

**ERZURUM YÖRESİ KİL NUMUNELERİNİN
KARAKTERİZASYONU VE İYON DEĞİŞİM
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Nafiz TORUN

Yüksek Lisans Tezi

**Fizik Anabilim Dalı
Eylül-2007**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Nafiz TORUN'un "Erzurum Yöresi Kil Numunelerinin Karakterizasyonu ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı Fizik Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 17/07/2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. ÖNDER ORHUN
Üye	: Prof. Dr. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI
Üye	: Yard. Doç. Dr. TEVFİK ÜNALDI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.....tarih ve..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ERZURUM YÖRESİ KİL NUMUNELERİNİN KARAKTERİZASYONU VE İYON DEĞİŞİM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nafiz TORUN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder ORHUN

2007, 74 sayfa

Bu çalışmada, Erzurum-Horasan-Karapınar yöresi doğal montmorillonitin iyon değişim özellikleri incelenmiştir. Metilen Mavisi yöntemi ile yapılan çalışmada, 63µm, 125µm, 710µm, 2000µm parçacık boyutuna sahip montmorillonitlerin UV-Vis Spektrofotometrede çeşitli iyonların ve MM konsantrasyonları ölçülüp iyon konsantrasyon değişim hızının parçacık boyutuna bağlılığı ve konsantrasyon-zaman değişimi incelenmiş, parçacık boyutu küçüldükçe konsantrasyonun arttığı gözlenmiştir. İyonmetre ile yapılan çalışmada ise iyon değişim izotermi çizilerek, iyon seçicilik sıralamasının belirlenmesi, (K⁺, Ca⁺²) formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi hesaplanmıştır.

Montmorillonit parçacıklarının karakterizasyonu XRD, XRF yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Na⁺ formundaki montmorillonit parçacıkları 110°C ısıtmalı yığın yöntemi ile 0,1 N'lik KCl, CaCl₂ tuz çözeltileri ile iyon değişimi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonunda elde edilen veriler ile A_S değerleri belirlenmiştir. 0,1N'lik (K⁺, Ca⁺²) formlarındaki Na-montmorillonit ısıtmalı yığın yöntemi ile 0,1N HCl asit çözeltisi ile iyon değişimine tabi tutulmuştur ve A_X değerleri belirlenmiştir. İyon değişim izotermi çizilerek, Na-Montmorillonit'e ait Ca⁺², K⁺ iyonları arasındaki iyon seçicilik sıralaması (Ca⁺²>K⁺) belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Montmorillonit, Kil, İyon Değişimi, Katyon Değişim Kapasitesi, İyon Seçiciliği

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**CHARACTERIZATION OF SOME LOCAL CLAY SAMPLES AND
INVESTIGATION OF ION EXCHANGE PROPERTIES**

Nafiz TORUN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics program**

Supervisor: Prof. Dr. Önder ORHUN
2007, 74 pages

The purpose of this study was to investigate ion exchange properties of natural montmorillonite taken from Erzurum-Horasan-Karapınar region. In this study, in which “Methylene Blue” method was used, the concentration of different ions of montmorillonite which have $63 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m}$, $710 \mu\text{m}$ and $2000 \mu\text{m}$ particle sizes and “methylene blue” was measured in the UV-Vis spectrophotometer and relationship between the variation-ratios of ion concentration and particle size was examined. The curves of concentration versus time were plotted. The study showed that the concentration increased as the particle size decreased. In this study carried out with ionmeter, the ion exchange isotherms were plotted, order of ion selectivity was taken and the effective cation exchange capacity and total cation exchange capacity were calculated.

The characterization of montmorillonit particles was carried out with XRD,XRF methods. Ion exchange was realized on 110°C via heating batch method on Na-montmorillonite in through 0,1 N KCl, CaCl_2 salt solutions. At the end of the process, A_S values were identified. Na-montmorillonite in 0,1N (K^+ , Ca^{+2}) forms were put in ion exchange process with 0,1 N HCl acid solution. A_X values were identified with the values found at the end of the process. Ion exchange isotherms were plotted and Na-montmorillonit’s ion selectivity order between Ca^{+2} and K^+ ions was identified as $\text{Ca}^{+2} > \text{K}^+$.

Keywords: Montmorillonite, Clay, Ion Exchange, Cation Exchange Capacity, Ion Selectivity.

TEŞEKKÜR

Tez alıőması boyunca danıőmanlıđını yürüten, her açıdan yardım, fikir ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Önder ORHUN'a çok teşekkür ediyorum.

Uzun ve zahmetli deneysel çalışmalar boyunca destek ve yardımlarını gördüğüm değerli arkadaşım Arő. Gör. Dr. Sedef DİK MEN'e de őükranlarımı sunarım.

Bu çalıőmanın yapılması için gerekli laboratuvar imkânlarının sağlanmasında, çalıőmanın yürütüldüğü laboratuvar cihazlarının temininde ve deneysel çalışmaların yürütülmesi sırasında bana yardımcı olan Uzman Zafer DİK MEN'e çok teşekkür ediyorum.

Çalıőmalarım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, beni her zaman destekleyen ve sürekli yanımda olan sonsuz sabır ve sevgisini hissettiğim ve fikirlerinden de yararlandığım değerli eşim Betül TORUN hanımefendiye de çok teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmeme sağlayan, sevgilerini hep yanımda hissettiğim, beni her zaman destekleyen aileme minnettarım.

Bu aşamaya gelinceye kadar kendilerinden ilim ve feyz aldığım tüm hocalarıma da çok teşekkür ederim.

Nafiz TORUN
Eylül 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KİLLER.....	5
2.1. Killerin Yapısı.....	6
2.2. Killerin Sınıflandırılması.....	7
2.2.1. Kaolinit gurubu.....	8
2.2.2. Montmorillonit gurubu.....	9
2.2.3. İllit gurubu.....	10
2.2.4. Klorit.....	10
2.2.5. Atapulgit.....	11
2.3. Killere Etki Eden Faktörler.....	12
2.4. Killerin Özellikleri.....	13
2.4.1. Kolloidal özellikler.....	13
2.4.2. İyon değişim özellikleri.....	13
2.4.3. Adsorplama özellikleri.....	14
2.4.4. Kil su sistemi.....	14
2.5. Türkiye’de Kil Yatakları.....	15
3. BENTONİTLER.....	16
3.1. Bentonit Nedir?.....	16

3.2. Bentonitlerin Kullanım Alanları.....	18
3.2.1. Adsorbant olarak kullanımı.....	18
3.2.2. Boya ve mürekkep üretiminde kullanımı.....	18
3.2.3. Çimento üretiminde kullanımı.....	18
3.2.4. Dolgu kaplama olarak kullanımı.....	18
3.2.5. Döküm sanayinde kullanımı.....	19
3.2.6. Estetik tıpta kil minerallerinin kullanımı.....	19
3.2.7. Gıda endüstrisinde kullanımı.....	19
3.2.8. Hafif ağırlıklı agregat olarak kullanımı.....	19
3.2.9. İlaç ve farmasotik endüstrisinde kullanımı.....	20
3.2.10. Kağıt endüstrisinde kullanımı.....	20
3.2.11. Kaplıcalarda ve çamur banyosunda kullanımı.....	20
3.2.12. Kozmetik endüstrisinde kullanımı.....	21
3.2.13. Lastik ve kauçuk üretiminde kullanımı.....	21
3.2.14. Petrol endüstrisinde kullanımı.....	21
3.2.15. Radyoaktif atıkların arıtımında kullanımı.....	21
3.2.16. Refrakter madde üretiminde kullanımı.....	22
3.2.17. Sabun, temizleyici ve parlaticı bileşikler üretiminde kullanımı.....	22
3.2.18. Seramik endüstrisinde kullanımı.....	22
3.2.19. Sondaj kuyusu çamuru olarak kullanımı.....	23
3.2.20. Su arıtımında kullanımı.....	23
3.2.21. Tarım ve hayvancılıkta kullanımı.....	23
3.2.22. Yangın söndürücü olarak kullanımı.....	24
3.2.23. Yapıştırıcı üretiminde kullanımı.....	25
4. İYON DEĞİŞİMİ.....	25
4.1. Tarihçe.....	25
4.2. İlkeler.....	25
4.3. Kil minerallerinde Katyon Değişimi.....	26
4.4. Katyon Değişim Tepkimeleri Ve Katyon Değişim Kapasitesi.....	27
4.5. Katyon Değişimine Etki Eden Faktörler.....	29

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	30
5.1. X-Işınları Floresan Sistemi (XRF) ve X-Işınları Kırınım Sistemi (XRD) Verilerinin İncelenmesi.....	30
5.2. Na-Montmorillonit İle Yapılan İyon Değişim İşlemleri.....	34
5.2.1. Na-Montmorillonit formunun hazırlanması.....	34
5.2.2. Na-Montmorillonit ile KCl ,CaCl ₂ çözeltilerini iyon değişimi için gerekli çözeltilerin hazırlanması.....	34
5.2.3. Na-Montmorillonit ile KCl ve CaCl ₂ çözeltilerinin iyon değişim işlemlerinin yapılması.....	35
5.2.4. Na-Montmorillonit ile KCl ve CaCl ₂ çözeltilerinin iyon değişim verileri.....	36
5.2.5. Na-Montmorillonit ile KCl ve CaCl ₂ çözeltilerinin iyon değişimi izotermi.....	41
5.2.6. Na-Montmorillonit İle KCl ve CaCl ₂ çözeltileri ile gerçekleştirilen iyon değişiminde iyon seçicilik sıralaması.....	44
5.3. Na-Montmorillonit Modifiye Formunun Etkin ve Toplam Katyon Değişim Kapasitesi Deneyi.....	46
5.3.1. Na-Montmorillonit modifiye formunun etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi deneyi için gerekli çözeltilerin hazırlanması.....	46
5.3.2. Na-Montmorillonit modifiye formunun etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi tayini.....	46
5.3.3. Na-Montmorillonit modifiye formunun etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi deneyi verileri.....	47
5.3.4. Etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi hesaplanması.....	52
5.4. Metilen Mavisi Yöntemiyle Yapılan Ölçümler.....	54
5.4.1. Metilen Mavisi.....	54
5.4.2. Kilin parçacık boyutuna göre konsantrasyonun zamanla değişimi.....	55
5.4.3. Değişik tanecik boyutlu Na-motmorillonitle MM çözeltilisinin temas etmesi halinde MM konsantrasyonunun zamanla değişimi.....	61

6. SONUÇ VE TARTIŞMA..... 68

KAYNAKLAR..... 72

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. (a)Düzgün dörtyüzlü (b)Düzgün dörtyüzlü tabaka (c)Düzgün Sekizyüzlü (d)Düzgün sekizyüzlü tabaka.....	6
2.2. Kaolinitin kristal düzlemlerinin oluşumu.....	8
2.3. Montmorillonitin kristal yapısı.....	10
2.4. Türkiye’de kil yatakları.....	15
3.1. Bentonitin atomik dizilişi.....	17
5.1. X-Işınları Kırınım Sistemi.....	31
5.2. Karapınar yöresinden alınan kil numunesine ait XRD deseni.....	33
5.3. $NaX+KCl \leftrightarrow KX+NaCl$ iyon değişiminde zamana göre Na ve K konsantrasyon değişimi eğrileri.....	38
5.4. $KX+HCl \leftrightarrow HX+KCl$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon Değerleri.....	38
5.5. $NaX+1/2CaCl_2 \leftrightarrow 1/2 CaX_2+NaCl$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.....	40
5.6. $CaX_2+2HCl \leftrightarrow 2HX+CaCl_2$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.....	41
5.7. $NaX+KCl \leftrightarrow KX+NaCl$ ve $KX+HCl \leftrightarrow HX+KCl$ iyon değişimi İzotermi.....	43
5.8. $NaX+1/2CaCl_2 \leftrightarrow 1/2CaX_2+NaCl$ ve $CaX_2+2HCl \leftrightarrow 2HX+CaCl_2$ iyon değişim işlemlerinden yararlanılarak elde edilen iyon değişim izotermi.....	43
5.9. Na- Montmorillonit parçacıklarının üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+, Na^+, Ca^{+2} iyonların zamana bağlı konsantrasyonları.....	49
5.10. Na-Montmorillonit parçacıklarının üzerinden geçirilen $CaCl_2$ tuz çözeltisindeki Ca^{+2}, Na^+, K^+ iyonlarının konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi.....	50

5.11.	MM formülü ve atomik yapısı.....	54
5.12.	63 µm montmorillonit ile MM zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları.....	56
5.13.	125 µm montmorillonit ile MM zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları.....	57
5.14.	710 µm montmorillonit ile MM zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları.....	58
5.15.	2000 µm montmorillonit ile MM zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları.....	59
5.16.	2 ppm'lik MM çözeltisi ile değişik boyuttaki montmorillonit parçacıklarının UV-Vis Spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçlarının zamana bağlı değişimi.....	62
5.17.	4 ppm'lik MM çözeltisi ile değişik boyuttaki montmorillonit parçacıklarının UV-Vis Spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçlarının zamana bağlı değişimi.....	63
5.18.	6 ppm'lik MM çözeltisi ile değişik boyuttaki montmorillonit parçacıklarının UV-Vis Spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçlarının zamana bağlı değişimi.....	64
5.19.	8 ppm'lik MM çözeltisi ile değişik boyuttaki montmorillonit parçacıklarının UV-Vis Spektrofotometrede konsantrasyon ölçüm sonuçlarının zamana bağlı değişimi.....	65
5.20.	10 ppm'lik MM çözeltisi ile değişik boyuttaki montmorillonit parçacıklarının UV-Vis Spektrofotometrede konsantrasyon ölçüm sonuçlarının zamana bağlı değişimi.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

1.1.	1982-1987 gerçekleşmiş verileri ile 1988 tahmin, 1989 program hedefleri temelinde 1988-1994 bentonit üretim, ithalat, ihracat, yurt içi talep, toplam talep projeksiyonları (bin ton olarak).....	4
2.1.	Bazı kil mineralleri.....	11
3.1.	Türkiye'deki bentonit rezervi.....	17
4.1.	Bazı kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri.....	29
5.1.	Karapınar yöresinin kil numunelerinin XRF sistemi ile elde edilen kimyasal analiz sonuçları	30
5.2.	Karapınar yöresinin kil numunelerinin XRD verileri	32
5.3.	$\text{NaX} + \text{KCl} \Leftrightarrow \text{KX} + \text{NaCl}$ ve $\text{KX} + \text{HCl} \Leftrightarrow \text{HX} + \text{KCl}$ İyon değişimi iyonmetre ölçüm sonuçları.....	37
5.4.	$\text{NaX} + 1/2 \text{CaCl}_2 \Leftrightarrow 1/2 \text{CaX}_2 + 1/2 \text{NaCl}$ ve $\text{CaX}_2 + 2\text{HCl} \Leftrightarrow 2\text{HX} + \text{CaCl}_2$ iyon değişimine ait sonuçları	39
5.5.	Na montmorillonit ile KCl ve CaCl_2 çözeltilerinin iyon değişimi işlemlerinde iyon seçicilik katsayıları yardımıyla elde edilen ortalama değerler.....	45
5.6.	Na-Montmorillonit parçacıkları üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+ , Na^+ , Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonları.....	48
5.7.	Na-Montmorillonit parçacıkları üzerinden geçirilen CaCl_2 tuz çözeltisindeki Ca^{+2} , Na^+ , K^+ iyonlarının konsantrasyonları.....	51
5.8.	Na-Montmorillonitin modifiye formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi sonuçları	53
5.9.	63 μm Na-montmorillonit ile MM UV-Vis spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçları	56
5.10.	125 μm montmorillonit ile MM UV-Vis spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçları.....	57

5.11.	710 µm montmorillonit ile MM UV-Vis spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçları	57
5.12.	2000 µm montmorillonit ile MM UV-Vis spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçları	59
5.13.	Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 2 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri	62
5.14.	Değişik tanecik boyutlu Na-Montmorillonit ile 4 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri	63
5.15.	Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 6 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri	64
5.16.	Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 8 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri.....	65
5.17.	Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 10ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

XRD	: X Işımlan difraksiyonu
K.D.K	: Katyon değişim kapasitesi
P.C.E	: Pirometrik koni eğiti
DPT	: Devlet Planlama Teğkilatı
E.K.D.K	: Etkin katyon değişim kapasitesi
$V_{\text{Çözelti}}$: Kil numunesi ile temas eden çözeltilinin toplam hacmi
α	: Seçicilik katsayısı
T.K.D.K.	: Toplam katyon değişim kapasitesi
N	: Normalite
m	: Kütle
e	: Eğdeğer gram
MM	:Metilen Mavisi
DTA	:Diferansiyel Termal Analiz
XRF	: X-Işınları Fluoresan Sistemi

1. GİRİŞ

Volkanik kayaçların kimyasal ve mekanik bozulmaları ile oluşan killer hidratlaşmış alümino silikatlardır. Alüminyum yerine kısmen veya tümüyle magnezyum, demir ve benzeri elementlerin geçmesiyle farklı kimyasal bileşimlerde ve farklı renklerde killer oluşmuştur.

Temelde kil mineralleri üst üste sıralanmış katmanlardan oluşur. Yapısal birimlerden biri düzgün sekizyüzlüdür. Merkezde Alüminyum, demir veya magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksil iyonları yer almaktadır. Diğer yapı birimi ise düzgün dörtyüzlüdür. Merkezde Silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomuna eşit uzaklıkta bulunan oksijen veya hidroksil iyonları yer almaktadır. Bir alumina düzgün sekizyüzlü tabakasının iki silika düzgün dörtyüzlü tabakası arasına girmesiyle bir birim katmanı oluşur. Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları adsorblayarak yer değiştirebilen durumda tutabilirler. Bunlar değiştirebilen iyonlardır. Değişme reaksiyonları stokiometrik olup basit adsorbsiyon olayından farklıdır. Değiştirebilen iyonlar tabakaların aralarında ve uçlarında yer alır. Değişim reaksiyonları silika – alümina yapısını etkilemez. Aynı zamanda kalsiyum iyonlarının sodyum ile yer değiştirmesi kili tarıma elverişli hale getirmektedir (Peker ve Buyura, 2001).

Çeşitli katyonlar aynı kolaylıkla diğerinin yerini alamazlar. Katyonlar şu sıraya göre yer değiştirirler $Na^+ < K^+ < Ca^{+2} < Mg^{+2} < NH_4^+$ Bunun anlamı Ca^{+2} iyonunun kolaylıkla Na^+ iyonunun yerini almasına karşın, Na^+ iyonunun aynı kolaylıkla $+2$ değerlikli olan Ca^{+2} iyonunun yerini alamayacağıdır.

Killerin kullanıldığı çeşitli alanlarda katyon değişimi çok önemlidir. Çünkü killerin fiziksel özelliği genellikle değiştirebilen katyonlara bağlıdır. Örneğin; bitki yetiştiriciliğinde iyon değişim reaksiyonlarının önemi büyüktür. Gübrelere eklenen potasyumun uygunluğu ve etkileşme süresi tamamen potasyum ile topraktaki kil mineralleri arasındaki iyon değişim reaksiyonlarına bağlıdır. Smektit grubu kil minerallerinden birini veya birden fazlasını yüksek oranda içeren killere bentonit adı verilmektedir. Bentonitler %75-80 oranında yüksek düzeyde montmorillonit içeren yumuşak, kolloidal özellikte bir alüminyum hidrosilikattır.

Bentonitler geniş yüzey alanları ve reolojik özelliklerinden dolayı endüstride geniş çapta kullanılmaktadır. İyon değişimi sonucunda montmorillonit mineralinin katmanları arasındaki değişebilir katyonlar yerine büyük organik katyonlar geçer ve katmanlar arası uzaklık artar. Bu organik katyonlar bentonit yüzeyine organolitik yüzey özelliği kazandırır. Bundan dolayı organobentonitler, atık sudaki organik kirleticilerin adsorbsiyonunda doğal bentonitlere göre daha etkilidir. Çalışma sanayiye hammadde sağlayarak yeni yatakların bulunması ülke ekonomisine kazandırılması ve mevcut yatakların en verimli şekilde değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır (Kuşçu, 2001).

Bentonit yatakları yönünden en zengin ikinci ülke olan Türkiye üretilen bentonitin % 70-80'ini iç piyasada kullanmakta geri kalan bölümü ise ihraç edilmektedir. Bentonitlerin çok sayıda kullanım alanları vardır. Çok geniş kullanım alanına sahip olan killeri, üretimi ve talebi sürekli artan endüstriyel hammaddelerin başında gelmektedir. Hızlı üretim ve tüketim artışının getirdiği sorunlar bu sektöre yeni araştırmaları bulunan sahaların incelenmesini ve irdelenmesini gerektirmektedir. Negatif yüklü durumda olan bentonit yapılı kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirmek amacıyla katyon adsorblarlar. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları H^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{+3} olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunurlar, zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulurlar ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilirler.

Türkiye'de yıllık 500.000-600.000 ton düzeyindeki bentonit üretimine karşın ihracat 100.000 ton düzeyindedir. Yurt içi tüketim rakamları elimize ulaşmamış olsa da yaklaşık 400.000 ton düzeyinde tahmin edilmektedir. Son yıllarda yıllık ihracat artışı yaklaşık 12.000 tondur. Bu da 90'lı yılların başlarına göre ihracat artış miktarında 2-3 kat bir fazlalık demektir (D.P.T., 2001).

