

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ISIL OLARAK İŞLENMİŞ BENTONİT ÖRNEKLERİNDE METİLEN MAVİSİ
ADSORPSİYONU**

Muzaffer Çağrı KOÇYİĞİT

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2014

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Muzaffer Çağrı KOÇYİĞİT tarafından hazırlanan “**Isıl Olarak İşlenmiş Bentonit Örneklerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonu**” adlı tez çalışması 16/09/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Müşerref ÖNAL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof.Dr. Abbas AKSÜT
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof.Dr. Nuray YILDIZ
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof.Dr. Müşerref ÖNAL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

01.09.2014

Muzaffer Çağrı KOÇYİĞİT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ISIL OLARAK İŞLENMİŞ BENTONİT ÖRNEKLERİNDE METİLEN MAVİSİ ADSORPSİYONU

Muzaffer Çağrı KOÇYİĞİT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

Isıl olarak işlenmiş bentonit örnekleri üzerine sulu çözeltiden metilen mavisi (MM) adsorpsiyonunun kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür. Adsorpsiyon deneyleri MM derişimi, süre ve sıcaklık değiştirilerek yinelenmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri UV-Visible (UV-VIS) spektrofotometre ile belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermelerinden her bir örnek için katyon değiştirme kapasitesi (KDK) ve özgül yüzey alanı (S) hesaplanmıştır. KDK ve S değerlerinin ısı işlem sıcaklığı yükseldikçe düştüğü görülmüştür. Örneklerin ısı işlem sıcaklığındaki değişimine bağlı olarak termodinamik niceliklerdeki değişimler de bulunmuştur. Her üç örnek için adsorpsiyonun tamamlanma süresi ortalama 10 saat olarak belirlenmiştir. Yalancı ikinci dereceden olduğu belirlenen adsorpsiyonlar için hız sabitleri (k) ve aktivasyon enerjisi (E_a) bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Her bir örnek için ΔH^0 , ΔG^0 ve ΔS^0 gibi termodinamik veriler belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti sıcaklığı artışı ile arttığı görülmüştür. Yapılan hesaplamalar sonucu ısı işlem sıcaklığı arttıkça bentonit örneklerinin kristal yapısında bozunmalar olduğu ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirlenmiştir.

Eylül 2014, 98 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, bentonit, katyon derişimi, katyonik boya, metilen mavisi, UV-VIS spektroskopisi, yüzey alanı

ABSTRACT

Master Thesis

METHYLENE BLUE ADSORPTION ONTO THERMAL TREATED BENTONITE SAMPLES

Muzaffer Çağrı KOÇYİĞİT

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

In this study, it is aimed to examine kinetically and thermodynamically of the methylene blue (MB) adsorption from aqueous solution onto thermal treated bentonite samples. The adsorption experiments were repeated by changing of concentration of MB, time and temperature. The adsorption capacities were determined by UV-Visible (UV-VIS) spectrophotometer. The cation exchange capacity (CEC) and specific surface area (S) for each samples were calculated from adsorption isotherms. It was seen that the CEC and S values decreased by the increasing temperature of thermal treatment. The changing of the thermodynamic values were found depending upon the temperature of thermal treatments of the samples. The completion of adsorption time for samples were found average 10 hours. The rate constant (k) and the activation energy (E_a) were found for adsorption which was defined as pseudo second order. It was observed that the adsorption capacity increased by the increasing temperature of MB solution. Thermodynamic data such as ΔH^0 , ΔG^0 and ΔS^0 for each samples were described. The conclusions showed that there are degradation on crystalline structure of bentonite samples by the increasing temperature of thermal treatment and adsorption capacities decreased depending upon the temperature of thermal treatment.

September 2014, 98 pages

Key Words: Adsorption, bentonite, cation exchange, cationic dye, methylene blue, UV-VIS spectroscopy, surface area

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada da olduğu gibi araştırmalarım boyunca diğer çalışmalarımı da yönlendiren, emeğini ve yakınlığını hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda anlayışlı ve yardımcı olan, sıcaklığını ve sevecenliğini daima hissettiğim danışman hocam sayın Prof. Dr. Müşerref ÖNAL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı); ondan ders almaktan ve onun öğrencisi olmaktan gurur duyduğum, takıldığımız her konuda imdadımıza yetişen Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü emekli öğretim üyelerinden değerli hocam Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA'ya; pozitif enerjisiyle beni daima mutlu eden, Ankara Üniversitesini daha da çok sevmemi sağlayan ve her konuda yardımcı olan sevgili hocam Ar. Gör. Dr. Pınar ACAR BOZKURT'a çok teşekkür ederim.

Üniversiteye başladığım zamandan beri özel bir bağ hissettiğim, kendimi mutsuz hissettiğim bir şehir ve üniversiteyi sevmemi sağlayan, kimyayı daha da güzel kılan, daha sonra onunla bir bilimsel yayın çıkarma onuruna eriştiğim, hayatta takıldığım, üzüldüğüm her konuda yardımcı ve destekçi olan, yüksek lisans tez çalışmaların boyunca da çözemediğim ve aklıma gelen her şeyi sorabildiğim, sadece bir telefon uzağında olan, yüksek lisans çalışmalarına büyük katkısı olan, ömür boyunca hayatımda olmasını istediğim değerli ve özel insanlardan olan canım hocam Cumhuriyet Üniversitesi Biyokimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Demet BAYBAŞ'a çok teşekkür ederim.

Bütün eğitim hayatımda olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da desteğini her zaman hissettiğim ancak bu zorlu süreçte aramızdan ayrılan ve şu an bir yerlerden beni izleyip başarılarım için dua ettiğini ve başarılarımla sevindiği bildiğim sevgili babam Selahattin KOÇYİĞİT'e; desteğini ve sevgisini hayatım boyunca esirgemeyen annem Refika KOÇYİĞİT'e sonsuz teşekkür ederim.

Muzaffer Çağrı KOÇYİĞİT

Ankara, Eylül 2014

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Killer ve Kil Mineralleri	5
2.1.1 Serpentin-Kaolin grubu.....	10
2.1.2 Talk-Profilite grubu.....	10
2.1.3 Simektit grubu.....	11
2.1.4 Vermikülit grubu	14
2.1.5 İlit-Mika grubu.....	14
2.1.6 Klorit grubu.....	15
2.1.7 Sepiolit-Paligorskit grubu	16
2.2 Bentonit.....	17
2.2.1 Bentonitlerin özellikleri	19
2.2.2 Bentonitlerin kullanım alanları	20
2.2.3 Türkiye’de ve dünyada bentonit üretimi	21
2.3 Adsorpsiyon	23
2.3.1 Killerin adsorplama özellikleri	24
2.3.2 Adsorpsiyon türleri	24
2.3.3 Çözüldüden adsorpsiyon.....	26
2.3.3.1 Metilen mavisi ve katyonik boya adsorpsiyonu	27
2.3.4 Adsorpsiyon izotermi	30
2.3.4.1 Histerezis halkaları	33
2.3.5 Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri.....	34

2.3.5.1 Langmiur denklemi.....	35
2.3.5.2 Freundlich denklemi	36
2.3.5.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi	37
2.3.5.4 Diğer adsorpsiyon denklemleri	38
2.3.6 Adsorpsiyon kinetiği	38
2.3.6.1 Yalancı birinci dereceden model	39
2.3.6.2 Yalancı ikinci dereceden model	39
2.3.7 Adsorpsiyon termodinamiği.....	40
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	41
3.1 Seçilen Materyal	41
3.2 Isıl işlem	41
3.3 Kullanılan Kimyasallar	41
3.4 Kullanılan Cihazlar.....	42
3.5 Adsorpsiyon İşlemi.....	43
3.5.1 Adsorpsiyon MM derişimi ile değişimi	45
3.5.2 Adsorpsiyonun süre ile değişimi	45
3.5.3 Adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi	46
4. ARŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	47
4.1 Adsorpsiyon İzotermi.....	47
4.2 Adsorpsiyon Kinetiği	59
4.3 Adsorpsiyon Termodinamiği	77
5. SONUÇ.....	82
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ.....	98

SİMGELER DİZİNİ

A	Absorbans
α_{MB}	Metilen mavisinin kapladığı alan
β	Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu
C_d	Adsorpsiyon sonrası derişim (mg L^{-1})
C_0	Çözeltinin başlangıç derişimi
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat
Do	Dioktahedral (ikili düzgün sekizyüzlü)
K	Kelvin
K_L	Langmiur adropsiyon denge sabiti (L mol^{-1})
M	Mol kütlesi
m_{ex}	Kasyon değişim kütlesi
m_{ad}	Fiziksel olarak adsorplanan maddenin kütlesi
n_m	Monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi
p	Denge basıncı
p^0	Doygun buhar basıncı
p/p^0	Bağıl denge basıncı
Q	Birim adsorplayıcı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
Rpm	Dakika başına devir
S	Özgöl yüzey alanı
tO	Trioktahedral (üçlü düzgün sekizyüzlü)
X_F	Freundlich adsorpsiyon kapasitesi
X_L	Langmiur adsorpsiyon kapasitesi (mol kg^{-1})
z	Tabaka yükü

Kısaltmalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller
cm^3	Santimetreküp
dk	Dakika

g	Gram
KDK	Katyon değiştirme kapasitesi
kg	Kilogram
L	Litre
log	Logaritma
MB	Metilen mavisi
mg	Miligram
m ²	Metrekare
mL	Mililitre
nm	Nanometre
ppm	1 litre çözteltideki çözünen maddenin miligram cinsinden miktarı
µm	Mikrometre
vd	ve diğerleri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Killerin ayrışması.....	4
Şekil 2.1 a. Tetrahedron yapıtaşı, b. Tetrahedronların hekzagonal yapıda düzenlenmesi ile oluşturulan tetrahedron tabakası, c. Oktahedron yapıtaşı, d. Oktahedron yapıtaşlarının oluşturduğu oktahedron tabakası	6
Şekil 2.2 a. İki katmanlı TO (1:1), b. Üç katmanlı TOT (2:1) kil tabakaları	7
Şekil 2.3 Kaolinit mineralinin atom düzeni ve tabakalarının şematik olarak gösterimi.....	10
Şekil 2.4 Profillit mineralinin şematik gösterimi	11
Şekil 2.5 Montmorillonit mineralinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.6 İlit-Mika mineralinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.7 Sepiolitin kristal yapısı	16
Şekil 2.8 Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiklerinde yapılarında oluşan değişim	19
Şekil 2.9 Türkiye’de bentonit yataklarının dağılımı	22
Şekil 2.10 Fiziksel adsorpsiyon	25
Şekil 2.11 Kimyasal adsorpsiyon.....	25
Şekil 2.12 Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi	31
Şekil 2.13 IUPAC sınıflandırmasına göre histerezis halkaları	33
Şekil 3.1 MM’nin açık formülü	42
Şekil 3.2 Standart çözeltilerin kalibrasyon grafiği.....	44
Şekil 4.1 400°C’de ısıtılma işlem görmüş bentonit örneklerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	49
Şekil 4.2 400°C’de ısıtılma işlem görmüş bentonit örnekleri için Langmiur ve Freundlich modellerine uygun adsorpsiyon izotermi	50
Şekil 4.3 600°C’de ısıtılma işlem görmüş bentonit örneklerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	52
Şekil 4.4 600°C’de ısıtılma işlem görmüş bentonit örnekleri için Langmiur ve Freundlich modellerine uygun adsorpsiyon izotermi	53
Şekil 4.5 800°C’de ısıtılma işlem görmüş bentonit örneklerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	55

Şekil 4.6 800°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekleri için Langmiur ve Freundlich modellerine uygun adsorpsiyon izotermi	56
Şekil 4.7 Adsorpsiyon denge sabitinin doğal logaritmasının ($\ln K_L$) mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile 400, 600 ve 800°C’deki değişimlerini gösteren grafiği	58
Şekil 4.8 400°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin Q değerlerinin süre ile değişimi	62
Şekil 4.9 400°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekler için $t-t/Q_t$ grafiği	64
Şekil 4.10 400°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekleri için $\ln t-\ln Q_t$ grafiği	64
Şekil 4.11 600°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin Q değerlerinin süre ile değişimi	67
Şekil 4.12 600°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekleri için $t-t/Q_t$ grafiği	69
Şekil 4.13 600°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekleri için $\ln t-\ln Q_t$ grafiği	69
Şekil 4.14 800°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin Q değerlerinin süre ile değişimi	72
Şekil 4.15 800°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekleri için $t-t/Q_t$ grafiği	74
Şekil 4.16 800°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekleri için $\ln t-\ln Q_t$ grafiği	74
Şekil 4.17 Her bir işlem sıcaklığı için belirlenen k_2 tepkime hız sabiti değerlerinin logaritmasının ($\ln k_2$) mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi	76
Şekil 4.18 400, 600 ve 800°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin dağılım katsayısı değerlerinin logaritmasının ($\ln K_d$) çözeltinin mutlak sıcaklığının tersi ($1/T$) ile değişimi	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Fillosilikatların (kil minerallerinin) sınıflandırılması	9
Çizelge 2.2 Bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler	18
Çizelge 2.3 Dünya bentonit rezervleri	22
Çizelge 2.4 Adsorpsiyonun elverişliliği	36
Çizelge 4.1 Standart 500 ppm MM çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbans değerleri (a)	48
Çizelge 4.2 Standart 500 ppm MM çözeltisinin 100 kat seyreltilmiş absorbans değerleri (a)	48
Çizelge 4.3 400°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin C_d ve Q değerleri	48
Çizelge 4.4 600°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin C_d ve Q değerleri	51
Çizelge 4.5 800°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin C_d ve Q değerleri	54
Çizelge 4.6 Her bir adsorban için adsorpsiyon izoterminden hesaplanan parametreler, KDK ve S değerleri	57
Çizelge 4.7 Örneklerin ısıtıl işlem sıcaklığına bağlı olarak bulunan ΔG° değerleri	59
Çizelge 4.8 Standart 200 ppm MM çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbans değerleri (a)	60
Çizelge 4.9 Standart 500 ppm MB çözeltisinin 100 kat seyreltilmiş absorbans değerleri (b)	60
Çizelge 4.10 400°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin değerlerinin süre ile değişimi	61
Çizelge 4.11 400°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin logaritması alınmış değerleri	63
Çizelge 4.12 Standart 500 ppm MB çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbans değerleri (b)	65
Çizelge 4.13 600°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin değerlerinin süre ile değişimi	66
Çizelge 4.14 600°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin logaritması alınmış değerleri	68
Çizelge 4.15 Standart 500 ppm MM çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbans değerleri (c)	70
Çizelge 4.16 800°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin değerlerinin süre ile değişimi	71
Çizelge 4.17 800°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin logaritması alınmış değerleri	73
Çizelge 4.18 Farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş bentonit örnekleri için yalancı ikinci dereceden kinetik modelinden hesaplanan k_2 hız sabiti değerleri	75

Çizelge 4.19 Standart 200 ppm MB çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbans değerleri (b)	77
Çizelge 4.20 25°C sıcaklıkta bekletilen örneklerin hesaplan değerleri.....	78
Çizelge 4.21 35°C sıcaklıkta bekletilen örneklerin hesaplanan değerleri.....	79
Çizelge 4.22 25°C sıcaklıkta bekletilen örneklerin mutlak sıcaklık (T), 1/T, K _d değerleri	80
Çizelge 4.23 35°C sıcaklıkta bekletilen örneklerin mutlak sıcaklık (T), 1/T, K _d değerleri	80
Çizelge 4.24 Her bir adsorban için bulunan termodinamik nicelikler	81

1. GİRİŞ

Teknolojide ve kentleşmede meydana gelen gelişmelere paralel olarak evsel, endüstriyel ve tarımsal atık sular çevreye bol miktarda verilmektedir. Çevreye verilen bu sular, ırmak, göl ve deniz gibi en yakın alıcı ortamlara boşaltılmaktadır. Kirlilik oluşturabilecek bileşenlere sahip bu atık suların kontrolü, boşaltıldıkları ortamda yaşayan ve bu ortamlardan faydalanan canlılar için çok önemlidir (Tatus ve Eroğlu 1998). Bu karakterdeki sular alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılması, boşaltım yönetmeliklerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belirli oranda giderilerek verilmeleri gerekmektedir. Aksi takdirde, boşaltıldıkları ortamda canlılar ve çevre büyük risk altına girmektedir (Diez vd. 1999). Boyalar da bu tür problem oluşturan maddeler arasındadır. Boyaların sulara verdiği renk kolayca tanınan ve kaynağı tespit edilen bir atıktır. Bazı boyalar biyolojik parçalanmaya karşı karalıdır ve metal içeren boyalar zehirli özellik göstermektedirler. Bu nedenle alıcı sulara verilmeden önce renkli atıkların uzaklaştırılması son derece önemlidir (Gürses vd. 2003).

Boyaların, pigmentlerin ve diğer renk veren maddelerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yöntemi etkili ve ekonomik olarak yaygın bir uygulama alanı bulmuştur (Doğan vd. 2000, Kannan vd. 2001). Sulu çözeltilerden boyalar ve diğer organik maddelerin uzaklaştırılması için farklı adsorplayıcılar kullanılmaktadır. Bunlar killer, aktif karbon, inorganik oksitler, uçucu küller, linyit, odun ve wollastonit gibi adsorplayıcılardır (McKay ve Otteburn 1985, Pollard vd 1992, Annandurai ve Krishan 1996, Deo ve Ali 1997, Gupta vd. 1998). Kil minerallerinin değişik alanlarda kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Yapılan bazı çalışmalarda kimyasal olarak modifiye edilmiş bentonit (Gonzales-Pradas vd. 1987), sepiolit (Gonzales-Pradas vd. 1988) ve modifiye edilmiş killer (Çakır ve Tez 1992) sulu ortamdan organik materyalleri uzaklaştırmak için adsorplayıcı olarak kullanılmışlardır. Endüstriyel adsorpsiyon tesislerinin kurulması ve tasarlanması için en önemli şey adsorpsiyon kinetik ve izotermelerinin bilinmesidir. Adsorpsiyon izotermeleri pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Gürses vd. 1992, Gürses vd. 1995, Avom vd. 1997, Aktaş 2001, Ghosh ve Bhattacharyya 2002). Kaolin üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu inceleyen Ghosh vd. (2002), adsorpsiyon

verilerinin Langmiur ve Freundlich izotermi ile oldukça iyi uyum içerisinde olduğu rapor etmektedirler. Yine Avom vd. (1997) aktif karbon üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunu inceledikleri bir çalışmada elde edilen verilerin Freundlich izotermi ile uyum içerisinde olduğu rapor etmiştir.

Killer ve zeolitler gibi silikat mineralleri üzerlerindeki net negatif yükten dolayı güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip maddelerdir. Bu negatif yük pozitif yüklü türlerin adsorpsiyonu ile ağır metaller gibi katyonları tutma kabiliyetini büyük oranda etkilemektedir (Anonymous 1979 ve Bailey vd. 1999).

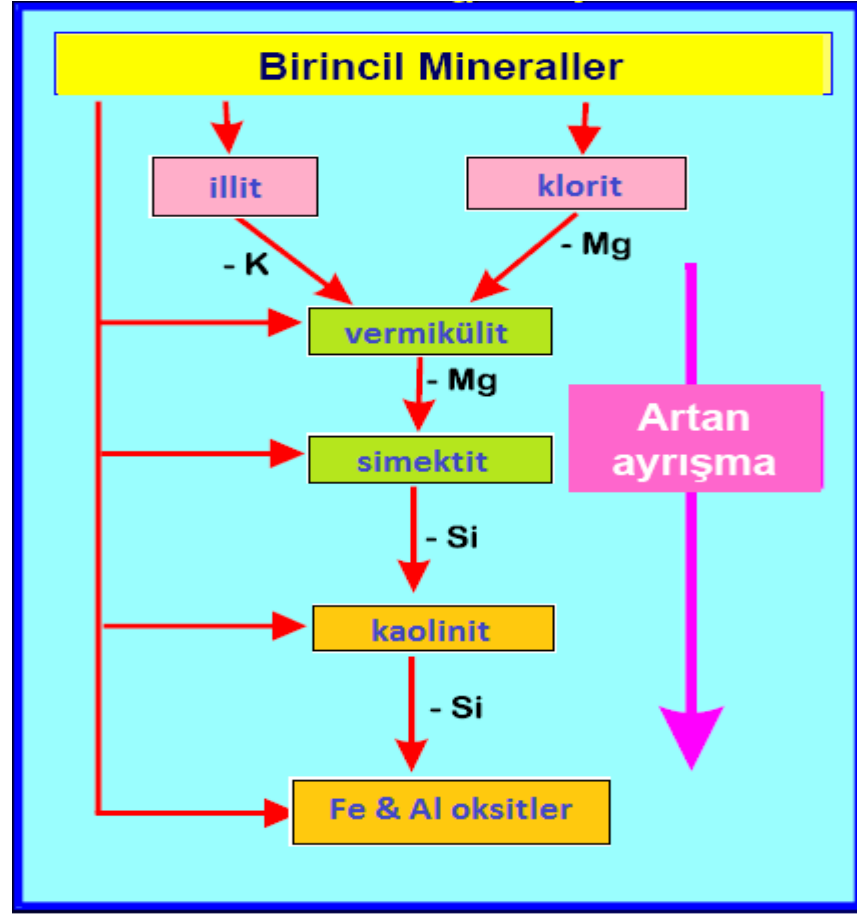
Killer ilk insanlardan bu yana kullanıldığı düşünülen, bilinen en eski ham maddelerdir. M.Ö. Neolitik olarak adlandırılan dönemde Nil ve Fırat nehirleri boyunca görülen tarım yerleşkeleri ve Anadolu'daki Çatalhöyük yerleşkesinde karşımıza çıkması, kilin çok eski zamanlardan beri uygarlığın temel malzemesi olduğu gerçeğini desteklemektedir (Tahberer 2006). Yaklaşık olarak dokuz bin yıldan beri inşaat malzemesi olarak kullanıldığı, ilkyazının kil levhalar üzerine yazıldığı ve sabun yerine kullanılan ilk temizlik maddesinin de kil olduğu sanılmaktadır. Killer ve kil mineralleri birçok bilim dalının, sanatın ortak çalışma alanlarından biri olmuştur. Seramik ve heykel sanatının da temel malzemelerinden olan kil, su ile ıslatıldığında plastik çamur haline getirilebilmesi ve bu sayede işlenerek kolaylıkla şekillendirilebilmesi yani kısacası biçimlendirmeye uygunluğu açısından her dönem tercih edilmiştir. Günümüzde, killer plastiklik, nem tutma ve mukavemetleri yanında organik ya da inorganik her türlü iyonla yer değiştirmesi, yüksek adsorplama özeliği ve katalitik etkinlikleri gibi diğer teknolojik özellikleri nedeniyle 100'ü aşkın alanda endüstriyel ham madde olarak kullanılmaktadır. Bu kullanım alanları seramik ve çimento üretiminden; kağıt, petrokimya ve inşaat endüstrisine; bitkisel yağ, bira, şarap ve meyve sularının ağartılmasına; radyoaktif atıkların ve atık suların temizlenmesine; ilaç, sabun, deterjan, diyafram, elektrot, katalizör, lastik ve plastik üretimine kadar uzanan geniş bir yelpazeye sıralanabilir (Adams ve Evans 1979, Sarıkaya vd. 1982, Adams 1987, Sarıkaya 1987, Grim 1988, Clarke 1989, Murray 1991, Bren vd. 1997, Falaras vd. 2000, Noyan 2001). Killerin farklı amaçlarla farklı alanlarda kullanılmalarına olanak sağlayan, doğada yaygın olarak bulunuşları ile kil minerallerinin sahip oldukları üstün kimyasal ve fiziksel özellikleridir

(Murray 1999). Killerin kullanımından önce mineralojisi ve kimyasal bileşimi yanında termal davranışlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Kil mineralleri volkanik tüflerin değişiminden ya da tabakalı silikatların hidratlanması ile oluşur. Hava koşulları, pH ve ortamdaki katyonlar kil minerallerinin oluşumunda etken olmaktadır. Ortamda yüksek miktarda K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} bulunuşu öncelikle montmorillonit ve illit gibi üç katmanlı kil minerallerinin oluşmasına neden olur. Eğer K^+ iyonları fazla ise illit mineralleri, Mg^{2+} iyonları fazla ise montmorillonit mineralleri, çok fazla Mg^{2+} iyonunun varlığı halinde de klorit minerali oluşur. Asidik ortamda iki katmanlı kaolinit minerali oluşmaktadır.

Mikalar küçük taneciklere ayrıldıkça K^+ iyonu değiştirme kapasiteleri artar ve illite dönüşürler. İllitin K^+ kaybı ve de tabakaları aralanmaya devam ederse K^+ yerine eğer ortamda varsa Ca^{2+} ve Mg^{2+} geçer. Bu gelişme ile illit, vermikülite veya montmorillonite dönüşür.

Kil mineralleri ortamın sürekli değişen fizikokimyasal özelliklerine göre şekil 1.1’de görüldüğü gibi birbirine dönüşebilmektedir.



Şekil 1.1 Killerin ayrışması (Demir 2008)

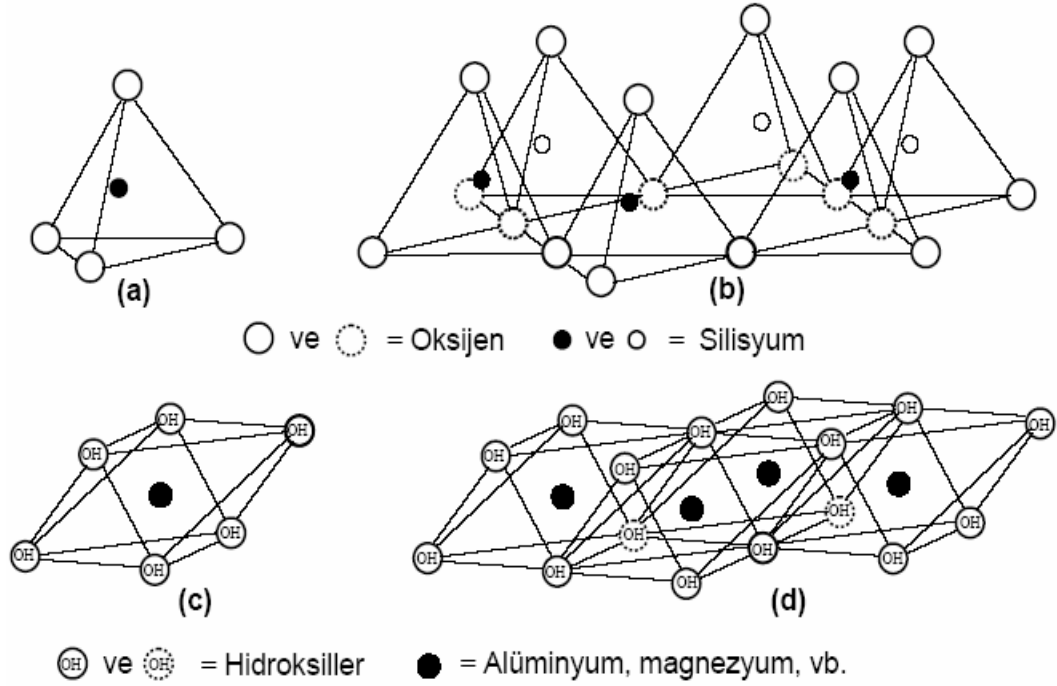
Killer içinde kaolinit, simektit, illit, klorit, paligorskit ve sepiolit gibi kil mineralleri yanında zeolit, feldispat, karbonat, silika polimorfları gibi çok sayıda kil dışı mineral az ya da çok ölçüde bulunabilmektedir. Kil minerallerinin türü yanında çokluğu ve kil dışı minerallerin azlığı killerin ekonomik değerini yükseltmektedir. Doğada saf bir kil mineraline ender olarak rastlanmaktadır. Mineral içerikleri ve minerallerinin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilmektedir (Grim 1962, Kingery vd. 1976, Sarıkaya 1987).

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Killer ve Kil Mineralleri

19. yüzyıldan bu yana killer için birçok farklı tanımlar yapılmaktadır. Bunlar killere ait özelliklerden yola çıkılarak yapılan tanımlardır. Tane boyutu 2 μm 'den küçük, tabakalı yapıda, ıslatıldığında plastik hale gelen, ısıtıldığında ise sertleşen hidratlaşmış alüminyum silikat minerallerinden oluşan (Kumbasar 1977, DPT Madencilik ÖİK, End. Ham. Alt. Kom. 2001), toprağın en küçük kesiti ve koloidal özellik gösteren yüklü taneciklerden oluşan kristal yapılar olarak tanımlanır.

