlü denge izotermi Şekil 9.4’de verilmektedir. Numuneler g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/25-1/1000 arasında değişecek şekilde hazırlanmış olup her bir nokta en üç kez tekrarlanıp, bulunan sonuçların ortalaması alınmıştır (EK-21).



Şekil 9.4. Sentetik klinoptilolitte 0,01 N toplam derişimde $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü sistemi için belirlenen denge izotermi
 ○ Az değerleri ● As değerleri

Na-formundaki sentetik klinoptilolit her g klinoptilolit/mL çözelti oranlarında kurşun iyonuna yüksek seçicilik göstermektedir. Ancak, Na-formundaki sentetik klinoptilolit Zn^{2+} iyonuna belirli g klinoptilolit/ mL çözelti oranlarında seçici davranmaktadır. EK-21'deki Çizelge 21.5'den bu sistem için üçlü ayırma faktörlerine bakıldığında g klinoptilolit/mL çözelti oranı 1/250-1/1000 arasında değiştiğinde sentetik klinoptilolit Na^+ iyonuna Zn^{2+} iyonuna oranla daha seçici davranmaktadır.

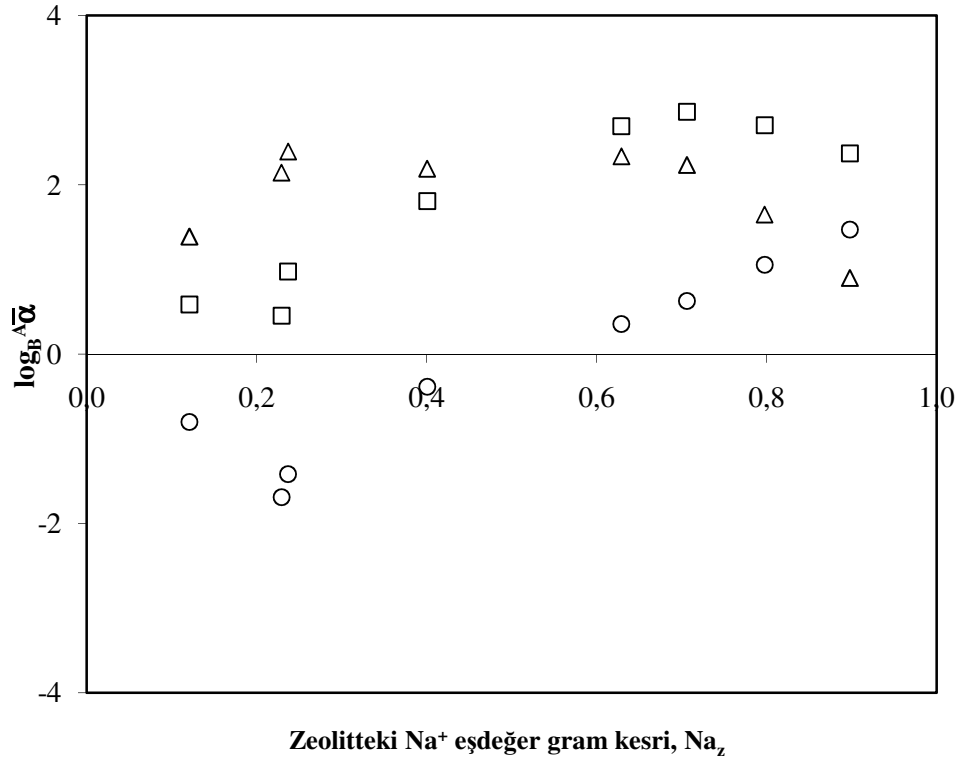
Sentetik klinoptilolitte g klinoptilolit/mL çözelti oranı 1/25-1/100 arasında değiştiğinde $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Na}^+$, g klinoptilolit/mL çözelti oranı 1/250-1/1000 arasında değiştiğinde ise $\text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Zn}^{2+}$ olarak seçicilik sıralaması belirlenmiştir.

$\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ sisteminin ikili sistemden farklı davranıp davranmadığını belirlemek amacıyla ikili faktörü (α_{AB}) ile sözde ikili ayırma faktörlerinin (${}^A_B\alpha$) karşılaştırılması Çizelge 9.2’de verilmiştir. Bu çizelgeden görüldüğü üzere ortamda Zn^{2+} iyonunun bulunması Na-formundaki sentetik klinoptilolit Pb^{2+} iyonuna olan seçiciliğini artırmıştır. Sistemde g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/50 -1/75 arasında sentetik klinoptilolit Zn^{2+} iyonuna seçiciliğinde ikili sistemlere göre bir artış oluşmasına rağmen diğer noktalarda azalma meydana gelmiştir.

Çizelge 9.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ sistemi için ikili ve üçlü ayırma faktörlerinin karşılaştırılması

Klinoptilolit/Çözelti	α_{PbNa}	${}^{\text{Pb}}_{\text{Na}}\alpha$	α_{ZnNa}	${}^{\text{Zn}}_{\text{Na}}\alpha$
1/25	22,1	233	48,9	29,4
1/50	36,1	505	8,02	11,4
1/75	32,6	724	3,31	4,22
1/100	131	491	2,53	2,26
1/250	9,71	63,9	0,63	0,412
1/500	2,90	9,43	0,31	0,038
1/750	2,10	2,83	0,36	0,020
1/1000	1,17	3,84	0,28	0,157

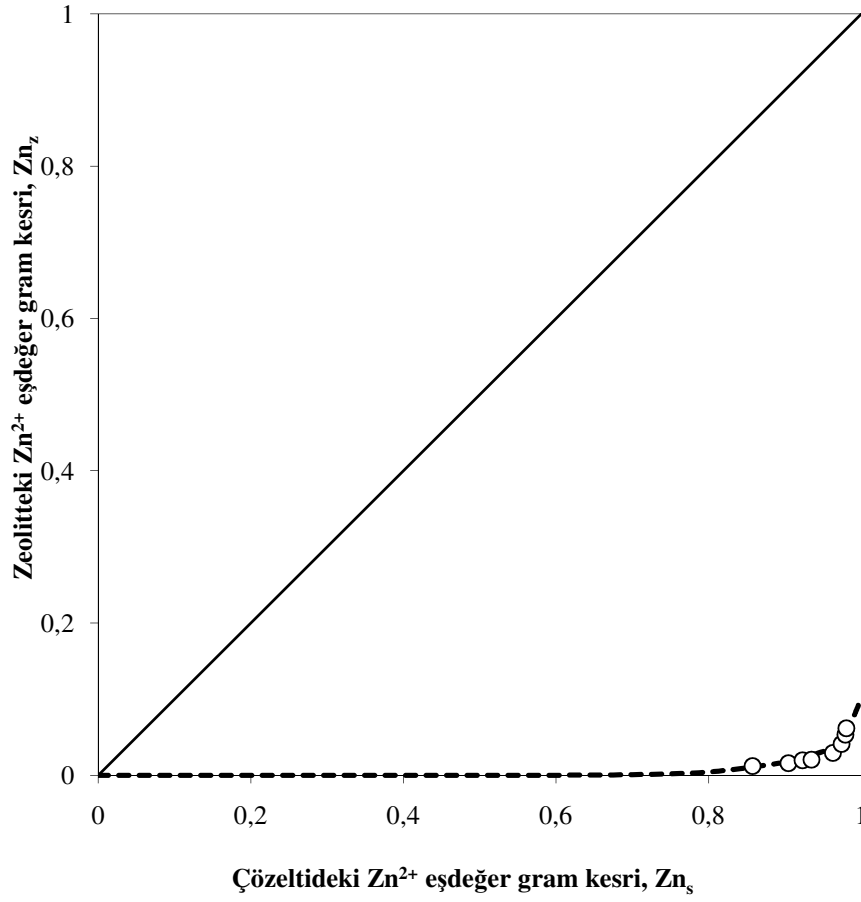
Sistemde zeolitteki Na^+ eşdeğer gram kesrine karşılık sözde-ikili ayırma faktörleri grafiğe geçirilmiştir. Şekil 9.5’den görüldüğü üzere, sentetik klinoptilolit Pb^{2+} iyonuna yüksek oranda seçici davranmaktadır. Na-formundaki sentetik klinoptilolit Zn^{2+} iyonuna zeolitteki Na^+ eşdeğer gram kesrinin (Na_z) arttığı noktalarda ($\sim >0,60$) klinoptilolit tercih ettiği katyondur. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişimi çalışmalarının ikili ayırma faktörleriyle karşılaştırıldığında, ortamda Pb^{2+} katyonun bulunması Zn^{2+} iyonunun davranışında bir değişim meydana getirmemiştir.



Şekil 9.5. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ sistemi için sözde-ikili ayırma faktörü ile Na_z arasındaki ilişki Δ A=Pb , B=Zn ; $\circ$ A=Zn , B=Na ; $\square$ A=Pb , B=Na

Sistemdeki iyonların davranışının daha net belirlenebilmesi amacıyla $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişimi dengesi çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla Pb-formundaki sentetik klinoptilolit 0,01 N toplam derişimindeki çinko çözeltisi ile muamele edilmiştir. Denge deneyi çalışmaları için g klinoptilolit/mL çözelti oranı 1/25-1/1000 arasında değişen numuneler hazırlanmıştır. Sonuçlar EK-22’de verilmektedir.

Sentetik klinoptilolitte $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişimi için belirlenen denge izotermi Şekil 9.6’de gösterilmiştir. Elde edilen izoterm net bir şekilde Pb^{2+} seçiciliği sergilemektedir. Bu sonuç $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi çalışmalarımızla da uyumludur. Çalışmamız sonucunda $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişimi için $K_a=1,68 \times 10^{-6}$, $\Delta G^0= 8,23 \text{ kJ/eşg}$ olarak bulunmuştur. Bu sistem için belirlenen Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallik grafikleri EK-23’de verilmektedir.

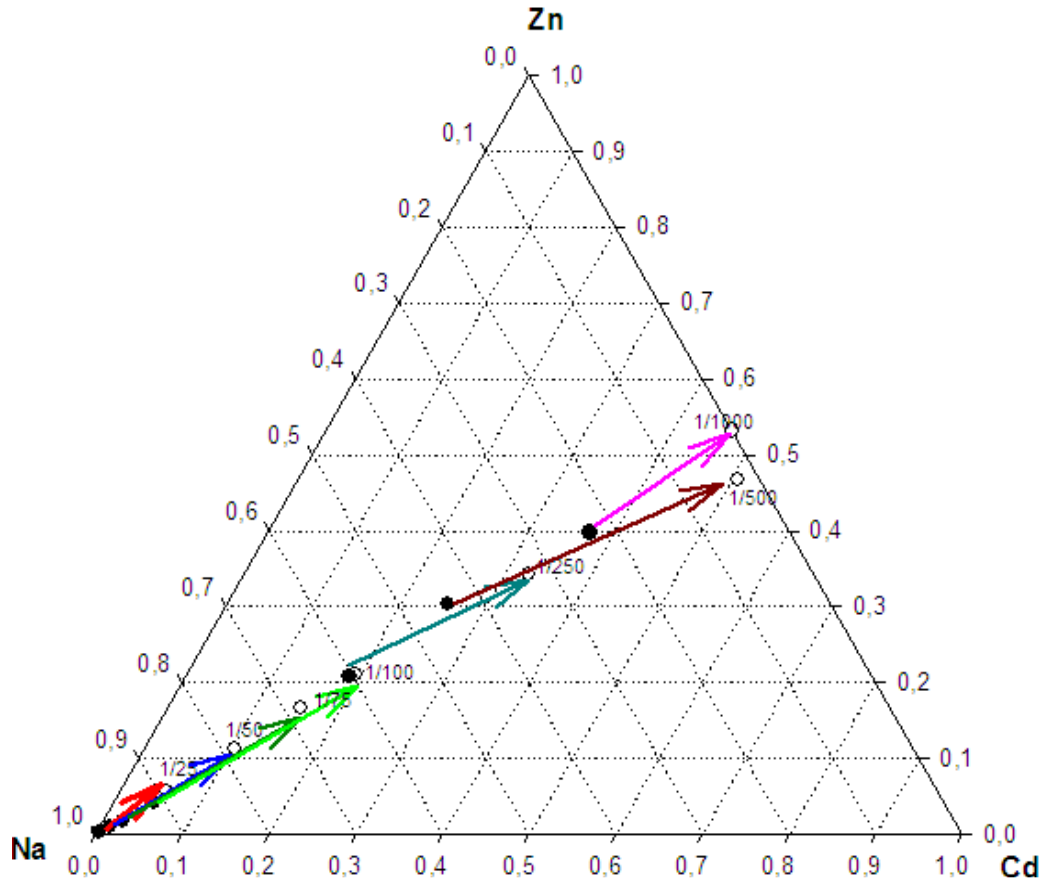


Şekil 9.6. Toplam çözelti konsantrasyonu 0,01 N için Pb-klinoptilolit ile Zn^{2+} iyonunun iyon değişim izotermini

Na^+/Pb^{2+} , Na^+/Zn^{2+} ve Pb^{2+}/Zn^{2+} ikili iyon değişimi ve $Na^+/Pb^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişimi dengesi çalışmalarından görüldüğü üzere sentetik klinoptilolit kurşun iyonuna her durumda yüksek bir seçicilik sergilemektedir.

9.3. $Na^+/Zn^{2+}/Cd^{2+}$ Üçlü İyon Değişimi Dengesi Çalışmaları

Klinoptilolitte $Na^+/Zn^{2+}/Cd^{2+}$ üçlü iyon değişimi çalışmalarında belirlenen üçlü denge izotermini Şekil 9.7’de verilmekte olup elde edilen deney sonuçları EK-24’de verilmektedir.



Şekil 9.7. Sentetik klinoptilolitte 0,01 N toplam konsantrasyonda $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü sistemi için belirlenen denge izoterminin $\circ$ Az değerleri $\bullet$ As değerleri

$\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi denge izoterminden de görüldüğü üzere (Şekil 9.7) çalışmadaki deneysel veriler doğrusal bir şekilde sıralanmış olup sentetik klinoptilolitin hem Cd^{2+} iyonuna hem de Zn^{2+} iyonuna seçici davrandığı belirlenmiştir.

Na-formundaki sentetik klinoptilolitin bu iki ağır metal katyonundan hangisine daha seçici davrandığı sistemin üçlü ayırma faktörlerinden belirlenebilir (EK-24'deki Çizelge 24.7). Sistemde g klinoptilolit/mL çözelti oranı 1/25-1/100 arasında değiştiğinde Zn^{2+} için belirlenen üçlü ayırma faktörü değerleri, sistemde bulunan Cd^{2+} ve Na^+ iyonlarının üçlü ayırma faktörü değerlerine göre daha yüksektir. Bu bölge için sentetik klinoptilolitin seçiciliği $\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Na}^+$ olarak belirtilebilir. Sistemde g klinoptilolit/mL çözelti oranı 1/250-1/500 arasında değiştiğinde ise Cd^{2+} için belirlenen ayırma faktörü değerleri, sistemdeki diğer katyonların üçlü ayırma

faktöründen büyük olup sentetik klinoptilolit $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Na}^+$ biçiminde bir seçicilik sıralaması sergilemektedir.

$\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sisteminin ikili sistemden farklı davranıp davranmadığını belirlemek amacıyla ikili ve sözde ikili ayırma faktörlerinin karşılaştırılması Çizelge 9.3’de verilmiştir.

Çizelge 9.3. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için ikili ve sözde ikili ayırma faktörlerinin karşılaştırılması

Klinoptilolit/Çözelti	α_{CdNa}	$\alpha_{\text{Na}}^{\text{Cd}}$	α_{ZnNa}	$\alpha_{\text{Na}}^{\text{Zn}}$
1/25	19,66	26,0	48,87	37,9
1/50	4,31	10,8	8,02	14,8
1/75	4,76	9,38	3,31	13,2
1/100	3,13	6,30	2,53	7,81
1/250	1,20	3,18	0,63	3,00
1/500	0,72	34,2	0,31	26,5
1/750	0,64		0,36	
1/1000	0,36		0,28	

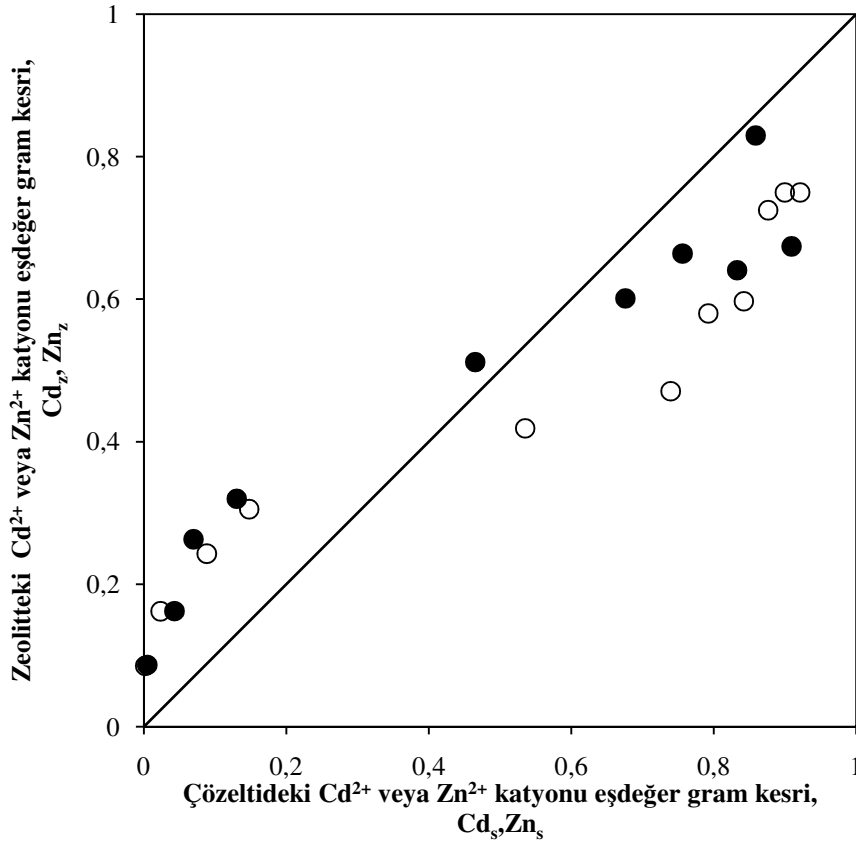
Sözde ikili ayırma faktörü ile ikili ayırma faktörlerinin karşılaştırılması neticesinde ortamda Zn^{2+} iyonunun bulunması sentetik klinoptilolit Cd^{2+} seçiciliğinde artışa neden olduğu görülmüştür. Ortamda Cd^{2+} iyonunun bulunması da g klinoptilolit/mL çözelti 1/25 noktası hariç Na-formundaki sentetik klinoptilolit Zn^{2+} karşı seçiciliğini artmıştır.

Zeolitteki Na^+ eşdeğer gram kesrine karşılık sistemdeki katyonların sözde ayırma faktörleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 9.8) Na-formundaki sentetik klinoptilolit Cd^{2+} ve Zn^{2+} katyonlarına tüm Na_z değerlerinde seçici davranmakta olup zeolitteki Na^+ eşdeğer gram kesri (Na_z) ~0,35’ten büyük olduğu durumlarda sistemin Zn^{2+} iyonuna, bu değerden küçük olduğunda ise Cd^{2+} iyonuna daha yüksek seçicilik sergilediği belirlenmiştir.



Şekil 9.8. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için sözde-ikili ayırma faktörü ile Na_z arasındaki ilişki Δ A=Zn , B=Cd ; $\circ$ A=Zn , B=Na ; $\square$ A=Cd , B=Na

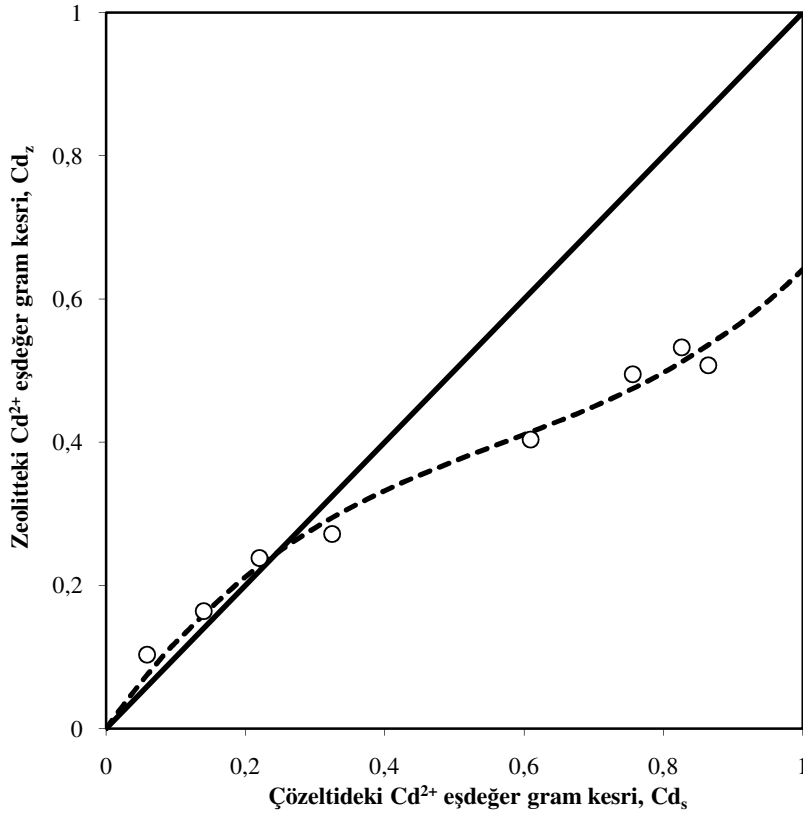
İkili iyon değişimde çinko ve kadmiyum iyonları için klinoptilolit belirli A_z değerinden sonra sodyum iyonuna seçici davranmasına rağmen Şekil 9.8'den görüldüğü üzere ortamda üçüncü bir katyonun bulunduğu ortamda davranışları değişmiştir. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ve $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişimi çalışmalarında (Şekil 9.9) belirli bir Na_z değerinden sonra Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarına seçici davranan Na-formundaki klinoptilolit bu iki ağır metal katyonunun bir arada bulunduğu durumda tüm Na_z değerlerinde daha seçici davranmışlardır.



Şekil 9.9. Na-formundaki sentetik klinoptilolitte Cd^{2+} ve Zn^{2+} ikili iyon değişimi çalışmaları ● Na^+/Cd^{2+} sistemi ○ Na^+/Zn^{2+} sistemi

Sistemdeki iyonların davranışının daha net belirlenebilmesi amacıyla Zn^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişimi dengesi çalışmaları, Zn-formundaki sentetik klinoptilolitin 0,01 N toplam derişimindeki Cd^{2+} çözeltisi ile muamele edilmesiyle gerçekleştirilmiştir (EK-25). Belirlenen denge izoterminin Şekil 9.10’da verilmektedir.

Çalışmada tam bir iyon değişimin meydana gelmediği ve en yüksek iyon değişim düzeyinin 0,65 olduğu belirlenmiştir (Şekil 9.10). Elde edilen denge izoterminde sistem g klinoptilolit/mL çözelti oranı 1/25-1/75 arasında değiştiğinde diyagonale çok yakın veriler elde edilmiş olup bu bölgede Cd^{2+} iyonuna seçici davranmaktadır. Sistemde g klinoptilolit/ mL çözelti oranı 1/100-1/1000 arasında değiştiğinde ise sentetik klinoptilolit Zn^{2+} iyonu tercih etmektedir. Çalışmamız sonucunda Zn^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişimi için $K_a=0,283$, $\Delta G^0=0,78$ kJ/eşg olarak bulunmuştur.



Şekil 9.10. Toplam çözelti konsantrasyonu 0,01 N için Zn-klinoptilolit ile Cd^{2+} iyonunun iyon değişim izotermi

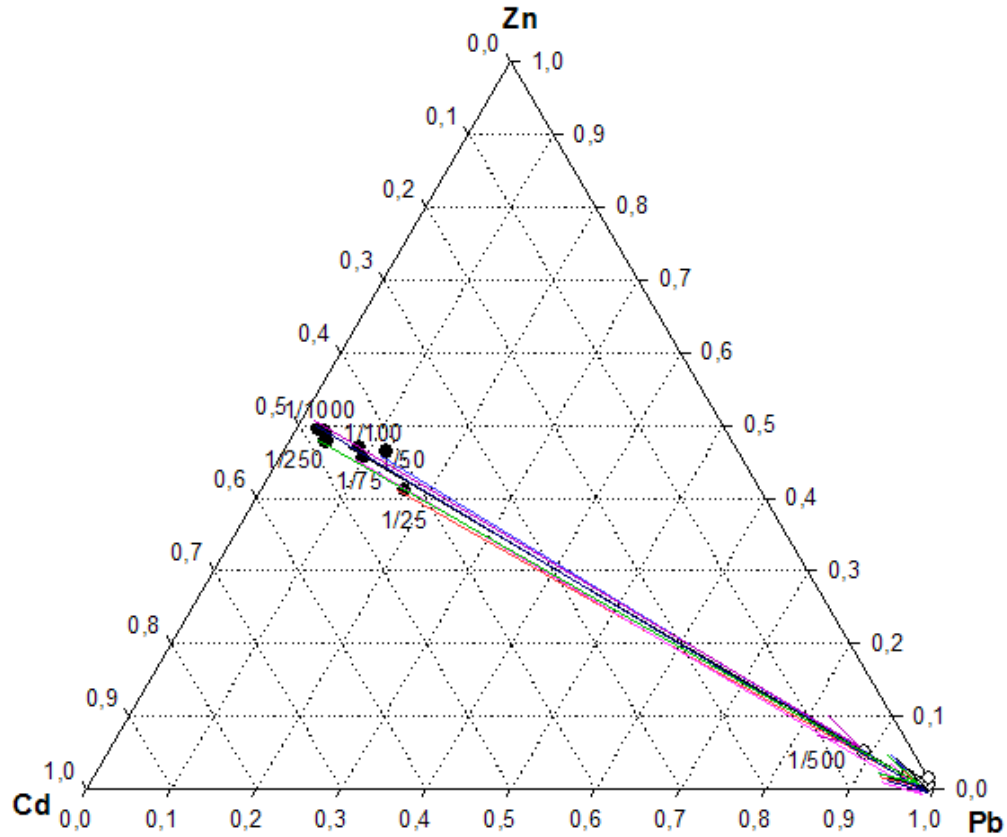
Çalışmada belirlenen Kielland eğrisi ve çözelti ve zeolit fazlarının ideallikten sapması EK-26'da verilmektedir.

$\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişimi çalışmalarındaki izotermeler karşılaştırıldığında sentetik klinoptilolit kadmiyum iyonuna daha seçici davranmakta iken bu iki katyonun beraber bulunduğu $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim sisteminde klinoptilolit Zn^{2+} daha fazla tercih ettiği belirlenmiştir.

9.4. $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ Üçlü İyon Değişimi Dengesi Çalışmaları

Sentetik klinoptilolitte $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi çalışmaları Pb-formundaki sentetik klinoptilolitin Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının 0,01 N toplam konsantrasyonundaki çözeltisiyle muamele edilerek belirlenmiştir. Çalışmadaki deneysel sonuçlar EK-27'de verilmektedir.

Sentetik klinoptilolitte $Pb^{2+}/Zn^{2+}/Cd^{2+}$ üçlü iyon değişim çalışmaları için elde edilen denge izotermi Şekil 9.11’de verilmektedir. Deneysel verilerin tamamı belirli bir noktada toplanmış olup sentetik klinoptilolitin çok yüksek oranda Pb^{2+} iyonu tercih ettiği görülmüştür (EK-27’deki Çizelge 27.5).



Şekil 9.11. Sentetik klinoptilolitte 0.01 N toplam derişimde $Pb^{2+}/Zn^{2+}/Cd^{2+}$ üçlü sistemi için belirlenen denge izotermi ○ Az değerleri ● As değerleri

Üçlü sistemin ikili sistemden farklı davranıp davranmadığını belirleyebilmek için ikili ve sözde ikili ayırma faktörlerinin karşılaştırılması yapılmıştır (Çizelge 9.4). Sistem tüm zeolitteki katyonun eşdeğer gram kesrinde (A_z) Pb^{2+} iyonuna seçici davranmıştır. Ortamda Pb^{2+} iyonu bulunduğunda, sentetik klinoptilolit Cd^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından hangi katyonu tercih edeceğine dair belirgin bir davranış göstermemiştir. Ortamda Zn^{2+} katyonunun bulunduğu durumda Pb-formundaki sentetik klinoptilolitin Cd^{2+} iyonuna seçiciliği, Pb^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişim çalışmalarına oranla çoğunlukla azalmıştır. Ortamda Cd^{2+} iyonu varken

Pb-formundaki klinoptilolit Zn^{2+} iyonuna tercihi $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim çalışmalarına oranla yükselme eğilimindedir.

Çizelge 9.4. $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için ikili ve sözde ikili ayırma faktörlerinin karşılaştırılması

Klinoptilolit/Çözelti	α_{CdPb}	α_{PbCd}	α_{ZnPb}	α_{PbZn}	α_{CdZn}	α_{ZnCd}
1/25	$5,04 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	$2,80 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-3}$	1,83	0,70
1/50	$4,91 \times 10^{-3}$	$5,09 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$2,54 \times 10^{-3}$	1,20	2,00
1/75	$3,53 \times 10^{-3}$	$9,41 \times 10^{-4}$	$1,69 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-3}$	1,11	0,71
1/100	$4,09 \times 10^{-3}$	$2,44 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$	0,78	2,22
1/250	$3,45 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-6}$	$1,17 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-3}$	0,43	0,001
1/500	$3,12 \times 10^{-3}$	$4,96 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$4,14 \times 10^{-3}$	0,32	1,20
1/750	$2,61 \times 10^{-3}$	-	$1,20 \times 10^{-3}$	-	0,24	-
1/1000	$2,93 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-3}$	$8,88 \times 10^{-4}$	0,16	1,50

9.5. Üçlü İyon Değişimi Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Çalışmalarda, sentetik klinoptilolit her durumda kurşun iyonuna seçici davranmaktadır. Ortamda üçüncü bir katyonun bulunması sentetik klinoptilolit kurşuna olan seçiciliğini artırmaktadır.

Ortamda kurşun iyonunun bulunması, Na-formundaki sentetik klinoptilolit çinko ve kadmiyum iyonlarına olan seçiciliğini azaltmıştır. Ancak, sözde ikili ayırma faktörlerine bakılınca sentetik klinoptilolit bu iki katyon için iyon değişim davranışlarının değişmediği görülmüştür.

İkili iyon değişim çalışmalarında Na-formundaki sentetik klinoptilolit kadmiyum iyonuna, çinko iyonuna göre biraz daha seçici davranmasına rağmen ortamda çinko iyonunun bulunması hem Na-formundaki hem de Pb-formundaki sentetik klinoptilolit Cd^{2+} iyonuna karşı seçiciliğini azalttığı görülmüştür.

10. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada, başlangıç bileşimi olarak $2\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12\text{SiO}_2 : 120 \text{H}_2\text{O}$ kullanılarak 145°C kristalizasyon sıcaklığında, 5 günlük kristalizasyon süresinde, 0,5g Gördes klinoptiloliti (G-2) aşırı kristali/100g sentez karışımı varlığında tek fazlı, yüksek saflıkta ve tek iyon formunda klinoptilolit sentezlenmiştir. $2\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12\text{SiO}_2 : 120 \text{H}_2\text{O}$ başlangıç bileşiminden aşırı kristali ilave edilmeden 145°C 'de 22 gün sonucunda mordenit mineralinin oluştuğu belirlenmiştir. Sisteme sentetik klinoptilolitin aşırı kristali olarak kullanıldığında sistemden tek fazlı mordenit mineralinin ve Bigadiç yöresine ait doğal klinoptilolitin (CLI-6 (-100 ağ gözü)) aşırı kristali olarak ilavesinde ise sistemden mordenit+klinoptilolit mineralinin beraber oluştuğu gözlenmiştir. Aşırı kristali olarak kullanılan klinoptilolitlerin tanecik boyutlarının çok küçük olması ve sistemde çözünmesi nedeniyle tek fazlı klinoptilolit mineralinin sentezlenemediği düşünülmektedir. Başlangıç bileşimi $2\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12\text{SiO}_2 : 120 \text{H}_2\text{O}$ olan sistemde, farklı yörelere ait ve farklı tanecik boyutlu doğal klinoptilolitlerin aşırı kristali olarak kullanılmasının etkileri araştırılabilir.

Sentetik klinoptilolit, literatürde doğal klinoptilolit örnekleriyle yapılan çalışmalara oranla daha yüksek kapasite sergilediği saptanmıştır. Na-formundaki, safsızlık içermeyen ve yüksek kristallikte olan bir klinoptilolit ile yapılan iyon değişiminde katyonlar klinoptilolitin tüm bölgelerine kolaylıkla ulaşmaktadır. Sentetik klinoptilolitin gözeneklerinin açık olması nedeniyle yapıdaki tüm katyonlar yerdeğiştirebilir durumdadır. Doğal klinoptilolitlerin yapısındaki safsızlıklar ve iyon değişiminde kullanılacak katyonların klinoptilolitin yapısındaki bazı bölgelere kolaylıkla ulaşamaması nedeniyle her katyon için farklı bir iyon değişim kapasitesi sergilediği görülmüştür. İyon değişimi çalışmalarında doğal klinoptilolitin her katyon için iyon değişim kapasitesinin belirlenmesi gerekmektedir.

Na-formundaki sentetik klinoptilolit ile yapılan bu çalışmada belirlenen seçicilik sıralaması, $\text{NH}_4^+ \cong \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \cong \text{Na}^+ \cong \text{Zn}^{2+}$ 'dir. $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişiminde sentetik klinoptilolit amonyuma tüm noktalarda seçici davranmakta olup $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ve

$\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişimi çalışmalarında sigmoidal bir seçicilik sergilemektedir. Sentetik klinoptilolit literatürde doğal klinoptilolitlerle yapılan NH_4^+ , Cd^{2+} ve Zn^{2+} ikili iyon değişim çalışmalarına oranla daha yüksek bir seçicilik sergilenmiştir. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişiminde sentetik klinoptilolit kurşun iyonuna yüksek seçicilik göstermesine rağmen literatürde Pb^{2+} iyonu ile yapılan çalışmalar içinde belirgin bir fark görölmemiştir.

Üçlü iyon değişimi çalışmalarında, sentetik klinoptilolit kurşun iyonuna çok seçici davrandığı görölmiş olup sentetik klinoptilolit kurşun iyonuna seçiciliği ortamda bulunan diğer katyonlardan etkilenmemektedir. Ortamda kurşun iyonu bulunduğunda Na-formundaki sentetik klinoptilolit çinko ve kadmiyum iyonlarına davranışında değişiklik meydana gelmemiştir. Ortamda rekabet edebilen katyon olarak kadmiyum ve çinko iyonu bulunduğu zaman zeolitin ikili iyon değişim çalışmalarının aksine her iki iyon da seçici davranmıştır. Ancak, Na-formundaki klinoptilolit bu iki katyona davranışında belirgin bir fark görölmemiştir. Bu nedenle, çözelti konsantrasyonu sabit tutulup farklı $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ oranlarında çalışmalar gerçekleştirilebilir.

Ayrıca, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} bir arada bulunduğu kağıt endüstrisi, gübre sanayi, demir-elik sanayilerinde atık sularındaki konsantrasyonları temel alınarak iyon değişim çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. “Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği”, *T.C. Resmi Gazete*, Sayı: 25687, 31.12.2004.
2. Eckenfelder, W.W.Jr., “Water (Pollution)”, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th ed., 15, *John Wiley and Sons*, USA, 406-424 (1998).
3. Jama, M.A., Yücel H., “Equilibrium studies of sodium-ammonium, potassium-ammonium and calcium-ammonium exchanges on clinoptilolite zeolite”, *Sep. Sci. Tech.*, 24(15): 1393-1416 (1990).
4. Colella, C., “Ion exchange equilibria in zeolite minerals”, *Mineral. Deposita*, 31: 554-562 (1996).
5. Szostak, R., “Handbook of Molecular Sieves”, *Van Nostrand Rienhold*, New York, 126-132 (1992).
6. Breck, D.W., “Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use”, *John Wiley and Sons, Inc.*, USA, 529-592 (1974).
7. Ackley, M.W., Giese, R.F., Yang, R.T., “Clinoptilolite: Untapped potential for kinetic gas separations”, *Zeolites*, 12: 780-788 (1992).
8. Roland, E., Kleinschmit, P., “Zeolites”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, A28, *VCH Verlagsgesellschaft*, Germany, 475-504 (1996).
9. von Ballmoos, R., “Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites”, *Butterworth and Co. Ltd.*, Great Britain, 48-51, 76-77 (1984).
10. Gotardi, G., Galli, E., “Natural Zeolites”, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, Germany, 256-305 (1985).
11. Tsistsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., “Natural Zeolites”, *Ellis Harwood Limited*, Great Britain, 1-63 (1992).
12. Ames, L.L.Jr., “Synthesis of a clinoptilolite-like zeolite”, *The American Mineralogist*, 48: 1374-1380 (1963).
13. Goto, Y., “Synthesis of clinoptilolite”, *American Mineralogist*, 62: 330-332 (1977).
14. Chi, C.H., Sand, L.B., “Synthesis of Na- and K-clinoptilolite endmembers”, *Nature*, 304: 255-257 (1983).
15. Satokawa, S., Itabashi, K., “Crystallization of single phase (K,Na)-clinoptilolite”, *Microporous Materials*, 8: 49-55 (1997).

16. Williams, C.D., "Synthesis of pure clinoptilolite without the use of seed crystals", *Chem. Commun.*, 2113-2114 (1997).
17. Zhao, D.Z., Kevan, L., Szostak, R., "Hydrothermal synthesis of alkali cation heulandite aluminosilicate molecular sieves", *Zeolites*, 19: 366-369 (1997).
18. Zhao, D.Z., Cleare, K., Oliver, C., Ingram, C., Cook, D., Szostak, R., Kevan, L., "Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolites", *Microporous and Mesoporous Materials*, 21: 371-379 (1998).
19. Tanaka, H., Yamasaki, N., Muratani, M., Hino, R., "Structure and formation process of (K, Na)-clinoptilolite", *Materials Research Bulletin*, 38: 713-722 (2003).
20. Güvenir, Ö., "Synthesis and characterization of clinoptilolite", Yüksek Lisans Tezi, *ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-95 (2005).
21. Güvenir, Ö., Kalıpçılar H., Çulfaz, A., "Crystallization field study for the formation of single phase sodium clinoptilolite: Batch composition, seed and temperature effects", *Cryst. Res. Technol.*, 44(3): 293-299 (2009).
22. Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., "Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites", *Water Res.*, 18 (12): 1501-1507 (1984).
23. Suzuki, M., Ha, K., "Equilibrium and rates of ammonium ion exchange by clinoptilolite", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 17(2): 139-145 (1984).
24. Townsend, R.P., Loizidou, M., "Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: 1. Sodium-ammonium equilibria", *Zeolites*, 4: 191-195 (1984).
25. Loizidou, M., Townsend, R.P., "Ion exchange properties of natural clinoptilolite, ferrierite and mordenite: Part 2. Lead-sodium and lead-ammonium equilibria", *Zeolites*, 7: 153-159 (1987).
26. Loizidou, M., Townsend, R.P., "Exchange of cadmium into the sodium and ammonium forms of the natural zeolites clinoptilolite, mordenite, and ferrierite", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1911-1916 (1987).
27. Haralambous, A., Maliou, E., Malamis, M., "The use of zeolite for ammonium uptake", *Water Science Technology*, 25 (1): 139-145 (1992).
28. Cooney, E.L., Booker, N.A., Shallcross, D.C., Stevens, G.W., "Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. I. Characterization of the zeolite", *Separation Science and Technology*, 34 (12): 2307-2327 (1999).

29. Faghihian, H., Marageh, M.G., Kazemian, H., "The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater", *Applied Radiation and Isotopes*, 50: 655-660 (1999).
30. Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., de Gennaro, B., de' Gennaro, M., Colella, C., " NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy", *Microporous and Mesoporous Materials*, 37: 337-343 (2000).
31. Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., "Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite", *Water Research*, 36: 2784-2792 (2002).
32. 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 Mesoporous Materials*, 61: 137-146 (2003).
33. Çulfaz, M., Yağız, M., "Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead-sodium and cadmium-sodium equilibria", *Separation and Purification Technology*, 37: 93-105 (2004).
34. de Gennaro, B., Colella, A., Cappelletti, P., Pansini, M., de' Gennaro, M., Colella, C., "Effectiveness of clinoptilolite in removing toxic cations from water: A comparative study", *Studies in Surface and Catalysis*, 158: 1153-1160 (2005).
35. Ashrafizadeh, S.N., Khorasani, Z., Gorjiara, M., "Ammonia removal from aqueous solutions by Iranian natural zeolite", *Separation Science and Technology*, 43: 960-978 (2008).
36. Langwaldt, J., "Ammonium removal from water by eight natural zeolites: A comparative study", *Separation Science and Technology*, 43: 2166-2182 (2008).
37. Wang, Y., Lin, F., Pang, W., "Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites", *Journal of Hazardous Materials*, 160: 371-375 (2008).
38. Franklin, K.R., Townsend, R.P., "Multicomponent ion exchange in zeolites Part 1.-Equilibrium properties of the sodium/calcium/magnesium zeolite A system", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 81: 1071-1086 (1985).
39. Ahmed, S., Chughtai, S., Keane, M.A., "The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite", *Separation and Purification Technology*, 13: 57-64 (1998).
40. Petrus, R., Warchol, J.K., "Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems", *Water Research*, 39: 819-830 (2005).

41. Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., "The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals", *Separation and Purification Technology*, 46: 202-207 (2005).
42. Yalçın, H., Koç, T., "Elektrokimya", *Palme Yayıncılık*, Ankara, 34-40 (1999).
43. Dyer, A., Enamy, H., Townsend, R.P., "The plotting and interpretation of ion-exchange isotherms in zeolite systems", *Separation Science and Technology*, 18 (2): 173-183 (1981).
44. Berkem, A.R., "Modern Fizikokimya", *İst. Üniv. Yayınları*, İstanbul, 200-313 (1972).
45. Helfferich, F., "Ion exchange", *Mc Graw-Hill Company, Inc.*, USA, 95-249 (1962).
46. Bektaş, N., Kara, S., "Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: Equilibrium and kinetic studies", *Separation and Purification Technology*, 39:189-200 (2004).
47. Maranon, E., Ulmanu, M., Fernandez, Y., Anger, I., Castrillon, L., "Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff", *Journal of Hazardous Materials*, B137:1402-1409 (2006).
48. Park, S.J., Lee, H.S., Yoon, T.I., "The evaluation of enhanced nitrification by immobilized biofilm on a clinoptilolite carrier", *Bioresource Technology*, 82:183-189 (2002).
49. Cundy, C.S., Cox, P.A., "The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism", *Microporous and Mesoporous Materials*, 82: 1-78 (2005).
50. Caputo, D., Pepe, F., "Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review", *Microporous and Mesoporous Materials*, 105: 222-231 (2007).
51. Ouki, S.K., Kavannagh, M., "Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents", *Waste Management and Research*, 15: 383-394 (1997).
52. Formica, J., "X-ray diffraction", Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Settle, F.A., *Prentice Hall PTR*, New Jersey, 339-361 (1997).
53. Sneddon, J., "Atomic absorption spectrometry", Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Settle, F.A., *Prentice Hall PTR*, New Jersey, 373-393 (1997).

54. Varnes, A.W., "Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy", Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Settle, F.A., **Prentice Hall PTR**, New Jersey, 395-418 (1997).
55. Greenberg, A.E., Connors, J.J., Jenkins, D., "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th ed.", **American Public Health Association**, USA, 356-360 (1980).

EKLER

EK-1 Sentez çalışmalarında gerekli olan hammaddelerin hesaplanması

Standart başlangıç bileşimi 2,0 Na₂O: Al₂O₃: 12,0 SiO₂: 120 H₂O olan sistem için örnek hesaplama aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

- Sodyumhidroksit pellet (%98 NaOH, %1,98 H₂O)
- Sodyum alüminat (% 55 Al₂O₃, %44 Na₂O, %1 H₂O)
- Ludox AS-30 (%30 SiO₂, % 70 H₂O)
- Saf su

Gerekli silisyum oksit miktarının belirlenmesi

Ludox AS-30 miktarı :

$$= 12,0 \text{ mol SiO}_2 \times \frac{60,0843 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mol SiO}_2} \times \frac{100 \text{ g Ludox AS-30}}{30 \text{ g SiO}_2}$$

$$= 2403,372 \text{ g Ludox AS-30}$$

Ludox AS-30'dan kaynaklanan H₂O miktarı:

$$= 2403,372 \text{ g Ludox AS-30} \times \frac{70 \text{ g H}_2\text{O}}{100 \text{ g Ludox AS-30}} = 1682,360 \text{ g H}_2\text{O}$$

EK-1 (Devam) Sentez çalışmalarında gerekli olan hammaddelerin hesaplanması

Gerekli sodyum alüminat miktarının belirlenmesi

Sodyum alüminat miktarı =

$$= 1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3 \times \frac{101,9612 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} \times \frac{100 \text{ g sodyum alüminat}}{55 \text{ g Al}_2\text{O}_3}$$

=185,384 g sodyum alüminat

Sodyum alüminattan kaynaklanan Na₂O=

$$= 185,384 \text{ g sodyum alüminat} \times \frac{44 \text{ g Na}_2\text{O}}{100 \text{ g sodyum alüminat}} = 81,569 \text{ g Na}_2\text{O}$$

Sodyum alüminattan kaynaklanan H₂O=

$$= 185,384 \text{ g sodyum alüminat} \times \frac{1 \text{ g H}_2\text{O}}{100 \text{ g sodyum alüminat}} = 1,854 \text{ g H}_2\text{O}$$

Gerekli sodyum hidroksit miktarının belirlenmesi

Bileşim için gerekli toplam Na₂O=

$$= 2,0 \text{ mol Na}_2\text{O} \times \frac{61,9788 \text{ g Na}_2\text{O}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}} = 123,958 \text{ g Na}_2\text{O}$$

EK-1 (Devam) Sentez çalışmalarında gerekli olan hammaddelerin hesaplanması

$$\left(\begin{array}{c} \text{Eklenmesi gerekli Na}_2\text{O} \\ \text{miktarı} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Toplam} \\ \text{miktar} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Sodyum alüminattan gelen} \\ \text{miktar} \end{array} \right)$$

$$\text{Eklenmesi gereken miktar} = 123,958 - 81,569 = 42,389 \text{ g Na}_2\text{O}$$

Kullanılacak olan NaOH miktarı=

$$= 42,389 \text{ g Na}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{O}}{61,9788 \text{ g Na}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol Na}_2\text{O}} \times \frac{39,9970 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{100 \text{ g pellet}}{97 \text{ g NaOH}}$$

$$= 56,402 \text{ g NaOH pellet}$$

Sodyum hidroksitten kaynaklanan H₂O miktarı=

$$= 56,402 \text{ g NaOH pellet} \times \frac{1,98 \text{ g H}_2\text{O}}{100 \text{ g pellet}} = 1,117 \text{ g H}_2\text{O}$$

EK-1 (Devam) Sentez çalışmalarında gerekli olan hammaddelerin hesaplanması

Gerekli saf su miktarı:

Bileşim için gerekli olan su miktarı =

$$= 120 \text{ mol H}_2\text{O} \times \frac{18,0152 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 2161,824 \text{ g H}_2\text{O}$$

Eklenmesi gerekli H₂O miktarı=

$$= (m_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{toplam}} - (m_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{Ludox AS-30}} - (m_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{NaOH}} - (m_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{sodyum alüminat}}$$

$$= 2161,824 - 1682,360 - 1,117 - 1,854$$

$$= 476,493 \text{ g H}_2\text{O}$$

Gerekli olan kimyasalların miktarı

$$\text{NaOH pellet} = 56,402 \text{ g}$$

$$\text{Sodyum alüminat} = 185,384 \text{ g}$$

$$\text{Ludox AS-30} = 2403,372 \text{ g}$$

$$\text{Saf su} = 476,493 \text{ g}$$

+

$$\text{Toplam} = 3121,651 \text{ g}$$

EK-1 (Devam) Sentez çalışmalarında gerekli olan hammaddelerin hesaplanması

100 g temel için

$$\begin{aligned} \text{NaOH pellet} &= \frac{56,402 \text{ g NaOH pellet}}{3121,651 \text{ g temel}} \times 100 \text{ g temel} \\ &= 1,81 \text{ g NaOH pellet} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sodyum alüminat} &= \frac{185,384 \text{ g sodyum alüminat}}{3121,651 \text{ g temel}} \times 100 \text{ g temel} \\ &= 5,94 \text{ g sodyum alüminat} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ludox AS-30} &= \frac{2403,372 \text{ g Ludox AS-30}}{3121,651 \text{ g temel}} \times 100 \text{ g temel} \\ &= 76,99 \text{ g Ludox AS-30} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Saf su} &= \frac{476,493 \text{ g H}_2\text{O}}{3121,651 \text{ g temel}} \times 100 \text{ g temel} \\ &= 15,25 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Standart başlangıç bileşimi 2,0 Na₂O: Al₂O₃: 12,0 SiO₂: 120 H₂O olarak belirtilen sistem için sentez çalışmalarında 100 g temelde kullanılacak madde miktarı

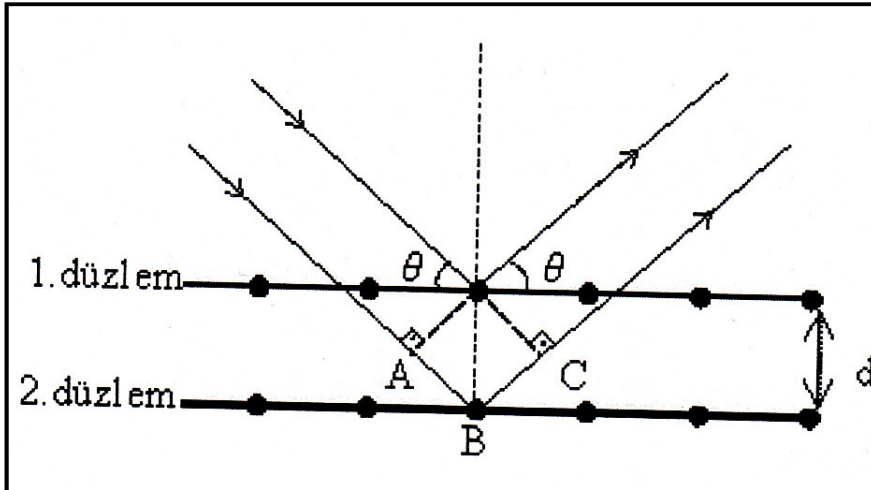
$$\begin{aligned} \text{NaOH pellet} &= 1,81 \text{ g} \\ \text{Sodyum alüminat} &= 5,94 \text{ g} \\ \text{Ludox AS-30} &= 76,99 \text{ g} \\ \text{Saf su} &= 15,26 \text{ g} \\ &+ \\ \text{Toplam} &= 100 \text{ g} \end{aligned}$$

EK-2 XRD cihazının çalışma prensibi [52]

X-ışını kırınımı kristal yapıdaki malzemelerin tanımlanabilmesi için çok yönlü kullanılan analitik bir tekniktir.

X-ışınları, dalga boyları yaklaşık $1 \text{ \AA}^{\circ}$ (10^{-10} m) olan elektromanyetik dalgalar olup 1895 yılında William Röntgen tarafından keşfedilmiştir. Max von Laue 1912 yılında bir kristaldeki atomların düzenli konumlarda sıralandığını ve sıralar arası uzaklığın $1 \text{ \AA}^{\circ}$ mertebesinde olduğunu düşünüp bir kristalin X-ışınları için üçboyutlu bir kırınım ağı olarak kullanılabileceğini belirlediler.

Bir kristali, düzenli aralıklarla sıralanmış özdeş ve birbirine paralel düzlemler olarak düşünülebilir. Düzlemlere belirli bir θ açısıyla yaklaşan bir elektromanyetik dalga kristale çarptığında her atomdan X-ışınlarının bir bölümü kırılır. Kırınıma uğrayan dalgalar Bragg yasası ile belirlenen doğrultularda yapısal girişim yaparak kırınım şiddetleri elde edilir.



Şekil 2.1. Bragg yasasının resimlemesi

EK-2 (Devam) XRD cihazının çalışma prensibi

Bragg yasasına göre farklı paralel düzlemden kırınıma uğrayan dalgaların, yapısal girişim oluşturabilmeleri için, aralarındaki optik yol farkının dalgalıboylarının tam katları olması gerekmektedir.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

Bu eşitlik Bragg yasası olarak bilinmekte olup eşitlikteki n kırınım mertebesini, λ ışının dalgalıboyunu, d paralel düzlemler arasındaki uzaklığı, θ ise ışını düzleme geliş açısını belirtmektedir.

Basit bir toz kırınım sistemi X-ışını oluştıurucusu, monokromatör, numune tutucusu, açı ölçer, dedektör ve çıktı ünitelerinden oluşmaktadır.

X-ışını kırınım desenleri farklı $2-\theta$ pozisyonlarında, farklı şiddetlerdeki piklerden oluşmaktadır. Bu desenler her kristal fazı için parmak izi gibi karakteristiktir.

EK-3 X-ışını kırınım verileri

Çizelge 3.1. Klinoptilolit için X-ışını kırınım verileri [9]

2- θ	d aralığı (Å ^o)	(I/I ₀)x100
9,88	8,956	100
11,19	7,910	50,9
13,06	6,780	13,5
16,91	5,243	15,7
17,36	5,110	27,0
19,10	4,648	22,0
22,36	3,976	64,7
26,05	3,421	43,1
26,29	3,390	15,5
26,88	3,317	13,2
28,15	3,170	36,5
28,60	3,121	19,5
30,06	2,973	33,7
32,01	2,796	33,1
32,78	2,732	14,6
36,83	2,441	8,5

EK-3 (Devam) X-ışını kırınım verileri

Çizelge 3.2. Mordenit için X-ışını kırınım verileri [9]

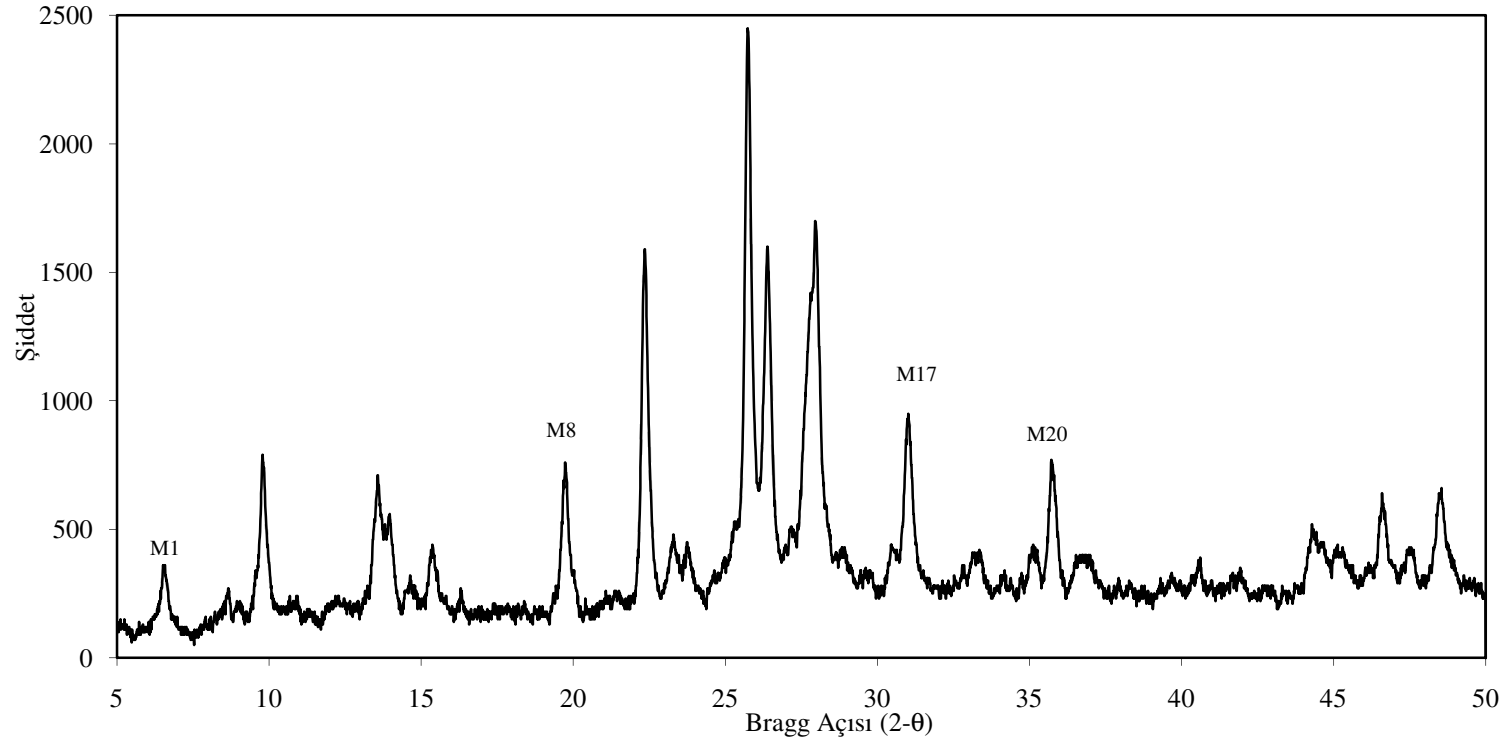
2- θ	d aralığı (Å)	(I/I ₀)x100
6,51	13,581	100
9,77	9,055	58,5
13,45	6,584	38,9
13,83	6,402	26,2
14,59	6,071	11,6
15,30	5,791	8,7
19,61	4,527	20,4
22,20	4,004	39,4
23,16	3,840	14,2
23,64	3,764	6,7
25,63	3,476	68,5
26,25	3,395	39,8
27,68	3,223	42,8
30,90	2,894	11,2
35,61	2,521	13,1

EK-3 (Devam) X-ışını kırınım verileri

Çizelge 3.3. Hölandit için X-ışını kırınım verileri [9]

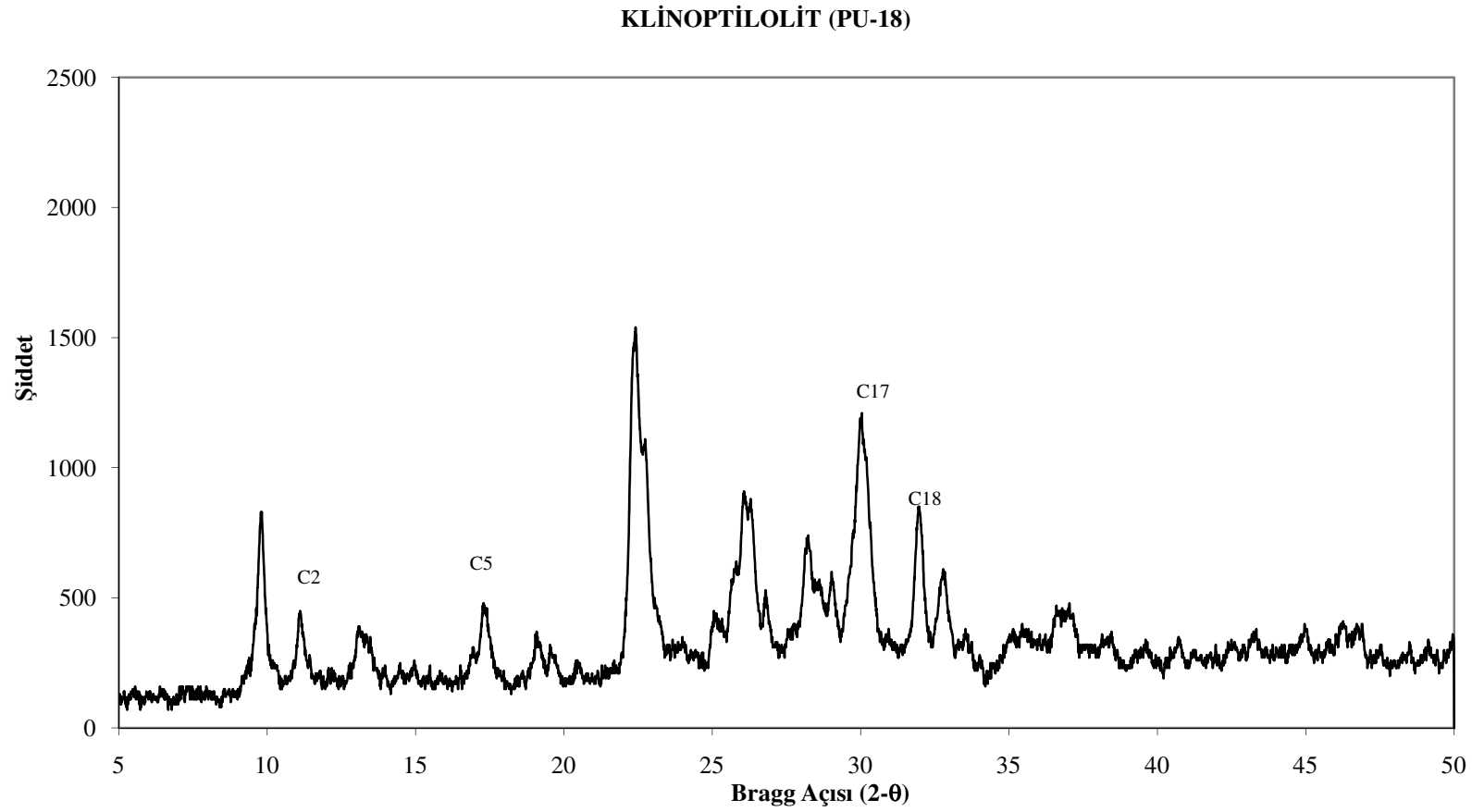
2- θ	d aralığı ($\text{\AA}$)	(I/I ₀)x100
9,85	8,979	100
11,08	7,988	62,2
13,03	6,793	17,0
16,86	5,258	12,4
17,20	5,156	33,0
19,04	4,661	22,0
22,21	4,002	63,7
25,96	3,432	55,3
26,24	3,396	20,2
26,68	3,341	21,0
28,09	3,177	49,1
28,49	3,133	37,7
28,94	3,086	25,0
30,01	2,978	30,7
31,75	2,819	48,0
32,70	2,738	11,6
35,56	2,525	7,3
36,62	2,454	12,2