Ülkemiz bentonit yatakları bakımından zengin bir ülke olmasına karşın sondaj bentoniti yatakları hemen hemen yalnızca Tokat yöresinde bulunmaktadır. Şimdilik sondaj bentoniti rezervleri yeterli görünse de gelecekte yetersiz kalacağı açıktır.

Diğer yandan çok yaygın bulunan ağartma toprağı nitelikli Ca bentonitlerin bir kısmı döküme uygun olup doğal halde değerlendirilirken kalsiyumca daha zengin bir kısmı ise soda ile aktiflendirildikten sonra değerlendirilebilir duruma gelmektedir. Yoğun deneysel çalışmalar sonunda soda ile aktiflendirmeye uygun yeni döküm, sondaj ve mühendislik bentoniti yatakları ekonomiye kazandırılabilir. Doğı Karadeniz Bölgesinde bulunan ve deterjan sanayii için Almanya'ya ihraç edilen beyaz bentonitlerimizin çok geniş yayılımı ve rezervi vardır. Bu bentonitlerin beyazlık derecesi ve aşındırma değerinin düşüklüğü kağıt sanayii için uygundur. Türkiye'nin başlıca bentonit yatakları Ankara, Artvin, Çankırı, Çorum, Edirne, Giresun, İstanbul, Konya, Kütahya ve Bilecik ili sınırları içinde bulunur. Toplam potansiyel rezerv 280.600.000 tondur (Evinç, 1982). Türkiye'de 80'li yılların ikinci yarısında ortalama yıllık bentonit tüketimi 60 bin tondur. Bunun yaklaşık % 42 si sondajda, % 50'si döküm ve peletlemede, % 5'i gıda sanayiinde, % 3'ü de diğer sanayi kollarında kullanılmaktadır. Bentonit üretimi ise satış ve tüketim durumuna göre yıldan yıla değişmekle birlikte ortalama 65 bin tondur. Türkiye'nin yıllara göre bentonit üretimi, ihracat, ithalat, yurt içi talep, toplam talep projeksiyonları Tablo 1'de verilmiştir. Görüleceğı gibi gerçekleşmiş verilerde beş yıllık yurt içi talep artışı yaklaşık % 20'dir. Yani her yıl için ortalama % 4 oranında bir yurt içi talep artışı ortaya çıkmaktadır. Bu durumda bilinen bentonit rezervlerinin genişletilmesi, yenilerinin bulunması çok ta uzak olmayan bir gelecek için gerekli olmaktadır (Özoğul, 1992).

Killer yaygın kullanım alanları ve büyük potansiyel pazarına rağmen bir çok alanda yeni yeni kabul görmeye başlamıştır. Killer tabiatta büyük rezervler halinde bulunup, işletmesi diğer madenlere göre daha kolay ve ucuzdur. Killer gerek bilimsel çalışmalar gerekse ticari uygulamalar açısından yer bilimleri, fizik, kimya, ziraat, hayvancılık, inşaat sektörü hatta tıbbın ilgi alanındadır. Yaşadığımız dünyada çok çeşitli kullanım alanları bulunan killer sık sık gündeme gelmektedir. Bu nedenle Türkiye'nin killerden daha çok yararlanması için kil araştırmalarının yaygınlaştırılması gerekir.

Çizelge 1.1. 1982-1987 gerçekleşmiş verileri ile 1988 tahmin, 1989 program hedefleri temelinde 1988-1994 bentonit üretim, ithalat, ihracat, yurt içi talep, toplam talep projeksiyonları (bin ton olarak).

Yıllar	Üretim	İthalat	İhracat	Yurt içi talep	Toplam talep
1982	60	-	5,7	54,3	60
1983	67	-	5,5	62	67,5
1984	69	-	7,1	62	69,1
1985	46,9	-	29,3	15,6	44,9
1986	56,2	-	42,2	14	56,2
1987	89,3	-	24,7	64,6	89,3
1988	89	-	45	45	90
1989	90	-	35	65	90
1990	92,2	-	26,4	65,8	92,2
1991	96,9	-	27,1	69,8	96,9
1992	101,6	-	27,8	73,8	101,6
1993	106,3	-	28,5	77,8	106,3
1994	111	-	29,2	81,8	111

Yapılan çalışmaların eksikliği, killerin kullanım alanların çokluğu, ülkemizin ve büyüdüğü yörenin kil açısından zengin olması beni bu çalışmaya sevk etti. Yöremizde killeri hayvan yemlerine katkı olarak kullanımı, bulaşık ve çamaşırlarda kullanımı, bebek altlarına bez içinde kullanımı, mide ağrılarınının gideriminde oldukça yaygındır. Türkiye'ye yeni kil rezervi kazandırmak ve köyüme manevi borcumu ödemek için bu çalışmayı yaptım.

2. KİLLER

Kil deyimi bir kayaç terimi olarak, sedimanter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922'de tane büyüklüğü 4 mikrondan daha küçük taneciklere kil denmesi teklif edilmiştir. Genel olarak kil, belirli bir kristal yapısına sahip, doğada toprağımsı ince taneli, belirli miktarlarda su katıldığı zaman hacmi artan bir malzemedir (Akıncı, 1968).

Killer, dış görünüşleri kristal yapılı malzemelere benzememesine rağmen, X-ışınları ve elektron mikroskobu tarafından incelendiğinde mineral yapılı oldukları görülmüştür. Kil mineralleri atomların katları veya tabakalarından meydana gelmiştir ve bir yumurta sandığındaki yumurtalar gibi paketlenmiştir (Kuşçu, 2001). Killer belirli oranda su ile karıştırıldıklarında plastikleşebilen maddelerdir. Kil mineralleri filosilikat ailesine ait olup T_2O_5 (T=Si, Al, Fe^{+3} vb.) bileşiminde iki boyutlu sürekli dört yüzlü tabakaları içerirler (Şekil 2.1.a). Kilin tane boyutu, adsorbe ettiği iyonlar, kilin türü, içerdiği organik maddeler, kil yatağının oluşumunda izlenen jeolojik koşullar, kilin özelliklerini etkileyen faktörlerdir (Küçükçelebi, 2000).

Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde ya da rüzgâr gücü ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır (Çetintaş, 1999).

Kil mineralleri esas itibariyle alümino hidrosilikatlardır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımıdır.

Düşük sıcaklık ve basınç altında ve asidik ortamda kaolinit tipi mineral oluşmakta, alkali iyonu olarak potasyum mevcutsa ve bunun konsantrasyonu belli bir miktarın üzerinde ise montmorilonit veya mika meydana gelmektedir. Mg'nin varlığı montmorillonitin oluşumuna yol açar.

İki silika tabakası arasına bir alümina tabakasının girmesiyle montmorillonit mineralinin birim katmanı oluşmuştur. Çok sayıda birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit yapısı oluşmuştur. (Kuşçu, 2001).

Bu partiküllerin katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Silika tabakasındaki düzgün dörtyüzlülerin bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi, alümina tabakasındaki sekiz yüzlülerin bazılarının merkezlerine ise Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+1} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonların geçmesi nedeniyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu fazlalık katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içindeki elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasında bulunan Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirdiklerinden dolayı **değişebilen katyonlar** olarak adlandırılmaktadır.

2.2. Killerin Sınıflandırılması

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, buldukları ortamlarına göre değişik yazarlar tarafından sınıflandırılmıştır. R. E. Grim'in "Clay Mineralogy" isimli kitabında çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapılmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıda verilmiştir (Grim, 1953).

I. Amorf olanlar:

Allofon grubu

II. Kristal yapıları olanlar :

A. İki tabakalı tipler

1. Eşboyutlu olanlar :

Kaolin grubu kaolinit, dikit, nakrit.

2. Uzamış olanlar:

Halloysit grubu

B. Üç tabakalı tipler

1. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

a) Eşboyutlu olanlar:

Montmorillonit grubu: montmorillonit, saponit, vb.

b) Uzamış olanlar:

Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.

2. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar:

İllit grubu

C. Düzenli karışık tabakalı tipler

Klorit grubu:

D. Zincir yapılı tipler

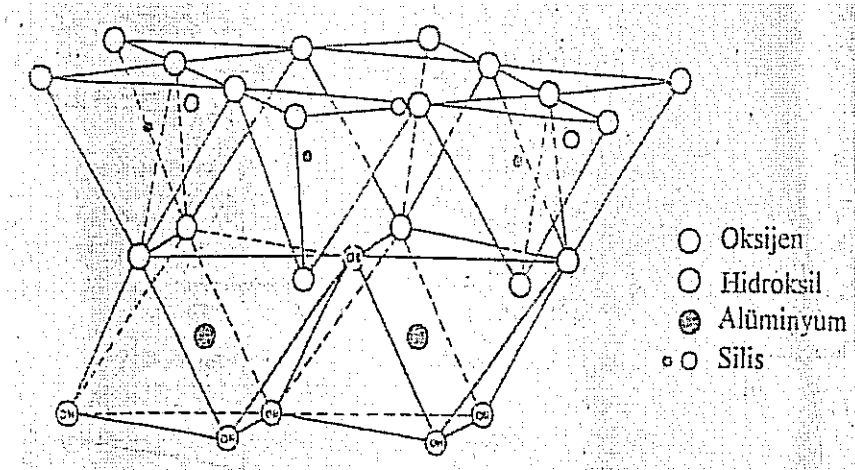
Atapuljit, sepiolit, paligorskit.

İllit grubu: İllit, glokonit.

Montmorillonit, hektorit, atapuljit, sepiolit.

2.2.1.Kaolinit grubu

Bu grubun birkaç minareli içerisinde kaolinitin kendisi başlıca ekonomik öneme sahiptir. Onun temel yapısı, gipsit tabakasını ve silis düzgün dörtyüzlü tabakasını kapsayan, a ve b eksen düzlemlerine paralel sayısız örgü şekilli iki tabakadan meydana gelir. (Şekil 2.2).



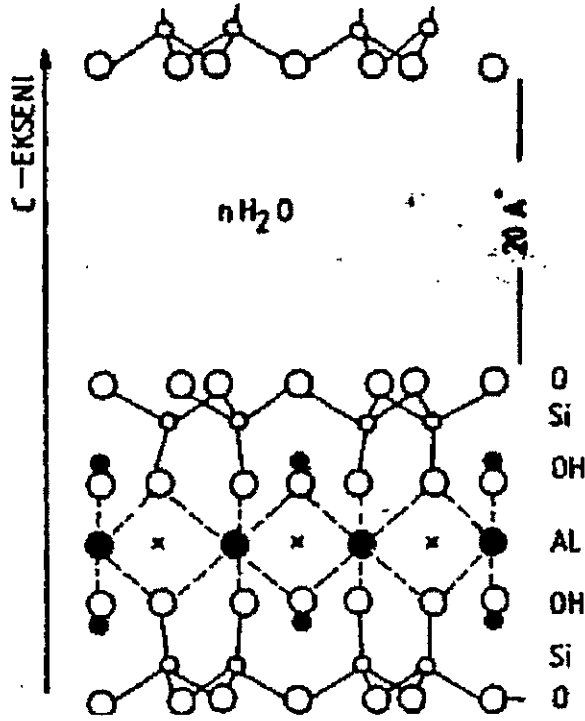
Şekil 2.2. Kaolinitin kristal düzlemlerinin oluşumu.

Kaolinit artan su kapsamı ile genişlemez. Kaolinitin formülü; $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ dir. Elektron mikroskobu görüntüsü, kaolinit varlığını keteminsi partiküller gibi veya hegzagonal hatlar ile çevrili yassı kristaller olarak gösterir (Kuşçu, 2001).

2.2.2. Montmorillonit grubu

Montmorillonit grubu minareleri kaolinite benzemezler ve düzensiz şekilde veya çubuğumsu şekilde partiküller halinde bulunmaya eğilimlidirler. Kaolinitten birkaç özellekle ayrılırlar.

1. Üçüncü gıbsit tabakası bir sandviç gibi silis tabakalarınca kuşatıldığından, temel yapısı iki tabakalı değildir.
2. Magnezyum, gıbsit tabakalarında alüminyumun yerini alabilir.
3. Her üç tabaka birimi komşusuna c yönünde su ile gevşek bir biçimde bağlanmışlardır ve bu suyun miktarı önemli ölçüde değişebilir. Sonuçta c boyutu sabit değildir ve genişleyen örgü yapısına sahip olduğu söylenebilir.
4. Birimler arasında, suya ilâve olarak kalsiyum, sodyum veya potasyum iyonları olabilir; Montmorillonitin genel formülü $Al_4Si_8O_{20} nH_2O(OH)_4$ 'dür.
5. Başlıca bileşeni bentonitin kabaran tipidir ve belirgin adsorban kildir. Bu iki özellekten dolayı, ekonomik öneme sahiptir (Kuşçu, 2001).



Şekil 2.3. Montmorillonitin kristal yapısı.

2.2.3. İllit grubu

Temel yapısı, montmorillonitinkine benzeyen ve silis tetrahedral tabakalarında silisyum yerine alüminyum geçmesi ile ve aradaki tabakada demir ve magnezyumun bulunduğu üçlü tabaka paketidir. Birim kısaca K atomları ile bağlanmıştır ve kafes yapısı genleşmez. İllitin genel formülü $Al_4FeMg_4Mg_6O_{20}$ veya $(OH)_4K_y(Si_{8-y}Al_y)$ şeklindedir. İllitte, y 1,0 ile 1,5'arasındadır. Bu durumda illitin biraz daha az potasyum kapsadığı açıktır. İllit potasyumun çoğunu kristal paketinden kaybettiği zaman, örgüye su girebilir ve örgünün genişleme kapasitesi artar (Kuşçu, 2001).

2.2.4. Klorit grubu

Yapı bakımından kloritler illite benzerler, fakat üç tabaka arasında bağlar magnezyum atomları levhaları ve hidroksilleri $[Mg(OH)_2]$ tarafından desteklenir.

2.2.5. Atapulgit

Plâkamsı yaygın kil minerallerden olan atapulgit, az kristalize olmuş, lifli şekillerdedir. Killer içerisinde ekonomik öneme sahip olanlardan birisidir. Onun kristal yapısı tabakalı tipin yerine zincir tipidir. Atapulgit bir sulu magnezyum silikattır (Kuşçu, 2001).

Çizelge 2.1. Bazı Kil Mineralleri.

Grup	Bileşim	Kökeni	Oluşum Yeri
A. Kaolinit			
1. Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H, A	Çin kilinde, topraklarda, yan kayaçlarda ve alt killerde
2. Dikrit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan Kayaçlarda YD
3. Nakrit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan Kayaçlarda YD
4. Anoksit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	A	Topraklarda YD
5. Halloysit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H, A	Topraklarda
6. Endellit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	A	Topraklarda
B. Montmorillonit			
1. Montmorillonit	$[Na_2, Ca]Mg_2Al_{10}Si_{24}O(OH)_{12}$	H, A	Topraklarda, bentonitlerde
2. Nantronit	$[Na_2, Ca]Fe^{III}Si_{22}Al_{20}O(OH)_{12}$	H	Yan kayaçlarda
3. Saponit	$[Na_2]Mg_{18}Si_{22}Al_2O_{60}(OH)_{12}$	H	Damarlarda
4. Baydellit	$[Na_2]Al_{13}Si_{19}Al_5O_{60}(OH)_{12}$	H	Damarlarda
5. Hektorit	$[Na_2]Li_2Mg_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_{12}$	A	Salbantta
C. Hidromikalar			
İllit	$(OH)_4K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}$	A	Topraklarda, killerde
A: Kimyasal ve fiziksel ayrışma , YD:Yaygın değil, H:Hidrotermal			

2.3. Killere Etki Eden Faktörler

Aşağıda beş grupta toplanan faktörler killerin özelliklerine etki eder.

1. Kil minerali bileşimi,
2. Kil olmayan mineral bileşimi,
3. Organik maddeler,
4. Yer değiştirebilen iyonlar ve çözülebilen tuzların bulunması,
5. Doku.

Bir kil minerali tanımlanmadan önce bu faktörlerin bilinmesi gerekir. Kili meydana getiren kil minerallerinin cinsi ve bileşimi kil malzemesinin özelliklerine etki bakımından son derece önemlidir. Kildeki montmorillonitin az miktarı bile çok kuvvetli bir etki meydana getirir. Her kil çeşidinin kendine özgü özellikleri, bunların yapı ve bileşimine bağlıdır. Kil olmayan mineral bileşimi bazı kil malzemelerinde önemli olabilir. Meselâ, kalsit ve pirit parçacıkları seramik killerde zararlı maddelerdir. Kuars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kâğıt endüstrisinde kaplama boyası olarak kullanılan kaolinlerde istenmeyen maddelerdir.

Organik maddeler münferit parçacıklar halinde killerin içinde bulunabilir veya kil mineralleri parçacıklarının yüzeylerinde adsorbe edilmiş halde olabilir. Bunların miktarı DTA ile kabaca hesaplanabilir. Organik malzemenin az miktarı bile geniş ölçüde boya etkisi yapabilir. Kil malzemesinde çözünebilen tuzların ve yer değiştirebilen iyonların varlığı, büyük ölçüde, killerin kullanım alanlarına etki eder. Bazı tuzlar kil taneciklerini birbirlerine yapıştırırlar. Hâlbuki bazı endüstriyel kullanmalarda taneciklerin birbirinden ayrı olmaları gerekir. Kil malzemesinin plastisite, kuruma ve pişme özellikleri kil içinde bulunan yer değiştirebilen iyonlar tarafından değişime uğratılabilir. Bazı kil malzemesinin özellikleri bazı çözünebilir tuzlar ve yer değiştirebilen iyonların varlığıyla açıklanabilir. Doku da kil malzemesinin özelliklerine etki eden önemli bir faktördür. Killerde tanelerin birbiriyle olan etkileşimi şeklinde ifade edilebilen doku, tane iriliğinin dağılışına, tanelerin şekline ve taneciklerin yönelmesine işaret eder. Tane iriliği seramikte, kâğıt kaplamada, dolguda önemlidir ve tane iriliğinin dağılımındaki bir değişiklik kilin özelliklerine etki eder (Akıncı, 1968).

2.4. Killerin Özellikleri

2.4.1. Kolloidal özellikler

Killerin parçacık çeşitleri, parçacık boyutları, parçacık boyut dağılımları, parçacıkların yüzey yük yoğunlukları, jelleşmeleri, şişmeleri, bir çözeltide asıltı parçacık haline dönüşmeleri; çözeltilerin bulanıklığı, zeta potansiyeli ve dayanıklılığı yanında viskozluk ve çamurlaşabilmenin bir ölçüsü olan akma gerilimi gibi reolojik nicelikler kolloidal özellikler içinde yer almaktadır (Sarıkaya, 1979).

2.4.2. İyon değişim özellikleri

Kil minerallerinin kimyasal formülleri incelendiğinde görülecektir ki; silika tabakalarındaki dörtyüzlülerden bazılarının merkezine Si^{+4} yerine Al^{+3} gibi, alümina tabakalarındaki sekizyüzlülerden bazılarının merkezine ise Fe^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve Li^{+2} gibi yükseltgenme basamağı daha düşük iyonların geçmesi ile mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu negatif yük fazlalığı, katmanları arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek, mineral içinde elektriksel açıdan nötrlüğü sağlamaktadır. Katmanlar arasına giren Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} , ve Mg^{+2} gibi katyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı **değişebilen katyonlar** olarak adlandırılmıştır. Bir kil ya da kil mineralinin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eşdeğer gram sayısı **katyon değişim kapasitesi (K.D.K.)** olarak tanımlanır. K.D.K. değiştirilen inorganik iyon miktarı ve özellikle MM kimyasal adsorpsiyonu ölçülerek belirlenir (Sarıkaya, 1979).

2.4.3 Adsorplama özellikleri

İnorganik ve organik her türden molekül ve iyonu adsorplama gücüne sahip olmaları killerin bilimsel ve teknolojik önemini daha da arttırmaktadır. Gaz veya buhar fazından, iki bileşenli veya çok bileşenli sıvı karışımlarından ve iyonik çözeltilerden seçimli adsorpsiyon yapabilen killer en önemli adsorplayıcı maddeler arasında yer almaktadır (Tanışan ve Mete, 1989).

2.4.4. Kil - su sistemi

Kimyasal analizlerde montmorillonitlerdeki su yüzdesi %20 dolayında bulunmuştur. Kaolinitte ise %5'i geçmez. Killerde bulunan su, **adsorplanmış su** ve **kristal örgü suyu** olarak ikiye ayrılabilir. Adsorplanmış su 100-150°C dolaylarında, örgü suyu ise 400-450°C dolaylarındaki sıcaklıklarda uzaklaştırılabilir. Her iki tür suyun toplamına **toplam su** adı verilir. Kaolinitte kristal örgü suyu yüzdesi, bentonitte ise adsorplanmış su yüzdesi daha fazladır. Bentonitteki adsorplanmış suyun tutulması tersinirdir. Bu su kurutulmakla çıkarılabileceği gibi, ıslatılarak tekrar sokulabilir. Kaolinit minerali ise, genişleyebilen bir örgü yapısında olmadığından, havada kurutulduktan sonra suyu yeniden alması çok yavaş olur. 400-450°C yakınında kristal örgü suyunun uzaklaştırılması mineralin yapısını bozar. Adsorplanmış su ise **kırık bağ suyu** ve **yüzey suyu** olarak iki gruba ayrılır. Bazı killerdeki Si-O-Si veya Al-O-Al bağları bir tür adsorpsiyon kuvveti oluşturarak suyu adsorplarlar. Bu tür adsorplanmış suya **kritik bağ suyu** denir. Bazı yapılarda, Si-O-Si düzlemleri (oksijen düzlemleri) ve OH-Al-OH düzlemleri (hidroksil düzlemleri) bulunur. Bu düzlemlerin alanları çok büyüktür. Bunlar su moleküllerini çekebilecek zayıf, rastlantısal elektrik alanları oluşturabilirler. Bu düzlemlerde adsorplanan suya da **yüzey suyu** denir.