Kil minerallerinin tetrahedron (düzgün dört yüzlü) ve oktahedron (düzgün sekiz yüzlü) olmak üzere farklı iki yapıtaşından oluştuğu ilk olarak Pauling (1930) tarafından X ışınları difraksiyonu ile belirlenmiştir (Brindley ve Brown 1980). Tetrahedronlarda, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise dört adet oksijen atomu bulunacak şekilde atom grupları bir araya gelmiştir. Tetrahedronların tabanları aynı düzlemde kalmak koşuluyla köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden oluşan yapıya tetrahedron katmanı (T) ya da silika katmanı denir. Oktahedronlarda, merkezinde alüminyum atomu, köşelerinde ise altı adet oksijen atomu/hidroksil bulunur. Bu oktahedronların birer yüzeyleri aynı düzlemde kalmak koşuluyla köşelerinden oksijen köprüleri ile birleşmesinden oluşan yapıya oktahedron katmanı (O), gipsit katmanı ya da alümina katmanı adı verilir. Tetrahedron ve oktahedron katmanlarının oluşumu şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

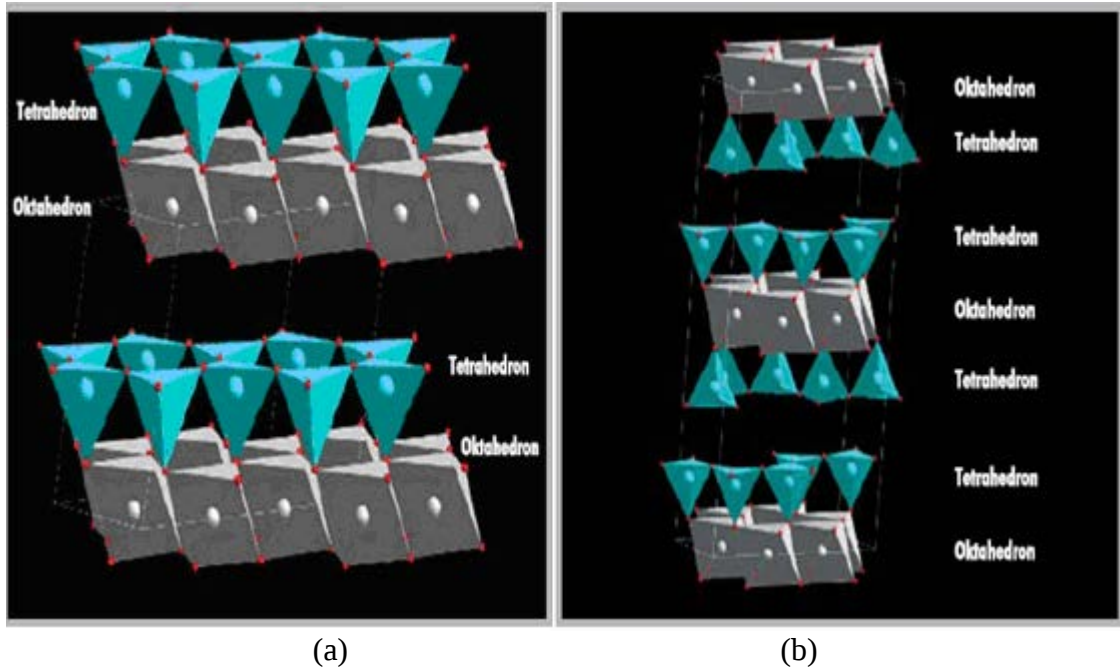


Şekil 2.1.a. Tetrahedron yapıtaşı, b. Tetrahedronların hekzagonal yapıda düzenlenmesi ile oluşturulan tetrahedron tabakası, c. Oktahedron yapıtaşı, d. Oktahedron yapıtaşlarının oluşturduğu oktahedron tabakası (Grim 1968)

Oktahedral katman, oktahedronların hepsinde veya üçte ikisinde katyon bulunmasına göre trioktahedral ve dioktahedral olmak üzere iki şekilde bulunur (Bailey 1980a). Yük denkliğinin sağlanabilmesi için alümina katmanındaki oktahedronlardan yalnızca 2/3'sinin merkezinde alüminyum (Al^{3+}) atomu bulunmakta, geri kalan 1/3'i ise boş kalmaktadır. Bu şekilde olduğunda dioktahedral (ikili düzgün sekizyüzlü) yapı oluşmaktadır. Alüminyum (Al^{3+}) yerine merkez iyonu olarak magnezyum (Mg^{2+}) geçtiğinde her oktahedronun merkezi tamamıyla dolu olan brusit katmanı ya da diğer bir adıyla magnezya katmanı meydana gelir (Grim 1968, Sarıkaya 1987, Sarıkaya vd. 1993, Chitnis ve Sharma 1997). Bu düzenlemeyle de trioktahedral yapı (üçlü düzgün sekizyüzlü) oluşmaktadır.

Tetrahedron ve oktahedron katmanlarının üst üste ve yan yana paket şeklinde bir araya getirilmesi ve ortak konumda bulunan oksijen iyonlarıyla birbirine bağlanması ile kil tabakaları oluşur. Bir tetrahedron katman ile bir oktahedron katmanın bağlanmasıyla kalınlığı 0,72 nm olan iki katmanlı kil tabakası (1:1 tabakası), bir oktahedron katmanının

iki tarafına birer tetrahedron katmanının bağlanmasıyla kalınlığı 1,0 nm olan üç katmanlı kil tabakası (2:1 tabakası) oluşur. Aynı atomların bulunduğu yüzeylere düzlem, birim yapı taşlarının birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılara katman, 2 (TO), 3 (TOT) ve 4 (TOT-O) gibi katmanların birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılara ise tabaka adı verilir. Bunlardan iki katmanlı 1:1 (TO) ve üç katmanlı 2:1 (TOT) kil minerallerinin oluşumu şekil 2.2’de gösterilmiştir. Kil mineralleri için verilen katman ve tabaka tanımlarının birbiri ile karıştırılmaması iyi bir anlatım için büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.2.a. İki katmanlı TO (1:1), b. Üç katmanlı TOT (2:1) kil tabakaları (Ustaoglu 2007)

İki katmanlı (TO, 1:1) kil minerallerinde yer alan tetrahedronların oksijenleri, katmanın üst yüzeyinde bir oksijen düzlemi oluştururken, oktahedronların alt yüzeyindeki oksijenlerin açıkta kalan eksi yükleri hidrojen iyonu (H^+) ile OH⁻ düzlemi oluşturmaktadır. İki katmanlı iki tabaka üst üste geldiğinde tetrahedronların oksijenleri ile oktahedronların hidroksitleri arasında hidrojen bağları (O-H-O) oluşur. Bu nedenle, katmanlar arasına su ve benzeri moleküllerin girmesi zorlaşır ve katmanlar arası istenilen ölçüde açılmaz.

Üç katmanlı (TOT, 2:1) simektit tabakasının ortasında bir oktahedron katmanı, alt ve üstte ise birer tetrahedron katmanı bulunmaktadır. Tetrahedronlardan dolayı katmanın iki yüzeyinde de oksijen düzlemleri yer alır. Kil katmanlarının üst üste gelmesi ile oksijen düzlemleri de karşı karşıya gelmiş olurlar. Eksi yüklü oksijen iyonlarını birbirine bağlayan katyon olmadığı için tabakalar birbirini elektriksel olarak çekmez. Bu nedenle, üç tabakalı (2:1) simektit minerallerinde tabakalar arası açıklık çekilen su miktarı arttıkça artarak 1,8 nm'ye dek yükselebilir.

TO (1:1) veya TOT (2:1) tabakalarının elektrik yükü bakımından nötr olduğu durumlarda, tabakalar arası ya boş kalmakta ya da su ile dolmaktadır. Tabakaların elektrik yükü bakımından nötr olmadığı yapılarda ise yük dengesi, tabakalar arasına giren katyonlarla sağlanır. Tabakalar arasındaki bağlar kovalent ve iyonik yapıda bulunan katmanlar arası bağlara göre zayıftır. Bu nedenle, her türden organik ve inorganik katyonla çözeltide yer değiştirebilirler.

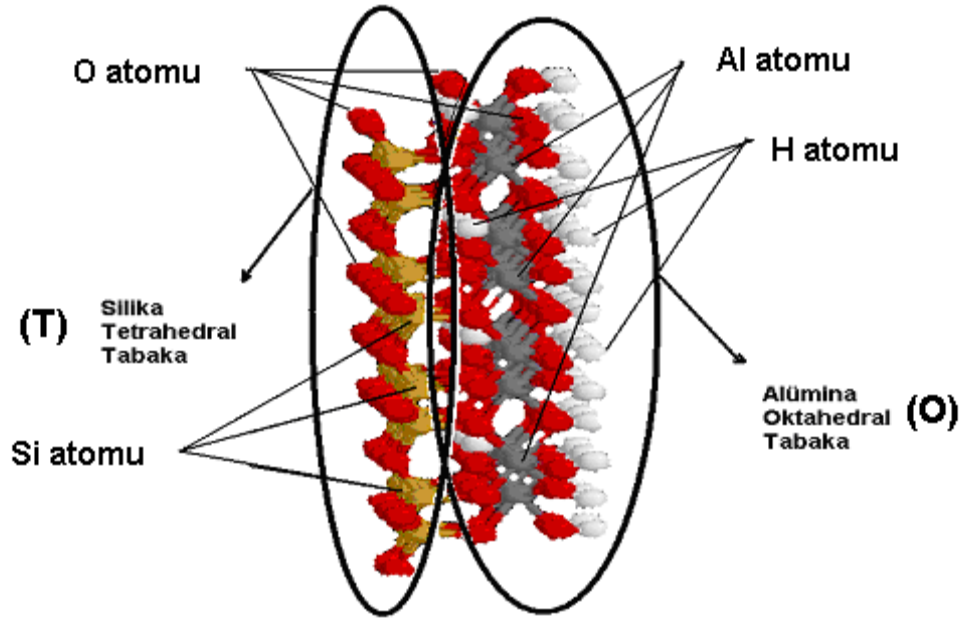
Kil mineralleri silikatlar bünyesinde bulunan fillosilikat grubuna aittirler (Bailey 1980a). Fillosilikatlar tabaka türüne (2:1 ya da 1:1), tabaka yüküne ve tabakalar arasına giren birimlere göre sınıflandırılır (Bailey 1980b). Tetrahedral ve oktahedral tabakaların farklı birleşimleri farklı mineral yapılarının oluşmasına neden olur. Sınıflandırmada oktahedral katmanların dioktahedral veya trioktahedral olma durumuna göre de bir alt sınıflandırma yapılmaktadır. Ayrıca, yapı birimlerinin istifleniş şekli ve kimyasal bileşimi de dikkate alınır. Önemli fillosilikat mineraller arasında en yaygın olarak kaolinit, talk, profillit, simektit, vermikülit, klorit ve mika gelmektedir. Bu mineraller çevre koruma işlerinde de oldukça sık kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanları ve tabaka yüklerinin büyük olması bu minerallerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmalarında önemli bir etkidir. Çizelge 2.1'de fillosilikatların sınıflandırılması görülmektedir.

Çizelge 2.1 Fillosilikatların (kil minerallerinin) sınıflandırılması (Eslinger ve Pevear 1988, Karakaya 2006)

Tabaka Türü	Tabaka Yüğü	Grup adı	Alt grup adı (oktahedral durum)	Türler
1:1	z~0	Serpentin-Kaolin	Serpentinler (tO) Kaolinler (dO)	Krizotil, antigorit, lizardit Kaolinit, dikit, nakrit, halloysit
2:1	z~0	Talk-Profillit	Talk (tO) Profillit (dO)	Talk Profillit
	z~0,2-0,6	Smektit	Smektit (tO) Smektit (dO)	Saponit, hekronit Montmorillonit, bidellit, nontronit
	z~0,2-0,6	Vermikülit	Vermikülit (tO) Vermikülit (dO)	Vermikülit Vermikülit
	0,2<z <0,9	İllit	İllit (tO) İllit (dO)	- İllit, glokonit
	z~1,0	Mika	Mika (tO)	Biyotit, flogonit, lepidolit
	z~2,0		Mika (dO)	Muskovit, paragonit
		Kırılğan Mika	Kırılğan Mika(dO)	Margarit
	z~değişken	Klorit	Klorit (tO-tO) Klorit (dO-dO) Klorit (dO-tO) Klorit (tO-dO)	Fe ²⁺ , Mg, Mn, Ni bileşimliler Donbasit Sudoyit, kokeyit (Li) Tür Bilinmiyor
	z~değişken	Sepiolit- Paligorsikit	Sepiolit (tO) Paligorsikit (dO)	Sepiolit Paligorsikit

2.1.1 Serpentin-Kaolin grubu

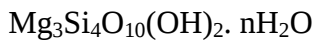
TO (1:1) tipi fillosilikatlardan serpentin-kaolin grubu minerallerin dioktahedral alt grubu olan kaolin; kaolinit, halloysit, dikit ve nakrit minerallerinden oluşur. Kaolin grubu kil mineralleri, elektrik yükü bakımından nötr 1:1 katmanlarından meydana gelmektedir (Bailey 1980b).



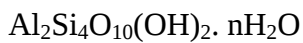
Şekil 2.3 Kaolinit mineralinin atom düzeni ve tabakalarının şematik olarak gösterimi

2.1.2 Talk-Profilit grubu

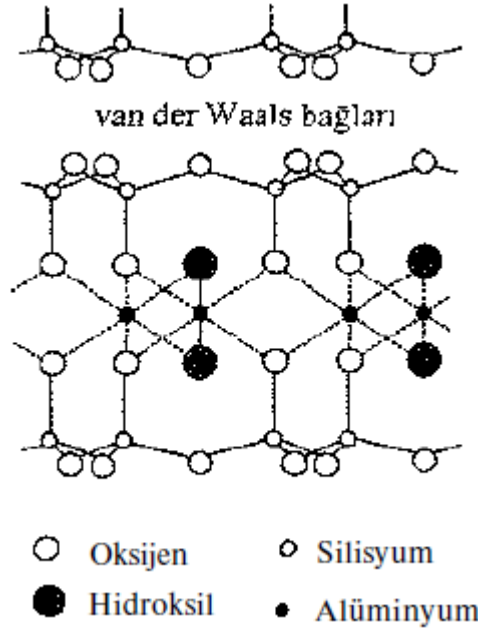
TOT (2:1) tipi fillosilikatların elemanları olan talk ve profilit, sırasıyla en basit trioktahedral ve dioktahedral üç katmanlı minerallerdir. Talk, kimyasal formülü



olan sulu bir magnezyum silikattır. Profilit ise kimyasal formülü



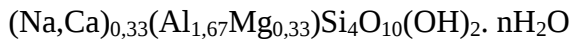
olan bir alüminyum silikattır. Profillit mineralinin şematik gösterimi şekil 2.4'te verilmiştir.



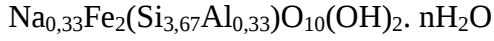
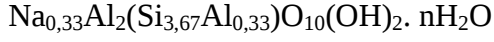
Şekil 2.4 Profillit mineralinin şematik gösterimi

2.1.3 Simektit grubu

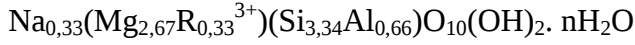
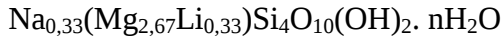
Simektitler iki tetrahedral tabakası arasında oksijen iyonlarının paylaşıldığı bir oktahedral tabakasından oluşur. İzomorfik katyon değişimleri simektitlerin farklılaşmasına neden olur. En yaygın olan simektit minerali montmorillonittir. Montmorillonit ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile doğal olarak türeyen bidellit, nontronit, hektorit ve saponit gibi kil minerallerinin oluşturduğu sınıf simektit grubu olarak adlandırılır (Grim 1968, Pinnavaia 1983). Montmorillonit dioktahedral yapıda bir mineral olup genel formülü



şeklinde. Montmorillonitlerde oktahedral tabakada katman yükü oluşurken, genel formülleri sırasıyla

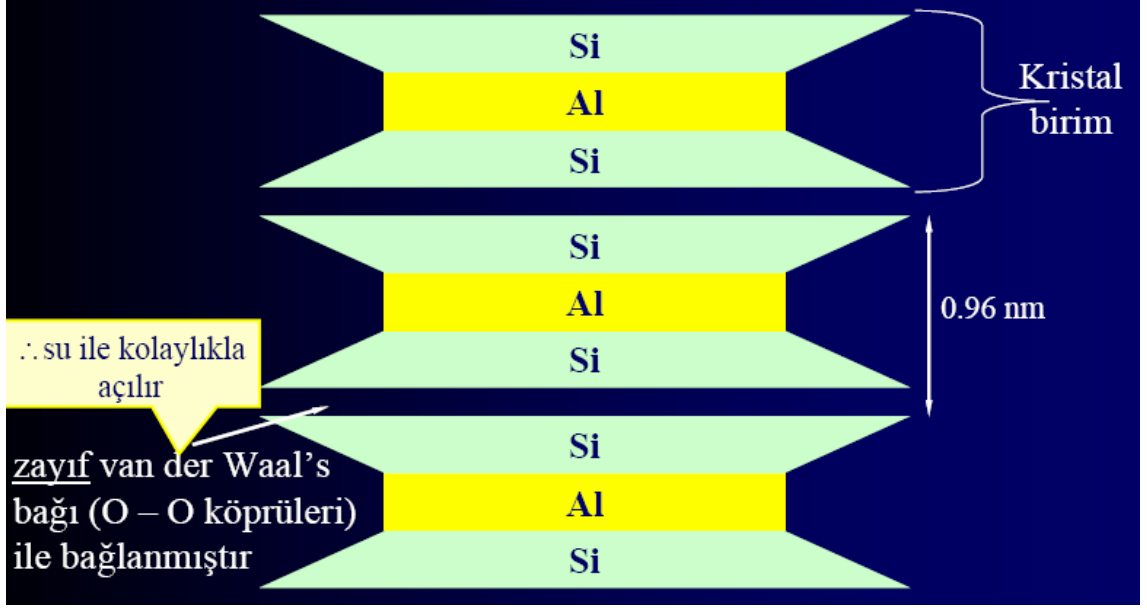


şeklinde olan ve dioktahedral yapıda bulunan bidellit ve nontronitte ise tetrahedral tabakada yer değişimleriyle katman yükü oluşur. Fe^{3+} ün Al^{3+} ile yer değiştirmesiyle oluşan nontronit, bidellite çok benzemektedir. Nontronit, bazik kayaların ilk ayrışma ürünleri hariç, topraklarda çok az bulunur (Sherman vd. 1962). Simektit grubunun trioktahedral yapıda bulunan hektorit ve saponit kil mineralleri ise sırasıyla



genel formülleriyle gösterilmektedir (Moore ve Reynolds 1997). Hektorit mineralinde oktahedral boşluklardan kaynaklı yüksek oranda Mg^{2+} iyonu bulunmakta ve Lioktahedral yer değişimleri önemli ölçüde gözlenmektedir. Saponit minerali ise hektoritte olduğu gibi yüksek oranda Mg^{2+} iyonu içermesinin yanı sıra kimyasal analizinde oktahedronda Mg^{2+} yerine çok az miktarlarda Al^{3+} ve Fe^{3+} yer değiştirmesi olduğu belirlenmiştir.

Montmorillonit mineralinin birim katmanı TOT (2:1) şeklindedir (Berger 1941). Çok sayıda TOT (2:1) birim katmanının paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri, bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de montmorillonit minerali meydana gelir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Montmorillonit mineralinin şematik gösterimi (Demir 2008)

Silika katmanındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezine Si^{4+} iyonları yerine Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi, alümina katmanındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{3+} iyonları yerine Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı daha düşük olan iyonlar geçer. İyonların değerliklerindeki bu farklılık sebebiyle yapıda negatif yük fazlalığı ya da pozitif yük eksikliği meydana gelir. Oluşan negatif yük fazlalığı da katmanlar arasına giren Na^{+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonların kil minerallerine bağlanması ile yani bir diğer deyişle katyonların adsorpsiyonu ile dengelenir. Bu şekilde örgü içinde birbirine yaklaşık çapta (aynı koordinasyon sayısına sahip katyonlar) fakat farklı pozitif elektrik yüküne sahip katyonların yer değiştirmesi izomorfik yer değiştirme olarak adlandırılır. İzomorfik yer değiştirmeler özellikle montmorillonit minerallerinde önemlidir. İzomorfik yer değiştirmelerin montmorillonitlerde fazla olması nedeniyle de yüklerin dengelenmesi için bağl olarak adsorplanan katyonların miktarının fazla olması gerekir ve bu nedenle montmorillonitlerin KDK değerleri yüksektir (Yalçın 2000). İnorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebilen Na^{+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonlar, katmanlar arasında doğal olarak yer alan suyun içinde bulunmaktadır. Bu katyonlardan Na^{+} iyonu, katmanlar arasına girdiğinde sodyum montmorillonit (Na-M), Ca^{2+} iyonu girdiğinde ise kalsiyum montmorillonit (Ca-M) oluşmaktadır. Na^{+} iyonu Ca^{2+} iyonuna göre tabakalar arasına oldukça fazla miktarda suyun girmesine ve mineralin çok şişmesine neden olmaktadır (Parker vd. 1980, Pennino vd. 1981). Bu

nedenle de Na-M, Ca-M'e göre çok daha uzun ömürlü süspansiyonlar verir. Na-M'in katman kalınlığı $d(001)=1,2$ nm iken Ca-M'in katman kalınlığı $d(001)=1,5$ nm'dir. Katman kalınlıkları farkı yardımıyla X-ışınları difraksiyonu izlerinden kil içindeki mineralin Na-M ya da Ca-M olduğu kolaylıkla belirlenebilir. İyon değişimi ile Na-M ve Ca-M birbirine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir.

2.1.4 Vermikülit grubu

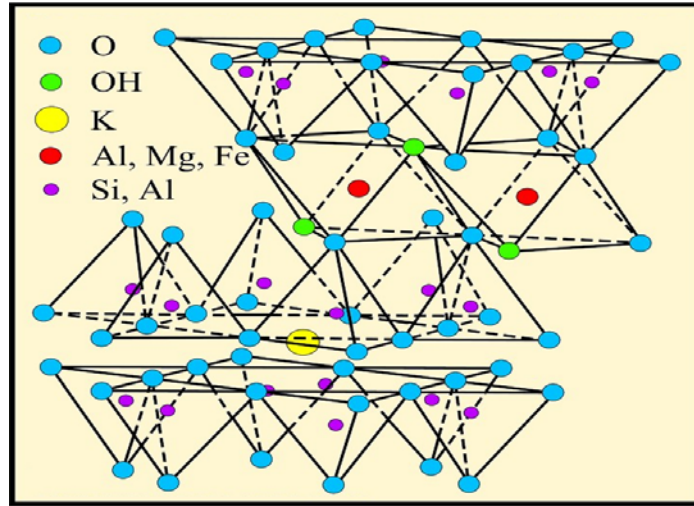
Fillosilikatların bir başka grubunu oluşturan vermikülit montmorillonite oranla daha fazla tabaka yüküne sahiptir. Bu tabaka yükü de tetrahedronda Si^{4+} yerine Al^{3+} yer değişimlerinden oluşmaktadır. Vermikülitler dioktahedral ya da trioktahedral yapıda olabilirler. Tabakaları arasında Mg^{2+} veya Ca^{2+} gibi katyonlar ile iki moleküler su ($2H_2O$) katmanı bulunur. Tabakaları arasında sulu katyonların bulunması diğer minerallerden ayırt edilmelerinde önemli bir ölçüttür.

2.1.5 İlit-Milika grubu

İllit grubu veya mika grubu kil minerallerinin simektit grubundan farkı, potasyum (K^+) içermeleridir. TOT (2:1) tabaka yapısında olmalarının yanı sıra tabakaları negatif yüklüdür. Tabakalar arasında bulunan katyonlar kuvvetli iyonik bağlarla yapıya bağlanmışlardır. Kristallerinin daha küçük olması, az kristalleşmiş olmaları ve daha az potasyum (K^+) içermeleri (%4-6) yanında daha fazla kristal suyuna sahip olmaları nedeniyle illitler mikalardan ayırt edilebilirler. Buna karşılık, diğer kil minerallerinden daha fazla potasyum (K^+) içerdikleri ve mikalara çok benzedikleri için illitler mikamsı kil mineralleri olarak tanınırlar. Montmorillonit mineralinin TOT katmanlarındaki Si^{4+} iyonlarının %15-25'i yerine Al^{3+} , Al^{3+} iyonlarının bir kısmı yerine ise Fe^{3+} ve Mg^{2+} iyonlarının geçmesiyle illit minerali oluşmaktadır (Şekil 2.6). Bu mineralinin genel kimyasal formülü



şeklinde olup x değeri 1,0 ve 1,5 arasında değişmektedir. Doğal katman kalınlığı ise $d(001)=1,0$ nm civarındadır (Wentworth 1970, Eberl ve Hower 1976). İlit mineralindeki yük dengliği katmanlar arasında bulunan ve bir başka iyonla kolayca yer değiştiremeyen K^+ iyonları ile sağlanmaktadır (Wentworth 1970).



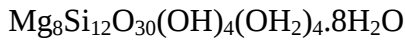
Şekil 2.6 İlit-Mika mineralinin şematik gösterimi (Grimm 1962)

2.1.6 Klorit grubu

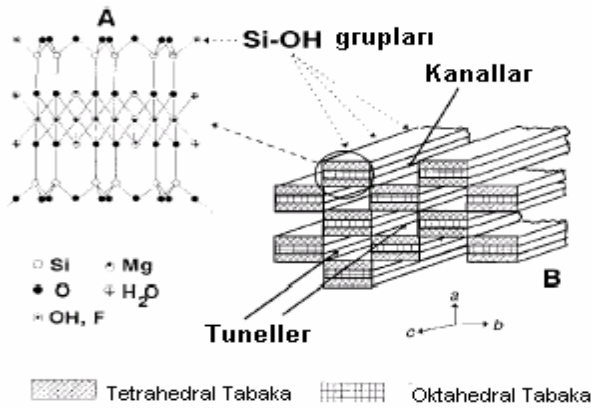
Tetrahedronların merkezindeki Si^{4+} yerine kısmen Al^{3+} geçmesiyle eksi yüklenen 2:1 tabakaları ile Mg^{2+} yerine kısmen Al^{3+} geçmesiyle artı yüklenen burisit tabakası arasındaki iyonik çekim kuvveti nedeniyle dört katmanlı klorit (TOT-O) tabakası oluşur. Kloritlerin dört tabakalı yapısında oluşan katmanların alt yüzünde tetrahedronlara ait oksijen tabakası, üst yüzünde de oktahedronlara ait hidroksilli tabaka bulunur. Bir katmanın oksijen düzlemi ile diğer katmanın hidroksilli düzlemi arasında oluşan hidrojen bağları nedeniyle yüzeyler ve dolayısıyla TOT-O tabakaları birbirine bağlanarak klorit partiküllerini oluşturur. Bu nedenle, klorit grubu killerin aynı kaolinit grubunda olduğu gibi şişmeleri ve tabakalar arası katyonları azdır. Klorit grubu kil mineralleri hidratlaşmış magnezyumlu alüminyum silikatlar olarak nitelenebilir.

2.1.7 Sepiolit-Paligorsikit grubu

Tabakalı yapıdaki diğer kil mineralleri gibi lifli yapıdaki sepiolit ve paligorskit mineralleri de fillosilikat grubu içinde yer almaktadır. Bu mineraller diğer kil minerallerinden farklı olarak kesikli istiflenen oktahedral katmanları içermektedir. Buna karşın tetrahedron katmanların iki yönlü ve sürekli biçimde bağlanmasından dolayı 2:1 tabakalı silikatlardan kabul edilirler (Brindley ve Pedro 1972). Son çalışmalara göre izomorfik iyon değişiminin olmadığı durumda sepiolitin yan birim hücresinin formülü



şeklinde verilmektedir (Yücel vd. 1981). Sepiolit ve paligorskit, ardalanmalı terslenmiş oktahedral tetrahedral bağlantılı kısalmış levhalardan oluşmuştur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Sepiolitin kristal yapısı (Blanca vd. 2001, Yücel vd. 1981)

2:1 birimleri levha olmayıp, zeolitlerinkine benzer biçimde su ve değişebilir iyonların yerleşebildiği açık bir boşluk oluşturarak bağlanmış şeritlerdir. Kristalin su (OH birimleri), 2:1 birimlerinin oktahedral tabakalarında bulunur. Tabaka arası değişim yerleri boşluklarda bulunur.