EK-4 Klinoptilolit ve mordenit minerallerinin beraber olduğu sistemler için kalibrasyon eğrisi



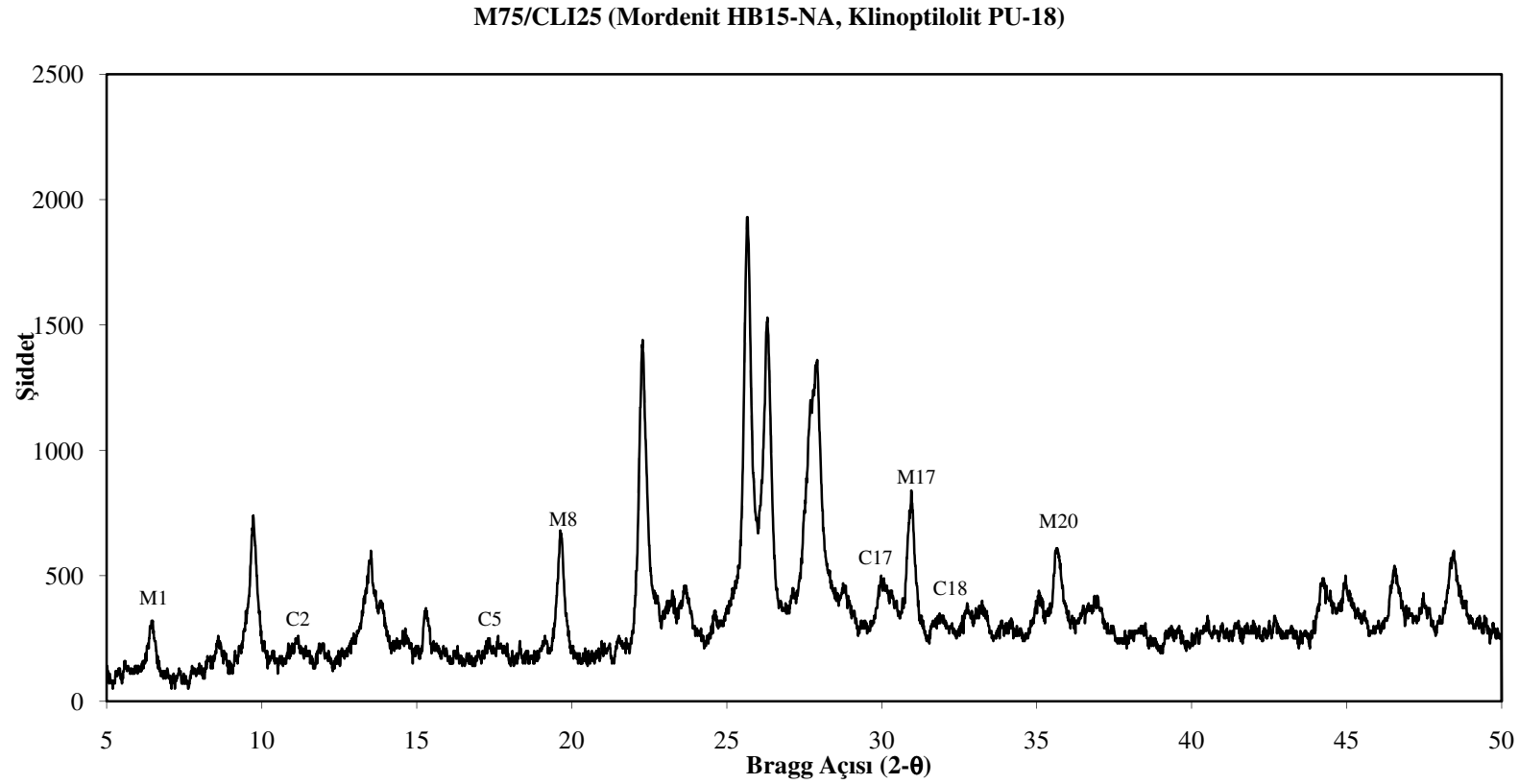
Şekil 4.1. Norton Company'den alınan HB15-NA kodlu mordenit mineralinin XRD deseni

EK-4 (Devam) Klinoptilolit ve mordenit minerallerinin beraber olduğu sistemler için kalibrasyon eğrisi



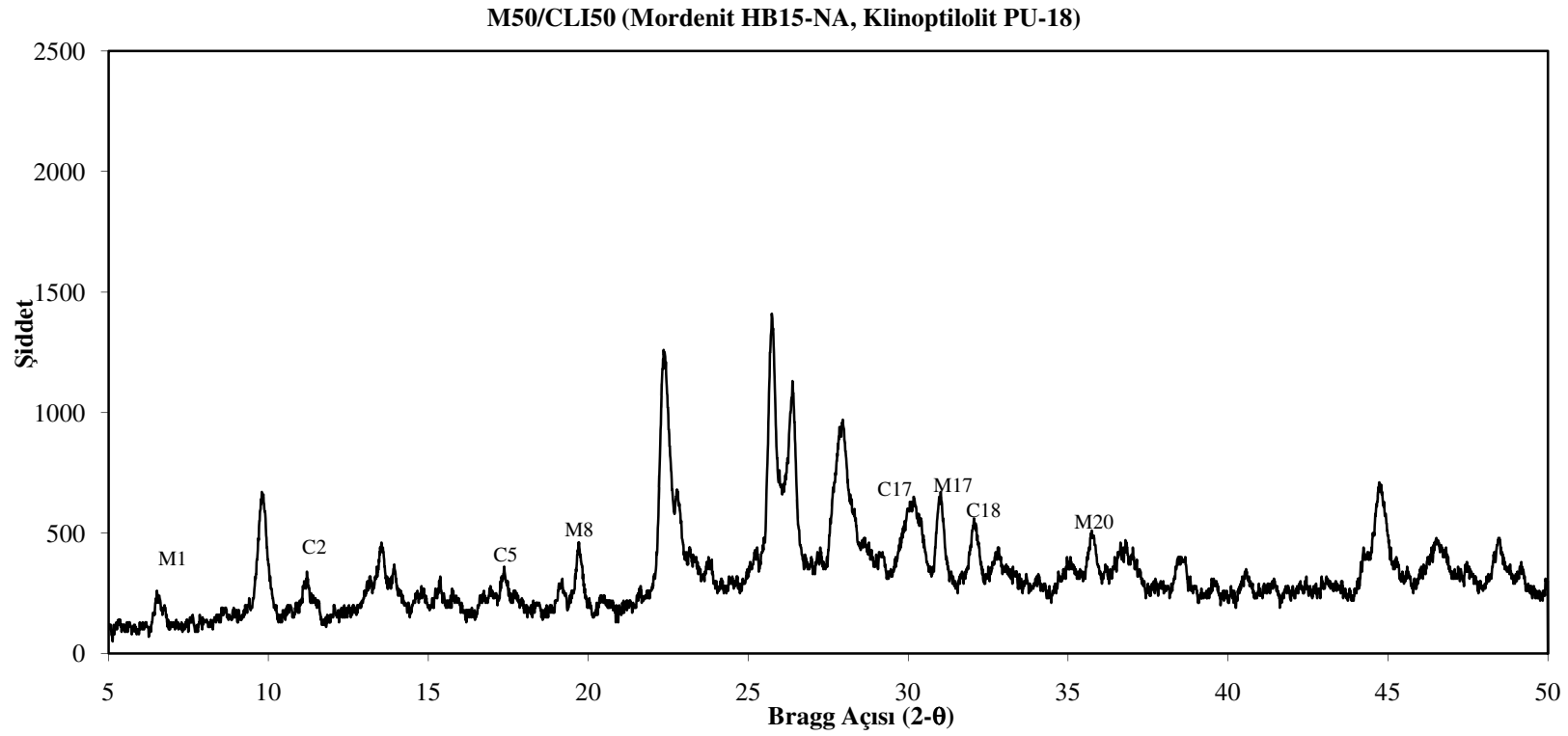
Şekil 4.2. Klinoptilolit mineralinin XRD deseni

EK-4 (Devam) Klinoptilolit ve mordenit minerallerinin beraber olduğu sistemler için kalibrasyon eğrisi



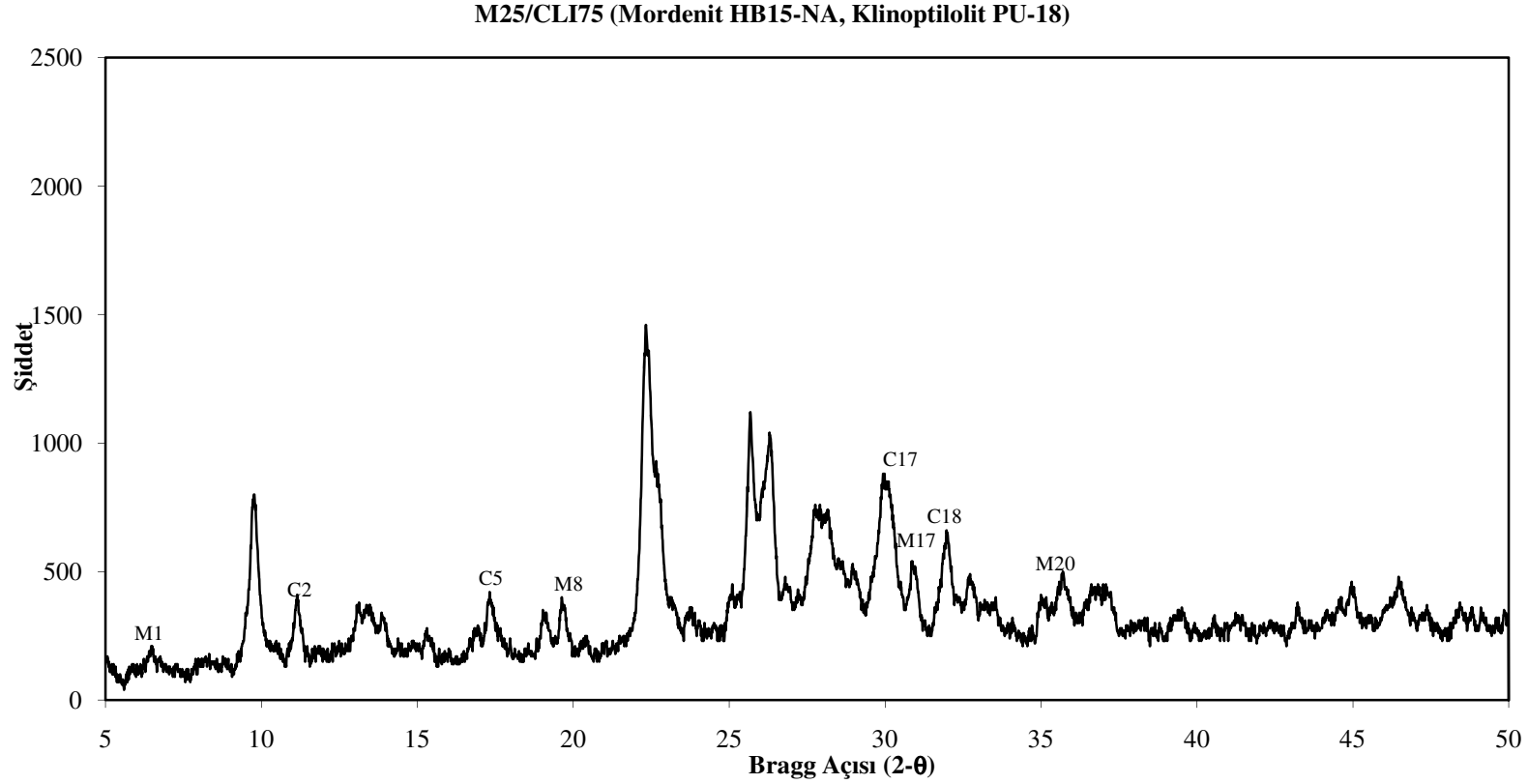
Şekil 4.3. Kalibrasyon eğrisini için %75 mordenit minerali ve %25 klinoptilolit minerali karıştırılarak elde edilen ürünün XRD deseni

EK-4 (Devam) Klinoptilolit ve mordenit minerallerinin beraber olduğu sistemler için kalibrasyon eğrisi



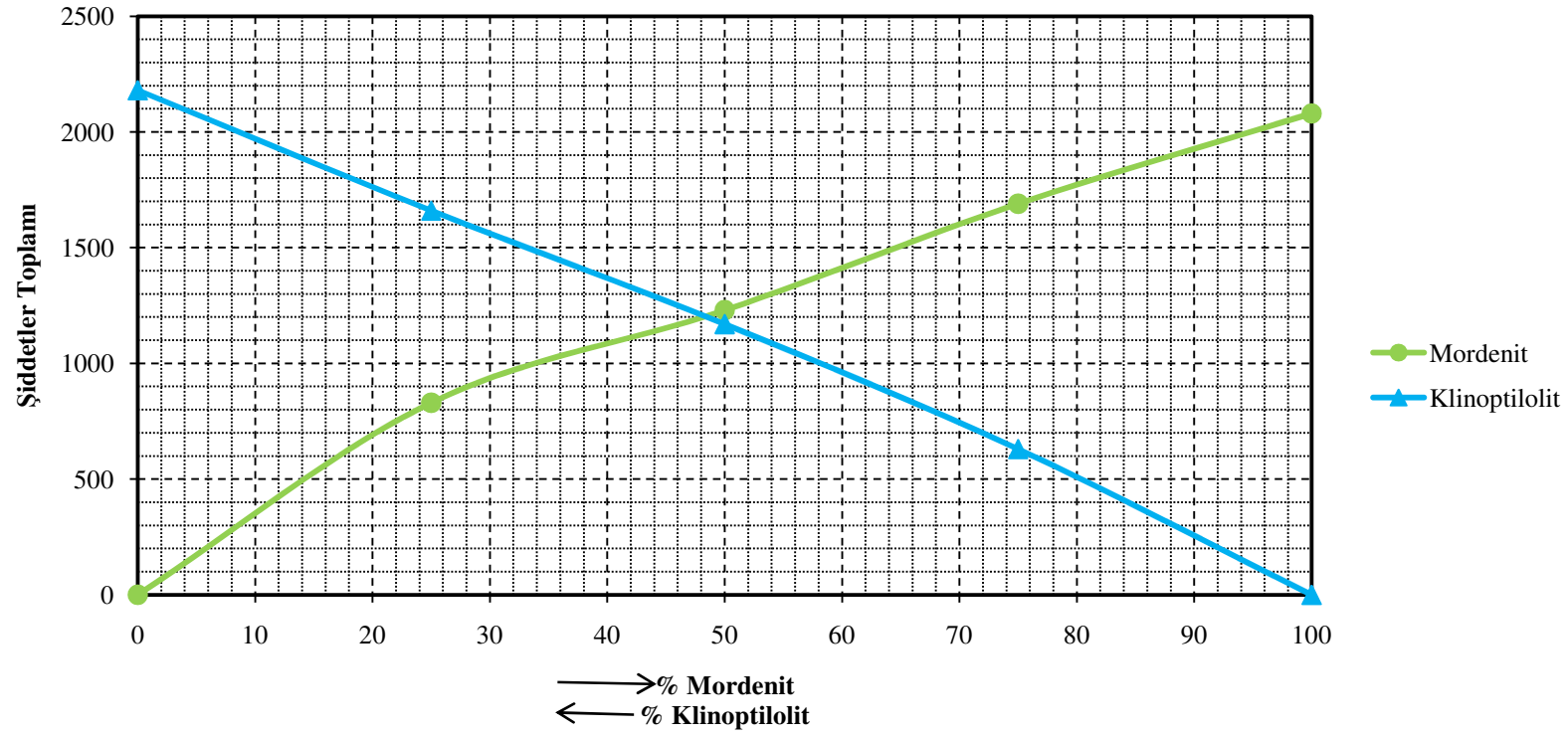
Şekil 4.4. Kalibrasyon eğrisini için %50 mordenit minerali ve %50 klinoptilolit minerali karıştırılarak elde edilen ürünün XRD deseni

EK-4 (Devam) Klinoptilolit ve mordenit minerallerinin beraber olduğu sistemler için kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.5. Kalibrasyon eğrisini için %25 mordenit minerali ve %75 klinoptilolit minerali karıştırılarak elde edilen ürünün XRD deseni

EK-4 (Devam) Klinoptilolit ve mordenit minerallerinin beraber olduğu sistemler için kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.6. Klinoptilolit ve mordenit minerallerinin beraber sentezlendiği sistemler için kalibrasyon eğrisi

EK-5 Sentez reçeteleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi

Çizelge 5.1. Klinoptilolit Sentezinde Kullanılan Molar Başlangıç Bileşimleri

Bileşim Kodu	Molar Başlangıç Bileşimi
BK-1	2,1 Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : 10 SiO ₂ : 110,1 H ₂ O
BK-2	2,0 Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : 12 SiO ₂ : 120 H ₂ O

Çizelge 5.2. 100 g'lık temel bileşim için kullanılan bileşimler

Bileşim Kodu	Na-Aluminat (g)	Al(OH) ₃ (g)	Ludox AS-30 (g)	Ludox AS-40 (g)	NaOH (g)	H ₂ O (g)
BK-1	A 6,55		70,76		2,26	20,43
	B	5,38	68,81		5,95	19,86
	C	5,38		51,64	5,96	37,02
	D 4,97			40,24	1,65	53,14
BK-2	A	4,89	75,08		5,15	14,88
	B 5,94		76,99		1,81	15,26
	C	5,39		56,04	5,08	33,49
	D 5,94			57,76	1,71	34,59

EK-5 (Devam) Sentez bileşimleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi

Çizelge 5.3. Bu çalışmada sentezlenen ürünlerin listesi

Ürün Kodu	Bileşim Kodu	Aşı Kristali miktarı (g/100g)	Aşı Kristali Cinsi	T (°C)	t (saat)	XRD sonuçları	Üründeki Klino. Kesri	Üründeki Mor. Kesri	Notlar
PU-1	BK-1A	2,91	GZ-1	140	70	Amorf	-	-	-
PU-2	BK-1B	3,1	G-2	140	70	Klino.	1,02 (1,00)	-	PU-5 ile aynı sentez karışımından
PU-3		3,1	G-2	140	70	Klino.	1,08 (1,00)	-	PU-4 ile aynı sentez karışımından
PU-4		3,1	G-2	140	168	Klino.	1,00	-	PU-3 ile aynı sentez karışımından
PU-5		3,1	G-2	140	192	Klino	0,16	-	PU-2 ile aynı sentez karışımından
PU-6	BK-2A	0,5	G-2	145	96	Klino.	0,09	-	PU-7, PU-8, PU-9 aynı sentez karışımından
PU-7		1,23	G-2	145	96	Klino.	0,29	-	PU-6, PU-8, PU-9 aynı sentez karışımından
PU-8		2,87	G-2	145	96	Klino.	0,31	-	PU-6, PU-7, PU-9 aynı sentez karışımından
PU-9		4,70	G-2	145	96	Klino.	0,24	-	PU-6, PU-7, PU-8 aynı sentez karışımından
PU-10	BK-2B	0,5	G-2	145	97	Klino.	1,08 (1,00)	-	PU-11, PU-12, PU-13 aynı sentez karışımından
PU-11		1,27	G-2	145	97	Klino.	1,03 (1,00)	-	PU-10, PU-12, PU-13 aynı sentez karışımından

EK-5 (Devam) Sentez bileşimleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi

Çizelge 5.3. (Devam) Bu çalışmada sentezlenen ürünlerin listesi

Ürün Kodu	Bileşim Kodu	Aşı Kristali miktarı (g/ 100g)	Aşı Kristali Cinsi	T (°C)	T (saat)	XRD sonuçları	Üründeki Kli. Kesri	Üründeki Mor. Kesri	Notlar
PU-12	BK-2B	2,97	G-2	145	97	Klino.	0,98	-	PU-10, PU-11, PU-13 aynı sentez karışımından
PU-13		4,92	G-2	145	97	Klino.	0,90	-	PU-10, PU-11, PU-12 aynı sentez karışımından
PU-14	BK-1B	3,1	G-2	140	70	Klino.	1,07(1,00)	-	
PU-15	BK-1A	3,0	G-2	140	70	Klino.	0,90	-	
PU-16	BK-2B	0,5	G-2	145	72	Klino.	0,62	-	PU-17, PU-18 aynı sentez karışımından
PU-17		-	-	145	96	Amorf	-	-	PU-16, PU-18 aynı sentez karışımından
PU-18		0,5	G-2	145	96	Klino.	1,09 (1,00)	-	PU-16, PU-17 aynı sentez karışımından
PU-19(9)		0,5	PU-18	145	96	Mor.	-	0,74	PU-19(10), PU-20 aynı sentez karışımından
PU-19(10)		0,5	PU-18	145	96	Mor.	-	0,35	PU-19(9), PU-20 aynı sentez karışımından
PU-20		0,5	PU-18	145	216	Mor.	-	0,69	PU-19(9), PU-19(10) aynı sentez karışımından
PU-21(6)		0,5	G-2	144	120	Klino.	1,04 (1,00)	-	PU-21(10), PU-21(12) aynı sentez karışımından
PU-21(10)		0,5	G-2	144	120	Klino.	1,00 (1,00)	-	PU-21(6), PU-21(12) aynı sentez karışımından

EK-5 (Devam) Sentez bileşimleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi

Çizelge 5.3. (Devam) Bu çalışmada sentezlenen ürünlerin listesi

Ürün Kodu	Bileşim Kodu	Aşı Kristali miktarı (g/ 100g)	Aşı Kristali Cinsi	T (°C)	T (saat)	XRD sonuçları	Üründeki Kli. Kesri	Üründeki Mor. Kesri	Notlar
PU-21(12)	BK-2B	0,5	G-2	144	120	Klino.	1,04 (1,00)	-	PU-21(6), PU-21(10) aynı sentez karışımından
PU-22(6)		0,5	G-2	145	95	Klino.	0,91	-	PU-22(10), PU-22(12) aynı sentez karışımından
PU-22(10)		0,5	G-2	145	95	Klino.	0,91	-	PU-22(6), PU-22(12) aynı sentez karışımından
PU-22(12)		0,5	G-2	145	95	Klino.	0,86	-	PU-22(6), PU-22(10) aynı sentez karışımından
PU-23(9)		0,5	G-2	145	113	Klino.	1,09 (1,00)	-	PU-23(10), PU-23(12) aynı sentez karışımından
PU-23(10)		0,5	G-2	145	113	Klino.	1,15 (1,00)	-	PU-23(9), PU-23(12) aynı sentez karışımından
PU-23(12)		0,5	G-2	145	119	Klino.	1,12 (1,00)	-	PU-23(9), PU-23(10) aynı sentez karışımından
PU-24(9)		0,5	G-2	145	119	Klino.	1,13 (1,00)	-	PU-24(10), PU-24(12) aynı sentez karışımından
PU-24(10)		0,5	G-2	145	119	Klino.	1,08 (1,00)	-	PU-24(9), PU-24(12) aynı sentez karışımından

EK-5 (Devam) Sentez bileşimleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi

Çizelge 5.3. (Devam) Bu çalışmada sentezlenen ürünlerin listesi

Ürün Kodu	Bileşim Kodu	Aşı Kristali miktarı (g/ 100g)	Aşı Kristali Cinsi	T (°C)	t (saat)	XRD sonuçları	Üründeki Kli. Kesri	Üründeki Mor. Kesri	Notlar
PU-24(12)	BK-2B	0,5	G-2	145	119	Klino.	1,14 (1,00)	-	PU-24(9), PU-24(10) aynı sentez karışımından
PU-25(9)		0,5	G-2	145	120	Klino.	1,03 (1,00)	-	PU-25(10), PU-25(12) aynı sentez karışımından
PU-25(10)		0,5	G-2	145	120	Klino.	1,06 (1,00)	-	PU-25(9), PU-25(12) aynı sentez karışımından
PU-25(12)		0,5	G-2	145	120	Klino.	1,06 (1,00)	-	PU-25(9), PU-25(10) aynı sentez karışımından
PU-26(3)		0,5	G-2	145	119	Klino.	0,87	-	PU-26(10), PU-26(12) aynı sentez karışımından
PU-26(10)		0,5	G-2	145	119	Klino.	1,02 (1,00)	-	PU-26(3), PU-26(12) aynı sentez karışımından
PU-26(12)		0,5	G-2	145	119	Klino.	1,00	-	PU-26(3), PU-26(10) aynı sentez karışımından
PU-27(6)		0,5	G-2	145	119	Klino.	1,03 (1,00)	-	PU-27(9), PU-27(11) aynı sentez karışımından
PU-27(9)		0,5	G-2	145	119	Klino.	0,99	-	PU-27(6), PU-27(11) aynı sentez karışımından

EK-5 (Devam) Sentez bileşimleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi

Çizelge 5.3. (Devam) Bu çalışmada sentezlenen ürünlerin listesi

Ürün Kodu	Bileşim Kodu	Aşı Kristali miktarı (g/ 100g)	Aşı Kristali Cinsi	T (°C)	t (saat)	XRD sonuçları	Üründeki Kli. Kesri	Üründeki Mor. Kesri	Notlar
PU-27(11)	BK-2B	0,5	G-2	145	120	Klino.	1,07 (1,00)	-	PU-27(6), PU-27(9) aynı sentez karışımından
PU-28		-	-	145	119	Amorf	-	-	PU-29, PU-30, PU-31, PU-32 aynı sentez karışımından
PU-29		-	-	145	262	Amorf	-	-	PU-28, PU-30, PU-31, PU-32 aynı sentez karışımından
PU-30		0,1	PU-18	145	119	Mor.	-	0,12	PU-28, PU-29, PU-31, PU-32 aynı sentez karışımından
PU-31		0,1	PU-18	145	262	Mor.	-	0,76	PU-28, PU-29, PU-30, PU-32 aynı sentez karışımından
PU-32		0,5	PU-18	145	119	Mor.	-	0,73	PU-28, PU-29, PU-30, PU-31 aynı sentez karışımından
PU-33		0,1	G-2	145	120	Klino. + Mor.	0,42	0,08	PU-34, PU-35 aynı sentez karışımından
PU-34		-	-	145	528	Mor.	-	0,89	PU-33, PU-35 aynı sentez karışımından
PU-35		-	-	145	2160	Mor.	-	0,80	PU-33, PU-34 aynı sentez karışımından
PU-36		0,55	K-form. Sen. Kli.	145	116	Amorf	-	-	PU-37, PU-38, PU-39, PU-40 aynı sentez karışımından

EK-5 (Devam) Sentez bileşimleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi

Çizelge 5.3. (Devam) Bu çalışmada sentezlenen ürünlerin listesi

Ürün Kodu	Bileşim Kodu	Aşı Kristali miktarı (g/ 100g)	Aşı Kristali Cinsi	T (°C)	T (saat)	XRD sonuçları	Üründeki Kli. Kesri	Üründeki Mor. Kesri	Notlar
PU-37	BK-2B	0,52	OG-162	145	116	Mor.	-	0,64	PU-36, PU-38, PU-39, PU-40 aynı sentez karışımından
PU-38		1,9	PU-18	145	116	Mor.	-	0,66	PU-36, PU-37, PU-39, PU-40 aynı sentez karışımından
PU-39		4,7	PU-18	145	116	Kaçak var			PU-36, PU-37, PU-38, PU-40 aynı sentez karışımından
PU-40		0,45	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	116	Mor. + Cli.	0,17	0,59	PU-36, PU-37, PU-38, PU-39 aynı sentez karışımından
PU-41		0,5	G-2	145	69	Amorf	-	-	PU-42, PU-43, PU-44, PU-45, PU-46 aynı sentez karışımından
PU-42		0,5	G-2	145	118	Kaçak var			PU-41, PU-43, PU-44, PU-45, PU-46 aynı sentez karışımından
PU-43		0,5	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	69	Amorf	-	-	PU-41, PU-42, PU-44, PU-45, PU-46 aynı sentez karışımından
PU-44		0,5	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	118	Mor. + Cli.	0,20	0,54	PU-41, PU-42, PU-43, PU-45, PU-46 aynı sentez karışımından

EK-5 (Devam) Sentez bileşimleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi

Çizelge 5.3. (Devam) Bu çalışmada sentezlenen ürünlerin listesi

Ürün Kodu	Bileşim Kodu	Aşı Kristali miktarı (g/ 100g)	Aşı Kristali Cinsi	T (°C)	T (saat)	XRD sonuçları	Üründeki Kli. Kesri	Üründeki Mor. Kesri	Notlar
PU-45	BK-2B	0,5	PU-18	145	118	Amorf	-	-	PU-41, PU-42, PU-43, PU-44, PU-46 aynı sentez karışımından
PU-46		0,5	K-form. Sen. Kli.	145	118	Mor.	-	0,74	PU-41, PU-42, PU-43, PU-44, PU-45 aynı sentez karışımından
PU-47	BK-2C	0,5	G-2	145	71	Amorf	-	-	PU-48, PU-49 aynı sentez karışımından
PU-48		0,5	G-2	145	95	Klino.	0,16	-	PU-47, PU-49 aynı sentez karışımından
PU-49		0,5	G-2	145	119	Klino.	0,36	-	PU-47, PU-48 aynı sentez karışımından
PU-50		0,5	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	71	Amorf	-	-	PU-51, PU-52 aynı sentez karışımından
PU-51		0,5	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	95	Klino. + Mor.	0,08	0,02	PU-50, PU-52 aynı sentez karışımından
PU-52		0,5	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	119	Klino. + Mor.	0,69	0,23	PU-50, PU-51 aynı sentez karışımından

EK-5 (Devam) Sentez bileşimleri, kullanılan hammaddelerin miktarı ve sentezlenen ürünlerin listesi

Çizelge 5.3. (Devam) Bu çalışmada sentezlenen ürünlerin listesi

Ürün Kodu	Bileşim Kodu	Aşı Kristali miktarı (g/ 100g)	Aşı Kristali Cinsi	T (°C)	T (saat)	XRD sonuçları	Üründeki Kli. Kesri	Üründeki Mor. Kesri	Notlar
PU-53	BK-2D	0,5	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	115	Mor. + Kli.	0,16	0,56	PU-54 ile aynı sentez karışımı
PU-54		0,5	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	190	Mor.+ Kli.	0,31	0,41	PU-53 ile aynı sentez karışımı
PU-55	BK-2C	0,5	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	115	Mor. + Kli.	0,51	0,44	PU-56 ile aynı sentez karışımı
PU-56		0,5	CLI 6 (-100 ağ gözü)	145	190	Mor. + Kli.	0,28	0,41	PU-55 ile aynı sentez karışımı
PU-57	BK-1D	2,96	CLI 6 (30-50 ağ gözü)	140	71	Klino.	0,86	-	
PU-58		2,96	PU-18	140	71	Mor. + Klino.	0,28	0,47	
PU-59		2,96	GZ-1	140	71	Klino.	0,97	-	
PU-60		2,96	Cli-11 (-0,63 mm)	140	71	Klino.	0,31	-	
PU-61		2,96	G-2	140	71	Klino.	0,95	-	
PU-62		2,96	Cli-6 (-100 ağ gözü)	140	71	Klino.	0,57	-	

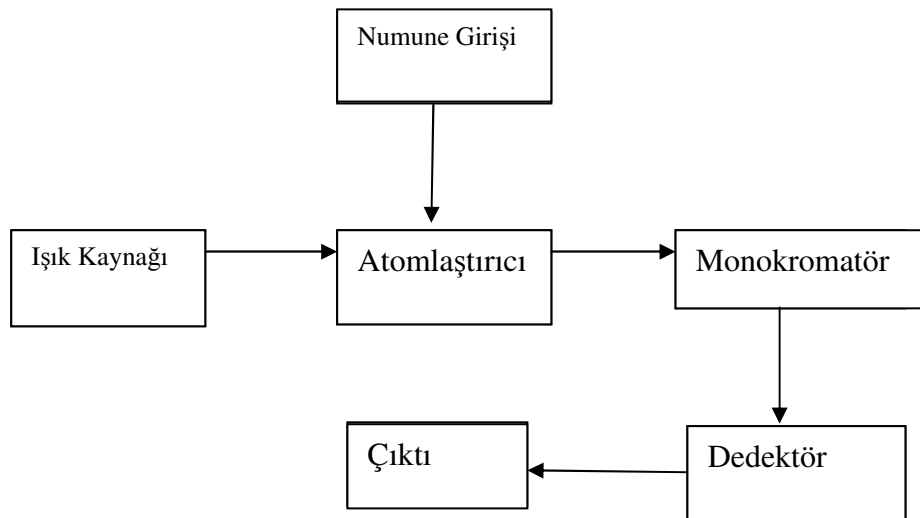
EK-6 AAS cihazının çalışma prensibi ve bileşenleri [53]

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) biyolojik, klinik, çevresel, jeolojik numunelerindeki eser miktarlardaki element veya metallerin analizinde kullanılmaktadır.

