

123 8

**ZEOLİTİN ASİT-BAZ MODİFİKASYONU VE
MODİFİYE ZEOLİTİN ÇEVRE KORUMA
UYGULAMALARI**

119674

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
BOKÜMANTASYON MERKEZİ

Özlem ÖTER

Aralık, 2002

İZMİR

119674

**ZEOLİTİN ASİT-BAZ MODİFİKASYONU VE
MODİFİYE ZEOLİTİN ÇEVRE KORUMA
UYGULAMALARI**

Dokuz Eylül Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

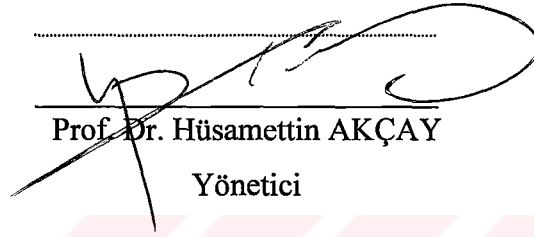
Özlem ÖTER

Aralık, 2002

İZMİR

Yüksek Lisans Tezi Sınav Sonuç Formu

Özlem ÖTER, tarafından Prof. Dr. Hüsamettin AKÇAY yönetiminde hazırlanan "ZEOLİTİN ASİT-BAZ MODİFİKASYONU VE MODİFİYE ZEOLİTİN ÇEVRE KORUMA UYGULAMALARI" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Hüsamettin AKÇAY
Yönetici

Prof. Dr. Kadir YURDAKOÇ

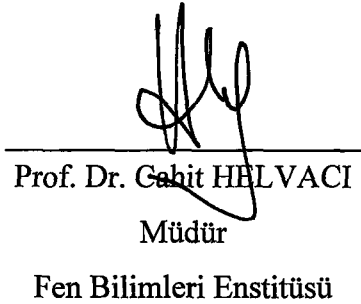


Jüri Üyesi

Prof. Dr. Emür HENDEN



Jüri Üyesi


Prof. Dr. Cahit HELVACI
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında yoğun emeği geçen, bana bilimsel çalışma hazzını kazandıran, karşılaştığım sorunları aşmamda sınırsız destek olan ve rehberlik yapan değerli hocam Prof. Dr. Hüsamettin AKÇAY'a şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım süresince manevi desteğini eksik etmeyen aileme ve eşime gösterdikleri anlayış ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarında katkılarından dolayı Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederim.

Bu tezi incelemek için değerli zamanlarını ayıran jüri üyesi hocalarıma ayrıca teşekkür ederim.

ABSTRACT

The natural clinoptilolite can be used as an ion exchanger for the removal of heavy metals and for the treatment of environmental pollution because of its desirable characteristics of high ion exchange selectivity and resistance to different media. The modification of zeolites is realized by treatment with acid and base solutions as well as inorganic compounds during which ion-exchange process is utilized. In this way zeolites gain new valuable properties while they preserve some of their original characteristics. A structural change including physical, chemical, thermochemical and mechanical aspects takes place in chemically modified zeolites. Mostly, the modified zeolite possess more useful characteristics for environmental problems (Földesova ve ark., 1999; Kang ve Egashira, 1997; Ortega ve ark., 2000; Gates ve ark., 2000; Kooyman ve ark., 1997; Ponthieu ve ark., 1992).

In this study the sorption effectiveness of Manisa-Gördes clinoptilolite which present a vast reserve has studied. The mineralogical structure (XRD, XRF, SEM), the chemical composition, and the effect of the chemical modification on the structure of the zeolite were carried out. Also, the sorption and cation exchange capacities of the zeolites for Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ve Pb^{2+} were improved using acid/base and chemical modifications. Finally, the sorption and desorption mechanisms and optimal conditions (the particle size, the initial cation and/or anion concentration, initial pH, contact time, liquid/solid ratio) for these cations were outlined using Batch method. The sorption kinetics of metals were investigated using Freundlich and Langmiur isotherms. AAS and UV-vis Spectrophotometric methods were used for the determination of metal concentrations. The Si/Al ratio, theoretic (TCEC) and experimental (CEC) cation exchange capacity of natural and modified zeolites were calculated. Maximum sorption with all metals is supplied with natural and base modified zeolites. The order of metals according to cation exchange capacities is found as $\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$.

ÖZET

Doğal klinoptilolit yüksek iyon değiştirme seçiciliği ve farklı ortamlara dayanıklılığı gibi üstün özellikleriyle çevre kirliliğiyle mücadelede ağır metallerin arıtılmasında iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. Zeolitlerin modifikasyonu, iyon değiştirme sürecinin kullanıldığı inorganik tuzlarla muamelesi sonucu gerçekleştirilebildiği gibi, çeşitli asit ve baz çözeltileriyle muamelesi sonucunda da gerçekleştirilebilir. Bu şekilde zeolitler bazı orijinal özelliklerini korurken, bazı yeni önemli özellikler kazanırlar. Kimyasal modifiye zeolitlerde, fiziksel, kimyasal, termokimyasal ve mekanik özellikleri içeren bir yapısal değişim gerçekleşir. Genellikle, modifiye zeolit çevresel problemler için daha kullanışlı özellikler gösterir (Földesova ve ark., 1999; Kang ve Egashira, 1997; Ortega ve ark., 2000; Gates ve ark., 2000; Kooyman ve ark., 1997; Ponthieu ve ark., 1992).

Bu çalışmada, geniş rezerve sahip Manisa-Gördes klinoptilolitinin doğal ve modifiye biçimlerinin ağır metal sorpsiyonu incelendi. Doğal ve modifiye zeolitin yapısal değişimi, mineralojik yapı analizi (XRD, XRF, SEM) ve kimyasal yaş analiz yapılarak belirlendi. Asit ve baz işlemlerini içeren kimyasal modifikasyon uygulanarak zeolitin Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ve Pb^{2+} sorpsiyonu ve katyon değiştirme özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlandı. Bu bağlamda değişik tür klinoptilolit bu katyonlar için sorpsiyon ve desorpsiyon mekanizması, optimum sorpsiyon koşulları (tane boyutu, derişim, pH, süre, sıvı/katı oranı) Batch Metodu kullanılarak incelendi. Metallerin sorpsiyon kinetikleri Freundlich ve Langmiur izotermi çizilerek incelendi. Metal konsantrasyonları AAS ve UV-vis Spektrofotometre kullanılarak tayin edildi. Doğal ve modifiye zeolitlerin Si/Al oranı, teorik (TCEC) ve deneysel (CEC) katyon değiştirme kapasitesi hesaplandı. Tüm metaller için en yüksek sorpsiyon doğal ve baz modifiye zeolitlerde gözlemlendi. Metallerin alım kapasitelerine göre sıralaması $\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ şeklinde belirlendi.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Teşekkür.....	IV
Abstract.....	V
Özet.....	VI
İçindekiler.....	VII
Tablo Listesi.....	X
Şekil Listesi.....	XII

Bölüm 1

GİRİŞ

1. Giriş.....	1
---------------	---

Bölüm II

Genel Bilgiler

2. Zeolit.....	4
2.1 Zeolitin Tanımı.....	4
2.2 Zeolitin Kimyasal Bileşimi ve Kristal Yapısı.....	6
2.3 Zeolit Mineralinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	9
2.4 Zeolitin Yüksek İyon Değişim Kapasitesi.....	10
2.5 Klinoptilolit Türü Zeolitin Özellikleri.....	16
2.5.1 Klinoptilolit İyon Değişimi Özelliği.....	18
2.6 Dünya’da ve Türkiye’de Zeolit Oluşumu.....	19
2.7 Zeolitlerin Hammadde Olarak Kullanıldığı Alanlar.....	21
2.8 Modifikasyon Teorisi.....	22
2.8.1 Asit modifikasyonu Teorisi.....	23
2.8.2 Baz modifikasyonu Teorisi.....	24

Bölüm III
DENEYSEL

	Sayfa
3.1 Materyal ve Metot.....	26
3.1.1 Kimyasal Reaktifler.....	26
3.1.2 Kullanılan Araç ve Gereçler.....	26
3.1.3 Zeolitin Temini ve Sorpsiyon Denemelerine Hazırlanması.....	27
3.1.4 Zeolitin Modifikasyonu.....	28
3.1.4.1 Zeolitin Baz Modifikasyonu.....	28
3.1.4.2 Zeolitin Asit Modifikasyonu.....	28
3.2 Zeolitin Yapısal Analizi.....	28
3.2.1 X-Işını Kırınımı(XRD) Analizi.....	28
3.2.2 X-Işını Floresans (XRF) Analizi.....	29
3.2.3 Elektron Tarama Mikroskopisi (SEM) Analizi.....	29
3.2.4 Yaş Kimyasal Analiz.....	29
3.3 Analitik Ölçümler.....	30
3.3.1 AAS Metal Tayinleri.....	30
3.3.2 UV-Görünür Spektrofotometre Metal Tayin Yöntemleri.....	32
3.3.2.1 Bakır'ın Spektrofotometrik Tayin Yöntemi.....	32
3.3.2.2 Çinkonun Spektrofotometrik Tayin Yöntemi.....	33
3.3.2.3 Demirin Spektrofotometrik Tayin Yöntemi.....	33
3.4 Sorpsiyon Deneyleri.....	34
3.4.1 Zn ²⁺ Sorpsiyon Deneyleri.....	34
3.4.1.1 Zeolitin Zn ²⁺ Tutuculuğuna Temas Süresinin Etkisi.....	34
3.4.1.2 Çözelti pH'sının Zn ²⁺ Tutuculuğuna Etkisi.....	34
3.4.1.3 Sıvı/katı (zeolit g / çözelti ml) oranının Zn ²⁺ tutuculuğuna etkisi..	35
3.4.1.4 Metal Derişiminin ve Zeolit Tane Boyutunun Sorpsiyona Etkisi..	35
3.4.2 Cu ²⁺ Sorpsiyon Deneyleri.....	35
3.4.2.1 Temas Süresinin Sorpsiyona Etkisi.....	36
3.4.2.2 Başlangıç Çözelti pH'sının Sorpsiyona Etkisi.....	36
3.4.2.3 Sıvı/Katı Oranının Sorpsiyona Etkisi	36
3.4.2.4 Metal Derişiminin Sorpsiyona Etkisi.....	36

	Sayfa
3.4.3 Pb ²⁺ Sorpsiyon Deneyleri.....	37
3.4.3.1 Temas Süresinin Sorpsiyona Etkisi.....	37
3.4.3.2 Çözelti pH'ının Zeolitin Pb ²⁺ Sorpsiyonuna Etkisi.....	37
3.4.3.3 Sıvı/katı Oranının Pb ²⁺ Sorpsiyonuna Etkisi.....	38
3.4.3.4 Derişimin Pb ²⁺ Sorpsiyonuna Etkisi.....	38
3.4.4 Fe ³⁺ Sorpsiyon Deneyleri.....	38
3.4.4.1 Temas Süresinin Sorpsiyona Etkisi.....	38
3.4.4.2 Çözelti pH'ının Zeolitin Fe(III) Sorpsiyonuna Etkisi.....	39
3.4.4.3 Sıvı/katı Oranının Fe(III) Sorpsiyonuna Etkisi.....	39
3.4.4.4 Başlangıç Çözelti Derişiminin Fe ³⁺ Sorpsiyonuna Etkisi.....	39
3.5 Desorpsiyon Çalışmaları.....	40

BÖLÜM IV SONUÇLAR VE YORUM

4.1 Zeolitin Yapısal Analizi ile ilgili Bulgular.....	41
4.2 Zn ⁺² Sorpsiyon Denemeleri ile İlgili Bulgular.....	54
4.3 Cu ⁺² Sorpsiyon Denemeleri ile İlgili Bulgular.....	68
4.4 Pb ²⁺ Sorpsiyon Denemeleri ile ilgili Bulgular.....	75
4.5 Fe ³⁺ Sorpsiyon Denemeleri ile İlgili Bulgular.....	82
4.6 Sorpsiyon İzotermleri	95

BÖLÜM V TARTIŞMA

5.1 Bulgular ve Tartışma.....	99
-------------------------------	----

BÖLÜM VI KAYNAKLAR

6.1 Kaynaklar.....	103
--------------------	-----

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Bazı Zeolitlerin Termal Analiz Sonucunda Elde Edilmiş Yaklaşık Isıl Kararlılıklarına Göre Sınıflandırılmaları.....	9
Tablo 2.2 Oksijen Pencere Sayısının (n) Düzlemsel Konfigürasyonlarının Hesaplanan Çapları.....	14
Tablo 2.3 H-klinoptilolitlerde gözenek hacminin eşdeğer yarıçap üzerine dağılımı... 15	15
Tablo 2.4 Klinoptilolite ait bilgiler.....	17
Tablo 2.5 Yörelere göre Türkiye'deki Zeolit Mineral Bileşimleri.....	20
Tablo 4.1 Doğal ve Modifiye Zeolitlerin % Kimyasal Bileşimi.....	48
Tablo 4.2 Doğal ve Modifiye Zeolitlerin Si/Al oranının TEC ve CEC'ye Etkisi.....	50
Tablo 4.3 Doğal Klinoptilolitin Zn ²⁺ Sorpsiyonuna Derişim Etkisi.....	54
Tablo 4.4 Asit Modifiye Klinoptilolitin Zn ²⁺ Sorpsiyonuna Derişim Etkisi.....	56
Tablo 4.5 Baz Modifiye Klinoptilolitin Zn ²⁺ Sorpsiyonuna Derişim Etkisi.....	58
Tablo 4.6 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Zn ²⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi.....	61
Tablo 4.7 Baz Modifiye Klinoptilolitin Zn ²⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi.....	62
Tablo 4.8 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Zn ²⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH' ı Etkisi.....	64
Tablo 4.9 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Zn ²⁺ Sorpsiyonuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi.....	66
Tablo 4.10 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitlerle Yapılan Zn ²⁺ Sorpsiyon Deneyleri Sonunda Belirlenen Optimum Koşullar.....	67
Tablo 4.11 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu ²⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Cu ²⁺ Derişimi Etkisi.....	69
Tablo 4.12 Doğal ve Modifiye klinoptilolitin Cu ²⁺ sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi	

Tablo 4.13 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Sorpsiyonuna	
Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi.....	73
Tablo 4.14 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Sorpsiyonuna	
Sıvı/Katı Oranı Etkisi.....	74
Tablo 4.15 Cu^{2+} Sorpsiyon Deneyleri Sonunda Belirlenen Optimum Koşullar.....	74
Tablo 4.16 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb^{2+} Sorpsiyonuna	
Başlangıç Pb^{2+} Derişimi Etkisi.....	76
Tablo 4.17 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb^{2+} sorpsiyonuna	
Temas Süresi Etkisi.....	78
Tablo 4.18 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb^{2+} Sorpsiyonuna	
Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi.....	79
Tablo 4.19 Pb^{2+} Sorpsiyon Deneyleri Sonunda Belirlenen Optimum Koşullar.....	80
Tablo 4.20 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb^{2+} Sorpsiyonuna	
Sıvı/Katı Oranı Etkisi.....	81
Tablo 4.21 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna	
Başlangıç Fe^{3+} Derişimi Etkisi.....	83
Tablo 4.22 Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna	
Başlangıç Fe^{3+} Derişimi Etkisi.....	85
Tablo 4.23 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna	
Temas Süresi Etkisi.....	88
Tablo 4.24 Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi..	89
Tablo 4.25 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna	
Başlangıç Çözelti pH' ı Etkisi.....	91
Tablo 4.26 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna	
Sıvı/Katı Oranı Etkisi.....	93
Tablo 4.27 Fe^{3+} Sorpsiyon Deneyleri Sonunda Belirlenen Optimum Koşullar.....	94
Tablo 4.28 Doğal zeolit için Freundlich ve Langmiur izoterm parametreleri	
ve Korrelasyon Katsayıları.....	96

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 SiO ₄ Tetrahedralarından Oluşan Zeolit Kafesi.....	5
Şekil 2.2 Zeolit İskelet Oluşumu.....	8
Şekil 2.3 Zeolitin Boşluklarına Sığabilecek Büyüklükteki Molekülleri Adsorplaması.....	14
Şekil 2.4 Katyon Büyüklüğündeki Değişimi Bağlı Olarak “Nöbetçi” Etkisi.....	15
Şekil 2.5 Heulandit ve Klinoptilolitte 8 ve 10 Halkalı Oksijen Pencereleeri.....	17
Şekil 4.1 90-180 µm Fraksiyonu 550C ^o 'de Kalsine Edilmiş Doğal zeolit XRD Grafiği.....	42
Şekil 4.2 90-180 µm Fraksiyonu Doğal ve Asit Modifiye Zeolitlerin XRD Grafikleri.....	43
Şekil 4.3 90-180 µm Fraksiyonu Doğal ve Baz Modifiye Zeolitlerin XRD Grafikleri.....	44
Şekil 4.4 90-180 µm Fraksiyonu Doğal Gördes Klinoptilolitinin Bilgisayar Destekli XRD Grafiği.....	45
Şekil 4.5 180-355 µm Fraksiyonu Doğal Zeolitin XRD Grafiği.....	46
Şekil 4.6 90-180 µm Fraksiyonu Gördes Klinoptilolitinin SEM Fotoğrafları.....	47
Şekil 4.7a 90-180 µm Fraksiyonu Doğal Zeolitin XRF Grafiği (LiF Kristali).....	51
Şekil 4.7b 90-180 µm Fraksiyonu Doğal Zeolitin XRF Grafiği (ED Kristali).....	52
Şekil 4.7c 90-180 µm Fraksiyonu Doğal Zeolitin XRF Grafiği (RB Kristali).....	53
Şekil 4.8 Doğal Klinoptilolitinin Zn ²⁺ Tutuculuğuna Tanecik Boyutu ve Değişim Etkisi.....	55
Şekil 4.9 Doğal Klinoptilolitinin Tanecik Boyutuna ve Değişime Bağlı Olarak % Zn ²⁺ Değişimi.....	55
Şekil 4.10 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitinin Zn ⁺² Tutuculuğuna Değişim Etkisi.....	57
Şekil 4.11 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitinin Değişime Bağlı Olarak % Zn ⁺² Değişimi.....	57

Şekil 4.12 Doğal Klinoptilolitin Zn^{+2} Derişimine Bağlı Olarak Dağılma Katsayısının Değişimi.....	57
Şekil 4.13 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Zn^{+2} Tutuculuğuna Derişim Etkisi.....	59
Şekil 4.14 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Derişime Bağlı Olarak % Zn^{+2} Değişimi.....	59
Şekil 4.15 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Zn^{+2} Tutuculuğuna Temas Süresinin Etkisi.....	60
Şekil 4.16 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Zn^{+2} Tutuculuğuna Temas Süresinin Etkisi.....	60
Şekil 4.17 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Zn^{+2} Tutuculuğuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi.....	65
Şekil 4.18 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Zn^{+2} Tutuculuğuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi.....	65
Şekil 4.19 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Zn^{+2} Tutuculuğuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi.....	67
Şekil 4.20 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Zn^{+2} Tutuculuğuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi.....	67
Şekil 4.21 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Tutuculuğuna Derişim Etkisi...	69
Şekil 4.22 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Derişime Bağlı Olarak % Cu^{2+} Değişimi.....	70
Şekil 4.23 Doğal Klinoptilolitin Cu^{2+} Derişime Bağlı Olarak Dağılma Katsayısının Değişimi.....	70
Şekil 4.24 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Tutuculuğuna Temas Süresi Etkisi.....	71
Şekil 4.25 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Tutuculuğuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi.....	72
Şekil 4.26 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Tutuculuğuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi.....	74

Şekil 4.27 Doğal Klinoptilolitte Başlangıç Pb(II) Derişimi ile Dağılma Katsayısının Değişimi.....	75
Şekil 4.28 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb ²⁺ Tutuculuğuna Derişim Etkisi....	76
Şekil 4.29 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin % Pb ²⁺ Tutuculuğunun Başlangıç Pb ²⁺ Derişimine Bağlı Olarak Değişimi.....	77
Şekil 4.30 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb ²⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi.....	77
Şekil 4.31 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb ²⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi.....	80
Şekil 4.32 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb ²⁺ Sorpsiyonuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi.....	81
Şekil 4.33 Doğal Zeolitte Fe(III) Derişimine Bağlı Olarak Dağılma Katsayısının Değişimi.....	83
Şekil 4.34 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe ³⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Fe ³⁺ Derişimi Etkisi.....	84
Şekil 4.35 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin % Fe ³⁺ Sorpsiyonunun Başlangıç Fe ³⁺ Derişimi ile Değişimi.....	84
Şekil 4.36 Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe ³⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Fe ³⁺ Derişimi Etkisi.....	86
Şekil 4.37 Baz Modifiye Klinoptilolitin % Fe ³⁺ Sorpsiyonunun Başlangıç Fe ³⁺ Derişimi ile Değişimi.....	86
Şekil 4.38 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe ³⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi.....	87
Şekil 4.39 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe ³⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi.....	89
Şekil 4.40 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe ³⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi.....	92
Şekil 4.41 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe ³⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi.....	92

Şekil 4.42 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi.....	94
Şekil 4.43 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonunun Sıvı/Katı Oranına Bağlı Olarak Değişimi.....	94
Şekil 4.44 Doğal Zeolitin Fe(III) Tutuculuğuna İlişkin Freundlich İzotermi.....	97
Şekil 4.45 Doğal Zeolitin Fe(III) Tutuculuğuna İlişkin Langmiur İzotermi.....	97
Şekil 4.46 Doğal Zeolitin Zn(II) Tutuculuğuna İlişkin Freundlich İzotermi.....	97
Şekil 4.47 Doğal Zeolitin Zn(II) Tutuculuğuna İlişkin Langmiur İzotermi.....	97
Şekil 4.48 Doğal Zeolitin Cu(II) Tutuculuğuna İlişkin Freundlich İzotermi.....	98
Şekil 4.49 Doğal Zeolitin Cu(II) Tutuculuğuna İlişkin Langmiur İzotermi.....	98
Şekil 4.50 Doğal Zeolitin Pb(II) Tutuculuğuna İlişkin Freundlich İzotermi.....	98
Şekil 4.51 Doğal Zeolitin Pb(II) Tutuculuğuna İlişkin Langmiur İzotermi.....	98

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde endüstrileşme, kentleşme, hızlı sanayileşme, nüfus artışı, nükleer denemeler vb nedenlerle çevre kirliliğinde önemli oranda artış gözlenmektedir. Bu etmenler ekosistemi olumsuz yönde etkilemektedir. Ağır metaller çevreyi büyük oranda kirleterek, insan, hayvan ve bitki yaşamını tehdit etmektedir. Ağır metallerin çevredeki kirlenici etkileri kimyasal türlerine, ortamın özelliklerine (pH, iletkenlik, iyon şiddeti vb) ve kirlenici kaynağa bağlıdır. Örneğin topraktaki ağır metal kirliliği yüksek oranda toprağın pH' sına bağlıdır ve asidik topraklarda ağır metaller yüksek oranda çözünerek bitki oradan da hayvan ve insan bünyesine alınır. Ağır metaller toprakta metallerin hareketliliğini, suda çözünürlüğünü ve buna bağlı olarak bitkiler tarafından alınımı etkileyen pek çok değişik formda bulunmaktadır (Garcia ve ark, 1999).

Kurşun, kadmiyum, krom gibi ağır metaller son derece zehirli kirlenici metallerdir. Kurşun endüstride şarjlı pillerin yapımında, petrol katkı maddesi bileşiklerinde, renk pigmentlerinde, seramik sanayinde ve tekstil alanında kullanılır. Bu kadar yaygın kullanım alanı olmakla birlikte oldukça zehirli bir metaldir. Bitki ve hayvanlarda büyük hasara yol açar, genellikle besin zinciri aracılığıyla insanlara geçer. İnsanlarda 0,8 mg/kg oranında alınırsa saturnizme neden olur. Kurşun metali atık sularında 2-3 ppm, şarjlı pil sanayi atık sularında 50-150 ppm aralığında bulunur (Pansini ve Colella, 1990).

Elektrokaplama, madencilik çok eski endüstrilerdir. Bununla birlikte bu tesisler ağır metal içeren atık sular üretmektedir. Bu ağır metallere en önemlisi ve en çok kullanılanı bakırdır. Bakır belli bir değere kadar vücut için faydalı bir metal olmasına karşın, belli sınırları geçince insanda akut ve kronik bozuklukların oluşmasına sebep

olur. Bu bozukluklar, kan ve bağırsak bozuklukları, kramplar ve yüksek ateşle birlikte bir tür cilt hastalığı olarak sıralanabilir (Ajmal ve ark., 2000).

Çinko sanayide tekstil alanında, pil üretiminde, demir ve çeliğin katodik korunmasında, boya sanayisinde, ilaçlarda, seramiklerde ve silgi üretiminde kullanılır. Çok zehirli bir metal olmamakla birlikte belli dozların üzerinde alındığında yüksek ateş ve titremeyle kendini gösteren zehirlenme olur.

Bu metaller sanayi bölgelerinde yer altı içme sularına bile karışabilir. Ayrıca içinde buldukları endüstriyel atık suyun tarımsal sulama gibi faydalı alanlarda kullanılmasına engel olmaktadır. Bu metallerin atık sulardan giderilmesinde çöktürme, fitoekstraksiyon, ultrafiltrasyon, tersinir ozmoz ve elektrodializ gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler oldukça pahalıdır ve bazı özel koşullar gerektirdiğinden uygulanması zordur (Blanchard ve ark., 1984).

Bununla birlikte son yıllarda iyon değişimi yöntemi ve iyon değiştiriciler ağır metallerin atık sulardan giderilmesinde ucuz, kolay uygulanabilir ve etkili malzemeler olarak ilgi çekmekte ve bu alandaki araştırmalar giderek artmaktadır. Zeolitler yüksek iyon değişim kapasiteleri, moleküler elek olma özelliği, katalizör olarak kullanımı, radyoaktif ve asitli ortamlara dayanıklılığı, düşük yoğunluk ve silis bileşimine ve modifiye edilebilir yapıya sahip olmaları vb bir çok kullanım alanına uygun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride geniş bir alana yayılmışlardır. İyon değiştirici katyonları (Na, K, Ca) çevreye zararlı değildir. Doğal zeolitlerin çeşitli ağır metallere karşı yüksek seçicilik gösterdiği ve endüstriyel atık sulardan kadmiyum, bakır, kurşun, çinko gibi metallerin uzaklaştırılmasında kullanımı konusunda çalışmalar bulunmaktadır (Chelishchev, 1974; Kesraoui-Ouki, 1993, 1994). Zeolitlere çeşitli işlemler uygulanarak, çevresel sorunlar kısmen azaltılmaktadır (Kazeminan, 1997).

Doğal zeolit mineralleri içerisinde özellikle klinoptilolit ayrı bir öneme sahiptir. Klinoptilolitlere volkano sedimanter kayalarda diğer zeolitlere göre daha sık rastlanmaktadır. Bu nedenle zeolitlerin kullanıldığı alanların hemen hepsinde

klinoptilolit minerali kullanılmaktadır. Ayrıca klinoptilolit elde edilebilirlik ve duyarlılık açısından tek ekonomik türdür (Merkle, 1967).

Doğal zeolitler üzerine yapılan çalışmalarda klinoptilolit ağır metallerin bir çoğuna karşı gösterdiği yüksek seçicilikle dikkat çekmekte ve klinoptilolitin katyon seçiciliği $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$ şeklinde verilmektedir (Kippling, 1965). Zamzow (1990) tarafından yapılan bir çalışmada, iki tür klinoptilolit kullanılarak atık sulardaki ağır metallerin iyon değişimi yoluyla uzaklaştırılmaları incelenmiş ve klinoptilolitin katyon seçiciliği $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$ olarak verilmektedir. Sıralamalardan da görüldüğü gibi klinoptilolitin özellikle kurşuna karşı çok yüksek ilgisi vardır (Toprak ve Girgin, 2000).

Ülkemizde özellikle Balıkesir Bigadiç yöresinde yaklaşık 500 milyon ton rezerv bulunmaktadır (Çetinel, 1993). Türkiye’de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası ise Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır (DPT, 1996). Bu bölgede 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Bugüne kadar yapılan son derece kısıtlı gözlemlere göre Türkiye toplam zeolit rezervinin 50 milyar ton civarında olabileceği belirtilmektedir (Çetinel, 1993). Zeolitler dünyada giderek artan pazar payına sahip olmaktadır.

Bu çalışmada, Manisa-Gördes klinoptilolitin doğal ve modifiye biçimlerinin ağır metal sorpsiyonu incelendi. Doğal ve modifiye zeolitin yapısal değişimi, mineralojik yapı analizi (XRD, XRF, SEM) ve kimyasal yaş analiz yapılarak belirlendi. Asit ve baz işlemlerini içeren kimyasal modifikasyon uygulanarak zeolitin Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ve Pb^{2+} sorpsiyonu ve katyon değiştirme özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlandı. Bu bağlamda değişik tür klinoptilolitin bu katyonlar için sorpsiyon mekanizması, optimum sorpsiyon koşulları (tane boyutu, derişim, pH, süre, sıvı/katı oranı), sorpsiyon ve desorpsiyon kinetikleri Batch Metodu kullanılarak incelendi. Metal konsantrasyonları AAS ve UV-vis Spektrofotometre kullanılarak tayin edildi. Doğal ve modifiye zeolitlerin Si/Al oranı, teorik (TCEC) ve deneysel (CEC) katyon değiştirme kapasitesi hesaplandı.

BÖLÜM II

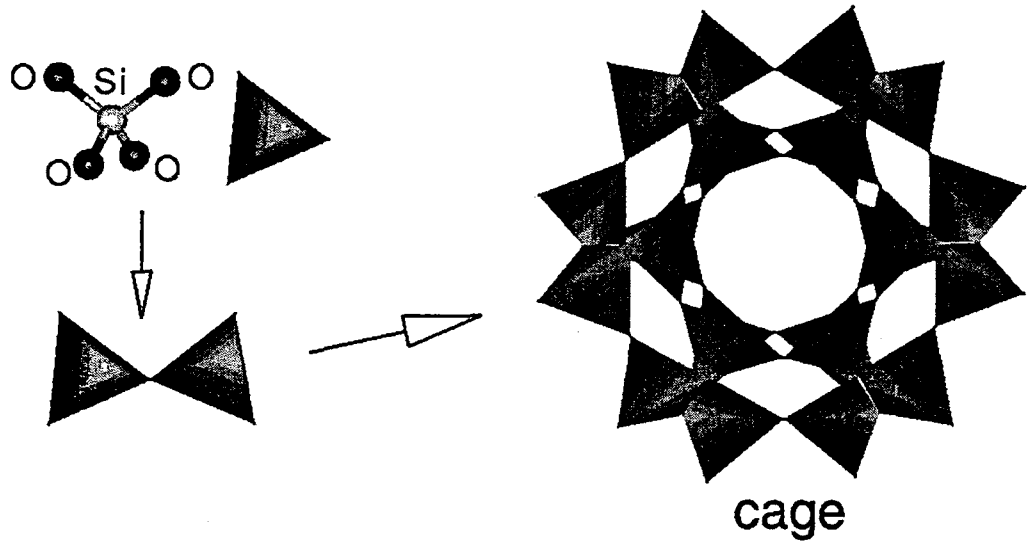
GENEL BİLGİLER

2. Zeolit

2.1 Zeolitin Tanımı

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatları olup, son 30 yıldır katalizör, adsorbent ve iyon değiştirici olarak kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Uygulama yelpazesinin genişliği, yüksek iyon değiştirme kapasitesi, mikro gözenekli yapısı, moleküler elek işlevi yapabilmesi, düzenli kristal yapısı, bünyesine su alabilmesi ve kurutulduğunda bu suyun örgü yüzey yapısındaki katyonları bırakarak uzaklaştırılabilmesi vb özelliklerine bağlıdır. Bunlara ilave olarak zeolitlerin düşük yoğunluklu olmaları, adsorplayıcı olarak kullanılabilmeleri, silis bileşimine sahip olmaları özellikle çevre analitik kimyasında uygulama alanı bulmalarına olanak sağlamıştır (Sand ve Mumpton, 1976).

Zeolitlerin yapısı ve formülü karmaşık görünmekle birlikte özünde basit bir örgü yapısı arz etmektedir. Bu basit örgü, SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral birimlerinden oluşmaktadır. Bazı zeolitler tümüyle SiO_4 tetrahedrasından oluşur ve kaba formülleri SiO_2 'dir. Oysa çoğu zeolit yapısında AlO_4 tetrahedrası bulunur ve yapı formülü $[\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2]^{x-}$ biçimindedir. Burada x, SiO_4 tetrahedrasının AlO_4 birimleri tarafından işgal edilen kesrini göstermektedir. Her bir AlO_4 tetrahedronu yapıya eksi bir yük kazandırmakta ve bu yük örgü yüzeyindeki zeolitin gözeneklerinde bulunan katyonlar tarafından dengelenmektedir (Chon ve ark., 1996; RSC, 1988). Şekil 2.1'de SiO_4 tetrahedralarının birleşmesinden oluşan zeolit kafes yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1. SiO₄ Tetrahedralarından Oluşan Zeolit Kafesi

Zeolitlerin genel yapısal formülleri aşağıdaki şekildedir.:



Burada ;

M^+ = Na⁺ ya da K⁺ gibi tek değerlikli bir katyondur. (Alkali Metal)

M^{++} = Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Ba⁺⁺ gibi iki değerlikli bir katyondur. (Toprak Alkali Metal)

Bu kristaller, ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyun çıkarken köpürmesinden dolayı yunanca kaynayan taş anlamına gelen “Zeolit” olarak adlandırılmışlardır. Bugüne kadar doğada 35 tür zeolit minerali tespit edilmesine karşın sadece 7 türü (mordenit, klinoptilolit, şabazit, erionit, ferrierit, flipsit ve analsit) yeterli miktarda ve saflıkta bulunmaktadır. Ancak bazalt kayaların oyuklarında bulunan bu mineraller, geçmişte nadir mineraller arasında yer almışlar ve endüstriyel uygulamalar için gerekli miktarlarda üretimleri yapılamamıştır.

Bu durumda zeolitleri yapay olarak üretmek düşünülmüştür. Böylece en önemlileri Zeolit A,X ve Y olmak üzere yaklaşık 150 zeolit türü sentez edilmiştir. Fakat zamanla doğal zeolitlerin Kuzey ve Orta Amerika, Orta ve Güney Afrika,

Rusya, Japonya, Kore ve Yeni Zelanda'da yoğun rezervleri bulunmuş olup, maliyeti oldukça yüksek olan yapay zeolitlerin yerine daha ucuz olan doğal zeolitlerin kullanımı yeniden önem kazanmıştır (Dyer, 1993; Dyer ve Wiley, 1988).

Doğal zeolitlerin kullanım kapasitelerinin yapay zeolitler kadar yüksek olmaması, bunların bazı yöntemlerle modifiye edilerek özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik pek çok yeni çalışmayı doğurmuştur. Bu durumda zeolitleri doğal, yapay ve modifiye zeolitler olmak üzere üç grupta sınıflandırabiliriz. Türkiye'de de zengin rezervleri olduğu saptanan doğal zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çevre korunmasında, tarımda ve kimya sanayiinde önümüzdeki yıllarda daha da artan ölçüde uygulama alanı bulacağı öngörülmektedir.