2.2 Bentonit

Volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması veya bozulmasıyla oluşan, alüminyum ve magnezyumca zengin ve de içerisinde büyük oranda montmorillonit minerali bulunan killere bentonit denilmektedir. İlk defa 1888 yılında ABD'nin Wyoming eyaletinde Fort Benton yakınlarında bulunmuş olan bentonit, Knight (1898) tarafından da bu isimle adlandırılmıştır (Grim 1962). Bentonit, kuvvetli kolloidal özellik gösteren, plastikliği yüksek, yumuşak ve kolaylıkla şekil verilebilen bir çeşit kildir (Gillson 1960, Grim 1988, Murray 1991). Ticari anlamda ise suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktiflendirilmiş, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir kil mineralidir (Grim 1968, İpekoğlu vd. 1997). Bentonit içerisinde doğal katkı maddesi olarak kaolin ve illit gibi kil mineralleri ile jips, kuars, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi kil dışı mineraller de yer almaktadır (Grim ve Güven 1978). Bentonitler doğada beyaz, gri, yeşil, sarı ve pembe olmak üzere çeşitli renklerde bulunmaktadır. Ayrıca bentonit yerine volkanik kil, sabun kil, ağartma kili, ağartma toprağı, adsorlayıcı kil ve adsorplayıcı toprak gibi isimler de kullanılmaktadır (Clarke 1989).

Bentonitler su ile temas ettiklerinde az ya da çok şişme özeliğı gösterirler. Hem şişme özelliklerine göre hem de değişebilen iyonlara göre bentonitler üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar; sodyum bentonit (Na-B), sodyum-kalsiyum bentonit ve kalsiyum bentonit (Ca-B) şeklinde sıralanabilir. Sodyum bentonitler su ile fazla şişerken, sodyum-kalsiyum bentonitler orta derece şişmekte, kalsiyum bentonitler ise oldukça az şişmektedirler. Na-B ve Ca-B karışımı olan sodyum-kalsiyum bentonitlerine ara veya karma bentonitler de denir. Su ile çok şişen Na-B'lerin süspansiyonları uzun ömürlü olurken, su ile az şişen Ca-B'lerin süspansiyonları kısa ömürlüdür (Mingelgrin vd. 1978, Law ve Morgheim 1979). Ham bentonit su ile temasa geçtiğinde en az beş misli şişebiliyorsa ticari bakımdan iyi bir bentonit olarak kabul edilir. Çok daha iyi bentonitler 10-20 kat kadar şişebilmektedir. Su ile şişme özeliğı belli bir sıcaklıktan sonra kaybolan bentonitin kuru haldeki yoğunluğu 2,7-2,8 g/cm³ olup iyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir. Bentonit toz haline getirildiğinde, yoğunluğu hızlı bir düşüş göstererek 1,6-1,8 g/cm³ kadar olur.

Bentonitlerin kimyasal bileşimleri ile kesin olarak hangi tip bentonit oldukları söylenememekle birlikte tahmin yürütülebilmektedir. Bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler (Yüce 1999, Yaylalı vd. 2001)

Bileşen (%)	Na Bentoniti	Ca Bentoniti	Ara Bentoniti
SiO ₂	64,0	59,0	62,0
Al ₂ O ₃	21,0	19,7	15,9
Fe ₂ O ₃	3,5	5,9	3,0
MgO	2,3	5,5	2,6
CaO	0,5	1,7	4,5
Na ₂ O	2,6	0,2	2,0
K ₂ O	0,4	0,2	1,0

Çizelgeye baktığımızda Na₂O+K₂O/CaO+MgO değeri 1 ve 1’den büyük olanlar Na-B, 1’den küçük ve 1/3’e kadar olanlar ara bentonit, 1/3’den küçük olanlar ise Ca-B olarak kabul edilir.

Yukarıdaki doğal sınıflandırmanın yanı sıra bentonitler sülfürik asite (H₂SO₄) karşı gösterdikleri reaksiyonlara göre de sınıflandırılırlar. Bu şekilde bentonitlerin alkali veya toprak alkali bentonit olup olmadıkları da anlaşılabilmektedir (Yaylalı vd. 2001). Bu reaksiyonlara göre bentonitler dört gruba ayrılırlar.

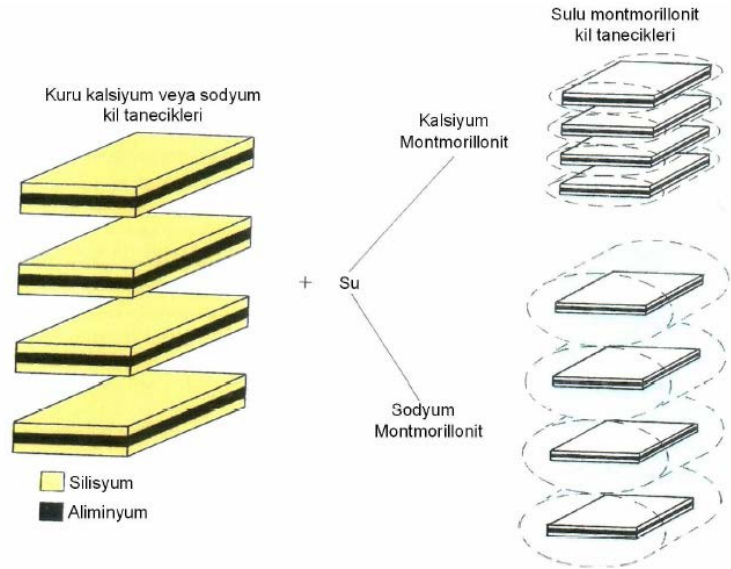
- Alkali Bentonitler: Asitle reaksiyona girdiklerinde özelliklerini koruyan ve kolaylıkla yer değiştirebilen alkali gruplar içeren bentonitlerdir.
- Alkali Yarı Bentonitler: Kolayca yer değiştirebilen alkali gruplar içeren bentonitlerdir. Ancak asitle reaksiyona girdiklerinde özelliklerini kaybederler.
- Toprak Alkali Bentonitler: Kolayca yer değiştiren alkali gruplar içerirler. Asitle reaksiyona girmeden önce veya sonra bir alkali tuzun eklenmesi sonucunda meydana gelen reaksiyonla alkali bentonit haline dönüşebilirler.

d) Toprak Alkali Yarı Bentonitler: Kolayca yer değiştiren alkali gruplar içerirler, ama asitle reaksiyona girdiklerinde alkali bentonit özelliklerini kaybederler.

Bentonitler asit, baz, tuz ve çeşitli organik maddelerle işlenerek özellikleri daha da geliştirilebilmekte; adsorplama, ağartma ve katalitik etkinlikleri yükseltilebilmektedir (Bayram 1991, Noyan 2001).

2.2.1 Bentonitlerin özellikleri

Bentonitler için en önemli ayırt edici özellik bünyelerinde su tutabilmeleridir (Şekil 2.8). Bentonitin bünyesine fiziksel su alması ve kristal yapısının genişlemesine şişme denmektedir. Bentonitlerin şişmesi 2:1 tabakaları arasındaki katyonların türü ve miktarı ile yakından ilgilidir (Suquet vd. 1975, Slade vd. 1991, Sato vd. 1992). 2:1 tabakaları arasında doğal olarak genellikle Na^+ ve Ca^{2+} katyonları bulunmakta olup $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ eşmolar oranı arttıkça şişme de artmaktadır (Laird ve Shang 1997).



Şekil 2.8 Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiklerinde yapılarında oluşan değişim (Özdemir ve Özcan 2007)

Bentonitlerin partikül şekli, partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, yüzey yük yoğunluğu, jelleştirme gücü, şişmesi, süspansiyonlaşabilmesi, süspansiyon bulanıklığı,

zeta potansiyeli, süspansiyonların çamurlaşabilmesinin birer ölçüsü olan viskozite ve akma gerilimi gibi reolojik nicelikler koloidal özellikler arasında yer almaktadır (Van Olphen 1963, Dalgada vd. 1986, Bozdoğan 1990). Bu koloidal özellikler de bentonitin ne tip bir bentonit olduğu oldukça önemlidir (Brandenburg ve Lagaly 1988).

Bentonitler montmorillonit mineralinden gelen değişken plastisite özeliğine sahiptir. Bu özeliği gösteren bentonitler su içeriği sabit kaldığı halde, basınç ve sarsıntı gibi etkenlerle plastisitelerini değiştirirler ve hatta fazla basınç altında akıcı hale de gelebilirler.

2.2.2 Bentonitlerin kullanım alanları

Bentonitlerin yapısı ve bileşimi endüstride kullanımı açısından son derece önemlidir. Tane boyu, tane şekli, yüzey kimyası, yüzey alanı, renk, aşındırma, viskozite, plastisite, absorpsiyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli özellikleri endüstriyel alanlardaki kullanımını büyük ölçüde etkilemektedir (İpekoğlu vd. 1997). Geniş bir kullanım alanı olan bentonitin en önemli tüketildiği alan sondaj sektörüdür. Sondaj sektörü başta olmak üzere aşağıda sıralanmış olan pek çok endüstriyel alanda da önemli ölçüde kullanılmaktadır. Kullanım alanlarına göre bentonitin çeşidi değişmekte ve bu kullanım alanlarına göre hazırlanmaktadır. Kullanım alanlarının bir kısmı da aşağıda sıralanmıştır (Anonim 2001).

- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600°C'a kadar dayanmaktadır);
- Demir çelik sanayisinde demir tozlarının peletlenmesinde;
- İnşaat mühendisliğinde temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede;
- Yemelik sıvı yağların ağartılmasında;
- Gıda sanayisinde hayvan yemine katkı olarak;
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında;
- İlaç, kağıt, lastik sanayisinde dolgu maddesi olarak;
- Çimento ve seramik sanayisinde katkı maddesi olarak;

- Evcil hayvanların altlarına yayılacak atıkların kolay temizlenmesinde;
- Petrol rafinasyonunda;
- Atık suların temizlenmesinde;
- Gübre yapımı ve toprak ıslahında;
- Kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya, camcı macunu ve tutkal yapımında dolgu veya ara madde olarak;
- Boya sanayisinde, yangın söndürücülerde ve birçok kimya sanayisinde katalizör olarak kullanılabilmektedir.

2.2.3 Türkiye’de ve dünyada bentonit üretimi

Bentonit Türkiye’de magmatik kayalar, volkanik ara katkılı çökel ve salt çökel birimlerinin içinde bulunmaktadır. Türkiye oldukça geniş bentonit yataklarına sahip bir ülkedir. Yataklar ağırlıklı olarak Marmara, Orta Karadeniz ve Orta Anadolu bölgelerinde bulunur (Anonim 2001). Bu yatakların küçük bir bölümü sondaj bentoniti, büyük bir bölümü ise paletleme ve döküm bentoniti özeliğindedir. Kütahya, Ünye-Fatsa, Tirebolu-Giresun gibi yataklar ise son yıllarda önemi giderek artmakta olan beyaz bentonit özeliğinde olup kağıt ve deterjan sanayisinde ve de ayrıca yağların ağartılmasında kullanım alanı bulmaktadır (İpekoğlu vd. 1997, Anonim 2001).

Türkiye bentonit rezervleri yaklaşık 281.000 milyon tondur (İpekoğlu vd. 1997). Ülkemizde 1960’lı yıllardan bu yana bentonit tüketimi giderek artış göstermiştir (Anonim 2001). Türkiye’nin en önemli bentonit yatakları Enez (Edirne), Kütahya, Eskişehir, Kalecik (Ankara), Eldivan-Kurşunlu-Ilgaz (Çankırı), Reşadiye (Tokat), Ünye-Fatsa (Ordu) bentonit yataklarıdır. Bunlara ilaveten Balıkesir, Konya, Trabzon, Giresun, Malatya ve Elazığ bölgelerinde de yataklar bulunmaktadır (İpekoğlu vd. 1997, Yaylalı vd. 2001). Ülkemizdeki başlıca bentonit yataklarının dağılımı şekil 2.9’da verilen haritada görülmektedir.



Şekil 2.9 Türkiye’de bentonit yataklarının dağılımı (Demir 2008)

Dünya bentonit rezervi yaklaşık olarak 1870 milyon ton civarındadır. Dünyanın en önemli bentonit rezervleri ABD, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere’de bulunmaktadır. Çizelge 2.3’te ülkelere göre bentonit rezervi dağılımları verilmiştir.

Çizelge 2.3 Dünya bentonit rezervleri (Anonim 2001)

Ülke	Rezerv (milyon ton)
Amerika	950
Kuzey Amerika	900
Güney Amerika	50
Avrupa	720
SSCB	250
Türkiye	370
Diğer	100
Afrika	-
Asya	-
Avustralya	50
Diğer	150
Toplam	1870

2.3 Adsorpsiyon

İki faz arasındaki düzleme yüzey ya da arayüz denir. Sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı, katı-katı ve katı-gaz arayüzlerindeki fiziksel ve kimyasal olaylar bu arayüzleri oluşturan yığın fazlar içindekilerden oldukça farklıdır. Doymamış kuvvetler nedeniyle arayüzlerdeki atom, iyon veya moleküller yığın fazlarda bulunanlara göre daha etkindirler. Atom, iyon ve molekül gibi taneciklerin bir katı yüzeyinde tutunması olan adsorpsiyon olgusu bu nedenle ortaya çıkmaktadır (Sarıkaya 2008).

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki atom, iyon veya moleküllerin bir katının aktif yüzeyinde fiziksel veya kimyasal olarak tutunmasıdır. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan, yüzeyinde tutanlara ise adsorblayıcı denir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir (Sarıkaya 2008).

Çözeltideki herhangi bir bileşenin katı yüzeyindeki fiziksel adsorpsiyonu, temel olarak adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan moleküllerin arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Adsorplanan moleküllerin katı yüzeyine kimyasal bağlarla tutunması kimyasal adsorpsiyon olarak bilinmektedir (Shukla vd. 2009).

Metaller ve plastikler dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri şeklinde sıralanabilir. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler; çapı 2 nm'den küçük ise mikrogözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm'den büyük ise makrogözenek olarak adlandırılırlar (Yıldız 2004). Son yıllarda genişliği 2-100 nm arasında olan oyuklara nanogözenek denilmektedir.

2.3.1 Killerin adsorplama özellikleri

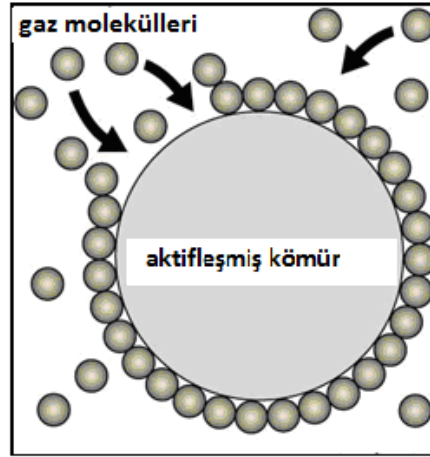
İnorganik ve organik molekül ve iyonların tümü az ya da çok killer üzerine adsorplanmaktadır. Gazların ve buharların adsorpsiyonu genellikle fiziksel olmasına karşın iyonların adsorpsiyonu genellikle kimyasal olmaktadır. Killerin adsorplama kapasitesi taneciklerin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır (Kuşvuran 2003).

Killer içinde her tür gözenek bulunmaktadır. Özgül yüzey alanı ($S \text{ m}^2/\text{g}$) büyük ölçüde mikro- ve mezo-gözenek duvarlarından kaynaklanmakta ve bu gözeneklerde kil minerallerinin katmanları arasında yer almaktadır. Oldukça saf kaolinit minerallerinin özgül yüzey alanı $15\text{-}20 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında ilit mineralinin $80\text{-}90 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında, montmorillonit mineralinin ise $30\text{-}760 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmektedir. Kil dışı mineralleride içeren killerin özgül yüzey alanları bu değerlerin yanında oldukça küçük kalmaktadır. Organik moleküller katman yüzeylerinin yük yoğunluğuna bağlı olarak katmanlara farklı doğrultuda yönelip killerin şişmesine yol açarlar.

2.3.2 Adsorpsiyon türleri

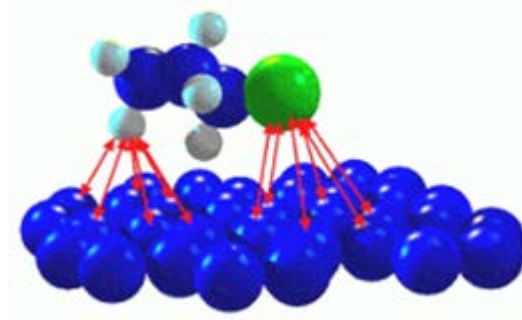
Adsorplanacak maddenin, çözücünden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek ilgisinden ileri gelir. Bu ilgi fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözülmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Bunlar fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyondur (Yıldız 2004).

a) Fiziksel adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyonda, Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır. Düşük sıcaklıklarda meydana gelir ve adsorpsiyon ısısı düşüktür. Yüzeyin örtülmesi tek ya da çok tabakalı olabilir (Yıldız 2004).



Şekil 2.10 Fiziksel adsorpsiyon

b) Kimyasal adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, tepkime ısısından daha büyüktür. Fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetli bir adsorpsiyon türüdür. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekülü yüzeyden koparmak büyük enerji gerektirir ve bu, adsorplayıcının deformasyonu ile sonuçlanabilir. Kimyasal kuvvetlerin etkin aralığı, adsorplanan molekülün boyutlarındanadır (Pattersen vd. 1970).



Şekil 2.11 Kimyasal adsorpsiyon

c) İyonik adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunur. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeyde tutunur.

Çoğu adsorpsiyon olayında bu üç adsorpsiyon türü birlikte veya art arda görülür (Pattersen ve Murray 1970).

2.3.3 Çözeltilerden adsorpsiyon

Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında birim miktar adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, çözeltinin derişimine bağılıdır. Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının derişimle değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir.

$$Q(\text{mg g}^{-1}) = f(C_d) \quad \text{ya da} \quad Q(\text{mg g}^{-1}) = f(C_d/C_0) \quad (2.1)$$

Burada C_d çözeltinin adsorpsiyon sırasındaki denge derişimini ve C_0 ise aynı çözeltideki başlangıç derişimini göstermektedir. Adsorplanan miktarlar (Q) ise

$$Q = (C_0 - C_d)v/m \quad (2.2)$$

$$Q = \text{Adsorplanan miktar} / \text{mg g}^{-1}$$

$$C_0 = \text{Başlangıç derişimi} / \text{mg L}^{-1}$$

$$C_d = \text{Örneklerin denge derişimi} / \text{mg L}^{-1}$$

$$v = \text{Çözelti hacmi} / \text{L}$$

$$m = \text{Adsorban kütlesi} / \text{g}$$

eşitliğinden bulunur (Gürses vd. 2006, Weng ve Pan 2007, Baybaş ve Ulusoy 2012). Buna göre adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanan madde miktarıyla, çözeltideki denge derişimi arasında adsorpsiyon izotermi çizilir. Çizilen bu adsorpsiyon izotermi üzerinde kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonlar birbirinden ayrılarak kimyasal adsorpsiyon kapasitesinden katyon değiştirme kapasitesi (KDK) ve fiziksel adsorpsiyon kapasitesinden özgül yüzey alanı (S) aşığıdaki gibi hesaplanır (Önal vd. 2012).

$$KDK = 1000 (Q_{ex}/M) \quad (2.3)$$

Q_{ex} = İzotermden okunan katyon değişim değeri

M = Boyanın mol kütlesi

$$S = (Q_{ad}/M) L\alpha \quad (2.4)$$

Q_{ad} = İzotermden okunan fiziksel adsorpsiyon değeri

M = Boyanın mol kütlesi

L = Avogadro sabiti

α = Boyanın kapladığı alan

2.3.3.1 Metilen mavisi ve katyonik boya adsorpsiyonu

Uçucu olmayan boyar maddeler su, alkol ve diğer bazı çözücülerde çözülerek iki bileşenli karışımlar hazırlanır. Bu karışımların özellikleri her iki bileşeni de uçucu olan sıvı-sıvı karışımların özelliklerinden farklıdır. Bileşenlerinden biri uçucu olan ikili sıvı karışımdan uçucu olmayan bileşenin adsorpsiyonu ile iki bileşeni de uçucu olan sıvı karışımdan bileşenlerin yarışmalı adsorpsiyonu birbirinden farklıdır. İkili sıvı-sıvı karışımlarından olan yarışmalı adsorpsiyonda asorplanmış faz sıvı özelliği gösterdiği halde, uçucu olmayan bileşenin çözeltisinden adsorpsiyonu ile oluşan adsorplanmış faz katı özelliği göstermektedir. Uçucu olmayan bileşenin çözeltisinden katı adsorplayıcı üzerinde tutunmasına “katı adsorpsiyonu” denilmektedir. Boyar maddelerin ve diğer uçucu olmayan organik bileşiklerin çözeltilerinden adsorpsiyonu üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır (Vickerstaff 1954, Rattee ve Breuer 1974). Özellikle, tekstil endüstrisinde boyama olarak adlandırdığımız boya adsorpsiyonu önemli bir yer tutmaktadır (Iyer ve Badi 1968, Iyer ve Singh 1969).

İyonik veya moleküler olarak çözünebilen bazı boyar maddelerin kil minerallerinde adsorpsiyonu sonucu ortaya çıkan renk karakteristik olup killerin ön tanısında kullanılır. Örneğin, malakit yeşili adsorplanmış kaolin koyu mavi, montmorillonit deniz mavisi talk ise maviye çalan yeşil rengi almaktadır (Bosazza 1940). Killerin tanınmasında

kullanılan diğer bazı organik boyar maddeleri; metilen mavisi, metanil sarısı, Kongo kırmızısı, metil viyole, benzidin, benzidin hidroklorür, safranin Y, viktoria saf mavisi ve karbolan mavisi olarak sıralayabiliriz (Bosazza 1944, Bosazza 1941, Mielenz ve King 1950). Boyar maddelerin iyonlaşabilenleri, zayıf asidik ve baziklik yanında indirgen ve yükseltgen özelliklere de sahiptir (Malherbe ve Weiss 1948). Örneğin metilen mavisi iyonlaştığında bazik olan bir katyon, metanil sarısı iyonlaştığında ise asidik olan bir anyon vermektedir.

İyonik boyar maddeler killerde olduğu gibi iyonik yüzeylerde kimyasal olarak tutunabilmektedirler (Plesch ve Robertson 1948). Kimyasal olarak adsorplanan boyar madde miktarından, killerin değiştirebilecekleri maksimum iyonların miktarına yani “katyon değiştirme kapasitesi” ne geçilebilmektedir (Hendricks 1941, Gieseking 1939, Grim 1947, Hauser ve Leggett 1940, Stul ve Leemput 1982). Killer boyar madde özelliği taşımayan bazı organik bileşikler ile de kimyasal ve fiziksel olarak etkileşerek kil-organik bileşik kompleksleri oluştururlar (Bradley 1945, MacKenzie 1948, MacEwan 1948, Barrer 1978). Etilen glikol ve etilen glikol monoetil eter gibi organik bileşiklerin adsorpsiyonu ile killerin özgül yüzey alanı da bulunabilmektedir (Carter vd. 1965, Heilman vd. 1965, Gattia 1975).

Katyonik ve bazik bir boya olan metilen mavisi killerin katyon değiştirme kapasitesi ve özgül yüzey alanının belirlenmesinde kullanılmaktadır (Ülgen ve Erkut 1976, Johnson 1957). Karbon türleri ve diğer adsorplayıcılar üzerinde de metilen mavisi adsorpsiyonu yapılarak özgül yüzey alanı belirleme çalışmaları yapılmıştır (Graham 1955, Lamond ve Price 1969).

Çözeltide çözünen olarak bulunan boyar maddelerin bir katı üzerinde adsorpsiyonu, adsorpsiyon izotermelerinin şekline bağlı olarak; Langmiur, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Polonyi, Dubinin-Radushkevich-Kaganer ve Freundlich denklemlerinden birkaçı veya hepsi kullanılarak incelenebilir (Gregg ve Sing 1982, Kipling 1965). Gaz veya buhar adsorpsiyonu için türetilen bu denklemleri; sıvı çözeltilerden uçucu olmayan çözünmüş katının adsorpsiyonuna uygularken denge basıncı p yerine denge derişimi c ,

doymunluk basıncı p_0 yerine ise katının deney sıcaklığındaki çözünürlüğü olan c_0 alınır (Özcan 1979). Adsorpsiyon sırasındaki denge derişimi renk izlenerek kolorometrik veya spektrofotometrik yoldan belirlenir.

Hızlı endüstrileşme yüzünden doğal su kaynaklarına bırakılan atık miktarı artmaktadır. Atık sularda bulunan başlıca kirleticiler arasında biyobozunur, uçucu ve inatçı organik bileşikler, zehirli metaller, askıda kalmış katılar, bitki artıkları, boyalar, mikrobiyal patojenler ve parazitler bulunur (Biton 1994, Sidat vd. 1999). Boya kolayca fark edilebilen ve kaynağı kolaylıkla tespit edilebilen karakteristik bir atıktır. Bazı boyalar biyolojik bozunmaya karşı kararlıdır. Sonuç olarak alıcı sulara vermeden önce renkli atıkların giderilmesi önemli bir ihtiyaçtır (Poots vd. 1976a, Poots vd. 1976b, Mckay 1985, Doğan ve Alkan 2000). Düşük miktarlardaki böyle bileşiklerin giderimi zor bir problemdir. Koagulasyon, flokülasyon, ters osmoz ve aktifleşmiş karbon, mangan oksit, silikajel ve killer üzerine adsorpsiyon gibi fizikokimyasal teknikler uygulanan metodlardandır (Gürses vd. 2003, Pollock 1973, Arvanitoyannis vd. 1987, Arvanitoyannis vd. 1989, Nyholm vd. 1992, Mavros vd. 1994, Ghosh ve Bhattacharyya 2002). Biyolojik yöntemler tipik olarak küçük miktarlarda renk giderimine uygulanmaktadır (Gürses vd. 2002).

Son yıllarda boyaların katı-sıvı ara yüzeyine adsorpsiyonu geniş ölçüde çalışılmıştır. Organik metaller için yüksek adsorplama kapasitesi sayesinde en çok kullanılan adsorplayıcı olarak aktifleşmiş karbona renkli organik türlerin adsorpsiyonu başarılı olarak kanıtlanmıştır (Juang vd. 1997, Markovska vd. 2001). Bununla birlikte, pahalı ve yeniden kullanılması zor olduğu için bentonit türü killer gibi ucuz ve etkili adsorplayıcılar gereklidir. Aktişleşmiş karbonların aksine killer ulaşılabilirliği ve bol bulunmaları sayesinde ucuzdur (Markovska vd. 2001). Killerin önemli bir özelliği tabakalarının negatif yüklü olmasıdır ve bu negatif yük tabakalar arası boşlukları dolduran hidratlaşmış katyonlarla dengelenir. Katyonik boyalar anyonik tabakalar tarafından çekilebilirler ve bundan dolayı bu minerallerin sulu süspansiyonlarında özelliklerinin araştırılması için oldukça uygundur (Cione 1998). Bu bakımdan tekdeğerli bir organik boya olan metilen mavisi ve killer arasındaki etkileşim geniş

ölçüde çalışılmıştır (Margulies vd. 1988, Rytwo vd. 1991, Rytwo vd. 1995, Rytwo vd. 1998, Schoonheydt ve Heughebaert 1992, Breen ve Rock 1994, Mishaël vd. 1999).

Rytwo vd. (2002) sepiolit yüzeylerine organik katyonların adsorpsiyonu için üç farklı model önermiştir:

- Nötr bir kompleks bir katyonun kil bloğunun tek değerli negatif bölgesine bağlanmasını elektrostatik olarak biçimlendirebilir.
- İkinci bir organik katyon nötr kil-organik kompleksine coulombik olmayan etkileşimlerle bağlanır ve iki organik katyonlu tek pozitif yüklü bir kompleks ve bir yüklü bölge oluşturur.
- Tek değerlikli yüklü bir kompleks organik bir katyonun ve nötr bir bölgenin bağlanmasıyla oluşabilir.