AAS Walsh, Alkemed, Melatz'ın birbirlerinden bağımsız olan çalışmalarıyla 1950'lerin ortalarında keşfedilmiş olup metal atomlarının karakteristik dalga boylarındaki ışığı absorplaması esasına dayanmaktadır. Atomlar bu ışınları absorplayarak daha yüksek enerji seviyelerine çıkarlar. Işıma şiddeti absorpsiyon yapan metalin derişimi ile doğru orantılıdır.

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin şematik gösterimi Şekil 6.1'de gösterilmekte olup altı ana bileşenden oluşmaktadır.

- Işık kaynağı
- Numune Girişi
- Atomlaştırıcı
- Monokromatör
- Dedektör
- Çıkış



Şekil 6.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin bileşenleri

EK-6 (Devam) AAS cihazının çalışma prensibi ve bileşenleri

Işık kaynağı: Işık kaynağı olarak genellikle oyuk katot lambası kullanılmaktadır. Bu lambalar içinde anot ve katot bulunan silindirik biçiminde 1-5 torr basınç altında neon ve argon gibi asal gazlarla doldurulmuş lambalardır. Katot analizi yapılacak elementten, anot ise tungsten veya nikelden yapılmıştır. Anot ile katot arasına 500 V civarında bir gerilim uygulandığında lambadaki asal gaz atomları iyonlaştırır. Oluşan iyonlar katota çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeyine dönerken analizi yapılacak elemente özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar.

Numune giriş sistemi: Numunenin atomlaştırıcıya etkin bir şekilde transfer edildiği yerdir. Burada numune sıkıştırılmış hava ile karşılaşır ve aerosol haline gelir.

Atomlaştırıcı: AAS’de numune aleve ince sis biçiminde veya aerosol olarak gönderilmektedir. Alevin oluşturulması için çoğunlukla hava-asetilen gaz karışımı (hava-oksitleyici, asetilen-yakıt) kullanılmaktadır. Burada, burada aerosol olarak gönderilen numune buharlaşarak, atomlarına ayrılır.

Monokromatör: Işık kaynağının yaymış olduğu dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırıp dedektöre gönderir.

Dedektör: En yaygın kullanılan dedeksiyon sistemi fotoçoğaltıcı tüpler (PMT) olup ışık sinyalini elektrik sinyaline dönüştürür.

Çıktı sistemi: Dedektörün okuduğu sonucu yapılan kalibrasyon skalasına göre (grafiksel veya dijital) kullanıcıya bildirir.

Çalışmalarda analizi yapılacak elementin lambası çalıştırılır ve elementin standartları hazırlanarak absorbans yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak kalibrasyon eğrisi hazırlanır. Analizi yapılacak elementin çözeltisi cihaza verilerek derişim belirlenir.

EK-7 ICP cihazının çalışma prensibi ve bileşenleri [54]

ICP-OES eser miktardaki metallerin belirlenmesinde kullanılan analitik bir tekniktir. ABD’de Fassel ve İngiltere’de Greenfield’in birbirlerinden bağımsız olan çalışmalarıyla 1970’lerde geliştirilmiştir. Çalışma prensibi atomik emisyon spektroskopisine benzemektedir. Temel haldeki elektronlar bir kaynak ile uyarılarak, yüksek enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerjili düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışığının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır.

ICP’ye numune girişi peristaltik pompa ile sağlanmaktadır. Peristaltik pompa ile nebulizere ulaşan çözelti burada aerosol haline dönüştürülerek plazmaya gönderilir. Plazma içinde olduğu torç iç içe geçmiş üç adet kuvars borudan meydana gelmiştir. En içteki borudan numune geçişini sağlar, ortadaki borudan yardımcı gaz ve en dıştaki borudan ise plazma gazı geçmektedir. En dıştaki borudan geçen Ar gazı plazmayı oluşturur, plazmanın konumunu sabitler ve soğutma görevi üstlenir.

Meşalenin (torç) etrafı helezonik bir bobin ile sarılıdır. Bu bobin indüksiyon bobini olup RF jeneratöründen ileri gelen gücü transfer etmek için kullanılmaktadır. Ar gazı meşaleye doğru hızlı bir şekilde hareket ederken indüksiyon bobini üzerine uygulanan RF jeneratöründen kaynaklanan güç sayesinde bir manyetik alan oluşmaktadır. İndüksiyon bobininden oluşan kıvılcım Ar gazındaki nötrallerine, iyonlarına ve elektronlarına ayrılır. Bu serbest elektronlar hızlandırılıp RF manyetik alanı içerisindeki diğer atom ve moleküllerle çarpıştırılır. Bu çarpıştırmalardan diğer yüklü ve uyarılmış atomlar oluşur. Tüm bu moleküllerin çarpışması sonucu yüksek sıcaklıktaki (6000-10000K) Ar plazması oluşur.

EK-7 (Devam) ICP cihazının çalışma prensibi ve bileşenleri

Nebulizörden numune plazmanın içine direkt gönderilir. Burada aerosol buharlaşıp plazma içinde plazma içindeki elektronlar ve diğer yüklü iyonlarla çarpışarak iyonlaşırlar ve daha yüksek enerji seviyelerine uyarılırlar. Plazma çıkışında her element kendi spesifik emisyon dalgaboylarında ışık salarlar. Salınan ışık bir yarığa çarparak kırınım ızgarasına (monokromatör) doğru hareket ederler ve burada dalga boylarına göre dağılırlar.

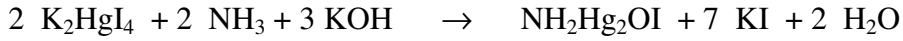
Işık şiddetinin belirlenmesi için dalga boylarına ayrılan ışık belirlenen fotomultipler (PMT) gönderilir ve burada optik sinyaller elektrik sinyaline dönüştürülür ve sonuçlar yapılan kullanıcıya bildirilir.

Çalışmalarda analizi yapılacak elementin dalga boyları belirlenir, kalibrasyon eğrisi hazırlanır. Analizi yapılacak elementin en iyi emisyon yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak derişim belirlenir.

EK-8 Direkt Nesslerizasyon metodu [55]

Doğal ve çok az renkli atık sulardaki amonyak miktarı direkt Nesslerizasyon metodu ile belirlenebilir.

Öncelikle örneğin pH'sının yükseltilmesi amacıyla yapıya bir miktar NaOH ilave edilir. pH'ı yükseltilen örneklerle Nessler reaktifi ilave edilmeden önce Rochelle tuzu (sodyum-potasyum tartarat) ilave edilir. Rochelle tuzunun ilave edilmesinin nedeni alkali Nessler reaktifi eklendiğinde örnekte bulunan artık kalsiyum ve magnezyumun çökmesini önlemektir. Örneğe Nessler reaktifi (K_2HgI_4) eklendiğinde, örnek yapısındaki amonyum miktarına göre sarı ile kahverengi arasında bir renk alır.



Kalibrasyon eğrisi için 0 - 2 ppm arasında NH_3-N içeren numuneler hazırlanıp, spektrofotometrede 400-425 nm arasındaki dalga boyunda absorbans değerleri (renk şiddeti) okunarak bir kalibrasyon eğrisi hazırlanır. Analizi yapılan örneklerin absorbans değeri kullanılarak çizilen kalibrasyon eğrisinden konsantrasyon belirlenir.

EK-9 Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelgelerde Kullanılan Tanımlamalar:

W_b : Belirtilen başlangıç kompozisyonundaki reaktif jel miktarıdır (Kullanılan aşı kristalleri bu değere dahildir)

W_s : Reaktif jelde bulunan aşı kristali miktarıdır.

W_p : Kristalizasyon işleminden sonra yıkanmış, kurutulmuş ve desikatörde sabit tartıma getirilmiş üründür.

% Ürün Verimi: Reaktif jelden elde edilen ürün miktarıdır.

$$\% \text{ Ürün Verimi} = W_p / W_b \times 100$$

X_c : Üründe bulunan klinoptilolit kesridir.

Bu oran belirtilirken XRD sonuçlarındaki klinoptilolite ait karakteristik piklerdeki ($2\theta = 22,34, 30,05, 31,99$) şiddet değerlerinden yola çıkılır. Bu değerlerde elde edilen şiddetler toplanır ve bulunan en yüksek saflıktaki ürünün aynı Bragg açısındaki şiddet değerlerinin toplamına bölünür. Çalışmada kabul edilen en saf ürün olarak literatürde belirtilen [20,21] OG-70 seçilmiştir. Bu ürünün $2\theta = 22,34, 30,05, 31,99$ değerlerindeki intensite değerleri toplamı 2860'tır.

$$X_c = \Sigma I / \Sigma I_{OG-70}$$

W_c : Üründeki klinoptilolit miktarıdır.

$$W_c = W_p \times X_c$$

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

X_m : Üründe bulunan mordenit kesridir.

Bu oran belirtilirken XRD sonuçlarındaki mordenite ait karakteristik piklerdeki ($2\theta = 6,51, 19,61, 30,90, 35,61$) şiddet değerlerinden yola çıkılarak üründeki mordenit kesri belirlenir. Çalışmada kabul edilen en saf mordenit Norton Company'den alınan HB-15 NA kodlu ticari ürün seçilmiştir. Bu ürünün $2\theta = 6,51, 19,61, 30,90, 35,61$ değerlerindeki şiddet değerleri toplamı 2080'dir.

$$X_m = \Sigma I / \Sigma I_{HB-15 NA}$$

W_m : Üründeki mordenit miktarıdır.

$$W_m = W_p X_m$$

Maksimum Zeolit Verimi: Sıvı fazdaki sınırlayıcı bileşen konsantrasyonu sıfıra yaklaştığındaki zeolit oluşum verimidir.

Maksimum zeolit veriminin belirlenmesinde, klinoptilolit minerali için literatürde belirtilen $C = (Na_2O) (Al_2O_3) (SiO_2)_{10} (H_2O)_8$ bileşimi kullanılmıştır [20,21]. Mordenit minerali için $M = (Na_2O) (Al_2O_3) (SiO_2)_{10} (H_2O)_6$ bileşimi kullanılmıştır.

% Maksimum Verim: Belirli bir reaktif jelden oluşabilen en yüksek zeolit oluşum yüzdesidir.

Klinoptilolit için: $\% \text{ Maksimum Verim} = (M_A)_C / (M_A)_{\text{reaktif jel}}$

Mordenit için: $\% \text{ Maksimum Verim} = (M_A)_M / (M_A)_{\text{reaktif jel}}$

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

% Klinoptilolit Oluşum Verimi: Aşılı sistemlerde klinoptilolit oluşum verimi eklenen aşılı kristallerinden bağımsız olarak belirlenmiştir. Kullanılan aşılı kristallerinin klinoptilolit miktarı $X_{c,s} = 0,58$ olarak belirlenmiştir [20,21].

$$\% \text{ Klinoptilolit Oluşum Verimi} = [W_c - W_s X_{c,s}] / [W_b - W_s X_{c,s}] \times 100$$

% Mordenit Oluşum Verimi: Karışım jelinden mordenit oluşum verimidir.

$$\% \text{ Mordenit Oluşum Verimi} = [W_m - W_s X_{m,s}] / [W_b - W_s X_{m,s}] \times 100$$

% Dönüşüm: Reaktif jelden ürün oluşurken reaksiyonun gerçekleşme derecesini gösteren bir ölçüttür.

Klinoptilolit için:

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\% \text{ Klinoptilolit Oluşum Verimi}) / (\% \text{ Maksimum Verim}) \times 100$$

Mordenit için:

$$\% \text{ Dönüşüm} = (\% \text{ Mordenit Oluşum Verimi}) / (\% \text{ Maksimum Verim}) \times 100$$

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.1. Molar başlangıç bileşimi 2,1 Na₂O: Al₂O₃: 10 SiO₂: 110,1 H₂O olan sistemden klinoptilolit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Al(OH)₃, Ludox AS-30, Deiyonize su
- Eklenen Aşı Kristali Miktarı : 2,96 g/100 g sentez karışımı
- Maksimum Ürün Verimi : % 32,27
- Kullanılan Aşı Kristali : Gördes Klinoptiloliti, G-2

Ürün Kodu	Zaman (h)	Sıcaklık (°C)	Wb (g)	Ws (g)	Wp (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Klino. Oranı (Xc)	Üründeki Klino. Miktarı (We) (g)	% Klino. Oluşum Verimi	% Dönüşüm
PU-2	70	140	31,28	0,93	8,57	27,40	Klino.	1,02 (1,00)	8,57	26,07	80,79
PU-3	70	140	8,84	0,27	2,23	25,23	Klino.	1,08 (1,00)	2,23	23,86	73,94
PU-4	168	140	8,09	0,25	1,21	14,96	Klino.	1,00 (1,00)	1,21	13,40	41,52
PU-5	192	140	33,35	1,03	8,23	24,68	Klino.	0,16	1,32	2,21	6,85
PU-14	70	140	40,91	1,26	10,42	25,47	Klino.	1,07 (1,00)	1,42	24,11	74,71

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.2. Molar başlangıç bileşimi 2,1 Na₂O: Al₂O₃: 10 SiO₂: 110,1 H₂O olan sistemden klinoptilolit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-30, Deiyonize su (PU-1, PU-15)

NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-40, Deiyonize su

- Eklenen Aşı Kristali Miktarı : 2,96g/100 g sentez karışımı

- Maksimum Ürün Verimi : Klinoptilolit için % 32,27

Mordenit için % 30,99

Ürün Kodu	Süre (h)	Sıcaklık (°C)	Aşı Kristal Cinsi	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Klino. Oranı (x _c)	Üründeki Mor. Oranı (x _m)	Üründeki Klino. Miktarı (W _c) (g)	Üründeki Mor. Miktarı (W _m) (g)	% Klino. Oluşum Verimi	% Mor. Oluşum Verimi	(%Dönüşüm) _{Kli.}	(%Dönüşüm) _{Mor.}
PU-1	70	140	GZ-1	8,14	0,24	1,91	23,46	Amorf	-	-	-	-	-	-	-	-
PU-15	70	140	G-2	37,27	1,12	10,11	27,13	Klino.	0,90	-	9,1	-	23,08	-	71,52	-
PU-57	71	140	Cli-6 (30-50 ağgözü)	7,83	0,23	1,63	20,82	Klino.	0,86	-	1,40	-	16,46	-	51,01	-
PU-58	71	140	PU-18	7,30	0,22	1,22	16,71	Mor. + Kli.	0,28	0,47	0,34	0,57	2,96	7,81	9,55	25,20
PU-59	71	140	GZ-1	8,27	0,24	1,50	18,14	Klino.	0,97	-	1,46	-	16,24	-	50,32	-
PU-60	71	140	Cli-11 (0,63 mm)	7,50	0,22	1,66	22,13	Klino.	0,31	-	0,52	-	5,32	-	16,49	-
PU-61	71	140	G-2	38,52	1,14	8,26	21,44	Klino.	0,95	-	7,85	-	18,99	-	58,85	-
PU-62	71	140	Cli-6 (-100 ağgözü)	36,75	1,09	8,05	21,90	Klino.	0,57	-	4,59	-	10,96	-	33,96	-

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.3. Molar başlangıç bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden klinoptilolit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Al(OH)₃, Ludox AS-30, Deiyonize su
- Maksimum Ürün Verimi : % 29,24
- Kullanılan Aşı Kristali : Gördes Klinoptiloliti, G-2

Ürün Kodu	Süre (h)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Klino. Oranı (x _c)	Üründeki Klino. Miktarı (W _c) (g)	% Klino. Oluşum Verimi	% Dönüşüm
PU-6	96	145	33,79	0,17	8,77	25,95	Klino.	0,9	0,79	2,06	7,04
PU-7	96	145	7,94	0,10	1,80	22,67	Klino.	0,29	0,52	5,88	20,11
PU-8	96	145	7,83	0,22	2,00	25,54	Klino.	0,31	0,62	6,36	21,75
PU-9	96	145	39,14	1,84	1,66	27,24	Klino.	0,24	2,56	3,92	13,41

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.4. Molar başlangıç bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden klinoptilolit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-30, Deiyonize su

- Maksimum Ürün Verimi :

Klinoptilolit için % 29,24

Mordenit için % 28,08

- Kullanılan Aşı Kristali : Gördes Klinoptiloliti, G-2

Ürün Kodu	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Klino. Oranı (x _c)	Üründeki Mor. Oranı (x _m)	Üründeki Klino. Miktarı (W _c) (g)	Üründeki Mor. Miktarı (W _m) (g)	% Klino. Oluşum Verimi	% Mor. Oluşum Verimi	(% Dönüşüm) _{Kli.}	(% Dönüşüm) _{Mor.}
PU-10	97	145	36,56	0,18	9,82	26,86	Klino.	1,08 (1,00)	-	9,82	-	26,65	-	91,14	-
PU-11	97	145	7,66	0,10	2,01	26,24	Klino.	1,03 (1,00)	-	2,01	-	25,69	-	87,86	-
PU-12	97	145	8,81	0,26	2,43	27,58	Klino.	0,98	-	2,38	-	25,73	-	88,00	-
PU-13	97	145	36,12	1,78	9,72	26,91	Klino.	0,90	-	8,75	-	22,00	-	75,24	-
PU-33	120	145	32,12	0,03	9,37	29,17	Klino. + Mor.	0,42	0,08	3,94	0,75	12,22	0,02	41,79	7 x 10 ⁻⁴

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.5. Molar başlangıç bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden klinoptilolit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-30, Deiyonize su
- Maksimum Ürün Verimi : % 29,24
- Kullanılan Aşı Kristali : Gördes Klinoptiloliti, G-2
- Eklenen Aşı Kristali Miktarı: 0,5 g / 100 g sentez karışımı

Ürün Kodu	Süre (h)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Klino. Oranı (x _c)	Üründeki Klino. Miktarı (W _c) (g)	% Klino. Oluşum Verimi	% Dönüşüm
PU-16	72	145	36,70	0,18	10,16	27,68	Klino.	0,62	6,30	16,92	57,87
PU-18	96	145	94,32	0,47	23,86	25,30	Klino.	1,09 (1,00)	23,86	25,08	85,77
PU-21(6)	120	144	35,38	0,18	8,44	23,86	Klino.	1,04 (1,00)	8,44	23,63	80,81
PU-21(10)	120	144	35,49	0,18	9,75	27,47	Klino.	1,00	9,75	27,26	93,23
PU-21(12)	120	144	34,17	0,17	9,64	28,21	Klino.	1,04 (1,00)	9,64	28,00	95,76
PU-22(6)	95	145	41,36	0,21	11,71	28,31	Klino.	0,91	10,66	25,55	87,40
PU-22(10)	95	145	35,39	0,18	9,60	27,13	Klino.	0,91	8,74	24,47	83,69
PU-22(12)	95	145	36,71	0,18	9,09	25,68	Klino.	0,86	7,82	21,07	72,56

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.5. (Devam) Molar başlangıç bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden klinoptilolit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-30, Deiyonize su
- Maksimum Ürün Verimi : % 29,24
- Kullanılan Aşı Kristali : Gördes Klinoptiloliti, G-2
- Eklenen Aşı Kristali Miktarı: 0,5 g / 100 g

Ürün Kodu	Süre (h)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Klino. Oranı (x _c)	Üründeki Klino. Miktarı (W _c) (g)	% Klino. Oluşum Verimi	% Dönüşüm
PU-23 (9)	113	145	37,98	0,19	10,26	27,01	Klino.	1,09 (1,00)	10,26	26,80	91,66
PU-23(10)	113	145	35,32	0,18	9,74	27,58	Klino.	1,15(1,00)	9,74	27,37	93,60
PU-23(12)	113	145	37,84	0,19	10,49	27,72	Klino.	1,12 (1,00)	10,49	27,51	94,08
PU-24(9)	119	145	36,13	0,18	9,39	25,99	Klino.	1,13 (1,00)	9,39	25,78	88,17
PU-24(10)	119	145	36,98	0,18	7,97	21,55	Klino.	1,08 (1,00)	7,97	21,32	72,91
PU-24(12)	119	145	36,44	0,18	10,18	27,94	Klino.	1,14 (1,00)	10,18	27,73	94,84
PU-25(9)	120	145	38,67	0,19	10,07	26,04	Klino.	1,03 (1,00)	10,07	25,83	88,34
PU-25(10)	120	145	35,88	0,18	5,81	16,19	Klino.	1,06 (1,00)	5,81	15,95	54,55
PU-25(12)	120	145	37,28	0,19	8,40	22,53	Klino.	1,06 (1,00)	8,40	22,31	76,30

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.5. (Devam) Molar başlangıç bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden klinoptilolit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-30, Deiyonize su
- Maksimum Ürün Verimi : % 29,24
- Kullanılan Aşı Kristali : Gördes Klinoptiloliti, G-2
- Eklenen Aşı Kristali Miktarı: 0,5 g / 100 g

Ürün Kodu	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Wb (g)	Ws (g)	Wp (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Klino. Oranı (xc)	Üründeki Klino. Miktarı (We) (g)	% Klino. Oluşum Verimi	% Dönüşüm
PU-26 (3)	119	145	8,13	0,04	2,02	24,85	Klino.	0,87	1,76	21,39	72,90
PU-26(10)	119	145	36,24	0,18	9,77	26,96	Klino.	1,02 (1,00)	9,77	26,75	91,48
PU-26(12)	119	145	36,47	0,18	9,63	26,40	Klino.	1,00	9,63	26,19	89,57
PU-27 (6)	119	145	39,38	0,2	9,58	23,96	Klino.	1,03 (1,00)	9,58	23,74	81,19
PU-27(9)	119	145	39,75	0,2	7,58	19,07	Klino.	0,99	7,50	18,64	63,75
PU-27(11)	119	145	8,31	0,04	2,01	24,19	Klino.	1,07 (1,00)	2,01	23,97	81,98
PU-41	69	145	7,98	0,04	2,60	32,58	Amorf	-	-	-	-
PU-42	118	145	7,71	0,04	2,53	32,81	Kaçak var				

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.6. Molar başlangıç bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden mordenit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-30, Deiyonize su
- Maksimum Ürün Verimi : % 28,08
- Aşırı Kristali Kullanılmadı

Ürün Kodu	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Mordenit Oranı (x _m)	Üründeki Mordenit Miktarı (W _m) (g)	% Mordenit Oluşum Verimi	% Dönüşüm
PU-17	96	145	7,74	-	1,03	13,31	Amorf	-	-	-	-
PU-28	119	145	8,89	-	1,41	15,86	Amorf	-	-	-	-
PU-29	262	145	9,91	-	2,61	26,34	Amorf	-	-	-	-
PU-34	528	145	7,61	-	1,64	21,55	Mordenit	0,89	1,46	19,18	68,30
PU-35	2160	145	9,06	-	1,78	19,65	Mordenit	0,80	1,42	15,67	55,80

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.7. Molar başlangıç bileşimi 2.0 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden mordenit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-30, Deiyonize su
- Maksimum Ürün Verimi : % 28.08
- Kullanılan Aşı Kristali : Sentetik Klinoptilolit (PU-18)
- Eklenen Aşı Kristali Miktarı: 0,5 g / 100 g (PU-19(9), PU-19(10), PU-20, PU-32, PU-45 için)
0,1 g / 100 g (PU-30, PU-31 için), 2 g / 100 g (PU-38 için), 5 g / 100 g (PU-39 için)

Ürün Kodu	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Mordenit Oranı (x _m)	Üründeki Mordenit Miktarı (W _m) (g)	% Mordenit Oluşum Verimi	% Dönüşüm
PU-19(9)	96	145	36,10	0,18	10,00	27,70	Mordenit	0,74	7,40	20,50	73,00
PU-19(10)	96	145	30,59	0,15	8,92	29,16	Mordenit	0,35	3,12	10,20	36,32
PU-20	216	145	5,38	0,03	1,14	21,19	Mordenit	0,69	0,79	14,68	52,28
PU-30	119	145	41,99	0,04	10,99	26,2	Mordenit	0,12	1,32	3,14	11,18
PU-31	262	145	39,05	0,04	9,79	25,1	Mordenit	0,76	7,44	19,05	67,84
PU-32	119	145	40,58	0,20	10,4	25,6	Mordenit	0,73	7,59	18,70	66,60
PU-38	116	145	7,75	0,15	2,15	27,74	Mordenit	0,66	1,42	18,32	65,24
PU-39	116	145	8,47	0,40	2,75	32,47	Kaçak var				
PU-45	118	145	8,65	0,04	2,73	31,56	Amorf	-	-	-	-

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.8. Molar başlangıç bileşimi 2.0 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden mordenit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-30, Deiyonize su

NaOH, Na- Aluminat, Ludox AS-40, Deiyonize su (PU-53, PU-54)

- Maksimum Ürün Verimi :

Klinoptilolit için % 29,24

Mordenit için % 28,08

- Kullanılan Aşı Kristali : Bigadiç Klinoptilolit (CLI-6 (-100 ağ gözü))

- Eklenen Aşı Kristali Miktarı: 0,5 g / 100 g

Ürün Kodu	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Kli. Oranı (x _c)	Üründeki Mordenit Oranı (x _m)	Üründeki Klinoptilolit Miktarı (W _c) (g)	Üründeki Mordenit Miktarı (W _m) (g)	% Kli. Oluşum Verimi	% Mor. Oluşum Verimi	(% Dönüşüm) _{Kli.}	(% Dönüşüm) _{Mor.}
PU-40	116	145	6,74	0,03	1,78	26,41	Mor. + Kli.	0,17	0,59	0,30	1,05	4,20	15,58	14,36	55,48
PU-43	69	145	7,08	0,04	1,86	26,27	Amorf	-	-	-	-	-	-	-	-
PU-44	118	145	8,55	0,04	2,22	25,97	Mor. + Kli.	0,20	0,54	0,44	1,20	4,89	14,04	16,72	50,00
PU-53	115	145	8,30	0,04	2,25	27,11	Mor. + Kli.	0,16	0,56	0,36	1,26	4,07	15,18	13,92	54,06
PU-54	190	145	39,15	0,20	11,32	28,91	Mor. + Kli.	0,31	0,41	3,51	4,64	8,69	11,85	29,72	42,20

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.9. Molar başlangıç bileşimi 2.0 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden mordenit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Na-Aluminat, Ludox AS-30, Deiyonize su
- Maksimum Ürün Verimi : % 28,08
- Kullanılan Aşı Kristali : K-formunda sentetik klino. (PU-36, PU-46 için)
Na,K formunda sentetik klino., OG-162 (PU-37 için)
- Eklenen Aşı Kristali Miktarı: 0,5 g / 100 g sentez karışımı

Ürün Kodu	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Mordenit Oranı (x _m)	Üründeki Mordenit Miktarı (W _m) (g)	% Mordenit Oluşum Verimi	% Dönüşüm
PU-36	116	145	7,21	0,04	2,28	31,62	Amorf	-	-	-	-
PU-37	116	145	7,70	0,04	2,27	29,48	Mordenit	0,64	1,45	18,83	67,06
PU-46	118	145	8,14	0,04	2,41	29,61	Mordenit	0,74	1,78	21,87	77,88

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.10. Molar başlangıç bileşimi 2.0 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden klinoptilolit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Al(OH)₃, Ludox AS-40, Deiyonize su
- Maksimum Ürün Verimi : % 29.24
- Kullanılan Aşı Kristali : Gördes Klinoptiloliti, G-2
- Eklenen Aşı Kristali Miktarı: 0.5 g / 100 g

Ürün Kodu	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Klino. Oranı (x _c)	Üründeki Klino. Miktarı (W _c) (g)	% Klino. Oluşum Verimi	% Dönüşüm
PU-47	71	145	7,48	0,04	1,98	26,47	Amorf	-	-	-	-
PU-48	95	145	7,54	0,04	2,14	28,38	Klino.	0,16	0,34	4,21	14,40
PU-49	119	145	35,72	0,18	10,18	28,50	Klino.	0,36	3,66	9,98	34,13

EK-9 (Devam) Sentezlenen ürünlerin % dönüşüm hesaplamaları

Çizelge 9.11. Molar başlangıç bileşimi 2.0 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden klinoptilolit kristalizasyonu

- Kullanılan Hammaddeler : NaOH, Al(OH)₃, Ludox AS-40, Deiyonize su

- Maksimum Ürün Verimi :