2.2 Zeolitin Kimyasal Bileşimi ve Kristal Yapısı

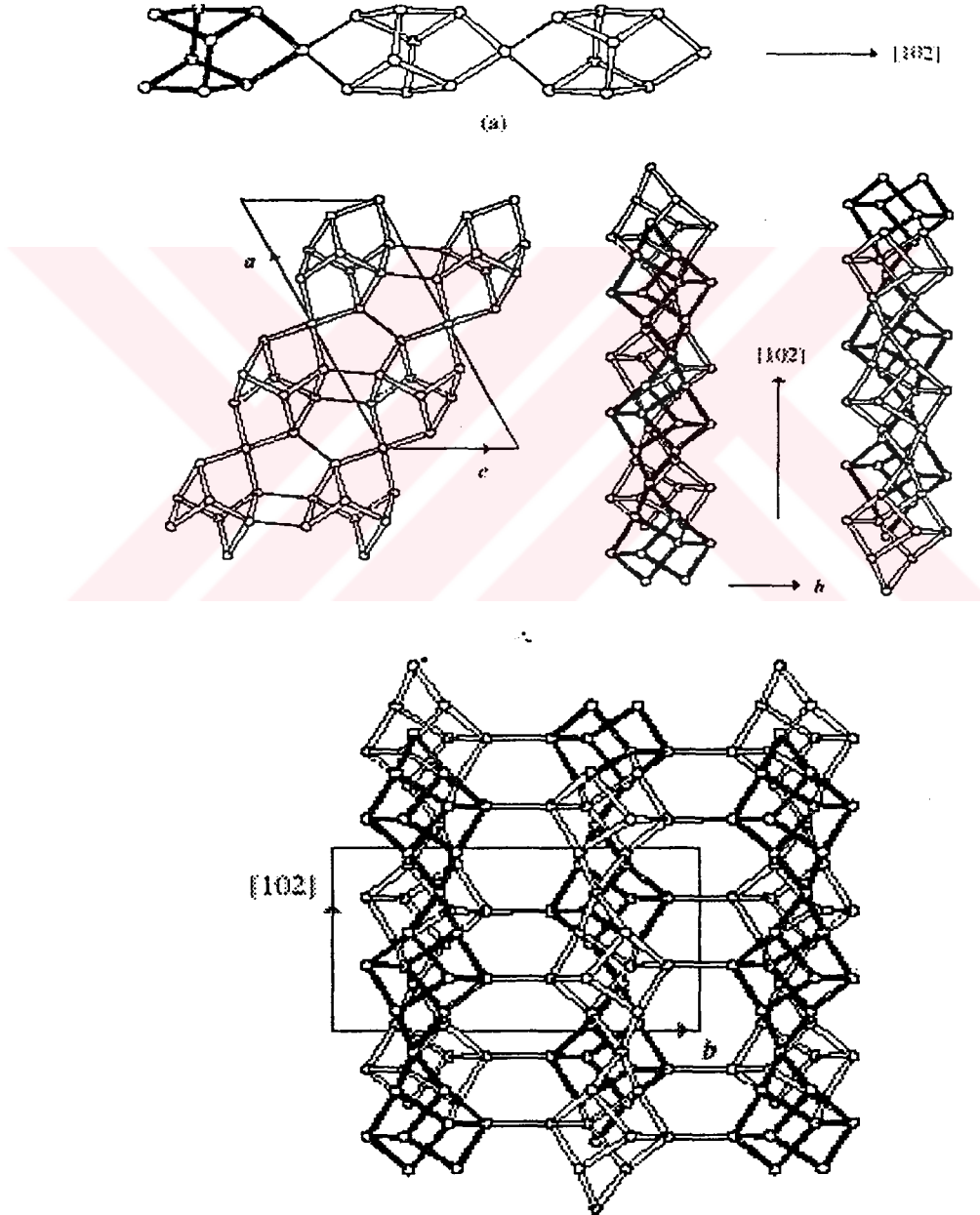
Tüm zeolitler $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ koordinasyon poli ederlerinin (çok yüzlü) birleşmesinden oluşan ve toprak alkali veya alkali metal iyonlarını değiştirebilir biçimde içeren üç boyutlu bir yapıya sahip sulu alümino silikatlardır (Dyer and Wiley, 1988). Buradan da anlaşıldığı gibi içeriğinde mutlaka silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metalleri içermekle birlikte bunların oluşturduğu polieder yapıların farklı olması yada aynı yapıların üç boyutlu bağlanmalarının farklı şekilde olmasına bağlı olarak pek çok farklı zeolit türü oluşmuştur. Zeolitin türü ve kimyasal yapısı sadece polieder yapılarının uzaydaki üç boyutlu bağlanmalarına değil, aynı zaman da yapıda bulunan silisyum, alüminyum, su, alkali ve toprak alkali metallerin miktarlarına ve bu miktarların birbirleriyle oranına göre de değişir (Dyer ve Wiley, 1988).

Bu $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dört yüzlülerinin köşelerinde yer alan oksijen atomları Si ve Al atomları tarafından paylaşılmakta ve bu şekilde bu dörtyüzlüleri üç boyutlu bir yapı oluşturacak şekilde birbirine bağlamaktadır. Bu köşe paylaşımı, tüm kristal yapıli maddelerde olduğu gibi, birbirine benzeyen hücrelerin birleşmesinden oluşan sonsuz örgü yapıları meydana getirir. Dörtyüzlü yapıdaki $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -4 yüklü olup, bu

yük Si ile tek bağ yapan her bir -1 yüklü oksijenden kaynaklanmaktadır. Bu yük dengesizliği oksijenin tetraeder kristaller birleşirken, diğer tetraeder kristalle ortak kullanımı sonucu ortadan kalkabilir ve nötrlük sağlanabilir. Eğer zeolitte gerçekten bu nötrlük sağlanabilseydi iyon değiştirme özelliği olmayacaktı fakat çoğu zaman oksijen bir başka Si atomuyla bağlanmak yerine, Al^{3+} 'ün Si^{4+} ile izomorfuz yer değiştirmesiyle Al^{3+} ile bağ yapar. Şöyle ki, AlO_4 ün yükü -5'tir ve tetraeder kristallerinin oksijen atomları yine birleşse de, artık birleşimde nötrlük sağlanmamakta ve kütle kimyasal dengesi(-1) değerliğiyle bozulmaktadır. Bu negatif yük ise zeolitin sentezi sırasında ortamda bulunan katyonlarca veya zeolitin kristalizasyonu sırasında kararlı bir kristal yapısı sağlamak amacıyla iç yapısında bulunan katyonlar tarafından dengelenir. Bu sebepten, zeolit yapısında bulunan katyonların sayısı yada miktarı yapıda bulunan $[AlO_4]^{-5}$ dörtyüzlülerinin sayısına ve miktarına bağlıdır. Bu katyonlar +1 veya +2 değerlikli sodyum, potasyum, lityum gibi alkali yada magnezyum, kalsiyum, baryum, stronsiyum gibi toprak alkali metallerin iyonlarıdır. İçlerinde su bulunan zeolit kristalleri arasındaki boşluklara girerek çatıyla zayıf bir bağ oluşturan bu metaller, asıl bileşimde yer almadıklarından kolayca başka iyonlarla yer değiştirebilmekteler ve böylece zeolitin iyon değiştirici karakterini oluşturmaktadırlar. Zeolitin yapısında bulunan suyun miktarı ve konumu (i) zeolitin yapısında bulunan kanalların ve boşlukların büyüklüğü, şekli gibi tamamen zeolitin moleküler yapısal özelliklerine bağlıdır. (ii) yapıdaki katyonların cinsine, özelliklerine ve sayılarına bağlıdır (Breck, 1974a, 1974b; Kallo ve Sherry, 1988; Greek ve Sing, 1982; Weitkamp, 1999).

Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere 4-12 arasında oksijen iyonu ve eşit sayıda alüminyum yada silisyum iyonu içerirler. Zeolitin karışık yapı gösteren kristallerinin arasındaki boşluklar 3-13 angstrom (10^{-10} m) olup, endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8,10 ya da 12 elemanlı yani 5,6,7 angstrom boyutlarında halkalardan meydana gelir. Bu boşluklar ve bu boşluklara girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan kaynaklanan moleküler elek olma özelliği zeolit minerallerinin bir diğer

önemli özelliğidir. Boşlukların toplam kristal hacmine oranı %20 ile %50 arasında değişmektedir. Bazı zeolitlerin boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir. Bu kanalların pencere boyutları yine pencereleri oluşturan halkaların eleman sayısına bağlıdır. Zeolitlerin boşluk sistemleri bir, iki ya da üç boyutta uzanabilir (Gottardi, 1985). Şekil 2.2'de zeolit iskelet oluşumu görülmektedir.



Şekil 2.2. Zeolit İskelet Oluşumu

2.3 Zeolit Mineralinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolit minerallerinin başlıcalarının fiziksel özellikleri şu değerler arasında değişmektedir: boşluk kısmı %18-50, ara kanalların serbest açıklıkları 2,6-7,4 Å , iyon değiştirme kapasitesi 2,16-5,48 milieşdeğergram (meg) katyon/gr zeolit, yoğunluk ise 1,99 – 2,30 g/cm³, çevre yoğunluğu 1,27-1,85 P/cc.

Su kaybıyla zeolit kendi özelliklerini kaybederek ya farklı bir zeolite, ya amorf bir yapıya ya da yeniden kristalleşerek zeolit olmayan başka bir maddeye dönüşür. Bu kritik su kayıpları geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşebilir. Isıl kararlılık klinoptilolit, şabazit ve analsim de yüksek, filipsitte orta, hōlandit, lōmantit ve natrolitte düşüktür. *Tablo 2.1' de* bazı zeolitlerin bozunmaya uğradıkları sıcaklık aralıkları verilmiştir (Barrer ve Coughlan, 1968)

Tablo 2.1 Bazı Zeolitlerin Termal Analiz Sonucunda Elde Edilmiş Yaklaşık Isıl Kararlılıklarına Göre Sınıflandırılmaları

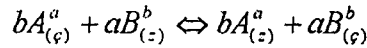
Bozunma sıcaklık aralığı	Zeolit türü
250 C° üstü	Harmotom, filipsit, polingit, hōlandit ^a ,
250 → 400	Gismondin, yugaveralit, stilbit, brevsterit, stellerit
400 → 600	Lomantit, fujusit, natrolit, skolesit, mesolit, tamsonit, gonnardit, edingtonit, , P, ZK-4
600 C° üstü	Analsim, erionit, ofretit, şabazit, mordenit, klinoptilolit, bikitait, vayrakit, dakhiardit, merlionit, mazzit Omega, A, X, Y, L, ZSM-5

^a 250 C de Hōlandit B' ye dönüşür.

Doğal ve yapay zeolitler, bir çok kullanım alanına uygun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstride geniş bir alana yayılmışlardır. Bu özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz : Yüksek iyon değişim kapasiteleri, moleküler elek olma özelliği, katalizör olarak kullanımı, düşük yoğunluk ve silis bileşimine sahip olmaları, dehidratasyon özelliği (Chon, 1996).

2.4 Zeolitın Yüksek İyon Değişim Kapasitesi

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri dış ortam ile iyon değiştirebilme yetenekleridir. Zeolitlerde iyon değişimi, zeolit yapısında bulunan değişebilir katyonların çözeltilerde bulunan katyonlarla yer değiştirmesi olarak tanımlanır. İkili iyon değişimi için değişim tepkimesi şöyle ifade edilebilir :



Burada ; ζ ve z : sırasıyla zeolit ve çözelti fazlarını

a ve b : sırasıyla A ve B katyonlarının yükünü

A ve B : katyonları göstermektedir.

Zeolitlerin iyon değişimi genel olarak şu özelliklerine bağlıdır (RSC, 1988):

- Değişecek iyonun cinsine, yarıçapına
- Çözeltideki iyonların derişimlerine
- Çözeltideki katyonlarla bağlı anyonların cinsine
- İyon değişiminin olduğu ortam sıcaklığına
- İyonların sulu ya da susuz ortamda bulunmasına
- Zeolitın gözenek büyüklüğüne ve elektrostatik yüküne
- Çözücünün cinsine (organik, sulu vb)

Zeolitlerde iyon değişimi; adsorpsiyon, seçicilik, kararlılık, katalitik ve diğer fiziksel özelliklerin kontrolü altındadır. Zeolitın bir gramında bulunan yer değiştirebilen katyon eşdeğeri, iyon değiştirme ya da katyon değiştirme kapasitesi olarak (CEC=meg metal/g zeolit) tanımlanır.

Zeolitlerin iyon değişim kapasiteleri , kimyasal bileşimlerine bağlıdır. Yüksek iyon değişim kapasitesi, düşük Si/Al oranları olan zeolitlerde sağlanır. Bu nedenle zeolitlerin dealüminasyonunu amaçlayan modifikasyon işlemleri özel önem taşır. Zeolitler iyon değişimi sırasında, değişik iyonlara karşı farklı seçicilik gösterir. Bu seçicilik zeolit türüne ve şu faktörlere göre değişir : kafes yapısı, iyon boyutu ve şekli, anyonik kafesteki yük yoğunluğu, iyon değerliği, sulu fazdaki iyon değişimi.

Zeolitin iyon değişim özelliği bileşiminde bulunan alüminyumun silisyumun yerini alması ve bu sebepten kaynaklanan yük dengesizliğinin bazı alkali ve toprak alkali metallerin yapıya katılarak giderilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu katyonlar zeolitin ana yapısında bulunmamakta, kristal çatıya zayıf bir şekilde bağlanmaktadır. Böylece dış ortamdaki iyonlarla kolayca yer değiştirebilirler. Zeolitin genetik yapısı bu değişebilir katyonların sayısı ve bileşimine bağlı olarak kodlanmıştır. Termal kararlılık, aside dayanıklılık, faz geçişleri gibi bazı teknik özellikler bu katyonların bileşimine ve alüminyumun ne derece silisyumun yerini aldığına bağlıdır (Gottardi, 1985).

Zeolitlerde iyon değişimi teorisi yapısal ve kristal kimyası özelliklerinin belirlenmesine paralel olarak geliştirilmektedir. Diğer sistemlerde de olduğu gibi denge ve kinetik kurallar önemlidir (Hellfferich, 1995).

Zeolitler ucuz olmalarına rağmen, iyon değiştirici olarak kullanımları sınırlıdır. Genelde, amonyum içeren suların arıtılmasında, endüstride ve evlerde kullanılan suların sertliğinin giderilmesinde, içme ve atık sulardaki ağır metallerin giderilmesinde, topraktaki iyon değişimi reaksiyonlarında gübre olarak, radyoaktif kirliliklerin giderilmesinde, ayrıştırma işlemlerinde iyon değiştirici özelliklerinden faydalanarak kullanılırlar (Gottardi, 1985).

İyon değiştirme kapasitesi teorik olarak zeolitin yapısındaki tüm katyonların toplamına eşittir ve genelde meq/g^{-1} olarak ifade edilir. Öte yandan zeolitin iyon değiştirme kapasitesi, katyon türlerinin cinsine, boyutuna, yüküne, konsantrasyonuna ve yapıdaki görevlerine; sıcaklığa ve zeolit minerallerinin türüne ve boyutuna, ortam pH'sına vb bağlıdır.

Sentetik zeolit X ve Y aynı anyon ağ örgüsünde, fakat ağ örgü yükleri farklı olan zeolitlerdir. Bu farklılık alüminasilikat örgüsünde Si başına düşen Al miktarlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Zeolit Y'nin Si/Al oranı Zeolit X'e göre daha fazladır. Bütün bunlar göz önüne alındığında Zeolit X ve Y'nin metal tutuculukları arasındaki fark için şu üç yorum yapılabilir: [1] yüksek anyon örgü yüküne sahip

Zeolit X' in tek yüklü alkali metallere karşı ilgisi metallerin boyutları azaldıkça artar(Si/Al = 1,5). [2] Daha düşük anyon örgü yüküne sahip Zeolit Y'nin tek yüklü alkali metallere karşı ilgisi metallerin boyutları arttıkça artar(Si/Al= 3). [3] Li iyonu bu iki maddenin dışında kalan bir istisnadır (Dyer, 1993).

Zeolitlerin çift yüklü toprak alkali metallere karşı seçiciliği için aynı basit kurallar dan bahsedilemez. Bunlarda iki sebepten dolayı durum daha karmaşıktır. Birinci sebep, çift yüklü katyonların daha yüksek hidrasyon enerjisine sahip olması ve buna bağlı olarak hidrolize iyonun boyutlarının daha önemli bir hale gelmesidir (Li⁺ da olduğu gibi). İkinci sebep, oda sıcaklığında katyon değişimindeki artışın katyona bağlı olmasıdır. Örnek olarak Zeolit X' in hidrolize Na formu verilebilir. Burada, her birim hücre, ağ örgüsü içinde konuşlanmış 16 adet Na⁺ iyonu (S_I' yüzeylerinde) ve geniş kafeslere giriş veren 6 oksijen penceresine (S_{6R}) yakın yüzeylerde konuşlanmış 32 adet Na⁺ iyonu içermektedir(S_I ve S_{II}' yüzeyleri). Katyonların geri kalanı daha az sayıdaki geniş kafesler içinde yer almaktadır. Ca²⁺ oda sıcaklığında tüm Na⁺ iyonlarıyla yer değiştirir fakat Ba²⁺ iyonu aynı sıcaklıkta sadece % 80 oranında yer değiştirir. Bunun sebebi birim hücrede S_I' pozisyonlarındaki Na⁺ iyonlarının yer değiştirmemesidir. Na⁺ ↔ ½ Ba²⁺ değişimi 50 C^o de gerçekleştirildiğinde, zeolitteki tüm Na⁺ iyonları yer değiştirir. Bunun sebebi Ba²⁺ iyonlarının oda sıcaklığında S_{6R}'lerden geçemeyecek kadar büyük olmasıdır. Bu, zeolite moleküler elek ve iyon seçici özelliğini kazandırır (Breck, 1974a,b).

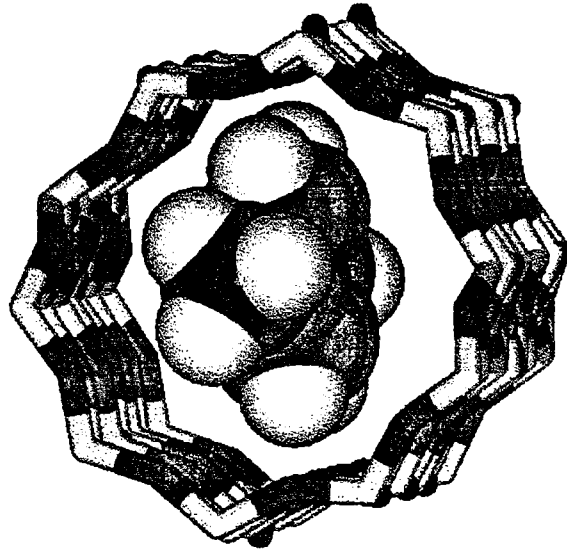
Bu örnekler sentetik Zeolit X,Y ve A için verilmiş olmasına karşın tüm zeolitler için geçerlidir ve zeolit katyon değiştirme özelliklerini kontrol eden parametrelere temel oluştururlar.Bu parametreleri şöyle sıralayabiliriz:

1. Bağlı büyüklüklerine ve zeolit içindeki ve dışındaki solvasyon durumuna göre her iki iyonun yapısı;
2. Zeolit ağ örgüsünün yükü ve geometrisi;
3. İyon değişiminin gerçekleştiği sıcaklık (hidrolize suyun uzaklaşmasını ve yüzeylere girişi etkiler, iyon değişimim kinetiğini geliştirir);
4. Ağ örgüsü içinde yerleşmeye uygun katyon yüzeylerinin heterojen yapısı;
5. Dış çözeltinin derişimi ve su molekülleri dışında ortamda ligand olup olmaması.

Zeolitlerdeki iyon değişimi çift yönlü olmasına karşın, desorpsiyon izotermi, sorpsiyon izotermiyle aynı profili göstermemektedir. Bu “hysteresis” olarak adlandırılır ve farklı iki zeolit fazının oluşmasından kaynaklanır. Örneğın analsim zeolitindeki $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ iyonik dengesinde, $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ değişiminin % 30’ u gerçekleştiğinde, yeni leusit fazı oluşmaktadır (leusit analsimle aynı yapıya sahip fakat ağ örgüsünde hiç su içermeyen bir K-alüminasilikattır.). Zeolit X’deki $\text{Na}^+ = \frac{1}{2} \text{Sr}^{2+}$ değişiminde de, XRD ile belirlenmiş yeni bir fazla ,olağandışı bir izoterm şekli görölmüşür (Kanno ve ark., 1985).

Katıların mikrogözenekleri diğer metodların yanında adsorpsiyon çalışmaları ile tanımlanır. Doğal zeolitler üzerine adsorpsiyon deneyleri, sentetik zeolitler gibi doğal zeolitlerin de tekdüze bir gözenek yapısına sahip olduklarını göstermiştir. Birincil gözenekli yapının içindeki boşlukların çapları 0,3-0,6 nm arasında değişir. Zeolitlerin mikrogözenekleri kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında yapılarındaki su buharlaştırılarak uzaklaştırılır; yalnız burada şunu belirtmekte fayda vardır ki tüm zeolitler yapılarında bulunan suyu kolayca kaybetmezler. Bu olay diğer bazı minerallerde olduğu gibi kristal yapısının bozulmasına neden olmaz. Tüm boşlukların aynı çapta olması zeolitın moleküler elek olma özelliğini oluşturur ve ideal koşullarda suyun buharlaşmasıyla oluşan bu boşluklara sığabilecek büyüklükteki gaz ve sıvı molekülleri zeolitın içine girerek, mevcut olan adsorpsiyon alanının tümünü doldururlar (*Şekil 2.3*). Daha büyük boyutta olan diğer moleküller içeri giremezler ve zeolit taneciklerinin dışında kalırlar. Adsorpsiyon, moleküler çapların ve boşlukların büyüklüklerine ve diğer koşullara bağlı olarak değişik hızlarda devam eder ve gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon olayı durur (Breck, 1974a).

Zeolitlerdeki pencere çapları zeolitın içerdii katyonun türüne bağlı olarak 3-13 Å arasında değişir. Eğer bu oksijen pencereleri düzlemsel olarak kabul edilirse, pek çok halkanın serbest çap boyutları, oksijen bileşeninın 2,7 Å çapa sahip olduğu varsayılarak hesap edilebilir. Hesaplanan değerler *Tablo 2.2*’ de gösterilmiştir. Yalnız bu boyutların hepsi molekülleri içeri alabilecek yeterlilikte değildir (Breck, 1974,b).



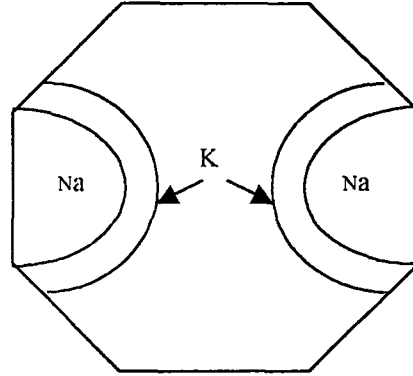
Şekil 2.3. Zeolitin Boşluklarına Sığabilecek Büyüklükteki Molekülleri Adsorplaması

Tablo 2.2 Oksijen Pencere Sayısının (n) Düzlemsel Konfigürasyonlarının Hesaplanan Çapları

n	Çap (Å°)
4	1,1
5	1,9
6	2,7
8	4,3
10	6,0
12	7,7

Zeolit gözeneklerinde bulunan katyonlar başka iyonları içeren çözeltilerle temasa gelmeleri halinde bu iyonlarla yer değiştirebildiğinden bahsetmiştik. Sulu ortamda hareket edebilen bu katyonlar zeolitlerin içerdikleri su ısıtılarak uçurulduğunda zeolitin gözenek ve kanallarında belirli yerleri seçerek sabit duruma geçebilirler. Katyonlarca seçilen bu yerler zeolitin pencerelerine yakın ise zeolitin pencere boyutu bir ölçüde daraltılmış olur. Örneğin NaA zeolitinde su uzaklaştırıldığında, birincil gözeneklerdeki sodyum iyonları $0,4 \text{ Å}^\circ$ kadar α kafesinin merkezine doğru, daha da önemlisi S8R penceresine yakın 3 tane sodyum iyonu halkaya doğru yaklaşır ve α kafesine molekül geçişini engeller. Bu etkin gözenek boyutunun 4 Å° olmasına neden olur. K formunda etkin gözenek boyutu 3 Å° dur çünkü yukarıda belirtilen yerlere yerleşen daha büyük K iyonu, gözenek boyutunu 3 Å° a indirir. Buna nöbetçi etkisi denir ve Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Ca formunda, bir kalsiyum iyonu

değerlikçe 2 Na⁺ ve 2 K⁺ iyonuna eşdeğer olduğundan, bu katyonların yerini daha az sayıdaki kalsiyum iyonları alacak ve pencere etkin boyutu 5 Å' a çıkacaktır.



Şekil 2.4 Katyon Büyüklüğündeki Değişime Bağlı Olarak “Nöbetçi” Etkisi.
(Dehidrolize Zeolit A' da S8R pencerelerinde koğuşlanmış Na⁺ ↔ K⁺ dengesi)

Bazı modifikasyon yöntemleri boyutlarına göre moleküler ayırmada etkilidir. Fakat hala çok yaygın kullanım alanı bulamamışlardır. Bu modifikasyon yöntemlerine ilişkin olarak şu örnekler verilebilir: [1] NaA zeolitinin ön işleme polar bir molekülle(H₂O, NH₃ gibi) muamele edilerek O₂ / N₂' ye karşı 77 K°' de seçici hale getirilmesi. [2] Gözeneklerin bloke edilmesinde silanlama yöntemi(SiH₄ kullanılarak) [3] Zeolitlerin asitle muamelesi.

Tablo 2.3 H-klinoptilolitlerde gözenek hacminin (cm³ / cm³) eşdeğer yarıçap üzerine dağılımı.

Eşdeğer yarıçap aralığı, nm	Doğal zeolit	Asit çözeltisi ile muamele edilmiş zeolit, M(asit)			
		0,25	0,50	2,00	5,00
12000-1000	0,011	0,034	0,057	0,055	0,043
1000-400	0,071	0,099	0,096	0,099	0,145
400-12,8	0,347	0,220	0,234	0,221	0,253
12,8-6,2	0,013	0,041	0,038	0,039	0,034
6,2	0,050	0,101	0,071	0,064	0,014

Klinoptilolitin asitle muamelesi sonucunda, asit konsantrasyonunun toplam gözenek miktarında çok az bir etkisi olduğu bulunmuştur. Klinoptilolitten

katyonların 0,25 M HCl ile uzaklaştırılmalarından sonra, mikro ve geçiş gözeneklerinin hacminin arttığı ve ikincil gözeneklerin spesifik yüzeylerinin 55' den 129 m² / cm³' e çıktığı bulunmuştur. Alüminyumun uzaklaştırılma hızı yani asit derişimi arttırıldığında ikincil gözeneklerin spesifik yüzeylerinin 16 m² / cm³' e çok keskin bir düşüş yaptığı görülmektedir. *Tablo 2.3'de* farklı derişimlerdeki HCl çözeltileriyle muamele edilen klinoptilolit örneklerinin gözenek hacimlerinin dağılımı görülmektedir (Weitkamp, 1994).

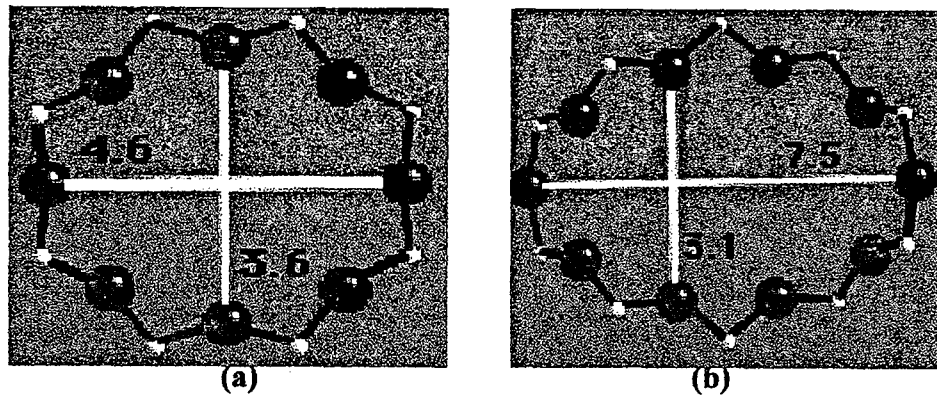
2.5 Klinoptilolit Türü Zeolitin Özellikleri

Klinoptilolit hōlandit grubu zeolitlerden olup hōlandit ile aynı kristal yapıya sahip fakat fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır. Farklı yörelerden elde edilen klinoptilolit minerallerinin fiziksel özellikleri değişiklik göstermektedir. *Tablo 2.4'de* klinoptilolit bazı önemli özellikleri verilmektedir. Genel olarak klinoptilolit Si/Al oranı 4,25-5,25 aralığında, iyon değişim kapasitesi 2,26-3,10 meq g-1 aralığındadır. Yapıdaki su %14 kadar olup kristal kafesin bozulduğu asit çözelti pH' ı 2' dir (Ames, 1960).

Klinoptilolitle hōlandit arasındaki farklar Si/Al oranlarının farklı olmasına dayandırılabilir. Hōlanditin Si/Al oranı <4, klinoptilolitinki ise >4' tür. Fakat daha güvenilir bir fark, katyon içeriklerindeki farklılıktır. Klinoptilolit alkali metal içeriği bakımından zengin (Na + K > Ca + Mg), hōlandit toprak alkali metal içeriği bakımından zengindir (Ca + Sr + Ba > Na + K). Hidrolize klinoptilolitte, 4 katyon yüzeyi bulunur. Bunlardan ikisi ana kanallarda (M1 ve M2), biri 8 oksijenli kanalda (M3) ve diğeri S8R'nin (M4) merkezine yakın bir yerde bulunur.

Hem hōlandit hem de klinoptilolit aynı ağ örgüsüne sahip olup, her ikisi de tabaka tabaka dizilerin birleşmesinden oluşmuş 4-4-1 ikincil yapı ünitelerinden oluşmuşlardır. Bu tabakalar 8 ve 10 üyeli oksijen pencerelerini oluştururlar, bu pencereler ise biri kristalografik c eksenine (10 oksijen) diğeri a eksenine paralel (8 oksijen) olan iki kanal oluştururlar. Hōlandit hem 8' li hem de 10' lu halkaları içerirken klinoptilolit sadece 10' lu halkaları içermektedir (*Şekil 2.5*). Kanalların

çapları 0,44 x 0,72 nm' dir. Klinoptilolitte sorpsiyon bu kanallar ile gerçekleşir (Ames, 1961).



Şekil 2.5. Heulandit ve Klinoptilolitte 8(a) ve 10(b) Halkalı Oksijen Penceresi

Tablo 2.4 Klinoptilolite ait bilgiler

Değişim seçicilikleri	$Cs^+ > K^+ > Sr^{+2} = Ba^{+2} > Ca^{+2} >> Na^+ > L^+$ $Pb^{+2} > A^+ > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Cu > Na^+$
Değişim kapasitesi	2,7- 5,3
Orijinal katyonlar	Ca, Na, K
Yapı grubu	7
Tipik oksit formülü	$(Na_2K_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$
Tipik birim hücre formülü	$Na_6 (AlO_2)_6 (SiO_2)_{30} \cdot 24H_2O$
Türleri	Ca, K, Mg birlikte; Na, K, Ca. Si/Al= 4,25-5,25
Simetri	Monoklinik
Birim hücre sabitleri	$a= 7.41 \text{ \AA}$ Yoğunluk: 2.16 g/cm^3 $b=17.89 \text{ \AA}$ Birim hücre hacmi: 2100 \AA^3
İskelet yapısı	Muhtemelen hölandit benzeri ancak tam belirlenmemiş
Boşluk hacmi	$0,34 \text{ cm}^3$
İskelet yapısı yoğunluğu	$1,71 \text{ g/cm}^3$
Adsorpladığı en geniş molekül	O_2
Kinetik çap	$3-5 \text{ \AA}$

Klinoptilolit silika bakımından h landite göre daha zengin olduğundan ısıya karşı daha fazla dayanıklıdır yani ısıl kararlılığı daha yüksektir. H landit ısıtıldığında 230  C'de hölandit B diye isimlendirilen başka bir faza geçmekte ve 350  C'de tamamen amorfleŐmaktadır. Buna karşılık klinoptilolit 700  C'ye kadar kristal yapısını koruyabilmektedir. Bununla birlikte, bu iki zeolitin K-formu daha yüksek ısıl kararlılık gösterir.

Klinoptilolit ve h landitin X ışını diyagramları (XRD) hemen hemen birbirinin aynısı olduğundan sadece bu metot ile ayrılmaları imkansızdır. Bu iki zeolit mineralini ayırt etmek için ısıya karŐ dayanıklılık deneyleri gerekmektedir. H landitin dehidratasyon sonucu yapısal olarak deėiŐmesinin nedeni tabakalar arasındaki d Őuk yoğunluklu bağlardır. Dehidratasyon sıcaklığı 130  C'den k cuk ise hölandit, H₂O ve NH₃ absorbe eder. Ama sıcaklık 190  C'den b yuk ise dehidratasyon olmuŐsa adsorbsiyon olmaz. Adsorbent olarak kullanım söz konusu olduğunda klinoptilolit dehidratasyonda kararlılığı bakımından h landite göre daha uygun bir materyaldir. Ayrıca klinoptilolit elde edilebilirlik ve duyarlılık açısından tek ekonomik türdür (Merkle, 1967).

2.5.1 Klinoptilolit'in İyon Değişimi  zelliği

Klinoptilolit'in iyon deėiŐirme özelliği, radyoaktif atık  zeltilerden Cs¹³⁷ ve Şehir atık sularından NH₄⁺'un giderilmesinde kullanılması ile önem kazanmıŐ ve son 20 yılda bir çok araŐtırma ve uygulamaya konu olmuştur. Cs ve K için klinoptilolit'in seçici davrandığı belirlenmiş ve çeşitli katyonlar için seçicilik sırası oluŐturulmuŐtur: Cs>K>Sr=Ba>Ca>Na>>Li (Ames, 1959, 1960, 1961, 1962a, 1962b, 1962c). Bu sıralama bazı kaynaklarda Cs>NH₄>>Na biçiminde yapılmıŐtır (Herron ve Corbin, 1995; Chon ve ark., 1996). Daha kapsamlı bir başka araŐtırmada klinoptilolit'in seçiciliği Cs>Rb>K>Na>Sn>Li ve Pb>Ag>Cd≡Zn≡Cu>Na biçiminde sıralanmıŐtır (Chelishchev, 1974). Na klinoptilolit ve değişik alkil-amonyum katyonların yer deėiŐirme süreçleri incelenmiş ve Markle-Slaughter yapısıyla açıklanan ilginç sterik ve iyon eleme özelliği ortaya konmuŐtur (Barrer, 1976). Cs¹³⁷ ve Sr⁹⁰ radyoaktif atık sulardan klinoptilolit kullanılarak uzaklaŐtırılmıŐtır Bazı toprak alkali katyonlar ve

Co^{60} klinoptilolitinin iyon değişim özelliğinden yararlanılarak ayrılmıştır. Ayrıca klinoptilolitinin radyasyona karşı reçinelere göre yüksek dirence sahip olduğu belirtilmiştir. Literatürde klinoptilolitinin NH_4^+ değişim kapasitesi üzerinde, Ca^{++} ve Mg^{++} un zararlı etkisi olduğu belirtilmektedir (Ames, 1960; Honstead, 1960). Olin ve Bricka (1999), ön Batch testleriyle yapay bir zeoliti içeren 12 sorbentin (aktif karbon, ağaç kabuğu, çitosan, kuron eteri, mısır koçanı, xanthat, kaolinit, montmorillonit, yosun, deniz kabuğu ve zeolit Sigma Z3125) kation tutuculuğunu incelemiş, sonuç olarak Pb, Cr, Cd metallerine karşı en yüksek sorpsiyon kapasitesini zeolitin gösterdiğini bulmuştur. Blanchart ve ark.(1984) tarafından klinoptilolitinin ağır metallere karşı seçicilik sıralaması $Pb^{+2}>NH_4^+>Ba^{+2}>Cu^{+2}>Cd^{+2}>Zn^{+2}>Co^{+2}$ olarak belirlenmiştir. Panayotova (2001), doğal Bulgar zeolitinin, atık sulardan Cu(II)'nin giderilmesinde kullanılabilirliğini araştırmış, sıvı/katı oranı , pH, zaman, başlangıç Cu(II) derişimi ve tanecik boyutu gibi değişkenlerin sorpsiyona etkisini incelemiştir. Optimum sıvı/katı oranı 100/1; optimum çözelti pH'sını 5,5-7,5 aralığında ve denge süresi 10 dakika olarak belirlenmiş ve tanecik boyutu küçüldükçe sorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Ayrıca zeolit NaCl, $NaCH_3COO$, NaOH ve HCl ile modifiye edilerek NaCl, $NaCH_3COO$, NaOH modifikasyonunun Cu(II) tutuculuğunu arttırdığı, HCl modifikasyonunun ise azalttığı bulunmuştur.

2.6 Dünya'da ve Türkiye' de Zeolit Oluşumu

Dünyanın belli başlı zeolit üreticisi ülkeleri Küba, A.B.D, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan, Japonya'dır. Ülkemiz doğal zeolitler açısından ideal jeolojik ortamlara sahip olmasına karşın ilk kez 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır (DPT, 1996). Bu bölgede 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir.

Zeolit minerallerinin değişik türleri vardır. Bazıları eriyonit ve mordenit gibi lifsi, çubuksu ve iğnemsiz yapılıdır ve akciğer zarında kanser yapıcı mezotelyome

hastalığına neden olurlar. Orta Anadolu ve Ege bölgelerinde bu tür zeolit oluşumlarına rastlanmıştır. Ülkemizin doğal zeolit yatakları mineral türleri ile birlikte *Tablo 2.5'* de verilmektedir.