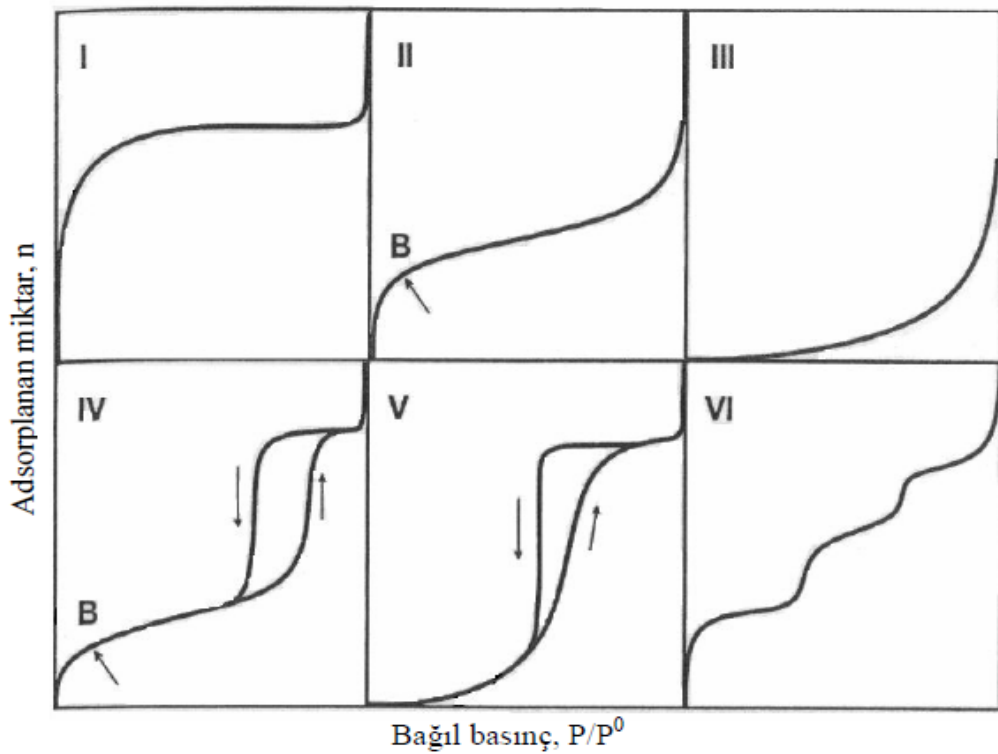
Katyonik boya molekülleri kil yüzeyleriyle yüksek bir birleşme eğilimine sahiptir ve kil süspansiyonlarına eklendiğinde kolaylıkla adsorplanır. Bu nedenle, bu boyalar kil yüzeylerinin çeşitli özelliklerini ve tanecik morfolojisi, dağılma derecesi, tabaka yükünün yeri ve büyüklüğü gibi tabakalar arası bölgelerini tanımlamada kullanılmıştır. Killerin adsorpsiyon özellikleri tabaka yük yoğunluğu ile bağlantılıdır (Neumann 2002). Bujdak ve Komadel (1997) farklı tabaka yüküne sahip modifiye killeri ve sulu süspansiyonlarında katyonik boya olan metilen mavisi arasındaki etkileşimini çalışmıştır. Makale yazarları yüksek tabaka yüküne sahip killerdeki moleküllerin güçlü topaklanması ve yeniden dağılmasının kil yüzeylerindeki negatif bölgelerin yakınlığı ve kil yüzeylerinin farklı kapsamları sayesinde başlangıçta kil taneciklerinin sadece küçük bir bölümünde adsorplandığı ve zaman geçtikçe dağıldığı kararına varmıştır.

2.3.4 Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta, adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağlantıya “adsorpsiyon izotermi” denir (Gregg ve Sing 1982, Rouquerol vd. 1999).

Genellikle adsorplanan miktar, 1g adsorblayıcı tarafından adsorplanan gazın kütlesi, mol sayısı veya normal şartlardaki hacim cinsinden verilebilir. Adsorplanan bir maddenin grafiği genel olarak bir eğridir. Bir adsorpsiyon süreci, en iyi şekilde izotermelerden anlaşılır.

Deneysel adsorpsiyon izotermeleri IUPAC sınıflandırmasına göre 6 tipe ayrılmaktadır (Şekil 2.12) (Rouquerol vd. 1999).



Şekil 2.12 Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi (Rouquerol vd. 1999)

Tip I : İzoterm bağlı basınç eksenine içbükeydir. Düşük bağlı basınçlarda adsorpsiyon miktarı hızla yükselir ve bir platoya ulaşır. Bu tip izotermeler Langmuir tipi olarak da bilinir. Kuvvetli adsorblayıcı-adsorplanan etkileşimlerinin görüldüğü sistemlerde oluşur. Kuvvetli adsorblayıcı-adsorplanan etkileşimleri moleküler boyutlu mikrogözeneklerde meydana gelir. Mikrogözeneklerin genişliğindeki bir azalma hem adsorpsiyon enerjisinin artmasına hem de mikrogözeneklerin daha düşük bağlı

basınçlarda oluşmasına yol açar. Platoya ulaşmak için gerekli bağıl basınç aralığının çok dar olması sınırlı bir gözenek boyut aralığının göstergesidir.

Tip II : Bu tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine içbükeydir. Sonra hemen hemen doğrusal ve son kısımda bağıl basınç eksenine dışbükeydir. Bu izoterm, bağıl basınç arttıkça kalınlığı artan adsorplanan tabakasının oluşumunu gösterir. Denge basıncı doygun buhar basıncına eşitlendiğinde adsorplanmış tabaka yığın bir sıvı haline gelir. Eğer izotermdeki bük (B) keskinse, B noktasındaki alıkonmanın, tek moleküllü tabakanın tamamlandığını ve çok moleküllü tabakanın oluşumunun başladığını gösterdiği düşünülür. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğuşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğuşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Bu tip izoterm gözeneksiz ya da makrogözenekli adsorplayıcılarla elde edilir.

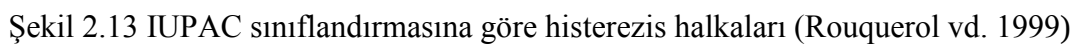
Tip III : Bu izoterm tüm aralıkta bağıl basınç eksenine dışbükeydir. Bu özellik zayıf adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimlerini belirtir. Adsorpsiyon ısısının yoğuşma ısısına eşit ya da daha küçük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan izoterm türüdür.

Tip IV : Bu izotermin başlangıç bölgesi II. tip izoterme yakındır, yüksek bağıl basınçlarda ise düzleşmeye eğilimlidir. Histerezis halkaları gösterir. Halkanın alttaki kolu adsorpsiyonu, üstteki kolu desorpsiyonu belirtir. Histerezis halkası genellikle kılcal yoğuşma ile mezogözeneklerdeki dolma ve boşalma ile bağlantılıdır. IV. tip izoterm yaygındır, fakat histerezis halkasının şekli bir sistemden diğerine değişebilir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğuşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğuşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Genellikle mikrogözenek ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uygundur.

Tip V : Bu izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine dışbükeydir. III. tip izotermdeki gibi zayıf adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimlerini belirtir. Bu tip izoterm de histerezis halkaları gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğuşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğuşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Tip VI : Bu tip izotermeler basamaklı bir izoterm şekli sunar. Bu izotermelerle nadiren karşılaşılır. Bu izotermeler son derece kararlı yüzeylerde tabaka tabaka adsorpsiyonla bağlantılıdır. Basamakların keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tipe benzemektedir (Rouquerol vd. 1999, Gregg ve Sing 1982, Condon 2006, Sarıkaya 2008).

Adsorpsiyon izotermlerinin çok tabakalı adsorpsiyon aralığında görülen histerezis halkaları kılcal yoğunlaşma ile bağlantılıdır. Literatürde pek çok farklı şekli rapor edilen bu halkalar IUPAC tarafından 4 grupta sınıflandırılmıştır (Şekil 2.13) (Rouquerol vd. 1999, Condon 2006).



33

H2 Tipi : Eğimli bir adsorpsiyon kolu ve hemen hemen dik bir desorpsiyon kolu içeren geniş bir halkadır. İçten kanallarla bağlı, farklı boyut ve biçimli gözenekler içeren katılarda görülür.

H3 Tipi : Geniş bir bağıl basınç aralığında, eğimli adsorpsiyon desorpsiyon kollarından oluşur. Yarık tipi gözenekler içeren adsorplayıcılarda karşılaşılır. Adsorpsiyon izotermi Tip II seklindedir.

H4 Tipi : Bu tip halkalar da yarık biçimli gözenekler içeren adsorplayıcılar tarafından verilir. Fakat burada başlıca gözenek boyut dağılımı mikrogözenek aralığındadır. Adsorpsiyon izotermi Tip I seklindedir (Rouquerol vd. 1999, Condon 2006).

Çoğu histerezis halkasının yaygın bir özelliği belirli bir adsorplanan için desorpsiyon kolunun basamaklı bölgesinin belirli bir bağıl basınçta adsorpsiyon kolu ile birleşmesidir. Bu histerezisin en alt sınırı adsorplanana ve sıcaklığa bağlıdır. 77 K'de azot adsorpsiyonu için en düşük nokta $P/P_0 = 0,42$ 'de yerleşmiştir (Rouquerol vd. 1999).

2.3.5 Adsorpsiyon izoterm denklemleri

Deneyisel verilerden çizilen adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmek için çok sayıda adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayan maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı uygun olmaktadır.

Yaygın uygulanan adsorpsiyon denklemlerini;

- Langmuir denklemi
- Freundlich denklemi
- Brunauer- Emmett- Teller (BET) denklemi

şeklinde sıralayabiliriz (Alberty ve Daniels 1980).

2.3.5.1 Langmiur denklemi

Langmuir izotermi oldukça ideal hale getirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelir ve bu izoterm için türetme yapılırken yüzeyde adsorplanan gazın derişimi ya da örtölmüş yüzey kesri, adsorplanan miktarın ölçüsü olarak kabul edilebilir. Türetme yapılırken şu varsayımlar yapılır:

1. Adsorplanan gaz buhar fazında ideal olarak davranır.
2. Adsorplanan gaz monomoleküler bir tabaka oluşturur.
3. Yüzey homojendir, gaz molekülleri için yüzeyin her noktasının etkinliği aynıdır.
4. Adsorplanan moleküller arasında etkileşme yoktur.
5. Adsorplanan gaz molekülleri yerleşmiştir, yüzey üzerinde hareket etmezler (Alberty ve Daniels 1980).

Langmuir izotermi, adsorplayıcı yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan birçok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır (Bayat 2002).

$$\frac{c_d}{q} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{c_d}{q_0} \quad (2.5)$$

c_d : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

q : Birim adsorplayıcı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_0 : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b : Adsorpsiyon enerjisine bağılı olan sabit (L/mg).

q_0 adsorplayıcının tek tabaka kapasitesini göstermektedir. c_d/q değerinin, c_d değerine göre değişiminin grafiğe dökölmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası

sırasıyla $1/q_0$ ve $1/q_0b$ sabitlerinin değerini verecektir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Bayat 2002).

$$R_L = \frac{1}{1 + bc_0} \quad (2.6)$$

b: Langmuir sabiti (L/mg)

c_0 : Maddenin çözeltideki başlangıç derişimi (mg/L)

Çizelge 2.4 Adsorpsiyonun elverişliliği

R_L değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.3.5.2 Freundlich denklemi

Langmuir modeli tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde elde edilmişken, Freundlich modeli heterojen ortamlar için geçerlidir. Freundlich izotermi aşağıda denklemle ifade edilmektedir:

$$q = k_F c_d^{1/n} \quad (2.7)$$

c_d : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L)

q: Birim adsorplayıcı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_F : Adsorpsiyon kapasitesi

n: Adsorpsiyon yoğunluğu

Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q = \log k_F + (1/n) \log c_d \quad (2.8)$$

$\log q$ 'nın $\log c_d$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle k_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log k_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir (Başbüyük ve Forster 2003, Aksu ve Yener 2001).

2.3.5.3 Brunauer – Emmett – Teller (BET) denklemi

1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorplayıcının yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi Langmuir denkleminde olduğu gibi adsorplayıcı yüzeyinin değişmez yapıda olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ek olarak adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorplananın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına olanak tanımaktadır. BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$\frac{x}{m} = \frac{Acx_m}{(c_s - c)[1 + (A - 1)c / c_s]} \quad (2.9)$$

x: Adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m: Adsorplayıcının miktarı (mg veya g)

A: Çözelti ve adsorplayıcının yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

c: Denge halindeki çözeltide adsorban derişimi (mg/L veya mol/L)

x_m : Birinci tabakayı tamamen oluşturmak için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/g veya mol/g)

c_s : Çözeltideki adsorplayıcının doymunluk derişimi (mg/L veya mol/L)

Denklem yeniden düzenlenirse;

$$\frac{c}{[(c_s - c)x / m]} = \left[\frac{1}{A(x_m)} \right] - \left[\frac{A-1}{Ax_m} \right] \quad (2.10)$$

elde edilir. Buradan hareketle c/c_s değerlerine karşılık $c/[(c_s-c)x/m]$ değerleri noktalandığında eğimi $A-1/Ax_m$ olan ve kesim noktası $1/A(x_m)$ olan bir doğru elde edilir (Beyhan 2003).

2.3.5.4 Diğer adsorpsiyon denklemleri

Diğer izoterm denklemlerinden kısaca bahsedecek olursak şu şekilde özetleyebiliriz:

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılır.
- Dubinin - Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için kullanılır.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için kullanılır.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda kullanılır.

Bunların dışında De Boer - Lipens, Polonyi, Kiselev, Sylgin - Frumkin, Hill, Fowler, Harkins - Jura denklemleri bulunmaktadır (Sarıkaya 2008).

2.3.6 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyonun sabit sıcaklıkta zamanla değişimini izleyerek adsorpsiyon mekanizmalarını incelemek için yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci

dereceden kinetik model ve partikül içi dağılım modeli gibi farklı kinetik modelleri deneysel verilere uygulanabilir.

2.3.6.1 Yalancı birinci dereceden model

Yalancı birinci dereceden model Lagergren tarafından gösterilmiştir (Lagergren 1898). Lagergren'in yalancı birinci dereceden modeli Yalçın vd. tarafından (2004) aşağıdaki gibi açıklanmıştır:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (2.11)$$

burada Q_e ve Q_t sırasıyla denge ve bir t zamanında kil üzerine adsorplanan boya miktarı (mg g^{-1}) ve k_1 ise hız sabitidir (dak^{-1}). Limit koşulları $t = 0$ ve $Q_t = 0$ 'dan $t = t$ ve $Q_e = Q_t$ şeklinde uygulanıp intagrel alındığında eşitlik 2.11 aşağıdaki şekli alır:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1/2,303)t \quad (2.12)$$

Hız sabiti k_1 , $\log(Q_e - Q_t)$ 'nin t 'ye karşı doğrusal grafiğinin eğiminden elde edilir.

2.3.6.2 Yalancı ikinci dereceden model

Adsorpsiyon verileri aşağıdaki gibi tanımlanan (Ho ve Mckay 1998, Ho ve Chiang 2001, Wu vd. 2002, Ho ve McKay 2003, Tseng vd. 2003) yalancı ikinci dereceden mekanizmasıyla da incelenebilir:

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (2.13)$$

burada k_2 yalancı ikinci dereceden modelin hız sabitidir. Limit koşulları $t = 0$ ve $Q_t=0$ 'dan $t = t$ ve $Q_e = Q_t$ şeklinde uygulanıp intagrel alındığında eşitlik 2.13 şu şekilde olur:

$$Q_t = t / [(1/k_2 Q_e^2) + (t/Q_e)] \quad (2.14)$$

doğrusal formu ise

$$t/Q_t = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e)t \quad (2.15)$$

şeklindedir. Eğer yalancı ikinci dereceden kinetik modeli elde edilen son eşitliğe uygulanırsa t/Q_t 'nin t 'ye karşı doğrusal grafiğinden k_2 ve Q_e değerleri bulunabilir.

2.3.7 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon, genellikle sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden meydana geldiği için adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG° genelde negatiftir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak genellikle daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS çoğunlukla negatiftir.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.16)$$

Eşitliği uyarınca adsorpsiyon entalpisinin negatif veya pozitif işaretli olduğu belirlenebilir. Adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik, pozitif işaretli olması adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu göstermektedir (Raji ve Anirudhan 1998). Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki kuvvetlerle, adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır. Adsorpsiyon denge sabiti tayin edilerek,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.17)$$

bağıntısından adsorpsiyon serbest enerji değişimi belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir (Raji ve Anirudhan 1998, Göde ve Pehlivan 2003).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Seçilen Materyal

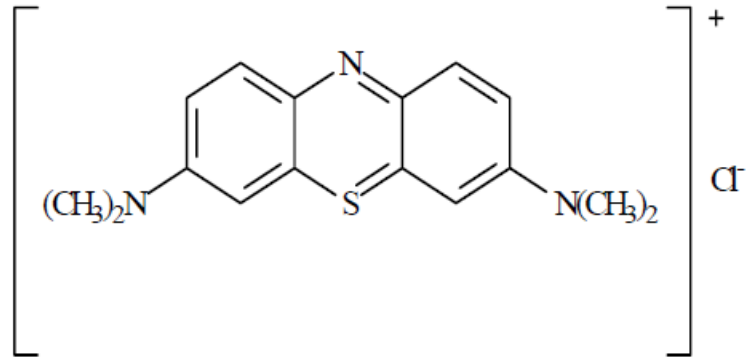
Bu çalışmada Kütahya yöresine ait beyaz renkli doğal bir kalsiyum bentonit (CaB) örneği materyal olarak seçilmiştir. Bu bentonite ilişkin doğal ve değişik işlemlerle modifiye edilmiş örneklerin bazı fizikokimyasal özellikleri üzerine sodyum karbonat, ısı ve asit işlemlerinin etkisi daha önceki çalışmalarda belirlenmiştir (Sarıkaya vd. 2000, Önal 2007, Önal ve Sarıkaya 2007a,b). 105°C’de 4 saat bekletilerek kurutulmuş bentonit örneklerinin kimyasal bileşimi (% kütlece): SiO₂, 72.08; Al₂O₃, 14.77; Fe₂O₃, 0.80; MgO, 1.63; CaO, 2.15; Na₂O, 0.43; K₂O, 0.15 ve kızdırma kaybı 6.71 olarak bulunmuştur. CaB’nin minerolojik olarak kalsiyum montmorillonit (CaM), opal-CT (OCT) ve illit (İ)’ten oluştuğu ve sırasıyla kütlece yüzdelерinin 65, 30 ve 5 olduğu saptanmıştır (Sarıkaya vd. 2000). Partikül boyut dağılımı asit aktivasyonundan büyük ölçüde etkilenmemektedir (Önal ve Sarıkaya 2007b). Özgöl gözenek hacmi (V) ve özgöl yüzey alanı (S) sırasıyla 0.0107 cm³ g⁻¹ ve 42 m² g⁻¹ dir (Sarıkaya vd. 2000).

3.2 Isıl İşlem

Toz halindeki doğal bentonitten alınan örnekler sırayla 400, 600 ve 800°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle tutularak ısı olarak işlenmiştir (Önal 1991). Yapılan ısı işlem sonucu ele geçen örnekler sırasıyla KB400, KB600 ve KB800 şeklinde kodlanmıştır. Bu örnekler adsorplayıcı olarak kullanılmıştır.

3.3 Kullanılan Kimyasallar

Formülü C₁₆H₁₈N₃SCl, kaynama noktası 100-110°C, 25°C’deki yoğunluğu 0,98 g cm⁻³ ve mol kütlesi 319,86 g mol⁻¹ olan metilen mavisi (MM) adsorplanan madde olarak kullanılmıştır. MM’nin açık formülü ise aşağıdaki gibidir (Önal 1997).



Şekil 3.1 MM'nin açık formülü

Kromik asitle yükseltgenmesi sonucu HCl ve ZnCl₂'nin bulunduğu ortamda sodyum tiyosülfat, dimetil anilin ve dimetil aminoanilinden ticari olarak elde edilir. MM'nin indirgenmesi kolaydır. Biyokimyasal redoks yöntemlerinde hidrojen çekici olarak kullanılır. Başlıca kullanım alanı kağıt ürünleri boyamasıdır. Küçük miktarları bazı organik monomerlerde polimerleşme inhibitörü olarak ve deri boyamasında kullanılmaktadır. Tekstil boyası olarak kullanılmasından başka, çok küçük miktarları tıpta da kullanılmaktadır. MM'nin su, ksilen, etanol, aseton ve oleik asit gibi bazı çözücülerdeki çözünürlük yüzdesi sırasıyla 2.5, 0, 2, 0.5 ve 0'dır. UV-VIS spektrofotometresi için maksimum dalga boyu 664-665 nm'dir (Erbil 1983).

Deneylerde kullanılmak üzere derişimi 2000 ppm olan sulu metilen mavisi çözeltisi stok olarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltileri ve adsorpsiyonun yapıldığı çözeltiler stok çözeltiden alınan örneklerin seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

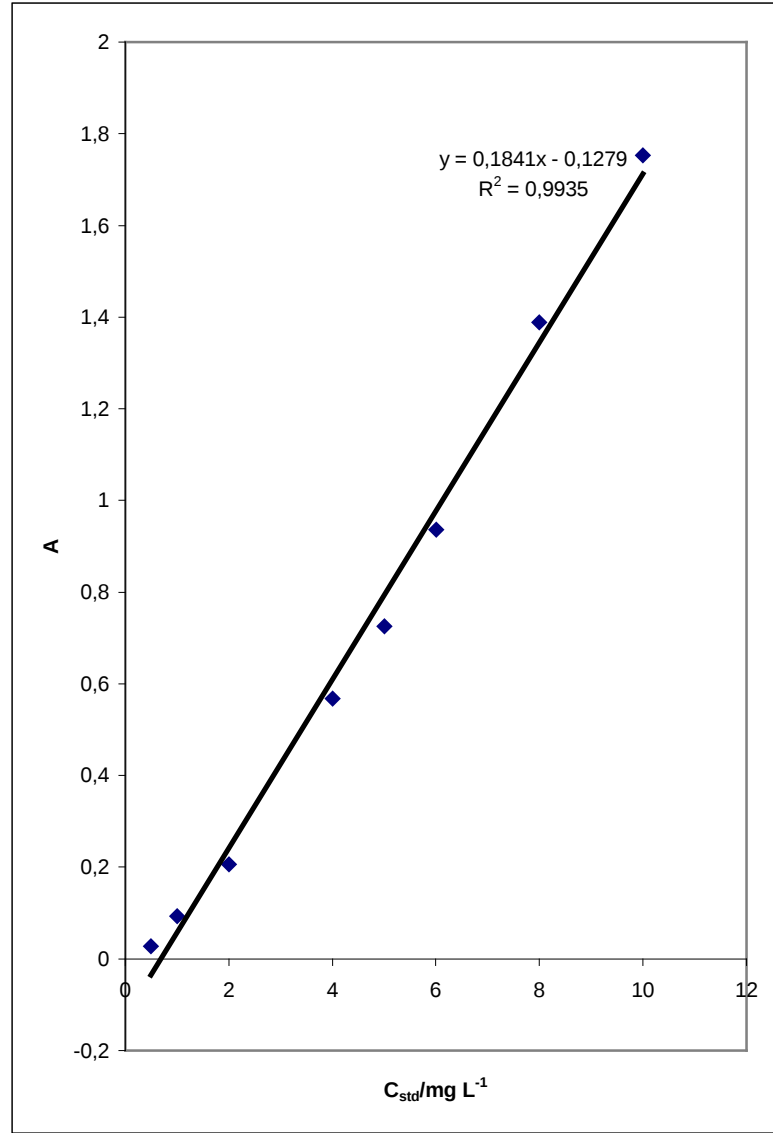
3.4 Kullanılan Cihazlar

Isıl işlemler için PROTHERM PLF 120/7 Honeywell DC1040 sıcaklık kontrol sistemli fırın, örneklerin hazırlanıp santrifüjlenme işlemi için Hettich Zentrifugen Profix 32 santrifüj cihazı ve absorbans ölçümleri için Varian Cary 50 BİO UV-Visible Spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.5 Adsorpsiyon İşlemi

Isıl olarak işlenmiş bentonit örnekleri üzerine MM adsorpsiyonu için hazırlanan stok çözeltiden gerekli seyreltmeler yapılarak belirlenen derişimlerde çözeltiler hazırlanmıştır.

Deneylerde kullanılmak üzere 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 ve 12 ppm standart kalibrasyon çözeltileri hazırlanıp, 5 ppm'lik standart çözeltinin UV cihazında saf suya karşı dalga boyu taratılmış ve MM'nin maksimum dalga boyu belirlenmiştir. MM için maksimum dalga boyu $\lambda_{\max} = 665$ nm olarak bulunmuş ve bundan sonraki bütün absorbans ölçümleri bu dalga boyunda yapılmıştır (Ayrıca bu işlem her ölçümden önce tekrarlanmıştır). Bu dalga boyunda absorbansı ölçülen standart çözeltilerin A-C (absorbans-derişim) grafiğı çizilmiş (Şekil 3.2) ve hesaplamalarda kullanılacak kalibrasyon doğru denklemi belirlenmiştir. Bu işlem bütün örnek ölçümlerinde yinelenmiş, her biri için standart çözeltilerden elde edilen kalibrasyon doğruları çizilmiş ve kalibrasyon doğru denklemleri belirlenerek buna göre hesaplamalar yapılmıştır. Adsorbanların denge çözeltilerinin absorbans ölçümü sonucu bulunan değerleri her ölçüm için tekrarlanan standart çözeltilerin kalibrasyon ölçümü sonucu bulunan absorbans değer aralığından yüksek çıktığında gerekli seyreltmeler yapılarak örneklerin absorbans değerlerinin kalibrasyon aralığına gelmesi sağlanmış ve hesaplamaları buna göre yapılmıştır.



Şekil 3.2 Standart çözeltilerin kalibrasyon grafiği

Bentonit örnekleri üzerine MM adsorpsiyonu için; önceden ısı olarak işlenmiş toz halindeki bentonit örneklerinden 0,05 g tartılarak üzerine belirlenen derişimde ve hacimde MM çözeltisi eklenmiş ve saf su eklenerek toplam hacim 10 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan bu örnekler belli aralıklarla karıştırılarak 25°C'deki su banyosunda 24 saat bekletilmiştir. Bir gün süre ile bekletilen örnekler su banyosundan alınarak 4000 rpm devirde 5 dakika santrifüjlenmiştir. Daha sonra sıvı kısımları ayrılarak belirlenen dalga boyunda absorbansı ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri ve kalibrasyon ölçümü sonucu bulunan doğru denkleminde yararlanarak Lambert-Beer yasasından örneklerin denge derişimleri (C_d) hesaplanmıştır. Hesaplanan C_d

değerlerinden her bir örnek için adsorplanan miktarlar (Q) $\text{mgMM}(\text{g adsorban})^{-1}$ cinsinden bulunmuştur.

3.5.1 Adsorpsiyonun MM derişimi ile değişimi

Belirlenen sıcaklıklarda ısıt işlem görmüş her bir bentonit örneği için toplam hacmi 10 mL olacak şekilde 25, 50, 100, 200, 400, 500, 600, 700, 800 ve 1000 ppm MM çözeltileri hazırlanarak 0,05 g kütleli adsorbanlar üzerine eklenmiştir. Hazırlanan bu örnekler 24 saat 25°C su banyosunda bekletilmiş daha sonra santrifüjlenip sıvı kısımları ayrılarak absorbansı ölçülmüştür. Adsorpsiyonun sıfır olduğu derişim diğer adsorpsiyon deneylerinde başlangıç derişimi olarak alınmıştır.

Ölçümler sonucu hesaplanan C_d ve Q değerleri grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermeleri türetilmiştir. Bu izotermeler üzerinde kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonlar birbirinden ayrılmıştır (Önal vd. 2012).

3.5.2 Adsorpsiyonun süre ile değişimi

Isıl olarak işlenmiş bentonit örneklerinin her biri için çizilen adsorpsiyon izotermelerinden belirlenen başlangıç derişimde 50 mL MM çözeltisi hazırlanarak içersine 0,25 g adsorban eklenmiş ve adsorban eklenmesiyle birlikte süre başlatılmıştır. 24 saat boyunca 25°C su banyosunda bekletilen örneklerden belirlenen aralıklarla çözeltiler alınmış ve daha sonra alınan bu çözeltilerin absorbansı ölçülmüştür.

Ölçümler sonucu çizilen grafiklerden adsorpsiyonun ne kadar sürede dengeye geldiği bulunmuş ve adsorpsiyon kinetiği tanımlanmıştır (Gürses vd. 2006, Weng ve Pan 2007, Baybaş ve Ulusoy 2012).

3.5.3 Adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi

Belirlenen sıcaklıklarda ısıı işlem görmüş her bir bentonit örneğinden 0,05 g tartılarak 10 mL MM çözeltisine karıştırılmış diğer değişkenler sabit tutularak daha önceden belirlenen derişimde ve sürede önce 25°C daha sonra 35°C sıcaklıktaki su banyosunda bekletilmiştir. Su banyosundan alınan örneklerin sıvı kısımları santrifüj işleminden sonra ayrılmış ve absorbansları ölçülmüştür.