Bentonitte adsorplanmış suyun %90 kadarı yüzey suyu olup, kaolinitte ise her iki türden adsorplanmış su bulunur.

Kil yüzeyi normal olarak negatif yüklüdür. Yüzeyde tutulan ilk su tabakası, pozitif ucu kil yüzeyini, negatif ucu ise dışarı doğru yönelecek biçimde yerleşir. Yüzeyden belirli bir uzaklığa kadar su molekülleri tutulduğunda, yüzeyden uzaklaştıkça, düzgün yönelme özelliği gitgide kaybolur ve sıcaklık etkisi ile kolayca uzaklaşabilir duruma gelir. Kilden yapılmış eşya ısıtılırsa, önce adsorpsiyon suyunu, sonra kristal yapı suyunu kaybeder. Bu su kaybı geride gözenekli bir yapı bırakır ve malzeme büzülür (Tetik, 2001).

2.5. Türkiye’de Kil Yatakları

Yurdumuz kil yatakları bakımından oldukça zengindir. İstanbul, Bilecik, Zonguldak, Ankara ve Amasya’da dağınık biçimde ve karışık yapıda bulunan kil yataklarının toplam rezervi 225 milyon ton dolayındadır. Marmara bölgesinde; İstanbul, Çanakkale, Balıkesir ve Bursa’da önemli kaolin yatakları bulunmaktadır. En değerli kaolin yatakları Çanakkale’de ve Dumanköy yakınlarında olup rezervi 6.000.000 ton kadardır. Seramik sanayimiz de bu bölgelerde yoğunlaşmıştır. Balıkesir’in Bayramiç ve İvrindi ilçelerinde, düşük rezervde kaolin yatakları mevcuttur. Bursa Mustafakemalpaşa’da bulunan kaolin, beyaz çimento fabrikalarında kullanılmaktadır. Eskişehir’in Mihalıççık ilçesinde çıkarılan kaolin porselen sanayinde (Albayrak, 1990).



Şekil 2.4. Türkiye’de kil yatakları.

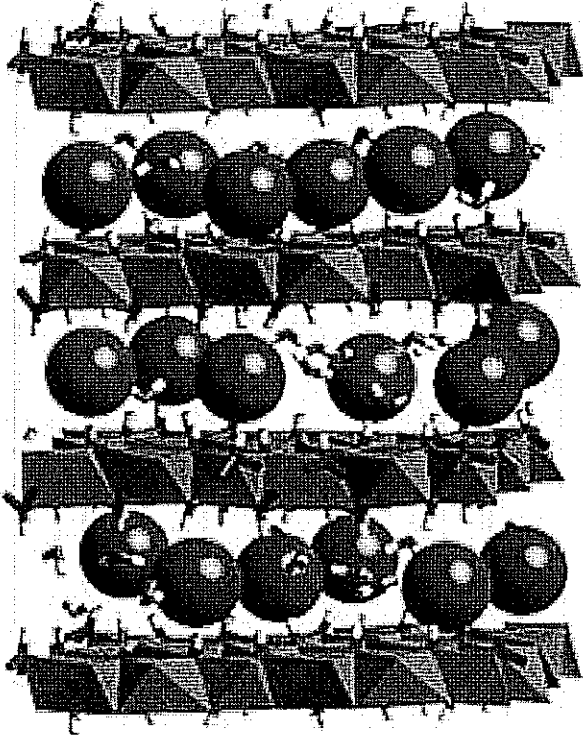
3. BENTONİTLER

3.1. Bentonit Nedir?

Başlangıçta Wyoming'de (USA) Ford-Benton yakınlarında bulunmuştur. Kolloidal özellik gösteren, plastisitesi yüksek olan bir kil çeşididir. Amerika'da Bentonit adı altında tanınmıştır. Daha sonra Fransa'nın Montmorillon bölgesinde de aynı kil bulunduğundan bu kil mineraline Montmorillonit adı verilmiştir.

Kil mineralinin bir çeşidi olan bentonitin genel kimyasal formülü; (Na, Ca) (Al,Mg)₆ (Si₄O₁₀) 3(OH)₆ n H₂O'dur. Kimyasal özelliklerine göre başlıca iki gruba ayrılır:

- Sodyum Bentoniti: Genelde ağırlıklı olarak sondaj bentoniti ve döküm bentoniti şeklinde işlenir ve kullanılır.
- Kalsiyum Bentoniti: Özellikle ağartma toprağı olarak işlenir ve kullanılır. Kalsiyum bentoniti su ile temasta kendi hacminin 2 - 3 katı kadar şişer ancak bu oran Sodyum bentonitinde 8 - 10 kata kadar ulaşabilmektedir. Rengi beyaz, gri, sarı, pembe, yeşil, olabilir. Yoğunluğu 2,6 gr/cm³ tür. İyonlaşma kapasitesi yüksektir (Erdik ve Sarıkaya 1984).



Şekil 3.1. Bentonitin atomik dizilişi.

Çizelge 3.1. Türkiye'deki bentonit rezervi

YERİ	REZERVİ(TON)	KALİTE
Ankara-Kalecik-Hançili	19.0000.000(1+2)	İyi
Ankara-Keskin-Besler	240.000(1+2)	İyi
Artvin-Derinköy	800.000(1)	---
Çankırı-Çerkes-Bayındır	43.000(1+2)	İyi
Çankırı-Eldivan-K.Hacıbey	300.000(1+2)	İyi
Çankırı-Eldivan-B.Hacıbey	100.000(1+2)	İyi
Çankırı-İlgaz-Kızıl ibrik	200.000(1+2)	İyi
Çankırı-Eskipazar-Başpınar	800.000(T)	İyi
Çorum-Sungurlu-Mecitözü	400.000(1+2)	İyi
Edirne-Enez	50.000.000(1+2)	İyi
Giresun-Tirebolu	4.000.000(1+2)	Kötü
İstanbul-Şile-Kızılcaaköy	180.000(3)	
Konya-Sağlık	2400.000(1+2)	
Konya-Sille	24.000(1+2)	
Ordu-Fatsa-Ünye	2.564.000(3)	
1: Görünür Rezerv 2: Muhtemel rezerv 3: Mümkün Rezervi		

3.2. Bentonitlerin Kullanım Alanları

3.2.1. Adsorblayıcı olarak kullanımı

Adsorbant killer petroler, yağlar ve mumlardan (parafinlerden) renklendirici maddeleri uzaklaştırabilen oldukça faydalı bir özelliğe sahiptirler. Bu renksizleştirme işlemi bir süzme yöntemi değildir. O bir seçici adsorbsiyondur, boyanan kumaşlarda olduğu gibi, boya çözeltiyi terk eder. Tekstil liflerine yapışır ve yıkama ile uzaklaştırılmaz. Adsorbant kil başlıca kullanım alanını petrol endüstrisinde bulur (Albayrak ,1990).

3.2.2. Boya ve mürekkep üretiminde kullanımı

Bentonitler hem yağ-esaslı hemde su-esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Su-esaslı boyalarda bentonit süspansiyon yapıcı ve koyulaştırıcı rolü oynar. Aynı zamanda hem yağ hemde su-esaslı boyalarda emülsiyon yapıcı olarak kullanılır. Boyalara yaklaşık %5 oranında katılan bentonit ayrıca boyanın fırça ile uygulama ve spreyci olarak kullanılma karakteristiklerini düzelttiği gibi gözenekli yüzeylere penetrasyon kontrolünü sağlar (Albayrak,1990).

3.2.3. Çimento üretiminde kullanımı

Portland çimentosuna %1-2 oranında bentonit ilavesinin beton ve çimento harçlarının çalışabilme özelliğini arttırdığı, homojenliği sağladığı, ayrıca hava ve su geçirme özelliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Bundan başka betonun dayanımını arttırdığı ve donma zamanını azalttığı görülmüştür (Albayrak, 1990).

3.2.4. Dolgu kaplama olarak kullanımı

Kaolenin yıllık üretiminin yarısından çoğu yüksek kalite kâğıt üretiminde dolgu ve kaplama olarak kullanılır.

Kâğıt kili olarak kullanımı için kaoleni aranılan yapan özellikler yumuşaklık, kimyasal reaksiyonlara girememelik, mürekkep emmesi, suda kolay dağılılabirlik ve doğal parlaklıkları içermesidir (Albayrak, 1990)

3.2.5. Döküm sanayinde kullanımı

Bentonitin en çok kullanıldığı yerlerden birisidir. Bentonit kolloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı döküm kumuna bağlayıcı özellik kazandırır (Albayrak, 1990).

3.2.6. Estetik tıpta kil minerallerinin kullanımı

Kil mineralleri estetik tıpta; kozmetik ürünlerde etken madde veya katkı maddesi olarak kullanılırlar. Kaolinit veya simektit mineralleri su ile karıştırılıp soğuk olarak direkt deri üzerine uygulanır. Paramudlar deriyi nemlendirmek için kullanılır. Paramudların geçirmezlik özelliklerinden dolayı terlemenin buharlaşmasını engellerler. Bu terleme epidermin üst tabakasını ıslatarak nemlenmesini sağlar. (Dalgıç ve Kavak, 2004)

3.2.7. Gıda endüstrisinde kullanımı

Şarap, likör, bira, meyve suları ve sirkede bulunan bazı yabancı maddeler bunlara bulanıklık verirler. Bazı bentonitler bu bulanıklığı gidermede oldukça etkilidir. Ayrıca bentonitler şarapta bulunan demir içeriğini de düşürür. Negatif yüklü kil tanecikleri bulanıklık veren maddelerle birleşerek çöker ve çözelti berraklaşır. Şarap endüstrisinde kullanılan bentonitin sodyum bentoniti olması ve bünyesinde demirin çok az olması gerekir. (Albayrak, 1990)

3.2.8. Hafif ağırlıklı agregat olarak kullanımı

Saf olmayan belli bazı şey ve killer 1000–1300°C'ye aniden ısıtıldığında gözenekli kütle meydana getiren genleşme özelliğine sahiptirler.

Genleşme proseslerinin tabiatının incelenmesi aynı anda iki reaksiyonun oluşması gerekliliğini gösterir; gaz gelişimi ve gazın yeterli viskoziteye sahip sıvı ile reaksiyona girmesidir. Sıvı ise seramik killerinin kil ocaklarında gereğinden fazla pişirildiğinde meydana gelen duruma benzer bir maddedir. Anı soğutulma ile bu erimiş madde gözenekli cürufumsu bir materyal haline gelir. Yeni madde elenerek metreküpü 800-1500 kg olan hafif ağırlıklı beton agregası halinde üretilir ve üretimin çoğu beton bloklarda kullanılır (Albayrak, 1990).

3.2.9. İlaç ve farmasotik endüstrisinde kullanımı

Bazı antibiyotiklerin kararlılığının bentonit ilavesi ile arttığı rapor edilmiştir. Alkali bentonitler bazı merhemlerde dolgu maddesi olarak kullanılır. (Dalgıç ve Kavak, 2004).

3.2.10. Kağıt endüstrisi kullanımı

Kağıt hamuru harcına yaklaşık %1 oranında bentonit katılması zift, katran, yağlar ve reçinmesi maddelerin biraraya toplanmasını önleyici etkisiyle yararlıdır. Aynı zamanda kağıt hamurundaki (pulp), bentonit kağıt stoğundaki pigmentlerin tutulmasını ve pigmentin kağıdın her tarafına tekdüze dağılmasını sağlar. Bentonitten eski gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde de adsorban olarak yararlanır (Albayrak, 1990).

3.2.11. Kaplıcalarda ve çamur banyosunda kullanımı

Kil mineralleri kaplıcalarda yaygın şekilde kullanılırlar. Bunlar su ile, deniz veya tuzlu göl suyu ile veya mineral suyu ile karıştırılarak hazırlanır. Bu minerallerin kullanılmasının yararları; absorpsiyon ve adsorpsiyon kapasiteleri, yüksek katyon değişim kapasiteleri, plastik özellikleri, reolojik özellikleri, tane boyutları ve soğutma indeksleridir (Dalgıç ve Kavak, 2004).

3.2.12. Kozmetik endüstrisinde kullanımı

Kil minerallerinin; yağlar, toksinler gibi deriye yapışan maddeleri emme kapasiteleri çok yüksek olduğundan dolayı kozmetiklerde yüz maskelerinde etken madde olarak kullanılırlar. Bu yüzden apse, akne ve ülser gibi inflamatuvar durumlarda kullanılması tavsiye edilir. Ayrıca krem, toz veya emülsiyon formlarında, terlemeyi önleme amacıyla ve kozmetik amaçla kullanılırlar (Dalgıç ve Kavak, 2004).

3.2.13. Lastik ve kauçuk üretiminde kullanımı

Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla latekse katkı olarak kullanılır. Aynı zamanda kauçuk-esaslı boylarda ve kauçuk yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizasyonu için kullanılır. Bu endüstri için bentonitte aranan özellikler kumdan arınmış olmalı, nemi % 4 veya daha az, 1000 cg'da kızdırma kaybı % 8.5 veya daha az olmalı (Tetik, 2001).

3.2.14. Petrol endüstrisinde kullanımı

Belirli bir viskozite elde edilene kadar su ile karıştırılan bentonit sondaj sırasında matkap uçlarını ve boruları soğutma ve yağlama görevini yaptığı gibi sondajdan çıkan parçalanmış artık maddelerin yeryüzüne çıkmasını sağlar. Petrol rafinasyonunda ağır petrol fraksiyonlarının katalitik parçalanmasında kil katalizlerin önemli bir yeri vardır (Özden , 1989).

3.2.15. Radyoaktif atıkların arıtımında kullanımı

Kil minarellerinin radyoaktif atıkların depolanmasında kullanılabilir olması yüzünden, özellikle son yıllarda radyoaktif elementlerin kil minarelleri üzerindeki tutunma özellikleri birçok çalışmaya konu olmaktadır. (Erten vd. 1989; Hatipoğlu vd. 1989).

Yüksek kasyon değişim kapasiteleri nedeniyle bentonitik killler ¹³⁷Cs ve ⁹⁰Sr izotoplarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Erten, 1989).

3.2.16. Refrakter madde üretiminde kullanımı

Ateş tuğlası imalâtı, kil potaları ve döküm kumlarında kullanılan bağlayıcılığa uygun killer ateş kili olarak isimlendirilirler. Ateş killerinin özellikleri seramik killerinin özelliklerine, erimeden önceki yüksek sıcaklıklara dayanıklılıkları dışında benzerdirler. Ateş killerinin çoğu yüksek plastisiye sahiptirler, pratik olarak diğer killerin hiçbiri buna sahip değildir.

Orta derecede plastisiteli killer yarı filint killer olarak isimlendirilir. Ateş kilinin başlıca kil minareleri kaolinit ve illittir. Bazı kaolen aynı zamanda refrakterlerde de kullanılır. Bentonitten ise büyük tonajlarda, sentetik döküm kumunda bağlayıcı ajanları olarak yararlanılır (Tetik, 2004).

3.2.17. Sabun, temizleyici ve parlatici bileşikler üretiminde kullanımı

Bentonitler karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadır. Asit ile işlem görmüş bentonitin deterjan etkisi artmaktadır. Bundan başka sodyum bentonitleri su yumuşatma özelliğine de sahiptir (Albayrak, 1990).

3.2.18. Seramik endüstrisinde kullanımı

Bir kil eşya fırında pişirildiğinde, o artan bir biçimde nemini (kimyasal olarak bağıl su), organik madde, kükürt ve CO₂'ini kaybeder. Sıcaklık yükseldikçe, kil partiküllerinin bazıları erimeye başlar, orijinal kil tekstürü yıkılır ve kütle birbiriyle bağlanır. Kil eşyanın pişirilmesi sonuçlanınca absorpsiyon, dayanıklılık ve renk gibi onun özelliklerini yansıtan bir dizi testler yapılması gereklidir.

Demir üç oksidin (Ferrioksit) kilin bileşiminde olması, düşük sıcaklıkta vitrifikasyonu kolaylaştırdığı ve akışkanda oynadığı rolden dolayı istenir.

Bunun sonucunda tuğla ve kiremit killeri kırmızı veya sarı pişme rengine sahiptirler. Hemen hemen bütün demir içeren kil veya şeyler plastisiteye, iyi gerilme dayanıklılığına ve düşük çekmeye sahiptirler ve bunlardan inşatlarda kullanılan kil ürünleri için yararlanılır (Albayrak, 1990).

3.2.19. Sondaj kuyusu çamuru olarak kullanımı

Kil minerali, bentonitin bir çeşidi olan (sodyumca zengin montmorillonit) büyük miktarda suyu absorbe etme kapasitesine sahiptir.

Bu kilin ince pulcuklarının %70-90 arasındaki miktarı 0.5 mikrondan daha ince çaplıdır ve su dağılımında daima süspansiyonunda kalırlar. Petrol sondajlarının rotari sisteminde çamur sirkülasyonunda kullanılmak için bu koloidal sıvı çok uygundur. Çamur matkabı yağlar, deliğin tabanından kesilen kayacı, yukarı çıkarır, sondaj deliğinin duvarlarını sıvar, bir süre çalkalanmaksızın kalsa bile jelâtinimsi kalır (Albayrak, 1990).

3.2.20. Su arıtımında kullanımı

Bentonitler dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeniyle su arıtımında kullanılmaktadır. Çoğunlukla bentonit suya alum (şap) ile birlikte eklenir. Alum kilin koloidal halde biraraya gelerek topaklanmasını sağlar, aksi halde çökme olmaz (Albayrak, 1990).

3.2.21. Tarım ve hayvancılıkta kullanımı

Bitkilerin gelişim için bir toprakta aranan nitelikler şöyle özetlenebilir: Optimum su tutma kapasitesi olmalı, bir yağmur sonrası toprak hemen kurumamalı ya da çok uzun bir süre ıslak kalmamalı. Kolayca işlenilebilmelidir. Gübreler için önemli tutma kapasitesine sahip olmalı, gübrelemeyi izleyen ilk yağmurdan sonra ilave edilen malzemeler tutulmalı, ancak toprakta sabitleşmemelidir. Organik maddeleri tutma kapasitesi olmalıdır.

Toprak bitki büyümesi için gerekli kalsiyum, potasyum gibi kimyasal bileşenleri içermeli, bitki gelişimini geciktiren veya engelleyen sodyum gibi kimyasal elemanları çok miktarda bulundurmamalıdır.

Yukarıda özetlenen nitelikler ile, bentonitler tarımsal açıdan değerlendirilebilir. Bentonitler absorplama ve büyük miktarda su tutma özelliğine sahiptir. Sodyum bentoniti aşırı miktarda su absorplamaya eğilimlidir, bu nedenle aşırı derecede aslık ve plastik olabilir. Kalsiyum bentonitinin su absorpsiyon kapasitesi daha azdır ve bu karakteristik bitkiler için daha uygundur. Sodyum bentoniti kururken hacmi küçülür ve sertleşir.

Bentonitler yüksek katyon değişim kapasiteleri sebebiyle bitki besinlerini tutma bakımından da elverişlidir.

Aynı zamanda bentonitler, organik maddeleri tutma ihtiyacı açısından da tatmin edicidir. Kalsiyum bentonitleri bitkilerin gelişimi için ihtiyaç duyulan kalsiyumu sağlar. Artık bilinmektedir ki az miktardaki bazı elementler bazı bitkilerin gelişimi için aşırı derecede elverişli ya da o derece zararlı olabilmektedir. Örneğin domates için bakır, yumuşak meyveler için mangan yararlıdır.

Bazı bentonitler doğal olarak böyle elementleri içermektedir. Ayrıca sorpsiyon özellikleri sebebiyle bentonitik topraklara böyle elementlerin verilmesi bağlı olarak kolay olabilmektedir.

Ekmek ve diğer benzer ürünlerde una toplam tahıl içeriğinin % 0,25-1,25' i oranında bentonit katılması ile bayatlamamanın azaldığı iddia edilmiştir. Özellikle evcil hayvanlar için, hayvan yatağı olarak granüller halde (10-30 mesh) bentonitik kiler kullanılmaktadır. Kil oldukça yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olduğundan bir absorban ve koku giderici olarak görev yapar (Albayrak,1990).

3.2.22. Yangın söndürücü olarak kullanımı

Yangın söndürücülerde, bentonitin yapısında su tutma özelliğinden yararlanılır. Orman yangınlarında bentonit iyi bir söndürücüdür. Süspansiyon haline getirilen bentonit püskürtülerek yanan bölgenin hava ile ilişkisinin kesilmesini sağlar.