Tablo 2.5 Yörelere göre Türkiye'deki Zeolit Mineral Bileşimleri

YÖRELER	MİNERAL BİLEŞİMLER
Görces, Manisa	Holandit, Kuvarts, Muskovit, Eriyonit, Mordenit, Klinoptilolit, Analsim
Bigadiç, Balıkesir	Klinoptilolit, Analsim, Holandit, Kuvarts, Muskovit, Şabazit Dakiardit, Eriyonit, Mordenit
Emet, Kütahya	Klinoptilolit, Analsim
Kırka, Eskişehir	Holandit, Klinoptilolit, Filipsit
Mustafa Kemal Paşa, Bursa	Holandit, Klinoptilolit
Keşan-Uzunköprü, Edirne	Klinoptilolit
Gelibolu, Çanakkale	Klinoptilolit
Şile, İstanbul	Mordenit
Karamürsel-Yalova, Yalova	Klinoptilolit
Beypazarı, Ankara	Analsim, Klinoptilolit, Wairakit, Şabazit
Gediz, Kütahya	Analsim, Klinoptilolit
Şaphane, Kütahya	Klinoptilolit
Urla, İzmir	Analsim
Ürgüp, Nevşehir	Analsim, Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit
Çankırı-Çorum-Şabanözü	Analsim
Kalecik-Ankara	Analsim
Polatlı-Ayaş-Nallıhan-Çayırhan	Analsim
Sandıklı, Afyon	Şabazit, Analsim, Klinoptilolit
Yağmurlu, Manisa	Klinoptilolit, Holandit, Kuvarts, Mikroclin, Kalsit
Foça, Çeşme, İzmir, Gölcük, Isparta	Klinoptilolit, Holandit, Mikroclin, Şabazit, Eriyonit, Mordenit

Ülkemizin kesin doğal zeolit rezervi ile ilgili MTA'nın gerçekleştirdiği bazı çalışmalar bulunmakla birlikte henüz yeterli veri oluşturulamamıştır. Ancak Türkiye'nin son derece önemli zeolit yataklarına sahip olduğu bazı araştırmacılarca ifade edilmektedir. Bugüne kadar yapılan son derece kısıtlı gözlemlere göre toplam rezervin 50 milyar ton civarında olabileceği belirtilmektedir (Çetinel, 1993). Bunun başlıca nedeni, henüz bilinen zeolit oluşumlarının birçoğunda volkanikler içindeki zeolitik zonların sınırlarının belirlenmemiş olmasıdır.

2.7 Zeolitlerin Hammadde Olarak Kullanıldığı Alanlar

İyon değiştirme, özellikle katyon sorpsiyonu ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik ve küçük kristallerin gözenek yapısı, dehidratasyon vb zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Zeolitler bu özellikleri ile endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde haline gelen zeolitlerin kullanım alanlarını şöyle sıralayabiliriz: radyoaktif atıkların temizlenmesi; atık suların temizlenmesi, baca gazlarının temizlenmesi, petrol sızıntılarının temizlenmesi, oksijen üretimi, kömürün gazlaştırılması, doğal gazların saflaştırılması, güneş enerjisinden faydalanma, petrol ürünler üretimi, gübreleme ve toprak hazırlanması, tarımsal mücadele, toprak kirliliğinin kontrolü, maden yataklarının aranması, metalürji, kağıt endüstrisi, inşaat sektörü, deterjan sektörü (Gottardi, 1985; Chon, 1996; Ione, 1996; Köktürk, 1995; Weitekamp, 1994).

Zeolitler, yüksek seçicilik, az çözünürlük, radyasyona karşı dayanıklılık ve yüksek iyon değiştirebilme kapasitesine sahip olmaları nedeniyle nükleer alanda da kullanılmaktadır. Özellikle radyoizotopların depolanması, radyoaktif atıkların muamelesi ve radyonükleidlerin ayrılmasında büyük oranda kullanılmaktadır (Ölmez ve Akyıl, 1996). Ayrıca nükleer santral atıklarındaki, çevre sağlığını olumsuz etkileyen Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotoplar zeolitler tarafından tutulabilmektedir. Bu tür uygulamalarda asitlere dayanıklılıkları sebebiyle klinoptilolit ve mordenit tercih edilmektedir (Ames 1962a,b,c).

Şehir ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot, balık ve diğer su faunasına toksik etki yaparak, bu faunanın beslendiği alglerin üretilmesini engellemektedir. Atık sularda bulunan azot ve bazı ağır metal katyonları zeolitler tarafından tutulabilmekte ve amonyum da %99 oranında temizlenmektedir.

Beslenme zincirinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen ağır metal katyonların tutulmasında doğal zeolitler kullanılmaktadır.

Madencilik ve metalürjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden yararlanılarak arıtılabilmektedir.

2.8 Modifikasyon Teorisi

Zeolitlerin modifikasyonunda gözeneklerin genişletilmesi, yüzey asiditesinin artırılması, ya da her ikisinin gerçekleştirilmesi amaçlanır. Böylece zeolit bir yandan moleküler elek özelliği iyileştirilirken diğer yandan katyon değiştirme kapasitesi artırılabilir. Doğal zeolitlerin sahip olduğu özelliklerin amaca bağlı olarak, kimyasal, fiziksel, termal vb. yöntemlerle değiştirilmesi işlemine “zeolitlerin modifikasyonu” denir. Modifikasyon işlemleriyle, üstün özelliklere sahip bir mikro gözenekli doğal madde olan zeolite aşağıdaki özellikler kazandırılabilir (Dyer, 1988; Semmens ve Martin, 1988):

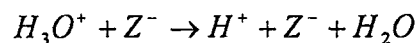
- 1- Çeşitli metallere karşı seçici hale getirilebilir.
- 2- Moleküler elek olma özelliklerinden dolayı, modifikasyon ile gözenek boyutları değiştirilerek belli gazların sorpsiyonu için seçimli hale getirilebilir.
- 3- Çevre kirliliği açısından, bazı ağır metal ve radyoaktif elementleri adsorplama özellikleri artırılabilir.
- 4- Katalizör olarak kullanımında farklı tepkimelere uygun hale getirilebilir.
- 5- İstenmeyen, çevre kirliliğine neden olan birçok gaz, su buharı ve metale karşı sorpsiyon kapasiteleri artırılabilir.

Zeolitlere uygulanan başlıca modifikasyon işlemleri şunlardır: kalsinasyon, metal kanyonlarıyla muamele, asit veya baz ile muamele, kızgın buhar uygulaması (steaming), çeşitli tuz bileşikleriyle ve şelatlaştırıcılarla muamele silanlama yöntemiyle modifikasyon

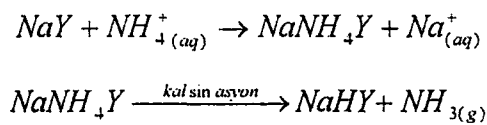
2.8.1 Asit modifikasyonu Teorisi

Al bakımından zengin zeolitlerin asit ve sıcaklığa karşı dayanıklılıkları azdır. Çünkü; dörtyüzlülerde bulunan Al yerleri, su buharı, su ve aside karşı zayıftır. SiO_4 / Al_2O_3 oranı arttıkça zeolitlerin asit ve sıcaklığa karşı dayanıklılıklarının arttığı gözlenmiştir. Asidik modifikasyonda, zeolitin H formunun elde edilmesi amacıyla bazı zeolitlerde Al' un bir kısmı HCl gibi mineral asitleri ile ya da etilendiamintetraasetikasit (H_4EDTA) ,silikon tetraklorür, florasilikatlar, organik asitler ve asetil aseton gibi Al ile sağlam kompleksler oluşturan maddelerle , yapıdan uzaklaştırılabilir. Klinoptilolit mineralinde de aynı yöntemlerle kristal yapıdaki Al azaltılabilir. Ama belli oranda Al çıkarılmasından sonra kristal yapıda bazı değişiklikler gözlenmiştir(Yang ve Xu, 1997; Ponthieu ve Grange, 1992; Gates ve ark., 2000). Yapay bir zeolit türü olan HZSM-5 gibi bazı zeolit türleri ise asidik ortama karşı oldukça dayanıklıdır. Bu sayede zeolitler yüksek asitli ortamlarda da kullanılabilir (Kooyman ve ark., 1997). Zeolitlerin asitle aktive edildikten sonra sorpsiyon özelliklerinde iyileşme olduğu ve özellikle atmosfer kirletici gazların giderilmesinde daha etkin rol oynadığı birçok çalışmada gözlenmiştir (Yücel ve Çulfaz, 1985; Yörükoğulları, 1997). Ayrıca zeolitin asitle muamelesi etkin gözenek boyutunu değiştirerek zeolite bazı molekülleri sorpsiyonunda seçicilik özelliği kazandırmaktadır. Gözenek boyutunun değiştirilmesinde kullanılan asidin türü ve derişimi önemlidir (Sand and Mumpton, 1976).

Zeolitin uygun molaritedeki asitlerle reaksiyonunda, ilk basamakta zeolit yapısındaki kanyonun hidronyum (H_3O^+) iyonu ile yer değiştirdiği düşünülmektedir. Eğer zeolitin hidronyum formu ısıtılırsa su uzaklaşır ve zeolitin H formu oluşur:

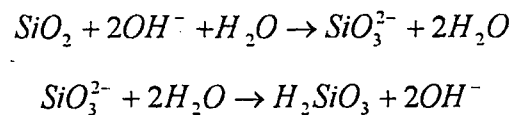


Zeolitin H formu eldesinde başka bir yöntem NH_4^+ ile katyonların değiştirilmesi ve daha sonra termal işleme (ısıtılarak) NH_3 ' ün uçurulmasıdır. Bu işleme 'deaminasyon' denir. Böylece katyon bakımından yoksun molekül elekleri hazırlanabilir. Bunlar $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstündeki sıcaklıklara bile dayanıklı olup petrokimya alanında katalitik tepkimeler için kullanılabilirler. Buna tipik bir örnek EDTA- NH_4^+ birleşik modifikasyonudur (Dyer and Wiley, 1988).



2.8.2 Baz modifikasyonu Teorisi

Zeolitin değişik konsantrasyonlarda kuvvetli baz çözeltileri ile muamelesiyle yapılır. Bunun için NaOH çözeltisi kullanılırsa, zeolitin Na formu oluşur. Asitle modifikasyonun aksine, bazik modifikasyonda SiO_2 miktarı önemli derecede azalır ve Al_2O_3 miktarı artar. 4 M ve 6 M NaOH ile zeolitin modifiye edilmesi, yüzeysel, yapısal ve kimyasal değişimlere sebep olur (Földesová ve ark., 1999 ; Kang ve ark., 1997 ; Kesraoul-Ouki ve ark., 1993). Çünkü, silikon çok düşük konsantrasyonlarda bile bazlarla tepkime verir.



Bu olayın çok düşük baz konsantrasyonlarında bile gerçekleşmesi 2. denkleme görüldüğü gibi ortama sürekli yeni OH^- iyonlarının katılmasından kaynaklanmaktadır. XRD analizleri doğal zeolit ve NaOH modifiye zeolitin farklılaştığını ve NaOH derişimine bağlı olarak Na-P tipi yeni bir zeolit türü oluştuğunu göstermektedir. Baz modifikasyonu katyon tutma kapasitesini artırmaktadır. Katyon tutma kapasitesini arttıran faktör Si /Al oranının azalması ya da zeolit yapısındaki Al miktarının artmasıdır. Uygulanan baz çözelti derişimi

artıkça, katyon tutma kapasitesinin arttığı fakat belli bir sınır değerden sonra yüksek baz konsantrasyonunun zeolitin yapısı ve fiziksel özelliklerinde değişime sebep olduğu gözlenmiştir. Klinoptilolit için optimum NaOH derişimi 4 M' dir.

Bazik modifikasyonun zeolitte oluşturduğu değişim ve sonuçlar şu şekilde özetlenebilir(Dyer ve Wiley, 1988):

- Dealüminasyon ile yapı dışına çıkan Al tekrar zeolit içine alınır ve realüminasyon yapılarak Si / Al oranı azaltılır, katyon tutma kapasitesi böylece artırılır.
- Tekrar alümine edilmiş örneklerin kristal yapısı , uygulama uygun şartlarda yapılırsa yeniden eski haline döner.
- Yeniden alüminasyon işlemi zeolit içindeki Na miktarına, sıcaklığa , uygulama zamanına, baz çözelti konsantrasyonuna ve bazın cinsine bağlıdır. Uygulama süresi, baz kuvveti ve baz çözelti konsantrasyonunun artması, alüminasyon yüzdesini artırır. Sıcaklık bir sınır değere kadar artırıcı yönde etki eder.
- Yeniden alüminasyon yalnızca, yapı içinde uygun ve yeterli Si yüzeyleri varsa gerçekleşir.
- Baz ile muamele görmüş zeolitin tetrahedral yüzeyleri boyunca dağılımı, aynı Si/Al oranına sahip bazla muamele edilmemiş zeolitinkinden farklıdır.
- Zeolitlerin Al miktarları kalsinasyon, kızgın buhar ve asit modifikasyonu işlemleri uygulanarak düşürülebilmektedir. Ancak Al miktarını artırmak için bazik modifikasyon tek seçenek olarak görünmektedir.

BÖLÜM III

DENEYSEL

3.1 Materyal ve Metot

3.1.1 Kimyasal Reaktifler

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta Merck, Riedel ya da PSPARK ürünleridir.

3.1.2 Kullanılan Araç ve Gereçler

Bu çalışmada eleme, çalkalama, pH ölçümü, mineralojik analiz, Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Fe(III) metalleri analizi vb çalışmalarda aşağıdaki cihazlar kullanıldı:

Kullanılan tüm klinoptilolit türleri sorpsiyon ve iyon değiştirme deneylerinden önce Retsch AS 200 elek kullanılarak istenen boyutlarda elendi.

Mikrogözenekli doğal bir madde olan zeolitın katyon değiştirme kapasitesini en yüksek düzeye ulaştırmak amacıyla çözelti ve zeolit partiküllerinin en yüksek düzeyde teması önemlidir. Bu maksatla, mekanik karıştırmanın malzeme boyutunu değiştirebileceği göz önünde tutularak Nüve SL 350 çalkalayıcı kullanıldı.

Çözelti pH'ı katyon değiştirme mekanizması ve kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğundan, metal çözelti pH'ı, başlangıç çözelti-zeolit karışımı pH'ı ve çözelti-zeolit karışımı son pH'ı Metrohm 320 WRW pH metre ile ölçüldü.

Doğal zeolit numunelerinin difraksiyon deseni (XRD analizi), Bragg Kırınım yasasına göre çalışan difraksiyon cihazı Jeol JSDX-100S₄ ve bilgisayar destekli Philips XRA 480 ile elde edildi.

Doğal zeolitin kalitatif elementel analizi X ışını floresansı (XRF) analizi uygulanarak Jeol JSDX-100S₄ cihazı ile yapıldı.

Zeolitin kristal yapısı elektron tarama mikroskopisi (SEM) yöntemi ile (Philips XL-30S) yapıldı.

Gerek kimyasal yaş analiz, gerekse sorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen metal çözeltilerinin analizi çalışma koşullarına bağlı olarak spektrofotometrik (UV-1601 Shimadzu) ve atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS GBC 933 ve AAS Perkin Elmer 2280) kullanılarak saptandı.

3.1.3 Zeolitin Temini ve Sorpsiyon Denemelerine Hazırlanması

Projede sorpsiyon materyali olarak kullanılan zeolit, Manisa-Gördes klinoptilolit maden sahasından, *Enli Madencilik A.Ş. (Bornova-İzmir)*'nin katkılarıyla temin edildi.

Deneysel çalışmalarda kullanılacak yüksek saflıkta klinoptilolit ana kayaktan zeolitin yüksek kırılma gücü ve düşük yoğunluğundan yararlanan zenginleştirme süreçleri kullanılarak *D.E.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü*'nün katkılarıyla hazırlandı.

Zeolit numunesi bilyeli öğütücü kullanılarak öğütüldükten sonra istenen boyut aralığını elde etmek amacıyla eleme işlemine tabi tutularak 355-710, 180-355, 90-180 ve -90 µm fraksiyonlarına ayrıldı ve sorpsiyon amacıyla kullanılabilir hale getirildi. Optimum sorpsiyon koşullarına uygun boyut aralığı literatür verileri ışığında ve ön denemelerle 90-180 µm olarak belirlendi. Zeolitin modifikasyonunda da bu fraksiyon kullanıldı.

3.1.4 Zeolitin Modifikasyonu

3.1.4.1 Zeolitin Baz Modifikasyonu

Sorpsiyon ön denemelerinin sonucunda belirlenen optimum 90-180 μm fraksiyonundan alınan numuneler 550 $^{\circ}\text{C}$ ' de 4 saat süreyle kalsine edildi (fırında kuru kuruya ısıtıldı). Kalsine edilen zeolitin 20,00 gramı 100 ml 5 M NH_4NO_3 çözeltisi kullanılarak 4 saat süreyle 90 $^{\circ}\text{C}$ ' de geri soğutucu altında muamele edildi. Ardından saf suyla yıkandı ve etüvde 105 $^{\circ}\text{C}$ ' de kurutuldu. Zeolitler tekrar fırında 550 $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat süreyle kalsine edildi. Kalsine edilmiş zeolit daha sonra geri soğutucu altında 3 saat süreyle 90 $^{\circ}\text{C}$ de 100 ml değişik derişimli NaOH (1N ve 4N) çözeltileri ile farklı derişimlerde baz çözeltisinin modifikasyona ve sorpsiyona etkisini incelemek amacıyla muamele edildi, saf su ile yıkandı ve etüvde 105 $^{\circ}\text{C}$ de kurutuldu.

3.1.4.2 Zeolitin Asit Modifikasyonu

Zeolitin asit modifikasyonu, modifikasyonuna asit cinsi etkisini incelemek amacıyla 3 farklı asit türüyle (HCl, HNO_3 ve H_2SO_4) gerçekleştirildi. 200 ml, 2 N asit çözeltisi, 100 g doğal zeolit ile oda sıcaklığında 2 saat süreyle karıştırılarak muamele edildi. Saf su ile yıkanan zeolit daha sonra 105 $^{\circ}\text{C}$ kurutuldu.

Doğal ve modifiye zeolit örnekleri 105 $^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulduktan sonra kapaklı poliüretan kaplarda ve desikatörde saklandı.

3.2 Zeolitin Yapısal Analizi

3.2.1 X-Işını Kırınımı(XRD) Analizi

Doğal zeolitin XRD analizi 90-180 ve 180-355 μm fraksiyonlarına ve modifiye türlere uygulandı (*Şekil 4.1-5*). Doğal zeolit numunelerinin difraksiyon deseni, Bragg Kırınım yasasına göre çalışan difraksiyon cihazı ile toz yöntemi kullanılarak

elde edildi. Dalga boyu bilinen X ışını kullanılarak kristalli yapılar (mineraller, fazlar, bileşikler, elementler vb.) için karakteristik olan düzlemler arası d mesafeleri belirlendi (Jenkins ve Snyder, 1996; Chipera ve Bish, 1995). Bulunan d değerleri, ASTM kartlarındaki d değerleri ile karşılaştırılarak hangi fazlara ait oldukları belirlendi.

Sadece XRD analizi zeolitin klinoptilolit türümü yoksa heulandit türümü olduğunu anlamak için yeterli değildir. Bu amaçla yapılan ısı kararlılık denemesinde zeolit 550 C^ode 4 saat süreyle kalsine edildikten sonra XRD analizi yapılarak kristal yapısındaki değişim incelendi. (Şekil 4.1).

3.2.2 X-Işını Floresans (XRF) Analizi

Zeolit numunelerinin kimyasal bileşimi X ışını floresansı analizi uygulanarak 90-180 μm boyutundaki doğal zeolitin kalitatif elementel analizi yapıldı (Jenkins, 1988). Bu amaçla atom numaraları 22-93 arasında olan elementlerin analizi için LiF kristali (Şekil 4.7a), atom numarası 13-30 arasında olan elementlerin analizi için ED kristali (Şekil 4.7b), atom numarası 8-26 arasında olan elementlerin analizi için Rb kristali kullanıldı (Şekil 4.7c). Kristalde difraksiyona uğrayan ışının şiddeti ölçüldü ve 2θ açısına bağlı olarak grafikler alındı. 2θ açılarına karşılık gelen karakteristik çizgilerin hangi elementlere ait olduğu kullanılan kristale bağlı olarak standart katalogdan belirlendi.

3.2.3 Elektron Tarama Mikroskopisi (SEM) Analizi

Zeolitin kristal yapı analizi elektron tarama mikroskopisi (SEM) yöntemi ile yapıldı. (Şekil 4.6)

3.2.4 Yaş Kimyasal Analiz

Klinoptilolitin kimyasal bileşimi doğal silikatlar için uygulanan yöntemle gerçekleştirildi((Bock, 1979).

100 µm'nin altındaki doğal zeolit numunesi 105 °C'de etüvde 2 saat kurutuldu, desikatörde soğutuldu. Örnekten 0,25 g tartıldı, ağırlığının 10 katı kadar ($\cong 2,5$ g) lityumtetra borat ile karıştırıldı. Platin bir kroze ye yerleştirilerek fırında 1000 °C'de 1 saat bekletildi. Kroze fırından çıkarılarak soğutuldu. 100 ml %10 luk HCl çözeltisi içine alınan klinoptilolit örneğinin, manyetik karıştırıcı ile 50-60 °C'de düzenli karıştırılarak çözelti haline geçmesi sağlandı. Çözelti hacmi 250 ml ye tamamlandı. Hazırlanan bu çözeltide gerekli seyreltmeler yapılarak metal derişimleri atomik absorpsiyon (AAS GBC 933 ve AAS Perkin Elmer 2280) spektrometresi ile saptandı. Numunenin % kimyasal bileşimi *Tablo 4.1*'de görölmektedir.

3.3 Analitik Ölçümler

3.3.1 AAS Metal Tayinleri

Atomik absorpsiyon spektrometresi gerek kimyasal yaş analiz, gerekse sorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri sonunda elde edilen metal çözeltilerinin analizi için kullanıldı. Standart ve kalibrasyon çözeltileri spektrometrik saflıktaki stok metal çözeltilerinden uygun derişimde seyreltilerek hazırlandı. Her metal için GBC 933 AAS cihazı kataloğundan belirlenen cihaz ayarları yapılarak ölçümler gerçekleştirildi. (Flame Methods Manual for Atomic Absorption, GBC Scientific Eq., Part no: 01-001 9-00). Metal ölçümleri aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirildi.

Silisyum

- Kalibrasyon çözeltileri: 68-275 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 251,6 nm de azot oksit-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Alüminyum

- Kalibrasyon çözeltileri. 25-110 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 396,2 nm de azot oksit-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Potasyum

- Kalibrasyon çözeltileri: 0,4-1,5 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 766,5 nm de hava-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Sodyum

- Kalibrasyon çözeltileri: 0,4-1,5 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 589,6 nm de hava-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Titanyum

- Kalibrasyon çözeltileri: 50-200 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 364,3 nm de azot oksit-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Kalsiyum

- Kalibrasyon çözeltileri: 1-4 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 422,7 nm de azot oksit-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Magnezyum

- Kalibrasyon çözeltileri: 0,1-0,4 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 285,2 nm de hava-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Mangan

- Kalibrasyon çözeltileri: 1-4 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 279,8 nm de hava-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Bakır

- Kalibrasyon çözeltileri: 45-180 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 222,6 nm de hava-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Çinko

- Kalibrasyon çözeltileri. 0,4-1,5 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 213,9 nm de hava-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Demir

- Kalibrasyon çözeltileri: 2-9 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı.
- Ölçümler 248,3 nm de hava-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

Kurşun

- Kalibrasyon çözeltileri: 2-15 µg/ml aralığında olacak şekilde stok standart çözeltiden seyreltilerek 100 er ml hazırlandı
- Ölçümler 357,9 nm de hava-asetilen alevinde gerçekleştirildi.

3.3.2 UV-Görünür Spektrofotometre Metal Tayin Yöntemleri (Kolthoff,1969; Standard Methods of Chemical Analysis; 1966; Willard ve ark., 1974).

3.3.2.1 Bakır'ın Spektrofotometrik Tayin Yöntemi

Stok bakır çözeltisi (1000 µg/ml): 3,932 g CuSO₄.5H₂O tartıldı hacmi ultra saf su ile 1000 ml ye tamamlandı.

Kalibrasyon eğrisini oluşturmak üzere stok çözeltiden seyreltilerek 10-1000 µg/ml aralığında Cu²⁺ içeren standart çözeltiler hazırlandı. Spektrofotometrik ölçüm küvetine alınan bu çözeltiler üzerine 3,4 damla derişik NH₃ ilave edildi. Cu haricinde, aynı miktarda tüm reaktifler konularak bir kör hazırlandı. Körün absorbansı cihazda sıfıra ayarlanarak diğer numunelerin absorbansları 605 nm'de ölçüldü. Ölçülen absorbans ve derişim değerlerine göre kalibrasyon grafiği oluşturuldu.

3.3.2.2 Çinkonun Spektrofotometrik Tayin Yöntemi

Reaktifler:

- Zn(II) Stok Standart Çözeltisi (10^{-2} M): 0,7180 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck) saf suda çözülerek 250 ml'ye tamamlandı.
- Ksenol oranj(XO) Çözeltisi($1 \cdot 10^{-3}$ M): 0,19900 g XO saf suda çözülerek hacim 250 ml'ye tamamlandı.
- Setil-piridinyum klorür(CPC) çözeltisi (10^{-2} M): 0,8950 g CPC saf suda çözülerek hacim 250 ml'ye tamamlandı
- Asetat Tamponu(0,5 M): 0,5 M asetik asit ve 0,5 M sodyum hidroksitin uygun oranlarda karıştırılmasıyla pH 5,5'e ayarlanarak hazırlandı.
- Standart XO çözeltisi(10^{-4} M): Stok XO' dan 1/10 oranında seyreltilerek hazırlandı.
- Standart CPC çözeltisi (10^{-3} M): Stok CPC' den 1/10 oranında seyreltilerek hazırlandı.

500 μ g Zn' dan daha az içermesi kaydıyla stok çözeltilerden farklı hacimlerde Zn(II) çözeltisi alınarak 25 ml'lik balonjollere kondu. Üzerlerine 2 ml 10^{-4} M standart XO, 1 ml 10^{-3} M CPC ve 1 ml tampon çözelti konularak pH 5,5'e ayarlandı ve hacim 25 ml'ye tamamlandı. Zn haricinde, aynı miktarda tüm reaktifler konularak birde kör hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler 30 dakika bekletildikten sonra körün absorbansı sıfır yapılarak diğer numunelerin absorbansları 580 nm'de ölçüldü (Benamor ve ark., 2000).

3.3.2.3 Demirin Spektrofotometrik Tayin Yöntemi

Reaktifler:

- Hidroksilamin hidroklorür çözeltisi (%10'luk) : 10 g hidroksilamin hidroklorür bir miktar saf suda çözülerek hacim 100 ml'ye tamamlanır.
- Sodyum asetat çözeltisi (2 M) : 16,4 g sodyum asetat çözeltisi bir miktar saf suda çözülerek hacim 100 ml'ye tamamlanır.
- 1,10-fenantrolin çözeltisi (%0,5'lik) : 0,5 g 1,10-fenentrolin 10 ml etil alkolde çözülerek hacim saf su ile 100'e tamamlanır.

20-400 µg Fe(III) içermesi kaydıyla stok çözeltiden farklı hacimlerde Fe(III) çözeltisi alınarak 10 ml'lik balonjojelere kondu. Üzerlerine 0,2 ml hidroksilamin hidroklorür çözeltisi konularak bir süre çalkalandı, daha sonra hacim saf su ile yaklaşık olarak 5 ml'ye tamamlandıktan sonra yeniden çalkalandı. Çözelti pH'sı 0,2 ml sodyum asetat çözeltisi kullanılarak 3-6 aralığına ayarlandı. Tekrar çalkalandı. Son olarak 0,2 ml 1,10-fenantrolin çözeltisi ilave edildi, çalkalandı ve hacim saf su ile 10 ml'ye tamamlandı. Fe(III) haricinde tüm reaktiflerden aynı miktarda konularak birde kör hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler 15 dakika bekletildikten sonra köre karşı 510 nm'de absorbansları ölçülerek, kalibrasyon grafiği çizildi.

3.4. Sorpsiyon Deneyleri

3.4.1 Zn²⁺ Sorpsiyon Deneyleri

Stok standart çözelti 4,42 g Zn(SO₄).7H₂O 1 L saf suda çözülerek Zn²⁺ derişimi 1000 µg/ml olacak şekilde hazırlandı. Standart çözeltiler stok çözeltiden seyreltilerek hazırlandı. Standart çözelti derişimi kalibrasyon grafiği çizilerek ayarlandı.

3.4.1.1 Zeolitin Zn²⁺ Tutuculuğuna Temas Süresinin Etkisi

Temas süresinin zeolitin Zn²⁺ tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla her deney için tartılan 1,000'er g doğal ve asit modifiye zeolit üzerine 20 ml 500 µg/ml ve baz modifiye zeolit üzerine 1000 µg/ml Zn²⁺ çözeltisi konularak 1, 3, 6, 12, 24 ve 72 saat süreyle çalkalandı. Daha sonraki denemeler tüm zeolit türleri için ortak denge süresi olarak kabul edilen 24 saat süresince gerçekleştirildi. Sonuçlar *Tablo 4.6, 7'de ve Şekil 4.15- 16'da* verilmektedir.

3.4.1.2 Başlangıç Çözelti pH'sının Zn²⁺ Tutuculuğuna Etkisi:

Başlangıç çözelti pH'sının zeolitin Zn²⁺ tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla her deney için 1,000'er g tartılan doğal ve modifiye zeolitler üzerine 20'er ml, daha önce belirlenen derişimlerdeki, başlangıç çözelti pH'sı 0, 1, 3, 5 olan Zn(II)

çözeltileri ilave edilerek 24 saat süreyle çalkalandı. Sonuçlar *Tablo 4.8 ve Şekil 4.17, 18'de* görülmektedir. Daha sonraki deneysel çalışmalar doğal zeolit ve asit modifiye zeolit türleri için en yüksek sorpsiyonun gözlemlendiği pH=5' te ve bazik modifiye zeolit için ise pH=3' te gerçekleştirildi.

3.4.1.3 Sıvı/katı (çözelti ml/zeolit g) Oranının Zn^{2+} Tutuculuğuna Etkisi:

Sıvı/katı oranının zeolit Zn(II) tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla 0,250 ; 0,500 ; 1,000 ve 2,000 gram doğal ve modifiye zeolitlerden tartılarak, üzerlerine 20 ml optimum koşullara ayarlanmış standart Zn(II) çözeltileri ilave edilerek 24 saat süreyle çalkalandı. Bu şekilde sıvı/katı oranı 80/1, 40/1, 20/1 ve 10/1 olacak şekilde hazırlanan zeolit çözelti karışımlarıyla yapılan sorpsiyon deneylerinin sonuçları *Tablo 4.9 ve Şekil 4.19, 20'de* verilmiştir. Buna göre optimum sıvı/katı oranı 80/1 olarak saptandı.

3.4.1.4 Başlangıç Çözelti Metal Derişiminin ve Zeolit Tane Boyutunun Sorpsiyona Etkisi

Derişime ve zeolit tane boyutuna bağlı olarak % sorpsiyon değişimi ve kation değiştirme kapasitesini incelemek amacıyla 90-180 μm boyut aralığındaki doğal ve modifiye zeolitlerden her deney için 1,000'er g tartıldı. Doğal ve asit modifiye zeolitler üzerine başlangıç çözelti pH'sı 5, baz modifiye zeolitler üzerine ise başlangıç çözelti pH'sı 3, derişimi 50, 100, 200, 400, 1000, 2000 ve 3000 $\mu g/ml$ olan, 20 ml hacmindeki Zn^{2+} çözeltileri ilave edilerek 72 saat süreyle çalkalandı. Deneysel sonuçlar *Tablo 4.3-5 ve Şekil 4.8-14'de* verilmektedir. Doğal zeolit Zn(II) sorpsiyonu ayrıca 180-355 μm fraksiyonu için de gerçekleştirildi. Deneysel bulgular *Tablo 4.3 ve Şekil 4.8,9'da* görülmektedir.

3.4.2 Cu^{2+} Sorpsiyon Deneyleri

Standart stok çözelti 7,590 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 1 L suda çözülerek derişim 2000 $\mu g/ml$ olacak şekilde hazırlandı. Standart çözeltiler bu stoktan istenen derişimlere

seyreltilerek hazırlandı. Standart çözelti derişimi kalibrasyon grafiği çizilerek ayarlandı.

3.4.2.1 Temas Süresinin Sorpsiyona Etkisi

Temas süresine bağlı olarak % sorpsiyon değişimi ve katyon değiştirme kapasitesini incelemek amacıyla +90-180 μm boyut aralığındaki doğal ve modifiye zeolit numunelerinden her deney için 1,000'er g tartılarak, üzerine 20 ml, Cu^{2+} derişimi 1000 $\mu\text{g/ml}$ olan çözeltiler ilave edilerek 1-3-6-12-24 saat süreyle çalkalandı. Deney sonuçları *Tablo 4.12'de* ve *Şekil 4.24'de* görölmektedir. Daha sonraki sorpsiyon deneyleri 6 saat süresince gerçekleştirildi.

3.4.2.2 Başlangıç Çözelti pH'sının Sorpsiyona Etkisi

Çözelti pH'sının zeolitin Cu^{2+} tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla her deney için 1,000'er g tartılan doğal ve modifiye zeolitler üzerine 20'er ml, daha önce belirlenen derişimlerdeki, başlangıç çözelti pH'sı 1, 2, 3, 4, 5 olan Cu(II) çözeltileri ilave edilerek 6 saat süreyle çalkalandı. Sonuçlar *Tablo 4.13'de* ve *Şekil 4.25'de* görölmektedir. Daha sonraki deneysel çalışmalar doğal zeolit ve asit modifiye zeolit türleri için en yüksek sorpsiyonun gözleendiği $\text{pH}=5'$ te ve bazik modifiye zeolit için ise $\text{pH}=3'$ te gerçekleştirildi.

3.4.2.3 Sıvı/Katı Oranının Sorpsiyona Etkisi

Sıvı/katı oranına bağlı olarak % sorpsiyon değişimi ve katyon değiştirme kapasitesini incelemek amacıyla +90-180 μm boyut aralığındaki doğal ve modifiye zeolit numunelerinden her biri için 0,250-0,500-1,000-2,000'er g tartılarak üzerine, 20 ml, Cu^{2+} derişimi 1000 $\mu\text{g/ml}$ ve başlangıç çözelti pH'sı optimuma ayarlanmış çözeltiler ilave edildi. Bu şekilde sıvı/katı oranları sırasıyla 80/1-40/1-20/1-10/1 olarak ayarlanan zeolit çözelti karışımları 6 saat süreyle çalkalandı. Deney sonuçları *Tablo 4.14* ve *Şekil 4.26'de* görölmektedir. Bu sonuçlara göre optimum sıvı/katı oranı 80/1 olarak bulundu.

3.4.2.4 Başlangıç Çözelti Metal Derişiminin Sorpsiyona Etkisi

Başlangıç çözelti derişimine bağlı olarak % sorpsiyon değişimi ve katyon değiştirme kapasitesini (CEC) incelemek amacıyla sorpsiyon denemeleri optimum koşullarda gerçekleştirildi. +90-180 µm boyut aralığındaki doğal ve modifiye zeolit numunelerinden her deney için 1,000'er g tartılarak, üzerine 20 ml, Cu²⁺ derişimi 200, 400, 600, 1000 ve 2000 µg/ml lan çözeltiler ilave edilerek 6 saat süreyle çalkalandı. Denge derişimi 1000 µg/ml olarak belirlendi. Deneysel sonuçlar *Tablo 4.11*'de ve *Şekil 4.21,22*'de görölmektedir.

3.4.3 Pb²⁺ Sorpsiyon Deneyleri

Stok standart çözelti 4,8 g Pb(NO₃)₂ 1 L saf suda çözümlenerek çözelti derişimi 3000 µg/ml olacak şekilde hazırlandı. Standart çözeltiler stok çözeltilerden seyreltilerek istenen derişimde hazırlandı. Standart çözelti derişimi kalibrasyon grafiği çizilerek ayarlandı.

3.4.3.1 Temas Süresinin Sorpsiyona Etkisi

Temas süresinin zeolitin Pb²⁺ tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla her deney için tartılan 1,000'er g doğal ve asit modifiye zeolit üzerine 100 ml 1000 µg/ml ve baz modifiye zeolit üzerine 2000 µg/ml Pb²⁺ çözeltisi konularak 1, 3, 6, 12 ve 24 saat süreyle çalkalama yapıldı. Denge süresi 6 saat olarak belirlendi. Sonuçlar *Tablo 4.17* ve *Şekil 4.30*'da verilmektedir.

3.4.3.2 Başlangıç Çözelti pH'ının Zeolitin Pb²⁺ Sorpsiyonuna Etkisi

Çözelti pH'sının zeolitin Pb²⁺ tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla her deney için tartılan doğal ve modifiye zeolitler üzerine 100'er ml, daha önce belirlenen denge derişimlerinde başlangıç çözelti pH'sı 0,5-1,0-1,5-2,0-3,0-4,0-5,0 aralığında olan Pb(II) çözeltileri ilave edilerek 6 saat süreyle çalkalandı. Sonuçlar *Tablo 4.18* ve *Şekil 4.31*'de verilmiştir. Doğal zeolit ve asidik modifiye zeolit için

optimum pH=5, baz modifiye zeolit için ise $pH \geq 1,5$ değerlerinde çökme gözlemlendiği için optimum pH=1 olarak saptandı.