Yapılan ölçümler sonucunda adsorpsiyon için uygun sıcaklık belirlenmiş ve adsorpsiyon termodinamiği tanımlanmıştır (Gürses vd. 2006, Weng ve Pan 2007, Baybaş ve Ulusoy 2012).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Adsorpsiyon İzotermi

Doğal Kütahya bentoniti üzerine MM adsorpsiyonu için 400, 600 ve 800°C sıcaklıkta ısıtıl işlem görmüş bentonit örneklerinden her bir sıcaklıktaki örnek için; derişimleri 25, 50, 100, 200, 400, 500, 600, 700, 800 ve 1000 ppm olan MM çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler içine 0,05 g adsorban atılarak 25°C sıcaklıktaki su banyosunda bir gün bekletilmiş ve daha sonra sıvı kısımları ayrılarak absorbands ölçümleri yapılmıştır.

Hesaplamaların yapılabilmesi için öncelikle hazırlanan standart çözeltilerin absorbands ölçümü yapılmış ve kalibrasyon grafiğı çizilmiştir. Bu grafiğın doğru denkleminde örneklerin denge derişimleri (C_d) ve adsorplanan miktarlar (Q) bulunmuştur (Çizelge 4.3-4.5).

Bazı örneklerin denge çözeltileri 50 kat seyreltilerek absorbands değerleri ölçülmüştür. Seyreltmeden gelen bu hatayı önlenmek için standart 500 ppm MM çözeltisi 50 kat seyreltilerek absorbands değerleri ölçülmüş (Çizelge 4.1) ve derişimi 500,97 ppm olarak bulunmuştur. 50 kat seyreltmeyle bulunan C_d değerleri 500,00/500,97 ile çarpılarak yeniden hesaplanmıştır. Aynı şekilde bazı örneklerin denge çözeltileri 100 kat seyreltilerek absorbands değerleri ölçülmüştür. Seyreltmeden gelen bu hatayı önlenmek için standart 500 ppm MM çözeltisi 100 kat seyreltilerek absorbands değerleri ölçülmüş (Çizelge 4.2) ve derişimi 520,75 ppm olarak bulunmuştur. 100 kat seyreltmeyle bulunan C_d değerleri 500,00/520,75 ile çarpılarak yeniden hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1 Standart 500 ppm MM çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbens değerleri (a)

Derişim/mg L ⁻¹	Absorbans (1/50)
500	1,6440
500	1,7761
500	1,9150
500	1,6483
500	1,5999

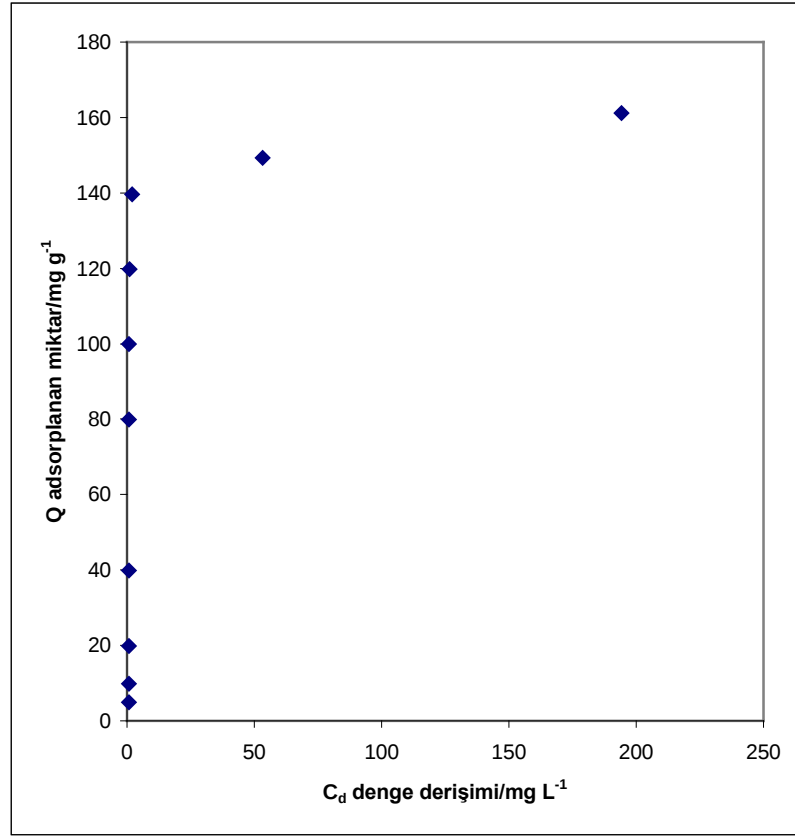
Çizelge 4.2 Standart 500 ppm MM çözeltisinin 100 kat seyreltilmiş absorbens değerleri (a)

Derişim/mg L ⁻¹	Absorbans (1/100)
500	0,8131
500	0,8275
500	0,7761
500	1,0025
500	0,7348

Çizelge 4.3 400°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin C_d ve Q değerleri

C ₀ /mgL ⁻¹ (Başlangıç derişimleri)	Absorbans	C _d /mg L ⁻¹	Q/mg g ⁻¹
25	0,0179	0,79	4,84
50	0,0192	0,80	9,84
100	0,0167	0,78	19,84
200	0,0157	0,78	39,84
400	0,0093	0,74	79,85
500	0,0119	0,76	99,85
600	0,0442	0,92	119,82
700	0,2224	1,90	139,62
800	0,0757(1/50) ^a	53,39	149,32
1000	0,5967(1/50)	194,15	161,17

^a1/50 örneğin 50 kat seyreltildiğini göstermektedir



Şekil 4.1 400°C’de ısıt ışlem görmüş bentonit örneklerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

400°C’de ısıt ışlem görmüş bentonit örnekleri için çizilen adsorpsiyon izotermine (Şekil 4.1) Langmiur ve Freundlich denklemleri uygulanmış, bu adsorpsiyon izoterm denklemlerine uyan grafiği (Şekil 4.2)  izilmış, ilgili parametreleri hesaplanmış ve 400°C’de ısıt ışlem görmüş bentonit örnekleri için kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonlar birbirinde ayrılarak katyon değiştirme kapasitesi (KDK) ve özgül yüzey alanı (S) değerleri bulunmuştur.

Langmiur ve Freunlich için izoterm eğrilerinden elde edilen denklemler sırasıyla;

$$y = ax/(1+bx)$$

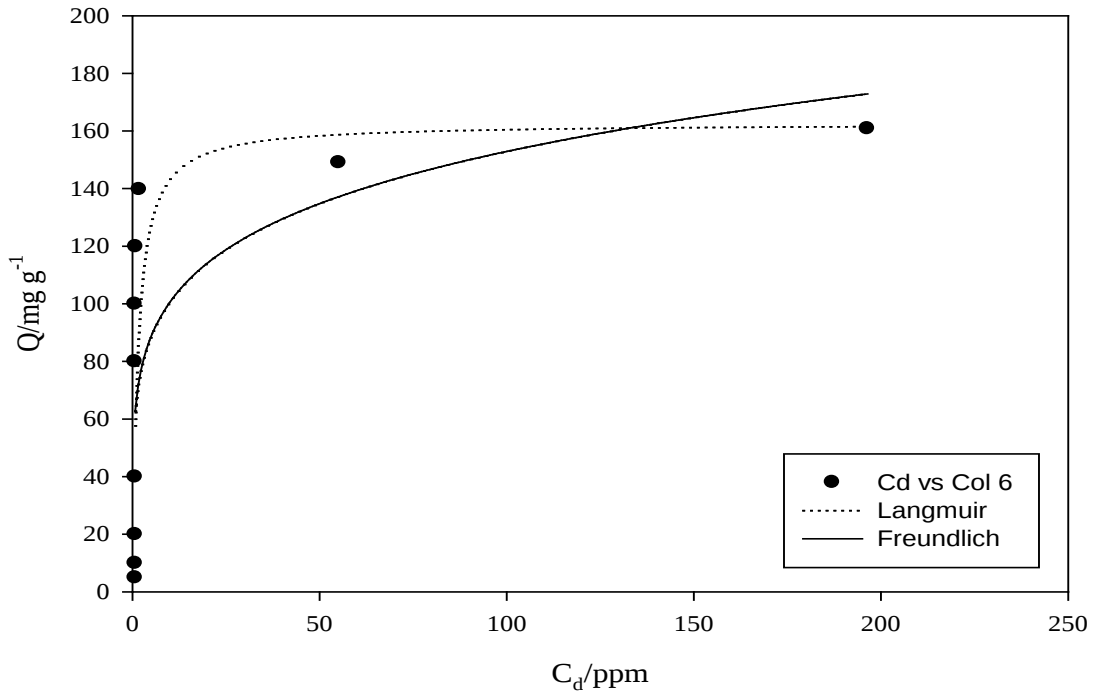
$$y = ax^b$$

olarak bulunmuştur. Langmiur ve Freundlich izoterm denklemleri ise

$$\text{Langmuir denklemi: } Q_L = (K_L X_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (4.1)$$

$$\text{Freundlich denklemi: } Q_F = X_F C_e^\beta \quad (4.2)$$

şeklindedir.



Şekil 4.2 400°C'de ısıtılmış bentonit örnekleri için Langmuir ve Freundlich modellerine uygun adsorpsiyon izotermi

İzoterm eğrilerinden elde edilen veriler

Langmuir için	a=119,6	b=0,7355	R ² =0,5482
Freundlich için	a=66,11	b=0,1820	R ² =0,4497

şeklinde bulunmuştur. Buradan Langmuir denkleminden adsorpsiyon denge sabiti (K_L) 0,7355 L mol⁻¹ ve adsorpsiyon kapasitesi (X_L) 162,61 mol kg⁻¹ olarak, Freundlich denkleminden ise adsorpsiyon kapasitesi (X_F) 66,11 ve adsorpsiyon yoğunluğu (β) 0,1820 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi $Q = 60 \text{ mg g}^{-1}$ değerine kadar olan kısım kimyasal adsorpsiyon değeridir ve katyon değişim kütlesi $Q_{ex} = 60 \text{ mg g}^{-1}$ olarak alınmıştır. Aynı şekilde bu değerden sonraki kısım fiziksel adsorpsiyon

kapasitesini göstermektedir ve fiziksel adsorpsiyon değeri $Q_{ad} = 100 \text{ mg g}^{-1}$ olarak alınmıştır. Q_{ex} ve Q_{ad} değerleri sırasıyla 2. bölümde verilen eşitlik 2.3 ve 2.4'teki denklemlerde yerine konarak KDK ve S hesaplanmıştır.

$$KDK = 1000 (Q_{ex}/M)$$

$$S = (Q_{ad}/M) L\alpha_{MM}$$

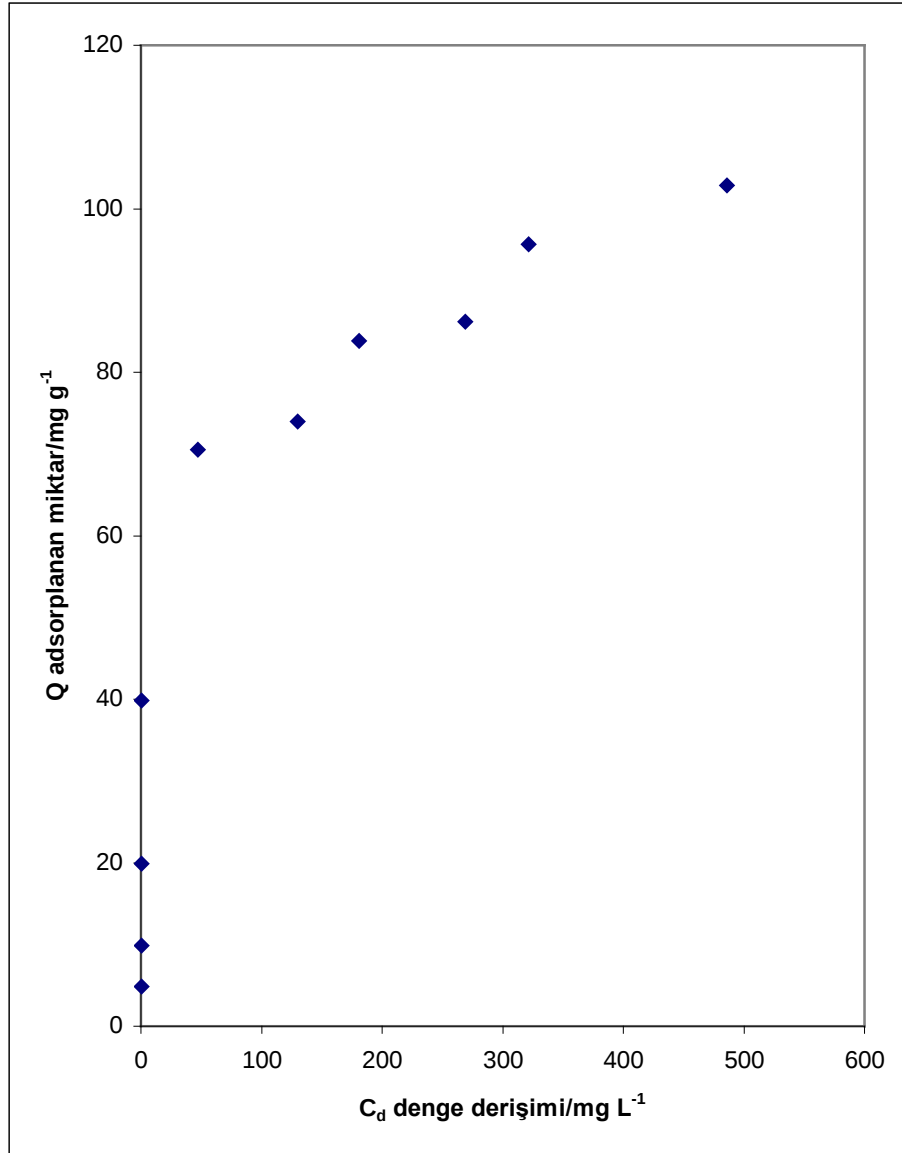
$$Q = Q_{ex} + Q_{ad} \quad (4.3)$$

Burada Q toplam adsorplanan miktar, MM'nin mol kütlesi $M = 319,86 \text{ g mol}^{-1}$, Avogadro sabiti $L = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ve MM'nin kapladığı alan $\alpha_{MM} = 1,344 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ 'dir. 400°C 'de ısıtılmış bentonit örneklerini için $KDK = 0,187 \text{ eqv kg}^{-1}$ ve $S=253 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4 600°C 'de ısıtılmış örneklerin C_d ve Q değerleri

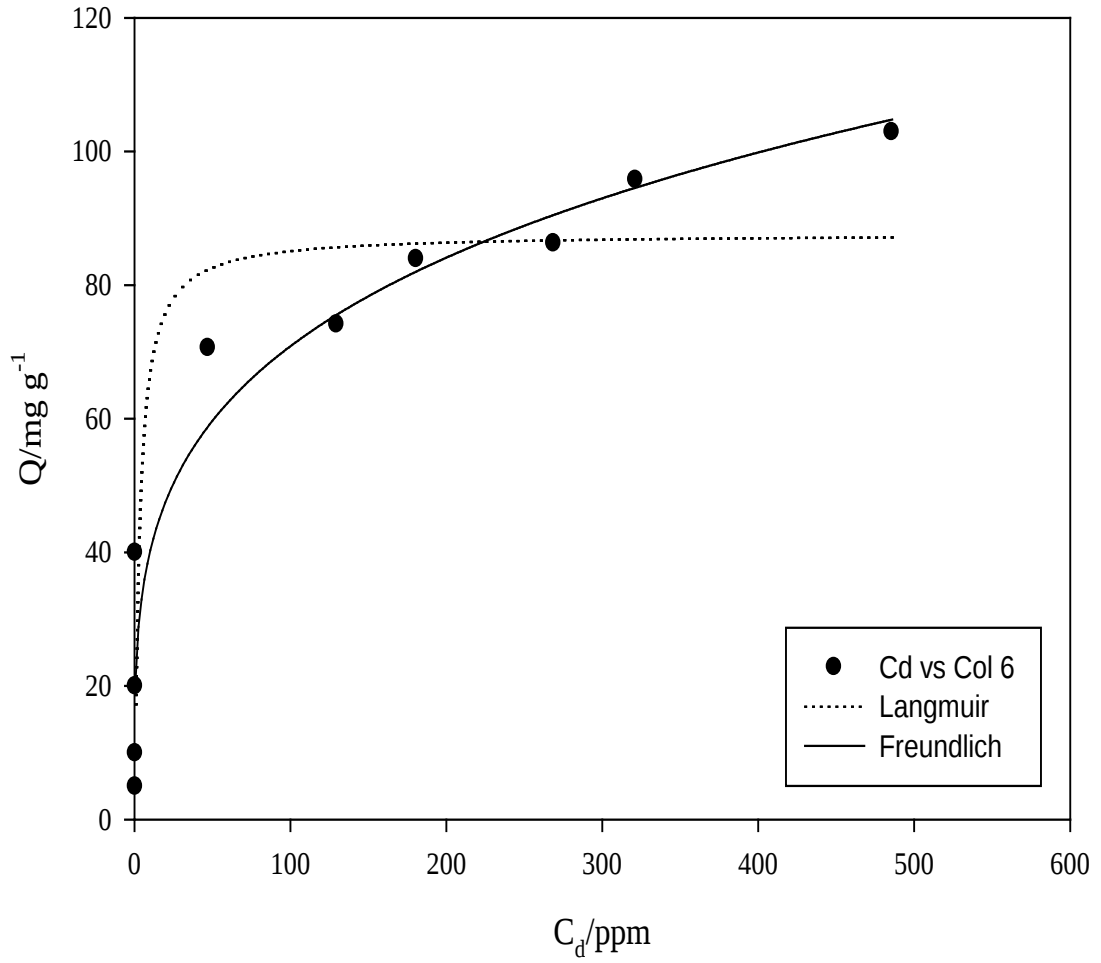
$C_0 / \text{mg L}^{-1}$ (Başlangıç derişimleri)	Absorbans	$C_d / \text{mg L}^{-1}$	$Q / \text{mg g}^{-1}$
25	0,0128	0,76	4,85
50	0,0106	0,75	9,85
100	0,0113	0,76	19,85
200	0,0101	0,75	39,85
400	0,0537 (1/50) ^a	47,45	70,51
500	0,3590(1/50)	129,93	74,01
600	0,5479(1/50)	180,97	83,81
700	0,8739(1/50)	269,05	86,19
800	1,0685(1/50)	321,63	95,67
1000	1,6731(1/50)	485,92	102,82

^a1/50 örneğin 50 kat seyreltildiğini göstermektedir



Şekil 4.3 600°C’de ısıtılmış bentonit örneklerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

600°C’de ısıtılmış bentonit örnekleri için çizilen adsorpsiyon izotermine (Şekil 4.3) Langmiur ve Freundlich denklemleri uygulanmış, bu adsorpsiyon izoterm denklemlerine uyan grafiği (Şekil 4.4) çizilmiş, ilgili parametreleri hesaplanmış ve 600°C’de ısıtılmış bentonit örnekleri için kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonlar birbirinde ayrılarak katyon değıştirme kapasitesi (KDK) ve özgül yüzey alanı (S) değıerleri bulunmuştur.



Şekil 4.4 600°C’de ısıtılmış bentonit örnekleri için Langmuir ve Freundlich modellerine uygun adsorpsiyon izotermi

İzoterm eğrilerinden elde edilen veriler

Langmuir için	$a=28,57$	$b=0,3258$	$R^2=0,890713$
Freundlich için	$a=22,66$	$b=0,2476$	$R^2=0,925551$

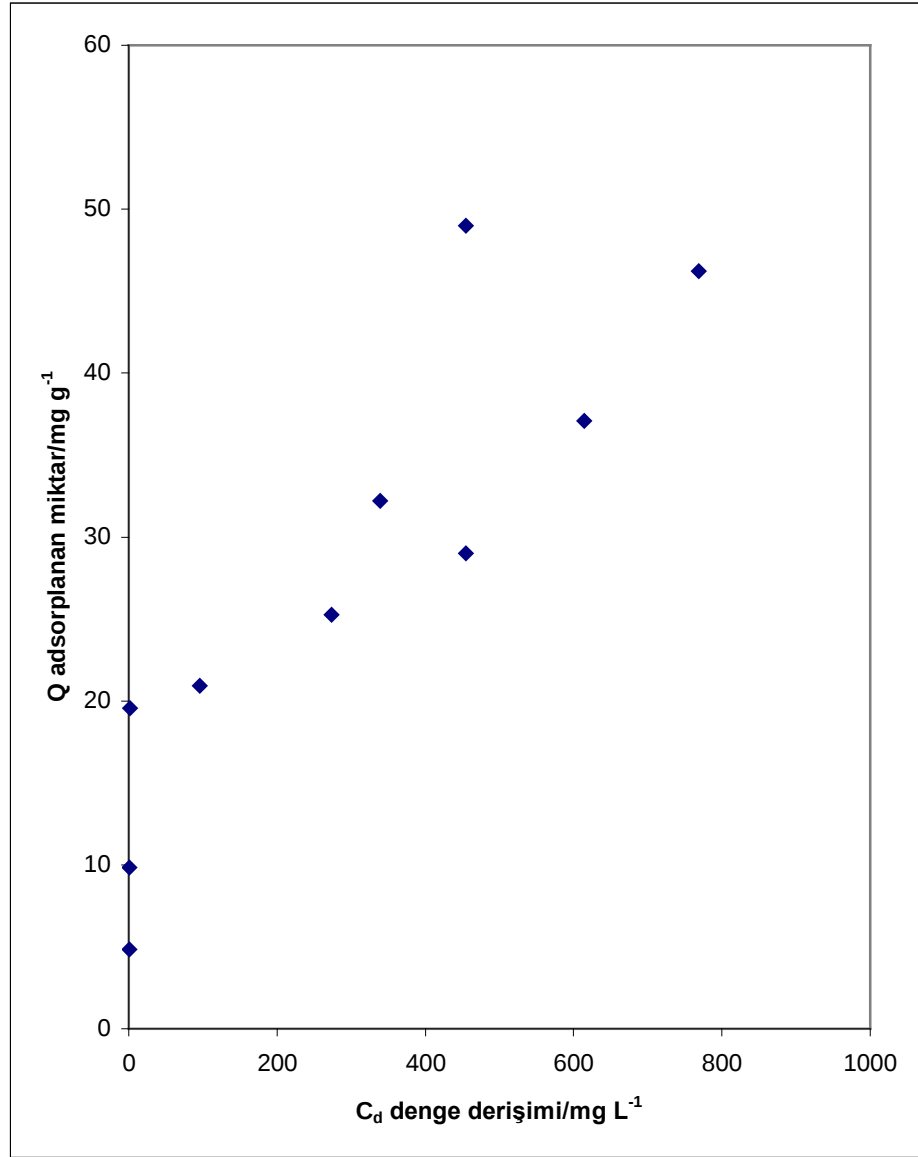
şeklinde bulunmuştur. Buradan Langmuir denkleminde adsorpsiyon denge sabiti (K_L) 0,3258 L mol⁻¹ ve adsorpsiyon kapasitesi (X_L) 87,69 mol kg⁻¹ olarak, Freundlich denkleminde ise adsorpsiyon kapasitesi (X_F) 22,66 ve adsorpsiyon yoğunluğu (β) 0,2476 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.4’de görüldüğü gibi $Q = 40$ mg g⁻¹ değerine kadar olan kısım kimyasal adsorpsiyon değeridir ve kation değişim kütlesi $Q_{ex} = 40$ mg g⁻¹

olarak alınmıştır. Aynı şekilde bu değerden sonraki kısım fiziksel adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir ve fiziksel adsorpsiyon değeri $Q_{ad} = 60 \text{ mg g}^{-1}$ olarak alınmıştır. Buradan 600°C 'de ısıtılma işlemi görmüş bentonit örneklerini için $KDK = 0,125 \text{ eqv kg}^{-1}$ ve $S = 152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.5 800°C 'de ısıtılma işlemi görmüş örneklerin C_d ve Q değerleri

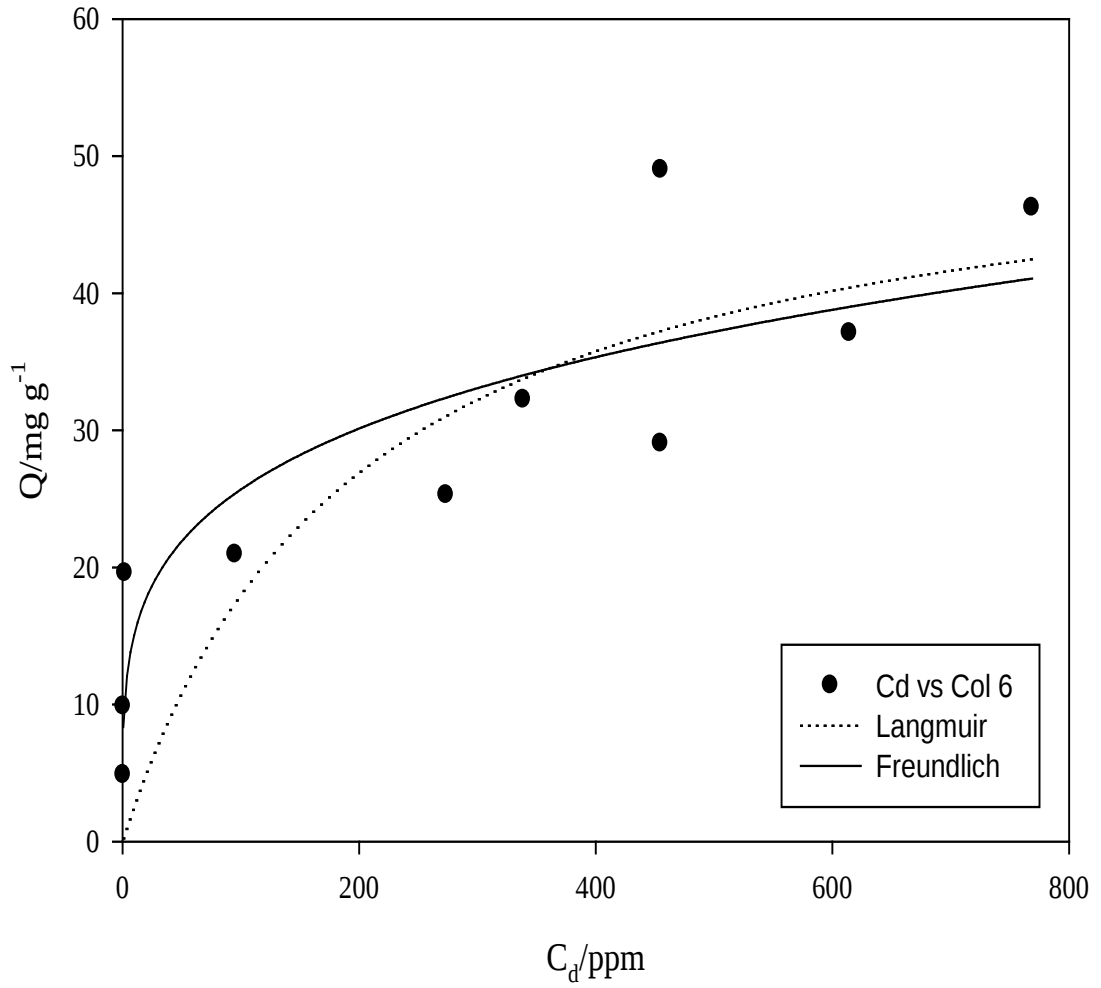
$C_0/\text{mg L}^{-1}$ (Başlangıç derişimleri)	Absorbans	$C_d/\text{mg L}^{-1}$	$Q/\text{mg g}^{-1}$
25	0,0133	0,77	4,85
50	0,0120	0,76	9,85
100	0,2638	2,13	19,57
200	0,2312 (1/50) ^a	95,40	20,92
400	0,8913 (1/50)	273,75	25,25
500	1,1324 (1/50)	338,89	32,22
600	1,5619 (1/50)	454,94	29,01
700	0,7581 (1/100) ^b	455,05	48,99
800	1,0648 (1/100)	614,58	37,08
1000	1,3614 (1/100)	768,85	46,23

^a1/50 örneğin 50 kat seyreltilerek ölçüldüğünü, ^b1/100 örneğin 100 kat seyreltilerek ölçüldüğünü göstermektedir



Şekil 4.5 800°C’de ısıtılmış bentonit örneklerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç derişimin etkisi

800°C’de ısıtılmış bentonit örnekleri için çizilen adsorpsiyon izotermine (Şekil 4.5) Langmiur ve Freundlich denklemleri uygulanmış, bu adsorpsiyon izoterm denklemlerine uyan grafiği (Şekil 4.6) çizilmiş, ilgili parametreleri hesaplanmış ve 800°C’de ısıtılmış bentonit örnekleri için kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonlar birbirinde ayrılarak kation değiştirme kapasitesi (KDK) ve özgül yüzey alanı (S) değerleri bulunmuştur.