3.2.23. Yapıştırıcı üretiminde kullanımı

Bentonitlerin yüksek dispersiyon ve süspansiyon karakteristikleri, onları lateks ve asfaltik maddeler için yapılan bazı yapıştırıcılarda yararlı kılar. Bazı organik sıvılarda jelleşme özellikleri nedeniyle, bazı yapıştırıcı tiplerinde organik-kaplı smektitlerin kullanıldığı bilinmektedir. (Albayrak, 1990)

4. İYON DEĞİŞİMİ

4.1. Tarihçe

İyon değişimi ile ilgili çalışmalara 19.yüzyılın ikinci yarısına kadar rastlanmamıştır. 1850’de Thompson ve Way işlenmiş toprakta amonyum gibi çeşitli iyonların, kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla yer değiştirebildikleri şeklindeki gözlemlerini yayınladılar. Thompson’un çalışmalarından yararlanarak Spence, bir cam kolonda, amonyumsülfatla işleme tabi tutulmuş kumlu kil yatak hazırlandı ve yataktan suyu geçirdi. Yatakta amonyumsülfat yerine alçı bulunduğunu gördü. Laboratuarda gerçekleşen bu ilk iyon değişimi Henneberg ve Stahmann kimyasal süreç olarak yorumladılar ve bu sürecin tersinir olduğunu buldular. İlk sentez iyon değiştiriciler 1903’te Harm ve Rümpler ile ilgili 1905’te Gans tarafından hazırlanmıştır (Bayar, 2005).

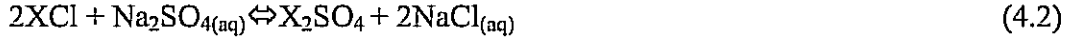
4.2. İlkeler

Değişebilen katyon ve anyonları taşıyan çözünür olmayan katı maddelere **iyon değiştirici** denir. İyon değiştirici, bir elektrolit çözelti ile temasta iken, bu iyonlar aynı işaretli diğer iyonların stokiyometrik olarak eş değer miktarlarıyla yer değiştirebilirler. Değişebilen katyonların taşıyıcıları **katyon değiştiriciler**, değişebilir anyonların taşıyıcıları **anyon değiştiriciler** adını alır.

Bazı maddelerde hem anyon hem de katyon değişimi yeteneğine sahip olup **amfoterik iyon değiştiriciler** adını alır.

Tipik bir iyon değişimi mekanizması, çözeltilerdeki bir iyonun başlangıçta iyon değiştirici olarak davranan bir katıya bağlı olan benzer yüklü bir iyonla değiştirildiği tersinir bir kimyasal reaksiyondur (Godelitsas ve Armbruster, 2003).

Tipik bir katyon değişimi ;



Burada X iyon değiştiricinin yapısal birimini temsil etmektedir. Katı fazlı altı çizilerek belirtilmiştir, (aq) ise elektrolitin sulu çözeltilerde bulunduğunu gösteriyor.

Eş. (4.1) iyon değişimi ile suyun sertliğinin giderilmesi işlemine ifade etmektedir. CaCl_2 çözeltileri (sert su) değişebilir. Na^+ iyonlarını içeren NaX katyon değiştiricisi ile işleme tabi tutuluyor. İyon değiştirici, Ca^{+2} iyonlarının yer değiştirmesini sağlar. Değişebilir Na^+ iyonlarını içeren iyon değiştiricilerin Na^+ formunda olduğu söylenir. Eş. (4.1)'deki işleminde başlangıçta Na^+ formundaki katyon değiştirici Ca^{+2} formuna dönüşmektedir. Ca^{+2} formuna tam dönüşüm, kalsiyum tuz çözeltilerinin yeterli miktarlarıyla iyon değiştiricisinin işleme girmesiyle değiştirilebilir.

4.3. Kil Minerallerinde Katyon Değişimi

Kil minerallerinde benzer büyüklükteki katyonların birbiriyle yerdeğiştirmesi mümkündür. Örneğin; mineral yapısındaki Fe^{+2} veya Mg^{+2} , Ca^{+2} ile benzer şekilde Fe^{+3} , Al^{+3} ile yerdeğiştirebilir. Böyle yerdeğiştirmeler sonucunda kimyasal bileşim değişmesine rağmen, bir yük değişikliği olmaz, yerdeğiştiren iyonların değerliklerinin aynı olması sebebiyle yapı elektriksel olarak nötral kalır. Halbuki, değişen iyonların değerliklerinin aynı olmadığı örgü içi yer değiştirmeler de mümkündür. Örneğin; Al^{+3} , Si^{+4} ün yerine geçebilir. İyonların değerliklerindeki bu farklılık nedeniyle yapıda bir pozitif yük noksanlığı ortaya çıkar. Bu durumda kil negatif yüklüdür. Bu yük eksikliği kil yapısına dıştan katyonların adsorpsiyonu ile dengelenir.

Bu şekilde örgü içinde bir katyonun benzer büyüklükte diğer bir katyonla yerdeğiştirmesi **izomorfik yerdeğiştirme** olarak adlandırılır. İzomorfik yer değiştirmeler özellikle montmorillonit minerallerinde önemlidir (Ryan,1978).

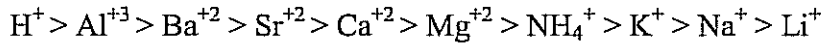
4.4. Katyon Değişim Tepkimeleri ve Katyon Değişim Kapasitesi

İzomorfik yer değiştirmeler düşük değerlikli bir katyonun daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesini gerektirir. Burada yapı negatif yüklüdür ve bu yük eksikliği, bazı M katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanmıştır. M tipi katyonları adsorplanmış kil, M-kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda bir miktar iyonlaşır:

M^+ katyonunun, örneğin N^+ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi mümkündür. Kilin, NA gibi bir N^+ tuzu çözeltilisi ile muamelesi aşağıdaki gibi gösterilebilir: N^+ ile yerdeğiştiren M^+ 'nin miktarı kullanılan NA çözeltilisinin derişimine, M^+ ve N^+ katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliklerine ve MA ürününün çözünlüğüne bağlıdır (Ryan, 1978).

Değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyonla kontrollüdür. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri sorpsiyon ya da desorpsiyonun eşliğinde yürür (Gillot, 1987; Yurdakoç ve ark. 1989).

Her katyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de imkansızdır. Bu sıra; deney koşullarına, katyona ve kil minerallerinin özelliklerine bağlıdır. Katyonların adsorpsiyonunda yaklaşık bir seçicilik sırası aşağıdaki gibi verilebilir (Özkan ve Erkalfa, 1981).



Buna göre, H^+ veya Ca^{+2} , Na^+ ile kolayca yer değiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekteşmez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{+2} 'nin, NaCl çözeltilisi kullanarak Na^+ ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözetisi kullanılması gerekir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ adsorplanmışsa, seyreltik bir $CaCl_2$ kullanılarak Na^+ 'un Ca^{2+} ile yer değiştirmesi sağlanabilir (Ryan, 1987).

Killerde en yaygın değişebilir katyonlar bağlı çoklukları sırasında; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ , anyonlar ise; SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} ve NO_3^- 'tir.

Killer üzerinde potasyum gibi iyonlar sabitleşir veya çok zor yer değiştirir. Sabitleşme kristal olmayan minerallerin varlığı ile ilgilidir. Potasyum amonyum ve fosfat sabitleşmesi tarım topraklarının gübrenmesinde çok önemlidir (Yurdakoç ve ark. 1989).

Kasyon değişimi yoluyla adsorplanacak veya değişecek kationun miktarı **katyon değişim kapasitesi** yardımıyla tanımlanır (Ryan, 1978). Gram veya 100 gram başına mili eşdeğer gram şeklinde kile ait kation değişimi kapasitesi belirlenir. Killerde anyon değişimi de söz konusu olmakla birlikte, kation değişimi daha önemlidir.

Örneğin; 2:1 katman yapılı minerallerden smektitlerin K.D.K.'sı 50-150 meg/100 g değişirken, anyon değişim kapasiteleri genellikle 5'den daha azdır (Gillot, 1987; Yurdakoç ve ark. 1989).

Montmorillonit kationları adsorbe etmekte kaolinitten 10 defa daha aktiftir. Bu montmorillonit parçacığının sahip olduğu büyük negatif yük nedeniyle ve montmorillonitin, kaolinit'e nazaran geniş yüzeyi nedeniyle olmaktadır (Çokça, 1993).

Montmorillonitlerde izomorfik yer değiştirmelerin aşırı olması sebebiyle yüklerin dengelenmesi için bağıl olarak adsorplanan kationların miktarının fazla olması gerekir, bu sebeple montmorillonitlerin K.D.K.'sı yüksektir. Killerde kation değişiminin nedenleri kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir (Yurdakoç ve ark. 1989).

- a) Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar değişebilir kationlarla dengelenir. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak da K.D.K. artar.
- b) Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yükler oluşur ve bu yüklerin çoğu adsorplanan kationlarla dengelenir.
- c) Açıktaki hidroksillerin hidrojeni, değişebilir kationlarla yer değiştirebilir. Bu etki kaolinitte önemlidir. Kaolinitte kırık bağlar kation değişiminin en önemli nedenidir. Montmorillonitte ise kation değişiminin % 20'si kırık bağlardan, % 80'i ise örgü içi yer değiştirmelerden ileri gelir.

Çizelge 4.1. Bazı kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri (Gök, 1983).

KİLİN TÜRÜ	Meg/100g
KAOLİNİT	3 --15
HALLOYSİTY	5—10
MONTMORİLLONİT	80—150
İLLİT	10—40
VERMİKÜLİT	100—150
KLORİT	10—40
SEPIOLİT	20—30
ZEOLİT	100—300
BAZI ORGANİK MADDELER	150—500

4.5. Katyon Değişimine Etki Eden Faktörler

Katyon değişimi kilin doğasına, katyonların özellikleri ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığına ve ortamın pH'sine bağlıdır.

İyonun değeriği artıka yer değıştirme gücü de artar, ancak H^+ , 2 veya 3 değerlikli gibi davrandığından bu kurala uymaz. Aynı değerlikli atomlarda ise iyon çapı büyüdükçe yer değıştirme kolaylaşır.

Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değıştirmesini etkiler. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun kil tarafından tutulmasının artacağı beklenir.

Katyon değışiminin büyük kısmı kırık bağlardan kaynaklanan kaolinit ve illit gibi mirenallerde doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle K.D.K.'da bir atma gözlenir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değışmesi K.D.K.'yı fazlaca etkilemez.

Sıcaklığın K.D.K.'ya etkisi genelde azdır. Sıcaklık artıka genel olarak K.D.K. azalır ama azalma tekdüze değildir.

Ortam pH'sinin azalma ile K.D.K. 'nın arttığı bulunmuştur (Yurdakoç ve ark. 1989; Özkan ve Erkalffa, 1981).

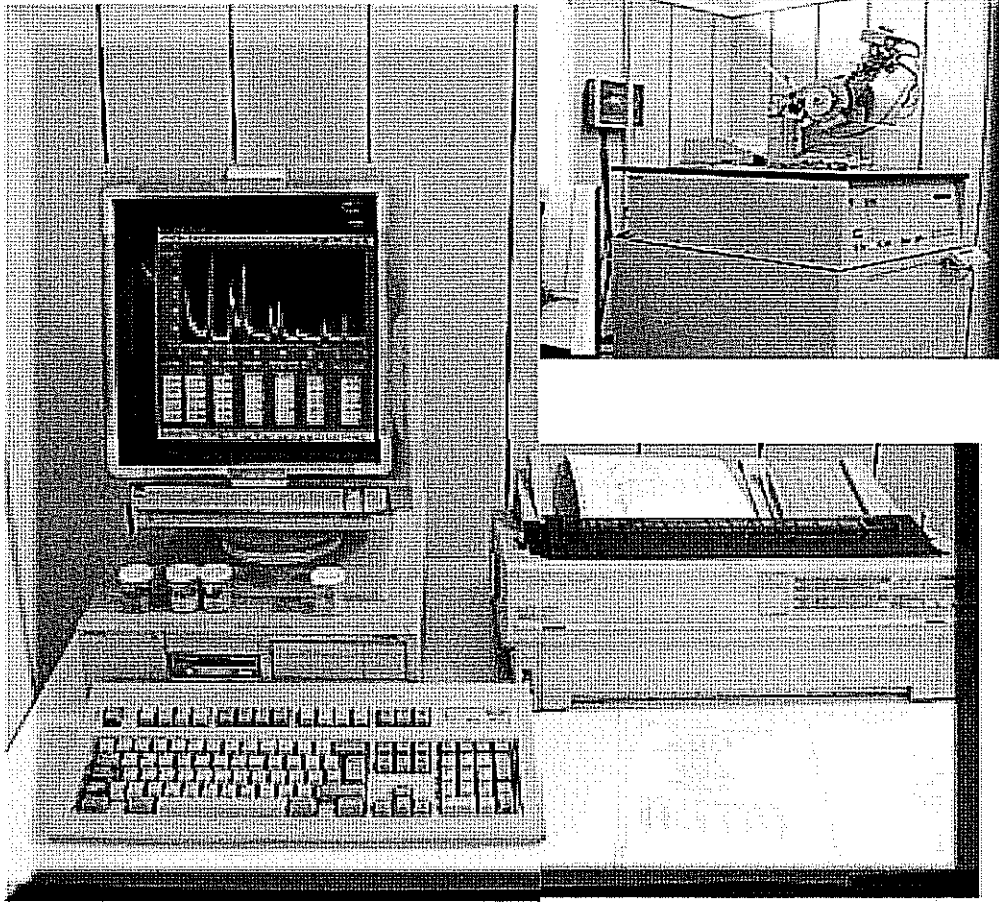
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. X-Işınları Floresan Sistemi (XRF) ve X-Işınları Kırınım Sistemi (XRD) Verilerinin incelenmesi

Erzurum-Horasan-Karapınar yöresine ait kil numunesinin kimyasal analizi, Rigaku marka ve ZSX Primus modeli x ışınları floresan sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge.5.1. Karapınar yöresinin Kil numunelerinin XRF sistemi ile elde edilen kimyasal analiz sonuçları.

Bileşen(Component)	% Percent
MgO	5.83
Al ₂ O ₃	9.96
SiO ₂	41.90
P ₂ O ₅	0.13
SO ₃	0.04
K ₂ O	1.28
CaO	14.43
TiO ₂	0.55
Cr ₂ O ₃	0.11
MnO	0.15
Fe ₂ O ₃	5.40
NiO	0.05
CuO	0.01
ZnO	0.14
SrO	0.04
ZrO ₂	0.02
A.Z. (Ateş zayıtı)	18.39



Şekil 5.1. X-ışınları Kırınım Sistemi (www.mta.gov.tr).

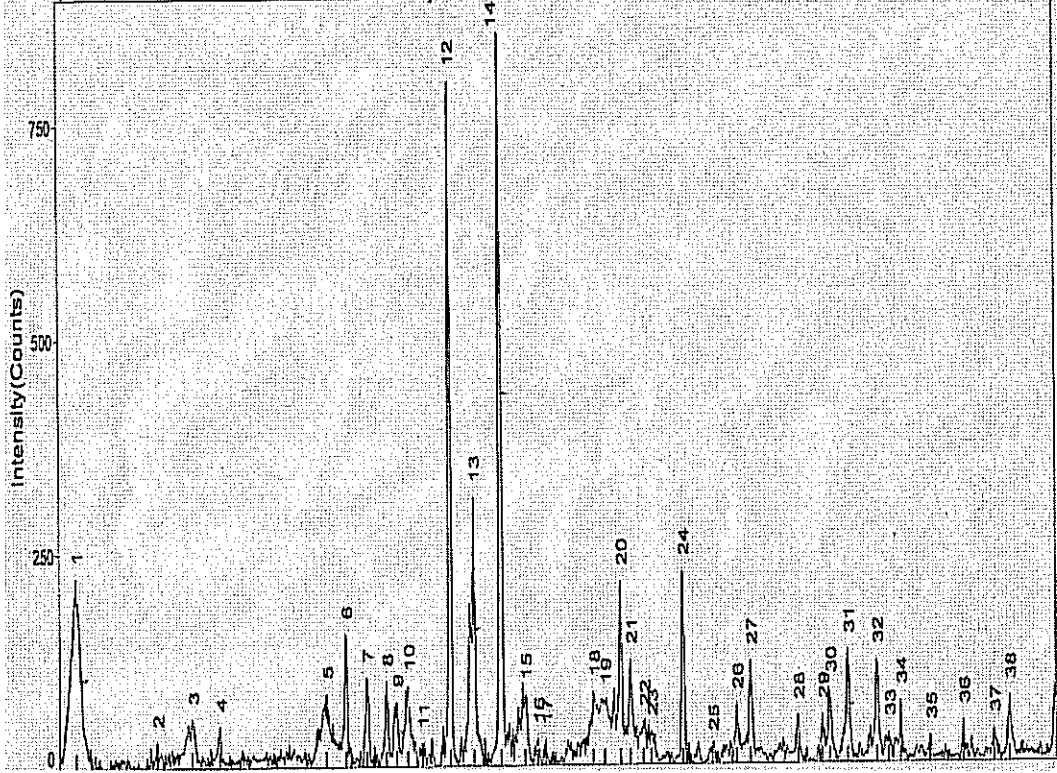
Doğal numunelerin XRD analizleri Rigaku marka RINT 2200 model X-ışınları cihazı ile elde edilmiştir. Kullanılan cihaz, 40 kV ve çalışma akımı 30 mA olan Cu-Alfa 1 X-ışınları tüpü sintilasyon sayıcısı, RINT 2200 geniş açı ölçer ve standart bir numune tutucusundan oluşur. Kullanılan X-ışınlarının dalga boyu 1,5409 Å'dur.

XRD yöntemi, özellikle optik yöntemler (polarizan mikroskop altındaki incelemeler) ile incelemelerin sınırlı veya imkansız olduğu kayaç, cevher, kil mineralleri, endüstriyel hammaddeler ve kristalen malzemeler ile böbrek taşlarının nitel ve nicel olarak incelemelerinde kullanılan en önemli mineralojik analiz yöntemlerinden birisidir. Kayaç ve mineral numuneleri ile böbrek taşları çelik havanda kırıldıktan sonra agat havanlarda iyice öğütülüp toz haline getirilir.

Toz haline getirilen numuneler analiz sırasına girmek üzere numaralanarak plastik kaplarda saklanır. Analiz edilecek örnekler cam lamlara konularak XRD cihazlarının özel numune tutucularına yerleştirilir ve analiz edilir. Numunemizin XRD verileri Çizelge 5.2 de verilmiştir.

Çizelge.5.2. Karapınar yöresinin Kil numunelerinin XRD verileri.

#	2-Theta	d(Å)	Height	Height%	Phase-ID	d(Å)	I%	(hkl)	2-Theta	Delta
1	5.919	14.9193	215	25.8	Montmorillonit...	15.0000	100.0	(0 0 1)	5.887	-0.032
2	10.410	8.4912	23	2.7						
3	12.321	7.1780	45	5.5	Kaolinite-1A	7.1354	100.0	(0 0 1)	12.395	0.074
4	13.839	6.3939	41	4.9	Albite	6.4022	6.0	(0 2 0)	13.821	-0.018
5	19.757	4.4900	78	9.3	Montmorillonit...	4.5000	80.0	(1 0 0)	19.712	-0.044
6	20.820	4.2630	146	17.5	Quartz	4.2590	16.0	(1 0 0)	20.840	0.020
7	21.960	4.0442	93	11.2	Albite	4.0459	27.0	(-2 0 1)	21.951	-0.009
8	23.043	3.8566	89	10.7	Calcite	3.8515	8.9	(0 1 2)	23.074	0.031
9	23.602	3.7664	59	7.1	Montmorillonit...	3.7700	20.0	(0 0 4)	23.580	-0.023
10	24.239	3.6689	86	10.3	Albite	3.6656	14.0	(2 0 0)	24.261	0.022
11	25.007	3.5579	18	2.2	Kaolinite-1A	3.5705	80.0	(0 0 2)	24.918	-0.089
12	26.600	3.3484	791	94.8	Quartz	3.3459	100.0	(1 0 1)	26.620	0.020
13	27.902	3.1950	304	36.5	Albite	3.1906	100.0	(0 0 2)	27.942	0.039
14	29.399	3.0357	835	100.0	Calcite	3.0335	100.0	(1 0 4)	29.420	0.021
15	30.721	2.9080	78	9.3						
16	31.420	2.8449	24	2.9	Calcite	2.8417	2.2	(0 0 6)	31.455	0.036
17	31.840	2.8082	26	3.1						
18	34.483	2.5988	72	8.7	Montmorillonit...	2.5800	40.0	(1 1 0)	34.743	0.260
19	35.098	2.5547	32	3.8	Kaolinite-1A	2.5488	25.0	(1 3 0)	35.182	0.084
20	35.997	2.4929	167	20.0	Calcite	2.4935	14.7	(1 1 0)	35.989	-0.008
21	36.519	2.4585	81	9.8	Quartz	2.4582	9.0	(1 1 0)	36.524	0.004
22	37.240	2.4126	45	5.4	Albite	2.4049	1.0	(-3 1 0)	37.362	0.122
23	37.662	2.3864	32	3.8	Albite	2.3907	4.0	(2 4 0)	37.592	-0.070
24	39.419	2.2840	221	26.5	Calcite	2.2835	20.2	(1 1 3)	39.428	0.009
25	41.067	2.1961	14	1.7	Kaolinite-1A	2.1939	20.0	(-1 3 2)	41.110	0.043
26	42.404	2.1299	56	6.7	Kaolinite-1A	2.1301	20.0	(0 2 3)	42.399	-0.005
27	43.160	2.0943	111	13.3	Calcite	2.0935	16.1	(2 0 2)	43.178	0.018
28	45.779	1.9804	44	5.2	Quartz	1.9807	4.0	(2 0 1)	45.773	-0.006
29	47.127	1.9269	46	5.5	Calcite	1.9266	7.0	(0 2 4)	47.134	0.007
30	47.538	1.9112	80	9.6	Calcite	1.9116	21.7	(0 1 8)	47.526	-0.013
31	48.519	1.8748	126	15.1	Calcite	1.8746	23.2	(1 1 6)	48.524	0.005
32	50.101	1.8192	109	13.1	Quartz	1.8186	13.0	(1 1 2)	50.119	0.018
33	50.757	1.7972	26	3.1	Albite	1.7994	4.0	(1 1 3)	50.693	-0.065
34	51.397	1.7764	63	7.6	Albite	1.7804	7.0	(-2 0 4)	51.273	-0.124
35	53.026	1.7256	24	2.8	Albite	1.7245	2.0	(-4 4 2)	53.063	0.037
36	54.856	1.6722	42	5.0	Quartz	1.6723	4.0	(2 0 2)	54.855	-0.002
37	56.564	1.6257	31	3.7	Calcite	1.6253	4.2	(1 2 1)	56.582	0.018
38	57.420	1.6035	68	8.2	Calcite	1.6036	11.8	(1 2 2)	57.418	-0.002



Şekil 5.2. Karapınar yöresinden alınan kil numunesine ait XRD deseni.