3.4.3.3 Sıvı/katı (çözelti ml /zeolit g)Oranının Pb^{2+} Sorpsiyonuna Etkisi

Sıvı/katı oranının zeolitin Pb(II) tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla 0,5 ; 1 ve 2 gram doğal ve modifiye zeolit numuneleri üzerine 100 ml Pb(II) çözeltileri ilave edilerek belirlenen optimum koşullarda çalkalandı. Bu şekilde sıvı/katı oranları 200/1; 100/1 ve 50/1 olarak ayarlanan zeolit çözelti karışımlarının sorpsiyon deneylerinden elde edilen bulgular *Tablo 4.20* ve *Şekil 4.32*'de verilmektedir. En yüksek sorpsiyon doğal ve asit modifiye zeolit için sıvı/katı oranının 200 /1, baz modifiye zeolit için ise sıvı/katı oranının 100/1 olduğu durumlarda gerçekleşti.

3.4.3.4 Başlangıç Çözelti Metal Derişiminin Pb^{2+} Sorpsiyonuna Etkisi

Derişim'e bağlı olarak % sorpsiyon değişimi ve kation değiştirme kapasitesini (CEC) incelemek amacıyla +90-180 boyut aralığındaki doğal, asidik ve bazik modifiye zeolitlerden her deney için 1,000'er g tartılarak üzerine 100 ml, Pb^{2+} derişimi 500, 1000, 1500, 2000 ve 2500 $\mu\text{g/ml}$ olan çözeltiler ilave edilerek 6 saat süreyle çalkalandı. Sonuçlar *Tablo 4.16*'da ve *Şekil 4.28, 29*'da verilmiştir. Denge derişimi, doğal ve asidik modifiye zeolit için 1000 $\mu\text{g/ml}$ ve bazik modifiye zeolit için 2000 $\mu\text{g/ml}$ olarak belirlendi.

3.4.4 Fe^{3+} Sorpsiyon Deneyleri

Standart stok çözelti doğal ve asit modifiye zeolitler için 4,841 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 1L saf suda çözülerek Fe(III) derişimi 1000 $\mu\text{g/ml}$; baz modifiye zeolitler için ise 13,501 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 500 ml saf suda çözülerek Fe(III) derişimi 5585 $\mu\text{g/ml}$ (0,1 M) olacak şekilde hazırlandı. Standart çözeltiler bu stoklardan istenen derişime seyreltilerek hazırlandı. Standart çözelti derişimi kalibrasyon grafiği çizilerek ayarlandı.

3.4.4.1 Temas Süresinin Sorpsiyona Etkisi

Temas süresinin zeolitin Fe(III) tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla her deney için tartılan 1,000'er g doğal ve asit modifiye zeolit üzerine 20 ml 500 µg/ml Fe(III) ve baz modifiye zeolit üzerine 20 ml 5585 µg/ml (0,1 M) Fe(III) çözeltisi konularak 1, 3, 6, 10, 16, ve 24 saat süreyle çalkalama yapıldı. Daha sonraki deneyler tüm zeolit türleri için maksimum sorpsiyonun gözlemlendiği 10 saat süresince gerçekleştirildi. Deneysel sonuçlar *Tablo 4.23,24 ve Şekil 4.38,39'da* verilmiştir.

3.4.4.2 Başlangıç Çözelti pH'ının Zeolitin Fe(III) Sorpsiyonuna Etkisi

Başlangıç çözelti pH'sının zeolitin Fe(III) tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla 1,000'er gram tartılan doğal ve asit modifiye zeolitlere 20 ml, başlangıç çözelti pH'sı 0-0,5,1,0-1,5-2 ve Fe(III) derişimi 500 µg/ml olan çözeltiler, bazik modifiye zeolitlere ise başlangıç çözelti pH'sı 0-0,5,1,0-1,5 ve Fe(III) derişimi 5585 µg/ml (0,1 M) olan çözeltiler ilave edilerek 10 saat süreyle çalkalandı. Çökelmeden dolayı daha yüksek pH'larda çalışılmadı. Deneysel sonuçlar *Tablo 4.25'de ve Şekil 4.40,41'de* verilmiştir. Doğal ve asidik modifiye zeolit için en yüksek Fe(III) alımı, pH= 2, baz modifiye zeolitler için ise pH=1,5'de gerçekleşti.

3.4.4.3 Sıvı/katı (çözelti ml/zeolit g) Oranının Fe(III) Sorpsiyonuna Etkisi

Sıvı/katı oranının zeolitin Fe(III) tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla 0,25 ; 0,5 ; 1 ve 2 gram doğal ve modifiye zeolitlerden tartılarak, üzerlerine 20 ml optimum koşullara ayarlanmış standart Fe(III) çözeltileri ilave edilerek 10 saat süreyle çalkalandı. Bu şekilde sıvı/katı oranı 80/1, 40/1, 20/1 ve 10/1 olacak şekilde hazırlanan zeolit-çözelti karışımlarıyla yapılan sorpsiyon deneylerinin sonuçları *Tablo 4.26 ve Şekil 4.42,43'de* verilmiştir. Buna göre optimum sıvı/katı oranı 80/1 olarak saptandı.

3.4.4.4 Başlangıç Çözelti Derişiminin Fe³⁺ Sorpsiyonuna Etkisi

Derişim'e bağılı olarak % sorpsiyon değişimi ve katyon değiştirme kapasitesini incelemek amacıyla doğal, asidik ve bazik modifiye zeolitlerden her deney için 1,000'er g tartıldı. Üzerine optimum pH'ya ayarlanmış 20 ml, Fe³⁺ derişimi 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000 µg/ml olan, bazik modifiye zeolitlere ise 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750, 1000, 2000, 3000 ve 5585 µg/ml lik (0,1 M) çözeltiler ilave edildi. Numuneler 10 saat süreyle çalkalanarak sorpsiyon dengesi belirlendi. Sonuçlar *Tablo 4.21,22'de ve Şekil 4.34-37'de* verilmiştir.

3.5. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon deneyleri için maksimum sorpsiyonun gerçekleştiği katı faz sıvı fazdan santrifüjlenerek ayrıldı. Saf su ile yıkanan ve etüvde düşük sıcaklıkta kurutulan katı faz üzerine 100ml 1M NaCl çözeltisi ilave edilerek 24 saat süreyle çalkalandı.

Katı fazda sorbe olan Cu²⁺, Zn²⁺ ve Fe³⁺'nin desorpsiyonu sırasıyla %80, %87 ve %40 oranında gerçekleştirildi.

Bu verilere göre doğal zeolitten en kolay sıyrılan metal Zn²⁺ ve en zor sıyrılan metal Fe³⁺ olarak görölmektedir. Bunun sebebinin demirin Fe(OH)₃ şeklinde çözelti içinde ya da zeolit gözeneklerinde çökmesi olduğu düşünölmektedir.

Tüm çalışmalarda kör denemeler için zeolitler metal içermeyen fakat diğer tüm koşulların eşit olduğu çözeltilerle çalkalandı ve çözelti fazındaki metal derişimleri UV-Vis Spektrofotometresi ve AAS yöntemleri kullanılarak ölçüldü. Her bir numune için işlem üç kez tekrarlandı.

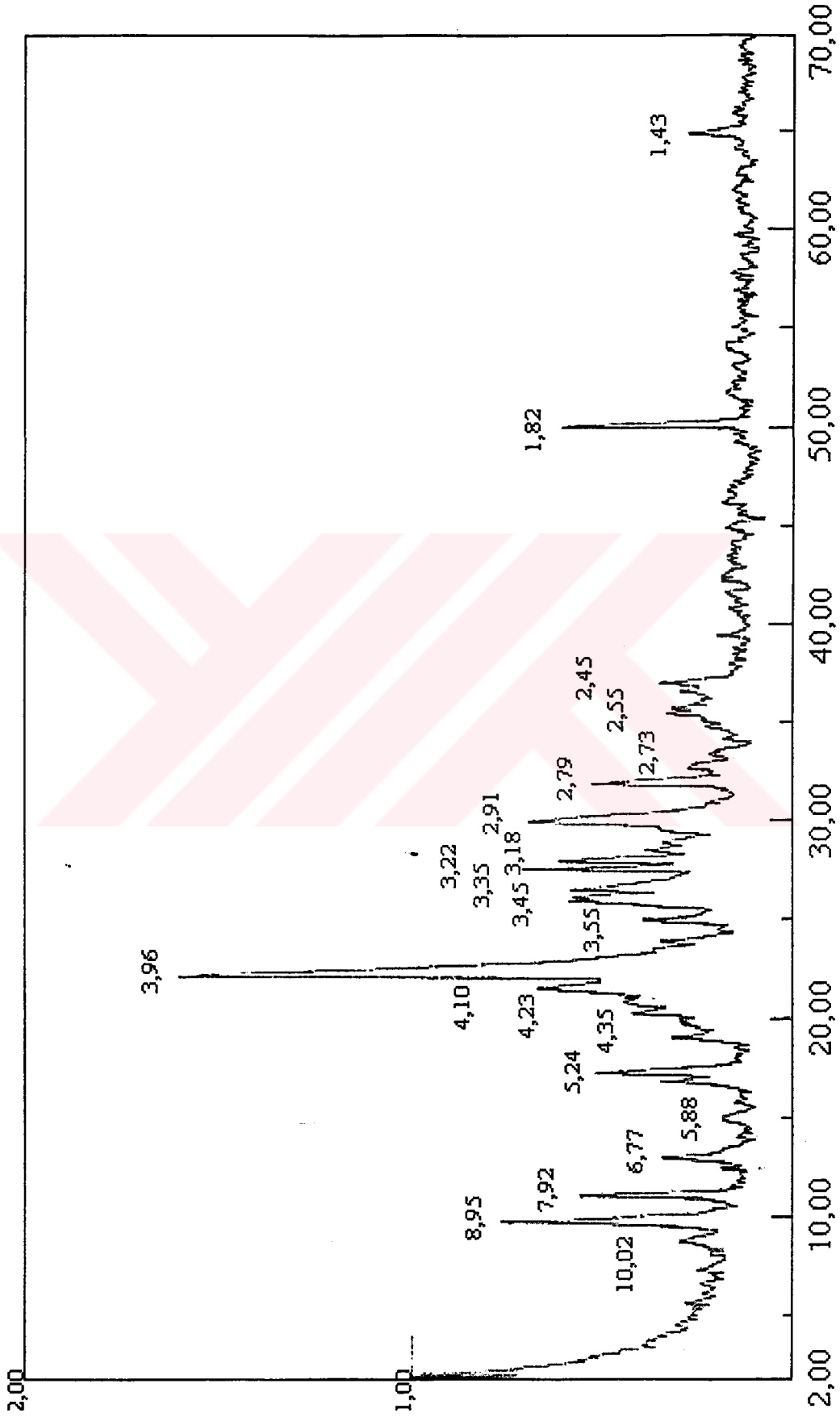
BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE YORUM

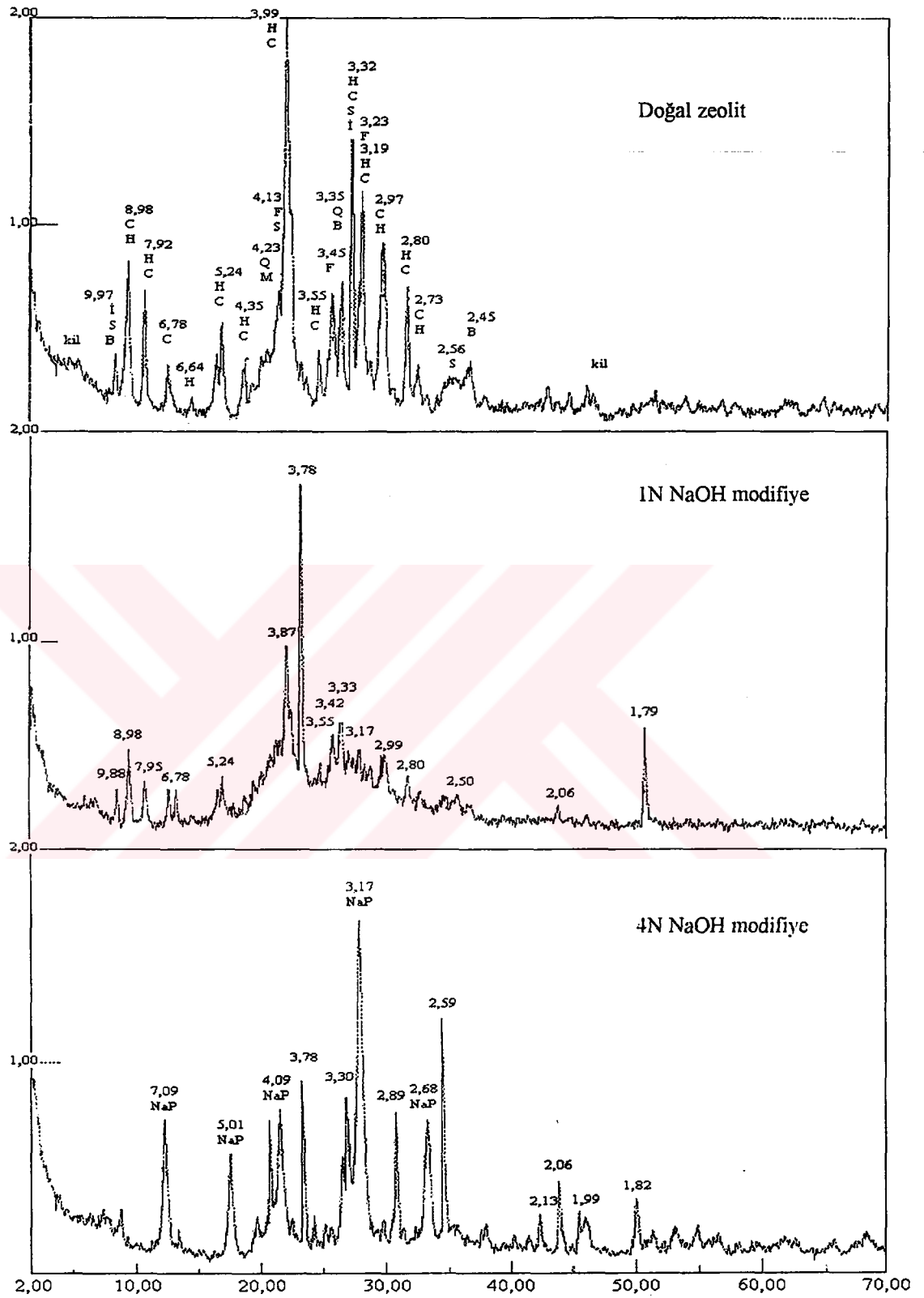
4.1 Zeolitin Yapısal Analizi ile ilgili Bulgular

Şekil 4.1-5'de görülen XRD analizlerinin sonuçlarına göre doğal zeolitin büyük oranda klinoptilolit ve heulandit , safsızlık olarak da az miktarda ferrierit (F), illit (İ), biyotit (B), serisit (S), mikroklin (M), kil ve quartz (Q) türlerini içerdiği saptandı. Zeolitin klinoptilolit türümü yoksa heulandit türümü olduğunu anlamak amacıyla yapılan ısı kararlılık denemesi XRD analizi sonucunda kristal yapısında çok az bir bozunma olduğu görüldü. Bu yapının ağırlıklı olarak klinoptilolit türü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.1). Ayrıca Bilgisayar Destekli XRD sonuçları (Şekil 4.4) ve SEM fotoğraflarında görülen (Şekil 4.6) sekizgen yapı, kullanılan zeolit numunesinin klinoptilolit türü olduğunu kanıtlamaktadır.

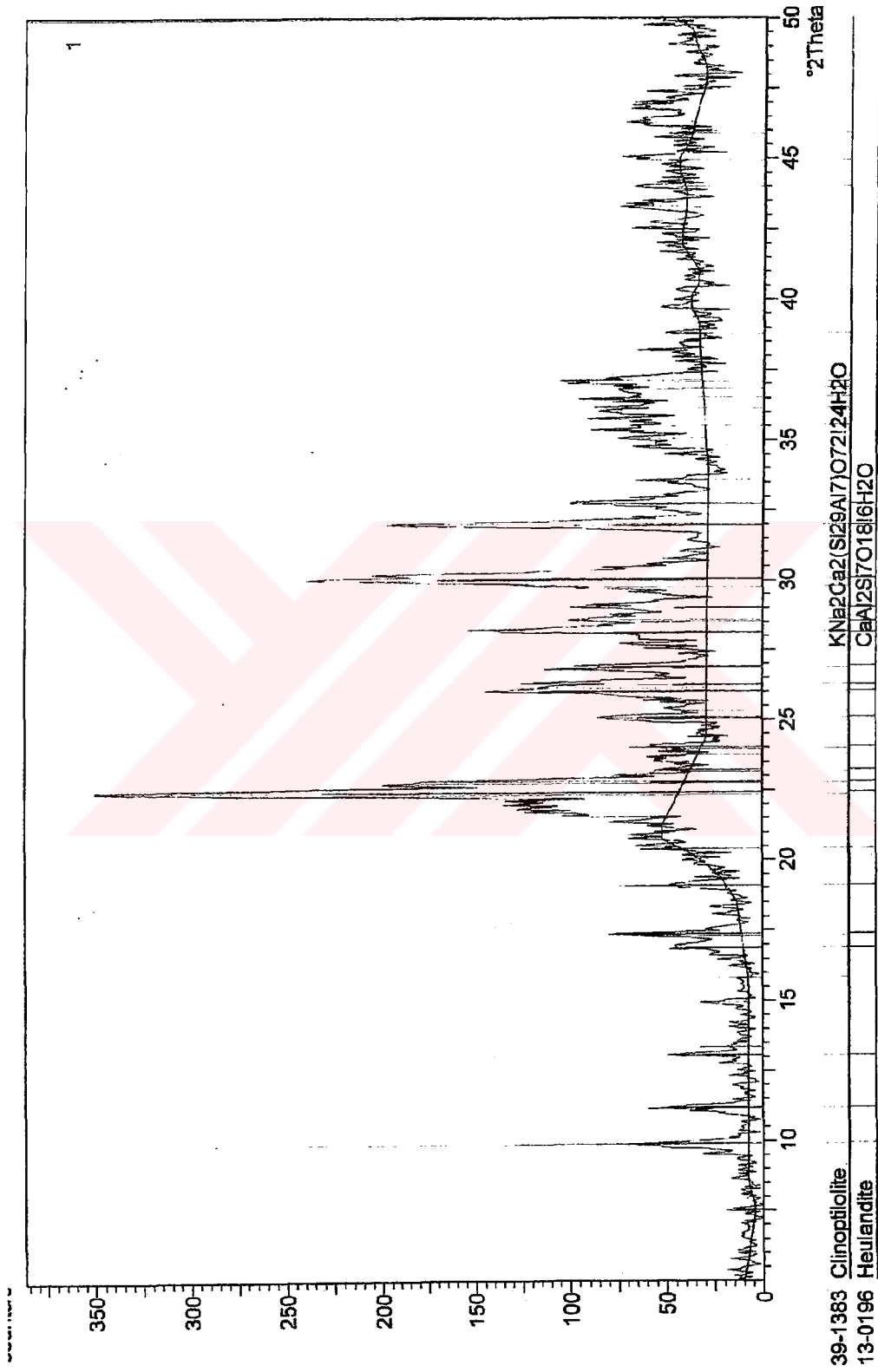
Modifikasyonun kristal yapısına etkisini incelemek amacıyla XRD analizi modifiye türlere de uygulandı. Asidik modifikasyonun kristal yapısını daha kararlı hale getirirken(Şekil 4.2), baz modifikasyonunun yapıyı kısmen (1N NaOH Modifiye) ya da tamamen bozduğu (4N NaOH modifiye) görüldü (Şekil 4.3). Kristal yapısının tamamen bozulan 4N NaOH modifiye klnoptilolitinin Na-P zeolit formuna dönüştüğü görüldü. Literatürde de bazla modifikasyon sonucunda Na-P zeolitinin elde edildiği ve bu zeolit türünün sorpsiyon yeteneğinin oldukça yüksek olduğu belirtilmektedir (Kang ve Egashira, 1997;Földesova ve ark,1999).



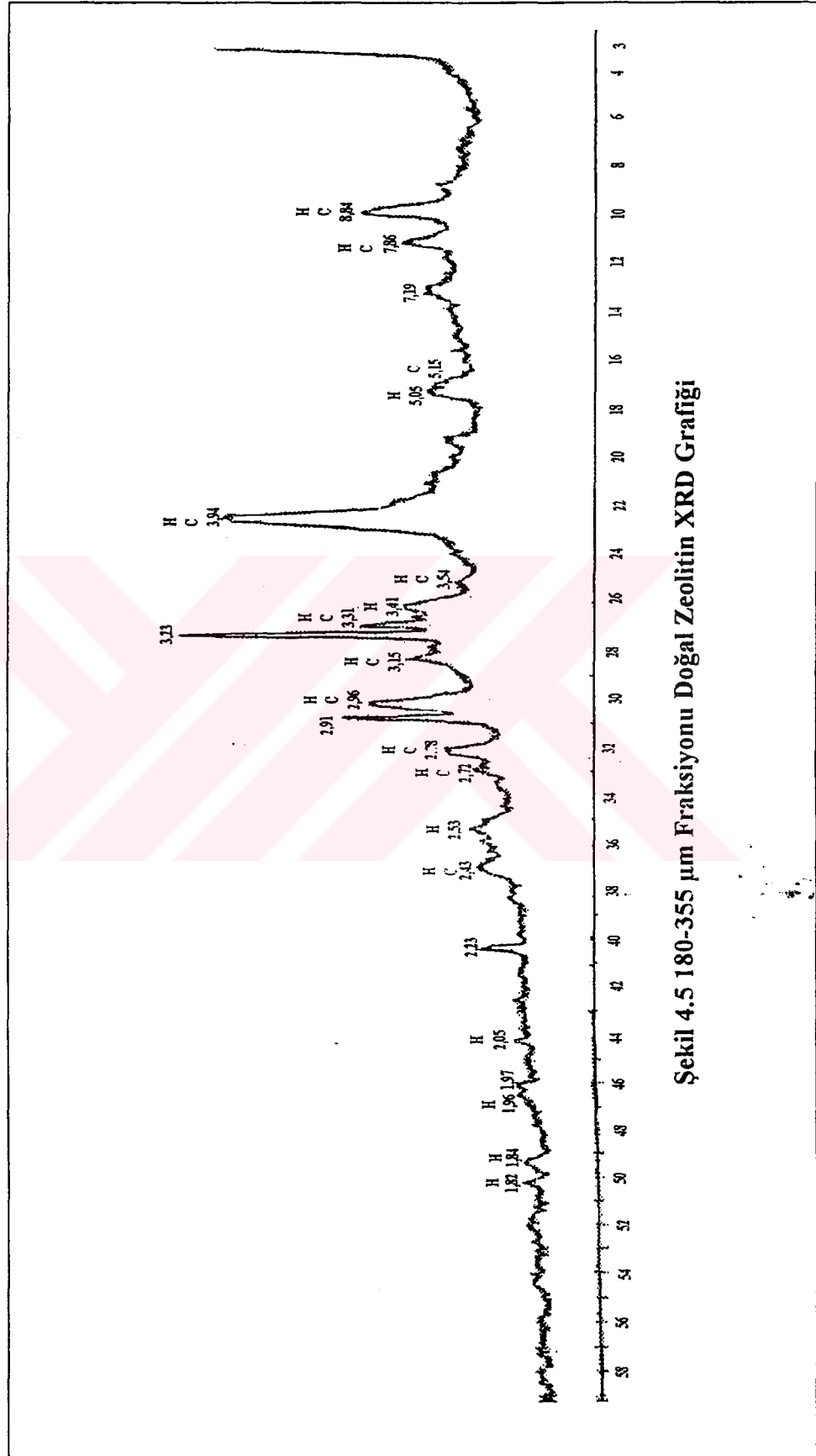
Şekil 4.1 90-180 μm Fraksiyonu 550 $^\circ\text{C}$ 'de Kalsine Edilmiş Doğal zeolit XRD Deseni



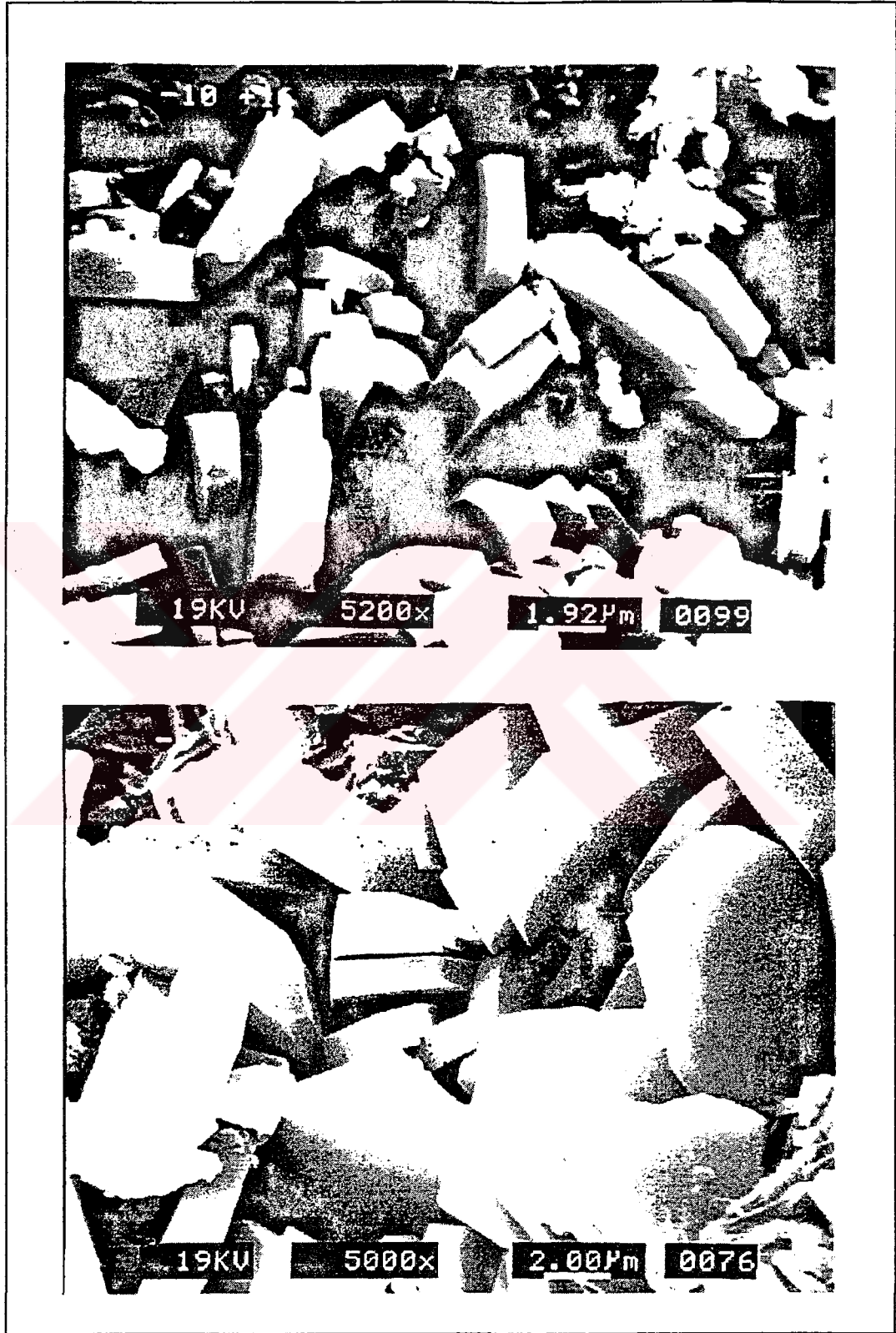
Şekil 4.3 90-180 μm Fraksiyonu Doğal ve Baz Modifiye Zeolitlerin XRD Grafikleri



Şekil 4.4 90-180 µm Fraksiyonu Doğal Gördes Klinoptilolitinin Bilgisayar Destekli XRD Deseni
(Philips XRA 480)



Şekil 4.5 180-355 μm Fraksiyonu Doğal Zeolitin XRD Grafiği



Şekil 4.6 90-180 µm Fraksiyonu Gördes Klinoptilolitinin SEM Fotoğrafları
(SEM Philips XL-30S)

Yapılan kalitatif elementel analiz (XRF analizi) sonuçlarına göre doğal klinoptilolitin yüksek oranda *Si, Al, Ca, K, Fe*, az oranda ise *Zr, Zn, Sr, Pb, Rb, Cu, Ni, Ti, Mg, S, Cr ve Mn* içerdiği belirlendi (Şekil 4.7a, b, c).

Bulunan bu metallerin kantitatif analizi, doğal silikatların bileşimini tespit etmek amacıyla kullanılan klasik tetraboratla eritiş yöntemine göre yapıldı. Kimyasal yaş analizi olarak adlandırılan bu analiz sonucunda belirlenen % kimyasal bileşimler *Tablo 4.1*'de görülmektedir.

Tablo 4.1 Doğal ve Modifiye Zeolitlerin % Kimyasal Bileşimi (Yaş Analiz Sonuçları)

Element	Doğal zeolit	1N NaOH modifiye	4N NaOH modifiye	H ₂ SO ₄ modifiye	HCl modifiye	HCl modifiye
SiO ₂	70,90	65,27	55,01	75,90	74,85	74,43
Al ₂ O ₃	12,40	14,30	20,36	11,01	11,05	11,36
Fe ₂ O ₃	1,21	1,34	2,23	0,82	0,93	0,92
CaO	2,54	2,79	3,54	1,12	1,54	1,43
MgO	0,83	1,13	1,22	0,41	0,59	0,64
Na ₂ O	0,28	5,15	7,71	0,21	0,24	0,23
K ₂ O	4,46	2,07	2,37	3,82	4,12	3,89
TiO ₂	0,089	0,087	0,086	0,096	0,098	0,098
MnO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cr ₂ O ₃	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Su kaybı	7,20	6,16	6,55	7,05	7,59	7,29

Tablodaki verilerden yararlanarak her bir zeolit türünün molekül formülü bulundu. Zeolitin yapısındaki her bir alüminyumun iyon değiştirici bir yüzey olarak görev yaptığı düşünüldüğünde, zeolitin alüminyum içeriği ve molekül ağırlığı dikkate alınarak teorik katyon değiştirme kapasitesi(TEC) aşağıdaki formüle göre hesaplandı (Klinoptilolitin yapısında 72 oksijen olduğu kabul edilerek).

Doğal klinoptilolit için;

$$\begin{aligned}
 & [\text{Na}_2\text{O}]_{0.11}[\text{K}_2\text{O}]_{1.21}[\text{Fe}_2\text{O}_3]_{0.38}[\text{MgO}]_{0.5}[\text{CaO}]_{1.13}[\text{Al}_2\text{O}_3]_{3.02}[\text{SiO}_2]_{29.7} \cdot 10,55 \text{ H}_2\text{O} \\
 & \text{TEC}(\text{mequiv/g}) = \text{Al equiv. mol}^{-1} \times 1 \text{ mol. Wt}^{-1} \times 1000 \text{ mequiv/equiv} \\
 & = (6.04 \text{ equiv. mol}^{-1} / 2504 \text{ g}) \times 1000 \\
 & = 2,41 \text{ meg / g}
 \end{aligned}$$

Tablo 4.2'de sorpsiyon deneylerinden elde edilen katyon değiştirme kapasitesi (CEC), her bir zeolit türü için yukarıdaki formüle göre hesaplanan teorik değişim kapasitesi(TEC) ve kimyasal yaş analiz sonuçlarından hesaplanan Si/Al oranı değerleri verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde TEC ve CEC'nin Si/Al oranı ile ters orantılı olduğu gözlenmektedir (Timoty ve Lovat, 1994)

Bazik modifikasyonda kuramsal olarak zeolitin yapısındaki silisyumun çözünmesi ve buna bağlı olarak Si/Al oranının azalması beklenmektedir. Nitekim, deneysel veriler NaOH ile modifikasyon sonucu zeolitin desilikasyona uğradığını ve Si/Al oranının azaldığını, buna paralel olarak zeolitteki Na^+ ve Ca^{2+} bağlı miktarının ise arttığını göstermektedir. TEC'si en yüksek olan bazik modifiye zeolit deneysel olarak da en yüksek CEC'ne sahiptir. Deneysel sonuçlarda 4M NaOH'in 1M NaOH'e kıyasla daha yüksek sorpsiyon değerlerine sahip olması bunu doğrulamaktadır.