Klinoptilolit için % 29,24

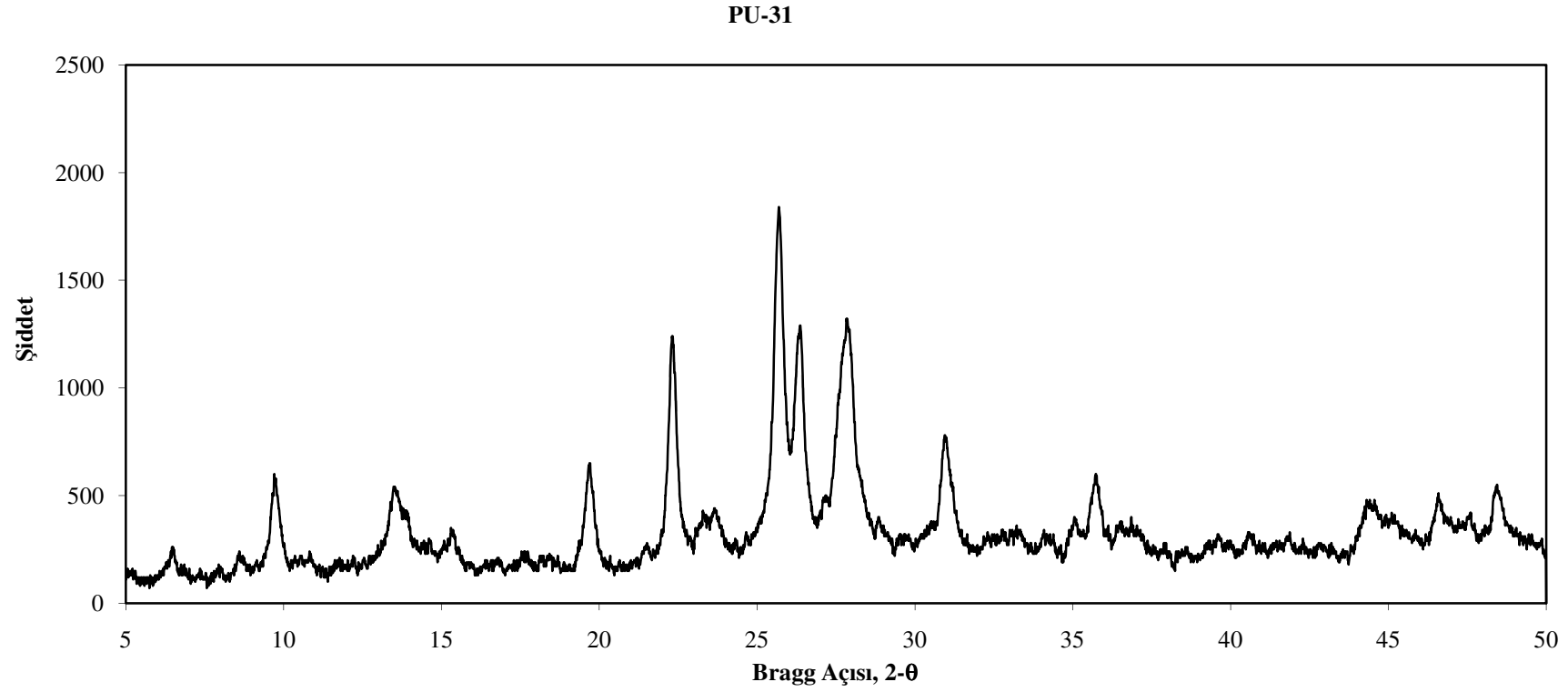
Mordenit için % 28,08

- Kullanılan Aşı Kristali : Bigadiç Klinoptiloliti, CLI-6 (-100 ağgözü)

- Eklenen Aşı Kristali Miktarı: 0,5 g / 100 g

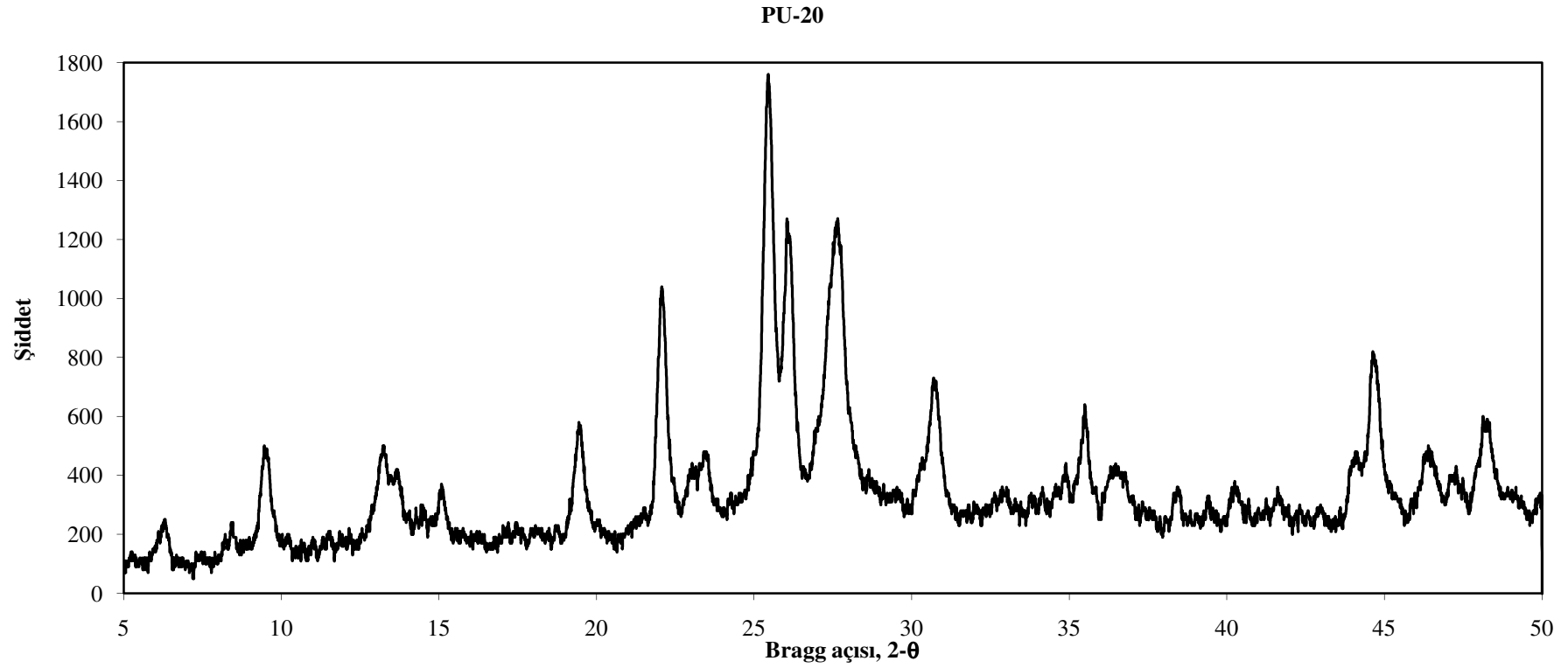
Ürün Kodu	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	W _b (g)	W _s (g)	W _p (g)	% Ürün Verimi	Kristal Faz	Üründeki Klino. Oranı (x _c)	Üründeki Mor. Oranı (x _m)	Üründeki Klino. Miktarı (W _c) (g)	Üründeki Mor. Miktarı (W _m) (g)	% Klino. Oluşum Verimi	% Mor. Oluşum Verimi	(% Dönüşüm) _{Kli.}	(% Dönüşüm) _{Mor.}
PU-50	71	145	7,53	0,04	1,80	23,90	Amorf	-	-	-	-	-	-	-	-
PU-51	95	145	7,94	0,04	2,37	29,85	Kli.+ Mor.	0,08	0,02	0,19	0,05	2,11	0,63	7,22	2,24
PU-52	119	145	32,21	0,16	8,89	27,60	Kli. + Mor.	0,69	0,23	6,13	2,04	18,80	6,33	64,30	22,54
PU-55	115	145	7,53	0,04	1,80	23,90	Kli. + Mor.	0,51	0,44	0,92	0,79	11,95	10,49	40,87	37,36
PU-56	190	145	37,84	0,19	10,44	27,59	Kli. + Mor.	0,28	0,41	2,92	4,28	7,45	11,31	25,48	40,28

EK-10 Sentezlenen ürünlerin XRD desenleri



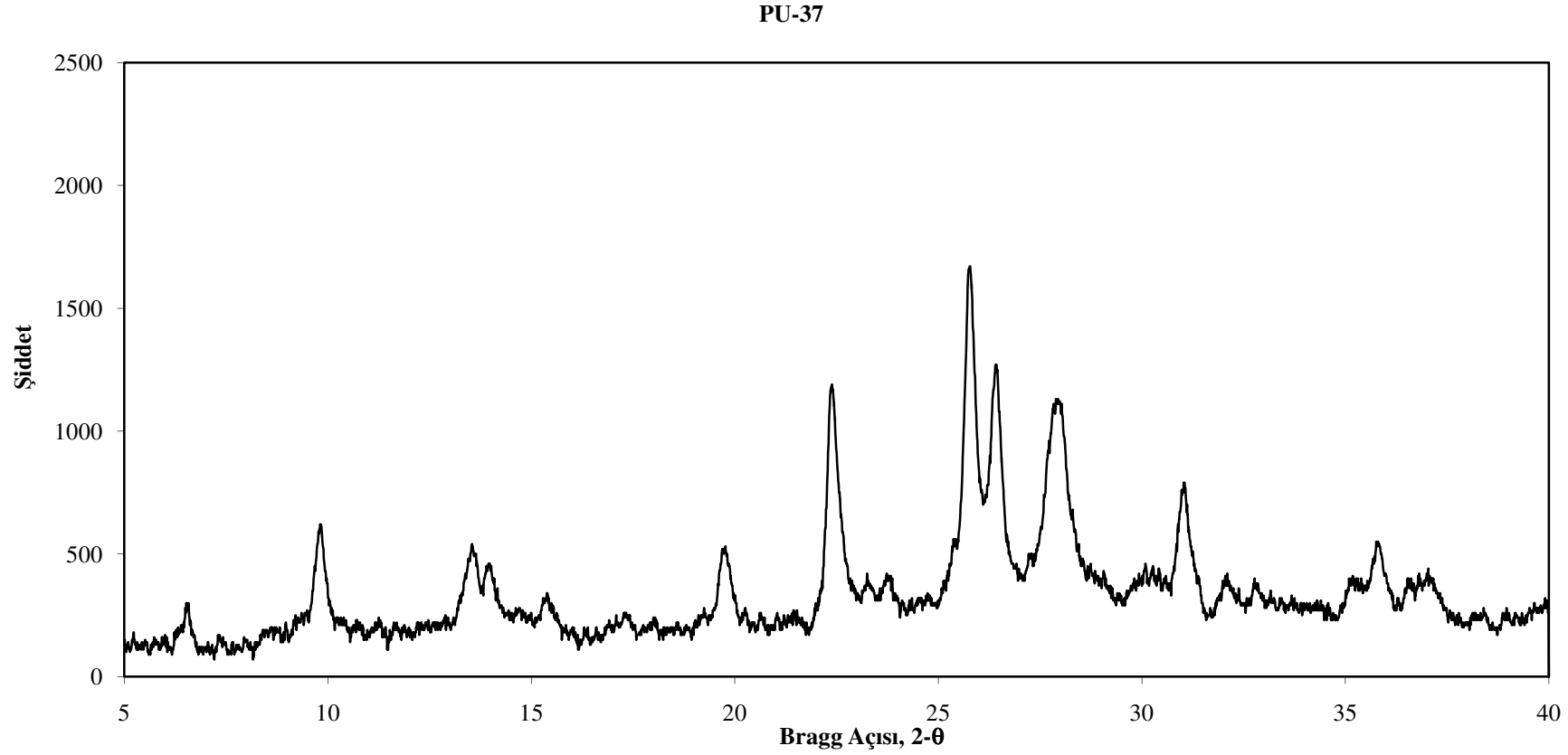
Şekil 10.1. Standart başlangıç bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden mordenit kristalizasyonu (PU-31)
-T=145°C, t=262 saat, aşırı kristali: 0,1g PU-18/100g

EK-10 (Devam) Sentezlenen ürünlerin XRD desenleri



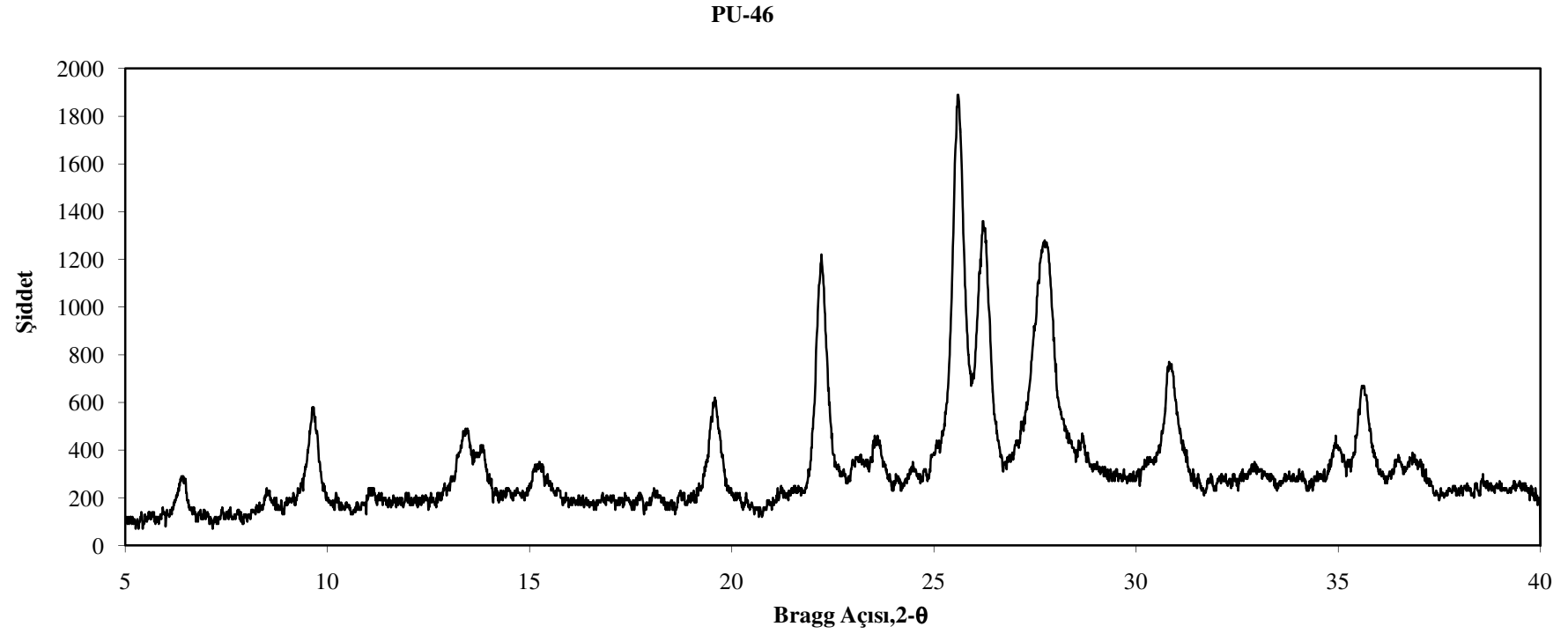
Şekil 10.2. Standart başlangıç bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden mordenit kristalizasyonu (PU-20)
-T=145°C, t=216 saat, aşırı kristali: 0,5g PU-18/100g

EK-10 (Devam) Sentezlenen ürünlerin XRD sonuçları



Şekil 10.3. Standart başlangıç bileşimi $2 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 12 \text{ SiO}_2 : 120 \text{ H}_2\text{O}$ olan sistemden mordenit kristalizasyonu (PU-37)
-T=145°C, t=116 saat, aşırı kristali: 0,5g OG-162/100g

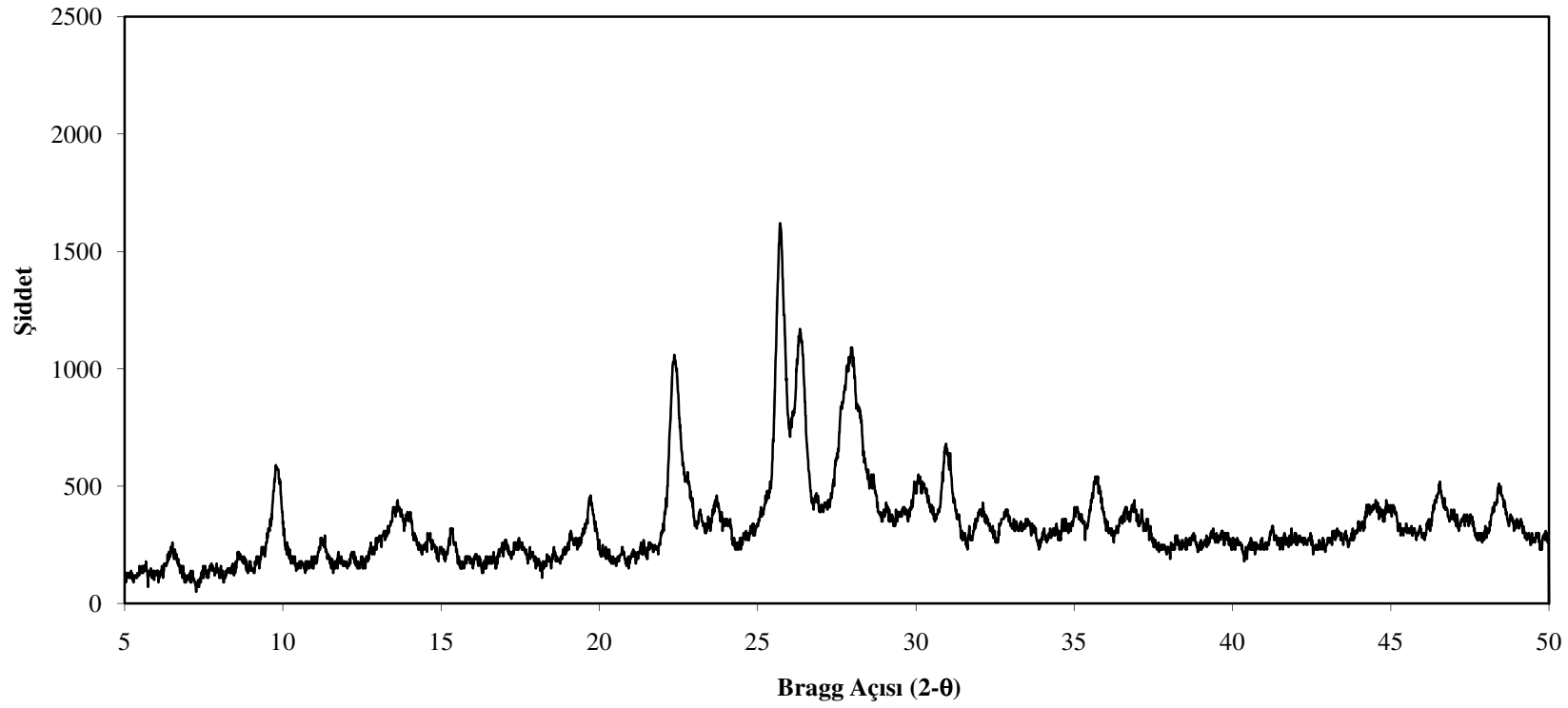
EK-10 (Devam) Sentezlenen ürünlerin XRD desenleri



Şekil 10.4. Standart başlangıç bileşimi 2 Na₂O: Al₂O₃: 12 SiO₂: 120 H₂O olan sistemden mordenit kristalizasyonu
-T=145°C, t=118 saat, aşırı kristali: 0,5g K-sent. kli./100g

EK-10 (Devam) Sentezlenen ürünlerin XRD desenleri

PU-58



Şekil 10.5. Standart başlangıç bileşimi 2,1 Na₂O: Al₂O₃: 10 SiO₂: 110,1 H₂O olan sistemden mordenit kristalizasyonu
-T=140°C, t=71 saat, aşırı kristali: 0,5g PU-18/100g

EK-11 İyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

Çizelge 11.1. NH_4^+ için iyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

	STOK						NUMUNE					
	NH_4^+ (ppm)	Na^+ (ppm)	K^+ (ppm)	Ca^{2+} (ppm)	Mg^{2+} (ppm)	pH	NH_4^+ (ppm)	Na^+ (ppm)	K^+ (ppm)	Ca^{2+} (ppm)	Mg^{2+} (ppm)	pH
1.Gün	1690	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,8	1300	483	5,4	3,8	<1,0	7,6
2.Gün	1690	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,8	2372	48,4	2,9	1,1	<1,0	6,3
3.Gün	1560	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	1625	5,3	1,5	<1,0	<1,0	6,0
4.Gün	1625	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,8	1625	1,3	1,2	<1,0	<1,0	5,9
5.Gün	1690	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,6	1643	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,5
6.Gün	1780	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,8	1780	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,6
7.Gün	1849	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,4	959 (num+ saf su)	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,8

EK-11 (Devam) İyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

Çizelge 11.2. Pb²⁺ için iyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

	STOK						NUMUNE					
	Pb ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH	Pb ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH
1.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	-	474	1,9	2,4	<1,0	4,7
2.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,8	-	47,1	1,0	1,1	<1,0	4,6
3.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,7	-	8,2	1,5	1,4	<1,0	4,7
4.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,7	-	2,9	2,0	<1,0	<1,0	4,6
5.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,6	-	2,7	3,9	1,1	<1,0	4,6
6.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,7	-	1,6	2,0	1,0	<1,0	4,5
7.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,7	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	-

EK-11 (Devam) İyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

Çizelge 11.3. Zn²⁺ için iyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

	STOK						NUMUNE					
	Zn ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH	Zn ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH
1.Gün	-	<1,0	3,0	<1,0	<1,0	5,8	-	304	1,9	<1,0	<1,0	5,1
2.Gün	-	<1,0	1,4	<1,0	<1,0	5,7	-	79,4	1,6	<1,0	<1,0	5,1
3.Gün	-	<1,0	1,3	<1,0	<1,0	5,9	-	42,2	<1,0	<1,0	<1,0	5,2
4.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	-	22,7	<1,0	<1,0	<1,0	5,0
5.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,8	-	15,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,7
6.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	-	10,3	<1,0	<1,0	<1,0	5,2
7.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,8	-	7,4	<1,0	<1,0	<1,0	5,6
8.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,8	-	4,9	<1,0	<1,0	<1,0	5,8

EK-11 (Devam) İyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

Çizelge 11.3. (Devam) Zn²⁺ için iyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

	STOK						NUMUNE					
	Zn ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH	Zn ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH
9.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,8	-	4,8	<1,0	<1,0	<1,0	5,8
10.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,9	-	3,4	<1,0	<1,0	<1,0	5,1
11.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,9	-	2,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,1
12.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,6	-	2,5	<1,0	<1,0	<1,0	5,7
13.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	-	2,7	<1,0	<1,0	<1,0	5,1
14.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,3	-	2,5	<1,0	<1,0	<1,0	5,4
15.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,8	-	1,8	<1,0	<1,0	<1,0	5,8
16.Gün	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,6	-	1,3	<1,0	<1,0	<1,0	5,6

EK-11 (Devam) İyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

Çizelge 11.3. (Devam) Zn^{2+} için iyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

	STOK						NUMUNE					
	Zn^{2+} (ppm)	Na^+ (ppm)	K^+ (ppm)	Ca^{2+} (ppm)	Mg^{2+} (ppm)	pH	Zn^{2+} (ppm)	Na^+ (ppm)	K^+ (ppm)	Ca^{2+} (ppm)	Mg^{2+} (ppm)	pH
17.Gün	-	<1,0	3,0	<1,0	<1,0	4,6	-	1,3	<1,0	<1,0	<1,0	4,9
18.Gün	-	<1,0	1,4	<1,0	<1,0	5,8	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,6
19.Gün	-	<1,0	1,3	<1,0	<1,0	4,6	-	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,6

EK-11 (Devam) İyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

Çizelge 11.4. Cd²⁺ için iyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

	STOK						NUMUNE					
	Cd ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH	Cd ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH
1.Gün	5 410	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,4	5 016	372	<1,0	<1,0	6,4	5,6
2.Gün	5 700	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,7	5 061	87,4	<1,0	<1,0	2,0	5,3
3.Gün	5 747	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	5 127	40,1	<1,0	<1,0	1,4	5,0
4.Gün	5 474	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,6	5 135	20,3	<1,0	<1,0	2,1	5,4
5.Gün	5 488	<1,0	<1,0	<1,0	1,4	5,6	4 952	12,3	<1,0	<1,0	2,5	4,9
6.Gün	5 351	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,7	5 193	8,0	<1,0	<1,0	2,3	5,9
7.Gün	5 452	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,7	5 098	5,1	<1,0	<1,0	2,1	5,6
8.Gün	5 287	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,7	5 045	4,6	<1,0	<1,0	2,4	5,9

EK-11 (Devam) İyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

Çizelge 11.4. (Devam) Cd²⁺ için iyon değişim kapasitesinin belirlenmesindeki veriler

	STOK						NUMUNE					
	Cd ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH	Cd ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	pH
9.Gün	6 551	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,8	5 912	2,7	<1,0	<1,0	<1,0	5,6
10.Gün	5 685	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,6	5 227	2,5	1,7	<1,0	<1,0	5,7
11.Gün	5 691	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,7	5 610	2,1	<1,0	<1,0	<1,0	5,8
12.Gün	5 452	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,7	5 220	1,7	<1,0	<1,0	<1,0	5,9
13.Gün	5 834	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,6	5 281	1,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,8
14.Gün	5 412	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,6	5 698	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0
15.Gün	5 832	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4 850	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,8

EK-12 İkili iyon değişimi çalışmaları için örnek hesaplama

Na⁺/Zn²⁺ ikili iyon değişimi

Sıcaklık: 25°C

Toplam konsantrasyon: 0,01 N Zn(NO₃)₂

Klinoptilolit/çözelti oranı : 1/1000

Kullanılan klinoptilolit miktarı: 0,01 g

Çözelti miktarı : 10 mL

Numune miktarı¹ : 25 mL

Başlangıçtaki çözelti konsantrasyonu : 332 ppm Zn²⁺

Denge deneyi sonucunda çözeltide bulunan Zn²⁺ miktarı : 98,6 ppm

Denge deneyi sonucunda çözeltide bulunan Na⁺ miktarı : 14,4 ppm

Başlangıçta çözeltide bulunan Zn²⁺ eşdeğer gram kesri:

$$\frac{332 \text{ mg Zn}^{2+}}{\text{L numune}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol Zn}^{2+}}{65,4 \text{ g Zn}^{2+}} \times \frac{2 \text{ eşg Zn}^{2+}}{1 \text{ mol Zn}^{2+}} \times 10 \times 10^{-3} \text{ L num.}$$

$$= 1,02 \times 10^{-4} \text{ eşg Zn}^{2+}$$

Denge sonucu çözeltide bulunan Zn²⁺ eşdeğer gram kesri:

$$\frac{98,6 \text{ mg Zn}^{2+}}{\text{L numune}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol Zn}^{2+}}{65,4 \text{ g Zn}^{2+}} \times \frac{2 \text{ eşg Zn}^{2+}}{1 \text{ mol Zn}^{2+}} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L num.}$$

$$= 7,54 \times 10^{-5} \text{ eşg Zn}^{2+}$$

¹ Çözelti + yıkama suyu (Numune süzildükten sonra klinoptilolit üzerinde kalmış olabilecek kationların süzüntüye inmemesi için klinoptilolit bir miktar su ile yıkanmış ve toplam süzüntü miktarı 25 mL'ye tamamlanmıştır.)

EK-12 (Devam) İkili iyon değişimi çalışmaları için örnek hesaplama

Denge sonucu çözeltide bulunan Na^+ eşdeğer gram kesri:

$$\frac{14,4 \text{ mg Na}^+}{\text{L numune}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol Na}^+}{23 \text{ g Na}^+} \times \frac{1 \text{ eş. g Na}^+}{1 \text{ mol Na}^+} \times 25 \times 10^{-3} \text{ L num.}$$

$$= 1,56 \times 10^{-5} \text{ eşg Na}^+$$

$$\text{Zns} = \frac{7,54 \times 10^{-5}}{7,54 \times 10^{-5} + 1,56 \times 10^{-5}} = 0,83$$

Klinoptilolite geçen Zn^{2+} miktarı = $1,56 \times 10^{-5}$ eşg Zn^{2+} (Çözeltiye geçen Na^+ eşdeğer gram sayısı, klinoptilolite geçen Zn^{2+} eşdeğer gram sayısına eşittir.)