Kil numunesindeki çeşitli bileşenlere ait yüzdelik değerleri, Şekil 5.2 deki XRD deseninde eğrinin altında kalan alanlardan yararlanmak suretiyle hesaplanabilir. Bir pikin alanı pikin yarı yüksekliğinin genişliği ile pikin yüksekliğinin çarpımından yararlanılarak bulunur. Bir kil çeşidine ait piklerin alanlarının toplamının bütün pik alanlarının toplamına oranı o kil bileşeninin kilin yüzde kaçına ait olduğu bulunabilir. Bu yolla hesaplanan kil bileşenleri ve yüzdeleri şöyledir: Montmorillonit % 49, Calsit % 41, Albite % 6 ve diğer parçacıklar % 4.

5.2. Na-Montmorillonit İle Yapılan İyon Değişim İşlemleri

5.2.1. Na-Montmorillonit formunun hazırlanması

Erzurum-Horasan-Karapınar yöresine ait 18 mesh'lik montmorillonit numunesindeki istenmeyen safsızlıklardan arındırmak için numuneler üzerinden 500 ml 0,1 N'lik H₂SO₄ asit çözeltisi geçirildi.

Daha sonra numuneler deiyonize su ile 7 defa yıkandıktan sonra 105⁰C sıcaklıktaki etüve 18 saat boyunca konularak ısıl aktivasyon işlemi yapıldı. Bu işlemlerden sonra montmorillonit parçacıklarının Na formlarının elde edilmesi için 500 ml 1 N'lik NaCl çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan tuz çözeltilerindeki madde miktarı aşağıdaki formül ile hazırlandı.

$$m = \frac{N.e.V}{1000} \quad (5.1)$$

olup burada;

m: çözünen madde miktarı(g),

N: çözeltinin normalitesi,

e: çözünen maddenin eşdeğer gramı (tuzlar için eşdeğer gram,tuzun molekül ağırlığının toplam katyon değerliğine bölümüdür (Sarıkaya, 1979).

Na formundaki montmorillonit yığın yöntemi ile hazırlandı. NaCl tuzunun 500 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 1 N'lik NaCl çözeltisi içine 100 gr'luk montmorillonit parçacıkları konuldu.Çözelti manyetik karıştırıcı da 6 saat boyunca karıştırıldı.

Karıştırmadan sonra montmorillonit parçacıkları süzüldü ve deiyonize su ile 7 defa yıkandıktan sonra 110⁰C sıcaklıktaki etüvde 6 saat boyunca ısıl aktivasyon işlemi yapıldı.

5.2.2. Na-Montmorillonit ile KCl ,CaCl₂ çözeltilerini iyon değişimi için gerekli çözeltilerin hazırlanması

İyon değişimi için gerekli olan KCl ve CaCl₂ tuzlarından Eş.(5.1) ile belirlenen kimyasal madde miktarı KCl için **m=22,365 g** alınarak, CaCl₂ için

$m=14,28g$ alınarak, üzerlerine 300 ml'lik deiyonize su ilave edilerek 1N'lik $CaCl_2$ ve KCl çözeltileri hazırlandı.

5.2.3. Na-Montmorillonit ile KCl ve $CaCl_2$ çözeltilerinin iyon değişim işlemlerinin yapılması

İyon değişim işlemleri iki aşamada yapıldı. Birinci aşamada iyon değişim izotermelerinin A_S (çözeltiye geçen iyonun eşdeğer kesri) değerinin belirlenmesi işlemi, ikinci aşama A_X (montmorillonitteki iyonun eşdeğer kesri) değerlerinin belirlenmesi işlemidir.

1.aşama; İyon değişim dengesi aşağıdaki gibi verilmektedir (Faghihian ve ark. 1998).



olup burada;

$yNaX$: Sodyum formundaki kil

$mM_{(s)}$: İyon değişimi için kullanılan çözelti

mMX : İyon değiştirilmiş kil

$yNa_{(s)}$: Kilden sıvıya geçen iyonun çözeltilisidir.

Na^+ formundaki numunelerin iyon değişim işlemlerinin birinci aşaması yığın yöntemi ile yapılmıştır. Bu yöntemde 1 N 300 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan KCl ve $CaCl_2$ tuz çözeltileri içerisine 30'ar gramlık montmorillonit parçacıkları konuldu ve manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Yığın yöntemi ile iyon değişim işlemi gerçekleştirilirken belirli zaman aralıklarına göre ayarladığımız ve hafızasına kaydettiğimiz iyon metre ile çözeltiye geçen iyonların konsantrasyon sonuçları iyon değişim izotermelerinin A_S değerinin belirlenmesinde kullanıldı.

İyon değişimi işlemi sonunda çözelti süzülerek elde edilen numuneler deiyonize su ile 7 defa yıkandıktan sonra 110^0C 'deki etüvde 6 saat boyunca ısı aktivasyon işlemi yapıldı. Bu işlemden sonra deneyimizin ikinci aşaması olan A_X değerinin belirlenmesi için kullanıldı.

2.aşama;



olup burada;

MX: Birinci aşamada elde edilen iyon değiştirilmiş kil,

HCl: Hidroklorik asit,

HX: Hidrojen formunda oluşan kil,

MCl: Kilden sıvıya geçen iyonun çözeltisidir.

Deneyimizin birinci aşamasında elde edilen iyon değiştirilmiş montmorillonit parçacıkları kullanılarak, iyon değişim işlemlerinin ikinci aşaması yığın yöntemi ile yapıldı.

Bu yöntemde 0,1 N 300 ml'lik deiyonize su ile hazırlanmış HCl asit çözeltisinin içerisine birinci aşamada elde edilen iyon değiştirilmiş montmorillonit parçacıkları konuldu. Bu sistem, manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. İyon değişim işlemi gerçekleşmeye başladığı andan itibaren numuneleri çözeltinin içerisine koyduğumuz anda iyonmetreyi çalıştırıp konsantrasyon değerlerini hafızasına kaydettik. Bütün bu işlemler iyonmetrede ayarladığımız zaman içerisinde gerçekleştirildi. Elde ettiğimiz konsantrasyon sonuçlarını iyon değişim izotermelerinin A_x değerlerinin belirlenmesinde kullanıldı.

5.2.4. Na-Montmorillonit ile KCl ve $CaCl_2$ çözeltilerinin iyon değişim veriler

İyon değişim işlemi sırasında iyonmetre ile belirli zaman aralıklarında, montmorillonitten çözeltiliye geçen iyonların konsantrasyonları ölçüldü.

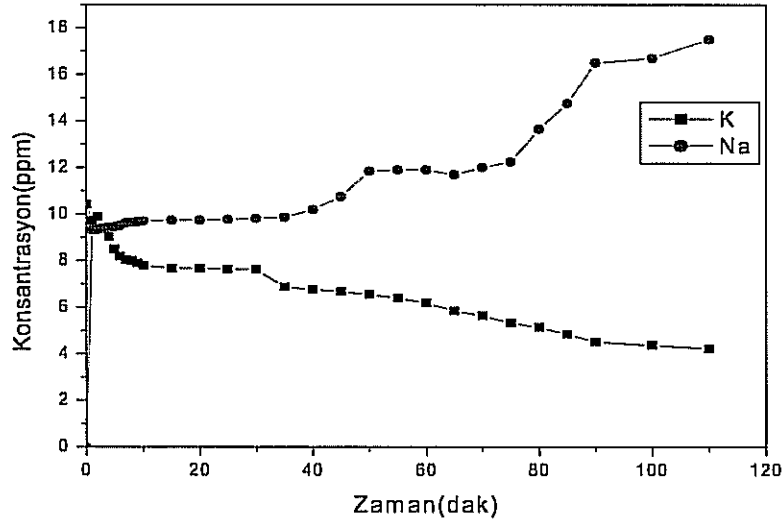


İyon değişimi işlemlerinde sıvı çözeltisindeki iyonların konsantrasyon değerleri, hesaplanan A_S ve A_X değerleri çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. $\text{NaX}+\text{KCl} \leftrightarrow \text{KX}+\text{NaCl}$ ve $\text{KX}+\text{HCl} \leftrightarrow \text{HX}+\text{KCl}$ İyon değişimi iyonmetre ölçüm sonuçları.

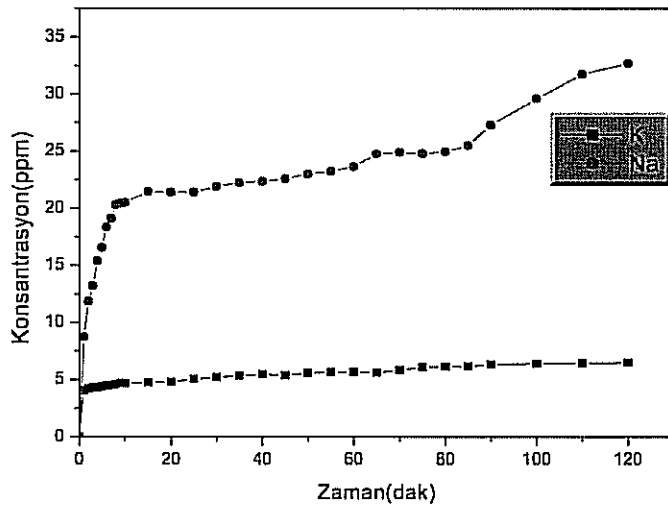
Zaman (dak)	$\text{NaX}+\text{KCl} \leftrightarrow \text{KX}+\text{NaCl}$ İşleminde (ppm)			$\text{KX}+\text{HCl} \leftrightarrow \text{HX}+\text{KCl}$ işleminde (ppm)		
	K^+ Konstr. (ppm)	Na^+ Konstr. (ppm)	A_s	K^+ Konstr. (ppm)	Na^+ Konstr. (ppm)	A_x
0	10,41	0	0	0	0	0
1	9,71	9,32	0,403	4,02	8,75	0,685
2	9,89	9,34	0,423	4,20	11,85	0,746
3	9,4	9,4	0,439	4,31	13,20	0,758
4	9,02	9,43	0,474	4,26	15,40	0,781
5	8,5	9,44	0,511	4,39	16,55	0,795
6	8,19	9,51	0,526	4,47	18,35	0,806
7	8,04	9,62	0,537	4,48	19,10	0,810
8	8,00	9,65	0,544	4,58	20,30	0,819
9	7,89	9,68	0,546	4,69	20,40	0,815
10	7,8	9,71	0,550	4,68	20,50	0,813
15	7,68	9,74	0,554	4,74	21,45	0,814
20	7,68	9,75	0,559	4,80	21,40	0,819
25	7,64	9,77	0,559	5,05	21,40	0,815
30	7,63	9,82	0,561	5,20	21,90	0,813
35	6,87	9,86	0,562	5,34	22,25	0,814
40	6,76	10,2	0,589	5,47	22,35	0,819
45	6,67	10,75	0,601	5,37	22,60	0,816
50	6,55	11,85	0,617	5,58	23,00	0,840
55	6,39	11,9	0,644	5,67	23,25	0,808
60	6,19	11,9	0,650	5,68	23,65	0,803
65	5,84	11,7	0,657	5,61	24,75	0,802
70	5,64	12	0,665	5,83	24,90	0,806
75	5,33	12,25	0,680	6,09	24,80	0,801
80	5,14	13,65	0,696	6,14	24,95	0,802
85	4,85	14,75	0,726	6,16	25,50	0,803
90	4,52	16,5	0,752	6,34	27,30	0,808
100	4,37	16,7	0,784	6,39	29,60	0,809
110	4,22	17,5	0,792	6,45	31,75	0,803
120	3,96	18,85	0,805	6,50	32,70	0,801

$\text{NaX}+\text{KCl} \leftrightarrow \text{KX}+\text{NaCl}$ iyon değişim işleminde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltisindeki iyonların iyonmetre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 5.1’de görülmektedir.

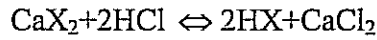


Şekil 5.3. NaX+KCl ⇌ KX+NaCl iyon değişiminde zamana göre Na ve K konsantrasyon değişimi eğrileri.

KX+HCl ⇌ HX+KCl iyon değişimi işleminde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltisindeki iyonların iyonmetre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 5.2’de görülmektedir.



Şekil 5.4. KX+HCl ⇌ HX+KCl iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.

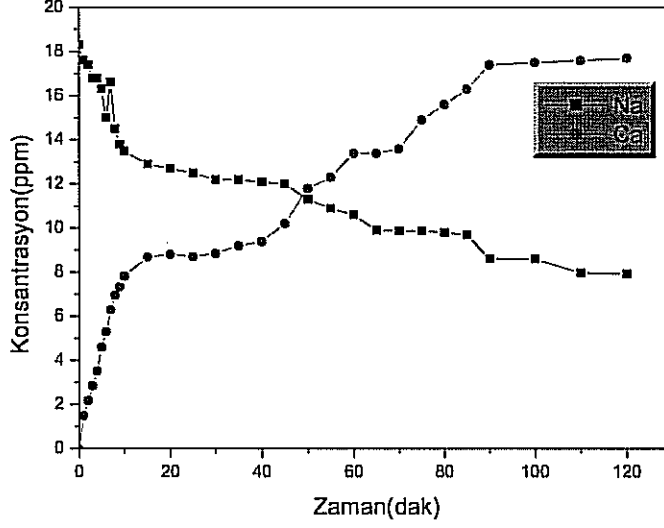


iyon değişimi işlemlerinde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların iyonmetre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerleri ve hesaplanan A_s ve A_x değerleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. $\text{NaX} + 1/2 \text{CaCl}_2 \leftrightarrow 1/2 \text{CaX}_2 + 1/2 \text{NaCl}$ ve $\text{CaX}_2 + 2\text{HCl} \leftrightarrow 2\text{HX} + \text{CaCl}_2$ İyon değişimine ait sonuçlar.

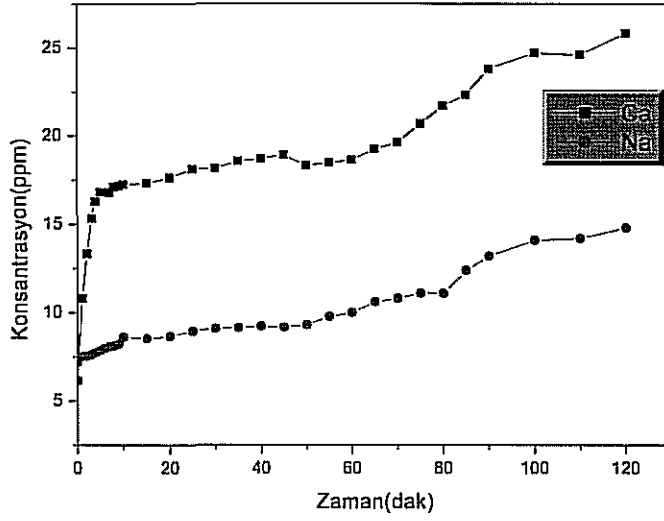
Zaman (dak)	$\text{NaX} + 1/2 \text{CaCl}_2 \leftrightarrow 1/2 \text{CaX}_2 + \text{NaCl}$ (ppm)			$\text{CaX}_2 + 2\text{HCl} \leftrightarrow 2\text{HX} + \text{CaCl}_2$ (ppm)		
	Ca^{++} Konstr. (ppm)	Na^+ Konstr. (ppm)	As	Ca^{++} Konstr. (ppm)	Na^+ Konst. (ppm)	A_x
0	18,3	1,35	0,069	6,14	7,18	0,539
1	17,6	1,49	0,075	10,82	7,52	0,410
2	17,4	2,18	0,110	13,33	7,53	0,360
3	16,8	2,85	0,145	15,33	7,62	0,332
4	16,8	3,52	0,173	16,30	7,75	0,322
5	16,3	4,6	0,220	16,83	7,86	0,318
6	15	5,31	0,261	16,83	7,98	0,321
7	16,6	6,3	0,275	16,80	8,08	0,324
8	14,5	6,96	0,324	17,10	8,14	0,322
9	13,8	7,33	0,346	17,16	8,23	0,324
10	13,5	7,83	0,367	17,26	8,62	0,333
15	12,9	8,7	0,402	17,33	8,53	0,329
20	12,7	8,81	0,409	17,63	8,66	0,329
25	12,5	8,71	0,410	18,13	8,95	0,330
30	12,2	8,86	0,420	18,16	9,10	0,333
35	12,2	9,2	0,429	18,56	9,13	0,329
40	12,1	9,39	0,436	18,70	9,22	0,330
45	12	10,21	0,459	18,93	9,16	0,326
50	11,3	11,8	0,510	18,33	9,30	0,336
55	10,9	12,3	0,532	18,48	9,78	0,346
60	10,6	13,4	0,558	18,63	10,00	0,349
65	9,91	13,4	0,571	19,25	10,60	0,355
70	9,88	13,6	0,590	19,63	10,80	0,354
75	9,87	14,9	0,601	20,69	11,10	0,349
80	9,81	15,6	0,613	21,70	11,10	0,338
85	9,69	16,3	0,627	22,34	12,40	0,356
90	8,61	17,4	0,666	23,80	13,20	0,356
100	8,6	17,5	0,670	24,70	14,10	0,363
110	7,98	17,6	0,688	24,60	14,20	0,365

İyon değişim işleminde, belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların iyonmetre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 5.5’de görölmektedir.



Şekil 5.5. $\text{NaX} + 1/2\text{CaCl}_2 \leftrightarrow 1/2\text{CaX}_2 + \text{NaCl}$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.

$\text{CaX}_2 + 2\text{HCl} \leftrightarrow 2\text{HX} + \text{CaCl}_2$ iyon değişimi işleminde belirli zaman aralıklarında sıvı çözeltilisindeki iyonların iyonmetre kullanılarak ölçülen konsantrasyon değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 5.6’de görölmektedir



Şekil 5.6. $\text{CaX}_2 + 2\text{HCl} \leftrightarrow 2\text{HX} + \text{CaCl}_2$ iyon değişiminin zamana göre konsantrasyon değerleri.

5.2.5. Na-Montmorillonit ile KCl ve CaCl_2 çözeltilerinin iyon değişimi izotermeleri

Denge halinde, çözeltiliye geçen iyonun eşdeğer kesri (A_S) montmorillonitteki aynı iyonunun A_X kesrine göre değişimi çizilerek izoterm oluşturulur.

Çözeltideki A^{X_A} 'nın eşdeğer kesri (A_S)

$$A_S = \frac{X_A m_A}{X_A m_A + X_B m_B} \quad (5.7)$$

şeklinde verilir. Burada m_A ve m_B çözeltilerdeki iyonların (mol/litre) cinsinden konsantrasyonlarıdır.

Aynı şekilde montmorillonitteki A^{X_A} iyonunun eşdeğer kesri

$$A_X = \frac{X_A M_A}{X_A M_A + X_B M_B} \quad (5.8)$$

olup, burada M_A ve M_B montmorillonitteki iyonların konsantrasyonlarını temsil eder (Orhun 1997).

Başlangıçtaki çözeltideki A^{X_A} katyonu ile montmorillonitteki B^{X_B} katyonu arasındaki iyon değişimi



şeklinde yazılır. Burada X_A ve X_B iyonların değerlikleri olup üst çizgili olanlar ise kil kristallerindeki katyonları temsil eder.

$NaX + KCl \Leftrightarrow KX + NaCl$ ve $KX + HCl \Leftrightarrow HX + HCl$ iyon değişimi işlemlerinde 1. dakikadaki A_S ve A_X değerlerinin hesaplanması:

A_S değeri için; $NaX + KCl \Leftrightarrow KX + NaCl$ iyon değişimi işleminde 1. dakikasındaki (Bkz. Çizelge 5.3)

K^+ iyonu konsantrasyonu=9,71 ppm

Na^+ iyonu konsantrasyonu=9,32 ppm olup,

$$A_S = \frac{X_A m_A}{X_A m_A + X_B m_B} = \frac{X_{Na} m_{Na}}{X_{Na} m_{Na} + X_K m_K} = \frac{9,32}{9,32 + 9,71} = 0,49$$

şeklinde hesaplanabilir.