Şekil 4.6 800°C’de ısıtılmış bentonit örnekleri için Langmuir ve Freundlich modellerine uygun adsorpsiyon izotermi

İzoterm eğrilerinden elde edilen veriler

Langmuir için	a=27.18	b=0.2302	R ² =0.595356
Freundlich için	a=8.895	b=0.2302	R ² =0.778533

şeklinde bulunmuştur. Buradan Langmuir denkleminden adsorpsiyon denge sabiti (K_L) 0,2302 L mol⁻¹ ve adsorpsiyon kapasitesi (X_L) 118,07 mol kg⁻¹ olarak, Freundlich denkleminden ise adsorpsiyon kapasitesi (X_F) 8,895 ve adsorpsiyon yoğunluğu (β) 0,2302 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi $Q = 10$ mg g⁻¹ değerine kadar

olan kısım kimyasal adsorpsiyon değeridir ve katyon değişim kütlesi $Q_{ex} = 10 \text{ mg g}^{-1}$ olarak alınmıştır. Aynı şekilde bu değerden sonraki kısım fiziksel adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir ve fiziksel adsorpsiyon değeri $Q_{ad} = 35 \text{ mg g}^{-1}$ olarak alınmıştır. Buradan 800°C 'de ısıtıl işlem görmüş bentonit örneklerini için $KDK = 0,031 \text{ eqv kg}^{-1}$ ve $S = 88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Isıl olarak işlenmiş bentonit örnekleri için adsorpsiyon izotermelerinden hesaplanan parametreler, KDK ve S değerleri çizelge 4.6'da verilmiştir.

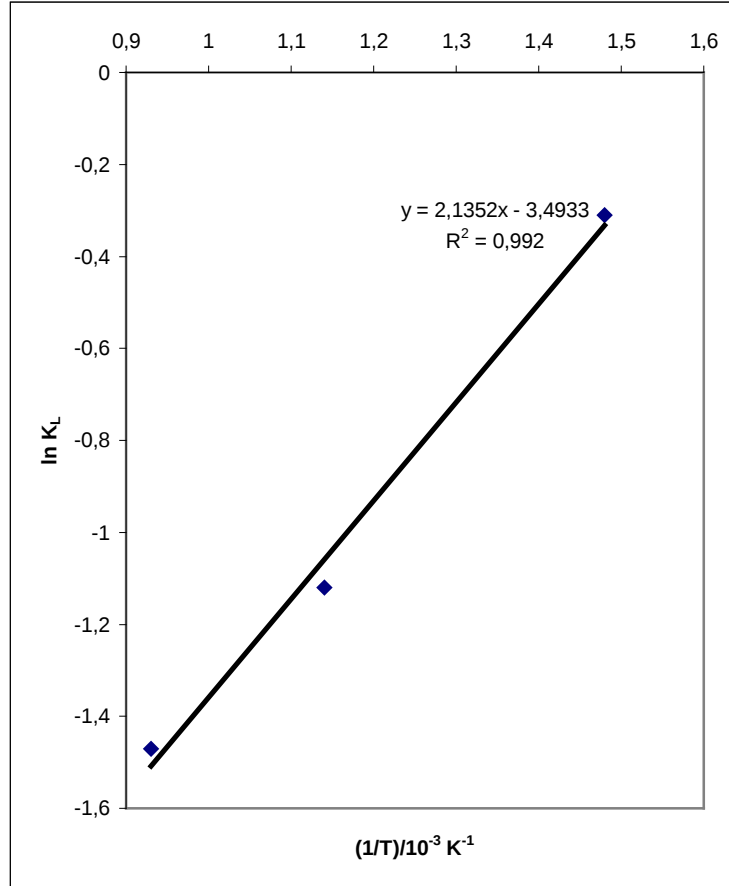
Çizelge 4.6 Her bir adsorban için adsorpsiyon izotermelerinden hesaplanan parametreler, KDK ve S değerleri

Adsorbanlar	Langmiur		Freundlich		KDK ^e eqv kg ⁻¹	S ^f m ² g ⁻¹
	X _L ^a mol kg ⁻¹	K _L ^b L mol ⁻¹	X _F ^c	β ^d		
400°C'de ısıtıl iş. gör. bentonit örn.	162,61	0,7355	66,11	0,1820	0,187	253
600°C'de ısıtıl iş. gör. bentonit örn.	87,69	0,3258	22,66	0,2476	0,125	152
800°C'de ısıtıl iş. gör. bentonit örn.	118,07	0,2302	8,895	0,2302	0,031	88

^aLangmiur adsorpsiyon kapasitesi, ^bLangmiur adsorpsiyon denge sabiti, ^cFreundlich adsorpsiyon kapasitesi, ^dFreundlich adsorpsiyon yoğunluğu, ^ekatyon değiştirme kapasitesi, ^fözgül yüzey alanı

Yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucunda 400, 600 ve 800°C 'de ısıtıl işlem görmüş bentonit örnekleri için MM çözeltisinin başlangıç derişimi sırasıyla 800, 400 ve 200 ppm olarak belirlenmiştir. Bundan sonra yapılan tüm deneyler her bir adsorban örneği için seçilen başlangıç derişimlerinde çalışılmıştır.

Her ısı işlem sıcaklığı için Langmiur izoterm denklemlerinden hesaplanan K_L adsorpsiyon denge sabitlerinin logaritması olan $\ln K_L$ değerleri mutlak sıcaklığın tersine ($1/T$) karşı grafiğe geçirildiğinde şekil 4.7’deki doğrusal grafik elde edilmiştir.



Şekil 4.7 Apsorpsiyon denge sabitinin doğal logaritmasının ($\ln K_L$) mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile 400, 600 ve 800°C’deki değişimlerini gösteren grafiği

Denge sabitinin sabit basınçta sıcaklıkla değişme hızını veren van’t Hoff denkleminin diferansiyel ve integral halleri sırasıyla

$$d\ln K/dt = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (4.4)$$

$$\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (4.5)$$

şekillerinde yazılabilir. Burada ΔH° adsorpsiyon entalpisi, ΔS° entropi değişimi, R evrensel gaz sabitini ve T mutlak sıcaklığı göstermektedir. Doğru denklemi van’t Hoff

denkleminde uygulanmış ve doğrunun eğimi $2,135 \times 10^3$ değeri $-\Delta H^\circ/R$ değerine eşit olduğundan $\Delta H^\circ = -17,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak, $\Delta S^\circ/R$ de $-3,4933$ değerine eşit olduğundan $\Delta S^\circ = -29,04 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ şeklinde bulunmuştur. Temel termodinamik nicelikler arasındaki ilişkiyi gösteren denklemler

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (4.6)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Burada ΔG° Gibbs enerjisindeki değişimi göstermektedir. Bu eşitlik üzerinde yukarıda bulduğumuz adsorpsiyon entalpisi ΔH° ve entropi değişimi ΔS° değerleri yerine yazılarak her bir ısıtma işlem sıcaklığı için ΔG° değerleri bulunmuştur (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7 Örneklerin ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak bulunan ΔG° değerleri

Adsorbanlar	Mutlak sıcaklık T/K	$(1/T)/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$\Delta G^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
400°C’de ısıtma işlem görmüş bentonit örnekleri	673	1,48	1,80
600°C’de ısıtma işlem görmüş bentonit örnekleri	873	1,14	7,60
800°C’de ısıtma işlem görmüş bentonit örnekleri	1073	0,93	13,41

4.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun süreye bağımlılığını ölçmek için 400, 600 ve 800°C’de ısıtma işlem görmüş bentonit örneklerinden 0,25 g tartılarak sırasıyla 800, 400 ve 200 ppm 50 mL MM çözeltisi içerisine atılmış ve aynı anda süre başlatılarak 24 saat boyunca belirlenen aralıklarda örnek alınmıştır. Örneklerin ölçümünden önce standart çözeltilerin kalibrasyon ölçümü yinelenmiştir. Daha sonra alınan bu örneklerin absorbans ölçümleri

yapılmış ve adsorpsiyonun ne kadar sürede tamamlandığı bulunmuş ve kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

400°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin bazılarının denge çözeltileri 50 kat seyreltilerek absorbans değerleri ölçülmüştür. Seyreltmeden gelen bu hatayı önlenmek için standart 200 ppm MM çözeltisi 50 kat seyreltilerek absorbans değerleri ölçülmüş (Çizelge 4.8) ve derişimi 226,65 ppm olarak bulunmuştur. 50 kat seyreltmeyle bulunan C_d değerleri $200,00/226,65$ ile çarpılarak yeniden hesaplanmıştır. Aynı şekilde bazı örneklerin denge çözeltileri 100 kat seyreltilerek absorbans değerleri ölçülmüştür. Seyreltmeden gelen bu hatayı önlenmek için standart 500 ppm MM çözeltisi 100 kat seyreltilerek absorbans değerleri ölçülmüş (Çizelge 4.9) ve derişimi 648,74 ppm olarak bulunmuştur. 100 kat seyreltmeyle bulunan C_d değerleri $500,00/648,74$ ile çarpılarak yeniden hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8 Standart 200 ppm MM çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbans değerleri(a)

Derişim/mg L ⁻¹	Absorbans (1/50)
200	0,7096
200	0,6882
200	0,6843
200	0,6905
200	0,6948

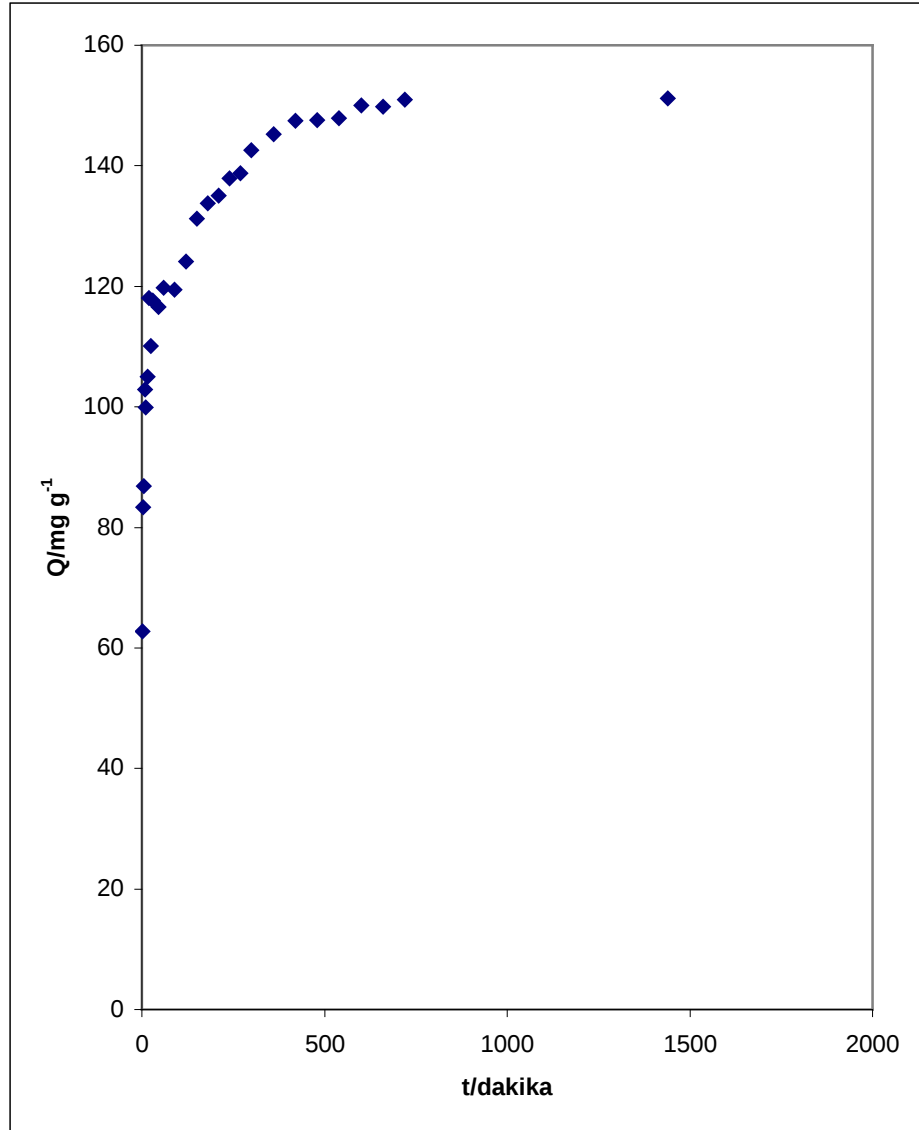
Çizelge 4.9 Standart 500 ppm MM çözeltisinin 100 kat seyreltilmiş absorbans değerleri(b)

Derişim/mg L ⁻¹	Absorbans (1/100)
500	0,8999
500	1,0639
500	1,0881
500	1,0996
500	1,0806

Çizelge 4.10 400°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin değerlerinin süre ile değişimi

Süre/dakika (C ₀ =800 mg L ⁻¹)	Absorbans	C _d /mg L ⁻¹	Q/mg g ⁻¹
2	1,0139 (1/100) ^a	486,11	62,78
4	0,7730 (1/100)	383,31	83,34
6	0,7317 (1/100)	365,60	86,88
8	0,5443 (1/100)	285,71	102,86
10	0,5786 (1/100)	300,35	99,93
15	0,5142 (1/100)	274,99	105,00
20	0,3666 (1/100)	209,88	118,02
25	0,4590 (1/100)	249,32	110,14
30	0,3709 (1/100)	211,71	117,66
45	0,3837 (1/100)	217,18	116,56
60	0,3466 (1/100)	201,34	119,73
90	0,3494 (1/100)	202,54	119,49
120	0,2949 (1/100)	179,28	124,14
150	0,2117 (1/100)	143,77	131,25
180	0,1823 (1/100)	131,23	133,75
210	0,3847 (1/50) ^b	124,57	135,09
240	0,3276 (1/50)	110,62	137,88
270	0,3095 (1/50)	106,20	138,76
300	0,2302 (1/50)	86,82	142,64
360	0,1751 (1/50)	73,64	145,27
420	0,1323 (1/50)	62,91	147,42
480	0,1283 (1/50)	61,93	147,61
540	0,1222 (1/50)	60,44	147,91
600	0,0801 (1/50)	50,15	149,97
660	0,0823 (1/50)	50,69	149,86
720	0,0600 (1/50)	45,24	150,95
1440	0,0471 (1/50)	42,09	151,16

^a1/100 örneğin 100 kat seyreltilerek ölçüldüğünü, ^b1/50 örneğin 50 kat seyreltilerek ölçüldüğünü göstermektedir

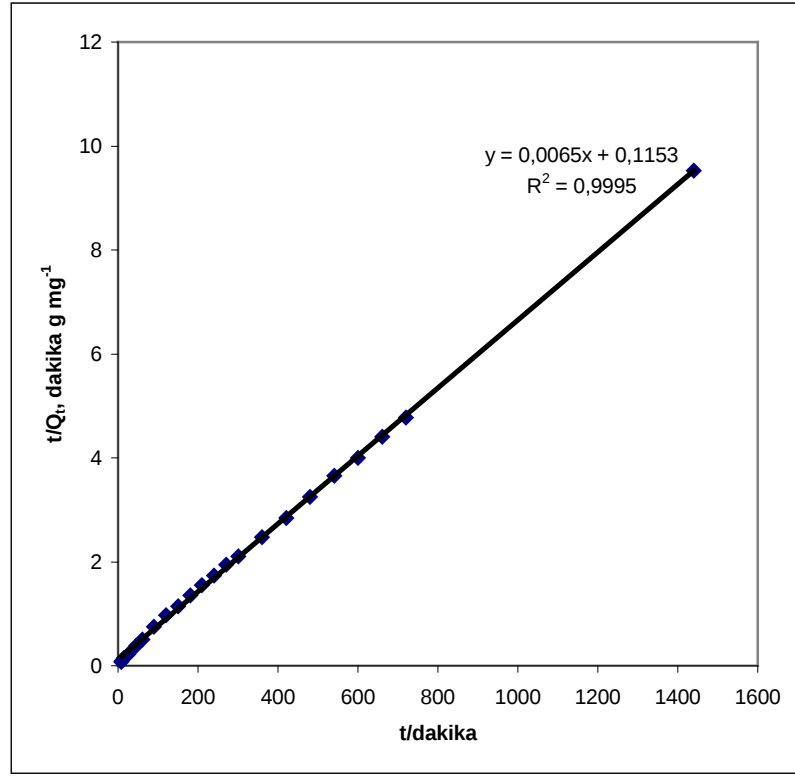


Şekil 4.8 400°C’de ısıtılmış örneklerin Q değerlerinin süre ile değişimi

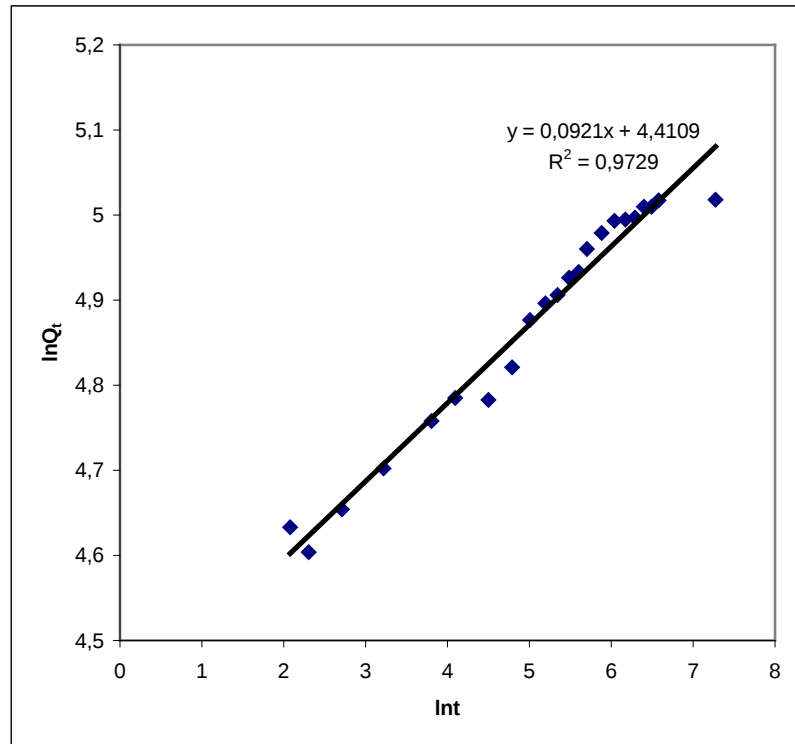
Çözeltiden adsorpsiyon için önerilen kinetik modellere uydurmak ve parametrelerin hesaplanabilmesi için şekil 4.8’de çizilen grafik doğrusallaştırılmıştır. Bunun için bulunan değerlerin logaritması alınmıştır.

Çizelge 4.11 400°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin logaritması alınmış değerleri

Süre/dakika (C ₀ =800 mg L ⁻¹)	t/Q _t /dakika g mg ⁻¹	ln t	ln Q _t
2	0,032	0,693	4,140
4	0,048	1,386	4,423
6	0,069	1,792	4,464
8	0,078	2,079	4,633
10	0,100	2,303	4,604
15	0,143	2,708	4,654
20	0,169	2,996	4,771
25	0,227	3,219	4,702
30	0,255	3,401	4,768
45	0,386	3,807	4,758
60	0,501	4,094	4,785
90	0,753	4,500	4,783
120	0,967	4,787	4,821
150	1,143	5,011	4,877
180	1,348	5,193	4,896
210	1,554	5,347	4,906
240	1,741	5,481	4,926
270	1,946	5,598	4,933
300	2,103	5,704	4,960
360	2,478	5,886	4,979
420	2,849	6,040	4,993
480	3,252	6,174	4,995
540	3,651	6,292	4,997
600	4,001	6,397	5,010
660	4,404	6,492	5,010
720	4,770	6,579	5,017
1440	9,526	7,272	5,018



Şekil 4.9 400°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekler için $t-t/Q_t$ grafiği



Şekil 4.10 400°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örneklri için $\ln t-\ln Q_t$ grafiği

600°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin bazılarının denge çözeltileri 50 kat seyreltilerek absorbanans değeri ölçülmüştür. Seyreltmeden gelen bu hatayı önlenmek için standart 500 ppm MM çözeltisi 50 kat seyreltilerek absorbanans değeri ölçülmüş (Çizelge 4.12) ve derişimi 513,60 ppm olarak bulunmuştur. 50 kat seyreltmeyle bulunan C_d değeri 500,00/513,60 ile çarpılarak yeniden hesaplanmıştır.

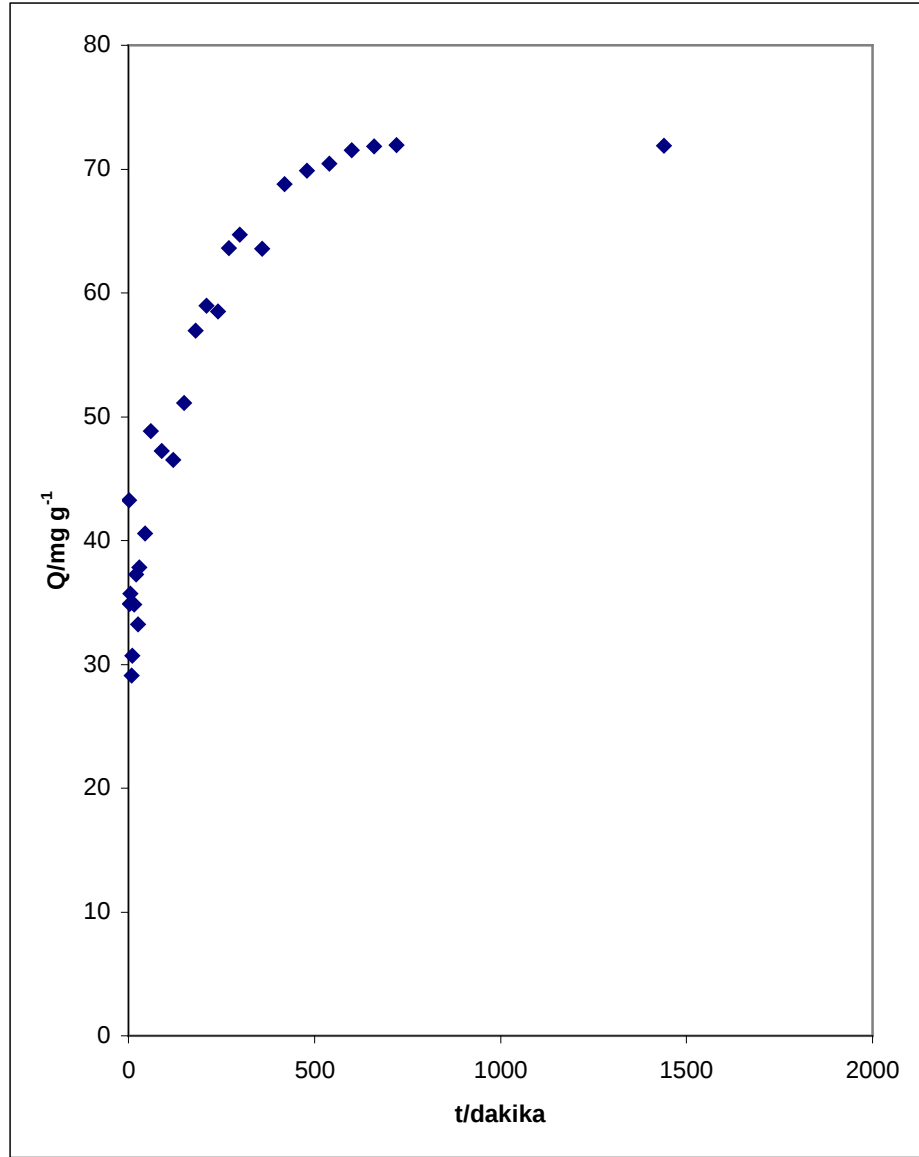
Çizelge 4.12 Standart 500 ppm MM çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbanans değeri (b)

Derişim/mg L ⁻¹	Absorbanans (1/50)
500	1,7146
500	1,7711
500	1,7908
500	1,6425
500	1,6335

Çizelge 4.13 600°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin değerlerinin süre ile değişimi

Süre/dakika (C ₀ =400 mg L ⁻¹)	Absorbans (1/50) ^a	C _d /mg L ⁻¹	Q/mg g ⁻¹
2	0,5439	183,85	43,23
4	0,6994	225,62	34,88
6	0,6836	221,38	35,72
8	0,8074	254,64	29,07
10	0,7773	246,55	30,69
15	0,7001	225,81	34,83
20	0,6551	213,72	37,26
25	0,7304	233,95	33,21
30	0,6445	210,86	37,83
45	0,5932	197,09	40,58
60	0,4398	155,89	48,82
90	0,4690	163,73	47,25
120	0,4830	167,49	46,50
150	0,3969	144,36	51,13
180	0,2886	115,27	56,95
210	0,2511	105,20	58,96
240	0,2593	107,40	58,52
270	0,1643	81,96	63,61
300	0,1440	76,43	64,71
360	0,1656	82,23	63,55
420	0,0685	56,14	68,77
480	0,0477	50,56	69,89
540	0,0373	47,76	70,45
600	0,0176	42,47	71,51
660	0,0112	40,75	71,85
720	0,0095	40,29	71,94
1440	0,0102	40,48	71,90

^a1/50 örneğin 50 kat seyreltilerek ölçüldüğünü göstermektedir

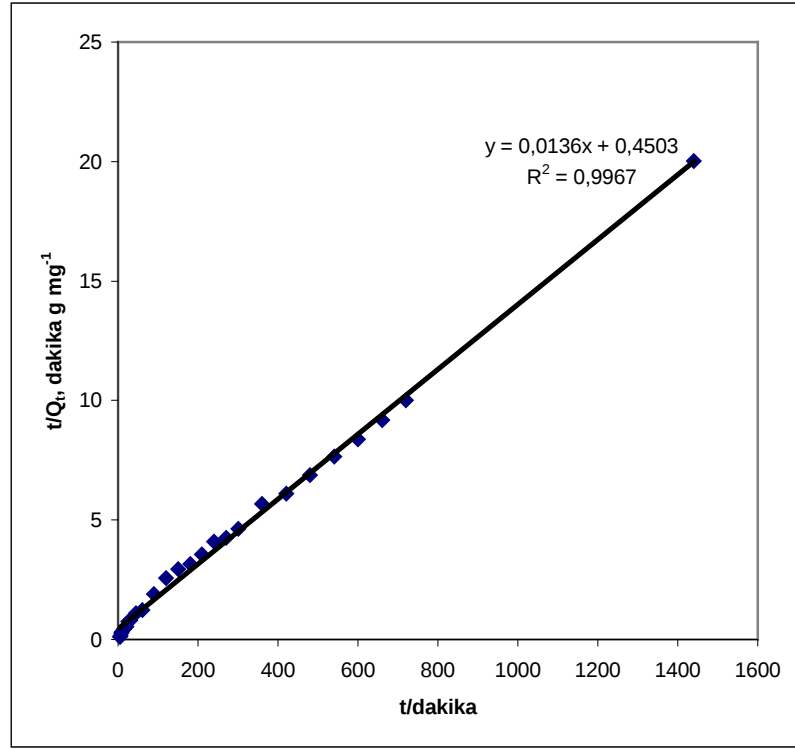


Şekil 4.11 600°C’de ısıtılmış örneklerin Q değerlerinin süre ile değişimi

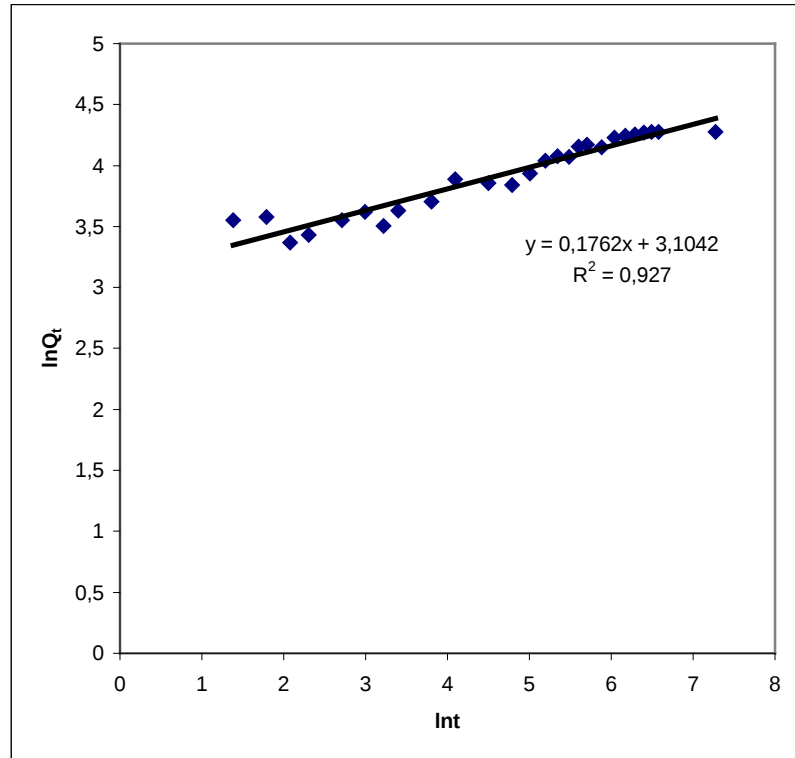
Çözeltiden adsorpsiyon için önerilen kinetik modellere uydurmak ve parametrelerin hesaplanabilmesi için şekil 4.11’de çizilen grafik doğrusallaştırılmıştır. Bunun için bulunan değerlerin logaritması alınmıştır.