Tablo 4.2'de asidik modifikasyonun yapıdaki katyon tutuculuğunu sağlayan alüminyumu çözerek, Si/Al oranını arttırdığı ve TEC'sini azalttığı görülmektedir. Deneysel CEC'si bulguları da bu ters orantıyı doğrulamaktadır. Tabloda görülen pek çok metalin asidik modifikasyon sonunda metal tutma kapasitelerinde doğal hallerine göre bir azalma olmuştur. Deneysel veriler daha önce yapılan çalışmalarla uyum göstermektedir (Netzer ve Hughes, 1984; Al-Haj Ali, 1987; Harris ve Ramelow, 1990). Zeolitlerin çevre örneklerinde metal giderimi uygulamalarında düşük pH değerleri, zeolitin kimyasal yapısını sorpsiyon özellikleri bakımından negatif etkilemesi nedeniyle istenmeyen durumdur. Bu bağlamda asit modifikasyonu zeolitin metal alım özelliğini azaltmakta veya

dikkate değer ölçüde değiştirmemektedir (Blanchard ve ark. 1984; Resheidat, 1991; Panayotova, 2000). Bununla birlikte, asit modifiye zeolitin doğal zeolite göre bazı üstünlükleri de vardır. Yapılan sorpsiyon deneyleri sonucunda, çinko metali için, asit modifiye zeolitin asidik ortamda daha yüksek sorpsiyona sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan kör denemelerde asidik ortamlarda doğal zeolitin yapısındaki bazı metallerin desorpsiyona uğradığı fakat asit modifiye zeolitin böyle bir ortamda daha kararlı ve dayanıklı olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.2 Doğal ve Modifiye Zeolitlerin Si/Al oranının TEC ve CEC'ne (meg/g) olan Etkisi

Zeolit Tipi	Doğal zeolit	1N NaOH mod.	4N NaOH mod.	2N H ₂ SO ₄ mod.	2N HCl mod.	2N HNO ₃ mod.
Si/Al	4,93	3,89	2,29	6,44	5,68	5,59
TEC	2,410	2,850	4,040	1,980	2,170	2,220
CEC Cu(II)	0,227	-	0,814	0,109	-	-
CEC Zn(II)	0,251	0,704	1,047	0,087	0,123	0,173
CEC Fe(III)	0,361	5,630	5,724	0,148	0,162	0,207
CEC Pb(II)	0,730	1,330	1,701	-	-	0,690

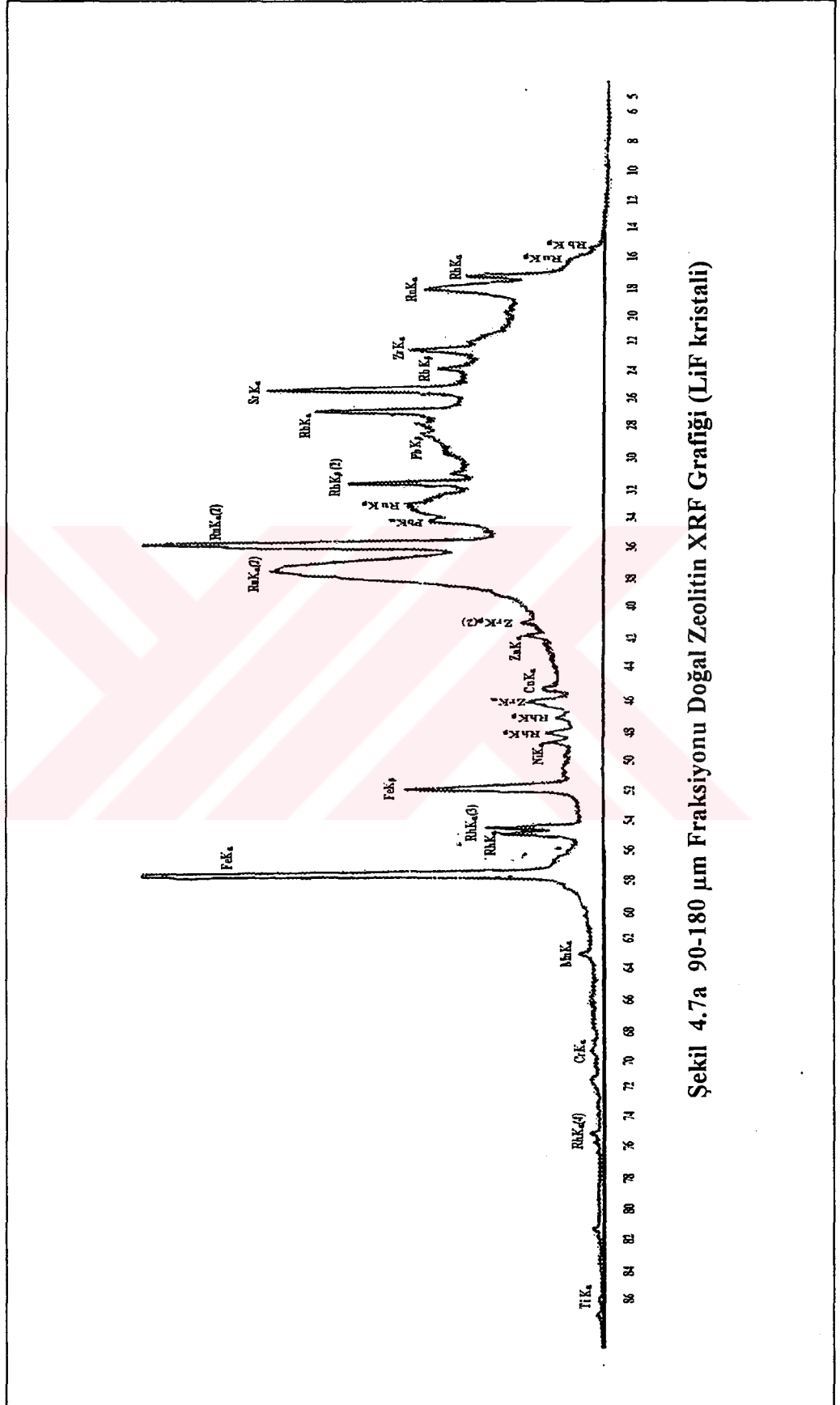
Sorpsiyon kapasitesi(CEC), sorpsiyon yüzdesi dağılma katsayısının hesaplanmasında aşağıdaki denklemler kullanıldı.

$$\text{Adsorplanan metal iyonu miktarı} : \left[\frac{(C_0 - C) \cdot V}{1000} \right] / m = \text{mg metal/g zeolite}$$

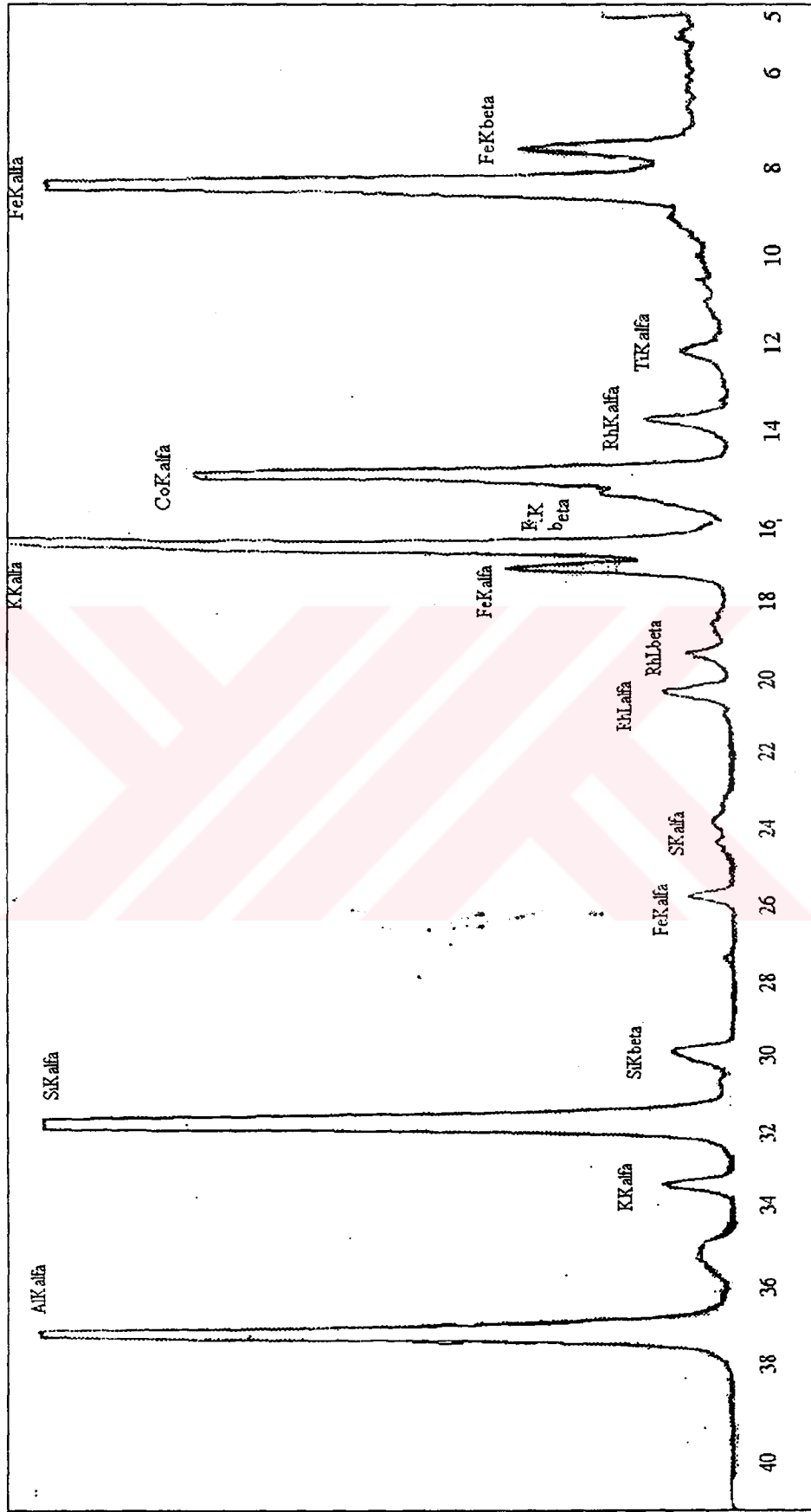
$$\text{Adsorplanan metal yüzdesi} : \left[\frac{(C_0 - C)}{C_0} \right] \cdot 100$$

$$\text{Dağılma katsayısı} : K_d = (C_s / M_{\text{metal}}) \cdot V / m$$

Burada, C₀ metalin başlangıç konsantrasyonu(ppm), C deney sonunda çözültide kalan metal konsantrasyonu(ppm); C_s zeolitte tutunan metal konsantrasyonu(mg/g) ; M çözültide kalan metal miktarı (mg), V zeolit üzerine ilave edilen metal çözültisinin hacmi(ml) ve m kullanılan zeolit miktarı(g)'dir.



Şekil 4.7a 90-180 μm Fraksiyonu Doğal Zeolitın XRF Grafiği (LiF kristali)



Şekil 4.7c 90-180 µm Fraksiyonu Doğal Zeolitın XRF Grafiği (Rb kristali)

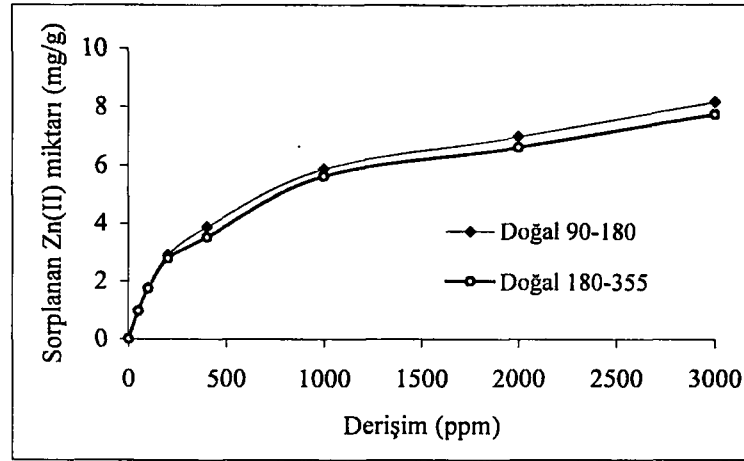
4.2 Zn²⁺ Sorpsiyon Denemeleri ile İlgili Bulgular

Derişime bağlı olarak % sorpsiyon değişimi ve katyon değiştirme kapasitesini (CEC) incelemek amacıyla yapılan deneylerle ilgili sonuçlar *Tablo 4.3-5* ve *Şekil 4.8-14'de* verilmektedir. *Şekil 4.12'de* dağılma katsayısının derişime bağlı olarak değişimi grlmektedir. Derişim arttıkça K_d (ml/g) azalmaktadır.

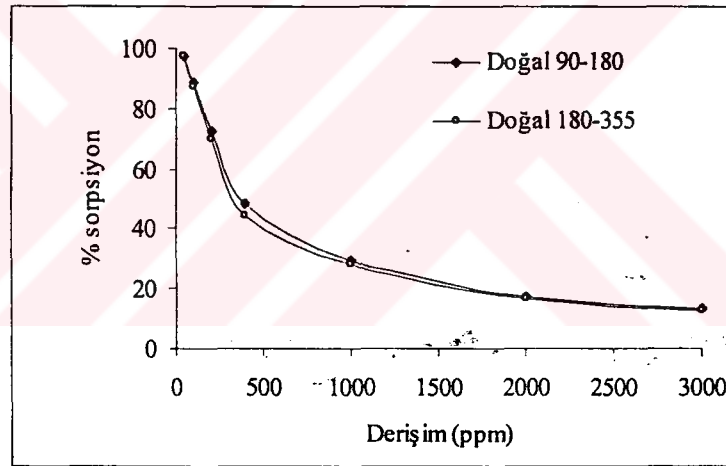
Doğal zeolitin Zn(II) tutuculuğuna başlangıç çözelti derişiminin etkisi farklı iki tane boyutunda gerçekleştirildi (*Tablo 4.3, Şekil 4.8, 9*). Daha küçük tanecik boyutlu fraksiyonda muhtemel yüzey alanı artışına bağlı olarak Zn(II) değiştirme kapasitesinin bir miktar daha yüksek olduğu saptandı. Çözeltideki başlangıç Zn²⁺ derişiminin artmasıyla Zn²⁺ sorpsiyon miktarı artmakta, sorpsiyon yüzdesi ise azalmaktadır. Doğal zeolitin sorpsiyonu 2000 μg/ml derişimine kadar hızlı bir artış göstermekte, daha sonra sorpsiyon hızı bir miktar azalarak 3000 μg/ml derişiminde yatay konuma varmaktadır.

Tablo 4.3 Doğal Klinoptilolitin Zn²⁺ Sorpsiyonuna Derişim Etkisi

Zeolit Türü	Başlangıç Zn ²⁺ derişim(ppm)	Yüklenen Zn ²⁺ Miktarı (mg)	Sorplanan miktar (mg/g)	% Tutulma	K _d (mL/g)
Doğal 90-180 μm	50	1	0,97	97,0	646,7
"	100	2	1,77	88,4	153,9
"	200	4	2,90	72,5	52,7
"	400	8	3,88	48,5	18,8
"	1000	20	5,88	29,4	8,3
"	2000	40	6,97	17,4	4,2
"	3000	60	8,16	13,6	3,2
Doğal 180-355 μm	50	1	0,97	97,0	646,7
"	100	2	1,74	87,0	133,9
"	200	4	2,78	69,5	45,6
"	400	8	3,52	44,0	15,7
"	1000	20	5,62	28,0	7,8
"	2000	40	6,60	16,5	4,0
"	3000	60	7,73	12,9	3,0



Şekil 4.8 Doğal Klinoptilolitin Zn^{2+} Tutuculuğuna Tanecik Boyutu ve Derişim Etkisi ($V=20\text{ml}$, initial solution $pH=5$)

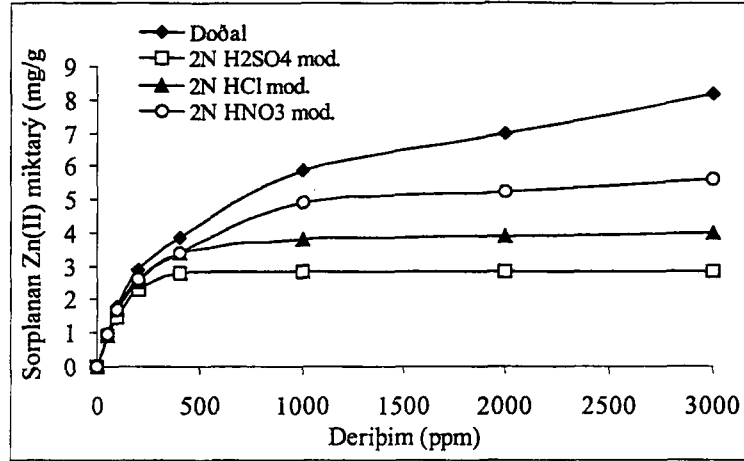


Şekil 4.9 Doğal Klinoptilolitin Tanecik Boyutuna ve Derişime Bağlı Olarak % Zn^{2+} Değişimi ($V=20\text{ ml}$, initial solution $pH=5$)

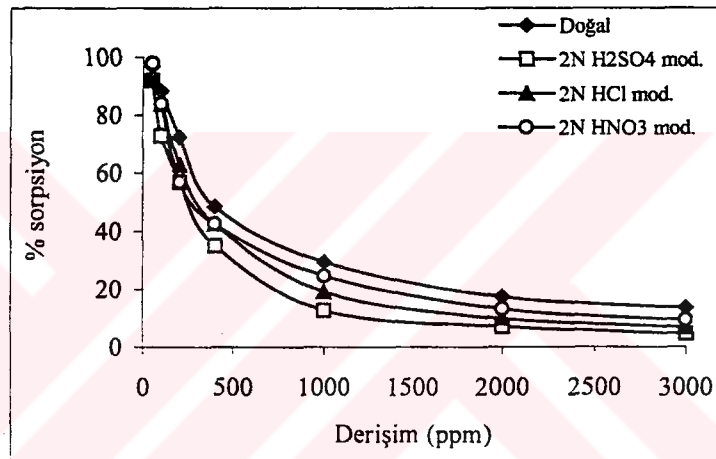
HNO_3 modifiye zeolit $1000\ \mu\text{g/ml}$, H_2SO_4 modifiye zeolit ve HCl modifiye zeolit ise $500\ \mu\text{g/ml}$ derişimde doyunluğa ulaşmaktadır (Tablo 4.4, Şekil 4.10, 11). Asidik modifikasyonun klinoptilolitin yapısını çok fazla değiştirmemekte hatta daha kararlı bir kristal yapısı oluşturmakta, buna karşın zeolitin yapısındaki Si/Al oranını arttırmaktadır (Tablo 4.2 ve Şekil 4.1-3). Bu durumda asit modifikasyonunun metal tutuculuğunu azaltması beklenir. Yapılan deneyler sonucunda asit modifikasyonunun Zn^{2+} sorpsiyon yeteneğini azalttığı saptandı.

Tablo 4.4 Asit Modifiye Klinoptilolitin Zn^{2+} Sorpsiyonuna Derişim Etkisi

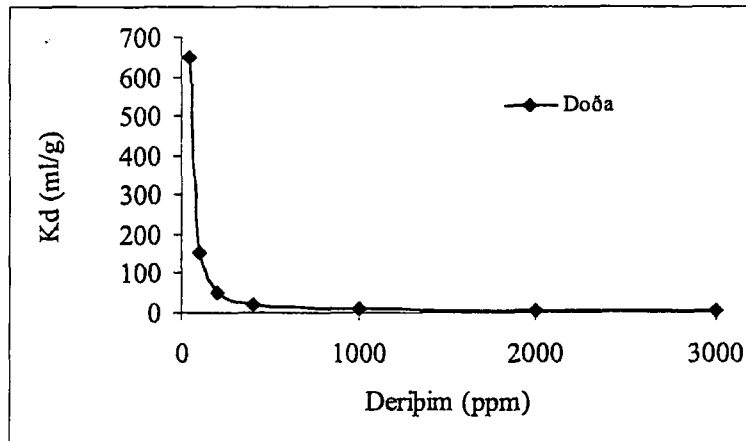
Zeolit türü	Başlangıç Zn^{2+} derişim(ppm)	Yüklenen Zn^{2+} Miktarı (mg)	Sorplanan miktar (mg/g)	% Tutulma	K_d (mL/g)
2N H_2SO_4	50	1	0,92	92,0	230,0
"	100	2	1,46	73,0	54,1
"	200	4	2,28	57,0	26,5
"	400	8	2,80	35,0	10,8
"	1000	20	2,84	12,7	2,9
"	2000	40	2,83	7,1	1,5
"	3000	60	2,84	4,7	1,0
2N HCl	50	1	0,93	93,2	274,1
"	100	2	1,68	84,0	105,0
"	200	4	2,52	63,0	34,1
"	400	8	3,40	42,5	14,8
"	1000	20	3,80	19,0	4,7
"	2000	40	3,92	9,8	2,2
"	3000	60	3,99	6,7	1,4
2N HNO_3	50	1	0,98	98,0	980,0
	100	2	1,68	84,0	105,0
	200	4	2,64	57,0	38,8
	400	8	3,40	42,5	14,8
	1000	20	4,90	24,5	6,5
	2000	40	5,24	13,1	3,0
	3000	60	5,62	9,4	2,1



Şekil 4.10 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Zn^{2+} Tutuculuğuna Derişim Etkisi ($V=20$ ml, initial solution $pH=5$)



Şekil 4.11 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Derişime Bağlı Olarak $\% Zn^{2+}$ Değişimi ($V=20$ ml, initial solution $pH=5$)

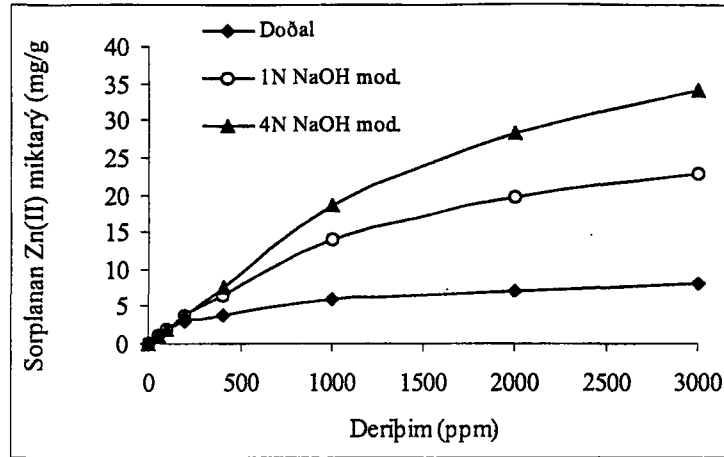


Şekil 4.12 Doğal Klinoptilolitin Zn^{2+} Derişimine Bağlı Olarak Dağılma Katsayısının Değişimi

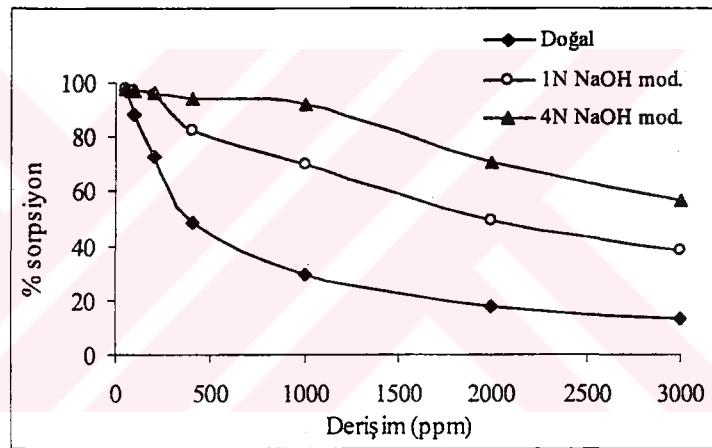
Şekil 4.13, 14 ve Tablo 4.5'deki verilere göre 1N NaOH ve 4N NaOH modifiye zeolitin sorpsiyon yüzdesi 3000 µg/ml derişiminde oldukça azalmakla birlikte tam olarak yatay konuma varmamaktadır. Bazik modifikasyonun baz derişimine bağı olarak klinoptilolitin yapısını ya kısmen yada tamamen değıştirdiğı ve zeolitin yapısındaki Si/Al oranını azaltarak metal sorpsiyonunu arttırdığı literatürde yer almaktadır (Feldosova ve ark., 1999). Yapılan deneyler sonucunda baz modifikasyonunun Zn²⁺ sorpsiyon yeteneğini arttırdığı saptandı. Elde edilen verilere göre en yüksek sorpsiyon 90-180 µm boyut aralığında ve 4 N NaOH ile modifiye edilen zeolit numunelerinde gözlendi. Baz derişimi etkisi dikkate alındığında 4 N NaOH'in 1 N NaOH'e kıyasla modifikasyonun gerçekleşmesinde daha etkili olduğu ve sorpsiyon yeteneğini daha fazla arttırdığı saptandı.

Tablo 4.5 Baz Modifiye Klinoptilolitin Zn²⁺ Sorpsiyonuna Derişim Etkisi

Zeolit Türü	Başlangıç Zn ²⁺ derişim(ppm)	Yüklenen Zn ²⁺ Miktarı (mg)	Sorplanan miktar (mg/g)	% Tutulma	K _d (mL/g)
1N NaOH	50	1	0,98	98,0	980,0
"	100	2	1,94	97,0	647,0
"	200	4	3,82	95,5	424,4
"	400	8	6,57	82,1	91,1
"	1000	20	13,90	69,5	45,6
"	2000	40	19,60	49,0	19,2
"	3000	60	22,88	38,1	12,3
4N NaOH	50	1	0,98	98,0	980,0
"	100	2	1,94	97,0	647,0
"	200	4	3,85	96,3	513,3
"	400	8	7,53	94,1	320,4
"	1000	20	18,44	92,2	236,4
"	2000	40	28,30	70,8	48,5
"	3000	60	34,02	56,7	26,2



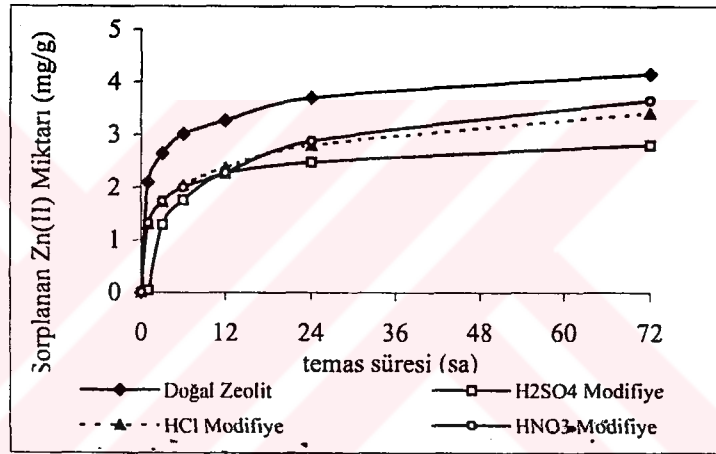
Şekil 4.13 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Zn^{2+} Tutuculuğuna Derişim Etkisi ($V=20$ ml, initial solution $pH=3$)



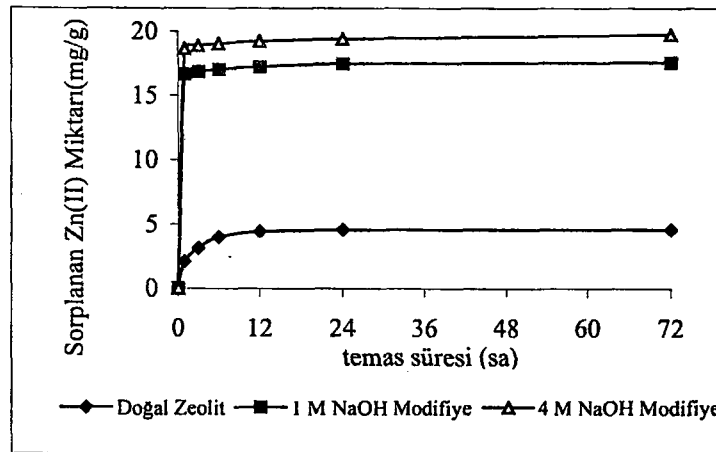
Şekil 4.14 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Derişime Bağlı Olarak % Zn^{2+} Değişimi

Doğal zeolit (90-180 μm), doğal zeolit (180-355 μm), HCl, HNO₃, H₂SO₄, 1N NaOH, 4N NaOH modifiye zeolitinin Zn^{2+} değiştirme kapasitesitesi(CEC) sırasıyla 0,251; 0,238; 0,123; 0,173 ; 0,087 ; 0,704; 1,047 me/g olarak bulundu. Bulgular, Zamzow ve ark. (1992) tarafından verilen A.B.D klinoptiloliti Zn^{2+} CEC değerleri ile son derece yakındır. Bir başka çalışmasında Zamzow farklı yerlerden Zn^{2+} için CEC'si 0,35-1,08 me/g aralığında olan klinoptilolit örnekleri vermektedir. Literatürde bazik modifikasyon işlemi ile elde edilen NaP zeolitinin Zn 'ya karşı yüksek ilgi gösterdiği ve %63-%100 oranında sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtilmektedir (Kang ve Egashira, 1997; Garcia ve ark.; 1999). Ayrıca Sayed (1996), NaA zeolitinin Zn tutuculuğunu incelemiş ve belirlediği optimum koşullar için % sorpsiyon değerlerini vermiştir.

Temas süresinin zeolitin Zn^{2+} tutuculuğuna etkisine ilişkin deneysel sonuçlar Tablo 4.6, 7'de ve Şekil 4.15- 16'da görülmektedir. Doğal ve modifiye klinoptilolit türlerinin tümünde Zn^{2+} sorpsiyonu zamanla artmaktadır. Doğal zeolitte dengeye ilk 24 saat içinde varılmaktadır. Asit modifiye klinoptilolit numunelerinde sorpsiyon 72. saate kadar artmakla birlikte, yüksek oranda ilk 24 saat içinde gerçekleşmektedir. Baz modifiye klinoptilolit türlerinde Zn^{2+} sorpsiyonu zamanla çok az değişmekte ve ilk 3 saat içerisinde sorpsiyonun % 80'den fazlası gerçekleşmekte ve 24.saatin sonunda bu değer çok fazla değişmemektedir. Diğer metallerin sorpsiyonunda da aynı durum gözlenmekte, baz modifiye zeolitin metal sorpsiyonu çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu durum baz modifiye zeolitin homoiyonik yapıdaki Na^+ iyonlarıyla, metal iyonlarının daha kolay yer değiştirmesine bağlanabilir.



Şekil 4.15 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolit'in Zn^{2+} Tutuculuğuna Temas Süresinin Etkisi



Şekil 4.16 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolit'in Zn^{2+} Tutuculuğuna Temas Süresinin Etkisi

Tablo 4.6 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Zn²⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

Zeolit Türü	Zaman (saat)	Başlangıç Zn ²⁺ derişim(ppm)	Yüklenen Zn ²⁺ (mg)	Sorplanan Zn ²⁺ (mg)	%Zn ²⁺ alımı
Doğal	1	500	10	2,09	20,9
	3	"	"	3,14	31,4
	6	"	"	4,00	40,0
	12	"	"	4,42	44,2
	24	"	"	4,56	45,6
	72	"	"	4,58	45,8
2N H ₂ SO ₄	1	500	10	0,04	0,4
	3	"	"	1,29	12,9
	6	"	"	1,76	17,6
	12	"	"	2,26	22,6
	24	"	"	2,48	24,8
	72	"	"	2,81	28,1
2N HCl	1	500	10	1,30	13,0
	3	"	"	1,72	17,2
	6	"	"	2,04	20,4
	12	"	"	2,38	23,8
	24	"	"	2,80	28,0
	72	"	"	3,41	34,1
2N HNO ₃	1	500	10	1,32	13,2
	3	"	"	1,74	17,4
	6	"	"	2,00	20,0
	12	"	"	2,28	22,8
	24	"	"	2,88	28,8
	72	"	"	3,65	36,5

Tablo 4.7 Baz Modifiye Klinoptilolit Zn²⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

Zeolit türü	Zaman (saat)	Başlangıç Zn ²⁺ derişim(ppm)	Yüklenen Zn ²⁺ (mg)	Sorplanan Zn ²⁺ (mg/g)	%Zn ²⁺ alımı
1N NaOH	1	1000	20	16,63	83,2
"	3	"	"	16,83	84,2
"	6	"	"	17,01	85,1
"	12	"	"	17,2	86,0
"	24	"	"	17,45	87,3
"	72	"	"	17,55	87,8
4N NaOH	1	1000	20	18,64	93,2
"	3	"	"	18,87	94,4
"	6	"	"	19,03	95,2
"	12	"	"	19,22	96,1
"	24	"	"	19,41	97,1
"	72	"	"	19,75	99,6

Zeolitin Zn(II) tutuculuğuna başlangıç çözelti pH'sının etkisine ilişkin deneysel sonuçlar *Tablo 4.8 ve Şekil 4.17, 18'de* görülmektedir. pH gerek klinoptilolit gerekse yer değiştiren iyonların karakterinde değişikliğe yol açarak çözeltilerden metal iyonlarının sorpsiyonunda önemli bir etkiye sahiptir. Başlangıç çözelti pH'sı 0'dan 1'e artırıldığında, zeolitin Zn(II) sorpsiyonunu %6,4'den %38,8'e ve pH=5'e artırıldığında %44,8'e yükselmektedir. Yani pH=0-1 aralığında sorpsiyon oldukça yüksek oranda artarken, pH=1-5 aralığında kısmen daha az değişmektedir. Bu durum doğal zeolitin oldukça yüksek asidik ortamlarda iyi bir iyon değiştirici olarak kullanılamayacağını göstermektedir. Ayrıca yapılan kör denemelerde bu kadar asidik ortamda zeolitin yapısındaki bazı ağır metallerin desorpsiyona uğradığı görülmüştür.

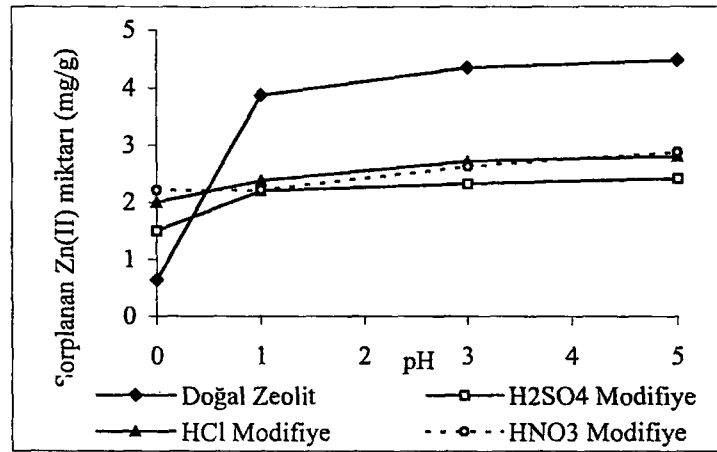
Asit modifiye zeolitin Zn(II) sorpsiyonu pH'la bir miktar artış göstermektedir. pH≥1 değerlerinde asit modifiye zeolitin sorpsiyon değerleri daha düşük olmasına karşın pH=0 değerinde doğal zeolite göre daha yüksek sorpsiyon göstermektedir. Ayrıca asit modifiye zeolitle yapılan kör denemelerde zeolitin yapısındaki ağır metallerin ihmal edilebilir düzeyde desorpsiyona uğradığı gözlenmiştir. Bu durum

doğal zeolitın aksine asit modifiye zeolitın yüksek asitli ortamlarda iyon değiştirici olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

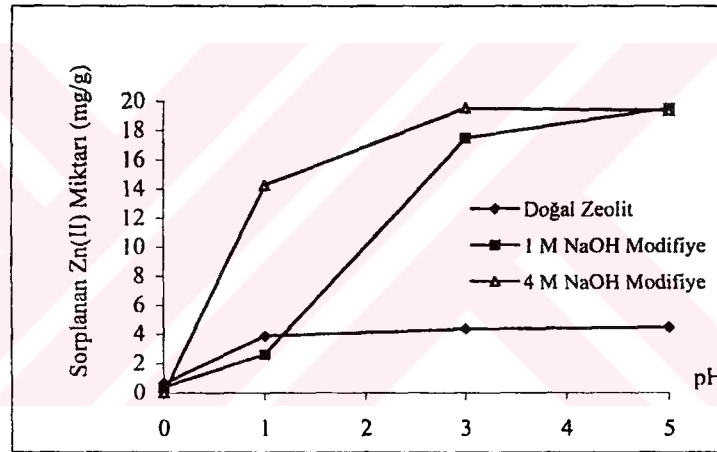
Hem doğal hem baz modifiye zeolitlerde en yüksek sorpsiyon pH=5 için gözlenmiştir. 1 N NaOH modifiye klinoptilolit ile yapılan deneyde çözelti pH'sının 1'den 3'e yükseltilmesiyle sorpsiyonda yaklaşık 8 kat artış, 4N NaOH modifiye zeolit için ise sorpsiyonda yaklaşık %20'lik bir artış görölmektedir. pH=1'den 3'e geçişte sorpsiyonda ani bir artış gözlenmesine karşın pH=3 ile 5'de sorpsiyon değerleri birbirine çok yakındır. Baz modifiye zeolitler için çökeltme olabileceği düşünölmüş ve 1000 ppm Zn için teorik çökeltme pH'sı 7,14 olarak hesaplandı. Bu değer ölçölen zeolit-çözelti son pH'sından (1 N NaOH modifiye için maksimum 6,28 ve 4N NaOH modifiye zeolit için maksimum 6,68) daha büyük bir değerdir. Bu yüzden çökeltme olduğu düşünölmemektedir. Katyon değiştirme kapasitesindeki bu artış pH'ın artmasıyla klinoptilolitın gerek kristal yapısı gerekse spesifik yüzeyinin genişlemesine bağlanabilir. Baz modifikasyonu sonucu her ne kadar zeolit yüzeyi zarar görmüş olsa bile yıkama esnasında önce Si iyonları uzaklaşır ve Si iyonları NaOH'ın OH⁻ iyonu ile tepkimeye girerek yeni silis iyonları oluşturur yani H₂SiO₃ zayıf asidi üretilir. Bu değişim sorpsiyonu olumlu yönde etkiler (Földesova ve ark., 1999). Ayrıca bazla muamele sonucunda zeolit yapısındaki silisyumun çözünmesine bağli olarak, yapıdaki katyon tutucu yüzeyi oluşturan alüminyum yüzdesindeki artış CEC'deki yükselmenin nedeni olarak gösterilebilir (Kang ve Egashira, 1997; Bereket ve ark., 1997).

Tablo 4.8 Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Zn²⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH' ı Etkisi

Zeolit türü	pH Baş.	pH denge	Başlangıç Zn ²⁺ derişim(ppm)	Yüklenen Zn ²⁺ miktarı (mg)	Sorplanan Zn ²⁺ miktarı (mg/g)	Zn ²⁺ alım (%)
Doğal	0	0,1	500	10	0,64	6,4
	1	1,42	"	"	3,88	38,8
	3	4,33	"	"	4,36	43,6
	5	5,50	"	"	4,48	44,8
2N H ₂ SO ₄	0	0,06	500	10	1,50	15,0
	1	1,07	"	"	2,20	22,0
	3	2,43	"	"	2,32	23,2
	5	2,47	"	"	2,41	24,1
2N HCl	0	0,03	500	10	2,00	20,0
	1	1,08	"	"	2,38	23,8
	3	2,44	"	"	2,72	27,2
	5	2,52	"	"	2,80	28,0
2N HNO ₃	0	0,04	500	10	2,21	22,1
	1	1,08	"	"	2,21	22,1
	3	2,46	"	"	2,62	26,2
	5	2,55	"	"	2,88	28,8
1N NaOH	0	0,24	1000	20	0,40	2,0
	1	4,72	"	"	2,62	16,3
	3	6,36	"	"	17,46	87,3
	5	6,49	"	"	19,52	97,6
4N NaOH	0	2,87	1000	20	0,00	0,0
	1	4,81	"	"	14,26	71,3
	3	6,56	"	"	19,36	96,8
	5	6,76	"	"	19,52	97,6



Şekil 4.17 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolit'in Zn^{2+} Tutuculuğuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi



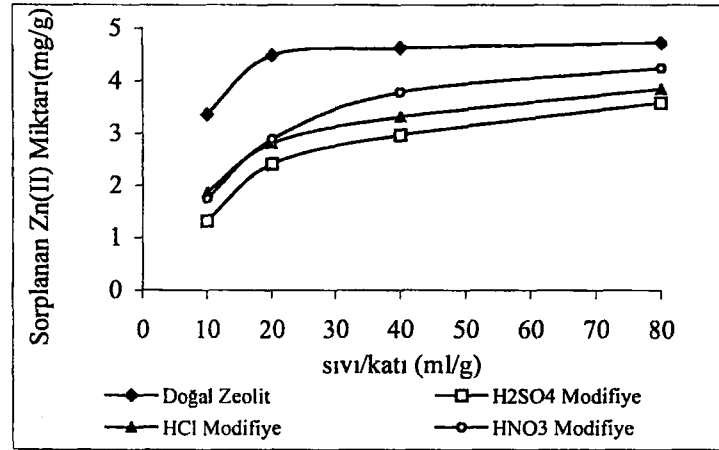
Şekil 4.18 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolit'in Zn^{2+} Tutuculuğuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi

Klinoptilolit'in $Zn(II)$ alımına *çözelti hacmi/klinoptilolit kütlesi (V/m)* oranının etkisine ilişkin deneysel veriler Tablo 4.9 ve Şekil 4.19, 20'de görülmektedir. Çözeltideki klinoptilolit miktarının artmasına bağlı olarak Zn^{2+} alımı artmakla birlikte birim klinoptilolit başına sorplanan Zn^{2+} miktarının azaldığı gözlenmektedir. Bu durum çözeltide katı madde miktarı arttıkça iyon değiştiriminin güçleştiğini göstermektedir. Sıvı/katı oranının artmasıyla asit modifiye zeolit'in CEC'si artmakta, fakat bu değişim doğal zeolit ve baz modifiye zeolit için daha yüksek değerlerde görülmektedir. Maksimum $Zn(II)$ değiştirme kapasitesi değerleri sıvı/katı oranı 80/1 olan zeolit çözelti karışımı için hesaplandı.

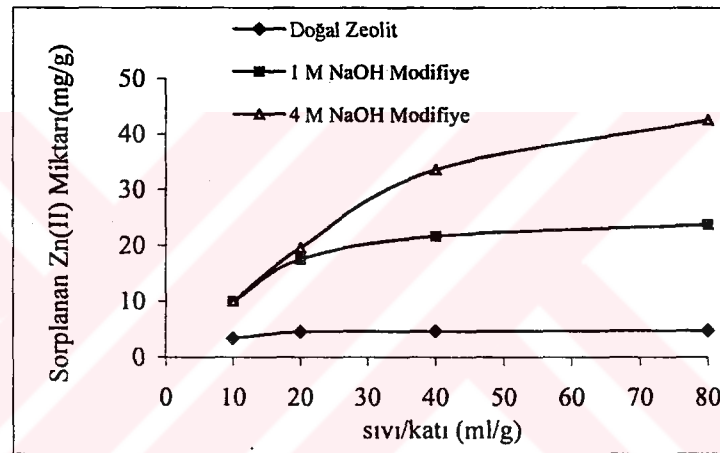
Tablo 4.9 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Zn^{2+} Sorpsiyonuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi

Zeolit Türü	Sıvı/katı (ml/g)	Yüklenen Zn^{2+} (mg)	Sorplanan Zn^{2+} (mg/g)	Sorplanan Zn^{2+} (mg)	% Zn^{2+} alımı
Doğal	20/0,25	10	4,72	1,18	11,8
	20/0,5	"	4,62	2,31	23,1
	20/1	"	4,48	4,48	44,8
	20/2	"	3,36	6,82	68,2
2N H_2SO_4	20/0,25	10	3,58	0,89	8,9
"	20/0,5	"	2,96	1,48	14,8
"	20/1	"	2,41	2,41	24,1
"	20/2	"	1,31	2,62	26,2
2N HCl	20/0,25	10	3,84	0,96	9,6
"	20/0,5	"	3,31	1,66	16,6
"	20/1	"	2,80	2,80	28,0
"	20/2	"	1,86	3,72	37,2
2N HNO_3	20/0,25	10	4,24	1,06	10,6
"	20/0,5	"	3,78	1,89	18,9
"	20/1	"	2,88	2,88	28,8
"	20/2	"	1,74	3,48	34,8
1N NaOH	20/0,25	20	23,68	5,92	29,6
"	20/0,5	"	21,6	10,80	54,0
"	20/1	"	17,46	17,46	87,3
"	20/2	"	9,96	19,91	99,6
4N NaOH	20/0,25	20	42,52	10,63	53,2
"	20/0,5	"	33,52	16,76	83,8
"	20/1	"	19,52	19,52	97,6
"	20/2	"	9,97	19,93	99,7

Tablo 4.10'da doğal ve modifiye klinoptilolitlerle yapılan Zn^{2+} sorpsiyon deneyleri sonunda belirlenen optimum koşullar verilmiştir.



Şekil 4.19 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Zn^{2+} Tutuculuğuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi



Şekil 4.20 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Zn^{2+} Tutuculuğuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi

Tablo 4.10 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitlerle Yapılan Zn^{2+} Sorpsiyon Deneyleri Sonunda Belirlenen Optimum Koşullar

Numune	Tanecik boyutu (μm)	Temas Süresi (saat)	Başlangıç Çöz. pH'sı	Sıvı/katı (ml/g)
Doğal	90-180	24	5	80/1
2N H_2SO_4	90-180	24	5	80/1
2N HCl	90-180	24	5	80/1
2 N HNO_3	90-180	24	5	80/1
1N NaOH	90-180	3	3	80/1
4 N NaOH	90-180	3	3	80/1

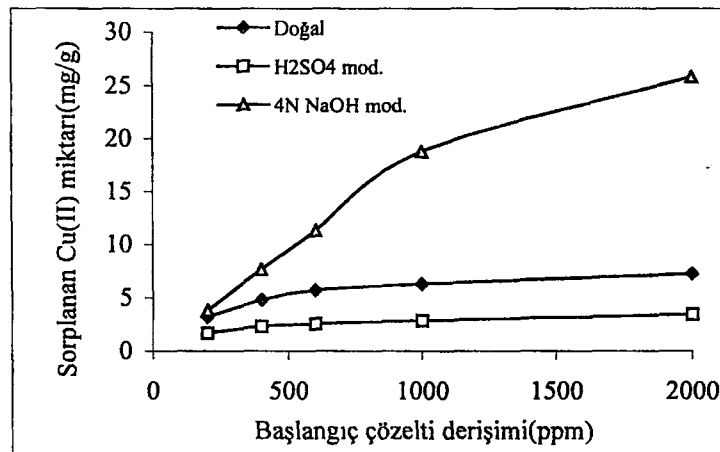
4.3 Cu²⁺ Sorpsiyon Denemeleri ile İlgili Bulgular

Ağır metallerin ve bu bağlamda Cu²⁺ iyonlarının mikro gözenekli doğal ve yapay maddeler tarafından sorpsiyonu değişik araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Guangsheng ve ark., 1988; Inglezakis ve Loizidou, 2002; Nikashina ve ark., 1984; Reed, 1993; Konishi ve ark., 1993; Hoins ve ark.;1993; Syamal, 1993; Arpa ve ark., 2000; Zamzow, 1992; Blanchard, 1984; Bereket ve ark, 1997).

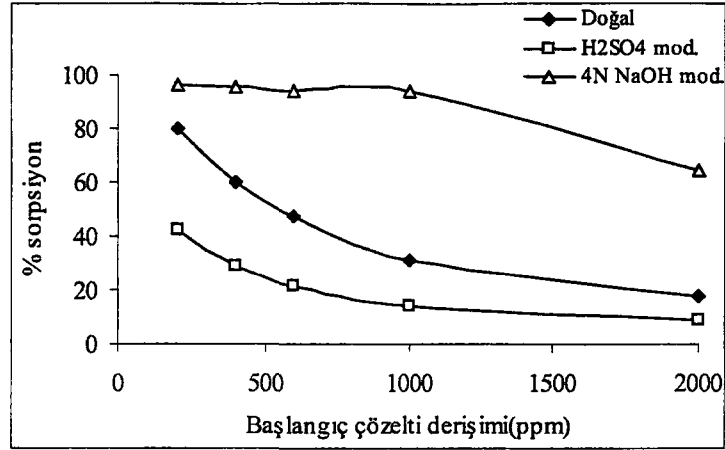
Başlangıç Cu²⁺ derişiminin sorpsiyona etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar *Tablo 4.11'de* ve *Şekil 4.21,22'de* verilmiştir. *Şekil 4.23'de* doğal zeolitte başlangıç Cu²⁺ derişimine bağlı olarak dağılma katsayısının azaldığı görülmektedir. Çözeltide başlangıç Cu²⁺ derişimi 200-2000 µg/mL aralığında artarken, klinoptilolitin Cu²⁺ alımında hızlı bir artış görülmekte, 1000 µg/mL derişimde yatay doğrusal konuma ulaşılmaktadır. Başlangıç çözelti derişimine bağlı olarak Cu²⁺ derişim değerleri, doğal klinoptilolit için 0,101-0,227; 4N NaOH ile modifiye zeolit için 0,121-0,814; 2N H₂SO₄ modifiye zeolit için ise 0,054-0,109 meg/g aralığında değişmektedir. Deneysel bulgular Manisa Gördes yöresi doğal klinoptilolitin Cu²⁺ sorpsiyon yeteneğinin baz modifikasyonu ile arttığını göstermektedir. En yüksek sorpsiyon 4N NaOH modifiye zeolit için elde edilmiştir. Bu durum literatür verileri ile bir ölçüde uyum göstermektedir. *Zamzow ve ark. (1992)*, A.B.D klinoptilolit örnekleri için bakırın derişim kapasitesini 0,520-0,820, *Panayotova (2001)*, Bulgar doğal zeolitinin bakır derişim kapasitesini 0,214 meg/g olarak vermekte ve baz modifikasyonunun CEC'sini arttırdığını belirtmektedir. Bakır derişim kapasitesi *Estupinan ve ark (1998)* tarafından doğal Küba klinoptiloliti için 0,564 meg/g, 1N NH₄Cl ve NaCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit için 0,796 meg/g ve NH₃ ile modifiye edilmiş klinoptilolit için ise 0,896 meg/g olarak bulunmuştur. Zeolit asitle muamele edildikten sonra ise Cu²⁺ derişim kapasitesi oldukça önemli oranda, yaklaşık %100 oranında azalmaktadır. Sonuç olarak baz modifikasyonunun Cu(II) sorpsiyonunu arttırdığı, asit modifikasyonunun ise azalttığı saptandı. Maksimum katyon derişirme kapasitesi Cu²⁺ için doğal zeolitte 0,227 meg/g; 4N NaOH ile modifiye zeolitte 0,814 meg/g ; 2N H₂SO₄ modifiye zeolitte ise 0,109 meg/g olarak bulundu.

Tablo 4.11 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Sorpsiyonuna Derişim Etkisi

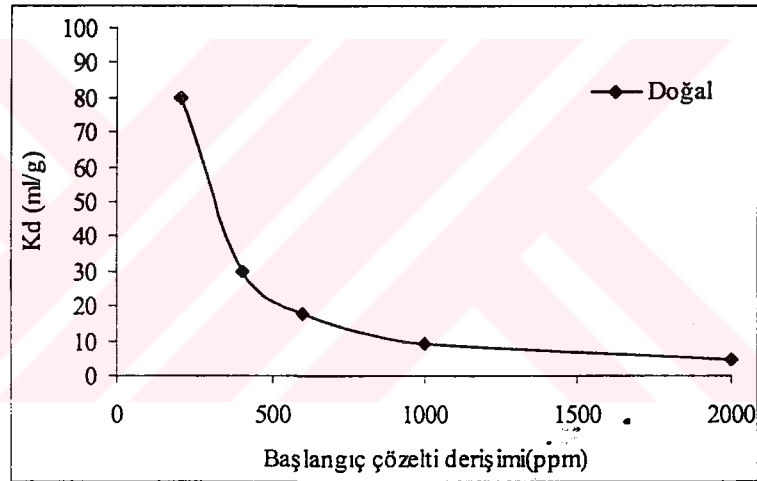
Zeolit Türü	Başlangıç Cu^{2+} derişim(ppm)	Yüklenen Cu^{2+} (mg)	Sorplanan Cu^{2+} (mg/g)	% Tutulma	K_d
Doğal	200	4	3,20	80,0	80,0
“	400	8	4,80	60,0	30,0
“	600	12	5,70	47,5	18,1
“	1000	20	6,28	31,4	9,2
“	2000	40	7,21	18,0	4,4
2N H_2SO_4	200	4	1,70	42,5	14,8
“	400	8	2,33	29,1	8,22
“	600	12	2,57	21,4	5,45
“	1000	20	2,86	14,3	3,34
“	2000	40	3,43	8,58	1,88
4N NaOH	200	4	3,84	96,0	480,0
“	400	8	7,64	95,5	424,4
“	600	12	11,32	94,3	332,9
“	1000	20	18,76	93,8	302,6
“	2000	40	25,84	64,6	36,5



Şekil 4.21 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Tutuculuğuna Derişim Etkisi (V=20 ml)

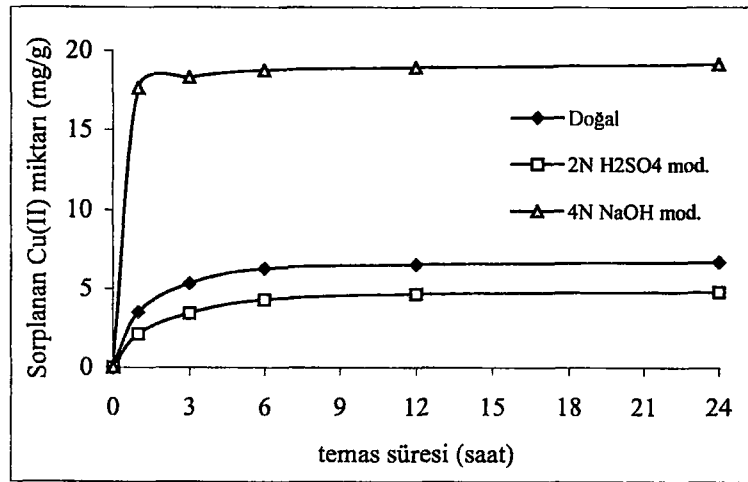


Şekil 4.22 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Derişime Bağlı Olarak % Cu²⁺ Değişimi



Şekil 4.23 Doğal Klinoptilolitin Cu²⁺ Derişimine Bağlı Olarak Dağılıma Katsayısının Değişimi

Zeolitin Cu(II) alımında temas süresi etkisi doğal ve modifiye türlerde farklılık göstermektedir. Denge süresi 4N NaOH modifiye zeolit için 3, doğal zeolit için 5, asit modifiye zeolit için 6 saat olarak bulundu. Diğer etkilerin incelendiği tüm deneylerde sıvı-katı temas süresi 6 saat olarak alındı. Sonuç olarak katyon değişim dengesinin baz modifiye < doğal < asit modifiye zeolit biçiminde değiştii söylenebilir. Zamana bağlı deneysel veriler *Tablo 4.12'de* ve *Şekil 4.24'de* görülmektedir.

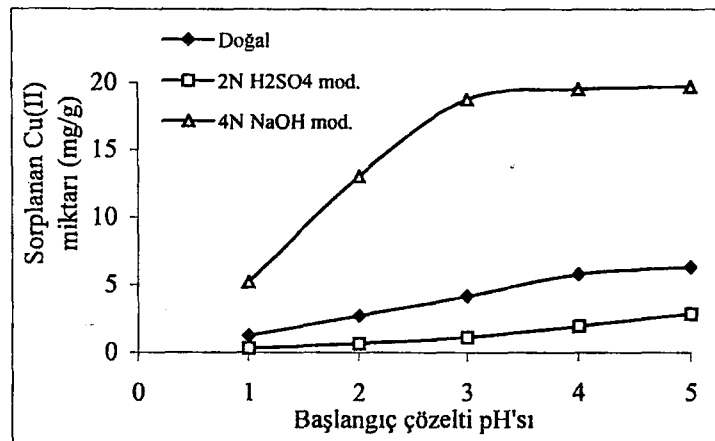


Şekil 4.24 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Tutuculuğuna Temas Süresi Etkisi

Tablo 4.12 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

Zeolit Türü	Zaman (saat)	Başlangıç Cu^{2+} derişimi (ppm)	Yüklenen Cu^{2+} (mg)	Sorplanan Cu^{2+} (mg/g)	% Cu^{2+} alımı
Doğal	1	1000	20	3,48	17,4
"	3	"	"	5,33	26,7
"	6	"	"	6,28	31,4
"	12	"	"	6,53	32,6
"	24	"	"	6,72	33,6
2N H_2SO_4	1	1000	20	2,11	10,6
"	3	"	"	3,42	17,1
"	6	"	"	4,30	21,5
"	12	"	"	4,66	23,3
"	24	"	"	4,81	24,1
4N NaOH	1	1000	20	17,62	88,1
"	3	"	"	18,30	91,5
"	6	"	"	18,76	93,8
"	12	"	"	18,93	94,7
"	24	"	"	19,14	95,7

Zeolitin Cu(II) tutuculuğuna başlangıç çözelti pH'sının etkisine ilişkin deneysel sonuçlar *Tablo 4.13'de ve Şekil 4.25'de* görülmektedir. pH adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve tutulacak olan metalin türlendirilmesini etkileyerek sorpsiyon özelliklerini değiştirebilen bir etmendir (Tekere ve ark, 1999; Sherry, 1969). Deneysel bulgular tüm zeolit örneklerinde başlangıç çözelti pH'sı arttıkça Cu(II) tutuculuğunun önemli oranda arttığını göstermektedir. Örneğin doğal zeolitte Cu(II) sorpsiyonu pH=1-5 aralığında yaklaşık 5 katlık bir artış göstererek %6,2'den %31,4'e yükselmiştir. Asit modifiye zeolitte pH'ya bağlı artış miktarı daha düşük olmakla birlikte artış yüzdesi çok daha fazladır. 4N NaOH modifiye zeolitte ise miktar olarak yüksek bir artış görülmekle birlikte, artış yüzdesi olarak diğer türlere göre çok daha az bir artış söz konusudur. Başlangıç çözelti pH'sı etkisi dikkate alındığında dengeye en çabuk baz modifikasyonunda ulaşılmaktadır. Baz modifiye zeolitin Cu(II) tutuculuğu pH=3'den sonra hemen hemen aynı kalmaktadır. Doğal zeolitte dengeye pH 4-5 aralığında ulaşılmakta, pH=4'ten sonra sorpsiyonda sadece %2,6'lık bir değişim gözlenmektedir. Asit modifiye zeolitte ise sorpsiyondaki artışın doğrusal olarak devam ettiği görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi doğal zeolit ve asit modifiye zeolit için en yüksek Cu(II) alımı pH=5'te, baz modifiye zeolit için ise pH=3-5 aralığında gerçekleşmektedir.



Şekil 4.25 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu²⁺ Tutuculuğuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi

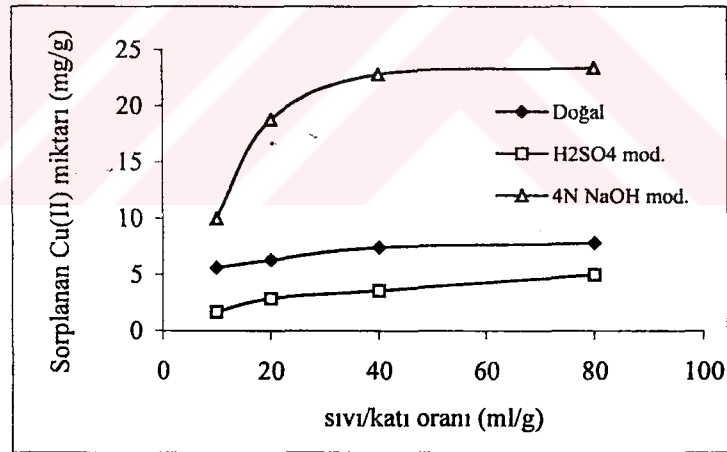
Tablo 4.13 Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Cu²⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi

Zeolit Türü	pH baş.	pH denge	Başlangıç Cu ²⁺ derişimi (ppm)	Yüklenen Cu ²⁺ (mg)	Sorplanan Cu ²⁺ (mg/g)	%Cu ²⁺ alımı
Doğal	1	1,22	1000	20	1,24	6,2
	2	2,93	"	"	2,71	13,6
	3	4,24	"	"	4,14	20,7
	4	4,81	"	"	5,76	28,8
	5	5,61	"	"	6,28	31,4
2 N H ₂ SO ₄	1	0,96	1000	20	0,32	1,6
	2	1,75	"	"	0,67	3,4
	3	2,65	"	"	1,12	5,6
	4	2,92	"	"	1,95	9,8
	5	3,05	"	"	2,86	14,3
4N NaOH	1	4,20	1000	20	5,20	26,0
	2	5,53	"	"	13,02	65,1
	3	6,65	"	"	18,76	93,8
	4	6,82	"	"	19,53	97,7
	5	6,89	"	"	19,72	98,6

Klinoptilolit Cu(II) alımına *çözelti hacmi/klinoptilolit kütlesi (V/m)* oranının etkisine ilişkin deneysel veriler *Tablo 4.14'de* ve *Şekil 4.26'da* görülmektedir. Çözeltideki klinoptilolit yoğunluğunun artmasına diğer bir deyişle sıvı/katı oranının azalmasına bağlı olarak Cu²⁺ alımı artmakta, 1 gram klinoptilolit başına sorplanan Cu²⁺ miktarı ise azalmaktadır. Bu durum çözeltideki katı madde yoğunluğu arttıkça iyon değiştirmenin güçleştiğini göstermektedir. Optimum sıvı/katı oranı 80/1 olarak bulundu. *Tablo 4.15'de* doğal ve modifiye klinoptilolitlerle yapılan Cu²⁺ sorpsiyon deneyleri sonunda belirlenen optimum koşullar ve sorbe olan Cu²⁺ miktarları verilmektedir.

Tablo 4.14 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Sorpsiyonuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi

Zeolit Türü	Sıvı/katı Oranı (ml/g)	Yüklenen Cu^{2+} (mg)	Sorplanan Cu^{2+} (mg/g)	Sorplanan Cu^{2+} (mg)	% Cu^{2+} alımı
Doğal	20/0,25	20	7,76	1,94	9,7
“	20/0,5	“	7,40	3,70	18,5
“	20/1	“	6,28	6,28	31,4
“	20/2	“	5,60	10,12	50,6
2 N H_2SO_4	20/0,25	20	4,96	1,24	6,2
	20/0,5	“	3,56	1,78	8,9
	20/1	“	2,86	2,86	14,3
	20/2	“	1,66	3,32	16,6
4 N NaOH	20/0,25	20	23,36	5,84	29,2
	20/0,5	“	22,8	11,40	57,0
	20/1	“	18,76	18,76	93,8
	20/2	“	9,96	19,92	99,6



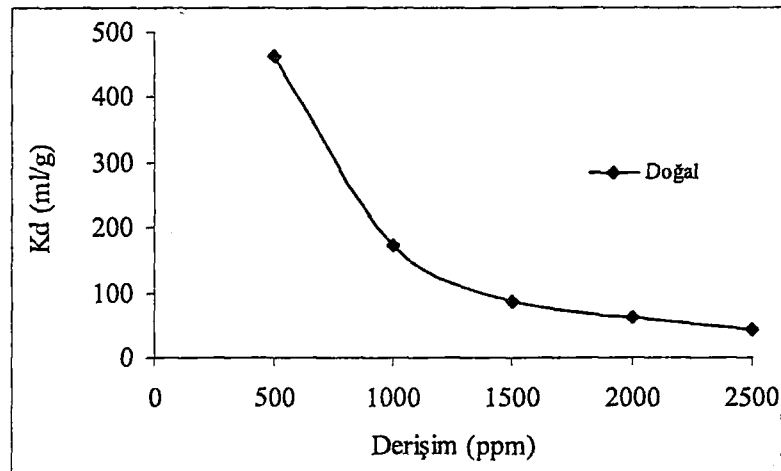
Şekil 4.26 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Cu^{2+} Tutuculuğuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi

Tablo 4.15 Cu^{2+} Sorpsiyon Deneyleri Sonunda Belirlenen Optimum Koşullar

Numune	Tanecik Boyutu	Temas süresi (saat)	Başlangıç çöz. pH'sı	Sıvı/katı oranı (ml/g)
Doğal	90-180 μm	5	5	80/1
4 N NaOH	“	3	3	80/1
2 N H_2SO_4	“	6	5	80/1

4.4 Pb²⁺ Denemeleri ile ilgili Bulgular

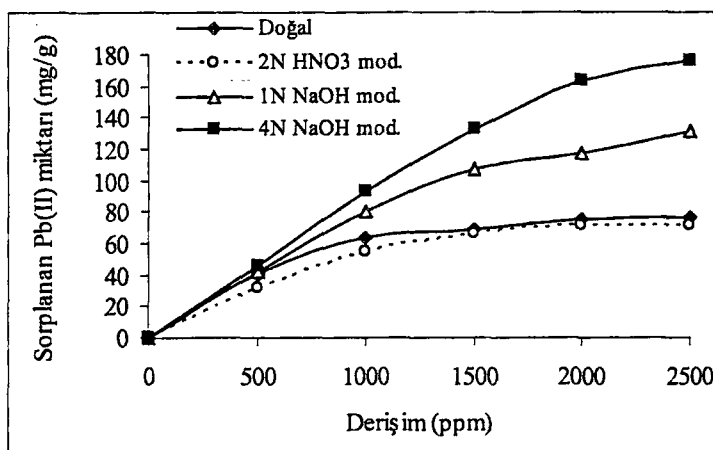
Derişime bağlı olarak % sorpsiyon değişimi ve kation değiştirme kapasitesini (CEC) incelemek amacıyla zeolite 50-250 mg aralığında Pb(II) yüklendi. Deneysel sonuçlar *Tablo 4.16'da ve Şekil 4.28, 29'da* verilmiştir. *Şekil 4.27'de* doğal zeolitte başlangıç Pb²⁺ derişimine bağlı olarak dağılma katsayısının azaldığı görülmektedir. Elde edilen verilere göre en yüksek sorpsiyon 4 M NaOH ile modifiye edilen zeolit numunelerinde gözlenmektedir. Tüm zeolit türlerinde Pb²⁺ derişimi arttıkça sorpsiyon da artış göstermektedir. Derişim etkisi dikkate alınarak CEC değerleri 4N NaOH modifiye>1N NaOH modifiye>Doğal>2N HNO₃ modifiye zeolit biçiminde sıralanmaktadır. Pb(II) değişim kapasitesi yukarıdaki sıraya uygun olarak 1,70; 1,33; 0,73 ve 0,69 meg/g'dır. Elde edilen değerler literatür verileriyle uyum göstermektedir [*Olin ve Bricka (1998)*, South Dakota klinoptilolitinin Pb(II) değişim kapasitesini 0,32 meg/g, *Kesraoui-Ouki ve ark. (1993)*, NaOH modifiye A.B.D. klinoptilolitinin Pb(II) değişim kapasitesini 0,96 meg/g, , *Zamzow ve Eichbaun (1990)*, doğal klinoptilolitinin Pb(II) değişim kapasitesini 0,60 meg/g, *Curkovich ve ark. (1997)*, doğal ve NaCl modifiye zeolitin Pb(II) değişim kapasitesini sırasıyla 0,76 ve 0,82 meg/g, *Ahmad Al-Haj Ali ve Ribbi El-Bishtawi (1997)*, klinoptilolit ve filipsit türlerini içeren Ürdün zeolit tufünün Pb(II) değişim kapasitesini 1,12 meg/g, *Inglezakis ve ark. (2002)*, Yunanistan zeolitin Pb(II) değişim kapasitesini 0,433 meg/g olarak vermektedir].



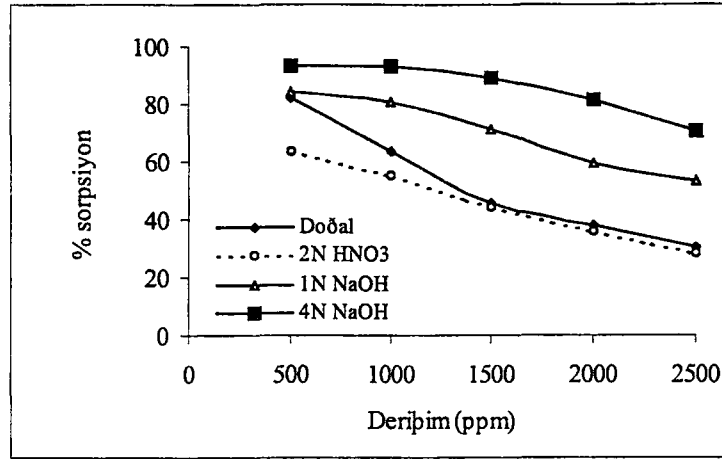
Şekil 4.27 Doğal Klinoptilolitte Başlangıç Pb(II) Derişimi ile Dağılma Katsayısının Değişimi

Tablo 4.16 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb²⁺ Sorpsiyonuna Derişimin Etkisi

Zeolit Türü	Başlangıç Pb ²⁺ derişimi(ppm)	Yüklenen Pb ²⁺ (mg)	Adsorplanan Pb ²⁺ (mg)	% Tutulma	K _d (mL/g)
Doğal	500	50	41,1	82,2	462
	1000	100	63,5	63,5	174
	1500	150	68,7	45,8	85
	2000	200	75,6	37,8	61
	2500	250	76,2	30,5	44
2 N HNO ₃	500	50	31,7	63,4	173
	1000	100	55,3	55,3	124
	1500	150	66,2	44,1	79
	2000	200	71,6	35,8	56
	2500	250	71,5	28,6	40
1 N NaOH	500	50	41,9	83,8	590
	1000	100	80,6	80,6	415
	1500	150	107,0	71,0	249
	2000	200	118,0	59,0	144
	2500	250	132,1	52,8	112
4 N NaOH	500	50	46,5	93,0	1329
	1000	100	92,8	92,8	1289
	1500	150	133,1	88,7	744
	2000	200	162,8	81,4	438
	2500	250	176,0	70,4	238

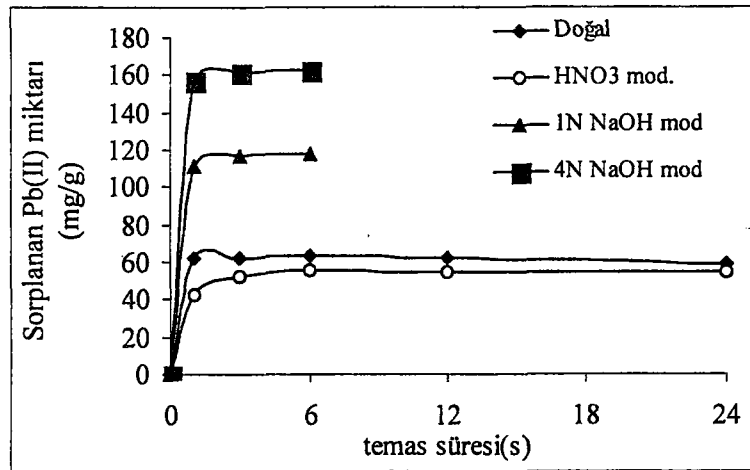


Şekil 4.28 Doğal ve Modifiye Zeolitin Pb²⁺ Tutuculuğuna Derişim Etkisi



Şekil 4.29 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin % Pb²⁺ Tutuculuğunun Derişime Bağlı Olarak Değişimi (V=100 ml)

1, 3, 6 ve 12 saat süreyle yapılan sorpsiyon deneylerinde Pb(II) sorpsiyonunun doğal ve asit modifiye zeolit için başlangıçta zamanla arttığı, 6. saatten sonra ise muhtemelen desorpsiyona bağlı olarak azalmaya başladığı gözlemlendi. Fakat sorpsiyondaki bu artış ve azalışlar maksimum %10 oranında gerçekleşti. Tüm zeolit türleri için sorpsiyonun büyük bir kısmı ilk 1 saat içinde gerçekleşirken 6. saate kadar yavaşta olsa sorpsiyonun devam ettiği, daha sonra ise azaldığı gözlemlendi. Pb(II)-klinoptilolit sorpsiyon denge süresi 6 saat olarak belirlendi. Sonuçlar *Tablo 4.17* ve *Şekil 4.30*'da verilmektedir.



Şekil 4.30 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb²⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

Tablo 4.17 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb²⁺ sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

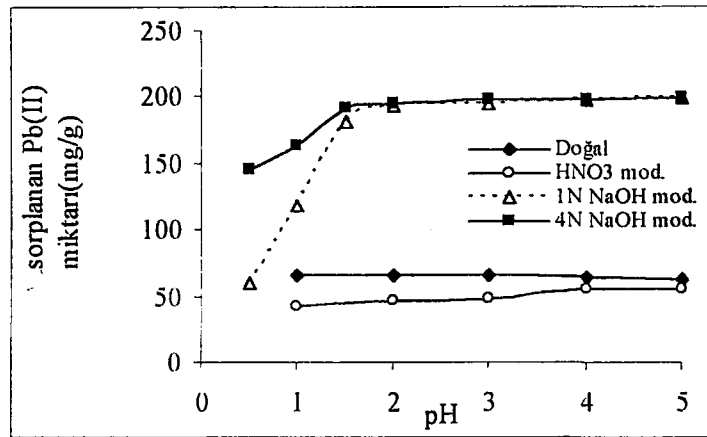
Zeolit Türü	Süre (saat)	Başlangıç Pb ²⁺ Derişimi (ppm)	Yüklenen Pb ²⁺ (mg)	Sorbe olan Pb ²⁺ (mg)	% Sorpsiyon
Doğal	1	1000	100	61,8	61,8
	3	"	"	62,7	62,7
	6	"	"	63,5	63,5
	12	"	"	62,3	62,3
	24	"	"	58,4	58,4
2N HNO ₃	1	1000	100	42,3	42,3
	3	"	"	52,8	52,8
	6	"	"	55,3	55,3
	12	"	"	54,9	54,9
	24	"	"	54,8	54,8
1 N NaOH	1	2000	200	111,2	55,6
	3	"	"	117,0	58,5
	6	"	"	118,0	59
4 N NaOH	1	2000	200	157,1	78,6
	3	"	"	161,2	80,6
	6	"	"	162,8	81,4

Başlangıç çözelti pH'sına bağlı olarak zeolitin Pb²⁺ sorpsiyonu sonuçları *Tablo 4.18 ve Şekil 4.31* 'de görülmektedir. Doğal ve modifiye zeolitler için pH 1-5 aralığı incelenirken, doğal zeolitin Pb(II) sorpsiyonunda başlangıç çözelti pH'sı arttıkça bir miktar azalma, asidik modifiye zeolitlerin sorpsiyonunda ise zayıf bir artış görülmektedir. Sonuç olarak pH doğal ve asit modifiye zeolitin Pb(II) sorpsiyonunu bir miktar değiştirmekle birlikte bu değişim önemli oranlarda gerçekleşmemektedir. Doğal ve asit modifiye zeolitler için optimum pH=5, baz modifiye zeolit için pH=1 olarak belirlendi. Benzer bulgu *Shibata ve Seff (1997)* tarafından Na-X yapay zeolitin Pb(II) sorpsiyonu için elde edilmiştir. Literatürde yüksek pH değerlerinde gerçekleştirilen sorpsiyon desorpsiyon denemelerinde doğal zeolitin Pb(II) sorpsiyon etkinliğinin pH≥10 bölgesinde azaldığı, bunun katyonik iyon değişim bölgelerinde düşük afiniteli anyonik hidroksi komplekslerin oluşmasından kaynaklandığı

belirlenmektedir (Vaca Mier ve ark., 2001; El-Bishtawi ve ark, 2001; Bereket ve ark., 1997; Maliou ve ark., 1994).

Tablo 4.18 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb^{2+} Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi

Zeolit Türü	pH Baş.	pH denge	Başlangıç Pb^{2+} (ppm)	Yüklenen Pb^{2+} (mg)	Tutulan Pb^{2+} (mg)	Pb^{2+} alım(%)
Doğal	1	1,39	1000	100	66,0	66,0
	2	2,80	"	"	66,0	66,0
	3	4,45	"	"	65,5	65,5
	4	5,60	"	"	64,9	64,9
	5	5,83	"	"	63,5	63,5
2N HNO ₃	1	1,02	1000	100	42,3	42,3
	2	2,01	"	"	45,7	45,7
	3	2,26	"	"	47,2	47,2
	4	2,39	"	"	54,9	54,9
	5	2,42	"	"	55,3	55,3
1N NaOH	0,5	2,77	2000	200	60,3	30,2
	1	4,90	"	"	118,0	59,1
	1,5	7,40	"	"	181,1	90,6
	2	8,33	"	"	193,1	96,6
	3	8,73	"	"	195,3	97,7
4N NaOH	0,5	3,35	2000	200	145,5	72,8
	1	5,71	"	"	162,8	81,4
	1,5	7,95	"	"	191,2	95,6
	2	8,72	"	"	195,1	97,6
	3	8,91	"	"	198,3	99,2
4N NaOH	4	9,12	"	"	198,3	99,2
	5	9,26	"	"	199,6	99,8



Şekil 4.31 Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Pb²⁺ Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi

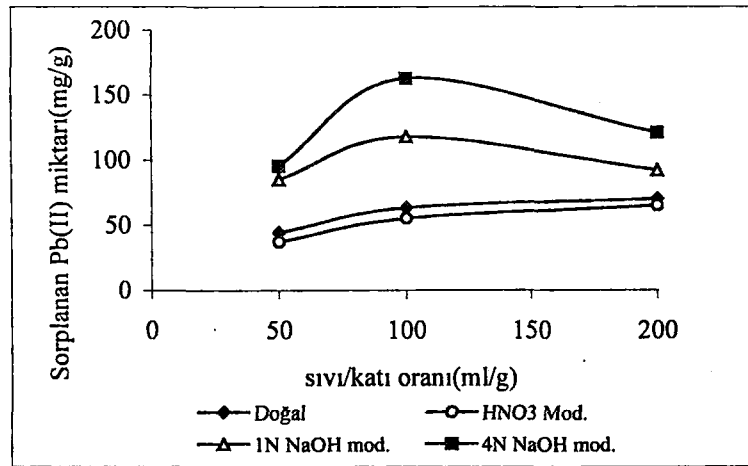
Sıvı/katı oranının zeolitin Pb²⁺ tutuculuğuna etkisini incelemek amacıyla 0,5; 1 ve 2 g zeolit ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar *Tablo 4.20* ve *Şekil 4.32*'de verilmektedir. Şekillerden, doğal ve asit modifiye zeolitin sorpsiyonunun zeolit miktarı arttıkça, başka bir deyişle sıvı/katı oranı azaldıkça arttığı, fakat gram başına sorplanan Pb(II) miktarının azaldığı görülmektedir. Baz modifiye zeolitlerde ise % sorpsiyon artmakla birlikte gram zeolit başına adsorplanan Pb(II) miktarı 1 gram için maksimum değerine ulaşmakta ve 2 gram için tekrar azalmaktadır. Gram başına düşen sorpsiyon miktarı dikkate alındığında en yüksek sorpsiyon doğal ve asit modifiye zeolit türlerinde sıvı/katı oranı 200/1 ve baz modifiye zeolitlerde sıvı/katı oranı 100/1 olan durumlarda gözlemlendi. *Tablo 4.19*'da doğal ve modifiye klinoptilolitlerle yapılan Pb²⁺ sorpsiyon deneyleri sonunda belirlenen optimum koşullar verilmektedir.

Tablo 4.19 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitlerle Yapılan Pb²⁺ Sorpsiyon Deneyleri Sonunda Belirlenen Optimum Koşullar

Numune	Temas Süresi(saat)	Başlangıç çözelti pH'ı	Sıvı/katı oranı(ml/g)	Sorbe olan (meg.g ⁻¹)	Alım (%)
Doğal	6	5	200/1	0,68	35,2
2 N HNO ₃	6	5	200/1	0,63	32,8
1N NaOH	6	1	100/1	1,14	59,0
4 N NaOH	6	1	100/1	1,57	81,4

Tablo 4.20 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb^{2+} Sorpsiyonuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi

Zeolit Türü	Sıvı/katı (mL/g)	Yüklenen Pb^{2+} (mg)	Tutulan Pb^{2+} (mg/g)	Tutulan Pb^{2+} (mg)	Pb^{2+} Alım (%)
Doğal	100/0,5	100	70,4	35,2	35,2
"	100/1	"	63,5	63,5	63,5
"	100/2	"	44,3	88,6	88,6
2N HNO_3	100/0,5	100	65,2	32,8	32,8
"	100/1	"	55,3	55,3	55,3
"	100/2	"	37,3	74,7	74,7
1N NaOH	100/0,5	200	92,2	46,1	23,1
"	100/1	"	118,0	118,0	59,0
"	100/2	"	85,2	170,3	85,2
4N NaOH	100/0,5	200	121,0	60,5	30,3
"	100/1	"	162,8	162,8	81,4
"	100/2	"	95,5	191,0	95,5



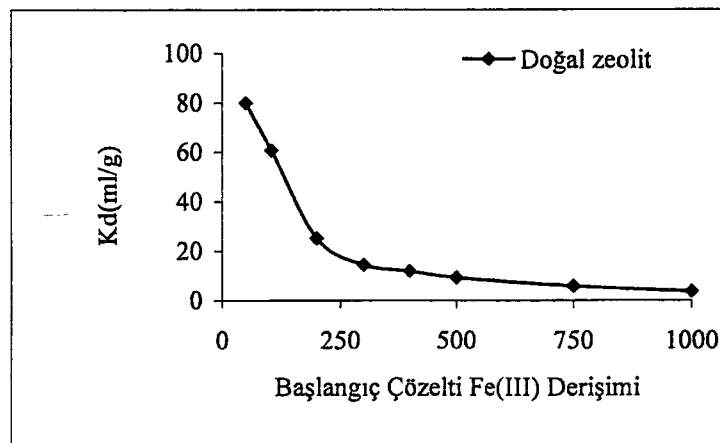
Şekil 4.32 Doğal ve Modifiye Klinoptilolitin Pb^{2+} Sorpsiyonuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi

4.4 Fe³⁺ Sorpsiyon Denemeleri ile İlgili Bulgular

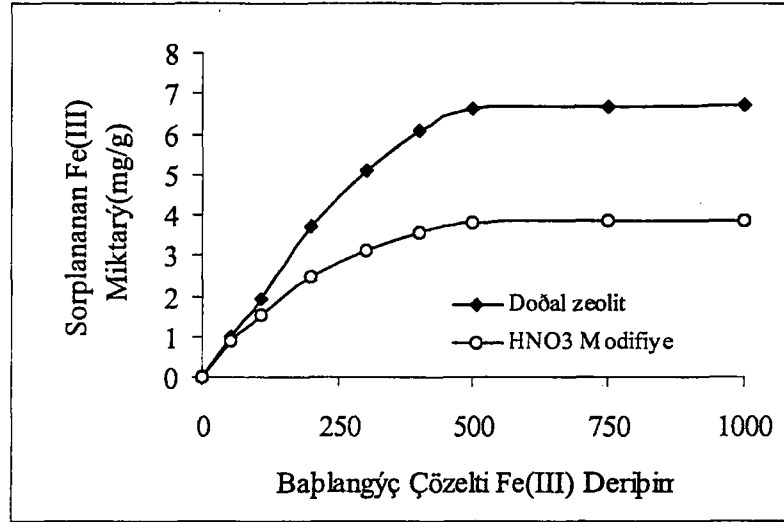
Başlangıç çözelti Fe(III) derişiminin sorpsiyona etkisi ile ilgili deneysel sonuçlar *Tablo 4.21,22'de ve Şekil 4.34-37'de* verilmiştir. *Şekil 4.33'de* doğal zeolitte başlangıç Fe³⁺ derişimine bağılı olarak dağılıma katsayısının azaldığı görülmektedir. Doğal ve asit modifiye zeolitler için başlangıç çözelti Fe(III) derişimi 50-1000 µg/ml derişimleri arasında, optimum pH ve sürede incelendi. Bu şekilde zeolite 20 ml'sinde 1-20 mg aralığında Fe(III)içeren çözeltiler yüklenmiş oldu. Çözelti derişimi arttıkça klinoptilolitin demir alımı hızlı bir artış göstermekte, daha sonra bu artış hızı azalmakta ve 500 µg/ml civarında eğri yataya geçmektedir. Çözeltide başlangıç demir derişimi 20 kat artırıldığında sorbe olan demir miktarı doğal zeolit için yaklaşık 7 kat, asit modifiye zeolit için ise 4 kat artmaktadır. Baz modifiye zeolitte ise 1000 µg/ml derişimine kadar dengeye ulaşılmadığından sorpsiyon deneyleri 2000-3000-5583 µg/ml derişimleri için de gerçekleştirildi. Fakat 5583 µg/ml derişiminde bile dengeye ulaşılmaması, çözeltideki Fe(III) azalmasının iyon değışimi ile birlikte, Fe(OH)₃'ün çökmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Gerçekleştirilen desorpsiyon deneyleri bu düşüncelyi doğrulamaktadır. Zeolitin sorpsiyon kapasitesi, birim hücredeki Al atomlarının sayısına, zeolit yüzeyindeki H⁺ iyonlarının miktarına ve katyon seçimliliğine bağılı olarak ifade edilir. Ortamda H⁺ iyonu miktarının artması metal tutuculuğunu azaltır (Toprak ve Girgin, 2000). Nitekim, doğal zeolitin % sorpsiyon ve CEC değerleri, HNO₃ modifiye zeolite göre daha yüksek, baz modifiye zeolitinkinden ise daha düşüktür. Fe(III) CEC değerleri başlangıç Fe(III) derişimine bağılı olarak doğal klinoptilolit için 0,018 - 0,361; nitrik asit modifiye zeolit için 0,047-0,207; 1N NaOH modifiye zeolit için 0,053-5,63; 4N NaOH modifiye zeolit için 0,053-5,724 meg/g değerleri arasında değişmektedir. Bu değerler bazı zeolit türleri ile gerçekleştirilen atık çözeltilerden katyon giderme çalışmalarında elde edilen literatür verileri ile uyum göstermektedir. Gerek Slovak gerekse Yunanistan doğal zeoliti için bulunan 0,25 meg/g ve 0,30 meg/g Fe(III) kapasite değerleri Gördes klinoptilolitininkine oldukça yakın olmakla birlikte, bazik modifiye Gördes klinoptilolitininin katyon değiştirme kapasitesi benzer Slovak ve Yunanistan klnoptilolitlerine göre önemli ölçüde büyük görünmektedir. (Feldosova,1999; Inglezakis ve ark., 2001; Inglezakis ve Loizidou, 2002). Bu durum Fe(OH)₃'ün çökmesinden kaynaklanabilir.

Tablo 4.21 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe³⁺ Sorpsiyonuna Derişim Etkisi

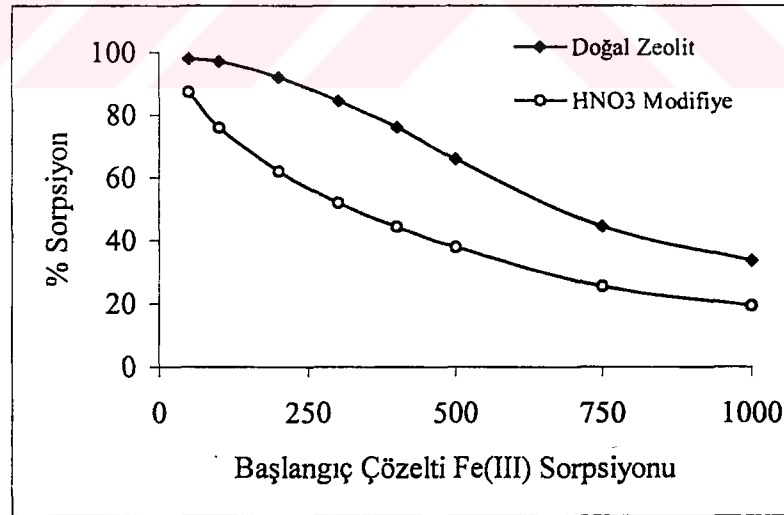
Zeolit Türü	Başlangıç Fe ³⁺ derişim(ppm)	Yüklenen Fe ³⁺ Miktarı(mg)	Sorplanan Fe ³⁺ (mg)	% Tutulma	K _d (mL/g)
Doğal	50	1	0,98	98,0	80,0
“	100	2	1,94	97,2	60,8
“	200	4	3,68	92,0	25,2
“	300	6	5,07	84,5	14,5
“	400	8	6,09	76,1	12,0
“	500	10	6,60	66,0	9,4
“	750	15	6,68	44,5	5,8
“	1000	20	6,72	33,6	3,8
HNO ₃	50	1	0,87	87,3	30,0
“	100	2	1,52	76,0	24,4
“	200	4	2,48	62,0	16,4
“	300	6	3,12	52,0	8,6
“	400	8	3,55	44,4	7,6
“	500	10	3,80	38,0	5,9
“	750	15	3,84	25,6	3,9
“	1000	20	3,86	19,3	3,0



Şekil 4.33 Doğal Klinoptilolitte Fe(III) Derişimine Bağlı Olarak Dağılıma Katsayısının Değişimi



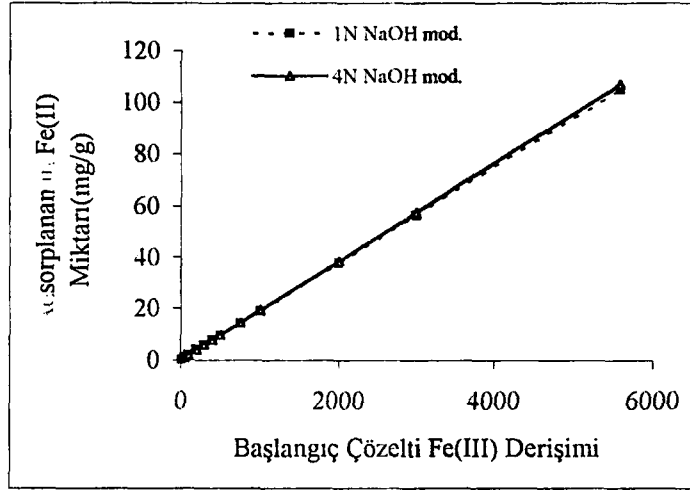
Şekil 4.34 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna Derişim Etkisi ($V=20$ ml)



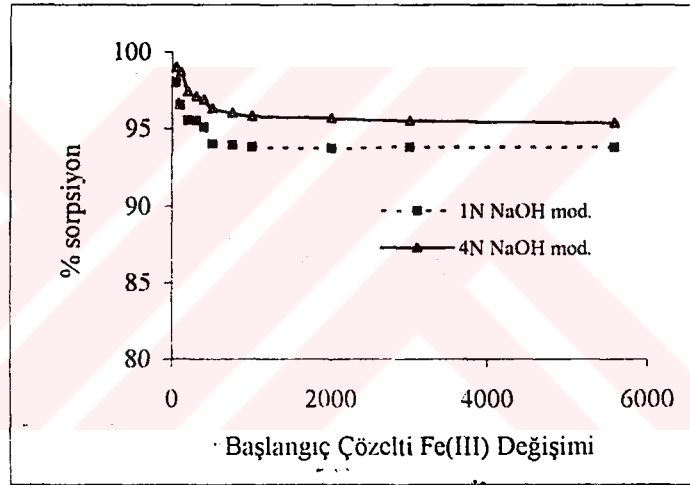
Şekil 4.35 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonunun Başlangıç Çözelti Derişimi ile Değişimi

Tablo 4.22 Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe³⁺ Sorpsiyonuna Derişim Etkisi

Zeolit Türü	Başlangıç Fe ³⁺ derişim(ppm)	Yüklenen Fe ³⁺ (mg)	Adsorplanan Fe ³⁺ (mg)	% Tutulma	K _d (mL/g)
1N NaOH	50	1	0,98	98,0	980,0
“	100	2	1,93	96,5	551,4
“	200	4	3,82	95,5	424,4
“	300	6	5,73	95,5	424,4
“	400	8	7,61	95,1	390,3
“	500	10	9,40	94,0	313,3
“	750	15	14,08	93,9	306,1
“	1000	20	18,76	93,8	302,3
“	2000	40	37,48	93,7	297,5
“	3000	60	56,28	93,8	302,3
“	5585	112	105,05	93,8	302,3
4N NaOH	50	1	0,99	99,0	1980,0
“	100	2	1,97	98,7	1313,3
“	200	4	3,90	97,4	780,0
“	300	6	5,83	97,1	685,9
“	400	8	7,75	96,9	620,0
“	500	10	9,63	96,3	520,5
“	750	15	14,40	96,0	480,0
“	1000	20	19,16	95,8	456,2
“	2000	40	38,28	95,7	445,1
“	3000	60	57,30	95,5	424,4
“	5585	112	106,85	95,4	415,0



Şekil 4.36 Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna Derişim Etkisi

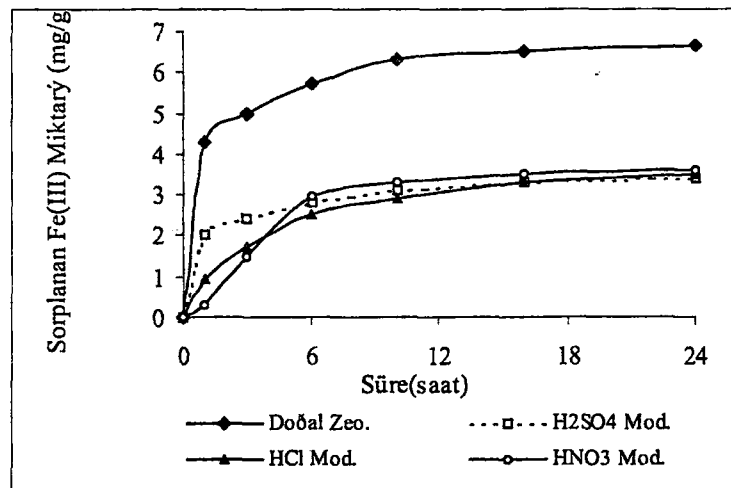


Şekil 4.37 Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonununun Derişim ile Değişimi

Modifikasyonun etkisi incelendiğinde yaş kimyasal analizi sonuçlarında görüldüğü gibi NaOH modifikasyonu zeoliti Na homoiyonik yapısına dönüştürmüş ayrıca yapıdaki Si oranını azaltarak Si/Al oranını düşürmüştür (Tablo 4.1). Bu durum zeolitin CEC sini arttırmıştır. Ancak modifikasyonda kullanılan baz derişiminin zeolitin $Fe(III)$ alımına çok fazla etki etmediği görülmektedir. Deneysel veriler 4 M NaOH modifiye zeolitin CEC ve % sorpsiyon değerlerinin 1M NaOH'e oldukça yakın olduğunu göstermektedir. Zeolitin mineral asitleriyle muamelesi ise $Fe(III)$ alımını azaltmaktadır. Bunun sebebi asidik modifikasyonla artan Si/Al oranına bağlı olarak CEC'nin azalmasıdır. Ayrıca metal sorpsiyonundaki bu azalmanın nedeni asit

modifiye zeolitin ortam pH'ını bir miktar düşürmesi ve daha düşük pH'lı bu ortamda H^+ iyonlarının $Fe(III)$ iyonlarına tercih edilmesi olabilir.

Temas süresinin $Fe(III)$ iyonlarının doğal ve modifiye klinoptilolitler tarafından sorpsiyonuna etkisine ilişkin deneysel bulgular Tablo 4.23,24 ve Şekil 4.38,39'da verilmiştir. Doğal zeolit için sorpsiyonun % 65'lik kısmı ilk 10 saat içinde gerçekleşmekte ve daha sonra sorpsiyon azda olsa artarak 24. saat civarında maksimum değerine ulaşmaktadır. 2N H_2SO_4 , 2N HCl ve 2N HNO_3 modifiye zeolitin $Fe(III)$ sorpsiyonu ilk 10 saat içinde sırasıyla %31, %29 ve %33 oranında gerçekleşmekte, 24. saate kadar geçen süre boyunca ise sadece % 3, %6 ve %3'lük bir artış daha göstermektedir. Tüm zeolit türleri için denge süresi 10 saat olarak belirlendi ve daha sonraki deneylerde zeolit-çözelti karışımları bu süre boyunca çalkalandı. $NaOH$ modifiye klinoptilolit örnekleriyle yapılan deneylerde ise dengeye yaklaşık 3 saat içerisinde ulaşılmıştır. 24. saat sonunda tutulan demir miktarında çok fazla bir değişiklik görülmemektedir. Bunun sebebi muhtemelen çözeltisi ile baz modifiye zeolitin bir araya gelmesinin hemen ardından $Fe(OH)_3$ 'ün çökmesidir. Baz modifiye zeolitlerle yapılan sorpsiyon deneyleri sonunda ölçülen zeolit-çözelti karışımı pH'larının, 0,1 M $Fe(III)$ derişimi için hesaplanan teorik çökme pH'sından yüksek bulunması çökelmeyi doğrulamaktadır.



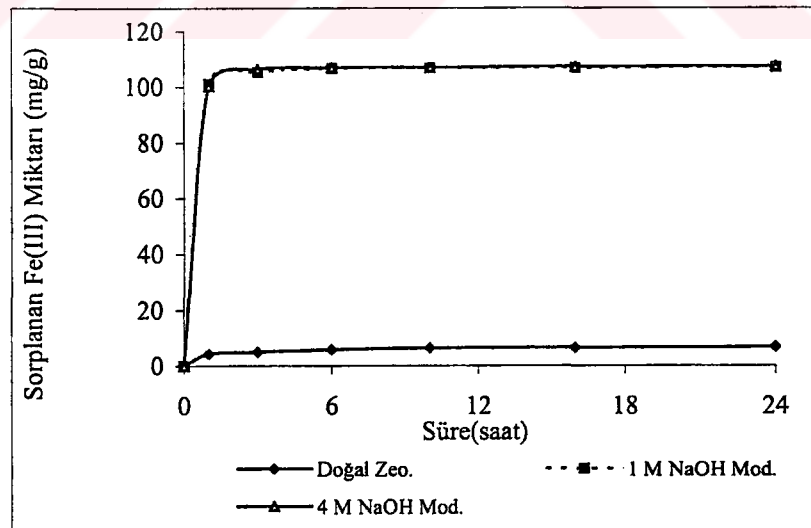
Şekil 4.38 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitinin Fe^{3+} Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

Tablo 4.23 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe³⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

Zeolit Türü	Zaman (saat)	Başlangıç Fe ³⁺ derişim(ppm)	Yüklenen Fe ³⁺ miktarı (mg)	Sorplanan Fe ³⁺ (mg)	Fe ³⁺ alım (%)
Doğal	1	500	10	4,28	42,8
	3	"	"	4,99	49,9
	6	"	"	5,74	57,4
	10	"	"	6,3	63,0
	16	"	"	6,5	65,0
	24	"	"	6,65	66,5
H ₂ SO ₄	1	500	10	2,00	20,0
	3	"	"	2,42	24,2
	6	"	"	2,80	28,0
	10	"	"	3,10	31,0
	14	"	"	3,30	33,0
	24	"	"	3,40	34,0
HCl	1	500	10	0,94	9,4
	3	"	"	1,72	17,2
	6	"	"	2,50	25,0
	10	"	"	2,90	29,0
	16	"	"	3,30	33,0
	24	"	"	3,50	35,0
HNO ₃	1	500	10	0,30	30,0
	3	"	"	1,50	15,0
	6	"	"	2,98	29,8
	10	"	"	3,30	33,0
	16	"	"	3,50	35,0
	24	"	"	3,60	36,0

Tablo 4.24 Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe³⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi

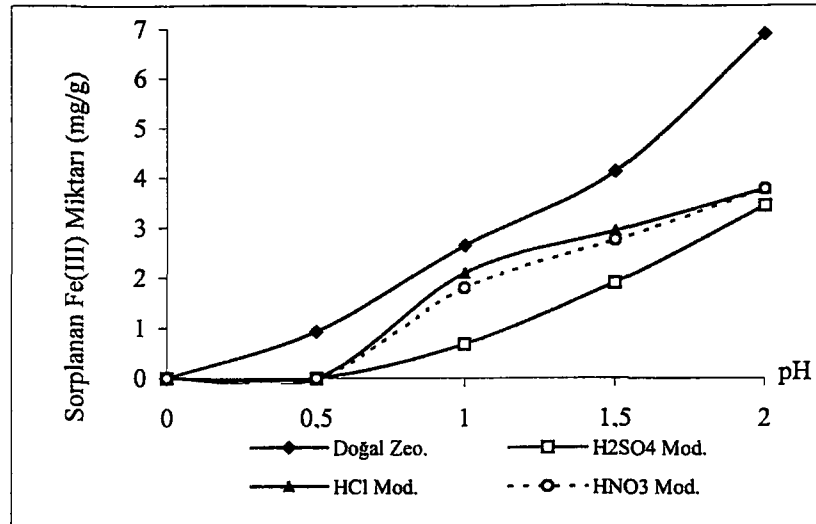
Zeolit Türü	Zaman (saat)	Başlangıç Fe ³⁺ derişim(ppm)	Yüklenen Fe ³⁺ miktarı (mg)	Sorplanan Fe ³⁺ (mg)	Alım(%)
1N NaOH	1	5585	112	101,24	94,0
	3	"	"	105,30	98,2
	6	"	"	106,70	99,1
	10	"	"	106,84	99,2
	16	"	"	106,86	99,2
	24	"	"	107,00	99,4
4N NaOH	1	5585	112	100,30	93,1
	3	"	"	106,40	98,8
	6	"	"	106,97	99,3
	10	"	"	107,10	99,5
	16	"	"	107,30	99,6
	24	"	"	107,40	99,7

**Şekil 4.39 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe³⁺ Sorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi**

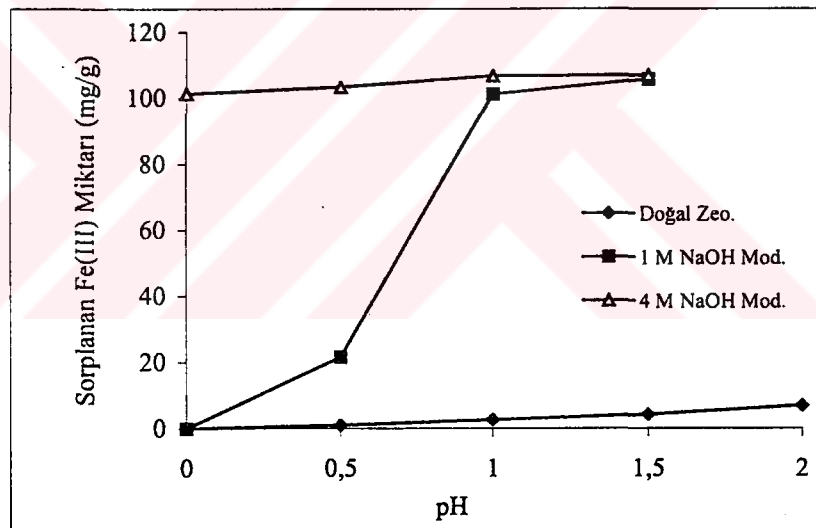
Çözelti pH'sının zeolitin Fe(III) tutuculuğuna etkisi ile deneysel sonuçlar *Tablo 4.25'de ve Şekil 4.40,41'de* verilmiştir. Buna göre 4 N NaOH modifiye zeolitin kation değiştirme kapasitesini başlangıç çözelti pH'sının çok fazla değiştirmediği, ancak doğal, asidik, 1 N NaOH modifiye zeolitte ise pH arttıkça Fe(III) sorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir. Zeolitlerin çevre örneklerinde metal giderimi uygulamalarında düşük pH değerleri, zeolitin kimyasal yapısını sorpsiyon özellikleri bakımından negatif etkilemesi nedeniyle istenmeyen durumdur (Blanchard ve ark. 1984; Resheidat, 1991). Bu durum muhtemelen ortamda yüksek miktarda bulunan H^+ iyonlarının Fe(III) kationlarının yerini almasından yada zeolit yapısı içindeki demirin yüksek asidik ortamda (pH=0) desorpsiyona uğramasından kaynaklanmaktadır. Nitekim doğal ve asit modifiye zeolit için pH=0 ve pH=0,5 olduğu durumlarda hemen hemen hiç sorpsiyon gözlenmemiştir. 1N NaOH modifiye zeolit için pH=0 değerinde hiç sorpsiyon gözlenmezken pH'nın 0,5'e yükselmesiyle sorpsiyon % 19,2'lik artışla 1,15 meg/g değerine, pH'nın 1'e yükselmesiyle ise %90,4'lük bir artışla 5,42 meg/g değerine ulaşmakta ve pH=1,5 olduğu durumda da çok fazla değişmemektedir. pH'nın yükselmesine bağlı olarak sorpsiyondaki bu ani artış muhtemelen $Fe(OH)_3$ 'ün çökmesinden kaynaklanmaktadır. Demir derişimi ve $Fe(OH)_3$ in K_c değeri dikkate alınarak hesaplanan teorik çökme pH'sının ($K_c = 6.10^{-30}$), sorpsiyon sonunda ölçülen çözelti-zeolit karışımının pH'sından düşük olması bu çökelmeyi doğrulamaktadır. Sonuç olarak klinoptilolitle yapılan sorpsiyon deneylerinde baz modifiye zeolit için çözülden metal gideriminin iyon değiştirme ve çökme ile birlikte gerçekteştiği saptandı. En yüksek metal giderimi çözelti başlangıç pH'sının doğal ve asit modifiye zeolit için pH=2, baz modifiye zeolitler için ise pH=1,5 olduğu durumlarda sağlanmaktadır. $Fe(OH)_3$ in çökmesinden dolayı başlangıç çözelti pH \geq 2 olduğu durumlarda çalışılmadı.

Tablo 4.25 Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Fe³⁺ Sorpsiyonuna pH Etkisi

Zeolit Türü	pH Baş.	pH denge	Başlangıç Fe ³⁺ (ppm)	Yüklenen Fe ³⁺ (mg)	Sorplanan Fe ³⁺ (mg)	Fe ³⁺ alım (%)
Doğal	0	0,11	500	10	0,00	0,0
	0,5	0,65	"	"	0,93	9,3
	1	1,25	"	"	2,65	26,5
	1,5	1,57	"	"	4,12	41,2
	2	1,99	"	"	6,90	69,0
H ₂ SO ₄	0	0,08	500	10	0,00	0,0
	0,5	0,65	"	"	0,00	0,0
	1	1,08	"	"	0,68	6,8
	1,5	1,52	"	"	1,90	19,0
	2	1,61	"	"	3,45	34,5
HCl	0	0,06	500	10	0,00	0,0
	0,5	0,58	"	"	0,00	0,0
	1	1,07	"	"	2,10	21,0
	1,5	1,53	"	"	2,94	29,4
	2	1,62	"	"	3,78	37,8
HNO ₃	0	0,06	500	10	0,00	0,0
	0,5	0,60	"	"	0,00	0,0
	1	1,08	"	"	1,80	18,0
	1,5	1,54	"	"	2,76	27,6
	2	1,61	"	"	3,78	37,8
1N NaOH	0	0,76	5585	112	0,00	0,0
	0,5	1,62	"	"	21,54	19,2
	1	2,86	"	"	101,21	90,4
	1,5	3,21	"	"	105,63	95,1
4N NaOH	0	0,86	5585	112	101,26	90,4
	0,5	1,82	"	"	103,36	92,3
	1	3,02	"	"	106,75	95,3
	1,5	4,13	"	"	106,87	95,4



Şekil 4.40 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi



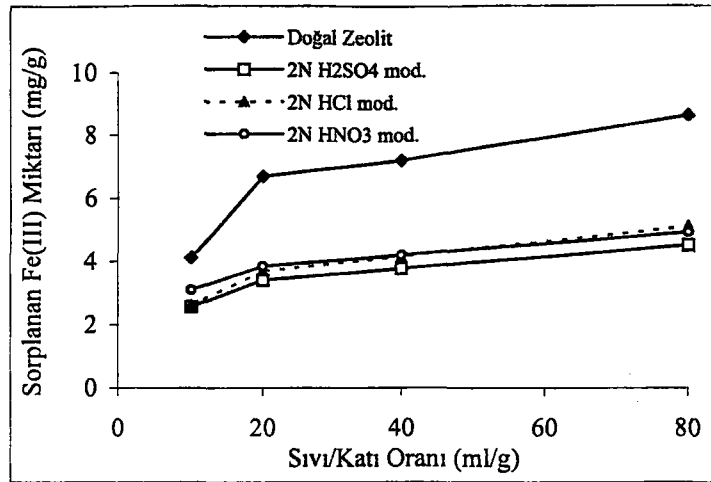
Şekil 4.41 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe^{3+} Sorpsiyonuna Başlangıç Çözelti pH'sı Etkisi

Klinoptilolitin Fe(III) alımına *çözelti hacmi/klinoptilolit kütlesi (V/m)* oranının etkisi deneyleri ile ilgili sonuçlar *Tablo 4.26 ve Şekil 4.42,43'de* verilmiştir. Buna göre, *çözeltideki zeolit yoğunluğu arttıkça, diğer bir deyişle sıvı/katı oranı azaldıkça, % Fe^{3+} sorpsiyonu artmakla birlikte gram zeolit başına sorplanan Fe(III) miktarı azalmaktadır.* Bu durumda en uygun *çözelti hacmi/klinoptilolit kütlesi (V/m)* oranı 80/1 olarak saptandı. *Tablo 4.27'de* doğal ve modifiye klinoptilolitlerle yapılan Fe^{3+} sorpsiyon deneyleri sonunda belirlenen optimum koşullar verilmektedir.

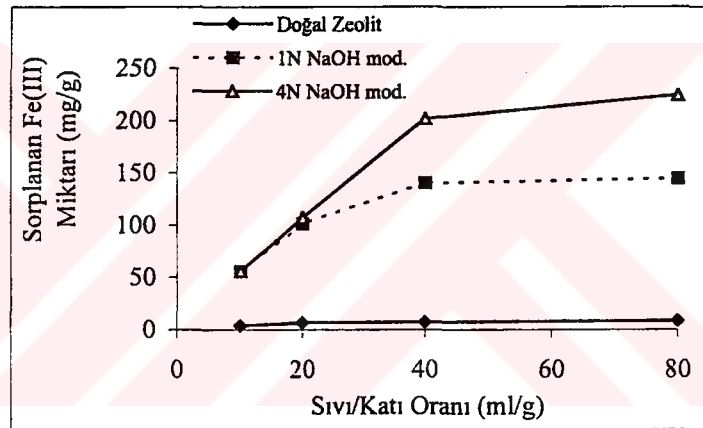
80/1 olarak saptandı. *Tablo 4.27'de* doğal ve modifiye klinoptilolitlerle yapılan Fe^{3+} sorpsiyon deneyleri sonunda belirlenen optimum koşullar verilmektedir.

Tablo 4.26 Doğal ve Modifiye klinoptilolit Fe³⁺ Sorpsiyonuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi

Zeolit Türü	Sıvı/katı (ml/g)	Yüklenen Fe^{3+} miktarı (mg)	Sorplanan Fe^{3+} (mg/g)	Sorplanan Fe^{3+} (mg)	Fe^{3+} alım (%)
Doğal	20/0,25	10	8,63	2,16	21,6
	20/0,5	"	7,20	3,60	36,0
	20/1	"	6,70	6,70	67,0
	20/2	"	4,12	8,24	82,4
2N H ₂ SO ₄	20/0,25	10	4,52	1,13	11,3
	20/0,5	"	3,78	1,89	18,9
	20/1	"	3,40	3,40	34,0
	20/2	"	2,56	5,12	51,2
2N HCl	20/0,25	10	4,92	1,23	12,3
	20/0,5	"	4,20	2,10	21,0
	20/1	"	3,85	3,85	38,5
	20/2	"	3,10	6,20	62,0
2N HNO ₃	20/0,25	10	4,24	1,06	10,6
	20/0,5	"	3,78	1,89	18,9
	20/1	"	2,88	2,88	28,8
	20/2	"	1,74	3,48	34,8
1N NaOH	20/0,25	112	144,52	36,13	32,3
	20/0,5	"	140,24	70,12	62,6
	20/1	"	101,38	101,38	90,5
	20/2	"	56,00	112,00	100,0
4N NaOH	20/0,25	112	224,48	56,12	50,1
	20/0,5	"	201,66	100,83	90,0
	20/1	"	106,95	106,95	95,5
	20/2	"	56,00	112,00	100,0



Şekil 4.42 Doğal ve Asit Modifiye Klinoptilolitin Fe³⁺ Sorpsiyonuna Sıvı/Katı Oranı Etkisi



Şekil 4.43 Doğal ve Baz Modifiye Klinoptilolitin Fe³⁺ Sorpsiyonununun Sıvı/Katı Oranına Bağlı Olarak Değişimi

Tablo 4.27 Fe³⁺ Sorpsiyon DeneYleri Sonunda Belirlenen Optimum Koşullar

Numune	Tane Boyutu	Temas Süresi (saat)	Başlangıç çözelti pH'sı	Sıvı/katı oranı (ml/g)
Doğal	90-180µm	10	2	80/1
2N H ₂ SO ₄	"	10	2	80/1
2N HCl	"	10	2	80/1
2 N HNO ₃	"	10	2	80/1
1N NaOH	"	3	1,5	80/1
4 N NaOH	"	3	1,5	80/1

4.4 Sorpsiyon İzotermi

Bu çalışmada zeolitin değişik katyonlar için sorpsiyon kinetiği Freundlich ve Langmiur izotermi çizilerek incelendi (Kippling, 1965). Freundlich izoterminin oluşturulmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı:

$$\log X = \log K + 1/n \cdot \log C$$

Burada X, birim katı başına adsorplanan katyon miktarını (meq.g^{-1}), C ise katyonun çözeltideki denge derişimini (meq/L) göstermektedir. $1/n$ ve $\log K$ sabit değerleri Freundlich denkleminin grafiğe geçirilmesinden elde edilen doğrunun eğimi ve kaymasından hesaplanabilir. K ve n Freundlich izoterm sabitleri olup sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti ile ilgilidir. K sabitinin yüksek olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu, n değerinin 1-10 aralığında olması adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Doğal zeolit için, deneysel verilerden türetilen Freundlich sabitleri (K , n ve *korrelasyon katsayısı*, R^2) değerleri *Tablo 4.28'de* görülmektedir. Cu(II), Pb(II), Zn(II) ve Fe(III)'in doğal zeolit tarafından adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izotermi *Şekil 4.44,46,48,50'de* görülmektedir.

Tablo 4.28'de görüldüğü gibi Cu(II) ve Zn(II) metallerinin korrelasyon katsayıları kısmen yüksek, Fe(III) ve Pb(II)'un ise düşüktür. Metalleri, hesaplanan K değerlerine ve adsorpsiyon kapasitelerine göre büyükten küçüğe doğru $\text{Pb(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ şeklinde sıralayabiliriz. Bu bulgu, bazı literatür verileri ve Eisenman ve Sherry'nin iyon değişim modelleriyle uyum göstermektedir (Inglezakis ve ark., 2002; Semmens ve Seyfarth, 1978). Ancak doğal klinoptilolit ve Na-klinoptilolit için bazı literatürlerde önerilen $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ (Kesraoui-Ouki, S, 1994; Inglezakis VJ, 2001) ve $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$ (Loizidou MD., 1989) sıralamasına uyum göstermekle birlikte biraz değişiklik göstermektedir. Bu değişiklik kullanılan zeolitin ve deneysel koşulların farklı olması vb sebeplerden kaynaklanabilir.

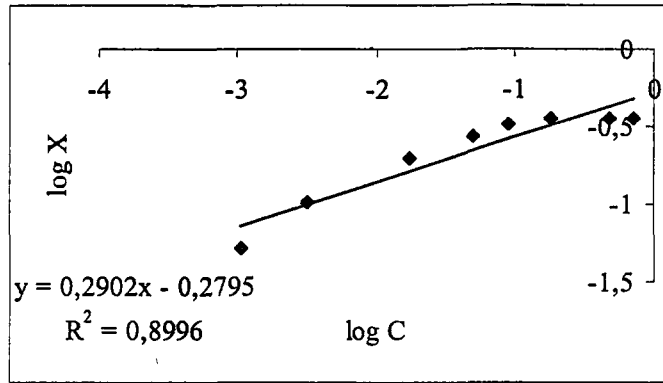
Langmiur izotermine oluşturulmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı:

$$C/X = 1/(K_L \cdot M) + C/M$$

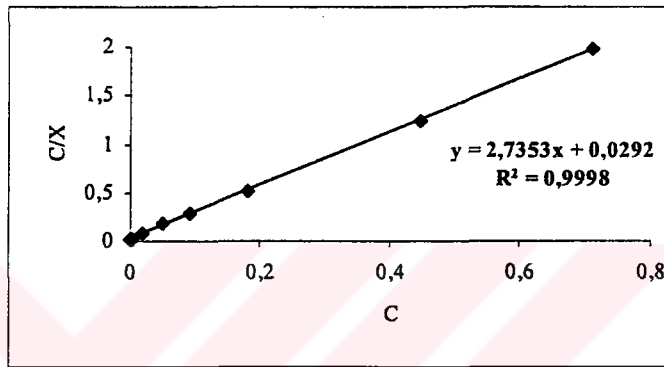
Burada C ve X Freundlich izoterm denkleminde belirtildiği gibidir. M ve K_L Langmiur izoterm sabitleridir. M ve K_L sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisiyle ilgilidir. M değeri ne kadar yüksekse adsorpsiyon o kadar yüksektir denilebilir. Eğrinin doğrusal çıkması adsorpsiyonun Langmiur izotermine uyduğunu göstermektedir. Doğal zeolit için, deneysel verilerden türetilen Langmiur sabitleri (K_L , M ve *korrelasyon katsayısı*, R^2) değerleri *Tablo 4.82'de* görülmektedir. Cu(II), Pb(II), Zn(II) ve Fe(III)'in doğal zeolit tarafından adsorpsiyonuna ilişkin Langmiur izotermi *Şekil 4.45, 47, 49, 51'de* görülmektedir. Zn(II), Pb(II), Fe(III) ve Cu(II) için sırasıyla 0,9863; 0,9988; 0,9998; 0,9978 olarak bulunan Langmiur izotermi korrelasyon katsayıları Pb(II), Fe(III) ve Cu(II) için Freundlich izotermine bulunanlardan daha yüksek görünmektedir. Bu durum, bu metallerin doğrusal bir izoterm eğrisi gösterdiğini ve Freundlich izoterminden çok Langmiur izotermine uyduğunu göstermektedir. Bu durumda Pb(II), Fe(II) ve Cu(II)'in tek tabakalı dış yüzeyde tutunmaya yönelik bir sorpsiyon yaptığı söylenebilir. Nitekim literatürde incelenen Ürdün zeolitinin Pb(II) sorpsiyonunun Freundlich'ten çok Langmiur izotermine uyduğu belirtilmektedir (Al-Haj Ali ve El-Bishtawi, 1997). Langmiur izotermine göre metalleri, hesaplanan M değerlerine ve adsorpsiyon kapasitelerine göre büyükten küçüğe doğru Pb(II) > Fe(III) > Zn (II) > Cu (II) şeklinde sıralayabiliriz

Tablo 4.28 Doğal zeolit için Langmiur ve Freundlich İzoterm Parametreleri ve Korrelasyon Katsayıları

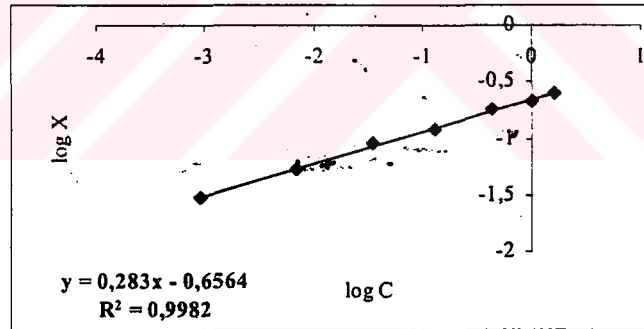
	Cu(II)	Fe(III)	Zn(II)	Pb(II)
M	0,237	0,366	0,252	0,777
K_L	17,736	93,57	11,283	10,404
R^2	0,9978	0,9988	0,9863	0,9988
K	0,238	0,525	0,221	0,696
n	4,608	3,448	3,534	4,785
R^2	0,9849	0,8996	0,9982	0,9477



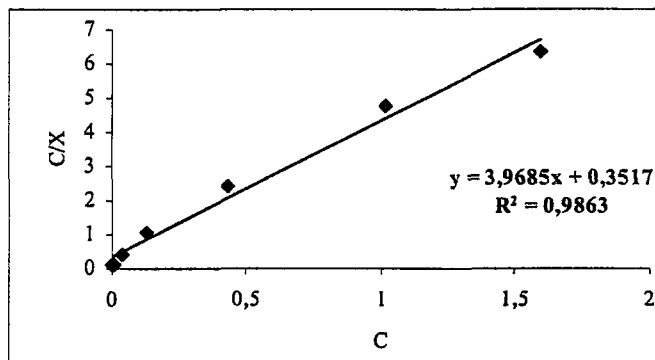
Şekil 4.44 Doğal zeolitin Fe(III) tutuculuğuna ilişkin Freundlich izotermi



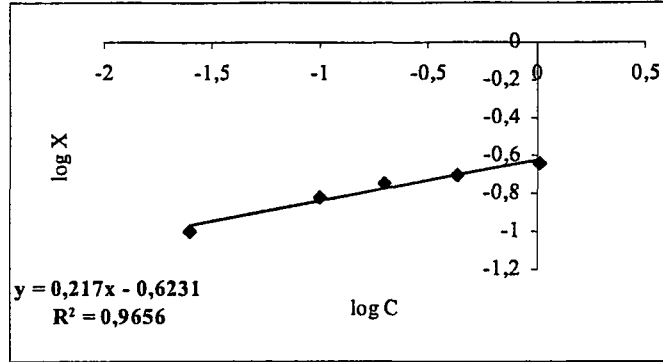
Şekil 4.45 Doğal zeolitin Fe(III) tutuculuğuna ilişkin Langmiur izotermi



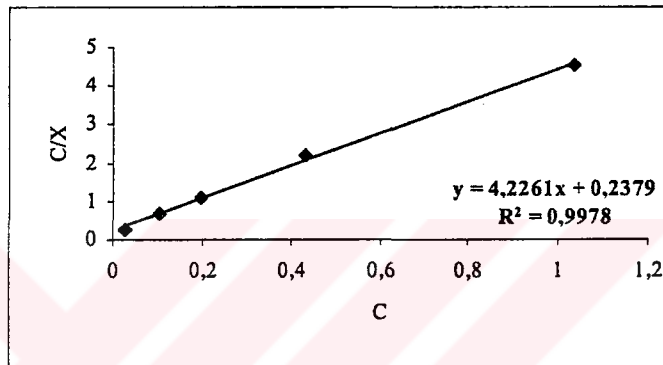
Şekil 4.46 Doğal zeolitin Zn(II) Tutuculuğuna İlişkin Freundlich İzotermi



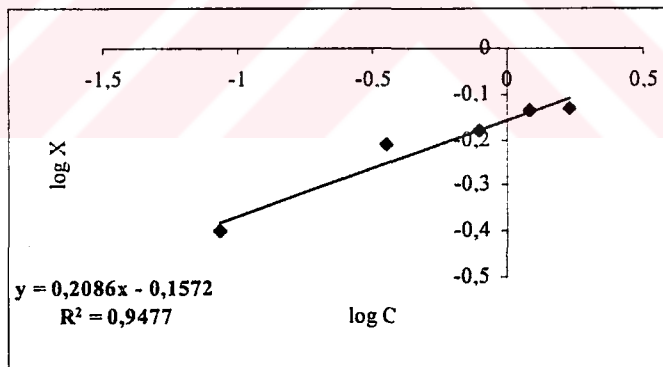
Şekil 4.47 Doğal zeolitin Zn(II) tutuculuğuna ilişkin Langmiur izotermi



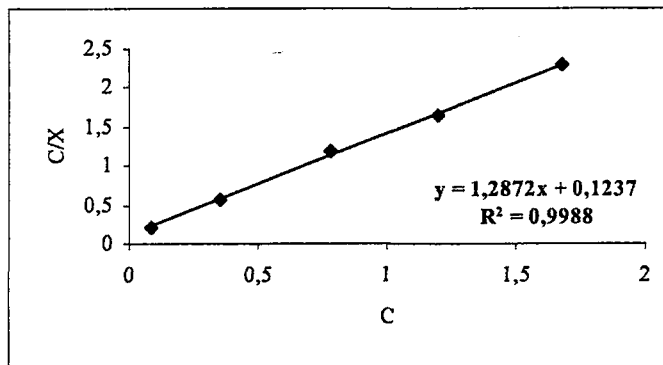
Şekil 4.48 Doğal zeolitin Cu(II) Tutuculuğuna İlişkin Freundlich İzoterminin



Şekil 4.49 Doğal zeolitin Cu(II) tutuculuğuna ilişkin Langmiur izoterminin



Şekil 4.50 Doğal zeolitin Pb(II) Tutuculuğuna İlişkin Freundlich İzoterminin



Şekil 4.51 Doğal zeolitin Pb(II) Tutuculuğuna İlişkin Langmiur İzoterminin

BÖLÜM V

SONUÇLAR

5.1 Bulgular ve Tartışma

Baz modifikasyonu sonucu her ne kadar zeolit yüzeyi zarar görmüş olsa bile yıkama esnasında önce Si iyonları uzaklaşır ve Si iyonları NaOH'ın OH⁻ iyonu ile tepkimeye girerek yeni silis iyonları oluşturur yani H₂SiO₃ zayıf asidi üretilir. Klinoptilolitın gerek kristal yapısı gerekse spesifik yüzeyinin pH'ın artmasıyla değiştiği ve bu bağlamda katyon değiştirme kapasitesinde artış olabileceği düşünülmektedir. Bu değişimin sorpsiyonu olumlu yönde etkilediğine dair literatür verileri bulunmaktadır (Földesova ve ark., 1999). Bazik modifikasyonda kuramsal olarak zeolitin yapısındaki silisyumun çözünmesi ve buna bağlı olarak Si/Al oranının azalması beklenmektedir. Nitekim, deneysel veriler NaOH ile modifikasyon sonucu zeolitin desilikasyona uğradığını ve Si/Al oranının azaldığını, buna paralel olarak zeolitteki Na⁺ ve Ca²⁺ bağıl miktarının ise arttığını göstermektedir. Bazik modifikasyonun baz derişimine bağılı olarak klinoptilolitın yapısını ya kısmen yada tamamen değiştirdiği ve zeolitin yapısındaki Si/Al oranını azalttığı görüldü. XRD analizi sonuçlarına göre 1M NaOH ile modifikasyonunun yapıyı kısmen, 4M NaOH ile modifikasyonun ise tamamen bozduğu ve Na-P zeolit formuna dönüştürdüğü görüldü. Si/Al oranının azalmasına ve NaP zeolitin oluşmasına bağılı olarak zeolitin metal sorpsiyonunun artış gösterdiği literatürde yer almaktadır (Feldesova, 1999). İncelenen tüm metaller için en yüksek 4 M NaOH ile modifiye edilen zeolit numunelerinde gözlemlendi.

Zeolitlerin çevre örneklerinde metal giderimi uygulamalarında düşük pH değerleri, zeolitin kimyasal yapısını sorpsiyon özellikleri bakımından negatif etkilemesi nedeniyle istenmeyen durumdur. Asidik modifikasyon yapıdaki katyon tutuculuğunu sağlayan alüminyumü çözerek, Si/Al oranını arttırmakta ve (Teorik katyon değiştirme kapasitesi) TEC'sini azaltmaktadır. Deneysel katyon değiştirme

kapasitesi (CEC) bulguları da bu ters orantıyı doğrulamaktadır. Nitekim incelenen tüm metallerde asit modifikasyonun katyon tutuculuğunu azalttığı veya dikkate değer ölçüde değiştirmedeği görülmektedir. Doğal ve baz modifiye zeolitlere göre daha düşük sorpsiyon göstermekle birlikte, en yüksek metal alımına sahip olan asit modifiye tür HNO₃ modifiye klinoptilolit olarak belirlendi. Bununla birlikte, asit modifiye zeolitin doğal zeolite göre bazı üstünlükleri de vardır. Yapılan sorpsiyon deneyleri sonucunda, çinko metali için, asit modifiye zeolitin asidik ortamda daha yüksek sorpsiyona sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan kör denemelerde asidik ortamlarda doğal zeolitin yapısındaki bazı metallerin desorpsiyona uğradığı fakat asit modifiye zeolitin böyle bir ortamda daha kararlı ve dayanıklı olduğu gözlenmiştir.

Doğal zeolitin Zn(II) tutuculuğuna tanecik yarıçapı etkisi incelemeleri boyut küçüldükçe muhtemel yüzey alanı artışına bağlı olarak Zn(II) değiştirme kapasitesinin arttığını göstermektedir. Diğer tüm metaller için 90-180 ve 180-355 µm tanecik boyutlarında sorpsiyon ön denemeleri yapılmış ve daha yüksek sorpsiyon göstermesinden dolayı diğer tüm deneylerde 90-180 µm fraksiyonu kullanılmıştır.

Doğal ve modifiye klinoptilolit türlerinin tümünde metal sorpsiyonu zamanla artmaktadır. Zn²⁺ sorpsiyon deneylerinde doğal, asit ve baz modifiye zeolitte sırasıyla dengeye 24, 24 ve 3; Cu²⁺ sorpsiyon deneylerinde 5, 6 ve 3, Pb²⁺ sorpsiyon deneylerinde 6, 6, 3, Fe³⁺ sorpsiyon deneylerinde 10,10,3 saat sonunda ulaşılmaktadır. Pb(II) sorpsiyonunun doğal ve asit modifiye zeolit için başlangıçta zamanla arttığı, 6. saatten sonra ise muhtemelen desorpsiyona bağlı olarak bir miktar azaldığı gözlemlendi. Fakat sorpsiyondaki bu artış ve azalışlar önemli oranda gerçekleşmedi. Tüm metallerin sorpsiyonunda baz modifiye zeolitin metal sorpsiyonu çok hızlı gerçekleşmektedir. Bu durum baz modifiye zeolitin homoiyonik yapıdaki Na⁺ iyonlarıyla, metal iyonlarının daha kolay yer değiştirmesine bağlanabilir.

Çözelti pH'sı gerek klinoptilolitin gerekse yer değiştiren iyonların karakterinde değişikliğe yol açarak çözeltilerden metal iyonlarının sorpsiyonunda önemli bir etkiye sahiptir. pH adsorbanın yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve tutulacak olan metalin türlendirilmesini etkileyerek sorpsiyon özelliklerini

değiştirebilen bir etmendir (Teker ve ark, 1999; Sherry, 1969). Başlangıç çözelti pH'sı arttıkça genel olarak tüm metal türlerinin sorpsiyonunda bir artış gözlenmektedir. Doğal zeolitin Zn^{2+} için $pH=0-1$ aralığında oldukça düşük, $pH=1-5$ aralığında ise daha yüksek sorpsiyon gösterdiği görülmektedir. Bu durum doğal zeolitin oldukça yüksek asidik ortamlarda iyi bir iyon değiştirici olarak kullanılamayacağını göstermektedir. Ayrıca yapılan kör denemelerde bu kadar asidik ortamda zeolitin yapısındaki bazı ağır metallerin desorpsiyona uğradığı görülmüştür. Hem doğal hem baz modifiye zeolitlerde en yüksek sorpsiyon $pH=5$ için gözlenmiştir. Asit modifiye zeolitin $Zn(II)$ sorpsiyonu pH'la bir miktar artış göstermektedir. $pH \geq 1$ değerlerinde asit modifiye zeolitin sorpsiyon değerleri daha düşük olmasına karşın $pH=0$ değerinde doğal zeolite göre daha yüksek sorpsiyon göstermektedir. Ayrıca asit modifiye zeolitle yapılan kör denemelerinde zeolitin yapısındaki ağır metallerin ihmal edilebilir düzeyde desorpsiyona uğradığı gözlenmiştir. Bu durum doğal zeolitin aksine asit modifiye zeolitin yüksek asitli ortamlarda iyon değiştirici olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Doğal zeolit ve asit modifiye zeolit için en yüksek $Cu(II)$ alımı $pH=5$ 'te, baz modifiye zeolit için ise $pH=3-5$ aralığında gerçekleşmektedir. pH doğal ve asit modifiye zeolitin $Pb(II)$ sorpsiyonunu bir miktar değiştirmekle birlikte bu değişim önemli oranlarda gerçekleşmemektedir. Doğal ve asit modifiye zeolitler için optimum $pH=5$, baz modifiye zeolit için $pH=1$ olarak belirlendi. $Fe(III)$ sorpsiyon denemelerinde 4 M NaOH modifiye zeolitin katyon değiştirme kapasitesini başlangıç çözelti pH'sının çok fazla değiştirmedeği, ancak doğal, asidik, 1 M NaOH modifiye zeolitte ise pH arttıkça sorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Doğal ve asit modifiye zeolit için $pH=0$ ve $pH=0,5$ olduğu durumlarda hemen hemen hiç sorpsiyon gözlenmemiştir. Bu durum muhtemelen ortamda yüksek miktarda bulunan H^+ iyonlarının $Fe(III)$ katyonlarının yerini almasından ve zeolit yapısı içindeki demirin yüksek asidik ortamda ($pH=0$) desorpsiyona uğramasından kaynaklanmaktadır. 1N NaOH modifiye zeolit için $pH=0$ değerinde hiç sorpsiyon gözlenmezken pH'nın 0,5'e yükselmesiyle sorpsiyon % 19,2'lik artışla 1,15 meg/g değerine, pH'nın 1'e yükselmesiyle ise %90,4'lük bir artışla 5,42 meg/g değerine ulaşmakta ve $pH=1,5$ olduğu durumda da çok fazla değişmemektedir. pH'nın yükselmesine bağlı olarak sorpsiyondaki bu ani artış muhtemelen $Fe(OH)_3$ 'ün çökmesinden kaynaklanmaktadır. Demir derişimi ve

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ in $K_{\text{ç}}$ değeri dikkate alınarak hesaplanan teorik çökeltme pH'sının ($K_{\text{ç}} = 6.10^{-30}$), sorpsiyon sonunda ölçülen çözelti-zeolit karışımının pH'sından düşük olması bu çökeltmeyi doğrulamaktadır. Sonuç olarak klinoptilolitle yapılan Fe(III) sorpsiyon deneylerinde baz modifiye zeolit için çözültiden metal gideriminin iyon değiştirme ve çökeltme ile birlikte gerçekleştiği saptandı. En yüksek metal giderimi çözelti başlangıç pH'sının doğal ve asit modifiye zeolit için pH=2, baz modifiye zeolitler için ise pH=1 olduğu durumlarda sağlanmaktadır. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün çökeltmesinden dolayı başlangıç çözelti pH \geq 2 olduğu durumlarda çalışılmadı.

Metal sorpsiyon deneylerinde genel olarak tüm zeolit türleri için sorpsiyonun artan başlangıç çözelti derişimine bağlı olarak artış gösterdiği ve doygunluk derişimine ulaşıldıkça grafiğin yatay konuma yaklaştığı görüldü. Derişim etkisi dikkate alınarak CEC değerleri genel olarak tüm metaller için 4N NaOH modifiye > 1N NaOH modifiye > Doğal > 2N HNO_3 modifiye zeolit biçiminde sıralanmaktadır. Başlangıç çözelti derişimine bağlı olarak maksimum katyon değiştirme kapasitesi Cu^{2+} için doğal zeolitte 0,227 meg/g; 4M NaOH ile modifiye zeolitte 0,814 meg/g ; 2N H_2SO_4 modifiye zeolitte ise 0,109 meg/g olarak bulundu. Pb(II) değişim kapasitesi sırasıyla 4N NaOH modifiye, 1N NaOH modifiye, doğal, HNO_3 modifiye türler için 1,70; 1,33; 0,73 ve 0,69 meg/g olarak bulundu. Fe(III) için maksimum CEC değerleri doğal klinoptilolit için 0,361; nitrik asit modifiye zeolit için 0,207; 1N NaOH modifiye zeolit için 5,63; 4N NaOH modifiye zeolit için 5,724 meg/g olarak bulundu. Tüm metaller için asit modifikasyonu katyon değiştirme kapasitesini azaltıcı yönde etki etmektedir. Nitekim, zeolitin sorpsiyon kapasitesi, birim hücredeki Al atomlarının sayısına, zeolit yüzeyindeki H^+ iyonlarının miktarına ve katyon seçimliliğine bağlı olarak ifade edilir. Ortamda H^+ iyonu miktarının artması metal tutuculuğunu azaltır (Toprak ve Girgin, 2000).

Deneysel verilere göre bu metallerin katyon değiştirme kapasiteleri $\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ şeklinde sıralayabiliriz. Bu sıralama Freundlich ve Langmiur izotermelerinden elde edilen sıralamalarla uyum göstermektedir.

Katı fazda sorbe olan Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Fe^{3+} 'nın desorpsiyonu sırasıyla %80, %87 ve %40 oranında gerçekleştirildi.

Referanslar

- Arpa, Ç., Say, R., Şatıroğlu, N., Bektaş, S., Yürüm, Y. & Genç, Ö.; (2000). Heavy metal removal from aquatic systems by northern anatolian smectites. Turk J. Chem., 24, 209-215.
- Al-Haj Ali, A., Cooper, D.G. & Neufeld, R.J., (1987). Uptake of metal ions by sulphonated pulp. J. Wat. Pollut. Cont. Fed., 59, 2, 109-14.
- Ames, L.L., Jr., (1959). Zeolitic extraction of cesium from aqueous solutions: U.S. At. Energy Comm. HW, 62-607, 25,
- Ames, L.L., Jr., (1960). The cation sieve properties of clinoptilolite. Amer. Mineral., 45, 689-700.
- Ames, L.L. Jr., (1961a). Cation sieve properties of the open zeolites chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite. Amer. Mineral, 46, 1120-1131.
- Ames, L.L., Jr., (1962a). Kinetics of cesium reactions with some inorganic cation exchanges materials. Amer. Mineral, 47, 1067-1078.
- Ames, L.L., Jr., (1962b). Removal of cesium-137 from aqueous solutions by adsorption on clinoptilolite. U.S. patent , 3.017, 242.
- Ames, L.L., Jr., (1962c), Effect of base cation on the cesium kinetics of clinoptilolite, Amer.mineral. 47, 1310-1316.
- Assenov, A., Vassilev, C. & Kostova, M., (1988). Simultaneous sorption of metal ions on natural zeolite clinoptilolite. In: Kallo D, Sherry HS, editors. Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. Budapest: Akademiai Kiado, p. 471–80.
- Barrer, R.M. & Makki, M.B., (1964).Molecular sieve sorbents from clinoptilolite: Can. J. Chem. 42, 1481-1487.
- Barrer, R.M. & Coughlan, B., (1968).Molecular sieves derived from clinoptilolite: Molecular Sieves, Soc. Of Chem. Ind., London, pp.141-148.
- Barrer, R.M. & Townsend, R.P., (1976).Transition metal exchange in zeolites. Part I: Thermodynamicsof exchange of hydrated Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions in ammonia mordenit: J.Chem.Soc. Faraday Trans. I. 72, 661-673.

- Benamor, M., Belhamel, K., Draa, M. T., (2000). Use of xylenol orange and cetilpyridinium chloride in rapid spectrophotometric determination of zinc in pharmaceutical products. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 23, 1033-1038.
- Bereket, G., Aroğuz, A. & Özel, M., (1997). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. J. Colloid Appl. Sci., 187, 338.
- Blanchart, G., Maunoye, M. & Martin, G., (1984). Removal of heavy metals from water by means of natural zeolites. Water Research. Vol:18, No: 12, 1501-1507.
- Bock, R., (1979). A handbook of decomposition methods in analytical chemistry, International Textbook Company.
- Breck D. W., (1974a). Zeolite molecular sieves. John Wiley & Sons, New York, pp.593-723.
- Breck D.W., (1974b). Zeolite molecular sieves. structure, chemistry and uses, Wiley, New York.
- Carland, N.M. & Aplan, F.F., (1995). Improving the ion exchange capacity and elution of Cu^{2+} from natural sedimentary zeolites, Minerals and Metall. Process. 12, 4, 210-218.
- Chelishchev, N.F.; Martnova, N.S., Fakina, L.K. & Berenshtein, B.G., (1974). Ion exchange of heavy metals on clinoptilolite. Docl. Akad.Nauk SSSR, 217, 1140-1141.
- Chipera, S.J. & Bish, D.L., (1995). Powder Diffraction, 10, 47.
- Chon, H. & Woo, S.I. (Eds). (1996). Recent advances and new horizons in zeolite science and technology, Park, S.E., Elsevier Science,
- Csobán, K. & Joó, P., (1999). Sorption of Cr(III) on silica and aluminium oxide: Experiments and Modeling. Colloids and Surfaces, 151, 97-112.
- Ćurković, L., Cerjan-Stefanović, Š., & Filipan, T., (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites, Water Research, 31, 6, 1379-1382,
- Çetinel, G., Dünya'da ve Türkiye'de zeolit, (1993). MTA Genel Müd. Fizibilite Etüdüleri Dairesi, Maden Ekonomisi Birimi, Ankara.

- Dyer, A., Amini, S., Enamy, H. & H.A. El-Naggar, (1993). Cation exchange in synthetic zeolite I: The exchange of hydronium and ammonium ions by alkaline earth cations, Zeolites, 13, 281-290.
- Dyer, A. & Wiley, J., (1988). An introduction to zeolite molecular sieves, Sons Inc., U.K.
- DPT, (1996). Madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu, diğer endüstri mineralleri çalışma grubu raporu, Yayın No: DPT 2421-ÖİK 480.
- El-Bishtawi, R.F. & Ali, A.A., (2001). Sorption kinetics of lead ions by zeolite tuff, J. Environ. Sci. Health Part A Tox Hazard Subst. Environ Eng., 36:6, 1055-1072.
- Estupinan, A., Sarmiento, D., de Galvis, A. B., (1998). Remocion de cobre ye niquel por intercannio cationico con una zeolita natural, Revista Colombiana de Quimica, 27, 1.
- Faghihian., H.; Ghannadi Marageh, M. & Kazemian, H., (1999). 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. Department of Chemistry, University of Isfahan, Iran.
- Foldesová, P., Dillinger, P. & Lukáč, P., (2000). Adsorption and desorption of Cr(III) on natural and chemically modified slovak zeolites. Jour. of Radioanal. and Nuc. Chem. 245, 435-439.
- Földesova, M., Dillinger, P. & Lukac, P., (1999). Properties of NaOH-treated slovak zeolitic tuff and its sorption ability towards some cations, P. Misaelides et al. (eds.), Natural Microporous Materials in Environmental Technology, 303-318.
- Forberg, S.; Jones, B. & Westermarck, T., (1989). Can zeolites decrease the uptake and accelerate the excretion of radio-Caesium in Ruminants. The Science of the Total Environment, 79, 37-41.
- Fuchtbauer, H., (1950). Die nichtcarbonatischen bestandteile des gottinger muschelkalker mit besonderer beruhtsichtigung der mineral reibildung: Heidelberg, Mith.Min.Petrol, 2, 235-245.
- Garcia-Sanchez, A.; Alastuey, A. & Querol, X., (1999). Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils, The Science of the Total Environment, 242,179-188.

- GBC Scientific Eq, Flame methods manual for atomic absorption. Part no:01-001 900.
- Gottardi, G.; (1985). Natural zeolites, Galli, E., Springer, Berlin.
- Greek S. J. & Sing K.S.W., (1982). Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London, pp,195-247.
- Guangsheng, Z.; Xingzheng, L; Guangju, L. & Quanchang Z. (1988). Removal of copper from electroplating effluents (potch water) using clinoptilolite. In: Kallo D, Sherry HS, editors. Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. Budapest: Akademiai Kiado, p. 529–39.
- Harris, P.O. & Ramelow, G.J., (1990). Binding metal ions by particulate biomass derived from *C. Vulgaris* and *S. Quadricauda*. Environ. Sci.Technol., 24(2) 220-28.
- Helfferich, F., (1995). Ion exchange. New York: Dover publications Inc.
- Herron, N. & Corbin D. R., (Ed) (1995). Inclusion chemistry with zeolites, Kluwer Academic Publishers,
- Hoins, U.; Charlet, L. & Sticher, H.; (1993). Water, air, and soil poll., 68, 241.
- Honstead, J.F., Nelson, J.L., Mercer, B.W. & Haney, W.A., (1960). Waste fixation on minerals: U.S. At. Energy Comm., Rept.No. TID-7613.
- Hu, Z.; Dong, J.; Li, Wei; Chen, S. & Peng, S., (1997). Adsorption of copper valerate on zeolite H-ZSM-5 ve Al_2O_3 , Zeolite, 19, 425-428.
- Inglezakis, V.J. & Grigoropoulou, H.P., (2001). Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites, J. Colloid Interface Sci., 243, 434–41.
- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D. & Grigoropoulou, H.P., (2002). Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ve Cu^{2+} on natural clinoptilolite, Water Research, 36, 11, 2784-2792.
- Jenkins, R. & Snyder, R., (1996). Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, New York: Wiley.
- Jenkins, R., (1988). X-Ray Fluorescence Spectrometry, New York: Wiley,
- Kallo, D. & Sherry, H., (1988). Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, Budapest, Academia Kiado.

- Kang, S.J. & Egashira, K., (1997). Modification of different grades of korean natural zeolites for increasing cation exchange capacity, Applied Clay Science, 12, 131-144.
- Kanno, T. & Mimura, H., (1985). Ion exchange properties of zeolites and their application to processing of high level liquid waste, IAEA-TEC-DOC-337.
- Kazemian, H., Faghihian, H. & Ghannadi Marageh, M. (1997). Effect of different parameters on uptaking of Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} by natural zeolites, Zeolite '97: 5th. International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. & Perry, R., (1993). Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, Environ. Sci. Technol., 27, 1108-1116.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C.R. & Perry, R., (1994). Natural zeolite utilization in pollution control: a review of applications to metal's effluents, J. Chem. Technol. Biotechnol.; 9: 121-6.
- Kippling, J. J., (1965). Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes, Academic Press, London- New York.
- Köktürk, U., (1995). Zeolit madenciliği ve çevre sağlığına etkileri., Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan.
- Kolay, P.K. & Singh, D.N., (2002). Characterisation of an alkali activated lagoon ash and its application for heavy metal retention, Fuel, 81, 483-489.
- Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E.J. & Bruckenstein, S., (1969). Quantitative chemical analysis, MacMillan Co., London, 4th Ed., Ch. 13.
- Konishi, Y.; Asai, S.; Midoh, Y. & Oku, M.; (1993). Sep. Sci. Technol., 28, 2 179.
- Kooyman, P.J., (1997). Van der Waal, P. and Van Bekkum, H., Acid dealumination of ZSM-5, Zeolites, 18, 50-53.
- Kurama, H. & Kaya, M., Doğal klinoptilolitin iyon değişim özellikleri (1995). Pb^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , $\text{Hg}^{++}/\text{Na}^+$ dengesi. Endüstriyel hammaddeler sempozyumu, 21-22, İZMİR.
- Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P. & Be De Gennaro, M. (2000). De Gennaro, 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.

- Loizidou, M.D., (1989). Heavy metal removal using natural zeolite clinoptilolite, Proceedings of the Second International Symposium on Metals Speciation, Separation and Recovery, Rome, Italy, May 14–19, p. 11–24.
- Maliou, E. Louizidou, M. & Spyrellis, N., (1994). Uptake of lead and cadmium by Clinoptilolite, Sci. Total Environ., 223:81-6.
- Merkle, A. B. & Slaughter, (1967). M., The crystal structure of heulandite, Amer. Mineral., 52, 273-276.
- Netzer, A. & Hugles, D.E., (1984). Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. Water Res., 18(8) 927-33.
- Nikashina VA, Tyurina VA & Mironova LI. (1984). Sorption of copper (II) ions on the sodium and the calcium form of zeolites. , J Chromatogr , 201:107–12.
- Olin, T.J. & Bricka, R.M., (1998). Zeolite: A single use sorbent for the treatment of metals-contaminated water and waste streams, Mining Engineering, 97-331.
- Panayotova, M.Ī, (2001). Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite, Waste Manag., 21, 7, 661-666.
- Panayotova, M.Ī & Velikov, B., (2002). Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, J. Environ. Sci. Health, Part A, Tox. Hazard Subst. Environ. Eng., 37, 2, 139-147.
- Pansini, M. & Colella, C., (1990). Dynamic data on lead uptake from water by chabazite, Desalination, 78, 287-295.
- Reed, B.E. & Matsumoto, M.R.; (1993). Sep. Sci. Technol., 28, 2179.
- Resheidat, R. A., (1991). Evaluation of jordanian phillipsite tuff (Aritain area) for agricultural applications. MSc thesis, Yarmouk University, Jordan.
- RSC (Royal Society of Chemistry), (1988). Properties and applications of zeolites, CRC-Press,
- Sand, L.B. & Mumpton, (1976). F.A.; Natural zeolites occurrence, properties, use, Pergamon Press.
- Sayed, S. A., (1996). Exchange of Zn^{2+} , V^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+} using zeolite A and dinonylnaphthalene-sulfonate, Zeolites, 17, 261-264.
- Semmens, M.J. & Martin, P., (1988). The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. , Water Research, 22, 537-542.

- Semmens & Seyfarth,: (1978). In natural zeolites: occurrence, properties, use: L.B.Sand and F.A.Mumpton,eds.,Pergamon Press,Elmsford,NewYork,p:517-526.
- Sherry, H.S., (1969).The ion exchange properties of zeolite:Chapter 3, in Ion Exchange 2, ed. By Jacob A. Marinsky, Marcel Dekker, New York,
- Shibata, W. & Seff, K., (1997). Pb²⁺ exchange isotherms for zeolite NaX at pH 5, 6 ve 7, Zeolites, 19, 87-89.
- Syamal, A. & Singh, M. M; (1993).React.polym., 21, 149.
- Standard methods of chemical analysis, (1966). (Ed): F.J.Welcher, Part A and B Sixth Edition, Van Nostrand Rheinhold.
- Teker, M. & İmamoğlu, M., (1999). Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon rice hulls. Turk. J. Chem. 23, 185-191.
- Timoty, C. & Lovat, V. C. (1994). Ion exchange in zeolite EU-1: Part 1., The Effects of Si/Al Ratio., Zeolites, 14,687-697.
- Toprak, R. & Girgin, İ., (2000). Aktifleştirilmiş klinoptilolit ile deri atık sularından kromun giderilmesi, Turk J. Engin. Environ. Sci. 24, 343-351.
- Tsitsishvili, G.V., (1992). Andronikashvili, T.G., Kirov GM, Filizova L.D., Natural zeolites. Chichester, UK: Ellis Horwood Limited.
- Weitkamp, J., (1994). Advanced zeolite science and applications, Ed: Karge, H.G.; Jansen, J.C., Elsewier.
- Willard, H.H., Merritt, L.L. & Dean, J.A., (1974), Instrumental methods of analysis, Van Nostrand, New York, Ch. 4..
- Yücel, H. & Çulfaz, A., (1984) .Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları, ODTÜ Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, 3, 10, 1-19.
- Vaca Mier, M., LÃ pez Callejas, R., Gehr, R., JimÃ nez Cisneros, B.E., Alvarez, P.J., (2001). Heavy Metal Removal with mexican clinoptilolite:multi component ionic exchange, Water Res., 35:2, 373-378.
- Weitkamp, J., (1999). Catalysis and zeolites fundamentals and application, Springer-Verlag, NewYork, Ed: L.,Puppe.
- Zamzow, M.J. & Murphy., J.E., (1992). Removal of metal cations from water using zeolites; Separ. Sci. Technol.; 27, 14, 1964-1984.