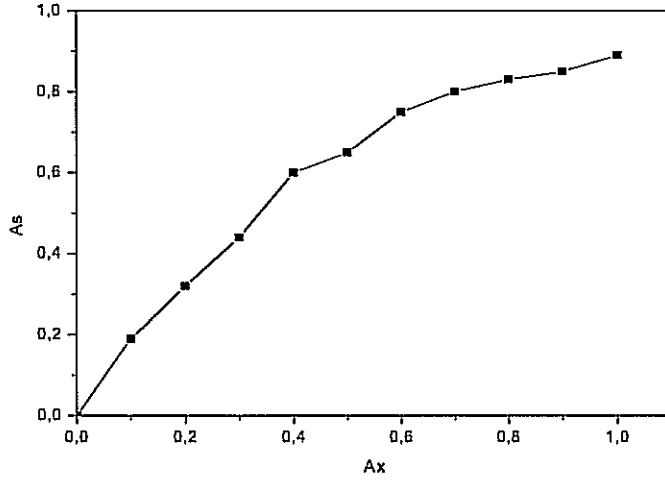
A_X değeri için; $KX + HCl \Leftrightarrow HX + KCl$ iyon değişim işleminin 1. dakikasında (Bkz. Çizelge 5.4)

K^+ iyonu konsantrasyonu=4,02 ppm

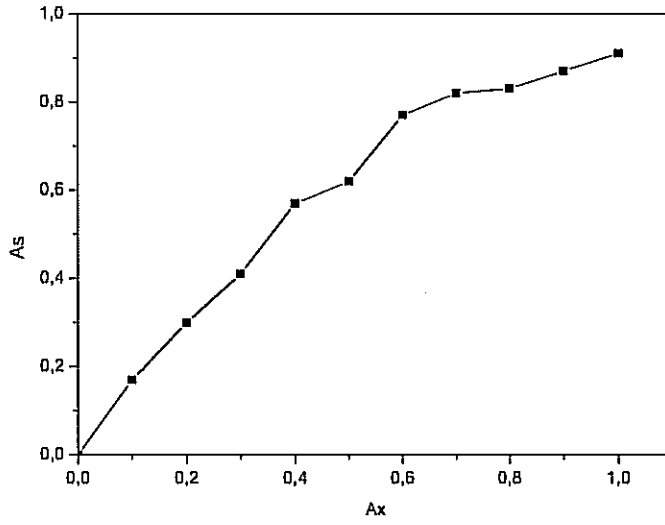
Na^+ iyonu konsantrasyonu=8,75 ppm olmak üzere,

$$A_X = \frac{X_A m_A}{X_A m_A + X_B m_B} = \frac{X_{Na} m_{Na}}{X_{Na} m_{Na} + X_K m_K} = \frac{8,75}{8,75 + 4,02} = 0,69$$

hesaplanabilir.



Şekil 5.7. $\text{NaX} + \text{KCl} \leftrightarrow \text{KX} + \text{NaCl}$ ve $\text{KX} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{HX} + \text{KCl}$ iyon değişimi izotermi.



Şekil 5.8. $\text{NaX} + 1/2\text{CaCl}_2 \leftrightarrow 1/2\text{CaX}_2 + \text{NaCl}$ ve $\text{CaX}_2 + 2\text{HCl} \leftrightarrow 2\text{HX} + \text{CaCl}_2$ iyon değişim işlemlerinden yararlanılarak elde edilen iyon değişim izotermi.

5.2.6.Na- Montmorillonit ile KCl ve CaCl₂ çözeltileri ile gerçekleştirilen iyon değişiminde iyon seçicilik sıralaması

Kilin,A iyonu seçebilirliği; (alfa) ayırma çarpanı ile tanımlanır.

$$\alpha = \frac{A_X m_B}{B_X m_A} \quad (5.9)$$

Burada $A_X + B_X = 1$ olduğunu belirtelim.

α : Seçicilik katsayısı

M_A ve M_B : Çözeltideki iyonların konsantrasyonları.

A^{XA} : Kildeki iyonun eşdeğer kesridir.

Örnek; $NaX + KCl \leftrightarrow KX + NaCl$ ve $KX + HCl \leftrightarrow HX + KCl$ iyon değişim işleminde, K^+ iyonunun 1. dakikadaki seçicilik katsayısı hesaplanması. (Bkz. Çizelge 5.3)

$$(\alpha) = \frac{A_X m_B}{B_X m_A} = \frac{A_X m_K}{B_X m_{Na}} = \frac{0,69 * 9,71}{0,31 * 9,32} = 2,32$$

şeklinde yapılabilir.

Çizelge 5.5. Na montmorillonit ile KCl ve CaCl₂ çözeltilerinin iyon değişimi işlemlerinde iyon seçicilik katsayıları yardımıyla elde edilen ortalama değerler.

Zaman(dk)	K	Ca
1	2,26	8,7
2	3,1	6,24
3	3,13	5,43
4	3,41	4,58
5	3,49	4,19
6	3,57	3,91
7	3,56	3,71
8	3,7	3,56
9	3,49	3,54
10	3,49	3,47
15	3,45	3,42
20	3,56	3,25
25	3,44	2,89
30	3,37	2,24
35	3,08	1,89
40	2,99	1,79
45	2,75	1,51
50	2,9	1,49
55	2,25	1,46
60	2,12	1,45
65	2,02	1,48
70	1,95	1,47
75	1,75	1,39
80	1,52	1,31
85	1,34	1,41
90	1,15	1,4
100	1,1	1,44
110	0,98	1,44
120	0,84	1,44
Ortalama	2,61	2,81

Na-Montmorillonit ile KCl ve CaCl₂ çözeltilerinin iyon değişimi işlemlerinde iyon seçicilik sıralaması çizelge 5.5’de elde edilen verilere göre $Ca^{+2} > K^{+}$ olarak bulunmuştur.

5.3. Na-Montmorillonit modifiye formunun etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi deneyi

Deneyin bu bölümünde, aynı yöreye ait montmorillonitin çeşitli formlarının yığın yöntemi ile toplam ve etkin katyon değişim kapasitesi belirlenmiştir.

5.3.1.Na-Montmorillonit modifiye formunun etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi deneyi için gerekli çözeltilerin hazırlanması

Montmorillonit parçacıklarının ısıtmalı yığın yöntemi ile Na⁺ formlarının hazırlanmasında NaCl kimyasal maddesi kullanıldı. 300 ml deiyonize su ile hazırlanan 1 N'lik NaCl çözeltisi içine 20 gram montmorillonit parçacıkları konuldu.

Yığın yöntemi ile yapılan bu işlemde, oluşan karışım manyetik karıştırıcı ile 6 saat karıştırıldı ve karıştırma işleminden sonra çözelti süzülerek deiyonize su ile 7 defa yıkanıp 110⁰C sıcaklıktaki etüvde 6 saat boyunca ısıl aktivasyon işlemi yapıldı.

Etkin ve toplam katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi için 1 N'lik KCl ve 1 N'lik CaCl₂ tuz çözeltilerinin hazırlanmasında 100 ml deiyonize su kullanıldı.

5.3.2.Na-Montmorillonit modifiye formunun etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi tayini

Karapınar yöresine ait 1 mm boyuta sahip Na-Montmorillonit parçacıklarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi tayini şu şekilde yapıldı:

5 gr Na-Montmorillonit parçacıkları behere konulup üzerine KCl ve CaCl₂ tuz çözeltileri her form için döküldü.

İyonmetre vasıtasıyla sıvı çözeltinin konsantrasyonu belirli zaman aralıkları için ölçüldü. Ölçülen konsantrasyonlar kullanılarak montmorillonitin

modifiye formlarının toplam katyon değişim kapasitesi ve etkin değişim kapasitesi belirlendi.

5.3.3. Na-Montmorillonit modifiye formunun etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi deneyi verileri

Kullanılan çözelti miktarı : 1 N KCl, 80 ml

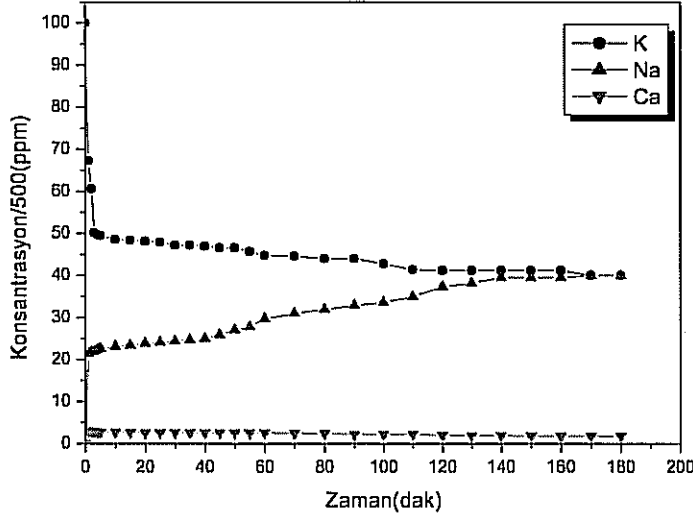
Kullanılan kil miktarı : 5 gram

Belirli zaman aralıklarında montmorillonit parçacıklarının üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+ , Na^+ , Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonları Çizelge 5.6'de verilmiştir.

Çizelge 5.6. Na-Montmorillonit parçacıkları üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+ , Na^+ , Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonları.

Zaman(dak)	K^+ (ppm)	Na^+ (ppm)	Ca^{+2} (ppm)
0	50000	0	0
1	33650	10700	1525
2	30300	10950	1435
3	25100	11000	1435
4	24850	11200	1395
5	24750	11350	1385
10	24300	11550	1350
15	24200	11700	1340
20	24050	11900	1315
25	23950	12050	1300
30	23600	12200	1315
35	23600	12350	1310
40	23500	12500	1305
45	23300	12950	1295
50	23300	13500	1275
55	22850	13900	1275
60	22400	14850	1275
70	22300	15500	1240
80	22000	15950	1225
90	22000	16450	1105
100	21400	16800	1100
110	20700	17500	1115
120	20600	18650	975
130	20600	19100	950
140	20600	19750	945
150	20600	19750	920
160	20600	19750	895
170	20000	20000	880
180	20000	20000	875

Belirli zaman aralıklarında, montmorillonit parçacıklarının üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+ , Na^+ , Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 5.7’de görülmektedir.

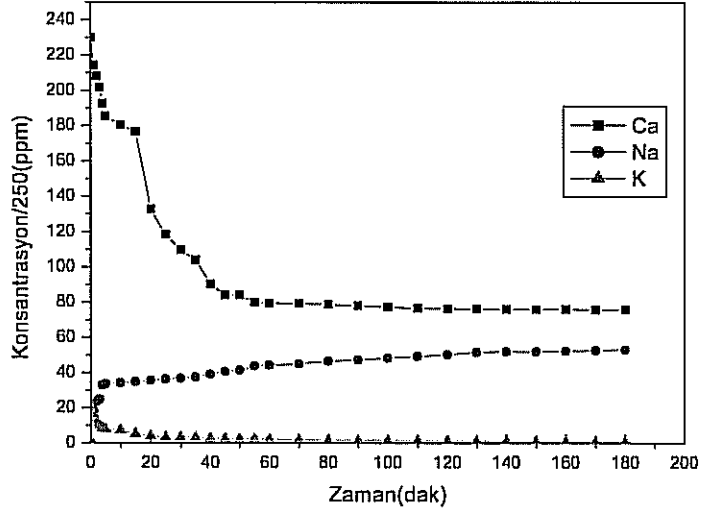


Şekil 5.9. Na- Montmorillonit parçacıklarının üzerinden geçirilen KCl tuz çözeltisindeki K^+ , Na^+ , Ca^{+2} iyonların zamana bağlı konsantrasyonları.

Kullanılan çözelti miktarı : 1 N $CaCl_2$, 80 ml

Kullanılan kil miktarı : 5 gram

Na-Montmorillonit parçacıkları üzerine dökülen $CaCl_2$ tuz çözeltisindeki Ca^{+2} , Na^+ , K^+ iyonların belirli zaman aralıklarındaki konsantrasyonları Çizelge 5.7'de verilmiştir. Na-Montmorillonit parçacıklarının üzerinden geçirilen $CaCl_2$ tuz çözeltisindeki Ca^{+2} , Na^+ , K^+ iyonlarının konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi Şekil 5.10'de görülmektedir.



Şekil 5.10. Na-Montmorillonit parçacıklarının üzerinden geçirilen CaCl_2 tuz çözeltisindeki Ca^{+2} , Na^+ , K^+ iyonlarının Konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi.

Çizelge 5.7 Na-Montmorillonit parçacıkları üzerinden geçirilen CaCl_2 tuz çözeltisindeki Ca^{+2} , Na^+ , K^+ iyonlarının konsantrasyonları.

Zaman	Ca^{+2} Konstr.(ppm)	Na^+ Konstr.(ppm)	K^+ Konstr.(ppm)
0	57475	0	0
1	53600	4650	4160
2	52000	5890	2900
3	50450	6260	2600
4	48175	8250	2140
5	46400	8430	2020
10	45150	8580	1852,5
15	44200	8740	1340
20	33200	8910	1050
25	29600	9100	807,5
30	27400	9230	805
35	26000	9390	800
40	22600	9800	715
45	21000	10200	697,5
50	21000	10370	635
55	20000	10990	607,5
60	19880	11100	530
70	19820	11300	495
80	19700	11650	445
90	19500	11850	417,5
100	19340	12100	412,5
110	19155	12350	385
120	19105	12600	362,5
130	19070	12950	335
140	19020	13025	300
150	19000	13000	245
160	19015	13100	222,5
170	18937,5	13200	205
180	18952,5	13300	190

5.3.4. Etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi hesaplanması

a.) Toplam katyon değişim kapasitesi

$$\text{Toplam K.D.K} = \frac{V_{\text{çözelti}}}{X} * C \text{ (meg/g)} \quad (5.10)$$

olup, burada

$V_{\text{çözelti}}$: Çözeltinin toplam hacmi (l).

C : Çözeltideki Na^+ iyonunun, iyon değişim dengesindeki konsantrasyonu (meg /L).

X : Kilin toplam kütlesi (g) olarak bulunur. (Sarıoğlu, 2004, Bayar, 2005).

şeklindedir.

b.) Etkin katyon değişim kapasitesi

$$\text{Etkin K.D.K} = \frac{(C_o - C)}{X} * V \text{ (meg/g)} \quad (5.11)$$

olup, burada

$V_{\text{çözelti}}$: Çözeltinin toplam hacmi (l)

C : Çözeltideki iyonun denge konsantrasyonu (meg /l)

X : Kilin kütlesi (g) olarak bulunur. (Orhun.1997)

şeklindedir.

ÖRNEK: Etkin katyon değişim kapasitesini hesaplariken Na-montmorillonit, parçacıklarının üzerinden geçirilen, 1 N'luk KCl çözeltisi ile kilin iyon değişim dengesindeki K^+ iyonun konsantrasyon değeri $41,2 \times 500 = 20600$ ppm (Bkz.. Çizelge 5.6) .

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{litre}} = \text{K}^+ \text{ (gram)} 10^6 / \text{çözeltinin ağırlığı}$$

$$\text{g K}^+ = \frac{20600 \text{ ppm} \times 10^{-6} \times 86 \text{ çözelti}}{\text{gçözelti}}$$

$$\text{g K}^+ = 1,7716 \text{ gram}$$

$$1 \text{ mol K}^+ \quad 39 \text{ gram}$$

$$\text{C mol K}^+ \quad 1,7716 \text{ gram}$$

$$C = 0,04543 \text{ g mol}$$

Hazırlanan çözelti 80 ml, 1 N 'luk KCl çözeltisi $C_0=0,08$ mol $C_0-C=(0,08-0,04543$ g/mol= $0,03457$ mol= $34,570$ mol

$$\text{Etkin K.D.K} = \frac{34,57 \text{ mmol} \times 0,08 \text{ L}}{5 \text{ g}} = 55,312 \text{ meq/100 g}$$

ÖRNEK: Toplam kation değişim kapasitesini hesaplarken Na-montmorillonit parçacıklarının üzerinden geçirilen, 1 N'luk KCl çözeltisi ile kilin iyon değişim dengesindeki Na_+ iyonun konsantrasyon değeri $31,4 \times 500 = 15700$ ppm (Bkz. Çizelge 5.6)

$$\text{ppm} = \text{mg} = \text{Na}^+ (\text{gram}) 10^6 / \text{çözeltinin ağırlığı}$$

$$g \text{Na}^+ = \frac{15700 \text{ ppm} \times 10^{-6} \times 86 \text{ g çözelti}}{g \text{ çözelti}}$$

$$g \text{Na}^+ = 1,3402 \text{ g}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol } \text{Na}_+ \quad 23 \text{ gram} \\ C \text{ mol } \text{Na}_+ \quad 1,3502 \text{ gram} \end{array}$$

$$C = 0,0587 \text{ mol} \quad C = 58,7 \text{ mmol}$$

$$\text{Toplam K.D.K} = \frac{58,7 \text{ mmol} * 0,08}{5 \text{ g}} = 0,9392 \text{ meq/g} = 93,92 \text{ meq/100g}$$

Montmorillonitin modifiye formlarının etkin ve toplam kation değişim kapasitesi sonuçları Çizelge 5.8'de verilmektedir.

Çizelge 5.8. Na-Montmorillonitin modifiye formlarının etkin ve toplam kation değişim kapasitesi sonuçları

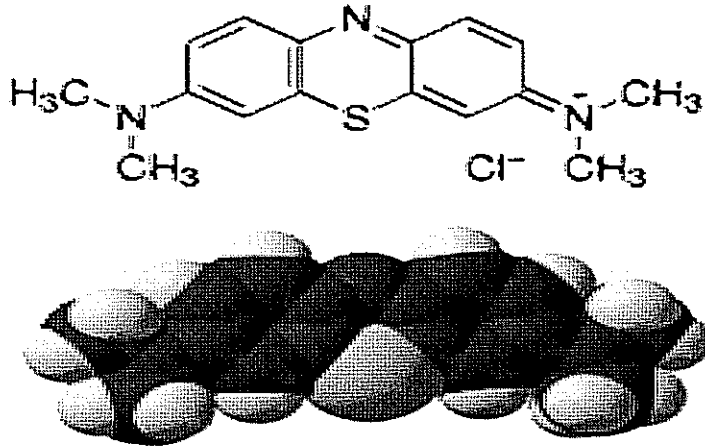
	K^+	Ca^{+2}
E.K.D.K.(meq/g)	0,55312	0,64
T. K.D.K.(meq/g)	0,9392	0,769
E.K.D.K.(meq/100g)	55,312	64
T. K.D.K.(meq/100g)	93,92	76,9

5.4. Metilen Mavisi Yöntemiyle Yapılan Ölçümler

5.4.1. Metilen Mavisi

Bazik ve katyonik bir boyar madde olan MM (MM) kimyasal adı “3,9-bisdimethylaminophenazothioniumchlorid” olup kapalı formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$, molekül ağırlığı 355,89 g dir. Metilen mavisi katyonunun yaklaşık olarak boyu 16 Å, eni 8,4 Å ve kalınlığı 4,7 Å büyüklüğündedir.

MM katyonu düz (ab düzlemi), yan (ac düzlemi) veya uçtan (bc düzlemi) adsorplanabilmektedir. Bu durumlarda sırasıyla 135, 75 ve 40 Å²'lik alanlar kaplamaktadır.



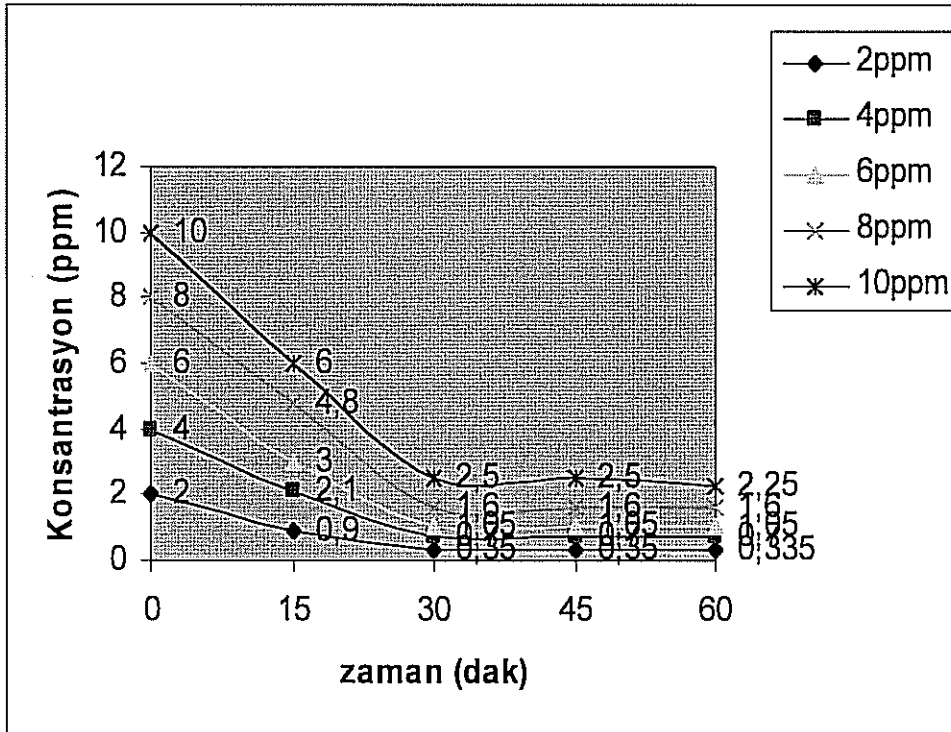
Şekil 5.11. MM formülü ve atomik yapısı.