Klinoptilolit içindeki toplam yerdeğiştirebilir katyon miktarı :

$$\frac{2,3 \times 10^{-3} \text{ eşg}}{\text{g klino.}} \times 0,01 \text{ g klino.} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ eşg.}$$

$$\text{Znz} = \frac{1,56 \times 10^{-5}}{2,3 \times 10^{-5}} = 0,68$$

$$\% \text{ hata} = \frac{\text{C}_{\text{başlangıçtaki toplam eşdeğer gram sayısı}} - \text{C}_{\text{çıkıştaki toplam eşdeğer gram sayısı}}}{\text{C}_{\text{başlangıçtaki toplam eşdeğer gram sayısı}}} \times 100$$

EK-12 (Devam) İkili iyon değişimi çalışmaları için örnek hesaplama

$$\% \text{ hata} = \frac{1,02 \times 10^{-4} - (7,54 \times 10^{-5} + 1,56 \times 10^{-5})}{1,02 \times 10^{-4}} \times 100 = \% 10,8$$

EK-13 Na⁺/NH₄⁺ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 13.1. Na⁺/NH₄⁺ ikili iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : NH₄⁺ = 163 ppm ; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm

Klinoptilolit/özelti	Denge sonucundaki NH ₄ ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	NH _{4s}	NH _{4z}
1/25	3,4	94,3	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	7,4	0,04	0,11
1/50	3,4	88,2	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	6,8	0,05	0,21
1/75	5,0	57,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	6,5	0,10	0,27
1/100	6,9	81,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	6,1	0,10	0,39
1/250	21,9	60,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	5,7	0,32	0,71
1/500	37,5	43,2	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	4,7	0,53	1,00
1/750	37,5	21,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	4,3	0,69	0,99
1/1000	51,6	20,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	4,3	0,76	0,97

EK-13 (Devam) $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 13.2. $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{NH}_4^+ = 163 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki NH_4^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	NH _{4s}	NH _{4z}
1/25	4,4	88,4	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	8,0	0,06	0,10
1/50	6,2	96,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	7,0	0,08	0,23
1/75	4,4	58,8	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	6,4	0,09	0,28
1/100	6,9	79,2	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	5,9	0,10	0,37
1/250	21,9	60,8	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	5,4	0,31	0,72
1/500	39,1	36,4	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	4,7	0,58	0,86
1/750	34,4	19,3	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	4,4	0,69	0,91
1/1000	59,4	21,4	<1,0	<1,0	<1,0	5,9	4,4	0,78	1,00

EK-13 (Devam) $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 13.3. $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişiminde III.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{NH}_4^+ = 155 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki NH_4^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	NH _{4s}	NH _{4z}
1/25	6,7	96,5	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,3	0,08	0,11
1/50	7,1	82,5	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,6	0,10	0,20
1/75	6,1	60,4	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,4	0,11	0,29
1/100	9,4	89,8	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,6	0,12	0,42
1/250	21,9	59,6	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,8	0,32	0,70
1/500	40,5	35,8	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,2	0,59	0,85
1/750	40,5	24,9	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,9	0,67	1,18
1/1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-

EK-13 (Devam) $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 13.4. $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişiminde ortalama NH_{4s} ve NH_{4z} değerleri

	I.SET		II.SET		III.SET		Ortalama Değerler	
Klinoptilolit/Çözelti	NH_{4s}	NH_{4z}	NH_{4s}	NH_{4z}	NH_{4s}	NH_{4z}	$\text{NH}_{4\text{sort}}$	$\text{NH}_{4z\text{ort}}$
1/25	0,04	0,11	0,06	0,10	0,08	0,11	0,06	0,11
1/50	0,05	0,21	0,08	0,23	0,10	0,20	0,08	0,21
1/75	0,10	0,27	0,09	0,28	0,11	0,29	0,10	0,28
1/100	0,10	0,39	0,10	0,37	0,12	0,42	0,11	0,39
1/250	0,32	0,71	0,31	0,72	0,32	0,70	0,32	0,71
1/500	0,53	1,00	0,58	0,86	0,59	0,85	0,57	0,90
1/750	0,69	0,99	0,69	0,91	-	-	0,69	0,95
1/1000	0,76	0,97	0,78	1,00	-	-	0,77	0,98

EK-13 (Devam) $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişim verileriÇizelge 13.5. $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ ikili iyon değişiminde ayırma faktörleri ($\alpha_{\text{NH}_4\text{Na}}$)

Klinoptilolit/Çözelti	$\text{NH}_{4\text{sort}}$	$\text{NH}_{4\text{zort}}$	$\alpha_{\text{NH}_4\text{Na}}$
1/25	0,06	0,11	1,94
1/50	0,08	0,21	3,06
1/75	0,10	0,28	3,50
1/100	0,11	0,39	5,17
1/250	0,32	0,71	5,20
1/500	0,57	0,90	6,79
1/750	0,69	0,95	8,54
1/1000	0,77	0,98	14,6

EK-14 Ka ve ΔG° lerin hesaplanması

$\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişimi için

Klinoptilolit/Çözelti oranı : 1/1000

Zn_{sort} : 0,84

Zn_{Zort} : 0,62

$m_{\text{sZn ort}}$: $1,55 \times 10^{-3}$ mol/kg

$m_{\text{sNa ort}}$: $6,12 \times 10^{-4}$ mol/kg

İyonik kuvvet:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2$$

$$I_{\text{Zn(NO}_3)_2} = \frac{1}{2} [1,55 \times 10^{-3} \times (2)^2 + 2 \times 1,55 \times 10^{-4} \times (-1)^2] = 4,64 \times 10^{-3}$$

$$I_{\text{NaNO}_3} = \frac{1}{2} [6,12 \times 10^{-4} \times (1)^2 + 6,12 \times 10^{-4} \times (-1)^2] = 6,12 \times 10^{-4}$$

$$I_{\text{top}} = 4,64 \times 10^{-3} + 6,12 \times 10^{-4} = 5,25 \times 10^{-3}$$

Çalışmada iyonik kuvvet 0,0001-0,01 arasında değişmektedir. Çizelge 4.1'den (Bkz. Bölüm 4) aktivite katsayısı aşağıdaki biçimde ifade edilebilir.

$$\log \gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2} = -0,5116 |2 \times (-1)| (I_{\text{Zn(NO}_3)_2})^{1/2} = -6,97 \times 10^{-2}$$

$$\log \gamma_{\text{NaNO}_3} = -0,5116 |1 \times (-1)| (I_{\text{NaNO}_3})^{1/2} = -1,27 \times 10^{-2}$$

EK-14 (Devam) Ka ve ΔG° lerin hesaplanması

Çözetideki elektrolitlerin birbirlerine göre ortalama aktiflik katsayıları:

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

$$\alpha_{\text{B1}} = z_{\text{Na}}(z_{\text{Zn}} + |z_{\text{NO}_3}|)(z_{\text{Zn}} - 2z_{\text{Na}} - |z_{\text{NO}_3}|) = -3$$

$$\alpha_{\text{B2}} = z_{\text{Zn}}(z_{\text{Na}} + |z_{\text{NO}_3}|)^2 = 8$$

$$\alpha_{\text{B3}} = z_{\text{Zn}}z_{\text{Na}}|z_{\text{NO}_3}|(z_{\text{Zn}} - z_{\text{Na}})^2 = 2$$

$$\log \gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2}^{\text{NaNO}_3} = -6,97 \times 10^{-2} + \frac{6,12 \times 10^{-4}}{4 \times 5,25 \times 10^{-3} \times 3} [-3 \times (-6,97 \times 10^{-2}) - 8 \times (-1,27 \times 10^{-2}) - 2 \times 0,5116 / (1 + (5,25 \times 10^{-3})^{-1/2})]$$

$$\log \gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2}^{\text{NaNO}_3} = -6,74 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2}^{\text{NaNO}_3} = 0,856$$

$$\log \gamma_{\text{NaNO}_3}^{\text{Zn(NO}_3)_2} = \log \gamma_{\text{NaNO}_3} + \frac{m_{\text{sZn ort}}}{4I_{\text{top}}(|z_{\text{Na}}| + |z_{\text{NO}_3}|)} [\alpha_{\text{A1}} \log \gamma_{\text{NaNO}_3} - \alpha_{\text{A2}} \log \gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2} - \alpha_{\text{A3}} 0,5116 / (1 + I_{\text{top}}^{-1/2})]$$

$$\alpha_{\text{A1}} = z_{\text{Zn}}(z_{\text{Na}} + |z_{\text{NO}_3}|)(z_{\text{Na}} - 2z_{\text{Zn}} - |z_{\text{NO}_3}|) = -16$$

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

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

EK-14 (Devam) K_a ve ΔG° lerin hesaplanması

$$\log \gamma_{\text{NaNO}_3}^{\text{Zn(NO}_3)_2} = -1,27 \times 10^{-2} + 1,55 \times 10^{-3} \frac{[-16 \times (-1,27 \times 10^{-2}) - 9 \times (-6,97 \times 10^{-2}) - 2 \times 0,5116 / (1 + (5,25 \times 10^{-3})^{-1/2})]}{4 \times 5,25 \times 10^{-3} \times 2}$$

$$\log \gamma_{\text{NaNO}_3}^{\text{Zn(NO}_3)_2} = 1,54 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{\text{NaNO}_3}^{\text{Zn(NO}_3)_2} = 1,036$$

İyonik aktiflik katsayılarının oranı:

$$\tau = \frac{(\gamma_{\text{NaNO}_3}^{\text{Zn(NO}_3)_2})^{2(1+1)/1}}{(\gamma_{\text{Zn(NO}_3)_2}^{\text{NaNO}_3})^{1(2+1)/1}} = \frac{(1,036)^4}{(0,856)^3} = 1,834$$

Düzeltilmiş seçicilik katsayısı:

$$K_c = \frac{Zn_Z Na_S^2}{Na_Z^2 Zn_S} \tau$$

EK-14 (Devam) Ka ve ΔG° lerin hesaplanması

$$K_c = \frac{0,62 (1-0,84)^2}{(1-0,62)^2 0,84} (1,834) = 0,240$$

Termodinamik denge sabiti, Ka bulunabilmesi için zeolitteki Zn eşdeğer gram kesrine karşılık düzeltilmiş seçicilik katsayısının logaritmik değeri ($\ln K_c\text{-Zn}_z$) grafiğe geçirilir (Kielland eğrileri). Bu eğrilerden altında kalan alan hesaplanarak zeolit fazının ideallikten sapması, f_{Zn} , termodinamik denge sabit, Ka ve serbest enerji değişimi, ΔG° hesaplanır.

$\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ sistemi için Kielland eğrilerinin denklemi:

$$\ln K_c = 102,45 \text{NH}_{4z}^6 - 241,24 \text{NH}_{4z}^5 + 214,47 \text{NH}_{4z}^4 - 88,664 \text{NH}_{4z}^3 + 11,104 \text{NH}_{4z}^2 + 5,2706 \text{NH}_{4z} + 0,0274$$

$\tau = 1$ için

$$\ln K_c = 61,514 \text{NH}_{4z}^6 - 111,17 \text{NH}_{4z}^5 + 50,46 \text{NH}_{4z}^4 + 11,973 \text{NH}_{4z}^3 - 19,945 \text{NH}_{4z}^2 + 9,736 \text{NH}_{4z} - 0,2115$$

$\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ sistemi için Kielland eğrilerinin denklemi:

$$\ln K_c = 118,74 \text{Pb}_z^5 - 182,75 \text{Pb}_z^4 + 54,041 \text{Pb}_z^3 + 10,727 \text{Pb}_z^2 + 0,8968 \text{Pb}_z + 2,8219$$

$\tau = 1$ için

$$\ln K_c = 167,04 \text{Pb}_z^5 - 287,66 \text{Pb}_z^4 + 128,62 \text{Pb}_z^3 - 10,363 \text{Pb}_z^2 + 3,229 \text{Pb}_z + 3,0747$$

EK-14 (Devam) K_a ve ΔG° lerin hesaplanması

$\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ sistemi için Kielland eğrilerinin denklemi:

$$\ln K_c = 6,9602 \text{Zn}_z^3 + 2,4131 \text{Zn}_z^2 - 12,601 \text{Zn}_z + 3,969$$

$\tau=1$ için

$$\ln K_c = 13,718 \text{Zn}_z^3 - 5,645 \text{Zn}_z^2 - 11,75 \text{Zn}_z + 4,2984$$

$\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ sistemi için Kielland eğrilerinin denklemi:

$$\ln K_c = 268,38 \text{Cd}_z^4 - 472,24 \text{Cd}_z^3 + 276,99 \text{Cd}_z^2 - 66,386 \text{Cd}_z + 6,986$$

$\tau=1$ için

$$\ln K_c = 256,08 \text{Cd}_z^4 - 448,19 \text{Cd}_z^3 + 261,14 \text{Cd}_z^2 - 63,26 \text{Cd}_z + 6,8649$$

EK-15 Na⁺/Pb²⁺ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 15.1. Na⁺/Pb²⁺ ikili iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltilisindeki katyon derişimleri : Pb²⁺ = 1052 ppm ; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Pb ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Pb _s	Pb _z
1/25	2,40	72,2	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,4	0,01	0,09
1/50	1,24	69,0	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,2	0	0,16
1/75	4,52	53,9	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,4	0,02	0,25
1/100	1,49	77,2	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,2	0	0,37
1/250	75,5	59,1	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,0	0,22	0,70
1/500	209	32,8	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	3,9	0,59	0,77
1/750	166	18,2	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	3,7	0,67	0,86
1/1000	258	15,8	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	3,9	0,78	0,75

EK-15 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 15.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 1052 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Pb _s	Pb _z
1/25	1,12	54	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,4	0	0,09
1/50	4,97	76,9	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,3	0,01	0,18
1/75	2,63	53,8	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,4	0,01	0,25
1/100	2,08	73,3	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,3	0,01	0,35
1/250	68,0	58,1	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	3,9	0,21	0,69
1/500	189	33,6	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	3,9	0,56	0,79
1/750	174	16,3	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	4,3	0,70	0,77
1/1000	266	17,2	<1,0	<1,0	<1,0	4,5	3,9	0,77	0,81

EK-15 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 15.3. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişiminde III.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltilisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 1078 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözeltili	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Pb _s	Pb _z
1/25	0,46	77,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,4	0	0,09
1/50	1,17	74,9	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,2	0	0,18
1/75	1,58	57,5	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,4	0,01	0,27
1/100	1,03	75,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,2	0	0,36
1/250	70,2	63,7	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,0	0,20	0,75
1/500	195	33,5	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	3,9	0,56	0,79
1/750	177	18,1	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	3,7	0,68	0,85
1/1000	260	17,2	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	3,9	0,77	0,81

EK-15 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 15.4. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişiminde IV.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 1078 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Pb _s	Pb _z
1/25	1,31	73,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,4	0	0,09
1/50	0,50	75,1	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,3	0	0,18
1/75	2,18	57,8	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,4	0,01	0,27
1/100	1,07	74,1	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,3	0	0,35
1/250	70,6	61,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	3,9	0,20	0,73
1/500	192	33,9	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	3,9	0,56	0,80
1/750	176	17,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,3	0,70	0,81
1/1000	260	17,5	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	3,9	0,77	0,83

EK-15 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 15.5. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişiminde V.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltilisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 1206 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Pb _s	Pb _z
1/1500	469	18,8	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	4,0	0,85	0,89
1/2000	340	9,79	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	4,1	0,89	0,93
1/2500	441	10,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	4,0	0,90	1,00

EK-15 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 15.6. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişiminde VI.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 1206 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Pb _s	Pb _z
1/1500	506	18,9	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	4,0	0,86	0,89
1/2000	318	10,3	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	4,0	0,87	0,97
1/2500	428	10,1	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	3,9	0,90	0,95

EK-15 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 15.7. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişiminde VII.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltilisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 1206 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Pb _s	Pb _z
1/1500	510	22,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	4,0	0,84	1,04
1/2000	338	11,0	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	4,1	0,87	1,04
1/2500	460	9,91	<1,0	<1,0	<1,0	5,1	4,1	0,91	0,94

EK-15 (Devam) Na⁺/Pb²⁺ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 15.8. Na⁺/Pb²⁺ ikili iyon değişiminde ortalama Pb_s ve Pb_z değerleri

	I.SET		II.SET		III.SET		IV.SET		V.SET		VI.SET		VII.SET		Ort. Değerler	
Klinoptilolit/Çözelti	Pb _s	Pb _z	Pb _s	Pb _z	Pb _s	Pb _z	Pb _s	Pb _z	Pb _s	Pb _z	Pb _s	Pb _z	Pb _s	Pb _z	Pb _{sort}	Pb _{zort}
1/25	0,01	0,09	0	0,09	0	0,09	0	0,09							0	0,09
1/50	0	0,16	0,01	0,18	0	0,18	0	0,18							0	0,18
1/75	0,02	0,25	0,01	0,25	0,01	0,27	0,01	0,27							0,01	0,26
1/100	0	0,37	0,01	0,35	0	0,36	0	0,35							0	0,36
1/250	0,22	0,70	0,21	0,69	0,20	0,75	0,20	0,73							0,21	0,72
1/500	0,59	0,77	0,56	0,79	0,56	0,79	0,56	0,80							0,57	0,79
1/750	0,67	0,86	0,70	0,77	0,68	0,85	0,70	0,81							0,69	0,82
1/1000	0,78	0,75	0,77	0,81	0,77	0,81	0,77	0,83							0,77	0,80
1/1500									0,85	0,89	0,86	0,89	-	-	0,86	0,89
1/2000									0,89	0,93	0,87	0,97	-	-	0,88	0,95
1/2500									0,90	1,00	0,90	0,95	0,91	0,94	0,90	0,96

EK-15 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 15.9. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ ikili iyon değişiminde ayırma faktörleri (α_{PbNa})

Klinoptilolit/Çözelti	Pb_{sort}	Pb_{zort}	α_{PbNa}
1/25	0	0,09	22,13
1/50	0	0,18	36,14
1/75	0,01	0,26	32,64
1/100	0	0,36	131,08
1/250	0,21	0,72	9,71
1/500	0,57	0,79	2,90
1/750	0,69	0,82	2,10
1/1000	0,77	0,80	1,17
1/1500	0,86	0,89	1,43
1/2000	0,88	0,95	0,24
1/2500	0,90	0,96	2,69

EK-16 Na⁺/Zn²⁺ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 16.1. Na⁺/Zn²⁺ ikili iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltilisindeki katyon derişimleri : Zn²⁺ = 325 ppm ; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm

Klinoptilolit/Çözeltili	Denge sonucundaki Zn ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Zn _s	Zn _z
1/25	0,19	68,05	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,8	0	0,08
1/750	2,34	68,5	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,6	0,02	0,16
1/75	3,61	51,78	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,8	0,05	0,24
1/100	15,81	64,42	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,4	0,15	0,30
1/250	57,97	36,28	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,8	0,53	0,43
1/500	82,56	18,82	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,3	0,76	0,44
1/750	67,95	11,96	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,4	0,80	0,57
1/1000	97,5	12,50	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,8	0,85	0,59

EK-16 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 16.2. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Zn}^{2+} = 325 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Zn _s	Zn _e
1/25	0,20	72,05	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,9	0	0,09
1/50	2,75	62,75	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,2	0,03	0,15
1/75	5,90	55,2	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,8	0,07	0,26
1/100	16,07	64,75	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,9	0,15	0,31
1/250	59,55	38,62	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,3	0,52	0,46
1/500	77,96	20,27	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,4	0,73	0,48
1/750	67,05	11,45	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,3	0,80	0,54
1/1000	92,10	12,74	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,4	0,84	0,60

EK-16 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 16.3. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişiminde III.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Zn}^{2+} = 332 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Zn _s	Zn _e
1/25	0,27	65,3	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,6	0	0,08
1/50	2,58	61,62	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,5	0,03	0,15
1/75	11,68	47,12	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,4	0,15	0,22
1/100	19,72	55,68	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,5	0,20	0,26
1/250	56,76	34,18	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,4	0,54	0,40
1/500	79,33	20,88	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,3	0,73	0,49
1/750	59,4	9,54	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,4	0,81	0,45
1/1000	94,7	10,87	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,1	0,86	0,51

EK-16 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 16.4. Na^+/Zn ikili iyon değişiminde IV.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Zn}^{2+} = 1078 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Zn _s	Zn _e
1/25	0,56	62,32	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,8	0,01	0,07
1/50	3,43	66,92	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,5	0,03	0,16
1/75	6,04	46,65	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,4	0,08	0,22
1/100	19,54	54,08	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,4	0,20	0,26
1/250	57,34	32,70	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,3	0,55	0,39
1/500	81,85	19,73	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,2	0,74	0,47
1/750	64,55	13,41	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,2	0,77	0,63
1/1000	98,6	14,44	<1,0	<1,0	<1,0	5,2	4,2	0,83	0,68

EK-16 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 16.5. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişiminde V.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Zn}^{2+} = 367 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/özelti	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Zn _s	Zn _e
1/1500	157,6	16,7	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,6	0,87	0,79
1/2000	99,9	8,62	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,4	0,89	0,82
1/2500	130,6	7,89	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,2	0,92	0,75

EK-16 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 16.6. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişiminde VI.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Zn}^{2+} = 1206 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Zn _s	Zn _e
1/1500	150,0	13,9	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,3	0,88	0,66
1/2000	102,6	7,24	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,2	0,91	0,68
1/2500	132,2	7,91	<1,0	<1,0	<1,0	5,0	4,2	0,92	0,75

EK-16 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 16.7. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişiminde ortalama Zn_s ve Zn_z değerleri

	I.SET		II.SET		III.SET		IV.SET		V.SET		VI.SET		Ort. Değerler	
Klinoptilolit/Çözelti	Zn_s	Zn_z	Zn_s	Zn_z	Zn_s	Zn_z	Zn_s	Zn_z	Zn_s	Zn_z	Zn_s	Zn_z	Zn_{sort}	Zn_{zort}
1/25	-	-	0	0,09	-	-	-	-					0	0,09
1/50	0,02	0,16	-	-	-	-	-	-					0,02	0,16
1/75	0,05	0,24	0,07	0,26	0,15	0,22	-	-					0,09	0,24
1/100	0,15	0,30	0,15	0,31	-	-	-	-					0,15	0,30
1/250	0,53	0,43	0,52	0,46	0,54	0,40	0,55	0,39					0,54	0,42
1/500	0,76	0,44	0,73	0,48	0,73	0,49	0,74	0,47					0,74	0,47
1/750	0,80	0,57	0,80	0,54	-	-	0,77	0,63					0,79	0,58
1/1000	0,85	0,59	0,84	0,60	0,86	0,51	0,83	0,68					0,84	0,60
1/1500									0,87	0,79	0,88	0,66	0,88	0,72
1/2000									0,89	0,82	0,91	0,68	0,90	0,75
1/2500									0,92	0,75	0,92	0,75	0,92	0,75

EK-16 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 16.8. $\text{Na}^+/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişiminde ayırma faktörleri (α_{ZnNa})

Klinoptilolit/Çözelti	Zn_{sort}	Zn_{zort}	α_{ZnNa}
1/25	0	0,09	48,87
1/50	0,02	0,16	8,02
1/75	0,09	0,24	3,31
1/100	0,15	0,30	2,53
1/250	0,54	0,42	0,63
1/500	0,74	0,47	0,31
1/750	0,79	0,58	0,36
1/1000	0,84	0,60	0,28
1/1500	0,88	0,72	0,37
1/2000	0,90	0,75	0,33
1/2500	0,92	0,75	0,26

EK-17 Na⁺/Cd²⁺ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 17.1. Na⁺/Cd²⁺ ikili iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : Cd²⁺ = 537 ppm ; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Cd ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _z
1/25	0,65	73,75	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,3	0	0,09
1/50	4,38	65,08	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,3	0,03	0,15
1/75	7,00	48,12	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,6	0,06	0,23
1/100	24,48	68,00	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,6	0,13	0,32
1/250	89,37	40,61	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,5	0,47	0,48
1/500	135,6	27,44	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,3	0,67	0,65
1/750	108,6	14,22	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,4	0,76	0,67
1/1000	163,6	15,46	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,1	0,81	0,73

EK-17 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 17.2. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 537 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _e
1/25	0,94	74,60	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,1	0,01	0,09
1/50	5,78	60,08	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,9	0,04	0,14
1/75	6,10	49,68	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,6	0,05	0,32
1/100	18,74	55,50	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,6	0,12	0,26
1/250	88,47	42,87	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,5	0,46	0,51
1/500	119,7	24,04	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,4	0,67	0,57
1/750	100,7	12,40	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,7	0,77	0,59
1/1000	151,4	13,05	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,3	0,83	0,62

EK-17 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 17.3. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde III.set çalışma sonuçları
Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 537 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _e
1/25	1,00	71,52	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,3	0,01	0,08
1/50	9,99	64,18	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,8	0,06	0,15
1/75	12,66	46,92	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,7	0,10	0,22
1/100	28,34	63,58	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,6	0,15	0,30
1/250	96,92	38,57	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,5	0,51	0,46
1/500	131,96	24,80	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,4	0,69	0,59
1/750	108,2	15,52	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,5	0,74	0,73
1/1000	163,9	14,1	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	4,4	0,83	0,67

EK-17 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 17.4. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde IV.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 602 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _e
1/25	1,19	69,50	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,6	0,01	0,08
1/50	4,69	72,88	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,5	0,03	0,17
1/75	8,34	52,38	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,7	0,06	0,25
1/100	21,05	71,38	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,2	0,11	0,34
1/250	90,09	51,13	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,1	0,42	0,60
1/500	110,85	23,95	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,1	0,66	0,57
1/750	96,53	10,10	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,7	0,80	0,48
1/1000	180,50	11,60	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,2	0,86	0,55

EK-17 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 17.5. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde V.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 602 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _e
1/1500	246,6	18,3	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,2	0,85	0,87
1/2000	170,6	6,25	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,2	0,92	0,59
1/2500	151,7	9,18	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,6	0,87	1,09

EK-17 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 17.6. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde VI.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon deşişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 602 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/özelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} deşişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ deşişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ deşişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} deşişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} deşişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _e
1/1500	285,6	17,7	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,3	0,87	0,84
1/2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/2500	167,2	8,20	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,2	0,89	0,97

EK-17 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 17.7. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde VII.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltilisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 602 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

Klinoptilolit/Çözeltili	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _e
1/1500	250,8	16,6	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,3	0,86	0,79
1/2000	176,0	8,01	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,2	0,90	0,76
1/2500	165,4	8,26	<1,0	<1,0	<1,0	5,5	4,2	0,89	0,98

EK-17 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 17.8. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde ortalama Cd_s ve Cd_z değerleri

	I.SET		II.SET		III.SET		IV.SET		V.SET		VI.SET		VII.SET		Ort. Değerler	
Klino./Çöz.	Cds	Cdz	Cds	Cdz	Cds	Cdz	Cds	Cdz	Cds	Cdz	Cds	Cdz	Cds	Cdz	Cdsort	Cdzort
1/25	0	0,09	0,01	0,09	0,01	0,08	-	-							0	0,09
1/50	-	-	-	-	0,06	0,15	0,03	0,17							0,04	0,16
1/75	-	-	0,05	0,32	0,10	0,22	0,06	0,25							0,07	0,26
1/100	0,13	0,32	-	-	0,15	0,30	0,11	0,34							0,13	0,32
1/250	0,47	0,48	0,46	0,51	0,51	0,46	0,42	0,60							0,46	0,51
1/500	0,67	0,65	0,67	0,57	0,69	0,59	-	-							0,68	0,60
1/750	0,76	0,67	0,77	0,59	0,74	0,73	-	-							0,76	0,66
1/1000	0,81	0,73	0,83	0,62	0,83	0,67	0,86	0,55							0,83	0,64
1/1500									0,85	0,87	0,87	0,84	0,86	0,79	0,86	0,83
1/2000									0,92	0,59	-	-	0,90	0,76	0,91	0,67
1/2500									-	-	-	-	-	-		

EK-17 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 17.9. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde ayırma faktörleri (α_{CdNa})

Klinoptilolit/Çözelti	Cd_{sort}	Cd_{zort}	α_{CdNa}
1/25	0	0,09	19,66
1/50	0,04	0,16	4,31
1/75	0,07	0,26	4,76
1/100	0,13	0,32	3,13
1/250	0,46	0,51	1,20
1/500	0,68	0,60	0,72
1/750	0,76	0,66	0,64
1/1000	0,83	0,64	0,36
1/1500	0,86	0,83	0,80
1/2000	0,91	0,67	0,21
1/2500			

EK-18 Na⁺/Pb²⁺/Cd²⁺ üçlü iyon değişimi

Çizelge 18.1. Na⁺/Pb²⁺/Cd²⁺ üçlü iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : Pb²⁺ = 489 ppm, Cd²⁺ = 263 ppm; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm, pHi=5,0

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Pb ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Cd ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	Pb _s	Cd _s	Na _s	Pb _z	Cd _z	Na _z	pH _f
1/25	0,13	0,92	72,8	<1,0	1,2	<1,0	0	0,01	0,99	0,05	0,05	0,90	7,0
1/50	0,08	8,85	68,6	<1,0	1,0	<1,0	0	0,05	0,95	0,10	0,09	0,80	6,0-7,0
1/75	0,08	6,3	51,8	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,05	0,95	0,15	0,14	0,71	6,0-7,0
1/100	0,14	19,8	66,2	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,11	0,89	0,20	0,17	0,63	6,0-7,0
1/250	6,04	70,9	51,5	<1,0	<1,0	<1,0	0,02	0,35	0,63	0,50	0,17	0,34	6,0
1/500	46,4	103,1	31,2	<1,0	<1,0	<1,0	0,12	0,50	0,37	0,78	0,02	0,20	6,0
1/750	62,2	76,4	17,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,22	0,50	0,28	0,89	0,05	0,07	5,0-6,0
1/1000	102	99,1	21,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,27	0,48	0,25	0,98	0,12	-0,09	5,0-6,0

EK-18 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 18.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 489 \text{ ppm}$, $\text{Cd}^{2+} = 263 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$, $\text{pHi}=5,0$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Pbs	Cds	Nas	Pbz	Cd_z	Na_z	pHf
1/25	0,07	1,47	70,3	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,01	0,99	0,05	0,08	0,90	6,0-7,0
1/50	0,09	9,77	66,1	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,06	0,94	0,10	0,09	0,81	7,0
1/75	0,14	8,52	54,8	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,06	0,94	0,15	0,14	0,71	6,0-7,0
1/100	0,20	22,5	65,3	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,12	0,88	0,20	0,16	0,64	6,0-7,0
1/250	5,12	70	49,5	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,36	0,62	0,50	0,17	0,33	6,0-7,0
1/500	41,5	102	30,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,11	0,51	0,38	0,81	0,03	0,16	6,0
1/750	61,8	77,5	17,1	<1,0	<1,0	<1,0	0,22	0,51	0,27	0,89	0,03	0,08	6,0
1/1000	96,8	96,8	17,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,27	0,50	0,22	1,04	0,16	-0,20	6,0

EK-18 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 18.3. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde III.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 489 \text{ ppm}$, $\text{Cd}^{2+} = 263 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$, $\text{pHi}=5,0$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Pbs	Cds	Nas	Pbz	Cd_z	Na_z	pHf
1/25	0,08	0,86	71,1	<1,0	<1,0	<1,0	0	0	0,99	0,05	0,05	0,90	7,0
1/50	0,08	2,42	68,7	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80	7,0
1/75	0,08	5,64	50,9	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,04	0,96	0,15	0,14	0,70	6,0-7,0
1/100	1,02	20,9	65,1	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,12	0,88	0,20	0,16	0,63	6,0-7,0
1/250	3,63	67,9	49,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,36	0,63	0,50	0,18	0,32	6,0-7,0
1/500	40,8	98,1	29,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,11	0,51	0,38	0,81	0,07	0,12	5,0-6,0
1/750	54	74,5	19,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,19	0,49	0,32	0,97	0,09	-0,06	6,0
1/1000	122,1	107,5	17,2	<1,0	<1,0	<1,0	0,31	0,50	0,19	0,77	-0,04	0,27	5,0-6,0

EK-18 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 18.4. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ Üçlü İyon Değişiminde ortalama değerler

klino/ çöz.	I. Set						II. Set						III. Set						Ortalama Değerler					
	Pb _s	Cd _s	Na _s	Pb _z	Cd _z	Na _z	Pb _s	Cd _s	Na _s	Pb _z	Cd _z	Na _z	Pb _s	Cd _s	Na _s	Pb _z	Cd _z	Na _z	Pb _s	Cd _s	Na _s	Pb _z	Cd _z	Na _z
1/25	0	0,01	0,99	0,05	0,05	0,90	0	0,01	0,99	0,05	0,08	0,87	0	0	1,00	0,05	0,05	0,90	0	0,01	0,99	0,05	0,06	0,89
1/50	0	0,05	0,95	0,10	0,09	0,81	0	0,06	0,94	0,10	0,09	0,81	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80	0	0,04	0,96	0,10	0,09	0,81
1/75	0	0,05	0,95	0,15	0,14	0,71	0	0,06	0,94	0,15	0,14	0,71	0	0,04	0,96	0,15	0,14	0,71	0	0,05	0,95	0,15	0,14	0,71
1/100	0	0,11	0,89	0,20	0,17	0,63	0	0,12	0,88	0,20	0,16	0,64	0	0,12	0,88	0,20	0,16	0,64	0	0,12	0,88	0,20	0,16	0,64
1/250	0,02	0,35	0,63	0,50	0,17	0,33	0,01	0,36	0,63	0,50	0,17	0,33	0,01	0,36	0,63	0,50	0,18	0,32	0,01	0,36	0,63	0,50	0,17	0,33
1/500	0,12	0,50	0,37	0,78	0,02	0,20	0,11	0,51	0,38	0,81	0,03	0,16	0,11	0,51	0,38	0,81	0,07	0,12	0,11	0,51	0,38	0,80	0,04	0,16
1/750	0,22	0,50	0,28	0,89	0,05	0,06	0,22	0,51	0,27	0,89	0,03	0,08	-	-	-	-	-	-	0,22	0,50	0,28	0,89	0,04	0,07
1/1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