Çizelge 4.14 600°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin logaritması alınmış değerleri

Süre/dakika (C ₀ =400 mg L ⁻¹)	t/Q _t /dakika g mg ⁻¹	ln t	ln Q _t
2	0,046	0,693	3,766
4	0,115	1,386	3,552
6	0,168	1,792	3,576
8	0,275	2,079	3,370
10	0,323	2,303	3,433
15	0,431	2,708	3,551
20	0,537	2,996	3,618
25	0,753	3,219	3,503
30	0,793	3,401	3,633
45	1,109	3,807	3,703
60	1,229	4,094	3,888
90	1,905	4,500	3,855
120	2,581	4,787	3,839
150	2,934	5,011	3,934
180	3,161	5,193	4,042
210	3,562	5,347	4,077
240	4,101	5,481	4,069
270	4,245	5,598	4,153
300	4,636	5,704	4,170
360	5,665	5,886	4,152
420	6,107	6,040	4,231
480	6,868	6,174	4,247
540	7,665	6,292	4,255
600	8,390	6,397	4,270
660	9,186	6,492	4,275
720	10,008	6,579	4,276
1440	20,028	7,272	4,275



Şekil 4.12 600°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekleri için $t-t/Q_t$ grafiği



Şekil 4.13 600°C’de ısıt işlem görmüş bentonit örnekleri için $\ln t-\ln Q_t$ grafiği

800°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin bazılarının denge çözeltileri 50 kat seyreltilerek absorbanans değeri ölçülmüştür. Seyreltmeden gelen bu hatayı önlenmek için standart 500 ppm MM çözeltisi 50 kat seyreltilerek absorbanans değeri ölçülmüş (Çizelge 4.15) ve derişimi 465,77 ppm olarak bulunmuştur. 50 kat seyreltmeyle bulunan C_d değeri 500,00/465,77 ile çarpılarak yeniden hesaplanmıştır.

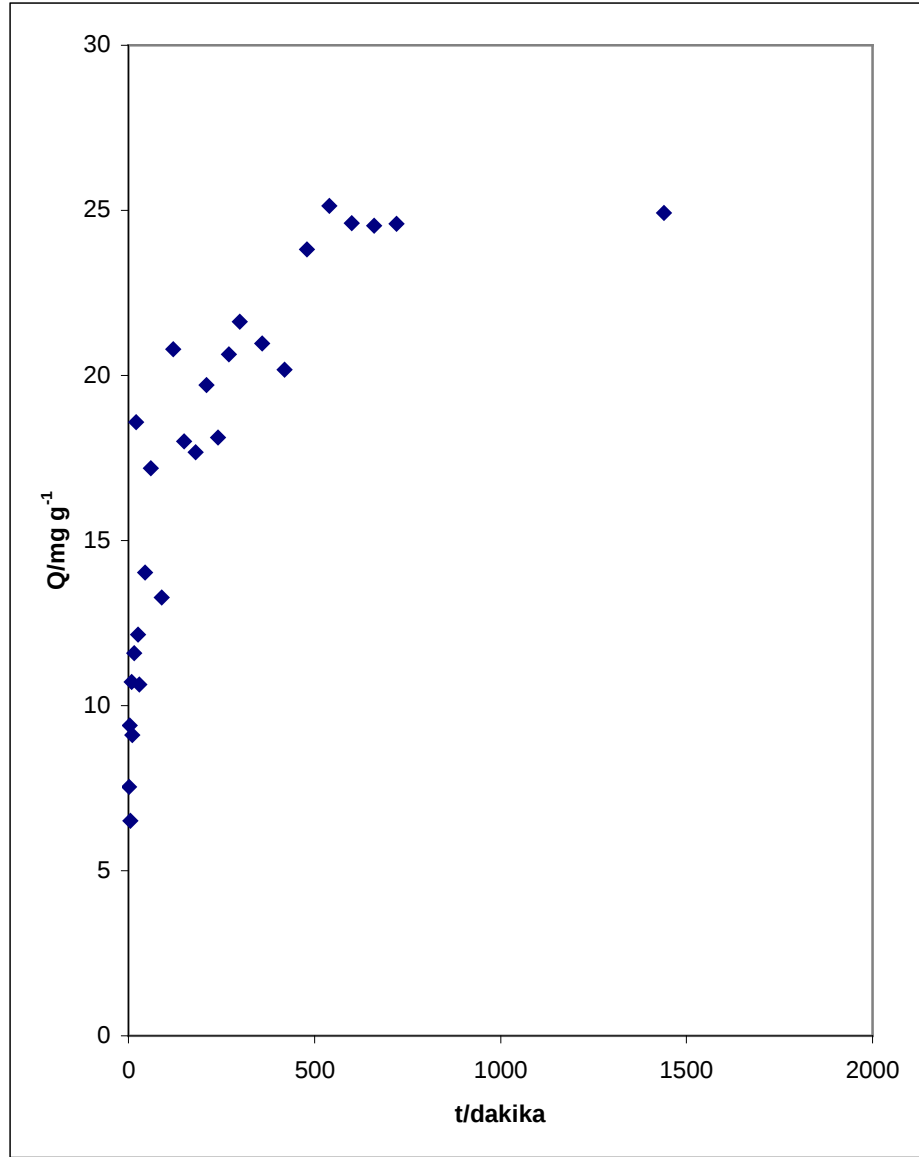
Çizelge 4.15 Standart 500 ppm MM çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbanans değeri (c)

Derişim/mg L ⁻¹	Absorbanans (1/50)
500	1,4668
500	1,5908
500	1,6183
500	1,6226
500	1,6538

Çizelge 4.16 800°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin değerlerinin süre ile değişimi

Süre/dakika (C ₀ =200 mg L ⁻¹)	Absorbans (1/50) ^a	C _d /mg L ⁻¹	Q/mg g ⁻¹
2	0,4240	162,30	7,54
4	0,3919	153,00	9,40
6	0,4418	167,45	6,51
8	0,3693	146,46	10,71
10	0,3971	154,51	9,10
15	0,3540	142,03	11,59
20	0,2334	107,12	18,58
25	0,3444	139,25	12,15
30	0,3705	146,81	10,64
45	0,3117	129,79	14,04
60	0,2574	114,07	17,19
90	0,3248	133,58	13,28
120	0,1950	96,00	20,80
150	0,2431	109,93	18,01
180	0,2488	111,58	17,68
210	0,2140	101,50	19,70
240	0,2412	109,38	18,12
270	0,1979	96,84	20,63
300	0,1807	91,86	21,63
360	0,1922	95,19	20,96
420	0,2059	99,16	20,17
480	0,1429	80,92	23,82
540	0,1203	74,37	25,13
600	0,1290	76,89	24,62
660	0,1304	77,30	24,54
720	0,1295	77,03	24,59
1440	0,1236	75,33	24,93

^a1/50 örneğin 50 kat seyreltilerek ölçüldüğünü göstermektedir

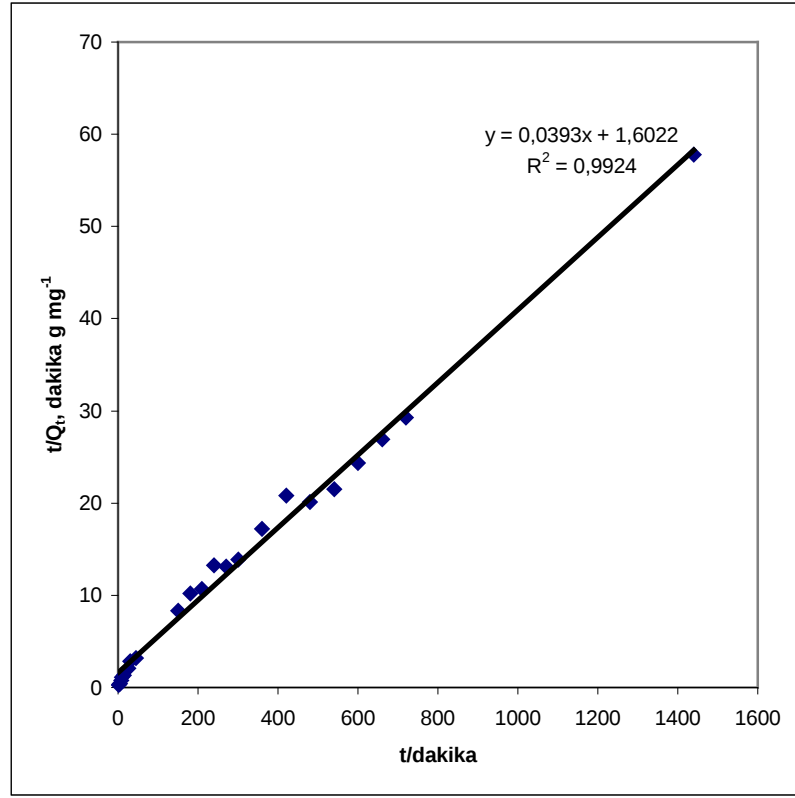


Şekil 4.14 800°C’de ısıtıl işlem görmüş örneklerin Q değerlerinin süre ile değişimi

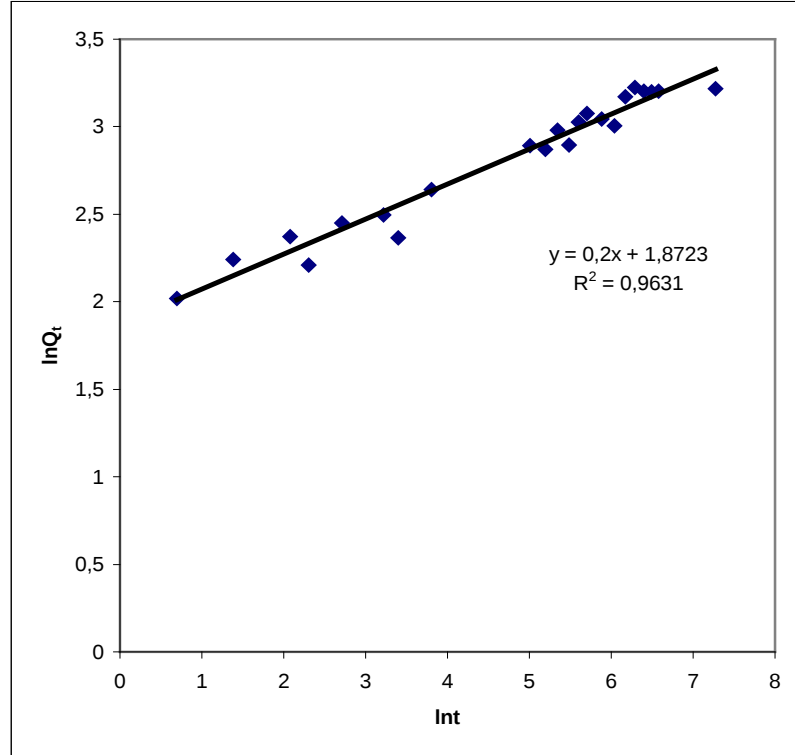
Çözeltiden adsorpsiyon için önerilen kinetik modellere uydurmak ve parametrelerin hesaplanabilmesi için şekil 4.14’de çizilen grafik doğrusallaştırılmıştır. Bunun için bulunan değerlerin logaritması alınmıştır.

Çizelge 4.17 800°C’de ısıt işlem görmüş örneklerin logaritması alınmış değerleri

Süre/dakika (C ₀ =200 mg L ⁻¹)	t/Q _t /dakika g mg ⁻¹	ln t	ln Q _t
2	0,265	0,693	2,020
4	0,425	1,386	2,241
6	0,922	1,792	1,873
8	0,747	2,079	2,371
10	1,099	2,303	2,208
15	1,294	2,708	2,450
20	1,076	2,996	2,922
25	2,058	3,219	2,497
30	2,819	3,401	2,365
45	3,205	3,807	2,642
60	3,490	4,094	2,844
90	6,777	4,500	2,586
120	5,769	4,787	3,035
150	8,329	5,011	2,891
180	10,181	5,193	2,872
210	10,660	5,347	2,981
240	13,245	5,481	2,897
270	13,088	5,598	3,027
300	13,870	5,704	3,074
360	17,176	5,886	3,043
420	20,823	6,040	3,004
480	20,151	6,174	3,170
540	21,488	6,292	3,224
600	24,370	6,397	3,204
660	26,895	6,492	3,200
720	29,280	6,579	3,202
1440	57,762	7,272	3,216



Şekil 4.15 800°C’de ısıtılmış bentonit örnekleri için $t-t/Q_t$ grafiği



Şekil 4.16 800°C’de ısıtılmış bentonit örnekleri için $\ln t-\ln Q_t$ grafiği

Adsorpsiyonun süre ile değişimini tanımlamak ve kinetik parametrelerini hesaplamak için örneklerin yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre çizilen $\ln t - \ln Q_t$ grafikleri şekil 4.10, 4.13 ve 4.16'da ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre çizilen $t - t/Q_t$ grafikleri şekil 4.9, 4.12 ve 4.15'te verilmiştir. Görüldüğü gibi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun çizilen grafiklerin R^2 değeri daha büyük ve 1'e daha yakın olduğundan adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu saptanmıştır. Buna göre yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygun olarak şekil 4.9, 4.12 ve 4.15'te çizilen doğrusal grafiklerin denklemleri yine yalancı ikinci dereceden kinetik modelini tanımlamak için 2. bölümde verilen eşitlik 2.15'e uygulanmıştır ve her bir ısıtma işlem sıcaklığını için hız sabitleri k_2 'ler bulunmuştur (Çizelge 4.18).

Çizelge 4.18 Farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem görmüş bentonit örnekleri için yalancı ikinci dereceden kinetik modelinden hesaplanan k_2 hız sabiti değerleri

Adsorbentler	$k_2/g\ mg^{-1}\ dak^{-1}$
400°C'de ısıtma işlem görmüş bentonit örn.	$3,6 \times 10^{-4}$
600°C'de ısıtma işlem görmüş bentonit örn.	$4,1 \times 10^{-4}$
800°C'de ısıtma işlem görmüş bentonit örn.	$9,6 \times 10^{-4}$

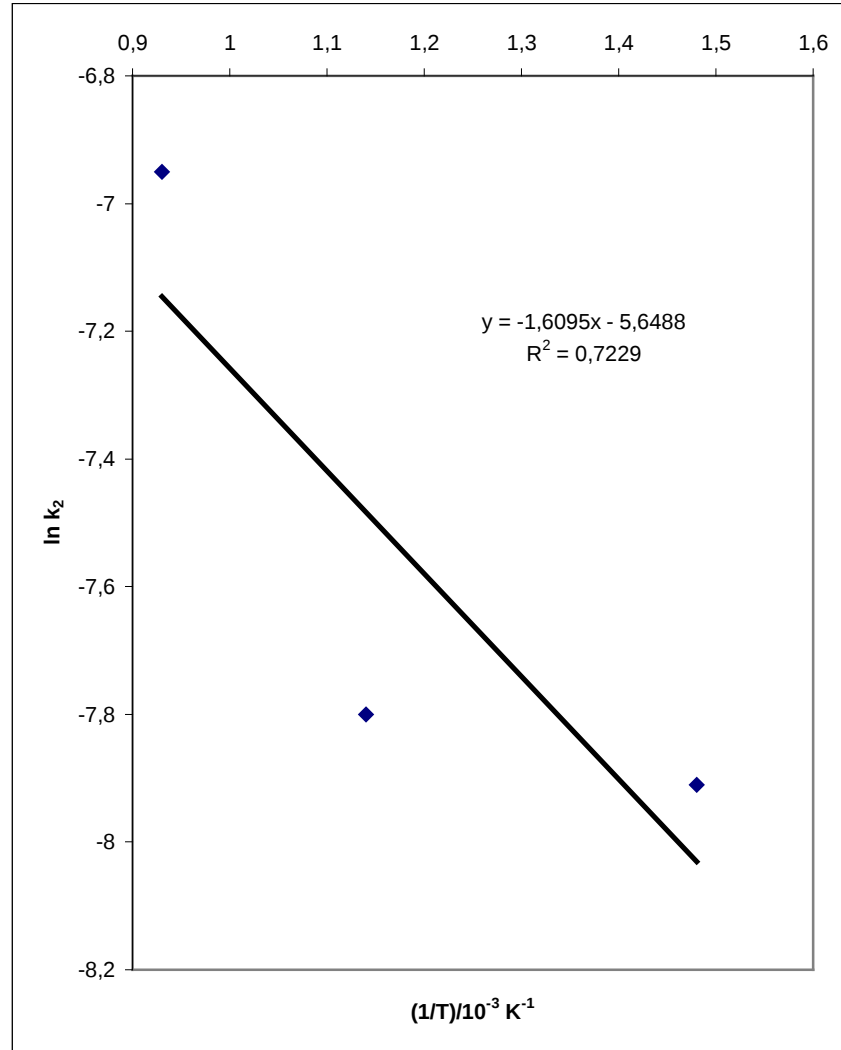
Her ısıtma işlem sıcaklığı için bulunan k_2 tepkime hız sabiti değerlerinin logaritması olan $\ln k_2$ değerleri mutlak sıcaklığın tersine ($1/T$) karşı grafiğe geçirildiğinde ise yine bir doğru elde edilir.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4.7)$$

şeklinde bilinen hız sabiti eşitliği göz önüne alındığında Şekil 4.17'de çizilmiş olan doğrunun denklemi

$$\ln k_2 = -E_a/RT + \ln A \quad (4.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada k_2 tepkime hız sabitini, E_a aktivasyon enerjisini, R evrensel gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı, A ise Arrhenius sabitini göstermektedir. Doğrunun eğimi $-E_a/R$ niceliğine eşit olduğundan buradan aktivasyon enerjisine (E_a) geçilebilmektedir.



Şekil 4.17 Her bir işlem sıcaklığı için belirlenen k_2 tepkime hız sabiti değerlerinin logaritmasının ($\ln k_2$) mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi

Elde edilen doğru denklemi

$$\ln k = -1,6095 \times 10^3 / T - 5,6488 \quad (4.9)$$

şeklinde yazıldığında doğrunun eğimi olan -1,6095 değeri $-E_a/R$ değerine eşit olduğundan, tepkime aktivasyon enerjisi $E_a = 13,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunur.

4.3 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun sıcaklığa bağılılığını tanımlamak için seçilen her bir adsorban adsorpsiyon izoterminden belirlenen derişimde MM çözeltisi ile karıştırılmış ve adsorpsiyon kinetiğinden belirlenen sürede 25 ve 35°C sıcaklıktaki su banyosunda bekletilmiştir. Daha sonra bu örneklerin asorbans ölçümleri yapılarak ilgili parametreleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.20-4.21).

Bazı örneklerin denge çözeltileri 50 kat seyreltilerek absorbans değerleri ölçülmüştür. Seyreltmeden gelen bu hatayı önlenmek için standart 200 ppm MM çözeltisi 50 kat seyreltilerek absorbans değerleri ölçülmüş (Çizelge 4.19) ve derişimi 225,27 ppm olarak bulunmuştur. 50 kat seyreltmeyle bulunan C_d değerleri $200,00/225,27$ ile çarpılarak yeniden hesaplanmıştır.

Çizelge 4.19 Standart 200 ppm MM çözeltisinin 50 kat seyreltilmiş absorbans değerleri(b)

Derişim/mg L ⁻¹	Absorbans (1/50)
200	0,4179
200	0,5469
200	0,8033
200	0,7969
200	0,8381

Çizelge 4.20 25°C sıcaklıkta bekletilen örneklerin hesaplanan değerleri

Adsorbanlar	Absorbans (1/50) ^a	C _d /mg L ⁻¹	Q/mg g ⁻¹
400°C’de ısıt iş. gör. bentonit ör.	0,3763	125,15	134,97
400°C’de ısıt iş. gör. bentonit ör.	0,3389	115,96	136,81
400°C’de ısıt iş. gör. bentonit ör.	0,3070	108,11	138,38
600°C’de ısıt iş. gör. bentonit ör.	0,4398	140,77	51,84
600°C’de ısıt iş. gör. bentonit ör.	0,4434	141,66	51,67
600°C’de ısıt iş. gör. bentonit ör.	0,5773	174,59	45,08
800°C’de ısıt iş. gör. bentonit ör.	0,3367	115,42	16,92
800°C’de ısıt iş. gör. bentonit ör.	0,4213	136,22	12,75
800°C’de ısıt iş. gör. bentonit ör.	0,3384	115,83	16,83

^a1/50 örneğin 50 kat seyreltilerek ölçüldüğünü göstermektedir

Çizelge 4.21 35°C sıcaklıkta bekletilen örneklerin hesaplanan değerleri

Adsorbanlar	Absorbans	$C_d/\text{mg L}^{-1}$	$Q/\text{mg g}^{-1}$
400°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	0,0569	1,05	159,79
400°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	0,1310	1,46	159,71
400°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	0,0485	1,00	159,80
600°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	0,1564	1,60	79,68
600°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	0,1024	1,30	79,74
600°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	0,1312	1,46	79,71
800°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	0,2190	1,95	39,61
800°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	0,2503	2,12	39,58
800°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	0,2439	2,09	39,58

Her bir adsorban için farklı çözelti sıcaklıklarında hesaplanan denge derişimleri (C_d) ve adsorplanan miktar (Q) değerlerinden örneklerin dalğıım katsayısı K_d

$$K_d = Q/C_d \quad (4.10)$$

şeklinde hesaplanmıştır. K_d değerlerinin logaritması olan $\ln K_d$ değerleri çözeltinin mutlak sıcaklığının tersine ($1/T$) karşı grafiğe geçirildiğinde şekil 4.18’deki grafik elde edilmiştir.

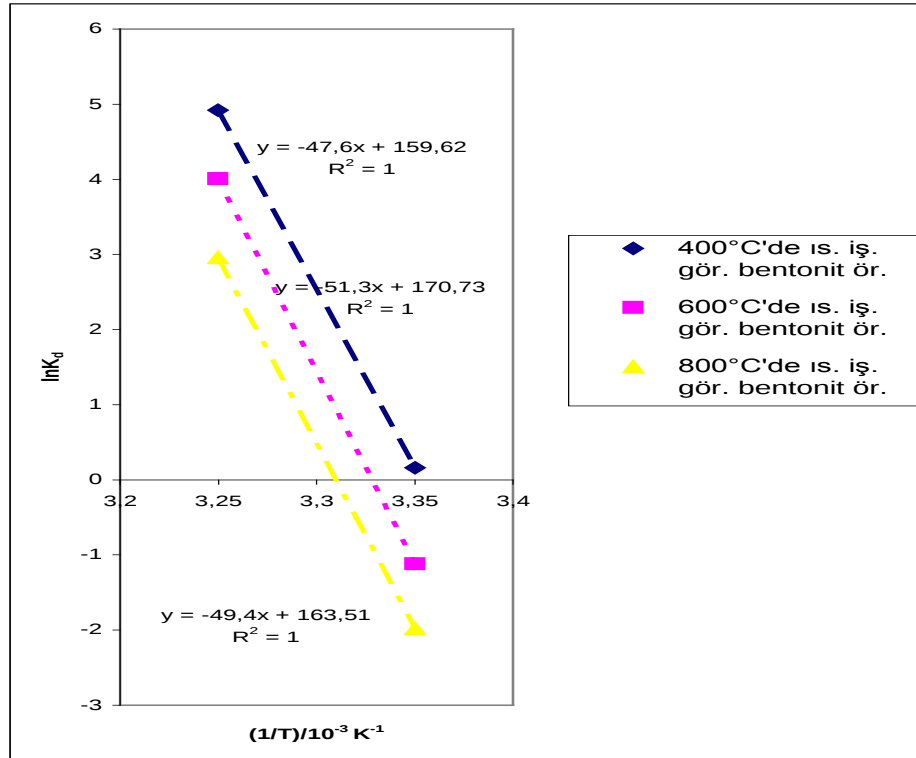
Çizelge 4.22 25°C sıcaklıkta bekletilen örneklerin mutlak sıcaklık (T), 1/T, K_d değerleri

Adsorbanlar	T/K	$(1/T)/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	K_d
400°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	298	3,35	1,17
600°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	298	3,35	0,32
800°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	298	3,35	0,14

Çizelge 4.23 35°C sıcaklıkta bekletilen örneklerin mutlak sıcaklık (T), 1/T, K_d değerleri

Adsorbanlar	T/K	$(1/T)/10^{-3} \text{ K}^{-1}$	K_d
400°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	308	3,25	136,54
600°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	308	3,25	54,97
800°C’de ısıtış. gör. bentonit ör.	308	3,25	19,31

Isıl olarak işlenmiş her bir örnek için 25 ve 35°C’de ayrı ayrı hesaplanmış $\ln K_d$ değerleri mutlak sıcaklığın tersine karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.18) elde edilen doğruların denklemleri eşitlik 4.5’de verilen van’t Hoff denklemine uyarlanmıştır ve her biri için entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) hesaplanmıştır. Bulunan ΔH° ve ΔS° değerleri eşitlik 4.6’da verilen temel termodinamik nicelikler arasındaki ilişkiyi veren denklemde yerine yazılarak her bir adsorban için 25 ve 35°C’deki Gibbs enerjisindeki değişim (ΔG°) hesaplanmıştır (Çizelge 4.24).



Şekil 4.18 400, 600 ve 800°C’de ısıtılmış örneklerin dağılım katsayısı değerlerinin logaritmasının ($\ln K_d$) çözeltinin mutlak sıcaklığının tersi ($1/T$) ile değişimi

Çizelge 4.24 Her bir adsorban için bulunan termodinamik nicelikler

Adsorbanlar	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	T (K)	(1/T) x 10 ³ (K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
400°C’de ısıtılmış örnek.	395,75	1327,10	298	3,35	0,28
			308	3,25	-13,00
600°C’de ısıtılmış örnek.	426,51	1419,45	298	3,35	3,51
			308	3,25	-10,68
800°C’de ısıtılmış örnek.	410,71	1359,42	298	3,35	5,60
			308	3,25	-8,00

Hesaplanan termodinamik nicelikler adsorpsiyonun endotermik ve artan entropiye sahip olduğunu, 25°C’de $\Delta G^\circ > 0$ olduğu için kendiliğinden olma eğiliminde olmadığını ancak 35°C’de $\Delta G^\circ < 0$ olduğu için kendiliğinden olma eğiliminde olduğunu göstermiştir.

5. SONUÇ

Deneysel verilerin değerlendirilmesiyle elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

1. Ana kil minerali olarak bir kalsiyum simektit, diğer bir kil minerali olarak düşük oranda ilit ve kil dışı mineral olarak da düşük oranda kuvars ve yüksek oranda opal-CT içeren doğal Kütahya betonitinin 400, 600 ve 800°C’de ısıtılarak işlenmiş örnekleri üzerinde MM adsorpsiyonu çalışılmıştır.

2. Adsorbanlar üzerine farklı başlangıç derişimine sahip MM çözeltileri eklenerek adsorpsiyonun boyanın başlangıç derişimine bağıllığı çalışılmış ve adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır. 400, 600 ve 800°C’de ısıtılarak işlem görmüş bu örnekler için MM’nin en uygun başlangıç derişimleri sırasıyla 800, 400 ve 200 ppm olarak bulunmuş ve örneklerin ısıtılarak işlem sıcaklığı ile boyanın başlangıç derişiminin ters orantılı olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izotermi Langmiur modeline uyduğu bulunmuş ve Langmiur izoterm denkleminde 400, 600 ve 800°C’de ısıtılarak işlem görmüş örnekler için adsorpsiyon kapasitesi (X_L) sırasıyla 162.61, 87.69 ve 118.07 mol kg⁻¹ ve adsorpsiyon denge sabiti (K_L) sırasıyla 0.7355, 0.3258 ve 0.2302 L mol⁻¹ hesaplanmıştır.

3. Adsorpsiyon izotermi üzerinde kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon kapasiteleri birbirinden ayrılarak kimyasal adsorpsiyon kapasitesinden KDK ve fiziksel adsorpsiyon kapasitesinden S hesaplanmıştır. 400, 600 ve 800°C’de ısıtılarak işlem görmüş bentonit örnekleri için sırasıyla KDK değerleri 0,187 eqv kg⁻¹; 0,125eqv kg⁻¹, 0,031 eqv kg⁻¹ ve S değerleri 253 m² g⁻¹, 152 m² g⁻¹, 88 m² g⁻¹ olarak bulunmuştur.