5.4.2 Kilin parçacık boyutuna göre konsantrasyonun zamanla değişimi

Metilen Mavisi ile yapılan deneyde MM Na-montmorillonit tarafından adsorplanarak metilen mavisi çözeltisindeki MM konsantrasyonunu değiştirerek, kilin parçacık boyutuna göre konsantrasyonun zamana göre değişim grafikleri çizildi. Deneylerde ilk olarak, 100 ppm'lik metilen mavisi çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltiden $M_1.V_1=M_2.V_2$ formülüne göre 2ppm, 4ppm, 6ppm, 8ppm, 10ppm'lik metilen mavisi çözeltileri hazırlayıp sırasıyla $63 \mu m$, $125 \mu m$, $710 \mu m$, $2000 \mu m$ 'luk parçacık boyutuna sahip kil numuneleri ile batch yöntemi ile işleme tabi tutuldu. Magnetik karıştırıcı ile karıştırıp belli zaman aralıkları ile çözeltiden sıvılar alıp UV-Vis spektrofotometre ile konsantrasyonları ölçüldü. Aşağıda, deneylerde elde edilen veriler ve bunlardan yararlanarak çizilen, çeşitli niceliklere ait grafikler sıralanmıştır.

Çizelge 5.9. 63 μ m Na-montmorillonit ile MM UV spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçları.

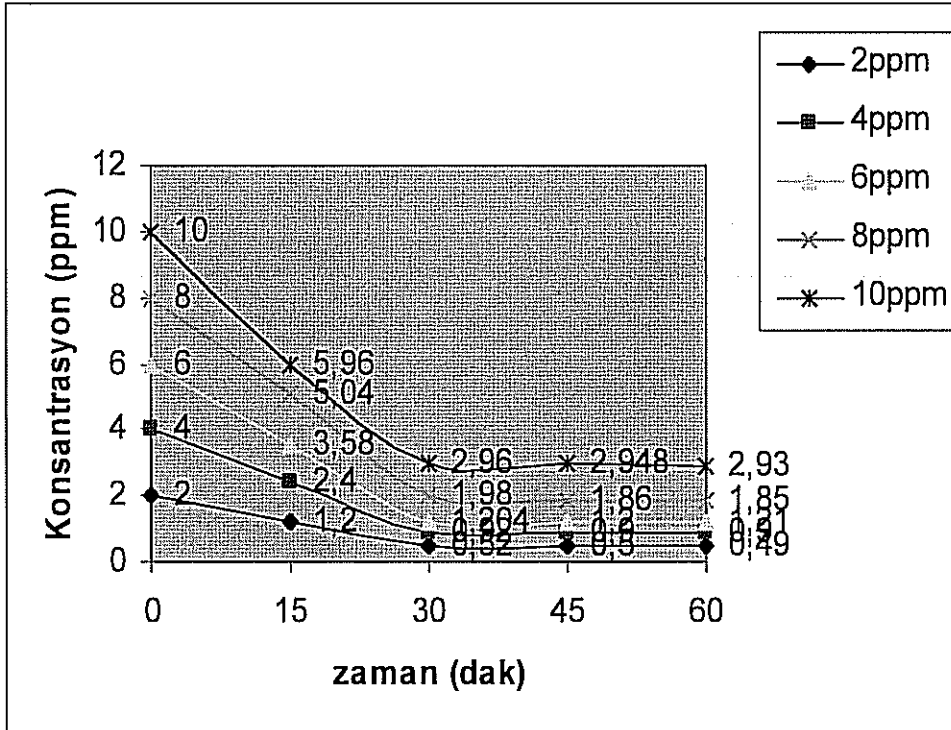
Zaman(dak)	2ppm	4ppm	6ppm	8ppm	10ppm
0	2	4	6	8	10
15	0,90	2,10	3,00	4,8	6
30	0,35	0,70	1,05	1,6	2,5
45	0,35	0,70	1,05	1,6	2,5
60	0,335	0,70	1,05	1,6	2,25



Şekil 5.12. 63 μ m Na-montmorillonitin metilen mavisi çözeltisinde bulunması halinde, MM konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi.

Çizelge 5.10. 125 μ m montmorillonit ile MM UV-Vis spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçları.

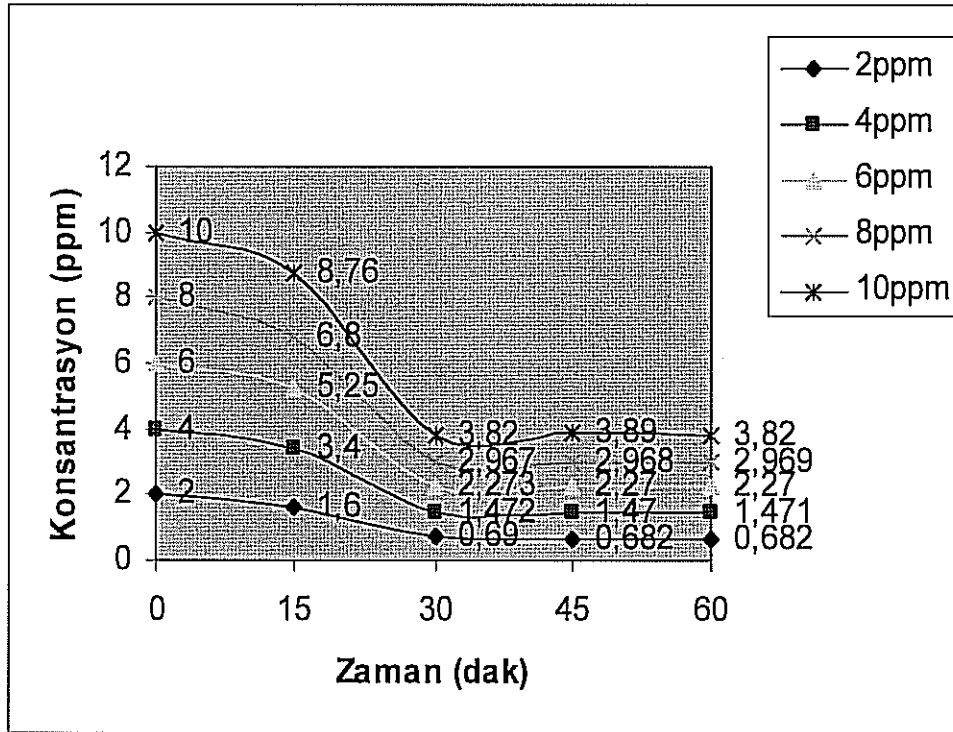
Zaman(dak)	2ppm	4ppm	6ppm	8ppm	10ppm
0	2	4	6	8	10
15	1,2	2,4	3,58	5,04	5,96
30	0,52	0,92	1,204	1,98	2,96
45	0,5	0,9	1,2	1,86	2,948
60	0,49	0,9	1,21	1,85	2,93



Şekil 5.13. 125 μ m montmorillonit ile MM zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları.

Çizelge 5.11. 710 μ m montmorillonit ile MM UV-Vis Spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçları.

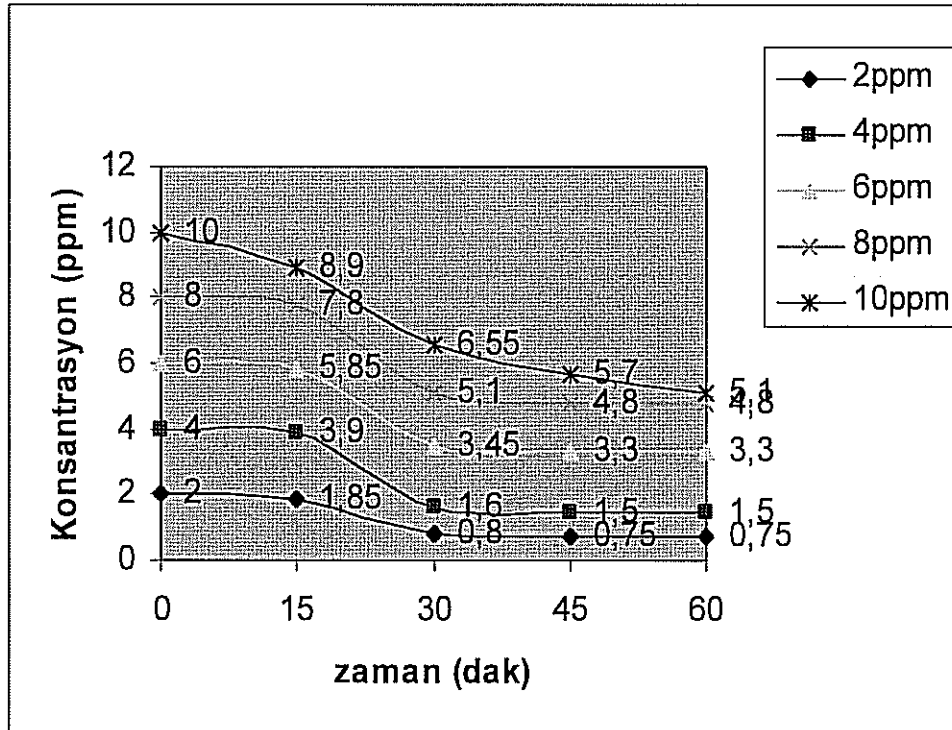
Zaman(dk)	2ppm	4ppm	6ppm	8ppm	10ppm
0	2	4	6	8	10
15	1,60	3,40	5,25	6,80	8,76
30	0,69	1,472	2,273	2,967	3,82
45	0,682	1,47	2,27	2,968	3,89
60	0,682	1,471	2,27	2,969	3,82



Şekil 5.14. 710 μ m montmorillonit ile MM zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları.

Çizelge 5.12. 2000 μ m montmorillonit ile MM UV-Vis Spektrofotometresinde konsantrasyon ölçüm sonuçları.

Zaman(dk)	2ppm	4ppm	6ppm	8ppm	10ppm
0	2	4	6	8	10
15	1,85	3,90	5,85	7,80	8,90
30	0,80	1,60	3,45	5,10	6,55
45	0,75	1,50	3,30	4,80	5,70
60	0,75	1,50	3,30	4,80	5,10



Şekil 5.15. 2000 μ m montmorillonit ile MM zamana bağlı değişiminin konsantrasyonları.

Yukarıdaki çizelgelere veriler ve grafiklerdeki eğriler incelendiğinde şu sonuçlara ulaşılabilir:

- i) Bütün Na-morillonit tanecik boyutlarında, 30 dakikadan sonra, konsantrasyonun kararlılık kazandığı görülmektedir.
- ii) 63 ve 125 μ m boyutlarında 0-30 dakika arasında konsantrasyonun aynı hızla azaldığı görülmektedir.
- iii) 710 ve 2000 μ m boyutlarında ise, 0-15 dakika arasında konsantrasyonların zamana göre aynı hızlarla değişerek azaldıkları, fakat 15-30 dakika arasında bir kırılma yaparak daha hızlı bir şekilde konsantrasyonların zamanla değiştikleri görülmektedir.

Bu sonuçlara göre, 710 ve 2000 μ m'lerde ilk 15 dakika içerisinde, şişmenin sürerek tamamlandığı (yani toplam yüzey alanının azaldığı) ve 15 dakikadan sonra taneciklerin şekillerinde değişme olmadığı (yani toplam yüzey alanının artık değişmediği) görülmektedir. Toplam yüzey alanlarındaki bu değişiklikler, doğal olarak, kildeki değişebilir iyonlarla MM iyonları arasındaki iyon değişim hızını da etkilemektedir.

Diğer taraftan 63 ve 125 μ m'lerde taneciklerin şişme işlemi hızla gerçekleştiği için, grafiklerde bir kırılma ya da eğim değişmesi izlenmemektedir.

5.4.3.Değişik tanecik boyutlu Na-motmorillonitle MM çözeltisinin temas etmesi halinde MM konsantrasyonunun zamanla değişimi

Deneyin bu kısmında 50 ppm'lik metilen mavisi çözeltisi hazırlandı.İlk yarım saat içinde hazırlanan çözeltiden $M_1.V_1=M_2.V_2$ formülüne göre 2ppm, 4ppm, 6ppm, 8ppm, 10ppm'lik konsantrasyonlara sahip çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 0,5 gramlık kil numuneleri ile işleme tabi tutuldu ve manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve 15, 30, 45, 60 dakika aralıklarla çözeltiden sıvı alınıp UV-Vis spektrofotometre'ye uygun seyreltip konsantrasyonları ölçüldü.

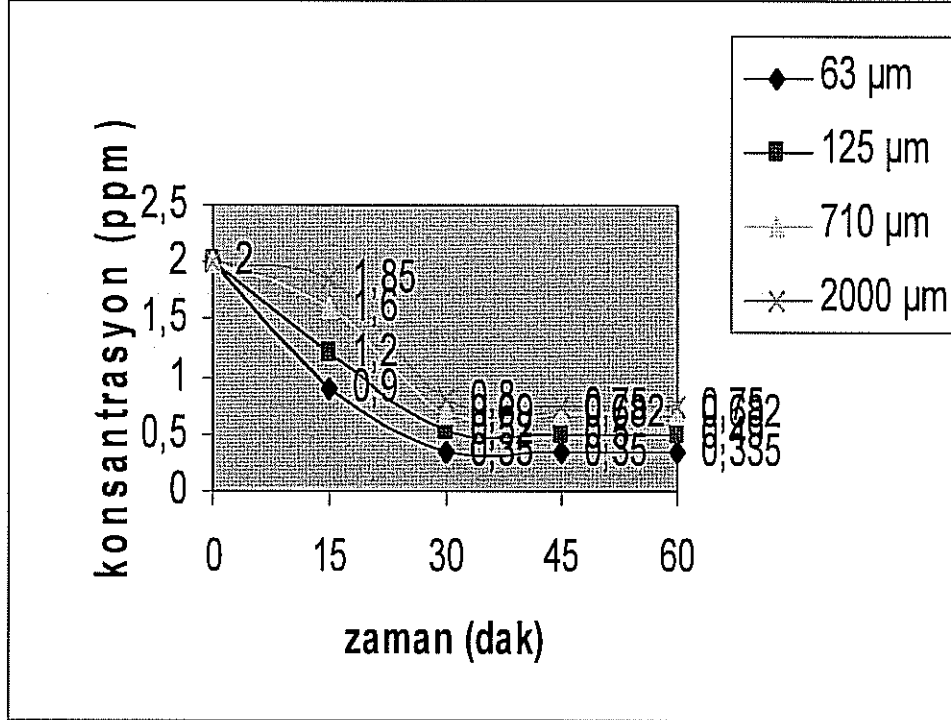
Alınan örneklerin metilen mavisi konsantrasyonları ,standart çözeltilerle kalibrasyon grafiği çizilerek UV-Vis görünür bölge spektrofotometresinde belirlendi.

Deneylerde kullanılan cam malzemeler,MM cam yüzeyine adsorpsiyonunu azaltmak amacıyla ithal ve sertifikalı cam malzemeler kullanıldı.Ayrıca cam malzemeler önce kromik asit çözeltisi,daha sonrada sıcak deiyonize su ile temizlendi.Bu sayede kalıtım etkisinin olmaması sağlandı.

Yapılan deneyler, MM cam tarafından adsorpsiyonunu azaltmak için ilk 5 dakika içerisinde gerçekleşmiştir. Aşağıda, deneylerde elde edilen veriler ve bunlardan yararlanarak çizilen, çeşitli niceliklere ait grafikler sıralanmıştır:

Çizelge 5.13. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 2ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri.

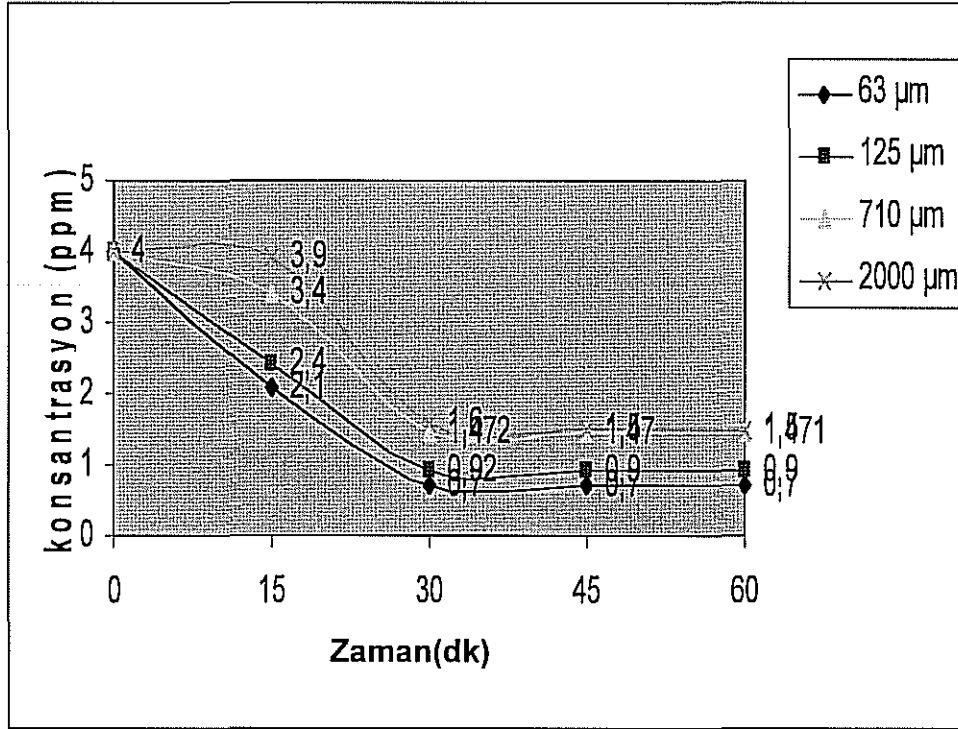
Zaman	63 μ m	125 μ m	710 μ m	2000 μ m
0	2	2	2	2
15	0,90	1,20	1,60	1,85
30	0,35	0,52	0,69	0,80
45	0,35	0,50	0,682	0,75
60	0,335	0,49	0,682	0,75



Şekil 5.16. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 2ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği

Çizelge 5.14. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 4 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri.

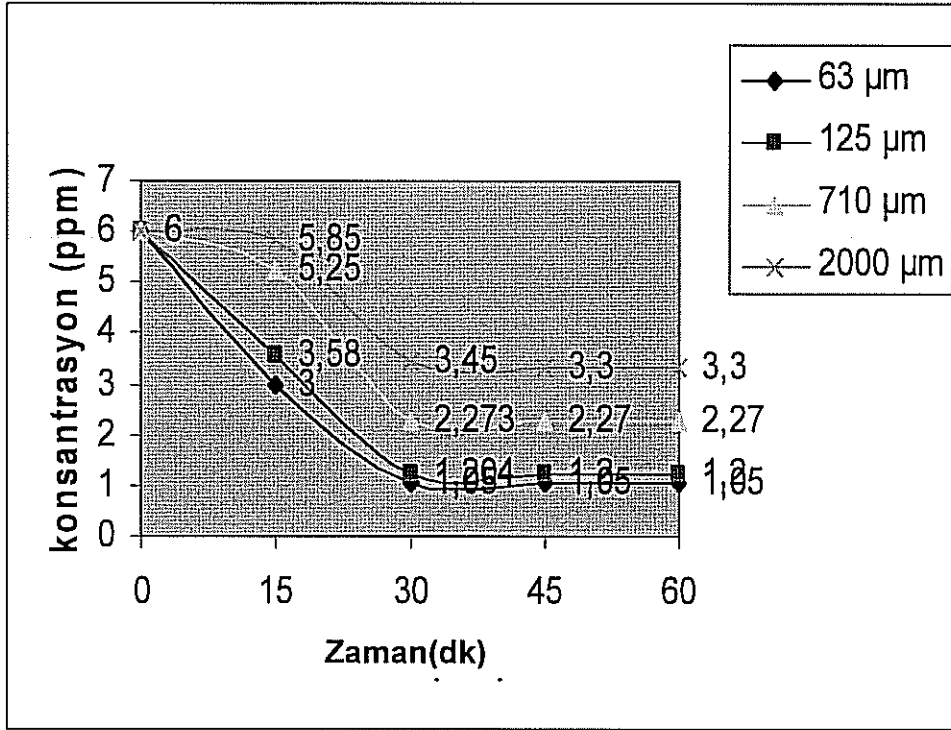
Zaman	63 μ m	125 μ m	710 μ m	2000 μ m
0	4	4	4	4
15	2,10	2,40	3,40	3,90
30	0,70	0,92	1,472	1,60
45	0,70	0,90	1,470	1,50
60	0,70	0,90	1,471	1,50



Şekil 5.17. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 4ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği.

Çizelge 5.15. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 6 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri.

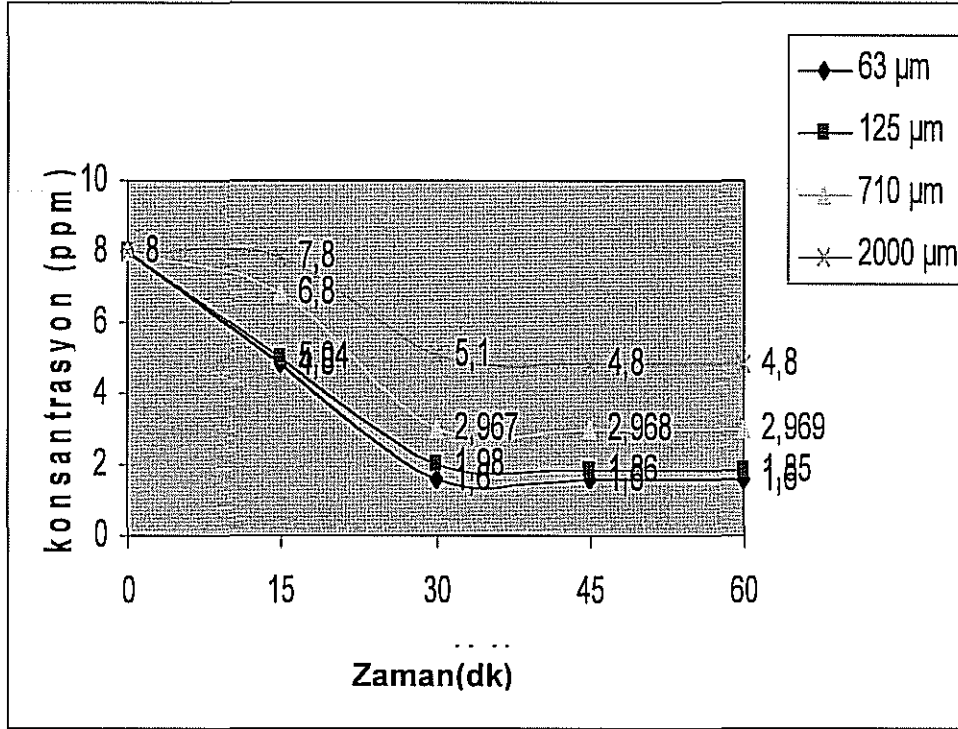
Zaman	63 μ m	125 μ m	710 μ m	2000 μ m
0	6	6	6	6
15	3,00	3,58	5,25	5,85
30	1,05	1,204	2,273	3,45
45	1,05	1,20	2,27	3,30
60	1,05	1,20	2,27	3,30



Şekil 5.18. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 6ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği.

Çizelge 5.16. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 8 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri.

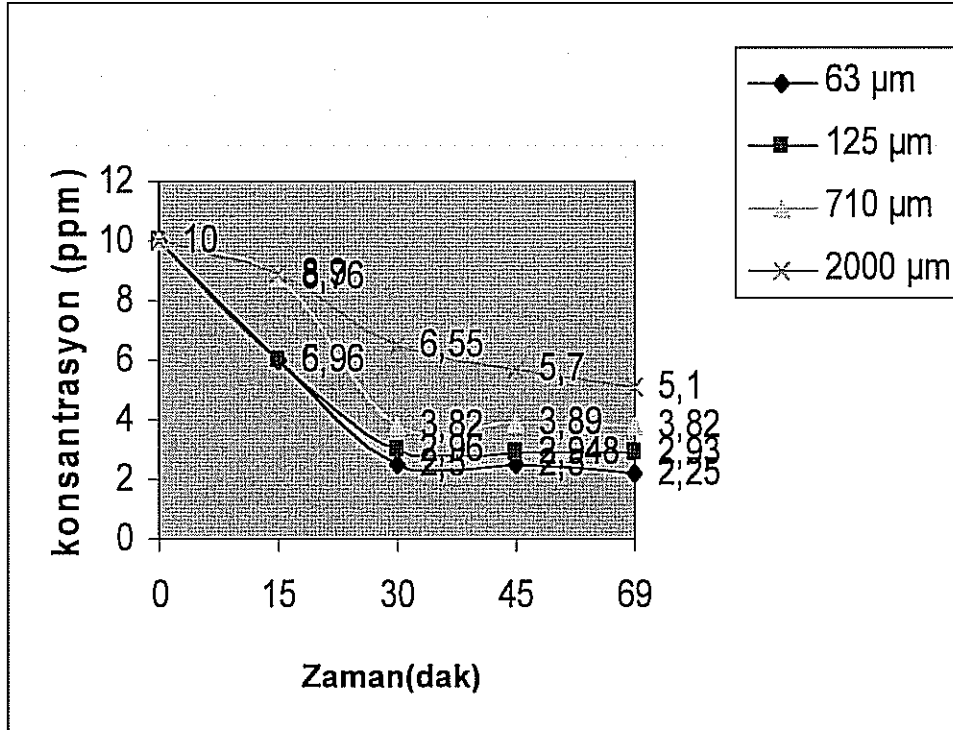
zaman	63 μ m	125 μ m	710 μ m	2000 μ m
0	8	8	8	8
15	4,80	5,04	6,80	7,80
30	1,60	1,98	2,967	5,10
45	1,60	1,86	2,968	4,80
60	1,60	1,85	2,969	4,80



Şekil 5.19. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 8ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği.

Çizelge 5.17. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 10ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim verileri.

zaman	63 μ m	125 μ m	710 μ m	2000 μ m
0	10	10	10	10
15	6,00	5,96	8,76	8,90
30	2,50	2,96	3,82	6,55
45	2,50	2,948	3,89	5,70
69	2,25	2,93	3,82	5,10



Şekil 5.20. Değişik tanecik boyutlu Na-montmorillonit ile 10ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltisinin temas etmesi sonucunda, UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülen MM konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği.

Yukarıdaki çizelgelerde veriler ve grafiklerdeki eğriler incelendiğinde 5.3.2. deki sonuçlara ulaşıldığı gözükür.

- i) Bütün Na-morillonit tanecik boyutlarında, 30 dakikadan sonra, konsantrasyonun kararlılık kazandığı görülmektedir.
- ii) 63 ve 125 μm boyutlarında 0-30 dakika arasında konsantrasyonun aynı hızla azaldığı görülmektedir.
- iii) 710 ve 2000 μm boyutlarında ise, 0-15 dakika arasında konsantrasyonların zamana göre aynı hızlarla değişerek azaldıkları, fakat 15-30 dakika arasında bir kırılma yaparak daha hızlı bir şekilde konsantrasyonların zamanla değiştikleri görülmektedir.

Bu sonuçlara göre, 710 ve 2000 μm 'lerde ilk 15 dakika içerisinde, şişmenin sürerek tamamlandığı (yani toplam yüzey alanının azaldığı) ve 15 dakikadan sonra taneciklerin şekillerinde değişme olmadığı (yani toplam yüzey alanının artık değişmediği) görülmektedir. Toplam yüzey alanlarındaki bu değişiklikler, doğal olarak , kildeki değişebilir iyonlarla MM iyonları arasındaki iyon değişim hızını da etkilemektedir.

Diğer taraftan 63 ve 125 μm 'lerde taneciklerin şişme işlemi hızla gerçekleştiği için, grafiklerde bir kırılma ya da eğim değişmesi izlenmemektedir.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bentonit oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olup, bu durum bentonitin kullanım amacına uygun olarak bazı teknolojik işlemlere tabi tutulmasından kaynaklanmaktadır. Yeryüzünde kaliteli doğal bentonit yataklarının giderek azalması, düşük kaliteli bentonitlerin değerlendirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur (Çinku ve Bilge, 2001).

İyon değiştirme reaksiyonu stokiyometrik bir işlemdir. Bu işlemde, katı fazdaki bir iyon, temas ettiği çözültiden elektriksel olarak eşdeğer bir iyonla yer değiştirmektedir. İyon değişim izotermi, katı fazdaki bir iyonun konsantrasyonu, çözültideki bir iyonun konsantrasyonu arasındaki değişimi tanımlamaktadır.

Killer yüksek iyon değişim kapasitesi, seçicilik ve doğayla uyumluluk gösterdiğinden önemli inorganik katyon değiştiricilerdir. Organik reçinelerle yapılan iyon değişim işlemleri çok pahalı olduğundan killerin kullanımı daha uygun olur. Killerin kullanıldığı çeşitli alanlarda katyon değişimi çok önemlidir. Çünkü killerin fiziksel özelliği genellikle değişebilen katyonlara bağlıdır. Örneğin bitki yetiştiriciliğinde iyon değişim reaksiyonlarının önemi büyüktür. Gübrelere eklenen potasyumun uygunluğu ve etkileşme süresi tamamen potasyum ile topraktaki kil mineralleri arasındaki iyon değişim reaksiyonlarına bağlıdır. Bentonitlerde katyon seçiciliği dizilişi $Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Mg^{+2} < Rb < Ca^{+2} < Co < Al^{+3}$ (Gedroiz, K.,) şeklindedir.

Negatif yüklü durumda olan bentonit kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek için katyon adsorplarlar. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları $H^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^+, K^+, NH_4^+, Al^{+3}$ olup kilin temel Si-Al içeren yapı birimlerinin dışında bulunurlar. Zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulurlar ve kil mineralinin bir çözülti içerisinde bulunması halinde çözültideki diğer bazı katyonlarla kolaylıkla değiştirebilirler.

Karapınar yöresinden alınan kil numunesinin XRD analizinde elde edilen grafikten görüleceği gibi, bu numunede ağırlıklı olarak montmorillonit ile birlikte kalsit, quartz, albite bileşenleri içermektedir.

Yığın yöntemi kullanılarak Na-Montmorillonit ile 0,1 N'lik KCl ve CaCl₂ tuz çözeltileri arasındaki iyon değişim işlemlerinde elde edilen iyon değiştirilmiş kil parçacıkları ile 0,1 N'lik HCl çözeltisinin iyon değişim işlemine tabi tutulmasının sebebi kilden sıvıya geçen iyonun, kildeki eşdeğer kesrini bulmaktır. Yığın yöntemi kullanılarak Na-Montmorillonit ile 0,1 N'lik tuz çözeltisi arasındaki iyon değişim işlemlerinde elde edilen verilerden zamanla Na-Montmorillonitde tuz çözeltilerine Na⁺ ve diğer katyonların geçtiği gözlenmektedir. Buna karşılık hazırlanan tuz çözeltilerindeki katyonun da zamanla kil parçacıklarına geçtiği gözlenmektedir. Kilde bulunan katyonlar ile çözeltideki katyonun değişimi belirli bir süre sonra dengeye gelmektedir. Bu dengeye gelme süresi 45-75 dakika arasında gerçekleştiği söylenebilir.

Yığın yöntemi kullanılarak iyon değiştirilmiş kil parçacıkları ile 0,1N'lik HCl çözeltisi arasında iyon değişim işlemlerinde çözeltinin konsantrasyon verileri incelendiğinde Na⁺ iyonunun konsantrasyonunun daha fazla olduğu, yani kilden çözeltiye Na⁺ iyonunun daha fazla geçtiği gözlenmektedir. İyon değiştirilmiş kil ile 0,1N'lik HCl çözeltisinin iyon değişimi 45-75 dakika arasında dengeye ulaşabildiği söylenebilir.

İyon değişim işlemlerinde deneysel olarak hesaplanan noktaların belirli bir bölgede yoğunlaştığı görülmektedir. İyon değişimi ilk dakikalarda çok hızlı gerçekleşmektedir. İyon değişim izotermelerinde ilk noktaların birbirinden daha ayırık olduğu, dengeye ulaştığı bölgelerde noktaların daha yoğun olduğu görülmektedir.

Yığın yöntemi kullanılarak Na-montmorillonit ile KCl ,CaCl₂ tuz çözeltileri ile iyon değişim işlemlerinde Na-montmorillonitin iyon seçicilik katsayıları K⁺ iyonu için 2,61, Ca⁺² iyonu için 2,81 olarak hesaplanmıştır. Horasan-Karapınar yöresine ait iyonunun seçicilik sıralaması Ca⁺²>K⁺ olarak bulunmuştur. Deneylede edilen seçicilik sıralaması literatürdeki seçicilik sıralaması ile benzerdir.

Montmorillonitin çeşitli formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi deneyinde montmorillonitin K^+ ve Ca^{+2} formlarının etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi hesaplanmıştır.

Etkin ve toplam katyon değişim kapasitesi hesaplama çalışmalarında yığın yöntemi kullanılarak Na-Montmorillonit üzerine KCl çözeltisi dökülerek yapılan deneyde, Na-montmorillonitin etkin katyon değişim kapasitesi K^+ formu için 93,92 meq/100g, Ca^{+2} formu için 76,9meq/100g hesaplanmıştır.

Yaptığımız deneylerde çözeltideki Na^+ iyonunun konsantrasyonunun arttığı ve belli bir süre sonra dengeye geldiği, buna karşılık ilgilenilen iyonun konsantrasyonunun zamanla azaldığı ve dengeye geldiği görülmektedir.

1. Bütün Na-morillonit tanecik boyutlarında, 30 dakikadan sonra, konsantrasyonun kararlılık kazandığı görülmektedir.
2. 63 ve 125 mikron boyutlarında 0-30 dakika arasında konsantrasyonun aynı hızla azaldığı görülmektedir.
3. 710 ve 2000 mikron boyutlarında ise, 0-15 dakika arasında konsantrasyonların zamana göre aynı hızlarla değişerek azaldıkları, fakat 15-30 dakika arasında bir kırılma yaparak daha hızlı bir şekilde konsantrasyonların zamanla değiştikleri görülmektedir.

Bu sonuçlara göre, 710 ve 2000 mikronlarda ilk 15 dakika içerisinde, şişmenin sürerek tamamlandığı (yani toplam yüzey alanının azaldığı) ve 15 dakikadan sonra taneciklerin şekillerinde değişme olmadığı (yani toplam yüzey alanının artık değişmediği) görülmektedir. Toplam yüzey alanlarındaki bu değişiklikler, doğal olarak, kildeki değişebilir iyonlarla MM iyonları arasındaki iyon değişim hızını da etkilemektedir.

Diğer taraftan 63 ve 125 mikronlarda taneciklerin şişme işlemi hızla gerçekleştiği için, grafiklerde bir kırılma ya da eğim değişmesi izlenmemektedir.

Çalışmada iyon değişim özellikleri incelenen Erzurum-Horasan- Karapınar yöresi montmorillonitin %42 oranında kalsit içermesi nedeniyle, dış macunu üretiminde mekanik dış ağartıcı bileşeni olarak katkılanabilir. Yörede, yıllardan beri, elle dişlere kil sürülerek, beyazlatma özelliğinden yararlanılmaktadır. %5.5 oranında Fe_2O_3 içermesi nedeniyle yöredeki kilin pişirilmesi halinde tuğla ve kiremit üretiminde kullanılması mümkündür.

Katyon değişim kapasitesinin yüksek sayılabilen değerde olması nedeniyle, iyon değişimi işlemlerinin çeşitli uygulama alanlarında yöredeki kilin kullanılabilmesi gerekir.

Örneğin vücuttaki ağır metal ve toksinleri uzaklaştırmak için yöredeki kille hazırlanan banyolar etkili olmalıdır. Hayvan yemlerine katkı yapılarak, sindirim sisteminde yemin daha verimli kullanılması sağlanabilir. Böylece et ve süt gibi ürünlerin maliyetini düşürmek mümkün olabilir. Yöredeki insanların mideden kaynaklanan ve hazımsızlık gibi sorunları gidermede, toz halindeki kili kaşıkla kullandıkları bilinmektedir. Bu nedenle, ilaç sektöründe, yöre kilinin kullanılabilir kalitede kil olma özelliğine sahip olduğu ifade edilmelidir. Ayrıca yörede killerin çokça kullanıldığı alanların başında killerin temizleyici ve parlatici olarak kullanılması gelmektedir. Eğer temizlik malzemelerinde kimyasal maddeler yerine kil veya zeolit karışımlarından yararlanılarak üretilen temizlik malzemeleri kullanılırsa hem çevreye hem de insan sağlığına büyük yararlar sağlanmış olur.

KAYNAKLAR

- Akıncı Ö., *Seramik Killeri ve Jeolojisi*, Maden Tetkik Arama Enstitüsü Kimya Bölümü Ankara 1968.
- Albayrak, F. *Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözültiden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanı Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1990).
- Anonim, D.P.T. *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Raporu, Bentonit-Barit-Diatomit-Aşındırıcılar Çalışma Grubu Raporu*, ANKARA (2001).
- Anonim, www.maden.org.tr
- Anonim, www.mta.gov.tr
- Anonim, *Türkiye Bentonit Sanayii Envanteri*, (1982), Ankara.
- Aydın, M. E., Özcan, S., Sarı, S., *Ağır Metallerin Doğal Killerle Uzaklaştırılması*, I.ulusal çevre kongresi 13-15 ekim 2004 cumhuriyet üniversitesi çevre müh. Bölümü 58140 Sivas.
- Bayar, U. *Gördes Zeolitlerinin İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2005).
- Bish, D. L. and Ming, D. W., *Natural Zeolites: Occurance, Properties and Applications, Vol 45 Mineralogical Society of America*, Washington (2001).
- Çetintaş, E., *Sorkun Köyü Çömlekçi Killerinin Döküm Çamurlarında Kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1999).
- Çinku, K. Ve Bilge, Y., *Bentonit ve aktivasyon Yöntemleri*, X.Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Konya, (2001)
- Çokça, E., *Altıncı Ulusal Kil Sempozyumu*, O.D.T.Ü. İnşaat Mühendisliği Bölümü, (1993).
- Dalgıç, A., Kavak, O., *Kil Mineralleri ve Sağlık*, Dicle Tıp Dergisi Cilt:31, Sayı:2, (73-78) Diyarbakır, 2004.

- Erten, H.N., Göktürk, H., Aksoyoğlu, Ő., Hatipoğlu, S., ve Eylem, C., *Radyoaktif iyonlarının Kil Mineralleri ve Toprak Fraksiyonları Tarafından Adsorplanması*, Radyoaktif Atıklar ve Sağlık Sempozyumu Bildirileri, Boğaziçi Üniversitesi-İstanbul (1989).
- Evinç, H., *Türkiye Bentonit Envanteri: MTA Eğitim Serisi* no: 184,70 s. Ankara (1982)
- Farrah, H. and Pickering, W. F., *The adsorption of copper species by clays. II. Illite and montmorillonite*, Aust. J., (1977).
- Godelitsas, A., ve Armbruster, T., Heu-type-zeolites modified by transition elements and lead, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 3-24 (2003)
- Gök, S., *Kil Mineralleri ve Killerin Jeolojisi*, Ankara, (1983).
- Grim, R.E., 1953, *Clay Mineralogy: Mc Graw Hill*, New York.
- Güler, Ç. ve Danık, M., *Asitle Aktifleştirilmiş Killerin Katyon Değişim Kapasitesi*, IV. Ulusal Kil Sempozyumu. Cumhuriyet Üniversitesi, (1989).
- Kır, E., Tor, A., Çengeloğlu, Y. *10. Ulusal Kil Sempozyumu*, 19-22 Eylül 2001, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö., Ayok, T., *T.M.A.M Raporu* No: KM 362 Kocaeli (2001).
- Kuşçu, M., *Endüstriyel Kayaçlar Mineraller*, S. Demirel Üniversitesi Yayınları, No: 10, Isparta (123-128 (2001)).
- Kuşçu, M., S. Demirel Üniversitesi Yayın No: 10 Mühendislik Mimarlık Fakültesi.
- Küçükçelebi, H., Taşer, M., Armağan, N., Ilgın-Harami Kömür Yatağı Kilinin Kristal Yapısı, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi Sayı 17 59-66, Konya, (2000).
- Orhun, Ö., *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir (1997).
- Öncü, E. M., *Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu*, (2006).
- Özkan, O.T. ve Erkalfa, H., *Montmorillonit Mineralinde Değişebilen Katyonların Etkisi*, Tübitak Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Proje No: 03-1401-7803 (1981).

- Özoğul, L., *Bentonit, DPT VI.Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu:1-22*, Ankara.
- Peker, S., Buyura, E., Yıldız, B., Köktürk, U., Yılmaz, H., *10. Ulusal Kil Sempozyumu*, 19-22 Eylül 2001, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Permien T.,Lagaly, G.1994,*Clay mineral* 29:761-766.
- Ryan ,W., *Ceramic raw materials*, Great Britain Ltd.(1987).
- Tanıšan, H., Mete,A., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, İstanbul (1989).
- Tetik, Ş., *Killer Üzerine Asit Boyalarının Adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2001).
- Yıldız, N. T.D.Ç. Divriği Madenleri Müessesesi, SİVAS (demir cevheri).
- Yörükoğulları, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyonun Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:988, Eskişehir, 58 (1997).
- Yurdakoç, M. K., Güzel, F. ve Tez, Z., *Katyon Değişim Kapasitesi (K.D.K.) ve Belirleme Yöntemleri*, IV.Ulusal Kil Sempozyumu, Cumhuriyet Üniversitesi, (1989).
- Yurtlu, M., Aytaç, Ş., Donat, R.,Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü, Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı, 35100, Bornova İzmir.