EK-18 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 18.5. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde üçlü ayırma faktörü değerleri

Klino/ çöz.	Ortalama Değerler						Üçlü Ayırma Faktörü Değerleri		
	Pb_s	Cd_s	Na_s	Pb_z	Cd_z	Na_z	$\text{Pb,Cd } \alpha^{\text{Na}}$	$\text{Cd,Na } \alpha^{\text{Pb}}$	$\text{Pb,Na } \alpha^{\text{Cd}}$
1/25	0	0,01	0,99	0,05	0,06	0,89	$5,63 \times 10^{-4}$	$4,33 \times 10^3$	$4,11 \times 10^{-1}$
1/50	0	0,04	0,96	0,10	0,09	0,81	$7,61 \times 10^{-4}$	$7,81 \times 10^4$	$1,68 \times 10^{-2}$
1/75	0	0,05	0,95	0,15	0,14	0,71	$5,61 \times 10^{-4}$	$7,23 \times 10^4$	$2,68 \times 10^{-2}$
1/100	0	0,12	0,88	0,20	0,16	0,64	$2,44 \times 10^{-3}$	$2,26 \times 10^4$	$1,82 \times 10^{-2}$
1/250	0,01	0,36	0,63	0,50	0,17	0,33	$1,55 \times 10^{-2}$	$5,31 \times 10^3$	$1,22 \times 10^{-2}$
1/500	0,11	0,51	0,38	0,80	0,04	0,16	$3,35 \times 10^{-1}$	$1,40 \times 10^3$	$2,13 \times 10^{-3}$
1/750	0,22	0,50	0,28	0,89	0,04	0,07	$2,37 \times 10^{-1}$	$8,13 \times 10^2$	$5,19 \times 10^{-3}$
1/1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-

EK-19 Pb²⁺/Cd²⁺ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 19.1. Pb²⁺/Cd²⁺ ikili iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : Cd²⁺ = 622 ppm ; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Cd ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Pb ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _z
1/25	153,1	69,48	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,0	0,80	0,02
1/50	169,0	51,04	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,86	0,03
1/75	141,4	23,05	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,92	0,02
1/100	176,9	35,06	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,90	0,04
1/250	184,4	20,60	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,94	0,05
1/500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/750	149,8	8,01	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,0	0,97	0,08
1/1000	185	9,36	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,97	0,10

EK-19 (Devam) Pb^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişim verileri

Çizelge 19.2. Pb^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $Cd^{2+} = 622$ ppm ; $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} < 1,0$ ppm

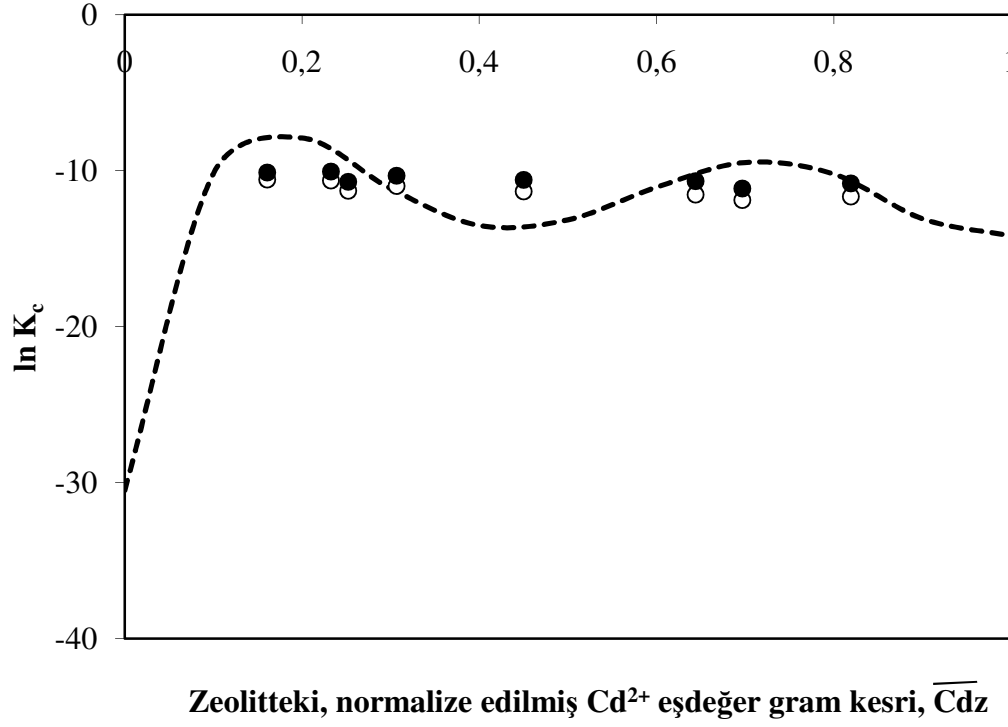
Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _z
1/25	156,6	77,66	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,79	0,02
1/50	166,8	55,33	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,85	0,03
1/75	134,6	34,62	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,0-6,0	0,88	0,04
1/100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/500	213,8	14,73	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,0	0,96	0,08
1/750	151,3	7,94	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,0	0,97	0,08
1/1000	192,2	9,38	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,0	0,97	0,10

EK-19 (Devam) Pb^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişim verileri

Çizelge 19.3. Pb^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişiminde ortalama $Cd_s - Cd_z$ değerleri ve ayırma faktörleri (α_{CdPb})

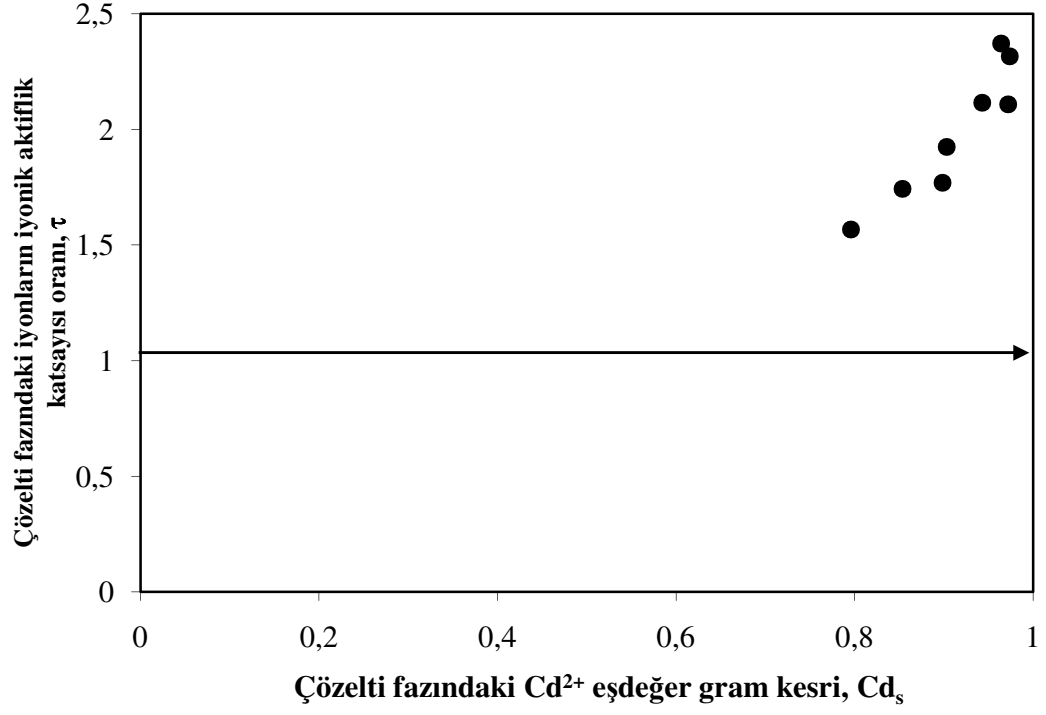
Klinoptilolit/Çözelti	I.SET		II.SET		Ortalama Değerler		α_{CdPb}
	Cd_s	Cd_z	Cd_s	Cd_z	Cd_{sort}	Cd_{zort}	
1\25	0,80	0,02	0,79	0,02	0,80	0,02	$5,04 \times 10^{-3}$
1\50	0,86	0,03	0,85	0,03	0,85	0,03	$4,91 \times 10^{-3}$
1\75	0,92	0,02	0,88	0,04	0,90	0,03	$3,53 \times 10^{-3}$
1\100	0,90	0,04	-	-	0,90	0,04	$4,09 \times 10^{-3}$
1\250	0,94	0,05	-	-	0,94	0,05	$3,45 \times 10^{-3}$
1\500	-	-	0,96	0,08	0,96	0,08	$3,12 \times 10^{-3}$
1\750	0,97	0,08	0,97	0,08	0,97	0,08	$2,61 \times 10^{-3}$
1\1000	0,97	0,10	0,97	0,10	0,97	0,10	$2,93 \times 10^{-3}$

EK-20 $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması



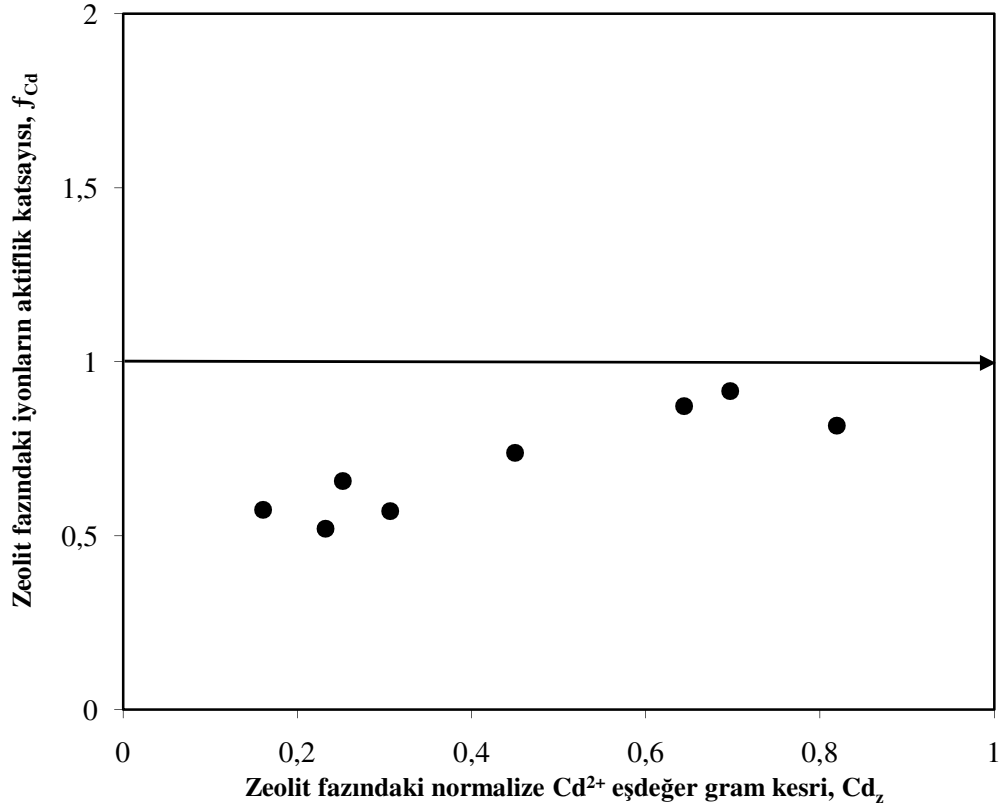
şekil 20.1. Sentetik klinoptilolitte 25°C’de Pb^{2+} - Cd^{2+} sistemi için Kielland eğrisi
 ● 0,01 N Pb^{2+} - Cd^{2+} sistemi için veriler, ○ 0,01 N Pb^{2+} - Cd^{2+} sistemim $\Gamma=1$ için veriler

EK-20 (Devam) Pb^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması



şekil 20.2. Sentetik klinoptilolitte $Pb^{2+}-Cd^{2+}$ için τ -Cds grafiği

EK-20 (Devam) $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması



şekil 20.3. Sentetik klinoptilolitte Pb^{2+} - Cd^{2+} için f_{Cd} - Cd_z grafiği

EK-21 Na⁺/Pb²⁺/Zn²⁺ üçlü iyon değişimi

Çizelge 21.1. Na⁺/Pb²⁺/Zn²⁺ üçlü iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : Pb²⁺ = 480 ppm, Zn²⁺ = 158 ppm; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm, pHi=5,0

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Pb ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	Pb _s	Zn _s	Na _s	Pb _z	Zn _z	Na _z	pH _f
1/25	0,08	0,25	74,4	<1,0	<1,0	<1,0	0	0	1,00	0,05	0,05	0,90	7,0
1/50	0,09	1,39	74,4	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80	7,0
1/75	0,06	4,06	55,5	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,05	0,95	0,15	0,14	0,70	7,0
1/100	0,10	11,2	64,3	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,11	0,89	0,20	0,17	0,63	6,0
1/250	4,09	49,4	50,1	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,40	0,59	0,49	0,12	0,39	6,0-7,0
1/500	43,8	63,4	32,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,11	0,52	0,37	0,78	0	0,22	6,0-7,0
1/750	68,8	48,0	12,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,25	0,55	0,20	0,79	-0,02	0,23	6,0-7,0
1/1000	109,3	62,5	15,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,29	0,53	0,18	0,87	0,03	0,10	6,0-7,0

EK-21 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 21.2. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 468 \text{ ppm}$, $\text{Zn}^{2+} = 158 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$, $\text{pHi}=5,0$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Pb_s	Zn_s	Na_s	Pb_z	Zn_z	Na_z	pH_f
1/25	0,08	0,21	76,2	<1,0	<1,0	<1,0	0	0	1,00	0,05	0,05	0,90	7,0
1/50	0,09	1,11	77,5	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80	7,0
1/75	0,10	3,60	56,0	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,04	0,96	0,15	0,15	0,71	7,0
1/100	0,14	9,95	67,7	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,09	0,91	0,20	0,18	0,63	6,0-7,0
1/250	4,00	50,0	49,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,41	0,58	0,48	0,11	0,41	6,0-7,0
1/500	47,1	62,9	29,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,12	0,53	0,35	0,74	0,01	0,26	6,0-7,0
1/750	71,5	46,8	10,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,27	0,55	0,18	0,72	0,02	0,25	6,0
1/1000	113,3	61,9	12,1	<1,0	<1,0	<1,0	0,31	0,54	0,15	0,78	0,05	0,17	6,0

EK-21 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 21.3. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde III.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Pb}^{2+} = 468 \text{ ppm}$, $\text{Zn}^{2+} = 158 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$, $\text{pH}_i = 5,0$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Pb_s	Zn_s	Na_s	Pb_z	Zn_z	Na_z	pH_f
1/25	0,08	0,18	75,8	<1,0	<1,0	<1,0	0	0	1,00	0,05	0,05	0,90	7,0
1/50	0,08	1,17	74,9	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80	7,0
1/75	0,06	3,89	55,1	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,05	0,95	0,15	0,15	0,71	6,0-7,0
1/100	0,33	12,9	65,1	<1,0	<1,0	<1,0	0	0,12	0,88	0,20	0,17	0,64	6,0-7,0
1/250	4,63	49,2	49,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,41	0,58	0,48	0,12	0,40	6,0-7,0
1/500	46,7	61,6	29,5	<1,0	<1,0	<1,0	0,12	0,52	0,35	0,74	0,03	0,23	6,0
1/750	64,7	47,5	15,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,23	0,53	0,24	0,79	0	0,20	6,0
1/1000	109,4	60,5	14,5	<1,0	<1,0	<1,0	0,30	0,52	0,18	0,82	0,10	0,09	6,0

EK-21 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 21.4. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde ortalama değerler

klino/ çöz.	I. Set						II. Set						III. Set						Ortalama Değerler					
	Pb _s	Zn _s	Na _s	Pb _z	Zn _z	Na _z	Pb _s	Zn _s	Na _s	Pb _z	Zn _z	Na _z	Pb _s	Zn _s	Na _s	Pb _z	Zn _z	Na _z	Pb _s	Zn _s	Na _s	Pb _z	Zn _z	Na _z
1/25	0	0	1,00	0,05	0,05	0,90	0	0	1,00	0,05	0,05	0,90	0	0	1,00	0,05	0,05	0,90	0	0	1,00	0,05	0,05	0,90
1/50	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80
1/75	0	0,05	0,95	0,15	0,14	0,70	0	0,04	0,96	0,15	0,15	0,71	0	0,05	0,95	0,15	0,15	0,71	0	0,05	0,95	0,15	0,14	0,71
1/100	0	0,11	0,89	0,20	0,17	0,63	0	0,09	0,91	0,20	0,18	0,63	0	0,12	0,88	0,20	0,17	0,64	0	0,11	0,89	0,20	0,17	0,63
1/250	0,01	0,40	0,59	0,49	0,12	0,39	0,01	0,41	0,58	0,48	0,11	0,41	0,01	0,41	0,58	0,48	0,12	0,40	0,01	0,41	0,58	0,48	0,12	0,40
1/500	0,11	0,52	0,37	0,78	0	0,22	0,12	0,53	0,35	0,74	0,01	0,26	0,12	0,52	0,35	0,74	0,03	0,23	0,12	0,52	0,36	0,75	0,01	0,24
1/750	-	-	-	-	-	-	0,27	0,55	0,18	0,72	0,02	0,25	0,23	0,53	0,24	0,79	0	0,20	0,25	0,54	0,21	0,76	0,01	0,23
1/1000	0,29	0,53	0,18	0,87	0,03	0,10	0,31	0,54	0,15	0,78	0,05	0,17	0,30	0,52	0,18	0,82	0,10	0,09	0,30	0,53	0,17	0,82	0,06	0,12

EK-21 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 21.5. $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde üçlü ayırma faktörü değerleri

Klino/ çöz.	Ortalama Değerler						Üçlü Ayırma Faktörü Değerleri		
	Pb_s	Zn_s	Na_s	Pb_z	Zn_z	Na_z	$\text{Pb,Zn } \alpha^{\text{Na}}$	$\text{Zn,Na } \alpha^{\text{Pb}}$	$\text{Pb,Na } \alpha^{\text{Zn}}$
1/25	0	0	1,00	0,05	0,05	0,90	$1,46 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^{-3}$	$3,71 \times 10^0$
1/50	0	0,01	0,99	0,10	0,10	0,80	$1,74 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-1}$
1/75	0	0,05	0,95	0,15	0,14	0,71	$3,28 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^{-2}$
1/100	0	0,11	0,89	0,20	0,17	0,63	$9,00 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-2}$
1/250	0,01	0,41	0,58	0,48	0,12	0,40	$3,80 \times 10^{-2}$	$9,91 \times 10^{-3}$	$2,66 \times 10^{-3}$
1/500	0,12	0,52	0,36	0,75	0,01	0,24	$2,78 \times 10^0$	$2,33 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-4}$
1/750	0,25	0,54	0,21	0,76	0,01	0,23	$1,74 \times 10^1$	$3,93 \times 10^{-2}$	$1,46 \times 10^{-4}$
1/1000	0,30	0,53	0,17	0,82	0,06	0,12	$1,66 \times 10^0$	$9,40 \times 10^1$	$6,42 \times 10^{-3}$

EK-22 Pb²⁺/Zn²⁺ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 22.1. Pb²⁺/Zn²⁺ ikili iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları
Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : Zn²⁺ = 285 ppm ; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Zn ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Pb ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Zn _s	Zn _z
1/25	92,04	48,44	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,86	0,01
1/50	93,72	30,58	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,91	0,02
1/75	73,51	19,62	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0-7,0	0,92	0,02
1/100	90,49	18,17	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,94	0,02
1/250	91,76	11,28	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,0-6,0	0,96	0,03
1/500	95,91	7,23	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	5,0	0,98	0,04
1/750	74,15	4,89	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	7,0	0,98	0,05
1/1000	90,89	6,28	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0-7,0	0,98	0,07

EK-22 (Devam) Pb^{2+}/Zn^{2+} ikili iyon değişim verileri

Çizelge 22.2. Pb^{2+}/Zn^{2+} ikili iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $Zn^{2+} = 622$ ppm ; $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} < 1,0$ ppm

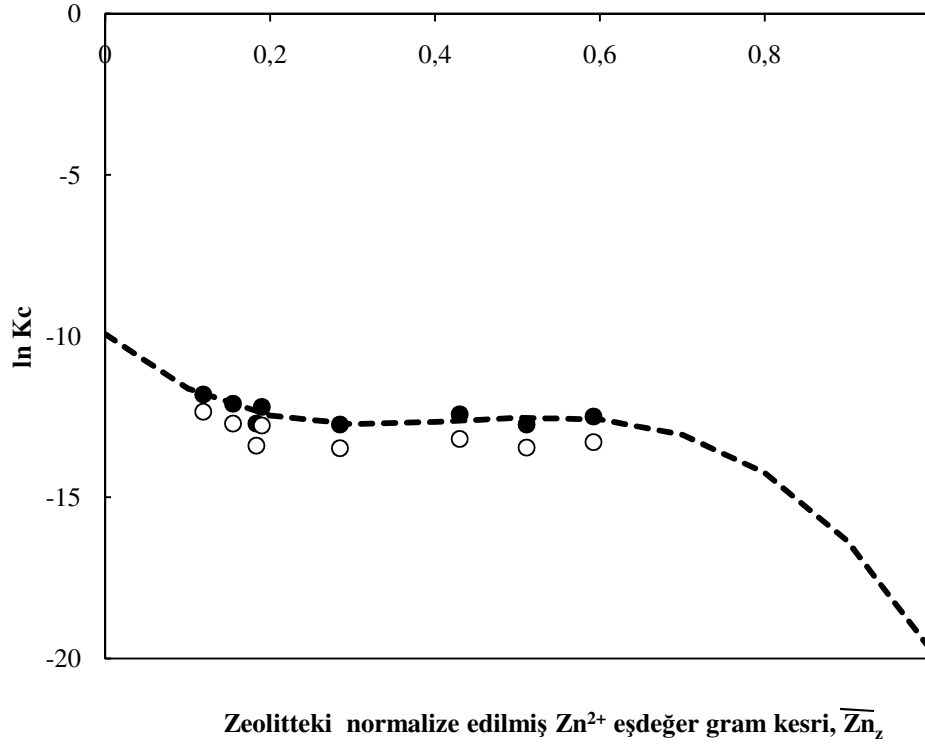
Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Zn _s	Zn _z
1/25	87,02	45,86	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,86	0,01
1/50	89,75	30,86	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,90	0,02
1/75	68,57	18,05	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,92	0,02
1/100	88,14	21,24	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,93	0,02
1/250	92,56	11,24	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0-7,0	0,96	0,03
1/500	92,26	8,52	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	7,0	0,97	0,04
1/750	75,84	5,24	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0	0,98	0,06
1/1000	96,94	5,47	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0	6,0-7,0	0,98	0,06

EK-22 (Devam) Pb^{2+}/Zn^{2+} ikili iyon değişim verileri

Çizelge 22.3. Pb^{2+}/Zn^{2+} ikili iyon değişiminde ortalama Zn_s - Zn_z değerleri ve ayırma faktörleri (α_{ZnPb})

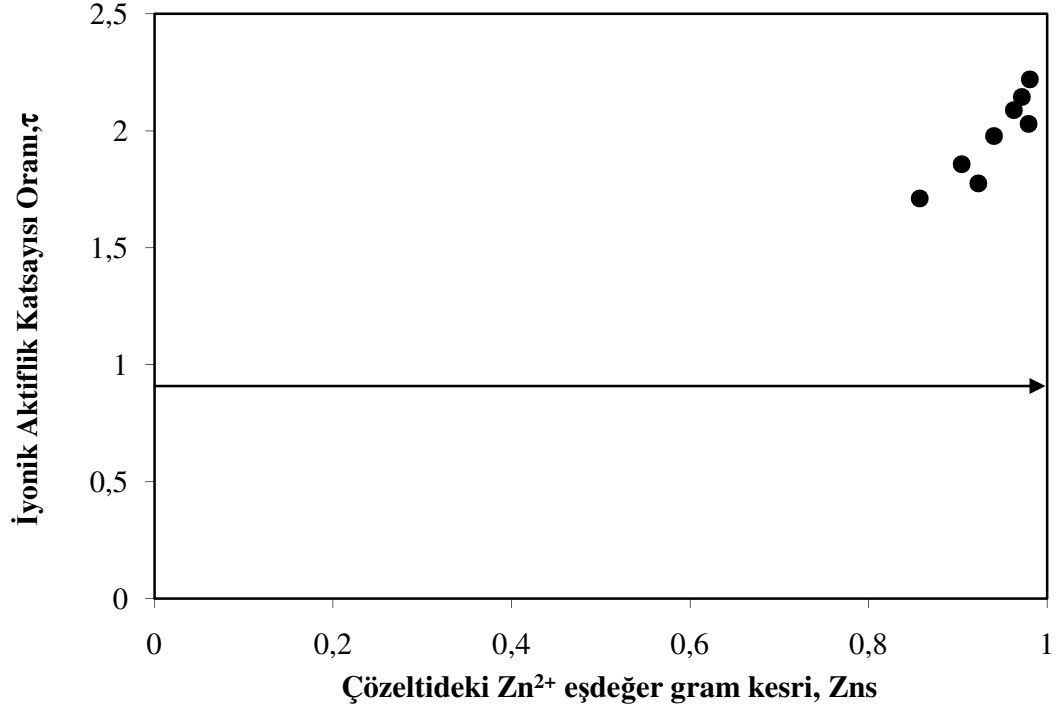
Klinoptilolit/Çözelti	I.SET		II.SET		Ortalama Değerler		α_{ZnPb}
	Zn_s	Zn_z	Zn_s	Zn_z	Zn_{sort}	Zn_{zort}	
1/25	0,86	0,01	0,86	0,01	0,86	0,01	$2,80 \times 10^{-3}$
1/50	0,91	0,02	0,90	0,02	0,90	0,02	$1,73 \times 10^{-3}$
1/75	0,92	0,02	0,92	0,02	0,92	0,02	$1,69 \times 10^{-3}$
1/100	0,94	0,02	0,93	0,02	0,93	0,02	$1,47 \times 10^{-3}$
1/250	0,96	0,03	0,96	0,03	0,96	0,03	$1,17 \times 10^{-3}$
1/500	0,98	0,04	0,97	0,04	0,97	0,04	$1,14 \times 10^{-3}$
1/750	0,98	0,05	0,98	0,06	0,98	0,05	$1,20 \times 10^{-3}$
1/1000	0,98	0,07	0,98	0,06	0,98	0,06	$1,30 \times 10^{-3}$

EK-23 $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması



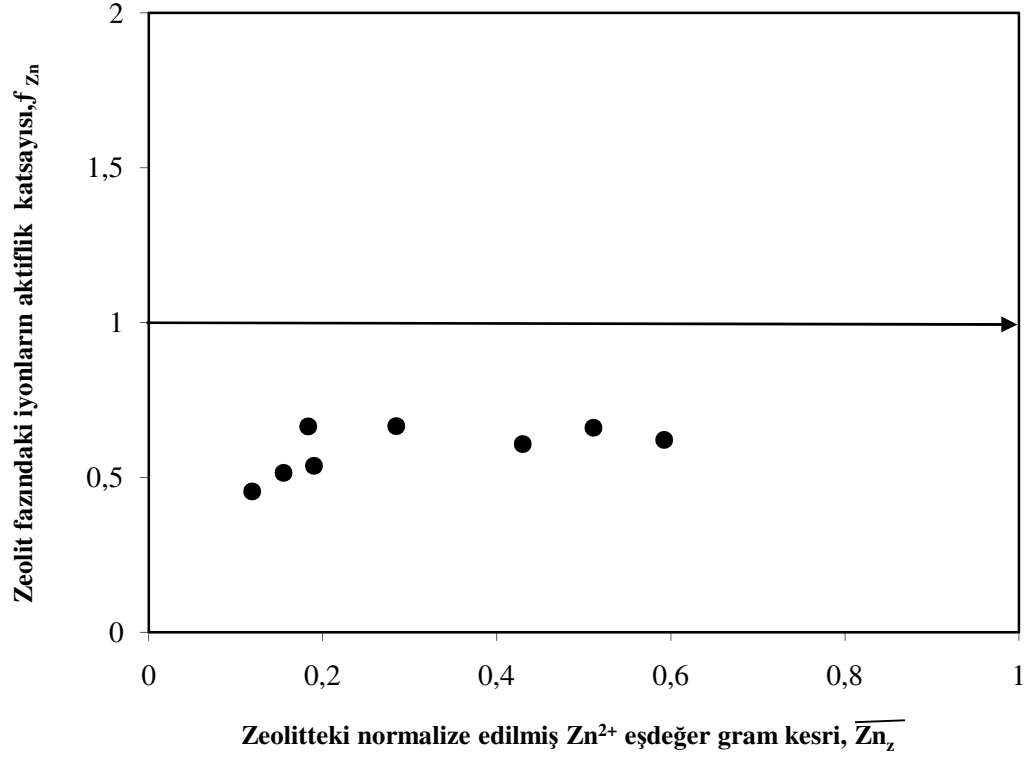
şekil 23.1. Sentetik klinoptilolitte 25°C’de Pb^{2+} - Zn^{2+} için Kielland eğrisi
 ● 0,01 N Pb^{2+} - Zn^{2+} sistemi için veriler, ○ 0,01 N Pb^{2+} - Zn^{2+} sistemi $\tau=1$ için veriler

EK-23 (Devam) Pb^{2+}/Zn^{2+} ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması



Şekil 23.2. Sentetik klinoptilolitte Pb^{2+} - Zn^{2+} için τ - Zn_s grafiği

EK-23 (Devam) Pb^{2+}/Zn^{2+} ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması



şekil 23.3. Sentetik klinoptilolitte Pb^{2+} - Zn^{2+} için f_{Zn} - Zn_z grafiği

EK-24 Na⁺/Cd²⁺/Zn²⁺ üçlü iyon değişimi

Çizelge 24.1. Na⁺/Cd²⁺/Zn²⁺ üçlü iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : Cd²⁺= 275 ppm, Zn²⁺ = 173 ppm; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm, pH_i=5,4

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Cd ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	Cd _s	Zn _s	Na _s	Cd _z	Zn _z	Na _z	pH _f
1/25	0,56	0,16	74,8	<1,0	<1,0	<1,0	0	0	1,00	0,05	0,06	0,89	4,6
1/50	2,63	1,12	73,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,01	0,98	0,10	0,11	0,78	4,5
1/75	3,68	1,69	49,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,03	0,02	0,95	0,15	0,17	0,68	4,5
1/100	9,58	4,92	63,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,06	0,05	0,90	0,19	0,22	0,59	4,3
1/250	41,8	27,2	43,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,21	0,24	0,55	0,33	0,35	0,32	4,6
1/500	60,1	42,2	26,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,31	0,37	0,33	0,48	0,46	0,06	4,5
1/750	52,1	35,4	11,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,37	0,43	0,20	0,59	0,56	-0,15	4,7
1/1000	84,8	53,0	13,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,41	0,44	0,15	0,49	0,55	-0,04	4,2

EK-24 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 24.2. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 275 \text{ ppm}$, $\text{Zn}^{2+} = 173 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$, $\text{pH}_i = 5,4$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Cd_s	Zn_s	Na_s	Cd_z	Zn_z	Na_z	pH_f
1/25	0,29	0,18	73,2	<1,0	<1,0	<1,0	0	0	1,00	0,05	0,06	0,89	5,6
1/50	2,36	0,90	71,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,01	0,98	0,10	0,11	0,78	5,0
1/75	3,34	1,41	47,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,03	0,02	0,95	0,15	0,17	0,68	4,7
1/100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/250	40,7	26,6	39,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,22	0,25	0,53	0,34	0,36	0,31	4,1
1/500	58,7	41,7	24,5	<1,0	<1,0	<1,0	0,31	0,38	0,31	0,50	0,46	0,04	4,2
1/750	50,8	34,6	11,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,37	0,43	0,21	0,61	0,58	-0,19	4,2
1/1000	71,0	53,3	12,1	<1,0	<1,0	<1,0	0,37	0,48	0,15	0,76	0,53	-0,29	4,1

EK-24 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 24.3. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde III.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 275$ ppm, $\text{Zn}^{2+} = 173$ ppm; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0$ ppm, $\text{pH}_i = 5,4$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Cd_s	Zn_s	Na_s	Cd_z	Zn_z	Na_z	pH_f
1/25	0,38	0,12	68,9	<1,0	<1,0	<1,0	0	0	1,00	0,05	0,06	0,89	4,8
1/50	2,00	0,89	64,3	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,01	0,98	0,10	0,11	0,78	4,3
1/75	3,40	1,43	48,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,03	0,02	0,95	0,15	0,17	0,68	4,6
1/100	10,03	5,02	64,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,06	0,05	0,89	0,19	0,21	0,59	4,2
1/250	40,5	26,4	42,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,21	0,24	0,55	0,34	0,36	0,30	4,2
1/500	71,2	47,9	26,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,33	0,38	0,30	0,38	0,36	0,27	4,1
1/750	47,4	31,2	13,3	<1,0	<1,0	<1,0	0,36	0,40	0,24	0,68	0,69	-0,37	4,0
1/1000	71,8	46,3	13,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,39	0,43	0,18	0,74	0,77	-0,51	4,0

EK-24 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 24.4. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde IV.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 278$ ppm, $\text{Zn}^{2+} = 169$ ppm; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0$ ppm, $\text{pH}_i = 5,1$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Cd_s	Zn_s	Na_s	Cd_z	Zn_z	Na_z	pH_f
1/25	0,74	0,40	73,6	1,82	<1,0	<1,0	0	0	1,00	0,05	0,06	0,89	6,2
1/50	4,07	2,24	66,6	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,01	0,98	0,10	0,11	0,78	4,6
1/75	4,94	2,34	51,6	<1,0	<1,0	<1,0	0,03	0,02	0,95	0,15	0,17	0,68	4,2
1/100	10,7	5,46	63,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,06	0,05	0,89	0,19	0,21	0,59	4,0
1/250	43,2	27,3	40,6	<1,0	<1,0	<1,0	0,21	0,24	0,55	0,34	0,36	0,30	4,3
1/500	56,8	38,0	26,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,33	0,38	0,30	0,38	0,36	0,27	4,7
1/750	46,3	29,9	11,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,36	0,40	0,24	0,68	0,69	-0,37	4,2
1/1000	74,8	48,7	14,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,39	0,43	0,18	0,74	0,77	-0,51	4,0

EK-24 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 24.5. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde V.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 278 \text{ ppm}$, $\text{Zn}^{2+} = 169 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$, $\text{pH}_i = 5,1$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Cd_s	Zn_s	Na_s	Cd_z	Zn_z	Na_z	pH_f
1/25	0,64	0,26	70,1	<1,0	<1,0	<1,0	0	0	1,00	0,05	0,06	0,89	4,4
1/50	2,74	1,14	74,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,01	0,01	0,98	0,11	0,11	0,78	4,2
1/75	4,36	1,98	54,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,03	0,02	0,95	0,15	0,16	0,68	4,2
1/100	12,5	6,51	59,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,07	0,07	0,86	0,19	0,20	0,60	4,1
1/250	48,2	30,9	43,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,23	0,25	0,51	0,31	0,31	0,39	4,2
1/500	56,1	39,1	24,2	<1,0	<1,0	<1,0	0,31	0,37	0,32	0,53	0,48	-0,01	4,1
1/750	50,1	32,5	11,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,37	0,41	0,21	0,65	0,61	-0,25	4,4
1/1000	73,7	48,0	14,6	<1,0	<1,0	<1,0	0,39	0,43	0,19	0,73	0,65	-0,38	4,2

EK-24 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 24.6. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ Üçlü İyon Değişiminde ortalama değerler

klino/ çöz.	I. Set				II. Set				III. Set				IV. Set				V. Set				Ortalama Değerler			
	Cd_s	Zn_s	Cd_z	Zn_z	Cd_s	Zn_s	Cd_z	Zn_z	Cd_s	Zn_s	Cd_z	Zn_z	Cd_s	Zn_s	Cd_z	Zn_z	Cd_s	Zn_s	Cd_z	Zn_z	Cd_s	Zn_s	Cd_z	Zn_z
1/25	0	0	0,05	0,06	0	0	0,05	0,06	0	0	0,05	0,06	0	0	0,05	0,06	0	0	0,05	0,06	0	0	0,05	0,06
1/50	0,01	0,01	0,10	0,11	0,01	0,01	0,10	0,11	0,01	0,01	0,10	0,11	0,01	0,01	0,10	0,11	0,01	0,01	0,11	0,11	0,01	0,01	0,10	0,11
1/75	0,03	0,02	0,15	0,17	0,03	0,02	0,15	0,17	0,03	0,02	0,15	0,17	0,03	0,02	0,15	0,17	0,03	0,02	0,15	0,16	0,02	0,02	0,15	0,17
1/100	0,06	0,05	0,19	0,22	-	-	-	-	0,06	0,05	0,19	0,21	0,06	0,05	0,19	0,21	0,07	0,07	0,19	0,20	0,05	0,04	0,19	0,21
1/250	0,21	0,24	0,33	0,35	0,22	0,25	0,34	0,36	0,21	0,24	0,34	0,36	0,21	0,24	0,34	0,36	0,23	0,25	0,31	0,31	0,19	0,21	0,33	0,34
1/500	0,31	0,37	0,48	0,46	0,31	0,38	0,50	0,46					0,33	0,38	0,38	0,36	0,31	0,37	0,53	0,48	0,26	0,30	0,51	0,47
1/750																					-	-	-	-
1/1000																								

EK-24 (Devam) $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 24.7. $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ üçlü iyon değişiminde üçlü ayırma faktörü değerleri

Klino/ çöz.	Ortalama Değerler						Üçlü Ayırma Faktörü Değerleri		
	Cd_s	Zn_s	Na_s	Cd_z	Zn_z	Na_z	$\text{Cd,Zn } \alpha^{\text{Na}}$	$\text{Zn,Na } \alpha^{\text{Cd}}$	$\text{Cd,Na } \alpha^{\text{Zn}}$
1/25	0	0	1,00	0,05	0,06	0,89	$1,01 \times 10^{-3}$	17,9	55,2
1/50	0,01	0,01	0,98	0,10	0,11	0,79	$6,26 \times 10^{-3}$	7,81	20,5
1/75	0,02	0,02	0,96	0,15	0,17	0,69	$8,10 \times 10^{-3}$	6,69	18,5
1/100	0,05	0,04	0,91	0,19	0,21	0,60	$2,03 \times 10^{-2}$	5,09	9,67
1/250	0,19	0,21	0,60	0,33	0,34	0,33	$1,05 \times 10^{-1}$	3,37	2,83
1/500	0,26	0,30	0,44	0,51	0,47	0,02	$1,10 \times 10^{-3}$	44,2	20,5
1/750	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-

EK-25 Zn^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişim verileri

Çizelge 25.1. Zn^{2+}/Cd^{2+} ikili iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları
Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $Cd^{2+} = 510$ ppm ; $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} < 1,0$ ppm

Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _z
1/25	9,75	117,42	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0-7,0	0,05	0,10
1/50	26,4	93,55	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0	0,14	0,16
1/75	35,42	72,2	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0	0,22	0,24
1/100	67,44	81,76	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0	0,32	0,27
1/250	132,45	50,2	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0	0,61	0,42
1/500	160,4	30,01	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0-7,0	0,76	0,50
1/750	133,62	15,42	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0	0,83	0,51
1/1000	172,3	16,09	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0	0,86	0,54

EK-25 (Devam) $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 25.2. $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları
Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $\text{Cd}^{2+} = 510 \text{ ppm}$; $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} < 1,0 \text{ ppm}$

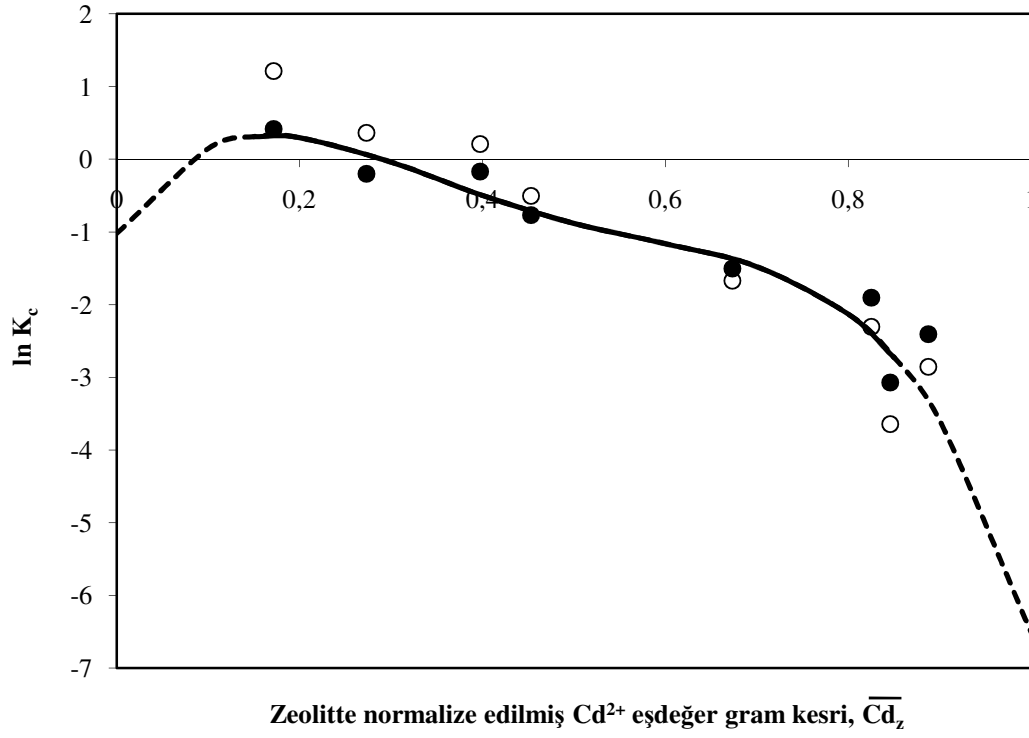
Klinoptilolit/Çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Na^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	pH _i	pH _f	Cd _s	Cd _z
1/25	17,36	130,55	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0	0,07	0,11
1/50	28,96	103,7	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0-7,0	0,14	0,17
1/75	34,17	71,3	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0-7,0	0,22	0,24
1/100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/250	128,16	47,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	6,0-7,0	0,61	0,39
1/500	157,08	29,56	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	4,0-5,0	0,76	0,49
1/750	128,28	16,62	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	5,0-6,0	0,82	0,55
1/1000	161,28	14,42	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	6,0-7,0	5,0-6,0	0,87	0,48

EK-25 (Devam) $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişim verileri

Çizelge 25.3. $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişiminde ortalama Cd_s - Cd_z değerleri ve ayırma faktörleri (α_{CdZn})

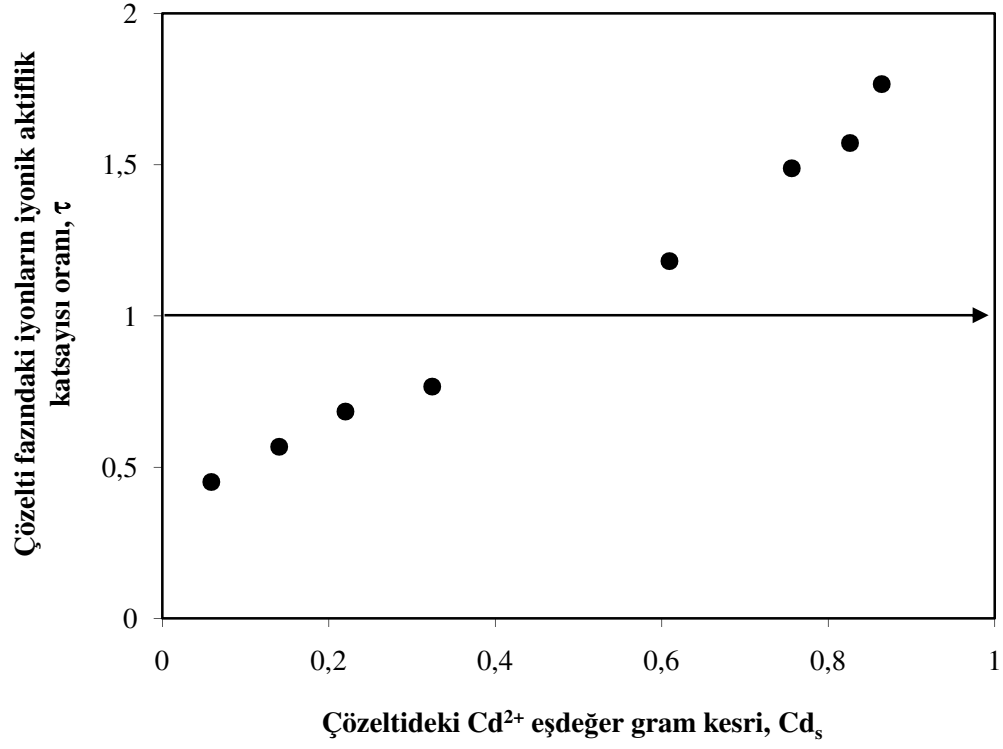
Klinoptilolit/ Çözelti	I.SET		II.SET		Ortalama Değerler		α_{CdZn}
	Cd_s	Cd_z	Cd_s	Cd_z	Cd_{sort}	Cd_{zort}	
1/25	0,05	0,10	0,07	0,11	0,06	0,10	1,83
1/50	0,14	0,16	0,14	0,17	0,14	0,16	1,20
1/75	0,22	0,24	0,22	0,24	0,22	0,24	1,11
1/100	0,32	0,27	-	-	0,32	0,27	0,78
1/250	0,61	0,42	0,61	0,39	0,61	0,40	0,43
1/500	0,76	0,50	0,76	0,49	0,76	0,50	0,32
1/750	0,83	0,51	0,82	0,55	0,83	0,53	0,24
1/1000	0,86	0,54	0,87	0,48	0,86	0,51	0,16

EK-26 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması



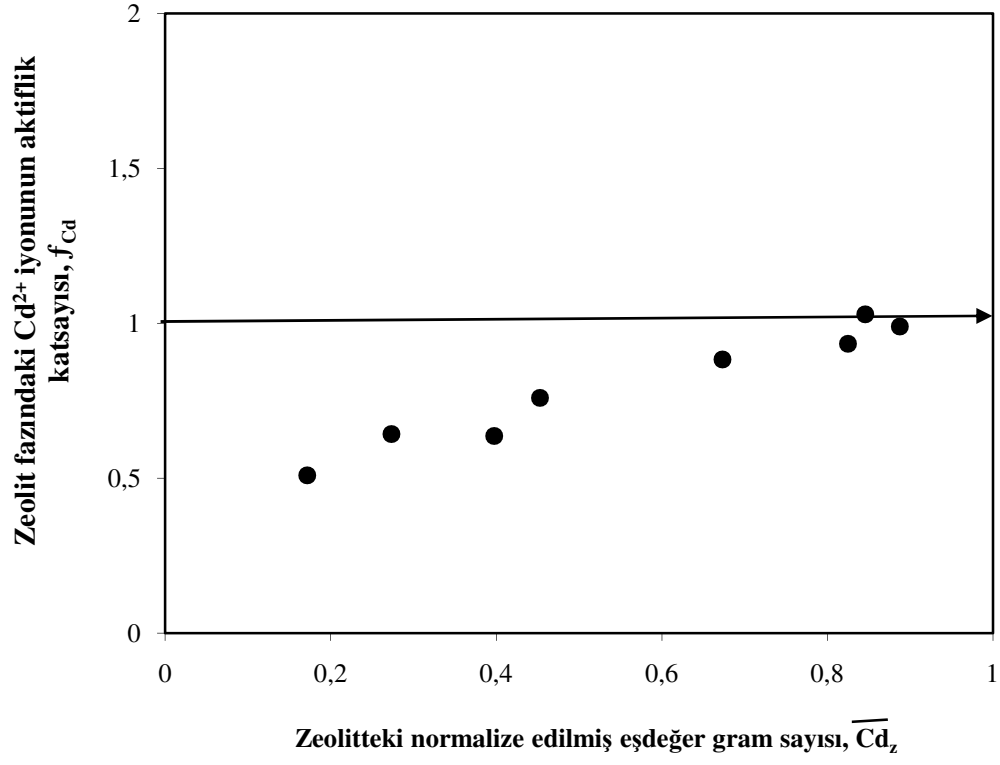
şekil 26.1. Sentetik klinoptilolitte 25°C’de Zn^{2+} - Cd^{2+} için Kielland eğrisi
 ● 0,01 N Zn^{2+} - Cd^{2+} sistemi için veriler, ○ 0,01 N Zn^{2+} - Cd^{2+} sistemi $\Gamma=1$ için veriler

EK-26 (Devam) $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması



şekil 26.2. Sentetik klinoptilolitte Zn^{2+} - Cd^{2+} için τ - Cd_s grafiği

EK-26 (Devam) $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ ikili iyon değişimi için Kielland eğrisi, çözelti ve zeolit fazının ideallikten sapması



şekil 26.3. Sentetik klinoptilolitte Zn^{2+} - Cd^{2+} için f_{Cd} - Cd_z grafiği

EK-27 Pb²⁺/Cd²⁺/Zn²⁺ üçlü iyon değişimi

Çizelge 27.1. Pb²⁺/Cd²⁺/Zn²⁺ üçlü iyon değişiminde I.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : Cd²⁺= 274 ppm, Zn²⁺ = 164 ppm; Na⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺ < 1,0 ppm, pH_i=6,0-7,0

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Cd ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Pb ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K ⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca ²⁺ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg ²⁺ derişimi (ppm)	Cd _s	Zn _s	Pb _s	Cd _z	Zn _z	Pb _z	pH _f
1/25	70,3	40,7	53,6	<1,0	<1,0	<1,0	0,42	0,41	0,17	0,01	0,01	0,98	6,0
1/50	93,5	61,0	44,1	<1,0	<1,0	<1,0	0,42	0,47	0,11	0,02	0,01	0,97	6,0
1/75	79,8	47,2	31,1	<1,0	<1,0	<1,0	0,45	0,46	0,10	0	0,01	0,99	6,0-7,0
1/100	106,4	66,9	31,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,45	0,48	0,07	0,01	0	0,99	6,0
1/250	82,3	48,0	13,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,48	0,48	0,04	0	0,02	0,98	7,0
1/500	102,4	59,5	14,7	<1,0	<1,0	<1,0	0,48	0,48	0,04	0,07	0,11	0,82	6,0-7,0
1/750	90,6	56,3	7,86	<1,0	<1,0	<1,0	0,47	0,50	0,02	-0,16	-0,23	1,39	7,0
1/1000	108,1	69,8	9,12	<1,0	<1,0	<1,0	0,46	0,51	0,02	0,03	-0,13	1,10	6,0-7,0

EK-27 (Devam) $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 27.2. $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişiminde II.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $Cd^{2+} = 274$ ppm, $Zn^{2+} = 164$ ppm; $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} < 1,0$ ppm, $pH_i = 6,0-7,0$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Cd_s	Zn_s	Pb_s	Cd_z	Zn_z	Pb_z	pH_f
1/25	74,2	41,4	52,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,43	0,41	0,16	0,01	0,01	0,98	6,0-7,0
1/50	92,3	60,5	55,3	<1,0	<1,0	<1,0	0,41	0,46	0,13	0,02	0,01	0,97	6,0
1/75	80,1	48,3	33,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,44	0,46	0,10	0	0	1,00	6,0
1/100	102,6	65,0	35,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,44	0,48	0,08	0,01	0	0,99	6,0
1/250	87,2	54,6	18,5	<1,0	<1,0	<1,0	0,46	0,49	0,05	-0,03	-0,06	1,09	6,0-7,0
1/500	103,9	64,2	14,1	<1,0	<1,0	<1,0	0,47	0,50	0,03	0,06	0,03	0,91	6,0-7,0
1/750	89,7	54,9	8,81	<1,0	<1,0	<1,0	0,48	0,50	0,03	-0,14	-0,18	1,33	6,0-7,0
1/1000	106,5	67,0	10,9	<1,0	<1,0	<1,0	0,47	0,51	0,03	0,06	-0,05	0,99	6,0

EK-27 (Devam) $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 27.3. $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişiminde III.set çalışma sonuçları

Başlangıç çözeltisindeki katyon derişimleri : $Cd^{2+} = 274$ ppm, $Zn^{2+} = 164$ ppm; $Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} < 1,0$ ppm, $pH_i = 6,0-7,0$

g klinoptilolit/ mL çözelti	Denge sonucundaki Cd^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Zn^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Pb^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki K^+ derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Ca^{2+} derişimi (ppm)	Denge sonucundaki Mg^{2+} derişimi (ppm)	Cd_s	Zn_s	Pb_s	Cd_z	Zn_z	Pb_z	pH_f
1/25	71,3	40,7	53,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,42	0,41	0,17	0,01	0,01	0,98	6,0
1/50	91,0	59,0	50,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,41	0,46	0,12	0,02	0,01	0,97	6,0
1/75	80,4	47,1	32,4	<1,0	<1,0	<1,0	0,45	0,45	0,10	0	0,01	0,99	6,0-7,0
1/100	104,0	63,0	38,1	<1,0	<1,0	<1,0	0,45	0,45	0,09	0,01	0,01	0,98	6,0
1/250	86,3	52,2	17,2	<1,0	<1,0	<1,0	0,47	0,47	0,05	-0,03	-0,03	1,06	6,0-7,0
1/500	104,8	64,7	15,0	<1,0	<1,0	<1,0	0,47	0,47	0,04	0,05	0,02	0,93	6,0-7,0
1/750	89,6	54,8	7,82	<1,0	<1,0	<1,0	0,48	0,48	0,02	-0,14	-0,18	1,32	7,0
1/1000	108,5	65,3	10,8	<1,0	<1,0	<1,0	0,48	0,48	0,03	0,02	0,02	0,96	6,0-7,0

EK-27 (Devam) $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 27.4. $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişiminde ortalama değerler

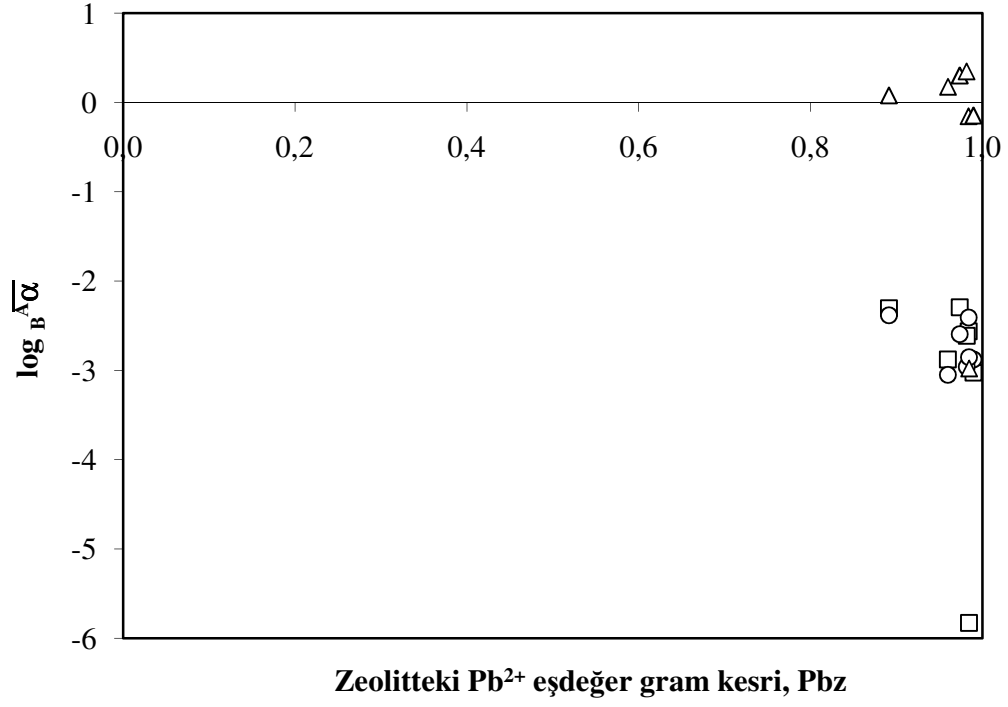
klino/ çöz.	I. Set						II. Set						III. Set						Ortalama Değerler					
	Cd _s	Zn _s	Pb _s	Cd _z	Zn _z	Pb _z	Cd _s	Zn _s	Pb _s	Cd _z	Zn _z	Pb _z	Cd _s	Zn _s	Pb _s	Cd _z	Zn _z	Pb _z	Cd _s	Zn _s	Pb _s	Cd _z	Zn _z	Pb _z
1/25	0,42	0,41	0,17	0,01	0,01	0,98	0,43	0,41	0,16	0,01	0,01	0,98	0,42	0,41	0,17	0,01	0,01	0,98	0,42	0,41	0,17	0,01	0,01	0,98
1/50	0,42	0,47	0,11	0,02	0,01	0,97	0,41	0,46	0,13	0,02	0,01	0,97	0,41	0,46	0,12	0,02	0,01	0,97	0,42	0,46	0,12	0,02	0,01	0,97
1/75	0,45	0,46	0,10	0	0,01	0,99	0,44	0,46	0,10	0	0	1,00	0,45	0,45	0,10	0	0,01	0,99	0,45	0,46	0,10	0	0,01	0,99
1/100	-	-	-	-	-	-	0,44	0,48	0,08	0,01	0	0,99	0,45	0,45	0,09	0,01	0,01	0,98	0,44	0,47	0,09	0,01	0,01	0,98
1/250	0,48	0,48	0,04	0	0,02	0,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,48	0,48	0,04	0	0,02	0,98
1/500	0,48	0,48	0,04	0,07	0,11	0,82	0,47	0,50	0,03	0,06	0,03	0,91	0,47	0,47	0,04	0,05	0,02	0,93	0,47	0,49	0,04	0,06	0,05	0,89
1/750	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,48	0,48	0,03	0,02	0,02	0,96	0,48	0,49	0,03	0,02	0,02	0,96

EK-27 (Devam) $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişimi

Çizelge 27.5. $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişiminde üçlü ayırma faktörü değerleri

Klino/ çöz.	Ortalama Değerler						Üçlü Ayırma Faktörü Değerleri		
	Cd_s	Zn_s	Pb_s	Cd_z	Zn_z	Pb_z	$Cd,Zn \alpha^{Pb}$	$Zn,Pb \alpha^{Cd}$	$Cd,Zn \alpha^{Zn}$
1/25	0,42	0,41	0,17	0,01	0,01	0,98	$9,40 \times 10^4$	$1,91 \times 10^{-3}$	$5,58 \times 10^{-3}$
1/50	0,42	0,46	0,12	0,02	0,01	0,97	$7,74 \times 10^4$	$1,02 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-3}$
1/75	0,45	0,46	0,10	0	0,01	0,99	$8,06 \times 10^5$	$6,72 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^{-3}$
1/100	0,44	0,47	0,09	0,01	0,01	0,98	$3,75 \times 10^5$	$5,42 \times 10^{-3}$	$4,92 \times 10^{-4}$
1/250	0,48	0,48	0,04	0	0,02	0,98	$4,81 \times 10^8$	$1,55 \times 10^{-9}$	$1,34 \times 10^0$
1/500	0,47	0,49	0,04	0,06	0,05	0,89	$4,88 \times 10^4$	$5,95 \times 10^{-3}$	$3,45 \times 10^{-3}$
1/750	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1/1000	0,48	0,49	0,03	0,02	0,02	0,96	$8,48 \times 10^5$	$1,98 \times 10^{-3}$	$5,94 \times 10^{-4}$

EK-27 (Devam) $Pb^{2+}/Cd^{2+}/Zn^{2+}$ üçlü iyon değişimi



Şekil 27.1. $Pb^{2+}/Zn^{2+}/Cd^{2+}$ sistemi için sözde-ikili ayırma faktörü ile Pbz arasındaki ilişki

Δ A=Cd , B=Zn ; $\circ$ A=Zn , B=Pb ; $\square$ A=Cd , B=Pb

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : UZUN Poyraz
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 24.03.1979 Ankara
 Medeni Hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 219 81 50
 Faks : 0 (312) 219 80 55
 e-mail : poyrazuzun@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniv./Kimya Müh. Böl.	2003
Lisans	Gazi Üniv./ Kimya Müh. Böl.	2000
Lise	Özel Arı Fen Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-Halen	Ulusal Bor Araştırma Enst.	Uzman
2005-2008	MTA Genel Müd.	Kimya Müh.
2004-2005	Ulusal Bor Araştırma Enst.	Uzman

Yabancı Dil

İngilizce

Tebliğler

1. Uzun, P., Çulfaz, M., "Kurşun klinoptilolit sisteminde iyon değişim dengesinin incelenmesi", *V.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Ankara, TAP11 (2002).
2. Uzun, P., Çulfaz, M., "Klinoptilolitte kurşun-sodyum iyon değişim termodinamiğinin incelenmesi", *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, Kars (2004).

3. Uzun, P., Çulfaz, M., Çulfaz, A., “Sentetik klinoptilolitte Na^+ - NH_4^+ iyon değişimi”, *XXI. Ulusal Kimya Kongresi*, Malatya (2007).
4. Güvenir, Ö., Uzun, P., Çulfaz, M., Kalıpçılar, H., Çulfaz, A. "Yapay klinoptilolit üretimi İçin tekrarlanabilir bir sentez reçetesi geliştirilmesi”, *Sekizinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-8)*, Malatya (2008).
5. Uzun, P., Dikmen, A.U., Çulfaz, M., Çulfaz, A., “Sentetik klinoptilolit ile Gördes yöresine ait doğal klinoptilolitin Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için iyon değişim kapasitelerinin karşılaştırılması”, *XXII. Ulusal Kimya Kongresi*, Mağusa- Kıbrıs (2008).