4. Adsorpsiyon izotermi bulanan adsorpsiyon denge sabitleri ısıtılarak işlem sıcaklığının tersine karşı grafiğe geçirilerek; ısıtılarak işlem sıcaklığıdaki değişimin adsorpsiyon üzerindeki etkisi termodinamik olarak incelenmiştir. ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmıştır. Buna göre ısıtılarak işlem sıcaklığına bağılı olarak adsorpsiyonun ekzotermik olduğu, entropi değişimin negatif olduğu yani daha düzenli hale geçtiği ve $\Delta G^\circ > 0$ olduğu için kendiliğinden olma eğilimi göstermediği ve ısıtılarak işlem sıcaklığı ile

ΔG° değerinin arttığı bulunmuştur. Bu sonuç killerin ısı işlem sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir.

5. Belirlenen derişimde ve sabit sıcaklıkta; 400, 600 ve 800°C’de ısı olarak işlenmiş bentonit örneklerindeki adsorpsiyonun süre ile değişimi kinetik olarak incelenmiştir. Adsorpsiyonun tamamlanma süresinin her üç adsorban örneği içinde yaklaşık 10 saat olduğu görülmüş ısı işlem sıcaklığının adsorpsiyonun tamamlanma süresini çok fazla etkilemediği gözlemlenmiştir. Adsorpsiyonun süre ile değişimini veren grafikler literatürlerde önerilen kinetik modellerine uygun olarak çizilmiş ve bu grafikler sonucu yapılan hesaplamalarla adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu saptanmıştır. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinden bulunan hız sabitleri (k_2) hesaplanmıştır.

6. Hesaplanan hız sabitleri ısı işlem sıcaklığının tersine karşı grafiğe geçirilmiş ve Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

7. Belirlenen başlangıç derişimde ve sürede, iki farklı sıcaklık için adsorpsiyon deneyleri yinelenmiş ve adsorpsiyonun çözelti sıcaklığı ile değişimi tanımlanmış ve termodinamik değerleri hesaplanmıştır. 400, 600 ve 800°C’de ısı olarak işlenmiş bentonit örnekleri için ayrı ayrı ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan termodinamik nicelikler adsorpsiyonun endotermik ve entropi değişimin pozitif olduğunu göstermiştir. 25°C’ deki ΔG° değerlerinin ısı işlem sıcaklığı ile arttığı ve sıfırdan büyük olduğu yani kendiliğinden olma eğilimi göstermediği bulunmuştur. 35°C’de ise her üç örnekte de ΔG° değerleri sıfırdan küçük olarak bulunmuş yani adsorpsiyonun bu sıcaklıkta kendiliğinden olma eğilimini gösterdiği anlaşılmıştır.

8. Yapılan ölçümler sonucunda Kütahya bentonitinin tabakalı yapıdaki simetit mineralinde ısı işlem sıcaklığı arttıkça kristal yapısında bozunmalar olduğu ve bunun sonucu olarak KDK ve S değerlerinin ısı işlem sıcaklığı ile azaldığı görülmüştür. Aynı şekilde ısı işlem sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve kilin yapısındaki deformasyon nedeniyle 800°C’de iyice azalan adsorpsiyon kapasitesi değerinden dolayı bu sıcaklığın üstünde ısı olarak işlenmiş örneklerin, adsorpsiyon için

kullanılamayacağı düşünülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça kildeki kimyasal adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.

9. Adsorpsiyonun endotermik olduğu görülmüş buna bağlı olarak çözelti sıcaklığı yani adsorpsiyon işleminin sıcaklığı arttıkça adsorpsiyonun Gibbs enerjisindeki değişimin negatif olduğu, adsorpsiyonun kendiliğinden olma eğiliminde olduğu görülmüştür. Hesaplanan termodinamik nicelikler ısı işlem sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermektedir.

10. Isıl olarak işlenmiş örneklerin KDK ve S değerleri, doğal bentonitinki ile karşılaştırıldığında ısı olarak işlenmiş örneklerin KDK ve S değerlerinde önemli bir artış gözlenmiş ve ısı işlemin, bentonitin KDK ve S değerlerini büyük ölçüde arttırdığı saptanmıştır. Bu üç ısı işlem sıcaklığı içerisinde 400°C’de işlem görmüş bentonit örneklerinin adsorpsiyon kapasitesi açısından yüksek KDK ve S değerlerine sahip olması nedeniyle MM ve diğer katyonik boyaların atık sulardan adsorpsiyonu için uygun bir adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Anonim. 2001. 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt IV, Ankara.
- Anonymous. 1979. Committee Report. JAWWA, 588.
- Adams, J.M. and Evans, S. 1979. Determination of cation Exchange capacity (layercharge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. *Clays and Clay Minerals*, 27, 137-139.
- Adams, J.M. 1987. Synthetic organic chemistry using pillared, cation-exchanged and acid-treated montmorillonite catalysts-A review. *Applied Clay Science*, 2(4), 309-342.
- Aksu, Z. and Yener, J. 2001. A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, 21, 695-702.
- Aktaş, Z. 2001. Adsorption of Non-ionic Surface Active Agent on Fine Coal and Lignite. *Turkish Journal of Chemistry*, 25, 311-321.
- Alberty, R.A. and Daniels, F. 1980. *Physical Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley and Sons, New York, 692 p.
- Annandurai, G. and Krishnan, M.R.V. 1996. Adsorption of basic dye using chitin. *Indian Journal of Environmental Protection*, 16 (6), 444-449.
- Arvanitoyannis, I., Eleftheriadis, I. and Kavlentis, E. 1987. Treatment of dye-containing effluents with different bentonites. *Chemosphere*, 16, 2523-2529.
- Arvanitoyannis, I., Eleftheriadis, I. and Tsatsorani, E. 1989. Influence of pH on adsorption of dye-containing effluents with different bentonites. *Chemosphere*, 18, 1707-1711.
- Avom, J. Mbadcam, J.K., Noubactep, C. and Germain, P. 1997. Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to activated carbons from palm-tree cobs. *Carbon*, 35 (3), 365-369.
- Bailey, S.W. 1980a. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Am. Miner.*, 65, 1-7.

- Bailey, S.W. 1980b. Structures of layer silicates, In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification (eds. G.W.Brindley and G.Brown), ch.1, Mineralogical Society, London.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M.R. and Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33 (11), 2469-2479.
- Barrer. R.M. 1978. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic Press, London.
- Başıbüyük, M. and Forster, C. F. 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) and live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316.
- Bayat, B. 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). *Journal of Hazardous Materials*, 95(3), 251-273.
- Baybaş, D. and Ulusoy, U. 2012. Polyacrylamide–hydroxyapatite composite: Preparation, characterization and adsorptive features for uranium and thorium. *Journal of Solid State Chemistry*, 194, 1-8.
- Bayram, H. 1991. Bentonitik bir kilin fizikokimyasal özelliklerinin asit-ısı aktivasyon ile değişimi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Berger, G. 1941. The structure of montmorillonite. *Chem. Weekblad*, 38, 42-43.
- Beyhan, M. 2003. Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması. Doktora tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s.
- Bitton, G. 1994. *Wastewater Microbiology*. John Wiley & Sons, Inc., USA, pp, 63-65.
- Blanco, C., Herrero, J., Mendioroz, S. and Pajares, J.A. 1988. Infrared studies of surface acidity and reversible folding in palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, 36(4), 364-368.
- Bosazza, V.L. 1940. Adsorption of malachite green by clays and allied minerals. *Nature*, 146, 334.
- Bosazza, V.L. 1941. Further notes on the adsorption of malachite green by some clay minerals. *American Mineralogist*, 26, 346-402.
- Bosazza, V.L. 1944. The adsorption of some organic dyes by clays and clay minerals. *American Mineralogist*, 29, 235-241.

- Bozdoğan, İ. 1990. Bazı bentonitik türü killerin teknolojik karakteristiklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Brandenburg, U. and Lagaly, G. 1988. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*, 3, 263-279.
- Bradley, W.F. 1945. Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *Journal of American Chemical Society*. 67, 975-981.
- Breen, C. and Rock, B. 1994. The competitive adsorption of methylene blue on to montmorillonite from binary solution with thioflavin T, proflavine and acridine yellow. Steady-state and dynamic studies. *Clay Minerals*, 29 (2), 179-189.
- Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadel, P. and Klapyta, Z. 1997. Acid activated organoclays: Preparation, characterization and catalytic activity of acid-treated tetraalkylammonium exchanged smectites. *Langmuir*, 13, 6473-6479.
- Brindley, G.W. and Pedro, G. 1972. Report of the AIPEA Nomenclature Committee, *AIPEA Newsletter*, 4, 3-4.
- Brindley, G.W. and Brown, G. 1980. Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London.
- Bujdak, J. and Komadel, P. 1997. Interaction of methylene blue with reduced charge montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry*, B 101, 9065-9068.
- Carter, D.L., Heilman, M.D. and Gonzales, C.L. 1965. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Science*, 100, 356-360.
- Cione, A.P.P., Neumann, M.G. and Gessner, F. 1998. Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays. III. Mixed dye aggregates on SWy-1 and laponite. *Journal of Colloid and Interface Science* 198, 106-112.
- Chitnis, S.R. and Sharma, M.M. 1997. Industrial applications of acid treated clays as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 32, 93-115.
- Clarke, G. (ed.) 1989. *Industrial Clays: A Special Review*. Industrial Minerals, London.
- Condon, J.B. 2006. Surface area and porosity determinations by physisorption-measurements and theory, Elsevier, 274p.

- Çakır, Ü. ve Tez, Z. 1992. Değişik karakterli organik maddelerin organo modifiye killer üzerinde adsorplanması. Doğa – Türk Kimya Derneği, 16, 59-64.
- Dalgada, A., Gonzalez Caballero, F. and Bruque, J.M. 1986. On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions. Journal of Colloid Interface Science, 113, 202-211.
- Deo, N. and Ali, M. 1997. Adsorption by a new low cost material: Congo Red 1 and 2. Indian Journal of Environmental Protection, 17 (5), 328-331.
- Demir, E. 2008. Isıl işlemin bir bentonitin katyon değiştirme kapasitesi, adsorpsiyon, gözenekliliği, yüzey alanı ve yüzey asitliği gibi bazı fizikokimyasal özelliklerine etkisi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Diez, M.C., Mora, M.L. and Videla, S. 1999. Adsorption of phenolic compounds and colour from bleached kraft mill effluent using allophonic compounds. Water Research, 33 (1), 125-130.
- Doğan, M. Alkan, M. and Onganer, Y. 2000. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. Water, Air and Soil Pollution, 120, 229-248.
- Eberl, D. and Hower, J. 1976. Kinetics of illite formation. Geological Society of America Bulletin, 87, 1326-1330.
- Erbil, C. 1983. Metilen mavisinin killer üzerindeki adsorpsiyonun polarografik olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul.
- Eslinger, E. and Pevear, D.R. 1988. Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers: SEPM Short Course Notes No. 22, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, Oklahoma.
- Falaras, P., Lezou, F., Seiragakis, G. and Petrakis, D. 2000. Bleaching properties of alumina pillared acid-activated montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 48, 549-556.
- Gatia, G. 1975. Determination of the specific surface area of clay minerals and clay fractions from sediments and soils. Rom. Inst. Geol. Geofiz. Stud. Teh. Econ. Ser. I., 13, 13-19.
- Ghosh, D. and Bhattacharyya, K.G. 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. Applied Clay Science, 20 (6), 295-300.

- Gieseeking, J.E. 1939. Mechanism of cation exchange in the montmorillonite-bidilite-nontronite type of clay minerals. *Soil Science*, 47, 1-14.
- Gillson, J.L. 1960. *Industrial Minerals and Rocks*. The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York.
- Gonzales-Pradas, E., Villafranca-Sanches, M., Socias-Viciano, M., Del Rey-Bueno, F. and Garcia-Rodriguez, A. 1987. Adsorption of tiram from aqueous solution on activated carbon and sepiolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 39, 19-27.
- Gonzales-Pradas, E., Villafranca-Sanches, M., Valverde-Garcia, A. and Socias-Viciano, M.J. 1988. Removal of tetramethyl thiuram disulfide from aqueous solution by chemically modified bentonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 42, 105-112.
- Göde F. and Pehlivan E. 2003. A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium(III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 100, 231-243.
- Graham, D. 1955. Characterization of physical adsorption systems. III. the separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons. *Journal of Physical Chemistry*, 59, 896-900.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, *Adsorption, Surface Area And Porosity*, Second Edition, Academic Press, London, 303 p.
- Grimm, R.E., Allaway, W.H. and Cuthbert, F.L. 1947. Reaction of different clay minerals with some organic cations. *Journal of American Ceramic Society*, 30, 137-142.
- Grim, R.E. 1962. *Applied Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York.
- Grim, R.E. 1968. *Clay Mineralogy: 2.*, McGraw-Hill Book Company, New York, 31125.
- Grim, R.E. and Güven, N. 1978. Bentonites-Geology, Mineralogy, Properties and Uses. *Developments in Sedimentology*, 24, Elsevier, New York, p. 256.
- Grim, R.E. 1988. The history of the development of clay mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 36, 97-101.
- Gupta, G.S., Prasad, G. and Singh, V.N. 1988. Removal of chrome dye from aqueous solutions by fly ash. *Water, Air and Soil Pollution*, 37, 13-24.

- Gürses, A., Bayrakçeken, S. and Gülaboğlu, M.Ş. 1992. Adsorption of o- cresol from aqueous solution on coal. *Colloids and Surfaces*, 64 (1), 7-13.
- Gürses, A., Bayrakçeken, S., Doymuş K. and Gülaboğlu, M.Ş. 1995. Adsorption of CTAB at lignite-aqueous solution interface. *Fuel Processing Tecnology*, 45 (2), 75-84.
- Gürses, A., Yalçın, M. and Doğar, Ç. 2002. Electrocoagulation of some reactive dye: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Manage*, 22, 491-499.
- Gürses, A., Yalçın, M. and Doğar, Ç. 2003. Investigation on settling velocities of aluminium hydroxide-dye flocs. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12, 16-23.
- Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R. and Karaca, S. 2006. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, B131, 217-228.
- Hauser, E.A. and Leggett, M.B. 1940. Colour reaction between clays and amines. *Journal of American Chemical Society*, 62, 1811-1814.
- Heilman. M.D., Carter, D.L. and Gonzales C.L. 1965. The ethylene glycol monoethyether (EGME) technique for determining soil-surface area. *Soil Sience*, 100, 409-413.
- Hendricks, S.B. 1941. Base exchange of clay mineral monmorillonite for organic cations and its dependence on adsorption due to van der Waals forces. *Journal of Physical Chemistry*, 45, 65-81.
- Ho, Y.S. and McKay, G. 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, 70, 115-124.
- Ho, Y.S. and Chiang, C.C. 2001. Sorption studies of acid dye by mixed sorbent. *Adsorption*, 7, 139-147.
- Ho, Y.S. and McKay, G. 2003. Sorption of dye and copper ions onto biosorbents. *Process Biochem.*, 38, 1047-1061.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y. ve Barut, A. 1997. Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 51-56, İzmir.
- Iyer, S.R. and Badi, N.T. 1968. Contribution to the chemistry of synthetic dyes and mechanism of dyeing. *Symposium of Proceeding, University of Bombay*.

- Iyer, S.R. and Singh, G.S. 1969. Physico chemical aspects of the interaction of dyes in solution and fiber systems. Symposium Proceeding, University of Bombay.
- Johnson, E.E.Jr. 1957. Methylene blue adsorption and surface area measurements. Paper presented at the 131 st National Meeting of American Chemical Society, April, 7-12.
- Juang, R.S., Wu, F.C. and Tseng, R.L. 1997. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environmental Technology*, 18, 525-531.
- Kanan, N. and Sundaram, M.M. 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dye and Pigments* 51(1), 25-40.
- Karakaya, M. Ç. 2006. Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri. Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. 1976. *Introduction to Ceramics* Second Edition, John Wiley and Sons, p.1032, New York.
- Kipling, J.J. 1965. *Adsorption from solutions of non-electrolytes*. Academic Press, London.
- Kuşvuran, E. 2003. Katılara adsorbe refrakter organik toksik organik maddelerin sulu ortamda ileri oksidasyon yöntemleri ile parçalanmalarının incelenmesi. Ç.Ü. Doktora Tezi, Adana, 144s.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapakademiens, Handlingar*, 24 (4), 1-39.
- Laird, D.A. and Shang, C. 1997. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 Phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 45, 681-689.
- Lamond, T.G. and Price, C.R. 1969. Size of carbon black micropore deduced from nitrogen and dye adsorption. *Journal of Colloid Interface Science*, 31, 104-110.
- Law, P.F. and Morgheim, J.F. 1979. The swelling of clay; I. Basic concepts and empirical equations. *Soil Science Society of America Journal*, 43, 473-480.
- MacEvan, D.M.C. 1948. Complexes of clays with organic compounds: I. complex formation between montmorillonite and halloysite and certain organic liquids. *Transaction of the Faraday Society*. 44, 349-367.

- MacKenzie, R.R. 1948. Complexes of clays with organic compounds: Part II. Investigation of the ethylene glycol-water-montmorillonite system using the Karl Fischer Reagent. *Transaction of the Faraday Society*, 44, 368-375.
- Malherbe, H.W. and Weiss, J. 1948. Colour reactions and adsorption of some aluminosilicates. *Journal of Chemical Society, London*, 2164-2169.
- Margulies, L., Rozen, H. and Nir, S. 1988. Model for competitive adsorption of organic cations on clays. *Clays and Clay Minerals*, 36, 270-276.
- Markovska, L., Meshko, V., Noveski, V. ve Marivoski, M. 2001. Solid diffusion control of the adsorption of basic dyes onto granular activated carbon and natural zeolite in fixed bed columns. *Journal of Serbian Chemical Society*, 66, 463-475.
- Mavros, P., Daniilidou, A.C., Lazaridis, N.K. and Stergiou, L. 1994. Color removal from aqueous-solutions. 1. Flotation, *Environmental Technology* 15, 601-616.
- McKay, G. Otterburn, M.S. and Aja, J.A. 1985. Fuller's earth and fired clays as adsorbents for dyestuffs-equilibrium and rate studies. *Water, Air and Soil Pollution*, 24, 307-322.
- Mielenz, R.C. and King, M.E. 1950. Staining tests on the reference clay minerals. American Petroleum Institute, Project 49, Preliminary Report No.7, 135-160.
- Mingelgrin, U., Kliger, L., Gal, M. and Saltzman, S. 1978. The effect of grinding on the structure and behaviour of bentonites. *Clays and Clay Minerals*, 26, 299-307.
- Mishaël, Y.G., Rytwo, G., Nir, S., Crepsin, M., Annabi-Bergaya, F. and Van Damme, H. 1999. Interaction of monovalent organic cations with pillared clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 209, 123-129.
- Moore, D.M. and Reynolds, Jr.R.C. 1997. X- ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. 2nd ed., Oxford, pp. 190-193, New York.
- Murray, H.H. 1991. Overview-clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5, 379-395.
- Murray, H.H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34, 39-49.
- Neumann, M.G., Gessner, F., Schmitt, C.C. and Sartori, R. 2002. Influence of the layer charge and clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in an aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 254-259.

- Noyan, H. 2001. Isıl işlem ve asit aktivasyonu ile Çankırı bentonitinin gözenekli yapısının geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Nyholm, N., Jacobsen B.N., Pederson, P.M., Poulsen, O., Damborg, A. and Schultz, B. 1992. Removal of organic micropollutants at ppb levels in laboratory activated-sludge reactors under various operating-conditions-biodegradation. Water Research, 26, 339-353.
- Önal, M., 1991. Bentonitik bir kilin adsorplama özelliklerinin değiştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Önal, M., 1997. Reşadiye/Tokat bentonitinden elde edilen sodyom montmorillonit ile hazırlanan organokillerin adsorplama özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Önal, M. 2007. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. Applied Clay Science, 37, 74-80.
- Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2007a. Thermal behavior of abentonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 90, 167-172.
- Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2007b. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders. Powder Technology, 172, 14-18
- Önal , M., Yener, N., Biçer, C. and Sarıkaya, Y. 2012. Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. Applied Surface Science, 258, 2534-2539.
- Özcan, M. 1979. The adsorption of urea acetone-semicarbazone and phenoxy acetic acid from water solution to activated carbon. Technical Journal, Ankara Nuclear Research and Training Center, 6, 97-108.
- Özdemir, A. and Özcan, E. 2007. Bentonitin sondaj mühendisliği özellikleri. Jeofizik Bülteni, Sayı: 54, s. 352-357.
- Pattersen, S. and Murray, H. 1970. Clays, industrial minerals and rocks. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, 185-200.
- Pinnavaia, T.J. 1983. Intercalated clay catalysts. Science, 220, 365-371.
- Plesch, P.H. and Robertson, R.H.S. 1948. Adsorption of ionogenic surfaces. Nature, 161, 1020-1021.

- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J. and Perry, R. 1992. Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *The Science of Total Environment* 116, 31-52.
- Pollock, M. 1973. Neutralizing dyehouse wastes with flue gases and decolorizing with fly ash. *American Dyestuff Reporter*, 62, 21-23.
- Poots, V.J.P. McKay, G. and Healy, J.J. 1976a. Removal of acid dye from effluent using natural adsorbents. 1. Peat, *Water Research*, 10, 1061-1066.
- Poots, V.J.P. McKay, G. and Healy, J.J. 1976b. Removal of acid dye from effluent using natural adsorbents. 1. Wood, *Water Research*, 10, 1067-1070.
- Rattee, D. and Breuer, M.M. 1974. *The physical chemistry of dye adsorption*. Academic Press, London.
- Raji C. and Anirudhan T.S. 1998. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: Kinetics and thermodynamics. *Water Research*, 32, 3772-3780.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K. 1999, *Adsorption by Powders and Porous solids, principles, methodology and application*, Academic Press, London, 467p.
- Rytwo, G., Serban, C., Nir, S. and Margulies, L. 1991. Use of methylene blue and crystal violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 39, 551-555.
- Rytwo, G., Nir, S. and Margulies, L. 1995. Interaction of monovalent organic cations with montmorillonite-adsorption studies and model calculations. *Soil Science Society of America Journal*, 59, 554-564.
- Rytwo, G., Nir, S., Margulies, L., Casal, B., Merino, J., Ruiz-Hitzky, E. and Serratosa, J.M. 1998. Adsorption of monovalent organic cations on sepiolite: experimental results and model calculations. *Clays and Clay Minerals*, 46, 340-348.
- Rytwo, G., Trop, D. and Serban, C. 2002. Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations. *Applied Clay Science*, 20, 273-282.
- Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Çorapçıoğlu, Ö. ve Bozdoğan, İ. 1982. Kuru yöntem ile sülfürik asit aktivasyonunun bazı killerin ağartma gücü üzerine etkisi. *Doğa TU Temel Bil. D.*, 6, 123-134.

- Sarıkaya, Y. 1987. Killerin önemi ve özellikleri. III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri: 13-32 (eds. A.G. Türkmenoğlu ve O. Akıman) ODTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Sarıkaya, Y., Önal, M. ve Bozdoğan, İ. 1993. Bentonitle bir kilin adsorplama özelliklerinin değiştirilmesi. VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Boğaziçi Üniversitesi, 491-499, İstanbul.
- Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B. and Alemdaroğlu, T. 2000. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 48, 557-562.
- Sarıkaya, Y. 2008. Fizikokimya. Gazi Kitabevi, 9. Baskı, Ankara.
- Sato, T., Watanabe, T. and Qtuska, R. 1992. Effects of layer charge, charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals*, 40, 103-113.
- Schoonheydt, R.A., and Heughebaert, L. 1992. Clay adsorbed dyes: methylene blue on laponite. *Clay Minerals*, 27, 91-100.
- Sherman, G., Ikawa, H., Uehara, G. and Okazaki, E. 1962. Types of occurrence of nontronite and nontronite-like minerals in soils. *Pacific Science*, 16, 57-62.
- Shukla, P.R., Wang, S., Ang, H.M. and Tade, M.O. 2009. Synthesis, characterisation, and adsorption evaluation of carbon-natural-zeolite composites. *Advanced Powder Technology*, 20, 245-250.
- Sidat, M. Kasan, H.C. and Bux, F. 1999. Laboratory-scale investigation of biological phosphate removal from municipal wastewater, *Water SA* 25, 459-462.
- Slade, P.G., Quirk, J.P. and Norrish, K. 1991. Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge. *Clays and Clay Minerals*. 39, 234-238.
- Suquet, H., De la Calle, C. and Pezerat, H. 1975. Swelling and structural organization of saponite. *Clays and Clay Minerals*, 23, 1-9.
- Stul, M.S. and van Leemput, L. 1982. Particle size distribution, cation exchange capacity and charge density of defferated Monmorillonites. *Clay Minerals*, 17, 209-215.

- Tahberer, S. 2006. Adana Arkeoloji Müzesi'ndeki Helenistik ve Roma dönemleri, terracotta figürinlerin yapım tekniklerinin araştırılması ve uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, SeramikAnasanat Dalı, Adana.
- Tartus, E. ve Eroğlu, H. 1998. Kağıt fabrikası atık sularının çevreye olan zararları ve arıtılması. I. Atık Su Sempozyumu, Kayseri, 87-92.
- Tseng, R.L., Wu, F.C. and Juang, R.S. 2003. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood based activated carbons. *Carbon*, 41, 487-495.
- Ustaoglu, H.A. 2007. Killerin yapısı ve faydaları. *Sızıntı Dergisi*, 337, 7-9.
- Ülgen, F. and Erkut, H. 1976. The adsorption of some basic and acidic dyestuffs on clays from different parts of Turkey and investigation of their cation exchange capacities. *Chimica Acta Turcia*, 4, 111-130.
- Van Olphen, H. 1963. *Clay Colloid Chemistry*. Interscience Pub., New York.
- Vickerstaff, T. 1954. *The physical chemistry of dyeing*. Oliver and Boyd, London.
- Weaver, C.E. and Pollard, L.D. 1973. *The Chemistry of Clay Minerals*, Elsevier, 213pp.
- Weng, C.H. and Pan, Y.F. 2007. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144, 355–362.
- Wentworth, S.A. 1970. Illite, *Clay Science*, 3, 140-155.
- Wu, F.C., Tseng, R.L. and Juang, R.S. 2002. Adsorption of dye and humic acid from water using chitosan-encapsulated activated carbon. *J. Chem, Technol. Biotechnol.*, 77, 1269-1279.
- Yalçın, D. 2000. Atık sulardaki ağır metallerin bentonitlerle temizlenmesi. Master semineri, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yalçın, D., Gürses, A., Doğan, Ç. and Sözbilir, M. 2004. The adsorption kinetics of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) onto powdered active carbon. *Adsorption*, 10, 339-348.
- Yaylalı, G., Değirmenci, S., Şirin, B. and Akarlar, N. 2001. Türkiye'de döküm bentonitlerinin 2000'lerde iyileştirilmesi. *T.M.M.O.B. Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, 126, 12-19.
- Yıldız, N. 2004. Süperkritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu, A.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri, 20020745011, 95 s.

- Yüce, E. 1999. Bentonit Envanteri, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği.
- Yücel, A.M., Routureau, M., Tchoubar, D. ve Tchoubar, C. 1981. Calculation of X-ray powder reflection profiles of very small needle like crystal, II Quantitative result on Eskişehir sepiolite fibers. Journal of Applied Crystallography, 14, 431-454.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Muzaffer Çağrı KOÇYİĞİT
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 11.06.1987
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca, Rumence

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Fatih Sultan Mehmet Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi (2001-2005)
Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü (2006-2010)
Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı
(Eylül 2010-Eylül 2014)

Yayınlar (SCI)

Şimşek, S., Baybaş, D., **Koçyiğit, M., Ç.** ve Yıldırım, H. 2014. Organoclay modified with lignin as a new adsorbent for removal of Pb^{2+} and UO_2^{2+} . Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 299, 283-292.

Ulusal Kongre Sunum

Önal, M., Sarıkaya, Y., **Koçyiğit, M., Ç.**, ve Özgüven, E. 2012. Ağartma Topraklarının Nanogözenekliliği. III. Ulusal Fiziksel Kimya Kongresi. 12-15 Temmuz 2012. Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.

Koçyiğit, M., Ç., Yıldırım, H., Baybaş, D., Şimşek, S., Ulusoy, U. ve Ceyhan, Ö. 2010. Lignin Modifikasyonu ile Oluşturulan Organokil-Lignin Yapısına UO_2^{2+} Adsorpsiyonunun Araştırılması. 24. Ulusal Kimya Kongresi. Temmuz 2010. Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak.