

O. İNEL

KILLERDE AĞIR METAL ADSORPSİYONLARININ İNCELENMESİ VE
ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE YÜZEY ALANI BELİRLENMESİ

Fehmi Albayrak

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Y. Doç. Dr. Oğuz İnel

Ağustos-1990

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANE

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

Fehmi Albayrak'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi Ve Çözeltiden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanı Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

25 / 09 / 1990

Üye : Y. Doç. Dr. Oğuz Inel

Üye : Doç. Dr. M. Ercengiz Yıldırım

Üye : Doç. Dr. Halil Çetişli

Fen bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 3. 10. 1990
gün ve 257/10 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem Kaya
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KİL MINERALLERİ.....	5
2.1. Kil Minerallerinin Yapısı	5
2.1.1. Oktahedral ve tetrahedral tabakalar.....	8
2.1.2. Kaolinit ve montmorillonit.....	11
2.1.3. İllit ve muskovit.....	12
2.1.4. Killerde özellikler ile yapının ilgisi.....	13
2.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	14
2.3. Türkiyede Kil Yatakları.....	17
2.4. Bentonit.....	18
2.5. Bentonitlerin Kullanım Alanları.....	20
2.6. Sepiolit.....	29
3. ADSORPSİYON KAVRAMI.....	33
3.1. Temel kavramlar.....	33
3.2. Adsorpsiyon izotermi.....	37
3.2.1. Freundlich.....	39
3.2.2. Langmuir.....	39
3.2.3. BET.....	43

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3. Çözeltiden Adsorpsiyon	45
3.4. Adsorpsiyon Uygulamaları.....	48
4. AĞIR METALLER.....	50
4.1. Ağır Metaller Ve Çevre.....	50
4.1.1. Bakır.....	51
4.1.2. Kurşun.....	52
5. KATILARDA ÖZGÜL YÜZEY ALANI.....	55
5.1. Yüzey Alanı Ve Yüzey Alanı Belirlenmesi.....	55
5.2. Boyar Madde Adsorpsiyonu.....	57
5.3. Metilen Mavisi (MM).....	59
5.4. Orto-fenantrolin (OP) Adsorpsiyonu.....	61
6. KATYON DEĞİŞİMİ.....	63
6.1. Kil Minerallerinde İzomorfik Yerdeğiştirme.....	63
6.2. Değişim Tepkimeleri Ve KDK.....	63
6.3. Katyon Değişimine Etkiyen Faktörler.....	66
6.4. KDK Belirleme Yöntemleri.....	67
7. DENEYSEL KISIM.....	68
7.1. Kil Örneklerinin Hazırlanması Ve Tanınması.....	68
7.1.1. Benzidin testleri.....	68
7.1.2. DTA verileri.....	69
7.1.3. Kimyasal analizler.....	73
7.2. Bakır Ve Kurşun Adsorpsiyonu.....	74
7.3. OF Adsorpsiyonu.....	109
7.4. MM Adsorpsiyonu.....	120

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.5. KDK belirlenmesi.....	133
7.5.1. Amonyum doyurma yöntemi.....	133
7.5.2. MM yöntemi.....	135
8. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	136
8.1. Cu^{2+} Ve Pb^{2+} Adsorpsiyonu.....	136
8.2. MM Ve OF Adsorpsiyonu İle Yüzey Alanı Belirlenmesi..	137
8.3. KDK Belirlenmesi.....	138
8.4. Ağır Metal Adsorpsiyonu, ÖYA Ve KDK Arasındaki ilgi.	139
EKLER	
EK-A	
ÇALIŞMA DOĞRULARI	
Şekil A.1. Cu için çalışma doğrusu.....	142
Şekil A.2. Pb için çalışma doğrusu.....	142
Şekil A.3. OF için çalışma doğrusu.....	143
Şekil A.4. MM için çalışma doğrusu.....	143
EK-B	
SPEKTRUMLAR	
Şekil B.1. OF spektrumu.....	144
Şekil B.2. MM spektrumu.....	145
KAYNAKLAR.....	146

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Silikatların sınıflandırılması.....	6
2.2. Fillosilikat yapılarının oktahedral tabaka diyagramı..	8
2.3. Fillosilikat yapılarının tetrahedral tabaka diyagramı.	8
2.4. Kaolinitin yapı diyagramı.....	9
2.5. Montmorillonitin yapı diyagramı.....	10
2.6. Sepiolitin şematik yapısı.....	31
3.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	38
3.2. Çözeltiden adsorpsiyon için tipik bir izoterm.....	46
3.3.a. Asetik asitin sulu çözeltisinden odun kömürü üzerine adsorpsiyon izotermi.....	47
b. Benzenin etanoldeki çözeltisinden odun kömürü üzerine adsorpsiyon izotermi.....	47
3.4. İzotermilerin sınıflandırılması.....	48
5.1. Metilen mavisi katyonunun yapısı.....	60
7.1. Bazı kil minerallerinin karakteristik DTA eğrileri....	70
7.2. Kil örneklerinin DTA eğrileri.....	72
7.3. EBB-Cu ²⁺ adsorpsiyon izotermi.....	79
7.4. EBB-Cu ²⁺ Langmuir doğrusu.....	79
7.5. EBB-Cu ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişimi.....	80
7.6. EBB-Cu ²⁺ K _d -Γ değişimi.....	80
7.7. EDB-Cu ²⁺ adsorpsiyon izotermi.....	82
7.8. EDB-Cu ²⁺ Langmuir doğrusu.....	82
7.9. EDB-Cu ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişimi.....	83
7.10. EDB-Cu ²⁺ K _d -Γ değişimi.....	83
7.11. EYB-Cu ²⁺ adsorpsiyon izotermi.....	85
7.12. EYB-Cu ²⁺ Langmuir doğrusu.....	85
7.13. EYB-Cu ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişimi.....	86
7.14. EYB-Cu ²⁺ K _d -Γ değişimi.....	86

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
7.15.	KBB-Cu ²⁺ adsorpsiyon izoterminin.....	88
7.16.	KBB-Cu ²⁺ Langmuir doğrusunun.....	88
7.17.	KBB-Cu ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişiminin.....	89
7.18.	KBB-Cu ²⁺ K _d -Γ değişiminin.....	89
7.19.	ESS-Cu ²⁺ adsorpsiyon izoterminin.....	91
7.20.	ESS-Cu ²⁺ Langmuir doğrusunun.....	91
7.21.	ESS-Cu ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişiminin.....	92
7.22.	ESS-Cu ²⁺ K _d -Γ değişiminin.....	92
7.23.	EBB-Pb ²⁺ adsorpsiyon izoterminin.....	94
7.24.	EBB-Pb ²⁺ Langmuir doğrusunun.....	94
7.25.	EBB-Pb ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişiminin.....	95
7.26.	EBB-Pb ²⁺ K _d -Γ değişiminin.....	95
7.27.	EDB-Pb ²⁺ adsorpsiyon izoterminin.....	97
7.28.	EDB-Pb ²⁺ Langmuir doğrusunun.....	97
7.29.	EDB-Pb ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişiminin.....	98
7.30.	EDB-Pb ²⁺ K _d -Γ değişiminin.....	98
7.31.	EYB-Pb ²⁺ adsorpsiyon izoterminin.....	100
7.32.	EYB-Pb ²⁺ Langmuir doğrusunun.....	100
7.33.	EYB-Pb ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişiminin.....	101
7.34.	EYB-Pb ²⁺ K _d -Γ değişiminin.....	101
7.35.	KBB-Pb ²⁺ adsorpsiyon izoterminin.....	103
7.36.	KBB-Pb ²⁺ Langmuir doğrusunun.....	103
7.37.	KBB-Pb ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişiminin.....	104
7.38.	KBB-Pb ²⁺ K _d -Γ değişiminin.....	104
7.39.	ESS-Pb ²⁺ adsorpsiyon izoterminin.....	106
7.40.	ESS-Pb ²⁺ Langmuir doğrusunun.....	106
7.41.	ESS-Pb ²⁺ % adsorpsiyon-C ₀ değişiminin.....	107
7.42.	ESS-Pb ²⁺ K _d -Γ değişiminin.....	107

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.43. EBB-OF adsorpsiyon izotermi.....	112
7.44. EBB-OF Langmuir doğrusu.....	112
7.45. EDB-OF adsorpsiyon izotermi.....	113
7.46. EDB-OF Langmuir doğrusu.....	114
7.47. EYB-OF adsorpsiyon izotermi.....	115
7.48. EYB-OF Langmuir doğrusu.....	115
7.49. KBB-OF adsorpsiyon izotermi.....	117
7.50. KBB-OF Langmuir doğrusu.....	117
7.51. ESS-OF adsorpsiyon izotermi.....	118
7.52. ESS-OF Langmuir doğrusu.....	119
7.53. EBB-MM adsorpsiyon izotermi.....	124
7.54. EBB-MM Langmuir doğrusu.....	124
7.55. EDB-MM adsorpsiyon izotermi.....	126
7.56. EDB-MM Langmuir doğrusu.....	126
7.57. EYB-MM adsorpsiyon izotermi.....	128
7.58. EYB-MM Langmuir doğrusu.....	128
7.59. KBB-MM adsorpsiyon izotermi.....	130
7.60. KBB-MM Langmuir doğrusu.....	130
7.61. ESS-MM adsorpsiyon izotermi.....	131
7.62. ESS-MM Langmuir doğrusu.....	131
8.1. KDK ile adsorplanan Pb miktarı değişimi.....	141
8.2. ÖYA ile adsorplanan Pb miktarı değişimi.....	141
A.1. Cu ²⁺ çalışma doğrusu.....	142
A.2. Pb ²⁺ çalışma doğrusu.....	142
A.3. OF çalışma doğrusu.....	143
A.4. MM çalışma doğrusu.....	143
B.1. OF görünür bölge spektrumu.....	144
B.2. MM görünür bölge spektrumu.....	145

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kil mineralleri ile ilgili fillosilikatların sınıflandırılması.....	7
7.1. Kil örneklerinin kimyasal bileşimi.....	73
7.2. EBB-Cu ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	78
7.3. EDB-Cu ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	81
7.4. EYB-Cu ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	84
7.5. KBB-Cu ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	87
7.6. ESS-Cu ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	90
7.7. EBB-Pb ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	93
7.8. EDB-Pb ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	96
7.9. EYB-Pb ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	99
7.10. KBB-Pb ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	102
7.11. ESS-Pb ²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	105
7.12. Cu ²⁺ ve Pb ²⁺ adsorpsiyonu regresyon analizi sonuçları ve Langmuir sabitleri.....	108
7.13. EBB-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	111
7.14. EDB-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	113
7.15. EYB-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	114
7.16. KBB-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	116
7.17. ESS-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	118
7.18. OF adsorpsiyonu regresyon analizi sonuçları, Langmuir sabitleri ve ÖYA değerleri.....	119
7.19. EBB-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	123
7.20. EDB-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	125
7.21. EYB-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	127
7.22. KBB-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	129
7.23. ESS-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları.....	131
7.24. MM adsorpsiyonu regresyon analizi sonuçları, Langmuir sabitleri ve ÖYA değerleri.....	133

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.25. Amonyum doyumma yöntemi ile bulunan KDK değerleri.....	135
8.1. Alıkonma kapasitesi, KDK ve ÖYA değerleri.....	139

SIMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Acıklama
a	Etkin kesit alanı, m^2
A	Regresyon sabiti
b	Bir sabit
B	Regresyon katsayısı
C	BET denklemi sabiti
C	Çözelti denge derişimi, ppm, $mmol \cdot L^{-1}$ veya $mmol/100 g$
C ₀	Çözelti başlangıç derişimi, ppm, $mmol \cdot L^{-1}$ veya $mmol/100 g$
E	Yoğunlaşma ısısı
E ₁	Adsorpsiyon ısısı
k	BET denklemi sabiti
k	Langmuir denklemi sabiti
k	Freundlich denklemi sabiti
k	Sahte hız sabiti
k'	Desorpsiyon için sahte hız sabiti
K	Adsorpsiyon denge sabiti
K _d	Dağılım katsayısı, $mL \cdot g^{-1}$
ln	Doğal logaritma
m	Adsorban niceliği, g
n	Freundlich denklemi sabiti
n	Misel başına boya iyonu sayısı
N	Avagadro sayısı
pH	Hidrojen iyonu molar derişiminin kologaritması
P	Adsorplanan gazın kısmi basıncı
P ₀	Doygunluk basıncı
r	Korelasyon katsayısı
r _{ads}	Adsorpsiyon hızı
r _{des}	Desorpsiyon hızı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
R	İdeal gaz sabiti
S	Özgül yüzey alanı, $m^2 \cdot g^{-1}$
$t_{1/2}$	Yarılanma ömrü
T	Mutlak sıcaklık, K
x	Bir g adsorban tarafından adsorplanan miktar
x_m	Adsorplanan maksimum miktar
V	Adsorplanan gaz hacmi
V_m	Tek tabaka oluşması için gerekli gaz hacmi
W	Metilen mavisinin iyonik ağırlığı
Γ	Yüzey yoğunluğu, $iyon \cdot m^{-2}$
ΔG	Serbest enerji değişimi
ΔH	entalpi değişimi
ΔS	entropi değişimi
θ	Kaplanan yüzey kesri

Kısaltmalar

aq	Sulu
A	Absorbans
AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
Å	Angstrom
DTA	Diferansiyel termal analiz
et al.	ve diğerleri (yabancı dildeki kaynaklarda)
EBB	Eskişehir Beylikova bentoniti
EDB	Eskişehir Demirliköy bentoniti
ESS	Eskişehir Sivrihisar sepioliti
EYB	Eskişehir Yunusemre bentoniti
g	Gram

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Acıklama</u>
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry Commission
kcal	kilokalori
K	Kelvin
KBB	Konya Beyşehir bentoniti
KDK	Katyon değişim kapasitesi
L	Litre
meg	mili eşdeğer gram
mg	miligram
mL	mililitre
mmol	milimol
MM	Metilen mavisi
nm	nanometre
OF	Orto-fenantrolin
ÖYA	Özgül yüzey alanı
ppm	Parts per million
SF	Seyrelme faktörü
XRD	X-ray diffraction
vd.	ve diğerleri

1. GİRİŞ

Gözenekli katıların doğadaki canlı, cansız bütün varlıklar üzerinde ve endüstrideki işlevi çok büyüktür. Başta toprak olmak üzere doğal kayaların çoğu, kömürler, killer, zeolitler ve çoğu metal filizleri gözenekli yapıdadır. Taban suyu, petrol ve doğal gaz, jeolojik oluşumlarından bu yana gözenekli katılar içinde bulunurlar. Toprağın hava ve suyu tutması yanında toprakla bitki arasındaki madde aktarımında da gözenekli yapının önemi büyüktür.

Endüstriyel hammaddeler yanında, endüstriyel ürünlerin de çoğu gözeneklidir. Diğer taraftan silikajel, aktif kömür, kil ve zeolit gibi gözenekli katılar endüstride adsorban ve süzgeç olarak kullanılmaktadır.

Gözenekli katıların tipleri ve kaynakları kadar gözeneklerinin boyutu da önemlidir. Ayrıca gözenekler, silindirik, küresel, konik, ince tabaka şeklinde ve bazıları da tanımlanması olanaksız olan karmaşık şekillere sahiptir.

Gözeneklerin şekil ve boyutları yanında birbirleriyle olan bağlantıları da çok önemlidir. Bazı gözenekler birbirine bağlı olarak katının bir yüzeyinden diğer yüzeyine dek uzanırken, bazıları katı içinde kapalı bir hacim, bazıları ise bir ucu açık diğer ucu kapalı çeşitli şekillerdeki oyuklardır.

Katıların fiziksel özellikleri; gözeneklerin sayısına, boyut ve şekline önemli ölçüde bağlı olması yanında gözenekler arasındaki bağlantıların durumuna göre de değişmektedir. Katıların; sertliği, mekanik sağlamlığı, özgül yüzey alanı ve görünen yoğunluğu gözenekliliğe bağlı en önemli özelliklerdir.

Gözeneklilik katıların özelliklerini etkilediği gibi, bu gözenekler içinde gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olayları da etkiler. Bu nedenle, katı içinde gerçekleşen fiziksel olaylar izlenerek katının içerdiği gözeneklerin boyut dağılımı ve özgül

yüzey alanı belirlenebilir. Özgül yüzey alanları $0,5 - 1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ arasında değişen dağılıma sahip, herbirinin ayrı teknolojik önemi olan katılar vardır.

IUPAC katıları gözeneklerinin çaplarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırmıştır:

- 1) Mikrogözenekler: çapı $\sim 20 \text{ \AA}$ 'dan küçük olanlar
- 2) Mezogözenekler : çapı $\sim 20-500 \text{ \AA}$ arasında olanlar
- 3) Makrogözenekler: çapı $\sim 500 \text{ \AA}$ 'dan büyük olanlar.

Kayaçların kimyasal ve mekanik değişimi ile oluşan killer mezogözenekli yapıdaki hidratlaşmış alüminyum silikatlardır. İnorganik ve organik molekül ya da iyonları adsorplama ve değiştirme güçleri yanında katalitik etkinlikleri de yüksek olan killer $100'$ ü aşkın alanda endüstriyel hammadde olarak kullanılmaktadır. Kaolinit, montmorillonit, illit, vermukilit, halloysit, klorit, attapulgit ve sepiolit gibi kil minerallerinin bir veya birkaçı ile magnezit, dolomit, kalsit, kuvars, pirit ve korendum gibi kil dışı minerallerin bir veya birkaçının karışımı olan killer ender olarak saf halde bulunurlar.

Kaolinit, montmorillonit, illit ve klorit gibi çoğu kil mineralleri tabakalı yapıdaki hidratlaşmış alüminyum silikatlar olduğu halde, attapulgit ve sepiolit gibi kil mineralleri lifli yapıdaki hidratlaşmış magnezyum silikatlardır.

Ülkemiz çeşitli mineralleri içeren zengin kil yataklarına sahiptir. Bunlardan gerçek anlamda yararlanılamadığı gibi özellikleri de tam olarak bilinmemektedir. Örneğin lületaşı ya da Eskişehir Taşı olarak bilinen sepiolit lifli yapıda bir kil mineralidir. Diğer kil minerallerine göre doğada çok az bulunmaktadır. Ayrıca dünyanın ve Türkiye'nin çeşitli yerlerinde bulunan sepiolitlerin saflık açısından lületaşı ile kıyaslanması mümkün değildir. Ancak lületaşı işleme atelyelerinde işleme sırasında, mineralin %30 kadarı talaş ve toz halinde geriye

kalmakta, bunlar ve işlenemeyecek kadar küçük parçalar yeterince değerlendirilememektedir.

Ana kil minerali montmorillonit ya da smektit grubunun bir başka elemanı olan killere özel olarak "bentonit" adı verilmiştir. Petrol sondajlarında, baraj inşaatlarında, döküm kalıbı hazırlanmasında ve demir filizlerinin peletlenmesinde bazı bentonitler doğrudan kullanılmaktadır. Asit, baz ve tuzlarla işlenerek bentonitlerin kullanım alanları yaygınlaştırılmaktadır. Asit ile aktiflenen şişmeyen bentonitler yemeklik yağ ve makina yağlarının ağırtılması yanında, sabun, ilaç, kozmetik, boya ve katalizör üretiminde kullanılmaktadır. Aktiflenen bentonitler çok sayıda organik tepkimeyi seçici olarak katalizlemektedir. Batı dünyasının, günden güne önemi artan aktif bentonitlere duyduğu gereksiniminin %75 kadarı Kuzey Amerika, Avrupa ve Japonya tarafından üretilerek pazarlanmaktadır.

Ülkemiz yağ endüstrisinde ağırtma işleminde genel olarak Federal Almanya'dan ithal edilen Tonsil Optimum FF isimli ağırtma toprağı kullanılmaktadır. Bu amaçla her yıl büyük miktarda döviz yurt dışına çıkmaktadır. Tonsil, HCl ile aktive edilmiş bir bentonittir. Ülkemizin çeşitli yörelerinde bulunan bentonitler de uygun şartlarda yapılacak basit bir aktivasyon sonucu Tonsil yerine kullanılabilir. Kapasitededir.

Endüstrinin hemen hemen tüm dallarında killeri, ham halde ya da işlenerek; adsorban, ağırtıcı ve renk giderici, moleküler elek, katalizör, dolgu maddesi, emülsiyon ve süspansiyon yapıcı olarak kullanılmaktadır. Killerin çok kullanıldığı endüstri dallarından bazıları; seramik, çimento, petrol ve petrokimya, refrakter, döküm, kağıt, gıda, yağ, sabun, temizlik maddeleri, ilaç, kozmetik, plastik ve lastik olarak sayılabilir.

Herhangi bir kil mineralinin belirli bir amaç için kullanılabilirliği o mineralin mineralojik yapısı ve diğer bazı

karakteristik özellikleri ile yakından ilgilidir. Bu nedenle killerin mineralojik bileşimi, gözenek yapısı, özgül yüzey alanı, iyon değiştirme kapasitesi ve kimyasal bileşimlerinin bilinmesi gereklidir.

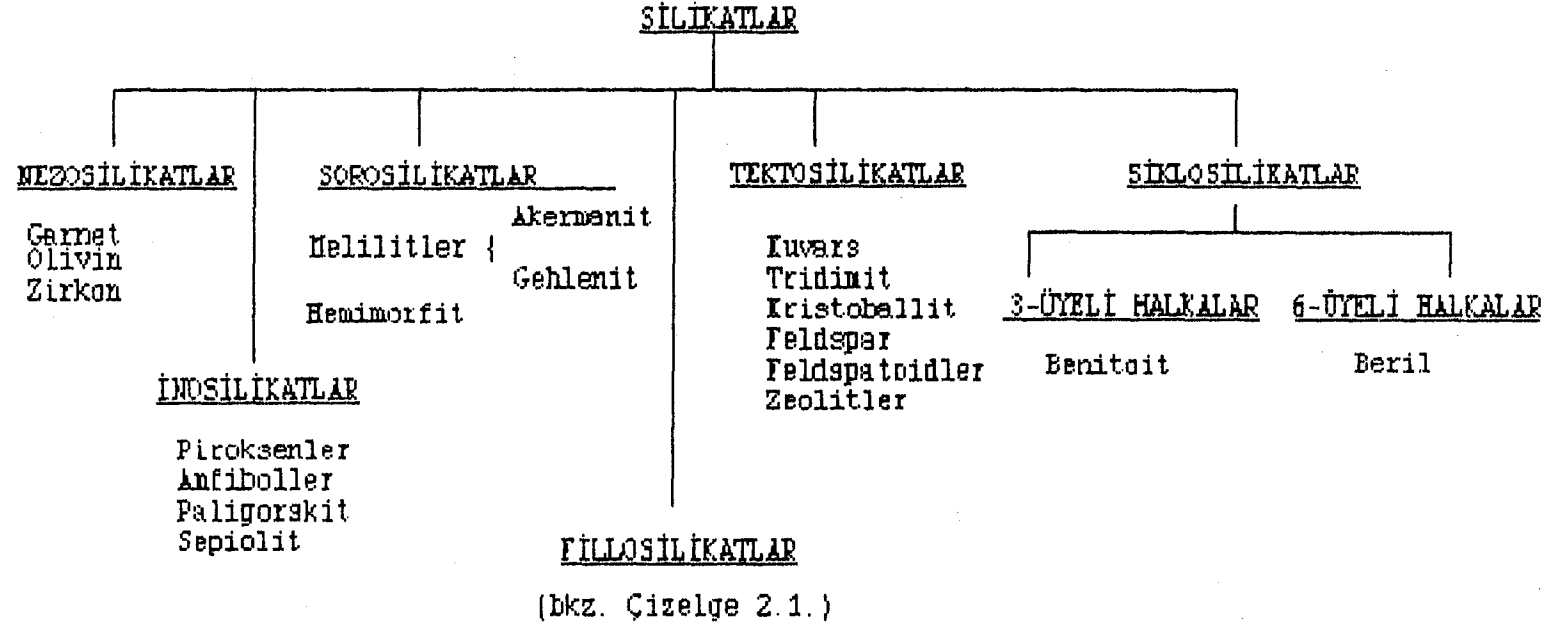
Bu çalışmada Eskişehir ve yakın çevresinden çıkarılan bazı kil örnekleri kimyasal analizleri yapıldıktan sonra üzerinde çeşitli iyon ve moleküllerin çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiş, örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri ve katyon değişim kapasiteleri belirlenmiş, özgül yüzey alanları hesaplanmıştır.

2. KİL MİNERALLERİ

2.1. Kil Minerallerinin Yapısı

Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanır. Birçok killer alüminyuma ilave olarak, özellikle magnezyum ve demir içerir. Bazıları ise hiç alüminyum bulundurmaz. Killerin basit formülleri prensip olarak $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HA_2Si_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmez. Gerçek bileşimler asla bu basitlikte değildir. Fakat bu formüller Si/Al oranındaki değişimi, su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağıl miktarlarını gösterir. Bileşim ve özellikler arasındaki bağıllık küçüktür. Çeşitli elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisitede büyük farklılıklar gösterebilirken diğer taraftan çok farklı bileşimlerdeki killer çarpıcı şekilde benzer özellikler gösterebilir. Yalnızca kimyasal analizler killerin tanınmasında çok az yardımcıdır, bu yüzden yapısal inceleme gereklidir.

Karakteristik olarak kil mineralleri aşırı derecede ince tanelidir, bu nedenle adi mikroskoplar kristal morfoloji çalışmaları için yetersizdir. Killere hakkında modern bilgilerin çoğu XRD kameraları ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanmakta, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanmakta ve kil minerallerinin bir sınıflandırılması yapılmaktadır (Krauskopf, 1979).



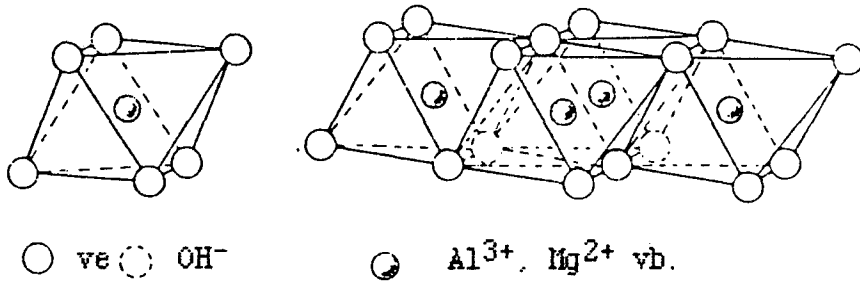
Şekil 2.1. Silikatların sınıflandırılması (Gillot, 1987)

Çizelge 2.1. Kil mineralleri ile ilgili fillosilikatların sınıflandırılması (Gillot, 1987)

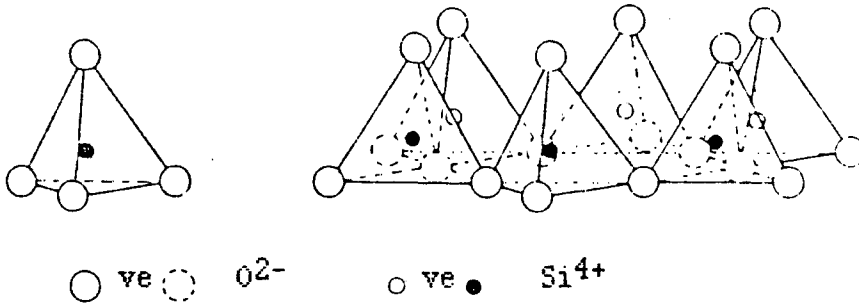
KATMAN TİPİ	GRUP (x=birim formül başına yük)	ALTGRUP (D.:dioktahedral, T.:triohtahedral)	BAZI TÜRLERİ
1:1	Kaolinit-serpentin x=0	Kaolinit	Kaolinit, Dikit, Halloysit
		Serpentin	Krisotil, Lizardit, Amesit
2:1	Pirofillit-Talk x=0	Pirofillit	Pirofillit
		Talk	Talk
	Smektit x=0,2-0,6	D. Smektit	Montmorillonit, Beidellit
		T. Smektit	Saponit, Hektorit, Saukonit
	Vermikulit x=0,6-0,9	D. Vermikulit	D. Vermikulit
		T. Vermikulit	T. Vermikulit
	Mika(illit) x=1	D. Mika	Muskovit, Paragonit
		T. Mika	Filogopit, Biotit, Lepidolit
	Kırılğan mika x=2	D. Kır. Mika	Margarit
		T. Kır. Mika	Klintonit, Anandit
Klorit x değişken	D. Klorit	Donbassit	
	T. ,D. Klorit	Kukeit, Sudoit	
	T. Klorit	Klinoklor, Şamozit, Nimit	

2.1.1. Oktahedral ve tetrahedral tabakalar

Kil mineralleri (birkaç nadir istisna ile) mikalar gibi sürekli tabakalı yapıdaki fillosilikatlardır. Silikatların sınıflandırılması Şekil 2.1.'de gösterilmiş, Çizelge 2.1.'de ise fillosilikatlar hakkında bazı bilgiler verilmiştir.

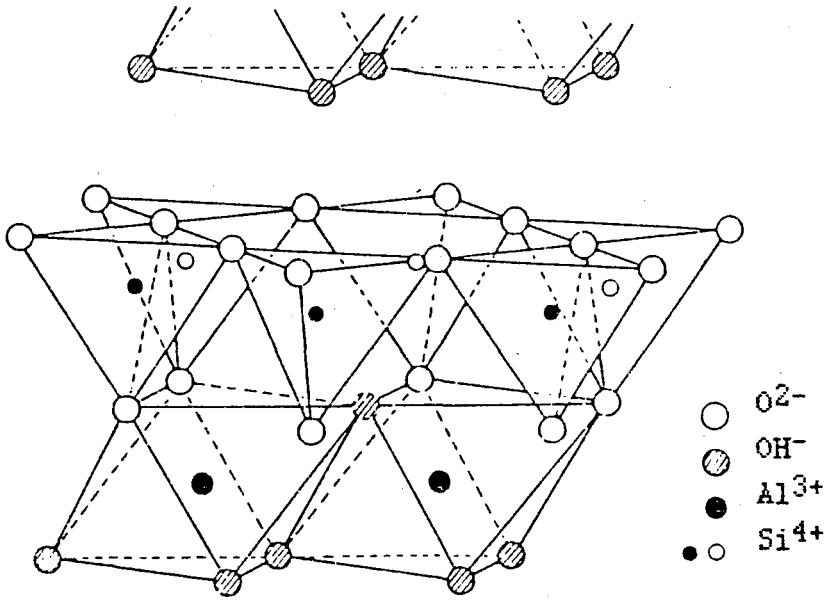


Şekil 2.2. Fillosilikat yapılarının oktahedral tabaka diyagramı



Şekil 2.3. Fillosilikat yapılarının tetrahedral tabaka diyagramı

Killer iki tür tabakadan oluşan karakteristik bir yapıya sahiptir. İlk tabaka Al³⁺, O²⁻ ve OH⁻ iyonlarından ibarettir. Negatif iyonlar Al³⁺ etrafında oktahedra oluşturur, tüm yapının valenslerini ayarlamak için bağlı sayıdaki O²⁻, ve OH⁻ bitişik oktahedra arasında paylaşılmıştır. Böylece yapı iki boyutta süreklidir (Şekil 2.2.).

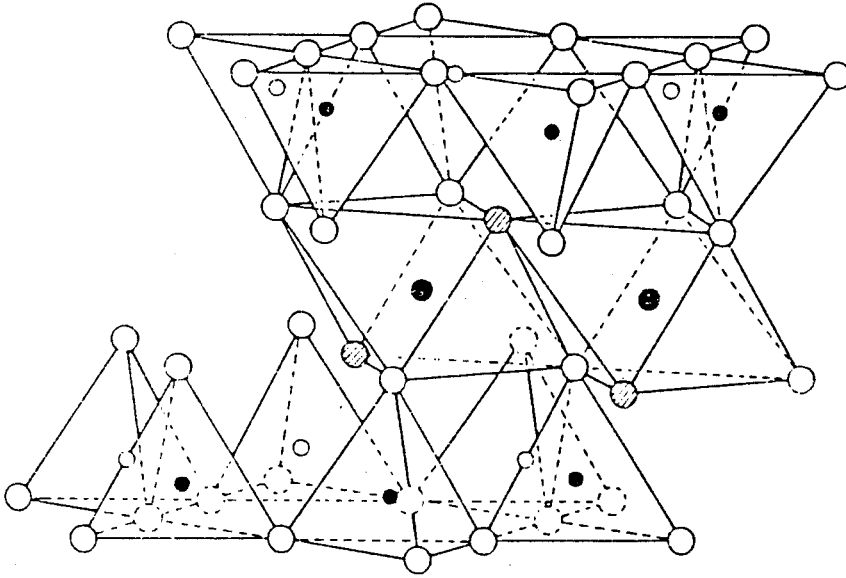


Şekil 2.4. Kaolinitin yapı diyagramı

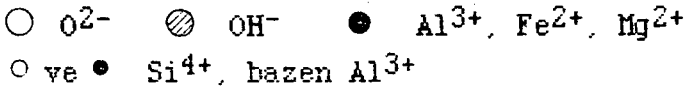
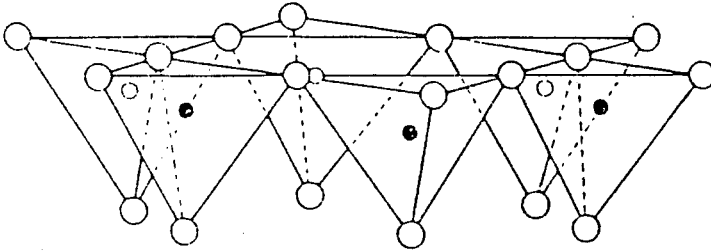
Bu model gibbsitin $[Al_2(OH)_6]$ yapısı ile aynıdır, bu nedenle sık sık kilin yapısı "gibbsit tabakası" veya "oktahedral tabaka" şeklinde söylenir. İkinci tür tabaka Si^{4+} , O^{2-} ve OH^- iyonlarından oluşmuştur. Herbir Si^{4+} , oksijen iyonlarının oluşturduğu bir tetrahedronun merkezindedir. Tetrahedranın tüm yüzeyi aynı yönde ve oksijenler onların bazlarında heksagona halkaları oluşturmak üzere bağlıdır (Şekil 2.3.). Bu tabaka kil yapısının "silika tabakası" veya "tetrahedral tabakası" dır. Komple kil yapısı oktahedral ve tetrahedral tabakaların birkaç olası bileşiminden ibarettir. En basit bileşim kaolinitin katman yapısıdır ve Şekil 2.4.'te gösterildiği gibi birtek oktahedral tabaka bazı oksijen atomlarının paylaşımı ile birtek tetrahedral tabakaya bağlanmıştır. İki katman sınırsız olarak iki boyutta genişler ve bu katmanların bir dizisi üst üste gelerek kil kristali oluşmuştur.

Şekil 2.2.'den, Şekil 2.4.'e şematik gösterimler geometrik olarak doğru olmasına karşın iyonik büyüklükler için yanlış bir izlenim verir. Yapının büyük birimleri elbette O^{2-} ve OH^- 'dir, ve

yaklaşık olarak aynı büyüklükte dirler (çap 1,32 Å). OH⁻'deki ilave protonun büyüklüğü ihmal edilebilir. Bu büyük anyonlar, daha küçük katyonların etrafında birbirlerine çok yakın veya temas halindedir. Si⁴⁺ (0,42 Å) etrafında yalnızca dört anyon yer alır, fakat daha büyük olan Al³⁺ (0,51 Å) etrafında altı anyon bulunabilir.



Değişebilir katyonlar
n · H₂O



Şekil 2.5. Montmorillonitin yapı diyagramı

2.1.2. Kaolinit ve montmorillonit

Şekil 2.5.'te oktahedral ve tetrahedral tabakalar birarada gösterilmiştir. Montmorillonitte bir oktahedral tabaka iki tetrahedral tabaka arasında yer almıştır, böylece teorik Si/Al oranı kaolindeki oranın iki katıdır. Kaolin tipi bir kil iki katmanlı bir yapıya sahiptir, bir gibbsit tabakası ve bir silika tabakası. Montmorillonit modelinde bir kil ise, üç katmanlı bir yapıya sahiptir. Birim tabakaların diğer bileşimleri olasıdır, fakat bu ikisi en genelidir.

Kaolinit için geleneksel formülün, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, henüz tartışılan katman düzenlemesinin bir kısaltması olduğu açıktır. Montmorillonit için geleneksel formül $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ 'tür, ancak daima adsorplanan suyun olması sebebiyle daha doğru bir formül, $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4 \cdot nH_2O$ şeklindedir.

Kil yapısının birim katmanları birbirinin üzerinde sıralanmıştır. Sıralanma (stacking) geometrisindeki farklılıklar, farklı özellikte killeri ortaya çıkarmıştır. Örneğin hidrotermal kil mineralleri dickit ve nacrite, kaolinit gibi aynı iki katmanlı yapıya sahiptir, fakat bir katmanın pozisyonu diğerine göre farklıdır.

Kil minerallerinin yapılarında teorik olarak birçok izomorfik yer değiştirme olabilir, çünkü Si^{4+} ve Al^{3+} görünüşte, koordinasyon sayıları 4 ve 6 olan diğer iyonlarla yer değiştirebilmelidir. Bu düşünce montmorillonit killlerinde tam olarak doğru olmasına karşın kaolinitte böyle değildir. İzomorfik yer değiştirmenin miktarındaki bu farklılık, iki yapı türü arasındaki diğer önemli farklılıklardandır. Kaolinit daima yaklaşık ideal formülü $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ olan bir bileşime sahiptir, fakat montmorillonit aşırı yer değiştirme sebebiyle asla $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ ideal formülüne sahip değildir. Genel yer değiştirme montmorillonitin

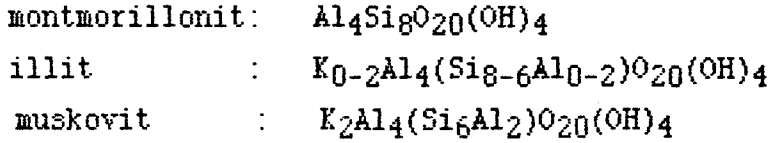
tetrahedral tabakalarındaki Si^{4+} yerine Al^{3+} 'un geçmesidir ve yerdeğiştirme miktarı yaklaşık % 15 ile sınırlıdır. Oktahedral tabakalarda daha fazla yerdeğiştirme mümkündür, ve herhangi bir yerde yerdeğiştirme miktarı çok küçükten % 100'e kadar olabilir. En genel yerdeğiştirmeler Mg^{2+} ve Fe^{3+} ve daha nadir olanlar Zn^{2+} , Ni^{2+} , Li^+ ve Cr^{3+} 'dur. Montmorillonit için idealden daha gerçekçi bir formül, $(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ olabilecektir.

Si^{4+} yerine Al^{3+} ve Al^{3+} yerine Mg^{2+} 'un geçmesi montmorillonit katmanlarında bir pozitif yük eksikliğine neden olur. Bu eksiklik çeşitli yollarla dengelenebilir: OH^- ile O^{2-} 'in yerdeğiştirmesiyle, oktahedral katmanlar içine fazla katyonların girişiyle (Al^{3+} etrafında ideal yapıda mevcut pozisyonların yalnızca üçte ikisi doludur.) ve bireysel katmanların yüzeyi üzerine katyonların adsorpsiyonuyla. Dengeleme çoğu zaman ikinci yol ile gerçekleşir, bu yüzden montmorillonit killerinin sabit bir karakteristiği çok sayıda adsorplanmış iyonun varlığıdır. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutunmuşlardır ve diğerleriyle hemen yerdeğiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kili tipik olarak iyon değişimi için yüksek bir kapasiteye sahiptir.

2.1.3. Illit ve muskovit

Montmorillonit tarafından çok kuvvetli olarak tutulan iyonlardan biri de potasyumdur. K^+ , kil yapısının katmanları arasında sıkıca tutunabilecek, büyük bir iyondur. Killerde bir pozitif yükün eksikliği nedeniyle tetrahedral tabakalarda özellikle K^+ sıkıca tutulur, bu sebeple bunun yalnızca bir kısmı diğer iyonlarla yerdeğiştirebilir. Bu killer ardıl katmanlar ile K^+ iyonlarını tuttuklarından montmorillonitten farklı özelliklere sahiptir ve bunlara illit ismi verilmiştir. (Avrupa literatüründe

sıkça kullanılan "hydromica" terimi pratik olarak eş anlamlıdır.) İllit yapısı muskovite geçiştir. Muskovitin K^+ miktarı daha fazladır. Si ve Al'un miktarları sabit bir ilişkiye dayanır. Montmorillonit, illit ve muskovit arasında yapı farklılığı aşağıdaki ideal formüllerle sembolize edilebilir:



Bundan dolayı "illit" terimi belirli bir mineral için kullanılan bir isimden daha çok, montmorillonit ve muskovit arasında orta bileşimlerdeki bir maddeler grubunun adıdır. Gerçekte son çalışmalarda, ya ince tanecikli montmorillonit ve muskovitin mekanik bir karışımı ya da montmorillonit ve muskovit yapısını içeren karışık katmanlara sahip bir kilin illit olarak adlandırılması önerilmiştir. Bununla birlikte mika formülüne göre daha az potasyum içeren kil minerallerini belirtmek için genel bir terim olarak uygundur.

2.1.4. Killerde özellikler ile yapının ilgisi

Genelde killerin özellikleri tanecik boyutuna bağlıdır. Kil parçacıkları tamamen veya kısmen kolloidal aralıkta boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun periyotlar boyunca süspanse halde kalabilirler. Elektrolitler tarafından floküle edilebilirler, çözeltiden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde bir değişiklik olduğunda diğerleri ile yerdeğiştirebilir. Aynı zamanda küçük boyutlarının etkisiyle, kil partikülleri su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastik olurlar, diğer bir deyişle ıslandığında biçimlendirilebilirler. Tüm killer belirli derecede bu özelliklere sahip olmasına rağmen kil mineralleri birbirinden önemli ölçüde farklıdır.

Kaolinit mineral grupları yapıdaki katmanların karşılıklı O^{2-} ve OH^- ile sıkıca tutulması, Al^{3+} ve Si^{4+} ile diğer katyonların az yerdeğiştirmesi sebebiyle diğer killere göre su ve adsorplanabilecek iyonlar için daha düşük kapasite gösterirler. Montmorillonit katmanları daha kolay ayrılabilir ve daha fazla yerdeğiştirme ile çok miktarda adsorplanmış iyonla sahiptir. Su adsorplama kapasitesi de daha çok olduğundan montmorillonit kaolinitten daha plastiktir ve plastisitesi adsorplanan iyonların türüne bağlıdır. Sodyum ve hidrojen montmorillonitlerinin plastisitesi kalsiyum montmorillonitlerinden daha büyüktür. İllit killeri ve kloritlerin yapısal katmanları, kısmen değişmez katyonlarla bağlıdır, orta değerlerde plastisite ve iyon değişim kapasitesi gösterirler. Vermikulit, montmorillonit kadar iyon adsorplama yeteneğine sahiptir, fakat suyun adsorpsiyonu ile şişme kapasitesi daha sınırlıdır.

Doğada birçok killeri iki veya daha çok kil mineralinin karışımıdır ve özellikleri ekstremler arasındadır. Bununla birlikte küçük miktardaki bir bileşen tarafından kilin özellikleri büyük ölçüde etkilenebilir. Özellikle bir kilde az bir montmorillonit yüzdesi onun plastisitesini önemli ölçüde değiştirebilir.

Killerin davranışı hakkındaki bilgilerin çoğu özellikle farklı kil minerallerinin karışımı hakkındadır. Çok açık (belirgin) özellikler genel terimlerle kristal yapıya bağlanabilir, fakat bileşim ve yapı ile özellikler arasında ayrıntılı bir korelasyon kurulması henüz mümkün değildir (Krauskopf, 1979).

2.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Önce killeri iki-katmanlı ve üç-katmanlı tipler olarak ayırabiliriz: bunlar (kaolinit gibi) bir tetrahedral ve bir

oktahedral tabakadan ibaret olanlar, ve (montmorillonit ve illit gibi) iki tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabakaya sahip olanlardır. Genelde kaolinit killeri birbiriyle daha sıkıca bağlı katmanlara sahiptir, Si ve Al ile diğer iyonların yerdeğiştirmesine daha az izin verirler. Kaolinit killeri için bu yapısal farklılıklar daha az iyon değişim kapasitesi olarak yansımaktadır ve su adsorplama kapasitesi daha küçük olduğundan plastisite daha azdır.

İki-katmanlı killer daha ileri olarak gibbsit tabakasında oktahedral alanların dolma derecesine göre sınıflandırılmıştır. Kaolinit mineral gruplarında Al^{3+} etrafında mevcut pozisyonların üçte ikisi doludur (bu yüzden bunlar "dioktahedral" killer olarak adlandırılır) ; serpentin (veya septechlorite) grubunda Mg^{2+} ve diğer katyonlar etrafında tüm pozisyonlar doludur (yarım birim hücre başına üç, "trioktahedral" killer). Kaolinit grubu daha ileri olarak ardıl katmanların yığılış şekline göre altbölümlere ayrılmıştır; kaolinit (bu grubun büyük farkla en genel minerali), dickite, nacrite ve halloysite gibi.

Üç katmanlı killer arasında sınıflandırma, tabakaların birbirinden ayrılabilme kolaylığına dayanarak yapılır. Illit ve muskovit gibi bazı killerde tabakalar arasında bulunan K^+ iyonları (-) yüklü katmanların birbirlerine sıkıca tutunmasını sağladığından bu killerin katmanlarının birbirinden ayrılması daha zordur. Montmorillonitlerde ise ardışık katmanlar arasında daha az çekim vardır ve tabakalar birbirinden kolayca ayrılabilir. Çünkü bu tür killerde tabakalar arasında yalnızca van der Waals kuvvetleri bulunmaktadır.

Smektit grubu olarak adlandırılan bazı killer, katmanları arasında çok miktarda adsorplanmış su bulunduğundan genleşebilir örgülere (lattice) sahiptir. Bu özellik montmorillonitin suda (veya diğer polar sıvılarda) şişmesi ile ve çok büyük iyon değişim

kapasitesi olarak dikkat çekecek şekilde görülmektedir. Smektitin bu değişiklikleri bileşimin temeli üzerinde özellikle oktahedral tabakalardaki prensip katyonun doğası ile ayırt edilebilir: montmorillonit (Al), nontronit (Fe^{3+}), saponit (Mg), saukonit (Zn), hektorit (Li). Üç katmanlı killerle ilgili bir mineral vermikulittir. tüm oktahedral pozisyonlar Mg^{2+} ve Fe^{2+} tarafından işgal edilmiştir ve smektitteki olağan halden daha fazla, Si yerine Al yerdeğişmesi gerçekleşmiştir. Vermikulit daha az şişer, fakat benzer yüksek iyon değişim kapasitesine sahiptir.

Genel bir sınıflandırma yüzeysel bozunma (weathering) ve yakın-yüzey süreçleri (near-surface process) ile üretilmiş diğer birkaç sulu-silikat mineralleri, kil mineralleri ile birlikte gruplandırılabilir. Özellikle klorit mineralleri önemlidir, bunların yapısı mika şeklinde katmanlar, [bileşimi, $(Mg,Fe)_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4$]. ile almaşık brusit, [bileşimi, $(Mg,Al)_6(OH)_{12}$], yapısına sahip katmanlardan ibarettir. Bu yapıya diğer bir bakış yolu illite benzer şekildedir, ardıl katmanlar K^+ yerine $(Mg,Al)(OH)^+$ iyonları ile bağlıdır. Glaukonit illitin bir değişik halidir. Oktahedral tabakanın alüminyumunun Fe^{3+} ile ve katmanlararasındaki K^+ 'un Ca^{2+} ve Na^+ ile yerdeğiştirdiği düşünülebilir. Diğer bir sulu-silikat grubu paligorskit, sepiolit ve attapulgit isimleri ile tanınır. Bunların yapısı tam olarak bilinmemektedir, fakat muhtemelen mika şeklinde katmanlardan daha çok amfibollerin yapısına benzer, silikon-oksijen çift zinciri şeklindedir. Bu minerallerin lifli yapısı, zincir yapının bir yansımasıdır.

Yapının bir diğer karmaşıklığı, kil minerallerinin kristallerinin farklı türde almaşık katmanlardan ibaret olması "karişik katmanlı killer" yüzündendir. Arakatmanlaşma (interlayering) ya düzenli bir modeli izler-diğer katmanlardan daha fazla tek tür katman- veya tamamen gelişigüzel gerçekleşir.

Klorit mineralleri, mika ve brusit katmanlarının düzenli bir değişimine (alternation) sahip karışık-katmanlı yapı olarak düşünülebilir. Bazı illitler mika ve montmorillonitin karışık-katmanlı yapısındadır.

Son olarak bazı killerin X-ışınlarına dahi amorf olduğu söylenebilir, bunlara genel olarak "allafon" ismi verilir. Hatta bu killerde bazen oktahedral modeller içinde O ve Al'un ve tetrahedral modeller içinde O ve Si'un sıralanması mümkündür, fakat bu birimler öyle küçüktür ve biri diğerine göre öylesine zayıf olarak yönlenmiştir ki, X-ışını kırınımları elde edilemez (Krauskopf, 1979).

2.3. 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 Can ve Dumanköy yakınlarında olup rezervi 6 yüzbin ton kadardır. İstanbul'daki kaolin rezervleri ise 1 milyon ton civarındadır. Seramik sanayimiz de bu bölgelerde yoğunlaşmıştır. Balıkesir'in Bayramiç ve İvrindi ilçelerinde yüksek arılıkta ancak düşük rezervde kaolin yatakları mevcuttur. Bursa Kemalpaşa'da bulunan alünitli kaolin beyaz çimento fabrikalarında kullanılmaktadır. Eskişehir'in Mihaliççık ilçesinde çıkarılan kaolin porselen sanayiinde kullanılmaktadır.

Ülkemizde 2-3 milyon ton olarak belirlenen kaolin rezervinin dörtte biri kullanılabilir özelliktedir. Bilecik'in Söğüt ilçesinin İnhisar bucağında plastik özellikte 3 milyon ton kadar

geniş bir yatak vardır. Refrakter malzeme, kiremit ve porselen yapımında kullanılmaktadır. Zonguldak'taki 5-6 milyon ton rezervli killer plastik değildir, refrakter malzeme yapımında kullanılmaktadır.

Önemli bentonit yataklarımız Tokat, Ordu, Çankırı, Edirne, Zonguldak, Nevşehir, Ankara, Amasya, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Elazığ ve Diyarbakır'dadır. En büyük bentonit yatağı Tokat Reşadiye'dedir. Yurdumuzdaki toplam bentonit rezervi 100 milyon ton dolayındadır.

Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Ordu, Giresun, Trabzon, Gümüşhane'de ve Bursa Gemlik'te geniş illit yatakları vardır. Balıkesir'in Bigadiç ilçesinde kolemanit yatakları yanında hektorit oluşumları da bulunmaktadır. Eskişehir'in Mihaliççık ilçesinde bulunan saponitli killer plastik özellikte olup çanak çömlek yapımında kullanılır (Tez, 1977).

Eskişehir ve yakınlarında dünyanın en önemli sepiolit yatakları bulunmaktadır. Lületaşının çıkarıldığı tek bölge yine Eskişehir'dedir. Türkiye'de sepiolit Eskişehir ilinden başka Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Konya illerinde de bulunmaktadır (Tekin, 1973).

2.4. Bentonitler

Büyük ölçüde montmorillonit veya montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile türemiş olan beidelit, saponit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere "bentonit" adı verilir. Jeolojik olarak, volkanik küllerin camsı yapısını kaybetmesi ile oluşan bentonitler % 75 veya daha fazla montmorillonit içermektedir. Bentonitler içinde safsızlık olarak; kaolin ve illit gibi diğer kil mineralleri ile; jips, kuvars, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi kil minerali olmayan maddeler de bulunmaktadır.

Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok, su ile şişerler. Sodyum bentonitleri kalsiyum bentonitlerine oranla daha fazla şişme özelliği gösterir. Şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarında pH değeri 8.5-9.5, şişmeyen bentonitlerde ise 4-7 arasındadır. Şişen bentonitler kuru iken yeşil, gri, koyu gri, ve krem renginde; ıslak halde ise tan ışığı tonundadır. Şişmeyenler ise gri, mavi, yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında renkler almaktadır. Saf beyaz bentonitlere çok az rastlanmaktadır.

Montmorillonit mineralinin birim katmanında iki silika tabakası ve bir alümina tabakası vardır. Oktahedral yapıdaki alümina tabakası, tetrahedral yapıdaki iki silika tabakası arasında yer alır (bkz. altbölüm 2.1.2.). Bu şekilde tetrahedronların tepeleri ile bağlanmasından oluşan katmanın yüzlercesinin üstüste yığılmasıyla partikül boyutu 2 µm'den küçük olan mineral partikülleri ve bu partiküllerin gelişigüzel istiflenmesiyle kil minerali oluşmuştur.

Jeolojik zaman içinde montmorillonit mineralinin silika tabakalarındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si^{4+} yerine Al^{3+} ve Fe^{2+} gibi; alümina tabakalarındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{3+} yerine Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük iyonların geçmesiyle yapının elektriksel dengesi bozularak mineral içinde bir pozitif yük eksikliği ortaya çıkar. Bozulan iyonik yük dengesi katmanlar arasına giren Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi bazı alkali ve toprak alkali katyonlar tarafından dengelenerek elektronötrallik sağlanır (Erdik ve Sarıkaya, 1984; Sarıkaya vd., 1989 a).

Bentonitler birçok farklı endüstride çeşitli kullanım alanları bulmuştur ve birçok ticari ürünün bileşenidir. Ayrıca kil ve topraklarda az miktarda bentonit bileşeninin varlığı malzemenin

özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Bu nedenle gıda, tarım, yapı mühendisliği, seramik ve daha birçok alanda önemli olan bentonitlerin kullanımı onların özelliklerine bağlı olduğu için aşağıda kısaca kullanım alanları ve istenen özellikler birlikte açıklanmıştır.

2.5. Bentonitlerin Kullanım Alanları¹

1) Döküm sanayii: Bentonitin en çok kullanıldığı yerlerden birisidir. Bentonit koloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı döküm kumuna bağlayıcı özellik kazandırır. Döküm kumuna % 2-50 oranında katılan bentonitte aranan özellikler minimum miktarda kille, yüksek bağlama dayanımı ve kum kalıplarında yüksek gaz geçirgenliğini sağlamasıdır.

2) Petrol endüstrisi: Bentonitin en çok kullanıldığı endüstrilerden biridir. Bu alanda bentonit başlıca, sondaj çamuru, katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır.

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. Aktifleştirilmiş bentonitler, alkilasyon ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda kataliz olarak kullanılır.

Petrol ürünlerinden kükürtün, katalizör zehiri olabilecek zararlı elementlerin, istenmeyen asfaltiklerin ve reçinensi maddelerin uzaklaştırılması, asitle muamele edilmiş petrol

¹ Bu altbölümde yararlanılan asıl kaynaklar (Grim ve Güven, 1978; Özkan ve Erkalfa 1977)'dir. Diğerleri metin içinde verilmiştir.

stoklarında kalan asidin nötralize edilmesi için ve rafinasyon işlemlerinde su giderici madde olarak yine bentonitler kullanılmaktadır.

Bu işlemlerde kullanılan bentonitlerin aktivasyonu yağ endüstrisindeki benzer olarak mineral asitlerle yapılır. Kil asitle kaynatıldıktan sonra yıkanır ve uygun boyutlarda öğütülür. Sertliğini ve ısıya dayanıklılığını geliştirmek için 500-600 °C'da kalsine edilir. Demirin uzaklaştırılması için kataliz oda sıcaklığında seyreltik HCl ile yıkanarak demir % 0,15'e kadar indirilebilir.

Yakın geçmişte killerden kraking katalizörü olarak yararlanmada yeni yollar araştırılmaya başlanmıştır. Bu amaçla kil yapısına güçlü katyonlar sokularak zeolite benzer özellikli "pillared" killer, (PILC), geliştirilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin katalitik dönüşümünde böyle moleküller zeolitlerin ince gözenek yapısı içine girmeye elverişli olmadığından, bu amaçla onların yerine, daha geniş gözenek yapısına sahip olan PILC'lerin daha uygun olduğu anlaşılmıştır. Moleküler elek özelliğindeki bir madde olan PILC'ler, yapısı yapay olarak genişletilmiş kil mineralleridir (Özden vd., 1989).

3) Gıda endüstrisi: Şarap, likör, bira, meyva suları ve sirkede bulunan bazı yabancı maddeler bunlara bulanıklık verirler. Bazı bentonitler bu bulanıklığı gidermede oldukça etkindir. 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.

Şeker kamışı şerbetinin renginin giderimi, saflaştırılması ve berraklaştırılması için kireçle birlikte bentonit kullanımı,

yalnızca kireç kullanımından daha iyi sonuç verir.

Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprakları, aktifleştirilmiş bentonitlerdir. Ağartma işlemi yağa renk veren maddelerin bentonitler tarafından adsorplanması esasına dayanır. Bentonitler yağlarda renk giderme yanında; nötralizasyon, su ve koku giderme işlemi de yapar. Pamukçekerdeği, soya, palm, domuzyağı ve hidrokarbonlar gibi bitkisel, hayvansal ve mineral yağların ağartılması için kullanılan bentonitik killerin renk giderme etkinlikleri yüksek, yağ tutma miktarı düşük, filtrasyon karakteristikleri iyi olmalı ve kil, yağın karakterini bozmamalıdır.

4) Seramik sanayii: Bentonit seramik sanayiinde, seramik hamurunun plastisitesini geliştirerek, çalışma kolaylığı sağlar. Yaklaşık % 1 oranında kullanılan bentonit seramik çamurunun homojen karışmasını sağlar, kuruma çatlaklarını ve piştikten sonraki kırılgenliği azaltır.

Seramik sanayiinde kullanılan bentonitlerde aranan özellikler şunlardır:

- a. Bağlayıcı özelliğinin fazla olması,
- b. Renginin beyaz olması,
- c. pH değerinin en az 10 olması,
- ç. Al_2O_3 miktarının yaklaşık % 15 olması,
- d. Fe_2O_3 içeriğinin % 1'den az olması,
- e. % 5 MgO ve hacimce 25 misli su ile karıştırılıp 24 saat bekletildiğinde yapışkan bir jel meydana gelmesi,
- f. 1000 °C'daki kızdırma kaybının % 6'dan az olması,
- g. 1300 °C'da piştikten sonra beyaz veya kirli beyaz renk alması,
- h. 1300 °C'daki boy çekmesinin % 25'den az olması gereklidir.

5) Çimento üretimi: Portland çimentosuna % 1-2 oranında

bentonit ilavesinin beton ve çimento harçlarının çalışılabilme özelliğini arttırdığı, homojenliği sağladığı, ayrıca hava ve su geçirme özelliğini arttırdığı rapor edilmiştir. Bundan başka betonun dayanımını arttırdığı ve donma zamanını azalttığı görülmüştür.

6) Kağıt endüstrisi: Genel olarak bentonitlerin tiksotropi ve viskozite karakteristikleri kağıt üretiminde istenmeyen niteliklerdir. Bu alanda dolgu maddesi olarak kaolinit kullanılmakla birlikte, kağıt endüstrisinde bentonitin özel kullanımları vardır. Kağıt hamuru harcına yaklaşık % 1 bentonit katılması zift, katran, yağlar ve reçinemsı 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 yararlanılır.

7) Boya ve mürekkep üretimi: Boyalarda killerin kullanılması zorunlu olmamakla birlikte, bentonitler inert dolgu olarak boyaya değerli özellikler kazandırabilir.

Bentonitler hem yağ-esaslı hem de su-esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Su-esaslı boyalarda bentonit süspansiyon yapıcı ve koyulaştırıcı rolü oynar. Aynı zamanda hem yağ hem de su-esaslı boyalarda emülsiyon yapıcı olarak kullanılır.

Boyalara yaklaşık % 5 oranında katılan bentonit ayrıca boyanın fırça ile uygulanma ve spreyci olarak kullanılma karakteristiklerini düzelttiği gibi gözenekli yüzeylere penetrasyon kontrolünü sağlar.

Bazı mürekkeplerde kıvam, penetrasyon ve yazma işlemi boyunca buharlaşmanın kontrolü için organik-kaplı (organic-clad) smektitler kullanılmaktadır.

8) İlaç, farmasotik ve kozmetik endüstrisi: Bu alanla ilgili olarak özellikle patent literatürü bentonit içeren birçok formülasyon bulundurur. Fakat bu maddelerde bentonitin kesin olarak nasıl ve hangi miktarda kullanıldığı bilinmemektedir.

Son zamanlarda bentonitin tıbbi kullanımını artmıştır. Morfin, kokain, nikotin ve strychnine toksisitesinde bentonitler antidotal etki gösterir; radyolojik muayeneler için kullanılan baryum sülfat süspansiyonlarına iyileştirir; ve vitamin konsantrasyonlarının hazırlanmasında saflaştırmada kullanılır. Bazı antibiyotiklerin kararlılığının bentonit ilavesi ile arttığı rapor edilmiştir. Alkali bentonitler bazı merhemlerde dolgu maddesi olarak kullanılır. Formülasyonunda bentonit yer alan birçok dışımacunu patenti vardır.

Bentonitler nikotin sülfat, pyretrum, rotenon gibi zehirli maddelerin sulu ortamda püskürtülmesi için hazırlanan ilaçların süspansiyon özelliğini geliştirir. Bentonitle kükürtün kolloidal karışımı mantarlara karşı kullanılan; Kolofog, Koloform, Kolodust, Kolotex ve Kolodip gibi ticari isimler altında bilinen ilaçlardır.

Pestisid hazırlanmasında çeşitli tipte killer taşıyıcı ve sulandırıcı olarak kullanılmaktadır. Kil bitkiler tarafından pestisidin tutulmasında, toksik maddenin tekdüze dispersiyon kazanmasında ve pestisidin toksisitesini korumasında önemlidir. Patent literatüründe, bentonitler birçok pestisid formülasyonunun bir bileşenidir.

İlaç endüstrisinde kullanılan bentonitler; suda çözünmemeli, pH değeri 9.5-10.5, nemi % 5-8 arasında olmalı, 2 g bentonit 100 mL suda en az 24 mL'lik yer kaplamalı ve 6 g bentonit 300 mg MgO ile 100 mL suda 98 mL'lik hacim işgal etmelidir.

9) Sabun, temizleyici ve parlatici bileşikler üretimi:

Bentonitler, karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadır. Asit ile işlem görmüş bentonitin deterjan etkisi artmaktadır. Bentonitin deterjan etkisine ilave olarak dispersiyon yapıcı olması da sabunların etkinliğini arttırmaktadır. Bundan başka sodyum bentonitleri su yumuşatma özelliğine de sahiptir. Özellikle patent literatüründe bentonit içeren birçok temizleyici ve parlatici formülasyonu bulunmaktadır.

Bu alanda kullanılacak bentonitin; rengi beyaz olmalı, ağırlığının on katı su ile karıştırıldığında viskoz bir çözelti oluşmalı, 100 °C'daki ağırlık kaybı % 15'den az, % 24'lük süspansiyonunun pH değeri 8-9 arasında, sıkıştırılmış yoğunluğu 0,85 veya daha büyük olmalı ve 2 g bentonit 10 mL suda şişmelidir.

10) Lastik ve kauçuk üretimi: Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla latekse katkı olarak kullanılır. Aynı zamanda kauçuk-esaslı boyalarda ve kauçuk yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizasyonu için kullanılır.

Bu endüstri için bentonitte aranan özellikler; kumdan arınmış olmalı, nemi % 4 veya daha az, 1000 °C'da kızdırma kaybı % 8,5 veya daha az olmalı ve "malachite green" boyasını fazla absorbe etmemelidir.

11) Yangın söndürücü olarak bentonit: 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.

12) Yapıştırıcılarda bentonit: Bentonitlerin yüksek dispersiyon ve süspansiyon karakteristikleri, onları lateks

ve asfaltik maddeler için yapılan bazı yapıştırıcılarda yararlı kılar. Çok sayıda Amerikan patenti nişasta, kazein ve sodyum silikat yapıştırıcıların bentonit içerdiğini gösterir. Bazı organik sıvılarda jelleşme özellikleri nedeniyle, bazı yapıştırıcı tiplerinde organik-kaplı smektitlerin kullanıldığı bilinmektedir.

13) Su arıtımında bentonit: Bentonitler dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeniyle su arıtımında kullanılmaktadır. Çoğunlukla bentonit suya alum (şap) ile birlikte eklenir. Alum kilin kolloidal halde biraraya gelerek topaklanmasını sağlar, aksi halde çökme olmaz. Pissu ve endüstriyel atıksuların bentonit ile muamelesi tatmin edici bir arıtma sağlayabilir.

14) Smektit-organik kompleksleri: Uzun zamanlardan beri bilinen smektit-organik kompleksleri iyon değişim reaksiyonları yardımıyla elde edilebilmektedir. Organik katyonun doğasına ve büyüklüğüne bağlı olarak, bentonitin smektit partikülleri tamamen bir veya daha fazla moleküler katman kalınlığında organik moleküller ile kaplanabilir. Böyle organik kaplı partiküller hidrofobik ve oleofiliktir. Bunlar çeşitli organik bileşiklerle polimerize olabilir.

Yine smektit-organik kompleksleri polar organik moleküller ile smektitlerin tepkimesi yardımıyla elde edilebilmektedir. Organik molekülün polaritesi ile tepkimenin asiditesi artar ve adsorplanmış suyun yerdeğiştirmesi için yeterli olabilir. Polar moleküllerin hidrojen bağları sayesinde tutulduğu düşünülmektedir. Oldukça polar moleküllerin bulunduğu durumda smektitin bazal yüzeyleri üzerinde katmanlar birkaç molekül kalınlığında adsorplanabilir.

Son yıllarda bu konuda oldukça fazla sayıda araştırma yapılmaktadır. Organik-kaplı bentonitler ticari olarak

üretilmekte ve Bentone, Astrotone v.b. isimler altında satılmaktadır.

15) Tarım ve hayvancılıkta bentonit kullanımı: Bitkilerin gelişimi için bir toprakta aranan nitelikler şöyle özetlenebilir: Optimum su tutma kapasitesi olmalı, bir yağmur sonrası toprak hemen kurumamalı ya da çok uzun süre ıslak kalmamalıdır. Toprak, kurduğunda bitki köklerine penetrasyonu zorlaştıracak kadar sertleşmemelidir. Kolayca işlenebilmelidir. Gübreler için önemli tutma kapasitesine sahip olmalı, gübrelemeyi izleyen ilk yağmurdan sonra ilave edilen malzemeler tutulmalı, ancak toprakta sabitleşmemelidir. Organik maddeleri tutma kapasitesi olmalıdır. Böylece bozunma ve oksidasyon elimine edilir. Toprak, bitki büyümesi için gerekli kalsiyum, potasyum gibi kimyasal bileşenleri içermeli, bitki gelişimini geciktiren veya engelleyen sodyum gibi kimyasal elemanları çok miktarda bulundurmamalıdır.

Yukarda özetlenen nitelikler ile, onların olası korelasyonlarının düşünülmesi yardımıyla bentonitler tarımsal açıdan değerlendirilebilir.

Bentonitler absorplama ve büyük miktarda su tutma özelliğine sahiptir. Sodyum bentoniti aşırı miktarda su absorplamaya eğilimlidir, bu nedenle aşırı derecede ıslak ve plastik olabilir. Kalsiyum bentonitinin su absorpsiyon kapasitesi daha azdır ve bu karakteristik bitkiler için daha uygundur. Sodyum bentoniti kururken hacmi küçülür ve sertleşir. Bu özellik tarım için uygun değildir. Bentonitler yüksek katyon değişim kapasiteleri sebebiyle bitki besinlerini tutma bakımından da elverişlidir.

Aynı zamanda bentonitler, organik maddeleri tutma ihtiyacı açısından da tatmin edicidir. Buna rağmen oleofilik olmaları, çeşitli organik molekülleri adsorbe etme kabiliyetleri ve smektit killerinin katalitik özellikleri sebebiyle tarımsal kullanım için bazı şüpheler vardır.

Kalsiyum bentonitleri bitkilerin gelişimi için ihtiyaç duyulan kalsiyumu sağlar. Artık bilinmektedir ki iz miktardaki bazı elementler bazı bitkilerin gelişimi için aşırı derecede elverişli ya da o derece zararlı olabilmektedir. Örneğin domates için bakır, yumuşak meyvalar için mangan yararlıdır. Bazı bentonitler doğal olarak böyle elementleri içermektedir. Ayrıca sorpsiyon özellikleri sebebiyle bentonitik topraklara böyle elementlerin verilmesi bağıl olarak kolay olabilmektedir.

Bentonitler peletlenmiş hayvan besinlerinde bağlayıcı ve ıslak-lapa tipi hayvan yiyeceklerinde süspansiyon yapıcı madde olarak % 1-5 oranında kullanılmaktadır.

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 granüler halde (10-30 mesh) bentonitik killer kullanılmaktadır. Kil oldukça yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip olduğundan bir absorban ve koku giderici olarak görev yapar. Killer 400-1000 °C arasında kalsine edilerek absorpsiyon kapasiteleri geliştirilebilir. Bu kullanım için uygunluğu belirlenen kurutulmuş granüler bentonitlere çeşitli kimyasallar ilavesi ile daha ileri koku kontrolü, dezenfektan ve pestisid özellikleri kazandırılabilir.

16) Radyoaktif atıkların arıtımı: Atom enerjisindeki gelişmeler ile yüksek biyolojik toksisitesi olan radyoaktif maddeleri taşıyan atıksuların yüzey sularına deşarjı çevre açısından önemli bir faktör olmuştur.

Önemli fizyon ürünleri olan sezyum, stronsyum ve baryum gerek nükleer denemeler gerekse nükleer reaktörlerdeki kazalar ve nükleer atıklardaki sızıntılardan dolayı çevreye salındığı ilk 1000 yıl içerisinde çevredeki radyoaktivitenin en önemli kaynağıdır

(Erten vd., 1989).

Stronsyum ve sezyum izotopları yarı ömürlerinin uzun olması nedeniyle özellikle önemlidir. ^{137}Cs ($t_{1/2}=30,2$ yıl), ^{90}Sr ($t_{1/2}=28,8$ yıl) ve ^{140}Ba ($t_{1/2}=12,8$ gün). ^{90}Sr sütü hozması, kemiklerde ve dokularda birikmesi dolayısıyla özel bir öneme sahiptir. ^{137}Cs ise Liçer adı verilen bir deri hastalığına sebep olmaktadır (Kor, 1974).

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

Yüksek katyon değişim kapasiteleri nedeniyle bentonitik killer ^{137}Cs ve ^{90}Sr izotoplarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ancak kil tarafından tutulan radyoizotopların sabitleşmesi istenmektedir. Bu nedenle katyon değişim kapasiteleri bağıl olarak düşük olmasına rağmen spesifik sabitleşme özellikleri nedeniyle bentonit yerine illitler önerilmektedir.

2.6. Sepiolit

Çok eski tarihlerden beri bilinen sepiolitler ilk olarak 1789'da Werner tarafından deniz köpüğü anlamında "meerschaum" olarak adlandırılmıştır. Sepiolit ismi ise Yunanca mürekkep balığının, "sepia", gelişmemiş kabuğunu dolduran sepiolite benzer bir madde ve taş anlamına gelen, "lithos" kelimelerinden türetilmiştir. Bugün herkes tarafından sepiolit terimi kullanılmaktadır (Millot, 1970; Kuzvart, 1984).

Sepiolit ilk defa 1723'de Budapeşte'de daha sonra 1757'de Ruhla'da (GDR), pipo üretimi için kullanılmıştır. Dünya'daki en büyük sepiolit yatakları Eskişehir yakınlarındadır ve yaklaşık 200

yıldır işlenmektedir. Üretim 1869'da yaklaşık 360 ton ile maksimuma ulaşmıştır. 1942-1956 yılları arasında ortalama yıllık üretim 16 ton kadardır.

Sepiolit gözenekli, hafif, ıslanıldığında yumuşayan ve kuruduktan sonra sertleşen, yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip bir kil mineralidir. Özgül ağırlığı yaklaşık 2 olmasına karşın yüksek porozitesi nedeniyle su üzerinde yüzer (Kuzvart, 1984).

Literatürde sepiolitlerin çeşitli oluşum tarzlarından bahsedilmektedir. Örneğin; bu mineraller de attapulgitler gibi ya lifli özellikte dağ ormanlarından, ya hidrotermal damarlarda, ya da göl ve denize ait tortul kayalarda topraklı özellikte oluşmuşlardır (Millot, 1970). Sepiolit yumruları serpentinit ve manyezitin yüzeysel bozunma kabuklarının bir bileşenidir. Yumrular birikinti ve alüvyal tortular içinde bulunabilir (Kuzvart, 1984).

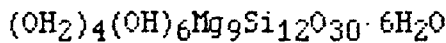
Fersmann 1913'de izomorf bir seri, paligorskit serisi, tanımlamıştır. Bu serinin magnezyum ucunu, sepiolit ve bilinmeyen alüminyum ucunda paramontmorillonitler olarak isimlendirmiştir. Daha sonraki çalışmalar böyle sürekli bir serinin olmadığını göstermiş ve bunların farklı yapıda mineraller olduğu bulunmuştur. Birincisi alümina-magnezyum yerdeğiştirmeleri ile oluşan attapulgit, ikincisi özellikle magnezyumdan oluşan sepiolittir.

Sepiolit için 1937'de Longchambon bir Si_4O_{11} amfibol zincir yapısı, 1938'de J. De Lapparent ise Si_4O_{10} katman yapısı önermiştir. Bradley'nin 1940'da attapulgit için önerdiği, büyük oyuklar içeren tuğla şeklindeki yapıya benzer bir yapıyı 1955'de Nagy ve Bradley sepiolit için önermiştir.

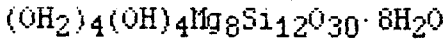
Şekil 2.6.'da 1956'da Brauner ve Preisinger tarafından verilen yapı taslağı gösterilmiştir.

Önerilen yapısal formüller ise aşağıdadır:

Sepiolit,

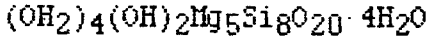


Nagy ve Bradley, 1955



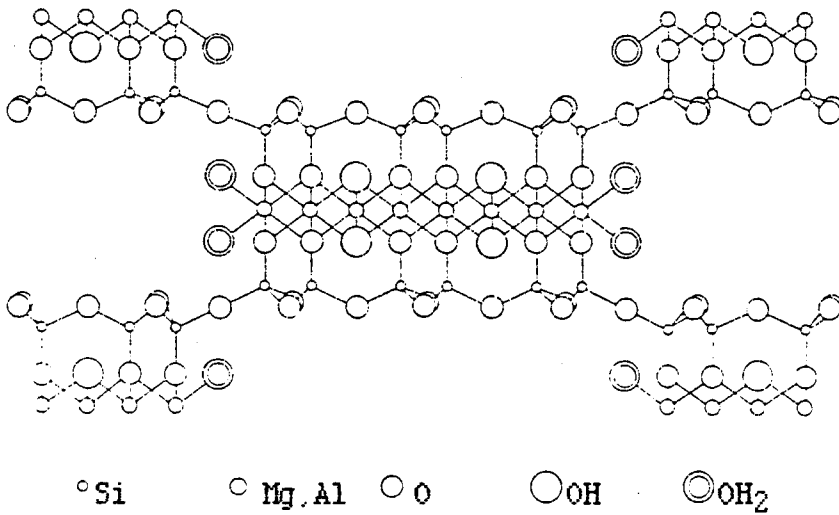
Brauner ve Preisinger, 1956

Attapulgit.



Bradley, 1940

Attapulgitler ve sepiolitlerin kimyasal bileşimleri montmorillonit grubunun bazı üyelerine oldukça yakındır. Ancak Magnezyum montmorillonitleri lifli yapıda değil, düz katmanlar halindedir (Millot, 1970).



Şekil 2.6. Sepiolitin şematik yapısı

Sepiolit mineralleri, 6 aktif oksijen ile sarılı ikili silika zincirlerinin alüminyum veya magnezyum atomlarıyla bağlanmasından oluşan lifleri en karmaşık biçimde içermektedirler. Attapulgit, sepiolit ve paligorskit mineralleri tümüyle izotropi özelliği göstermekte olup tabakalı yapı ile hiçbir ilişkileri yoktur. Yaklaşık 60 nm uzunluğundaki sepiolit liflerinin maksimum entropiye ulaşacak şekilde kendiliğinden en karmaşık biçimde dağılması gözeneklilik ve özgül yüzey alanı en büyük olan kil mineralinin oluşmasına neden olmuştur. Sepiolitin özgül gözenek hacmi 0,7-0,8 cm³g⁻¹, özgül yüzey alanı ise 350 m²g⁻¹ civarındadır (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

Sepiolitlerin başlıca kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir: adsorban, ağartıcı, moleküler elek ve katalizör imali, otomobil, elektrik, lastik ve kağıt sanayii, yakıt temizleme, füze ve diğer uzay araçlarının başlık iç kaplamalarının yapılması, leke çıkarma işleri, pipo, sigara ağızlığı ve bunların nikotin ve katran emici bölümlerinin yapımı ve çeşitli süs eşyalarının yapımı (Sarıkaya ve Ceylan 1989 b; Tekin, 1973).

3. ADSORPSİYON KAVRAMI

3.1. Temel Kavramlar

Adsorpsiyon, genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir gaz veya çözünenin birikimidir; ya da bir başka deyişle arayüzeyde derişim değişmesidir (Voyutsky, 1978; Berkem ve Baykut, 1984).

Burada gaz veya çözünen madde "adsorplanan", bunları adsorplayan katı veya sıvı da "adsorban" olarak isimlendirilir .

Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise "adsorpsiyon sistemi" adı verilir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Çözünen madde veya gaz molekülleri katının içine doğru yayılıyorsa olay "absorpsiyon" dur. Absorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç "sorpsiyon" olarak adlandırılır (Voyutsky, 1978).

Kömür üzerinde gazların adsorpsiyonu 18.YY'ın başlarında C. Scheele tarafından ileri sürülmüştür. Bir çözeltiden maddelerin adsorpsiyon olayına ilk defa 1785'de Rus bilim adamı T. Lowitz tarafından işaret edilmiştir. 1814'de İsveç'li bilim adamı N. Saussure tüm gözenekli yapıların, gazları adsorplama kapasitesi olduğunu ve bu durumda genellikle ısı açığa çıktığını bulmuştur. 19.YY'ın sonlarında Amerikan fizikçi G. Gibbs adsorpsiyonun genel termodinamik kuramını çalışmıştır. 20.YY'da adsorpsiyon olayı I. Langmuir, M. Polanyi, J. de Boer, L. Gurvich, N. Shilov, M. Dubinin, A. Kiselev, S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J.J. Kipling, C.H. Giles ve diğerleri tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir (Voyutsky, 1978).

Katı yüzeylerde adsorpsiyon çok karmaşık bir süreçtir ve henüz tam olarak anlaşılammıştır (Hill, 1977). Buna rağmen katı yüzeylerde gerçekleşen tüm adsorpsiyon olayları iki ana gruba ayrılabilir: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ya da

kısaca fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon. Adi sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon, yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrupol etkileşmelerini içeren moleküllerarası kuvvetler yardımı ile oluşur ve van der Waals veya ikincil valens kuvvetlerini içerir. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyona "van der Waals adsorpsiyonu" da denir. Kemisorpsiyon ise adsorban ve adsorplanan maddeler arasındaki elektron transferinin neden olduğu kimyasal etkileşmeleri içerir. Kemisorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200 °C'in üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ yapabilecek büyüklüktedir. Kemisorpsiyon aktiflenmiş adsorpsiyon olarak da adlandırılır (Hill, 1977; Vermeulen, 1985). Fiziksel adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun oluşmasına sıcaklığın etkisi demir üzerinde azotun davranışı ile örneklenebilir. Sıvı azot sıcaklığında, -190 °C, azot demir üzerinde azot molekülleri, N₂ şeklinde fiziksel olarak adsorplanır. Adsorplanan N₂ miktarı sıcaklığın artmasıyla hızla azalır. Oda sıcaklığında demir üzerinde azot hiç adsorplanmaz. Yüksek sıcaklıklarda, ~500 °C, azot demir yüzeyinde azot atomları şeklinde kemisorplanır (Castellan, 1983).

Fiziksel adsorpsiyon daima tersinirdir. Kemisorpsiyon ise genellikle tersinmez bir süreçtir. Kemisorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal kuvvetlerle bağlıdır ve doğal olarak adsorbanın yüzeyinde hareket edemez. Buna "lokalize adsorpsiyon" denir. Fiziksel adsorpsiyonda hem lokalize adsorpsiyon hem de lokalize olmayan adsorpsiyon gerçekleşebilir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşmaları gerekir. Halbuki, böyle engeller eğer yeteri kadar büyükse aşılamaz. Elbette, lokalize fiziksel adsorpsiyon sıcaklık yükselmesiyle, moleküllerin kinetik enerjisindeki artış ve potansiyel engeli aşma kapasitesindeki artış ile lokalize-olmayan duruma geçebilir.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir. Adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etmeye eğilimlidir, fakat bu desorpsiyon ile engellenmiştir. Desorpsiyon, adsorpsiyon karşıtı bir süreçtir. Her adsorplanan derişimi için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumu vardır. Elbette, daha yüksek adsorplanan derişimi daha fazla miktarda adsorpsiyon demektir. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve açıktır ki; daha yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon daha küçüktür (Voyutsky, 1978).

Bir gazın ve buharın bir katı üzerindeki adsorpsiyonu, sistemin serbest enerjisindeki azalmanın eşliğinde oluşur. Adsorplanan gaz molekülleri ya tamamen tutunurlar, ya da yüzey üzerinde serbestçe iki boyutlu hareket edebilirler. Adsorpsiyondan önce gaz molekülleri üç boyutta serbest hareket ettiklerinden, adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalır. Adsorplanmış gaz daha düzenli bir duruma geldiği için entropide bir azalma olur ve

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.1)$$

bağıntısına göre adsorpsiyon olayı daima ekzotermik (ısı veren) bir olay olacaktır.

Pratikte bu sebeple kemisorpsiyon ekzotermik bir süreç olarak bilinmektedir ve geçmişte endotermik adsorpsiyonun olamayacağı ifade edilirdi. Halbuki kemisorpsiyonda bir molekül ayrışır ve eğer molekülün ayrışma enerjisi, yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyükse süreç endotermik olabilir. Kendiliğinden oluşan süreçlerde Gibbs serbest enerji değişimi negatif olmalıdır, yalnızca endotermik adsorpsiyon durumunda büyük bir pozitif entropi değişimi gözlenebilir (Hill, 1977).

Uygulamada fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırdedilebilmesi için deneysel çalışma gerekir. Bu ayırım yapılırken gözönünde bulundurulacak bazı kriterler aşağıda özetlenmiştir.

En önemli kriter adsorpsiyon süreçlerine eşlik eden entalpi değişiminin büyüklüğüdür. Fiziksel adsorpsiyonda genellikle adsorplanan gazın molü başına 2-6 kcal.mol⁻¹ ısı açığa çıkar. Fiziksel adsorpsiyon ısısı bazen 20 kcal.mol⁻¹ değerine ulaşabilir. Örneğin grafit halindeki karbon siyahı üzerinde argon ve kriptonun Fiziksel adsorpsiyon ısıları sırasıyla 2,70 ve 3,90 kcal.mol⁻¹ 'dir. Aynı sıcaklıkta sıvılaştırma ısıları 1,55 ve 2,31 kcal.mol⁻¹ 'dir. Yani, fiziksel adsorpsiyon sonucu açığa çıkan enerji genellikle gazların sıvılaştırma ısıları kadardır. Bu ısı buharlaşma ısısı ve süblimleşme ısısı arasındadır. Kemisorpsiyona eşlik eden entalpi değişimi fiziksel adsorpsiyonunkinden oldukça büyüktür ve genellikle 20-50 kcal.mol⁻¹ arasında değişir. Çok nadir 20 kcal.mol⁻¹ 'in altında, bazı hallerde ise 100 kcal.mol⁻¹ değerinden fazla olur. Örneğin bazı metaller üzerinde oksijenin kemisorpsiyon ısısı birkaç yüz kcal.mol⁻¹ 'dir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayrılması için ikinci kriter sürecin oluşma hızıdır. Genellikle fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre çok daha hızlı gerçekleşir. Desorpsiyon hızı da adsorpsiyon tipine karar verilmesinde yol gösterir.

Üçüncü bir kriter sıcaklık aralığı veya adsorplanan miktara sıcaklığın etkisidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı sıcaklık artışı ile daima düzenli olarak azalır. İşlem basıncında normal kaynama noktasının ve hatta maddenin kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda önemli derecede kemisorpsiyon olabilir.

Adsorpsiyon tipleri arasında ayırım yapabilmek için diğer bir karakteristik, gaz-katı etkileşmesindeki spesifiklik (specificity) derecesidir. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir. Adsorplanan

maddenin kısmi basıncının doygunluk buhar basıncına oranının yeterince büyük olması sağlanmışsa, verilen bir gaz için tüm yüzeylerde fiziksel adsorpsiyon olacaktır. Kemisorpsiyon katının yüzeyinde oluşan bir kimyasal tepkime olduğuna göre ve tepkime olasılığı maddelerin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesifiktir ve kemisorpsiyon yalnızca, adsorplanan adsorban ile bir kimyasal bağ oluşturabilecek durumda ise gerçekleşir (Hill, 1977).

3.2. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit bir sıcaklıkta denge basıncı veya denge derişimine karşı, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının grafiği adsorpsiyon izotermi olarak bilinir (Hill, 1977; Berkem ve Baykut, 1984).

Adsorpsiyon izotermi Brunauer, Deming, Deming ve Teller tarafından beş ana kategoriye ayrılmıştır. Buna BDDT sınıflandırması da denir (Şekil 3.1.).

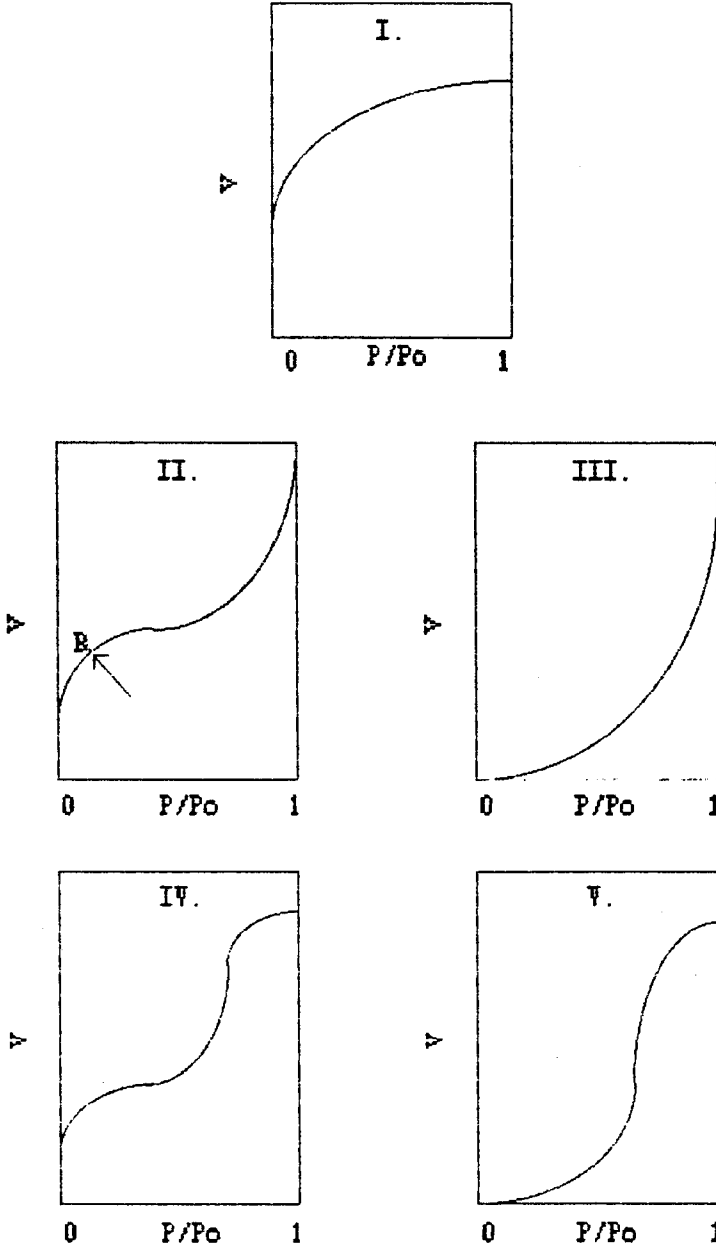
I. tip izotermi Langmuir tipi olarak bilinir ve muhtemelen tek tabaka oluşumuna karşılık gelen bir sınırlayıcı adsorpsiyon değerine monotonik bir yaklaşım ile karakterize edilirler. Bu tip davranış kemisorpsiyon için beklenen bir olaydır.

Diğer izotermi bu tek tabaka tamamlanmasına karşılık gelen bir doygunluk sınırına erişilmez. II. tip normal olarak fiziksel adsorpsiyonda gözlenen çok tipik bir örnektir. B noktası (eğrinin diz kısmı) kabaca tek tabakanın tamamlanmasına karşılıktır.

IV. tip davranış II. tipe benzer ve sağ tarafta ordinata yatay yaklaşım ile sınırlı gözenek hacmini belirtir. Bu tip eğri nispeten gözenekli yapılarda gözlenir.

III. ve V. tiplere bağlı olarak daha az rastlanır. Bunlar tek tabaka adsorpsiyonunu oluşturan kuvvetlerin bağlı olarak zayıf olduğu durumlardır (Hill, 1977).

Çeşitli araştırmacılar tarafından birçok adsorpsiyon kuramı geliştirilmiş ve birçok izoterm denklemi türetilmiştir. Freundlich, Langmuir, BET, Harkins-Jura, deBoer, Polanyi, DRK, Temkin, ... denklemleri bunlardan bazılarıdır.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri

3.2.1. Freundlich izotermin

Adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi ilişkisini göstermek üzere H. Freundlich tarafından 1907 'de kendi adıyla anılan şu bağıntı önerilmiştir:

$$x/m = k \cdot C^n \quad (3.2)$$

Burada;

x : m gram katı tarafından adsorplanan madde

C : çözelti denge derişimi

k, n : denel sabitlerdir ($n < 1$).

Freundlich eşitliği orta derişim aralığında kullanılır, düşük ve yüksek derişimlerde iyi sonuç vermez. Çünkü düşük derişimlerde x/m , C 'nin birinci kuvvetiyle orantılıdır, yüksek derişimlerde ise x/m , C 'den bağımsız olan sabit bir limit değere ulaşır. (3.2) bağıntısı aşağıdaki gibi doğrusal biçimde yazılabilir:

$$\ln(x/m) = \ln k + n \cdot \ln C \quad (3.3)$$

$\ln C$ 'ye karşı, $\ln(x/m)$ 'in grafiği, eğimi n ve kesim noktası $\ln k$ olan bir doğrudur.

3.2.2. Langmuir izotermin

1915 yılında I. Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan Langmuir izoterm denklemin gaz-katı adsorpsiyonunda her basınç aralığında kullanılmaktadır. Eşitlik Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik ve Fowler tarafından da istatistiksel olarak türetilmiştir.

Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon

tiplerine karşılık gelir ve analizler aşağıda belirtilen ana varsayımlara dayanır.

1) Gaz faz molekülleri yüzeyde "adsorpsiyon yerleri veya merkezleri (adsorption sites)" adı verilen ayrı noktalarda adsorplanmıştır. Her bir yer yalnızca bir tek maddenin adsorplanması için uygundur.

2) Adsorplanan maddenin enerjisi yüzey üzerinde herhangi bir yerde aynıdır ve adsorplanmış komşu bir molekülün olup olmasına bağlı değildir. Bu varsayıma göre komşu moleküller arasındaki kuvvetler ihmal edilecek kadar küçüktür ve boş bir yerde adsorplanma olasılığı, bitişik yerin dolu olup olmadığına bağlı değildir. Bu varsayım özellikle kemisorpsiyon durumunda pek doğru değildir.

3) Mümkün olan maksimum adsorpsiyon miktarı tek tabaka oluşumuna karşılık gelir. Bu kabul fiziksel adsorpsiyon süreçleri için uygun değildir.

4) Adsorpsiyon lokalizedir ve gaz faz moleküllerinin boş yerlere çarpmasıyla olur.

5) Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir izotermi için matematiksel bir ifade türetimine kinetik yaklaşımda, yüzeyde adsorpsiyon hızının, gaz fazındaki adsorplananın kısmi basıncının yüzeyin kaplanmamış kesrinin çarpımı ile orantılı olduğu kabul edilir. Eğer adsorplanan gaz tarafından işgal edilen yüzeyin kesri θ ile gösterilirse ve adsorplanan bir başka madde yoksa, yüzeyin boş kalan kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Adsorplanan gazın kısmi basıncı P ise, adsorpsiyon hızı aşağıdaki gibi verilir:

$$r_{ads} = k \cdot P \cdot (1-\theta) \quad (3.4)$$

Burada k , "sahte (pseudo) hız sabiti" olarak kabul edilir.

Desorpsiyon hızı sadece adsorplanan moleküllerin sayısına bağlıdır.

$$r_{des} = k' \cdot \theta \quad (3.5)$$

Burada k' , desorpsiyon süreci için sahte hız sabitidir. Denge de adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşittir.

$$k \cdot P \cdot (1 - \theta) = k' \cdot \theta$$

Böylece adsorplanan tarafından işgal edilen yüzey kesri,

$$\theta = \frac{k \cdot P}{k' + k \cdot P} \quad (3.6)$$

şeklindedir. Eğer adsorpsiyon hız sabitinin desorpsiyon hız sabitine oranı, adsorpsiyon denge sabiti, ($K = k/k'$), olarak alınırsa (3.7) denklemi yazılabilir.

$$\theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad (3.7)$$

İşgal edilen yerlerin kesri, gerçekte adsorplanan gaz hacminin, V , tek tabaka oluşması için gerekli olan gaz hacmine, V_m , oranına eşittir.

$$\theta = \frac{V}{V_m} \quad (3.8)$$

Her iki hacimde standart şartlarda veya sabit bir referans sıcaklık ve basıncında ölçülür. Son iki denklem adsorplanan miktar ve gaz basıncı arasındaki bağıntıyı verecek şekilde birleştirilebilir.

$$V = \frac{V_m \cdot K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad (3.9)$$

P 'ye karşı V'nin grafiği I. tip bir izoterm (Şekil 3.1) verir. P 'nin düşük değerlerinde K·P terimi 1 ile karşılaştırıldığında küçüktür ve adsorplanan miktar basınçla lineer olarak değişir. Yüksek basınçlarda K·P terimi, 1 yanında büyüktür ve yüzey kaplanması yaklaşık olarak tamamlanmıştır. Bu durumda V, V_m değerine yaklaşır.

Son denklem, deneysel veri analizinde kullanılan birkaç ifadeye dönüştürülebilir. Buna rağmen genellikle aşağıdaki biçimi tercih edilir (Hill, 1977).

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m \cdot K} + \frac{P}{V_m} \quad (3.10)$$

I. tip adsorpsiyon davranışı geçerliyse, P 'ye karşı çizilen P/V grafiği, eğimi $1/V_m$, kesim noktası $1/V_m \cdot K$ olan bir doğru olmalıdır

Langmuir denklemi çözüldüğü takdirde adsorpsiyon için aşağıdaki gibidir.

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{k \cdot b} + \frac{C}{b} \quad (3.11)$$

Burada,

C : Çözünenin denge derişimi

x : m gram madde tarafından adsorplanan miktar

b,k: denel sabitlerdir.

Langmuir izotermi adsorpsiyonun tek tabaka olduğu hallerde geçerli olduğundan yüksek basınç veya derişimlerde adsorpsiyon değeri bir maksimuma erişmelidir. Halbuki Freundlich eşitliği adsorpsiyonun basınç veya derişimle sürekli olarak artması gerektiğini belirtir.

3.2.3. Brauner Emmett Teller (BET) izotermi

Brauner, Emmett ve Teller tarafından türetilen ve kısaca BET denklemleri olarak bilinen bağıntı P/P_0 bağılı denge basıncında adsorplanan gaz veya buharın normal şartlardaki hacmi V olmak üzere şu şekildedir:

$$\frac{P/P_0}{V \cdot (1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.12)$$

BET denklemlerine göre çizilen grafik $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında bir doğru verir. Bu doğrunun eğimi ve ordinatı kestiği noktadan sırasıyla V_m tek tabaka kapasitesi ve C sabiti bulunabilir. C değeri birinci tabakanın E_1 adsorpsiyon ısısına, adsorplanan maddenin E yoğunlaşma ısısına ve mutlak sıcaklığa bağılı olup yaklaşık olarak şöyle verilir:

$$C \approx \exp(E_1 - E) / R \cdot T \quad (3.13)$$

Eğer $E_1 \gg E$ ise $C \gg 1$ ve $1/C \approx 0$ alınabilir. Buna göre ordinatı kesim noktası $1/V_m \cdot C \approx 0$ ve eğimi

$$\frac{C-1}{V_m \cdot C} \approx \frac{1-1/C}{V_m} \approx \frac{1}{V_m}$$

olan denklem aşağıdaki şekli alır.

$$\frac{P/P_0}{V \cdot (1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.14)$$

Bu koşullarda BET denkleminin düşük basınçlarda grafiği orijinden geçen bir doğrudur. Bu yaklaşım ile yapılan hata deney hatalarından daha küçüktür. Buna göre $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında birtek adsorpsiyon ölçümünden elde edilecek nokta orijinden geçirilerek BET doğrusu elde edilir. Bu doğru yardımıyla yüzey alanı bulmaya "tek nokta yöntemi" adı verilir (Alkış, 1982).

Başlangıçta diğerleri gibi bu denklem de gazlar için türetildiği halde daha sonraları çeşitli araştırmacılar tarafından çözeltilen adsorpsiyon süreçleri için modifiye edilmiştir.

Çözeltilen adsorpsiyon için (3.12) nolu eşitlikte bağıl basınç, (P/P_0) , yerine C/C_0 , adsorplanan gaz hacmi, V , yerine x/m ve C sabiti yerine k yazılır.

$$\frac{C}{x/m \cdot (C_0 - C)} = \frac{1}{V_m \cdot k} + \frac{k-1}{V_m \cdot k} \cdot \frac{C}{C_0} \quad (3.15)$$

BET denkleminin yeniden düzenlenen bu şekli C/C_0 ve $C/[x/m \cdot (C_0 - C)]$ koordinatlarında düzgün bir doğru gösterir. Doğrunun eğimi $f = k - 1/V_m k$ ve düşey eksen kesim noktası $i = 1/V_m k$ 'dır (Tanın ve Gürgey, 1987).

Tiren Gu tarafından çözeltilerden multimoleküler adsorpsiyon için modifiye edilmiş BET denklemi aşağıdaki biçimdedir.

$$\frac{k \cdot C/C_0}{x/m \cdot (1 - k \cdot C/C_0)} = \frac{1}{(x/m)_m \cdot b} + \frac{b-1}{(x/m)_m \cdot b} \cdot k \cdot C/C_0 \quad (3.16)$$

Burada,

x/m : adsorpsiyon değeri

C/C_0 : indirgenmiş denge derişimi

$(x/m)_m$: tek tabaka kapasitesi

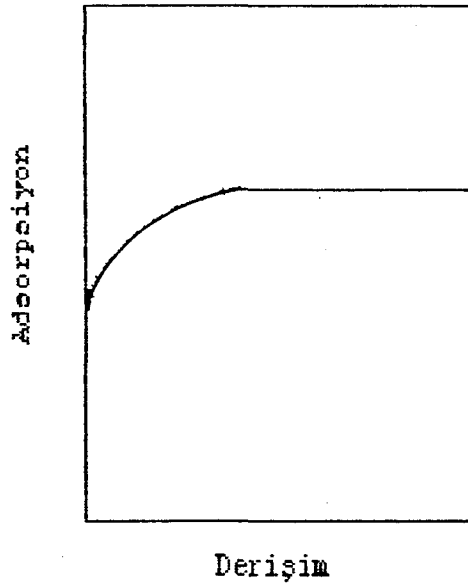
b, k : deneysel sabitlerdir.

$k \cdot (C/C_0)$ 'a karşı $(k \cdot C/C_0) / [x/m \cdot (1 - k \cdot C/C_0)]$ 'ın grafiği doğru olacak şekilde uygun k değeri deneme-yanılma yöntemiyle bulunduktan sonra kesim ve eğimden $(x/m)_m$ ve b sabitleri hesaplanır. Örneğin k 'nın değeri amil alkol için 0,60; sikloheksanol için 0,40 ve fenol için 0,60 tır (Gu, 1982).

3.3. Çözeltilerden Adsorpsiyon

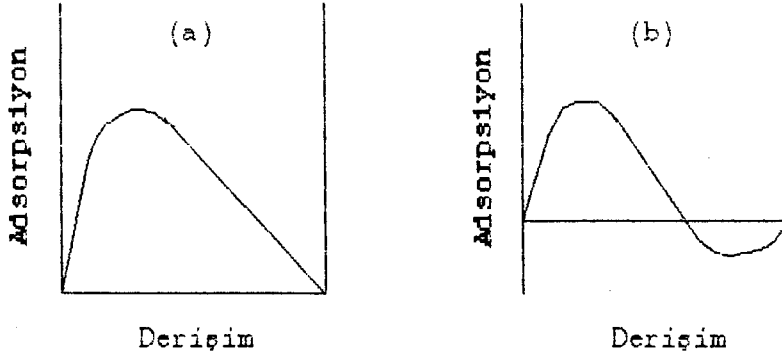
Sıvı fazdan adsorpsiyon ile ilgili ilk çalışmalar Freundlich tarafından yapılmıştır. İlk deneylerde genellikle sulu çözeltiler ve adsorban olarak da çeşitli tipte odun kömürü kullanılmıştır.

Özellikle çözeltilerden katı çözünenin adsorpsiyonunda gözlenen en yaygın izoterm, Şekil 3.2. 'deki gibidir. Bu tür doygunluğa ulaşmış izotermler için Freundlich eşitliği uygulanamaz. Böyle sistemler için Langmuir denklemi iyi sonuç verir.



Şekil 3.2. Çözeltiden adsorpsiyon için tipik bir izoterm

Çözeltiden adsorpsiyonda Freundlich ve Langmuir eşitlikleri ile açıklanamayan izotermelere de rastlanır (Kipling, 1951; Inel vd.'nden, 1989). Oda sıcaklığında asetik asit ve su her oranda karışabilir. Odun kömürü üzerinde bu karışımdan asetik asit adsorpsiyonu tüm derişim aralığında çizilirse Şekil 3.3.a.'daki izoterm ele geçer. Etanol-benzen sistemi için odun kömürü üzerinde benzen adsorpsiyonu ise Şekil 3.3.b.'dekine benzer bir izoterm verir. Çözeltiden adsorpsiyonda çözünen yanında çözücü de adsorplanabileceğinden bu tip izotermeler elde edilebilir. Şekil 3.3.b.'deki izotermde benzenin negatif adsorpsiyonu, etanolün tercihli adsorpsiyonu görülmektedir. Tamamen çözünen ikili sıvı karışımlarının adsorpsiyon izotermelerinde her iki uçta adsorpsiyon sıfır olur. Sıfır adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde her iki bileşenin tekdüze adsorpsiyonlarını gösterir, yani bu noktalarda çözeltinin bileşiminde değıişim gözlenmez. Bu şekilde çözelti derişiminden hesaplanan adsorpsiyon, "gözlenen", "seçimli" veya "karma" adsorpsiyon olarak ifade edilir.



Şekil 3.3.a. Asetik asitin sulu çözeltisinden odun kömürü üzerine adsorpsiyon izotermi
 b. Benzenin etanoldeki çözeltisinden odun kömürü üzerine adsorpsiyon izotermi

Bazı varsayımlarla ve uygun buhar adsorpsiyon verilerini kullanarak karma adsorpsiyon izotermlerinden bileşenlerin bireysel adsorpsiyon izotermleri belirlenebilir .

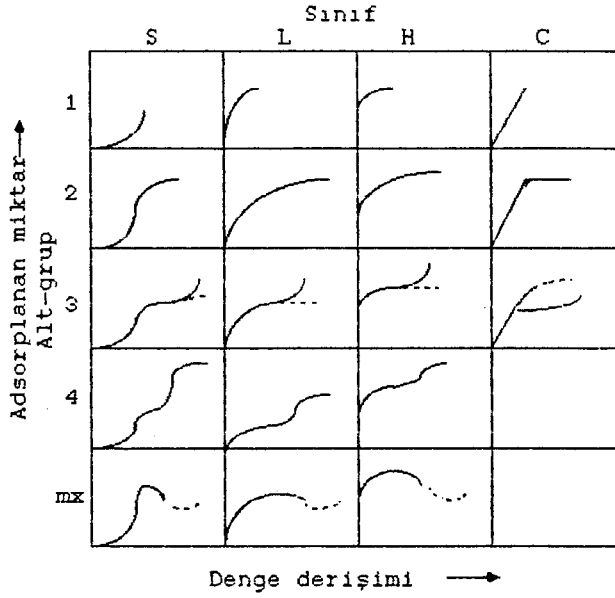
Giles ve çalışma arkadaşları tarafından çözücüden adsorpsiyon için izotermlerin sınıflandırılması Şekil 3.4.'te gösterildiği gibi yapılmıştır.

Tüm izotermler başlangıç eğimlerine göre dört ana sınıfa ayrılır ve her bir sınıf için eğrinin üst kısmının şekline bakılarak hangi alt gruba girdiği belirlenir. Dört ana sınıf: S, L (Langmuir tipi), H (high affinity) ve C (constant partition) izotermleri olarak isimlendirilir. En iyi bilinen şekil L eğrileri ve özellikle L2 tipinde olanlardır.

S tipi: Bu tür izotermlere şu hallerde rastlanır:

- Çözücünün kuvvetle adsorplandığı haller
- Adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu haller
- adsorplanan moleküllerin tek fonksiyonlu olduğu haller

L tipi: Bu izoterme yüzeydeki merkezlere çözücüden kuvvetli bir rekabet olmadığı hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip



Şekil 3.4. İzotermlerin sınıflandırılması (Giles et al., 1960)

sistemlerde adsorplanan moleküller doğrusal veya düzlemsel yapıda olup S tipinin aksine ana eksenleri yüzeye paraleldir.

H tipi: Adsorplanan ile adsorban arasında kuvvetli bir eğilimin (affinity) olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde bile kemisorpsiyon söz konusudur.

C tipi: Bu tür izoterm, çözelti ile adsorban arasında adsorplananın sabit paylaşımını gösterir ve özellikle tekstil elyafında gözlenir (Giles et al., 1960).

3.4. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların

katalizinde v.b. işlemlerde yararlanıldığı gibi bunun dışında katı-sıvı, sıvı-gaz ve sıvı-sıvı adsorpsiyonları da çeşitli uygulama alanları bulmaktadır. Bazı çöktürme işlemlerinde iyon seçiciliği nedeniyle adsorpsiyonunun önemi büyüktür. Birçok çözeltilerin renklerinin giderimi ve suların arıtılmasının esası çözeltilerden adsorpsiyondur. Adsorpsiyonun uygulamalarından biri de kromtografik analizdir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin bir adsorban tarafından farklı hızla adsorpsiyonuna dayanır. Aşağıda kısaca adsorpsiyonun çeşitli uygulamaları özetlenmiştir.

Gaz evre adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları şunlardır:

- a) Gazların kurutulması
- b) Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egsoz gazlarının temizlenmesi
- c) Bir buharlaştırıcıyı terkeden havadan çözücünün geri kazanımı
- ç) Gazların fraksinasyonu

Sıvı evre adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları ise şunlardır:

- a) Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması
- b) Fermentasyon ürünleri ve bitki özütlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanılması
- c) İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması
- ç) Ham şeker şuruplarının renginin giderimi
- d) Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması
- e) Koku, lezzet ve renk iyileştirme için su-sağlama ön işlemleri
- f) İzomerik aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması (Berkem ve Baykut, 1984; Vermeulen et al., 1985).

4. AĞIR METALLER

4.1. Ağır Metaller Ve Çevre

Çevrenin en büyük kirleticilerinden biri de ağır metallerdir. Çevreye ağır metaller genellikle ticari ve endüstriyel aktivitelerden katılmaktadır. Ni, Mn, Pb, Cr, Cd, Zn, Cu, Fe ve Hg gibi çeşitli metallerin iz miktarları birçok suların önemli bileşenleridir. Bu metallere bazıları belirli miktarda olmak koşuluyla biyolojik yaşamın gelişmesi için gerekli olduğu halde, bunların bir veya birkaçının aşırı miktarda varlığı zararlıdır. Özellikle Pb, Cu, Cd, Ag, Co, Zn, Cr, Ni gibi bazı katyonlar için müsaade edilebilir maksimum sınır 1 ppm'in altındadır (Lund, 1971; Besselievre and Schwartz, 1976).

Çeşitli yollarla çevreye salınan ağır metaller yalnızca akuatik yaşama olan zararları ve bitkiler üzerindeki toksik etkileri (phytotoxicity) ile değil, aynı zamanda toprakta birikme potansiyeli ve insan besinlerine girebilmesi ile de önemlidir.

Tüm ağır metaller yeterli derişimlerde bitkiler üzerinde toksik olabilir. İz elementlerin toksisitesi bunların derişimleri, pH ve katyon değişim kapasitesi gibi bazı toprak karakteristikleri yanında, toprakta bulunan fosfat ve organik maddeler gibi diğer bileşenlere, ayrıca ağır metaller ve diğer iz elementlerin toprakta bulunma süreleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Toprağın katyon değişim kapasitesi ile metal birikiminin ilişkisi yalnızca yaklaşıktır. Çünkü metal sorpsiyonu tam olarak iyon değişiminin bir fonksiyonu değildir (Tchobanoglous, 1982).

Bu tür maddelerin toksisitesinde, değerlik ve bileşiğın

yapısı da toksisiteyi değiştirir. Örneğin, Hg^+ tuzları, Hg^{2+} 'nin tuzlarından daha toksiktir. Organik metal bileşikleri, anorganik metal tuzlarına göre çok daha toksiktir (Güley ve Vural, 1978).

Ağır metaller ve bileşiklerinin insan sağlığına etkileri kısaca şöyle özetlenebilir: Üst solunum yolu ve nefes darlığı, zatürre ve bronşit gibi akciğer hastalıkları; mide bağırsak ve ishal gibi sindirim sistemi ve idrar yolları, böbrek ve hemorojik nefrit gibi boşaltım sistemi bozuklukları; yüksek tansiyon ve çarpıntı gibi kalp damar ve dolaşım sistemi ve sarılık gibi karaciğer hastalıkları ve çeşitli alerjilere neden olmaktadır. Ayrıca zehirlenmelere ve üst solunum yolları, akciğer, sindirim, karaciğer, kan ve mide kanserlerine de yol açabilmektedirler (Altay, 1988).

4.1.1. Bakır

Bakır madenciliği, bakır kaplama ve bakırın işlenmesi bakır kirliliğine yol açmaktadır.

Genel olarak algler, deniz bitkileri ve omurgasızlar için aşırı bakır oldukça toksik, fakat memeliler için daha az toksiktir. Normal bir erişkinin vücudunda 100-150 mg bakır vardır. Sıradan bir diyetin iğerdiği günlük bakır miktarı 2-5 mg kadardır. Herhangi bir şekilde aşırı bakır alınması halinde görülen akut bakır zehirlenmesinin belirtileri yanma hissi, metalik tat, bulantı, kusma karın ağrısı, ishal ve yaygın kas ağrılarıdır. Bazı vakalarda koma ve ölüm görülebilir (Berkow, 1982).

Tarımda kullanılan sularda 0,1 ppm kadar bakır derişimlerinde toksisite gözlenmektedir. 0,5 ppm kadar bakır

derişimi ile bitkilerin % 35'inin öldüğü belirlenmiştir. İstiridyeler için toksik olabilecek derişim 0,1 ppm'in üstündeki değerlerdir. Alüminyum, paslanmaz çelik ve demir tanklarda iki ay sürelerle yaşadktan sonra bakır kaplı tanklara aktarılan istakozlar bir gün içinde ölmüştür (Lund, 1971).

4.1.2. Kurşun

Kurşun madenciliği ve işlenmesi, ergitme, pirinç malzeme, akümülatör, batarya ve kurşun alkil üretimi, kaynak ve lehim işleri, kurşunlu boya yapımı ve kullanımı, matbaacılık, seramik ve plastik sanayiinde kullanımı, yiyecek kaplarının, su borularının, tel kabloların kurşunla kaplanması ve içten yanmalı motorlarda tetra etil kurşunlu benzinin kullanılması çevrede kurşun kirlenmesine neden olmaktadır. Tetra etil kurşun sağlam deriden vücuda girebilmektedir.

Kurşun; kemik, karaciğer, böbrek ve kaslarda biriken bir metaldir. İnsan sağlığına birçok zararlı etkisi vardır. Salyalanma, kusma, kabızlık, üşüme ve idrar tutukluğu gibi zehirlenme belirtileri görülür. Sinir sistemi ve nöronlara olan etkisi sinirlilik, felç ve ölüme sonuçlanır. Sinir sistemi ve nöronlara olan etkinin diğer sonuçları zayıflama, kas ve eklem ağrıları ve kramplar, bağırsak koliği (intestinal colic), damarlarda spazm, hemoglobin üretimini engellemesi, kansızlık, kadınlarda regl bozuklukları, hipertansiyon ve çocuklarda biyokimyasal anormallikler, zeka gelişimini engelleme, davranış bozuklukları olarak sayılabilir (Altay, 1988).

Kullanım sularının kurşunsuz olması arzu edilir, ancak

müsaade edilebilir kriter 0,05 ppm'dir. Hayvanlara verilen içme suları 0,5 ppm'den fazla kurşun içermemelidir. Sulama suları için en üst limit 5 ppm'dir (Lund, 1971).

Sularda kurşunun çözünmüş halde veya bir bileşiği halinde bulunması, bu bileşiğin türü, ortamın pH'si, diğer toksik elementlerin varlığı kurşun toksisitesini etkileyen faktörlerdir.

4.2. Ağır Metal Adsorpsiyonu

Çeşitli kil mineralleri üzerinde metal katyonlarının adsorpsiyonu; ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılması, heterojen katalizörlerin hazırlanması, bazı değerli metallerin iyon değişimi ile geri kazanımı, tarım topraklarının iyileştirilmesi gibi geniş uygulama alanları olması nedeniyle yaygın olarak çalışılmaktadır.

Literatürde montmorillonit, sepiolit, kaolinit, illit, smektit, karışık killeri içeren toprak fraksiyonları ve zeolitik tüfler gibi çeşitli adsorbanlar üzerinde Pb, Cu, Cd, Mn, Co, Ni, Ag, Au gibi birçok metallere yapılan çalışmalar yer almıştır (Chester, 1965; Bourg and Filby, 1974; Farrah and Pickering, 1976; Shuman, 1976; Navrot et al., 1978; Egozy, 1980; Helios-Rybicka, 1983; Helios-Rybicka, 1985; Traina and Doner, 1985.a; Traina and Doner, 1985.b; Gündoğdu vd., 1987; Köklü and Taşcıoğlu, 1988; Çetişli, 1989; Erten vd., 1989; Hatipoğlu vd., 1989).

Genel olarak bu çalışmalarda ilgili metallere adsorpsiyonu çözelti derişimi, ortam pH'si, adsorbanın KDK'sı, adsorbanın özgül yüzey alanı ile ilgili olarak incelenmiş, adsorpsiyon verileri ya Langmuir ya da Freundlich modellerine göre analiz edilmiştir.

Ortamın asitliği arttıka adsorplanan metal katyonu miktarının azaldığı, aynı olayın yaklaşık pH 7'den sonraki bazı bölgede de gözleendiği bulunmuştur. Genel olarak bu pH'nin üzerinde metal katyonları hidroksitler ve karbonatlar halinde çökmektedir. Adsorpsiyonun maksimuma eriştiği ortam pH'sinin, ilgili metal katyonunun hidroksiti halinde çökme pH'sinden 1-1,5 birim düşük pH'ler (~ 5-7 arasında) olduğu bulunmuştur (Egozy, 1980).

Bazı çalışmalarda ortam pH'si kuvvetli bir asit veya bazla istenen değere ayanlanırken (Navrot et al., 1978), bunun yerine bazı çalışmalarda Na-asetat, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ ve *tris*-(hidroksimetil)-aminometan gibi tampon çözeltiler kullanılmış (Chester, 1965; Egozy, 1980; Bourg and Filby, 1974), ancak Bourg ve Filby tampon çözeltiyi oluşturan moleküllerin de adsorplanabileceğini belirterek, tampon kullanmanın sakıncalarını işaret etmiştir.

5. KATILARDA ÖZGÜL YÜZEY ALANI

5.1. Yüzey Alanı Ve Yüzey Alanı Belirlenmesi

Yüzey kimyası, kataliz, adsorpsiyon araştırma ve uygulamalarında kullanılan katı maddelerin özgül yüzey alanı (ÖYA), onların en önemli karakteristiklerinden biridir. Yüzey alanı kavramı, katının dış yüzeyinden daha çok, küçük gözeneklerin yüzeylerini de içerecek şekilde iç yüzeyi ile bağlantılı olarak toplam yüzey alanıdır.

ÖYA genellikle katının birim kütlesi başına yüzey alanı olarak ifade edilir ve $m^2 \cdot g^{-1}$ birimiyle verilir.

Yüzey alanı belirlenmesinde gaz veya buhar evre adsorpsiyonu, çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu gibi adsorpsiyona dayalı yöntemler ve elektron mikroskobu, ıslanma ısısı, civa porozimetresi, DTA tekniği, gaz geçirgenliği (permometri), partikül boyut verilerinden hesaplama ve radyasyon absorpsiyonu gibi adsorpsiyondan bağımsız çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca anında yüzey alanı belirlenmesi için otomatik sistemler bulunmaktadır (Gillot, 1987; Güzel ve Tez, 1988).

Yüzey alanı tayini için yukarıda bahsedilen birçok yöntem önerilmişse de uygulamada en güvenilir yöntem gaz veya buhar evre adsorpsiyonudur. Bu yöntemle yüzey alanı belirlenmesi uzun zaman alır ve yüksek vakum aparatları gereklidir. Yöntem, sabit bir sıcaklıkta miktarı bilinen katı tarafından adsorplanan gaz niceliğinin hacimsel veya gravimetrik olarak ölçülmesini gerektirir. Genellikle kullanılan yöntem Brunauer ve çalışma arkadaşlarının teorisine dayanmaktadır. Bu yüzden yöntem "BET (Brunauer, Emmett, Teller) Yöntemi" olarak bilinir.

BET tekniğinde her ne kadar diğer gaz veya buharlar kullanılıyorsa da genellikle azot gazı kullanılmaktadır (Gillot, 1987). Ayrıca IUPAC tarafından bütün katıların yüzey alanı tayini için standart bir yöntem olarak, 77 K'de azot gazı adsorpsiyonunun BET analiziyle değerlendirildiği yöntem önerilmiştir (Güzel ve Tez, 1988).

Çözeltilerden adsorpsiyon tekniklerinde kristalviolet, orange II, ponceau II R, asid blue 25, metilen mavisi gibi çeşitli boyar maddeler ve yüzey-aktif bileşikler, bazı yağ asitleri, fenol, p-nitrofenol gibi diğer bazı maddelerin adsorpsiyonu önerilmektedir.

Boyalarda normal olarak, çözeltilerinin kolayca kolorimetrik olarak analiz edilebilmeleri nedeniyle kullanılır, fakat boya molekülleri çoğunlukla iyonik miseller şeklinde adsorplandığından, adsorplanan taneciğin gerçek kesit alanı bilinemez. Bu yüzden ÖYA için çözelti adsorpsiyonu her zaman güvenilir değildir. Ayrıca belirli bir madde tüm adsorbanlar (veya diğer maddeler) üzerinde iyi sonuç vermez. Örneğin bir antrakinin asit yün boyası olan "acid blue 25" inorganik oksitler üzerinde iyi sonuç vermektedir.

Oda sıcaklığında, p-nitrofenolün çözelti adsorpsiyonu ise; karbon, çimento, kömür, lifler, organik boyar maddeler ve şeker gibi suda çözünen bazı katılarda ÖYA ölçümleri için uygundur (Giles and Nakhwa, 1962).

Fenol adsorpsiyonu, hidrofobik maddelerde iyi sonuç vermektedir. Hidrofilik maddelerin yüzey alanı tayininde ise fenolün CCl_4 'deki çözeltisinin kullanılması önerilmektedir. Ancak fenol adsorpsiyonu ile yine de yüzey alanları olduğundan büyük çıkmaktadır.

Metilen mavisi ile bazı hidrofobik maddeler için yeterli

sonuçlar alınabildiği halde, hidrofilik yüzeylerde boya etkilenmektedir (Boehm und Gromes, 1959).

Metilen mavisi ile silikajel, aktif kömür gibi bazı mikrogözenekli maddelerde çok küçük yüzey alanları elde edilmektedir (İnel, 1985).

Killerin yüzey alanı etilen glikol veya gliserol tutma yöntemiyle de belirlenebilir. Ancak bu metod da oldukça zaman alıcıdır. Daha sonra önerilen EGME (etilen glikol mono etil eter) metodu etilen glikol metoduna göre daha hızlı ve daha uygundur (Heilman et al., 1965).

Metilen mavisi yöntemi BET tekniğine göre hızlı, basit ve ekonomiktir. Aynı zamanda yöntem, katyon değişim kapasitelerinin belirlenmesinde de kullanılabilir. Kil, oldukça sulu bir süspansiyon oluşturacak şekilde metilen mavisi çözeltisi ile muamele edildikten sonra arasına karıştırarak adsorpsiyon dengesine erişmesi için bir süre bekletilir. Süspansiyon santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra, bir spektrofotometre yardımıyla sıvı kısımdaki metilen mavisi derişimi belirlenir. Buradan kil tarafından adsorplanan metilen mavisi niceliğine, ardından da yüzey alanına geçilebilir (Gillot, 1987).

5.2. Boyar Madde Adsorpsiyonu

Diğer gözenekli katılar gibi killer de çözeltiden boyar maddeleri adsorplayabilirler. Boyar madde çözeltisi ile temasta olan katı yüzeyinin tümü bir tabaka şeklinde örtülür. Bu tabakanın bileşimi sıvı evrenin bileşimi ile dengededir. Katı yüzeyini sürekli olarak örten tabakanın bileşimi, sıvı evrenin bileşimi ve sıcaklık yanında, boyar maddenin adsorplanabilme eğilimine de bağlıdır (Kayıkçıoğlu,

1988).

Iyonik boyar maddelerden bazıları iyonlaştıklarında bazik katyon, bazıları ise asidik anyon vermektedir, sırasıyla metilen mavisi ve metanil sarısı gibi. Pozitif yüklü boyar madde iyonlarının sulu çözeltilerdeki adsorpsiyonu, silika yüzeylerinin taşıdığı negatif yük nedeniyle oldukça kuvvetli olur. Negatif yüklü asidik boyar maddeler, bazik boyar maddelere göre daha az adsorplanırlar. Çünkü boyanın negatif yükü, negatif yüklü silika tabakası tarafından itilmektedir. Bu tür maddeler yüzeyle hidrojen bağı oluşturarak adsorplanabilirler.

Büyük pozitif iyonların killer üzerindeki adsorpsiyonunda tersinmez iyon değişimi (kemisorpsiyon), ile tersinir olan fiziksel adsorpsiyon birlikte olmaktadır.

Metilen mavisi gibi bazik boyar maddelerin killer tarafından adsorpsiyonunda kısmen tersinmez bir adsorpsiyon (eşdeğer miktarda katyonun yerdeğiştirmesi) ve kısmen de tersinir özellikle fiziksel adsorpsiyon rol oynar. Birinci süreç derişimden bağımsızdır.

Adsorpsiyon sırasında misellerin¹ oluştuğu ve bunların adsorplandığı düşünülmektedir. Çünkü adsorban tarafından tutulan maksimum boyar madde miktarı tektabaka oluşturmak için gerekli miktardan çok fazla olmaktadır.

Çözeltilerden katı adsorpsiyonu genellikle sıcaklık arttıkça azalmasına rağmen, bazı boyar madde adsorpsiyonlarında bunun tersi gözlenir. Örneğin Janus Red B'nin sulu çözeltilerden silikaya adsorpsiyonunda ve Lissamin Green BN'nin sulu çözeltilerden alümina üzerine adsorpsiyonunda sürecin endotermik olduğu gözlenir. Burada agregasyon (yığışım) olayı da süreci etkilemektedir. Şayet Çözücü olarak agregasyon önleyici bir çözücü (örneğin metanol)

¹ Birkaç molekül biraraya gelerek kümeleşir. Bu yapıya misel denir.

kullanılırsa süreç ısı veren olmaktadır (Giles et al., 1961: Inel vd.'nden, 1989).

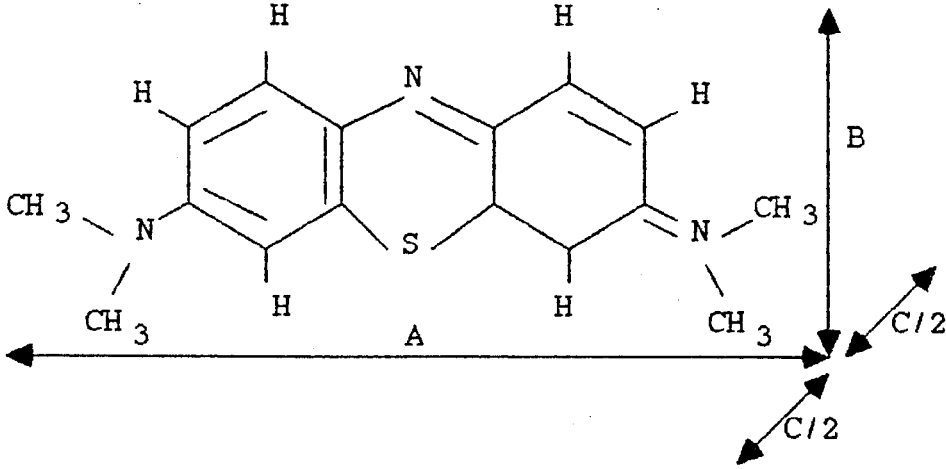
Boyar madde adsorpsiyonu ile killerin katyon değişim kapasitesinin ve yüzey alanının hesaplanması mümkündür. Bu amaçla kullanılacak bir boyar madde şu özelliklere sahip olmalıdır:

- a) Boyarmadde polar katılar tarafından adsorplanabilmesi için polar olmalı
- b) Polar olmayan katılar tarafından adsorplanabilmesi için hidrofobik yapıda olmalı
- c) Küçük molekül ve tercihen molekül eksenine yüzeye dik olmalı
- ç) Misel oluşturmamalı
- d) Fazla yüzey-aktif olmamalı
- e) Kolayca derişimi belirlenebilimeli
- f) Genel olarak suda çözünebilir olmalı
- g) Molekül tek bir taraftan (düz, uçtan veya yandan) adsorplanmalı, molekül formülü ve boyutları bilinmelidir. (Giles and Nakhwa, 1962).

5.3. Metilen Mavisini (MM)

Bazik ve katyonik bir boyar madde olan metilen mavisinin kimyasal adı " 3,9-bisdimethylaminophenazothioniumchlorid " olup kapalı formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$, molekül ağırlığı 355,89 ve C.I.Nr.52015 'dir. Metilen mavisini katyonunun yaklaşık olarak boyu 16 Å, eni 8,4 Å ve kalınlığı 4,7 Å büyüklüğündedir (bkz. Şekil 5.1.).

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 5.1. Metilen mavisi katyonunun yapısı

Giles ve çalışma arkadaşları katı yüzeyde fiziksel olarak adsorplanan monoionik boyaların iyonik miseller oluşturduklarını bulmuştur ve yalnızca boyanın iyonik ağırlığına bağlı olarak misel başına ortalama boya iyonu sayısını aşağıdaki formülle vermişlerdir.

$$n = 1,2 \cdot 10^{-7} \cdot W^{2,93} \quad (5.1)$$

Metilen mavisi için ($W = 285$), $n = 1,87$ 'dir (Barker and Linge, 1981).

Metilen mavisinin killer üzerindeki adsorpsiyonunun AB, AC veya BC düzlemlerinin hangisinden olduğu hakkında kesin bir bilgi yoktur. Ancak deneysel olarak bulunan literatür değerlerine bakıldığında molekülün yandan (AC düzlemi) adsorplandığı düşünülmektedir.

Çeşitli referanslarda MM için etkin kesit alanı (tek bir molekülün kapladığı alan) farklı değerlerde verilmektedir.

Örneğin; $72 \pm 2 \text{ \AA}^2$ (Barker and Linge, 1981), 102 \AA^2 (Tanın and Gürgey, 1987), $105 \pm 3 \text{ \AA}^2$ (Kipling and Wilson, 1960), 120 \AA^2 (Giles et al., 1960; Giles and Trivedi, 1969).

Boyar madde adsorpsiyonu verilerine dayanarak tipik bir ÖYA hesaplaması aşağıdaki formülle yapılır:

$$S = x_m \cdot N \cdot a / n \quad (5.2)$$

Burada;

x_m : adsorplanan boya miktarı ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)

N : Avagadro sayısı

a : m^2 olarak etkin kesit alanı

n : misel başına boya iyonu sayısı ($n=2$)

(De Bussetti et al., 1980; Giles and Nakhwa, 1962; Giles and Trivedi, 1969).

5.4. Orto-fenantrolin (OF) Adsorpsiyonu

Katıların yüzey alanlarının belirlenmesi için çeşitli yöntemler vardır (bkz. Altbölüm 5.1.). 1,10-Fenantrolin (OF) adsorpsiyonu ile yüzey alanı tayini de bunlardan biridir. Çeşitli yöntemlerin doğruluk ve güvenilirliği birbirinden farklıdır; bazıları mutlak değer verirken, bazılarında kalibrasyona gereksinim vardır.

Lawriz ve Bower sulu çözeltiden OF adsorpsiyonu ile montmorillonit, illit ve kaolinit gibi bazı killer için güvenilir sonuçlar elde ederken, halloysit ve vermikulit mineralleri için OF adsorpsiyonu iyi sonuç vermemiştir (De Bussetti et al., 1980).

De Bussetti ve çalışma arkadaşları ilgili çalışmalarında adsorban olarak montmorillonit, kaolin,

silikajel, sentetik amorf silika-alümina, sulu alüminyum oksit, alüminyum hidroksit ve hematit olmak üzere yedi farklı özellikte madde kullanmışlardır. Bu maddeler üzerinde OF adsorpsiyonunu derişim, pH ve zamanın bir fonksiyonu olarak çalışmışlar, adsorpsiyonun tersinmez olduğunu, izotermilerin Langmuir tipine uyduğunu belirlemişlerdir. Kinetik çalışma ile OF'nin miseller şeklinde adsorplandığını ve misel başına ortalama molekül sayısının 3,6 olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca adsorpsiyonun pH'ye bağlı olduğunu, yaklaşık pH 6'da bir maksimuma erişildiğini ve pH 6'nın üzerinde yüzeydeki misellerin agregasyonu ile OF'nin kısmi desorpsiyonunun mümkün olabileceğini belirtmişlerdir.

Adsorpsiyon çalışmasında OF, monohidrat veya hidroklorürü şeklinde kullanılabilir. Orto-fenantrolin mono hidratın, $C_{12}H_9N_2 \cdot H_2O$, molekül ağırlığı 198,23 erime noktası 117-120 °C, sudaki çözünürlüğü 14 mmol·L⁻¹, çözeltinin pH değeri 6,4'tür. Orto-fenantrolin hidroklorürün, $C_{12}H_9N_2Cl \cdot H_2O$, molekül ağırlığı 234,69 erime noktası 224-228 °C, sudaki çözünürlüğü yaklaşık 2 mol·L⁻¹, çözeltinin pH değeri 3'tür (De Bussettti et al., 1980).

6. KATYON DEĞİŞİMİ

6.1. Kil Minerallerinde İzomorfik Yerdeğiştirme

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 yerdeğiştirmeler 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.

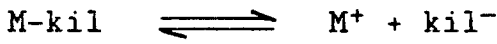
Bu şekilde örgü içinde bir katyonun benzer büyüklükte diğer bir katyonla yerdeğiştirmesi izomorfik yerdeğiştirme olarak adlandırılır. İzomorfik yerdeğiştirmeler özellikle montmorillonit minerallerinde önemlidir (Ryan, 1978).

6.2. Değişim Tepkimeleri Ve KDK

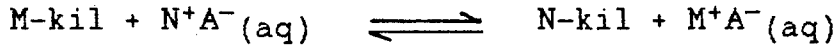
Katyon değişimi ilk kez Thompson tarafından incelenmiştir. Thompson toprakların amonyakla karıştırılıp su ile özütlendikten sonra amonyağın büyük bir kısmının geride kaldığını bulmuştur. Daha sonra Way topraklarda katyon değişiminin silikat bileşikleriyle ilişkili olduğunu göstermiştir (Yurdakoç vd., 1989).

İzomorfik yerdeğiştirmeler düşük değerlikli bir

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



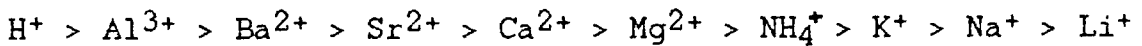
M^+ katyonunun, rneğin N^+ gibi diğer bazı katyonlarla yerdeğiştirmesi mümkündür. Kilin, NA gibi bir N^+ tuzu ozeltisi ile muamelesi aşağıdaki gibi gösterilebilir:



N^+ ile yerdeğiştiren M^+ 'nin miktarı kullanılan NA ozeltisinin derişimine, M^+ ve N^+ katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliklerine ve MA ürününün oznrlğne bağlıdır (Ryan, 1978).

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

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



Buna göre, H^+ veya Ca^{2+} , Na^+ ile kolayca yerdeğiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekleşmez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{2+} 'nin, NaCl özeltisi kullanarak Na^+ ile yerdeğiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl özeltisi kullanılması gerekir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ adsorplanmışsa, seyreltik bir $CaCl_2$ kullanılarak Na^+ 'un Ca^{2+} ile yerdeğiştirmesi sağlanabilir (Ryan, 1978).

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 bazı iyonlar sabitleşir veya çok zor yerdeğiştirir. Sabitleşme kristal olmayan minerallerin varlığı ile ilgilidir. Potasyum amonyum ve fosfat sabitleşmesi tarım topraklarının gübrenlenmesinde çok önemlidir (Yurdakoç vd., 1989).

Bir katyonun diğerleriyle değişimi "katyon değişimi" veya "baz değişimi" olarak bilinir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek katyonun miktarı "katyon değişim kapasitesi" olarak adlandırılır (Ryan, 1978). Kilerde anyon değişimi de söz konusu olmakla birlikte, katyon değişimi daha önemlidir. Örneğin 2:1 katman yapılı minerallerden smektitlerin KDK'sı 50-150 meg/100 g arasında değişirken, anyon değişim kapasiteleri genellikle 5'den daha azdır (Gillot, 1987; Yurdakoç vd., 1989).

Montmorillonitlerde izomorfik yerdeğiştirmelerin ařırđ olmasđ sebebiyle yüklerin dengelenmesi için bağlı olarak adsorplanan katyonların miktarının fazla olmasđ gerekir, bu sebeple montmorillonitlerin KDK'sđ yüksektir. Kaolin killerinde, yerdeğiştirme miktarđ daha az olduğundan daha düşük KDK (~ 3-15 meg/100 g) gösterirler.

Sonuç olarak killerde katyon değişiminin nedenleri kısaca şöyle özetlenebilir (Yurdakoç vd., 1989):

a) Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar değişebilir katyonlarla dengelenir. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak da KDK artar.

b) Örgü içi yerdeğiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yükler oluşur ve bu yüklerin çoğu adsorplanan katyonlarla dengelenir.

c) Açıktaki hidroksillerin hidrojeni, değişebilir katyonlarla yerdeğiştirebilir. Bu etki kaolinitte önemlidir. Kaolinitte kırık bağlar katyon değişiminin en önemli nedenidir. Montmorillonitte ise katyon değişiminin % 20'si kırık bağlardan, % 80'i ise örgü içi yerdeğiştirmelerden ileri gelir.

6.3. Katyon Değişimine Etkiyen Faktörler

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

İyonun değeriği artıkça yer değeriştirme gücü de artar, ancak H^+ , 2 veya 3 değeriğlikli gibi davrandığından bu kurala uymaz. Aynı değeriğlikli atomlarda ise iyon çapı büyüdükçe yerdeğiştirme kolaylaşır.

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

Katyon değeriğiminin büyük kısmı kırık bağlardan

kaynaklanan kaolinit ve illit gibi minerallerde doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle KDK'da bir artma gözlenir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değişmesi KDK'yı fazlaca etkilemez.

Sıcaklığın KDK'ya etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça genel olarak KDK azalır ama azalma tekdüze değildir.

Ortam pH'sinin azalması ile KDK'nın arttığı bulunmuştur (Yurdakoç vd., 1989; Özkan ve Erkalfa, 1981).

6.4. KDK Belirleme Yöntemleri

İyonik yer değiştirebilirlik birçok yöntem ile nicel olarak belirlenebilir. Katyon veya anyon değişim kapasitesi normal olarak pH 7'de ölçülür ve genellikle kuru örneğin 100 gramı başına milieşdeğer gram cinsinden ifade edilir (Gillot, 1987).

KDK tayini için birçok yöntem önerilmiştir. Asitle doyurulmuş killerin kuvvetli bazlarla titrasyonu, kolorimetrik manganез yöntemi, baryumla doyurma yöntemi, Grillman yöntemi, EDTA yöntemi, reçine yöntemi (Özkan ve Erkalfa, 1981), trikloroheksaminkobalt yöntemi (Güler ve Danık, 1989), gümüş-tioüre yöntemi (Erten vd., 1989), stronsyum klorür yöntemi (Matsue and Wada, 1985), metilen mavisi yöntemi (Moo-Young and Farquhar, 1979), sodyum asetat, amonyum asetat yöntemi (Chapman, 1965) bunlardan bazılarıdır.

Sodyum asetat ve özellikle amonyum asetat yöntemi en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir.

7. DENEYSEL KISIM

7.1. Kil Örneklerinin Hazırlanması Ve Tanınması

Nemli kil örnekleri 105 °C sıcaklığındaki etüvde kırma öğütme için uygun hale gelene kadar kurutuldu. Kurutulan örnekler öğütülerek 200 mesh elekten geçirilip, 105 °C 'ta 24 saat kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere kapaklı cam kaplara konuldu.

Örneklerin tanınması için benzidin testleri yapılarak DTA eğrileri değerlendirildikten sonra kimyasal analizlere geçilmiştir.

Çalışılan killere aşağıdaki kısaltmalarla gösterilmiştir:

- EBB: Eskişehir Beylikova bentoniti
- EDB: Eskişehir Demirliköy bentoniti
- EYB: Eskişehir Yunusemre bentoniti
- KBB: Konya Beyşehir bentoniti
- ESS: Eskişehir Sivrihisar sepioliti

7.1.1. Benzidin testleri

İyonik ve moleküler olarak çözünebilen bazı boyar maddelerin kil minerallerinde adsorpsiyonu sonucu ortaya çıkan renk karakteristik olup, killerin ön tanısında kullanılır. Örneğin "malachite green" adsorplamış kaolin, koyu mavi, montmorillonit deniz mavisi, talk ise maviye çalan yeşil renk almaktadır. Killerin tanınmasında kullanılan diğer bazı organik boyar maddeler; metilen mavisi, metanil sarısı, kongo kırmızısı, metil viole, karbolan mavisi ve benzidindir. (Bosazza, 1940, 1941, 1944; Inel vd.'nden, 1989).

Bentonitlerin ön tanısında benzidin kullanılmaktadır. Bu amaçla bir petri kabına 1 g kadar kil konur. Üzerine 1-2 damla benzidin damlatıldığında mavi renk oluşuyorsa, kilin bentonit olduğuna karar verilir. Ayrıca oluşan mavi rengin açık veya koyu olması kabaca bentonitin Na içeriği hakkında bilgi verir. Na içeriği daha fazla olan bentonitlerde, daha koyu bir mavi renk oluşur.

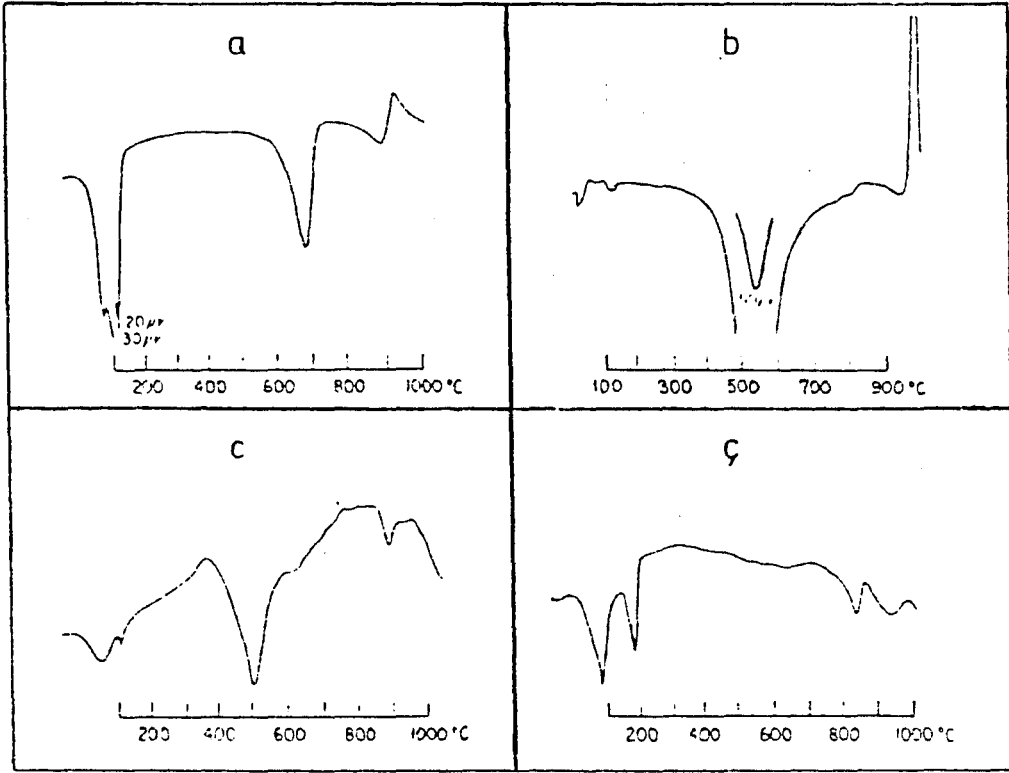
EBB, EDB, EYB ve KBB örneklerine benzidin testi uygulanmış ve örneklerin bentonit olduğu doğrulanmıştır.

7.1.2. DTA verileri

Çeşitli kil minerallerinin dehidrasyon özellikleri adsorptif amaçlı kullanım sözkonusu olduğu zaman önem taşır. Bazı minerallerin suları uçurulduğu zaman kristal yapıda önemli bir değişiklik olmaz ve suyu tekrar adsorplayabilirler. Bazılarında ise dehidrasyon sonucu yapıda tersinmez değişiklikler meydana gelir, hatta kristal yapı tamamen bozulabilir. Termogravimetrik ve diferansiyel termal analizler, (TG ve DTA), minerallerin dehidrasyon özellikleri hakkında bilgi verir (Yücel ve Çulfaz, 1985).

Genellikle kil minerallerinin DTA eğrileri düşük sıcaklıkta suyun yapıdan uzaklaşmasından dolayı "endotermik" ve yüksek sıcaklıklarda ise bozunma, başka bir kristal yapıya dönüşme veya amorflaşma sebebiyle "ekzotermik" kısımlar gösterir.

Montmorillonit, vermikulit ve mikalar gibi 2:1 minerallerin DTA eğrilerinin en karakteristik özelliği düşük sıcaklıklardaki endotermik pikin büyüklüğü ve şeklidir (Şekil 7.1.). Bu pik adsorplanan suyun kaybını gösterir. Bu



Şekil 7.1. Bazı kil minerallerinin karakteristik DTA eğrileri: a) montmorillonit, b) kaolinit, c) illit, ç) vermikulit (Gillot, 1987).

pikin büyüklüğü ve şekli adsorplanan su miktarı ve değişebilir iyonların doğasıyla ilgilidir. 2:1 killerin DTA eğrilerinde yüksek sıcaklıklarda ekzotermik kısımlar küçüktür.

Montmorillonitler için birinci termal kısım iki veya üç ayrı pikten oluşabilir. 2:1 minerallerde değişebilir Na^+ sebebiyle başlangıçtaki termal kısım tek bir pik içerir ve yaklaşık $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta temel çizgiye dönerken Ca ve Mg doymun killer için bu sıcaklık $300\text{ }^\circ\text{C}$ kadardır.

Bir kilin DTA eğrisinde düşük sıcaklıklarda ($20\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$) çok küçük bir endotermik düşüş ve daha yüksek sıcaklıklarda

(450 °C 'ın üstü) endotermik düşüş yoksa veya çok küçükse, bu onun büyük miktarda mika-tipi (illitik) kil mineralleri içerdiğini gösterir.

1:1 minerallerin DTA eğrileri; düşük sıcaklıklarda bağıl olarak küçük endotermik kısım veya daha yüksek sıcaklıklarda büyük bir endotermik kısım ile karakterize edilebilir. Yüksek sıcaklıklardaki bu endotermik kısım oktahedral pozisyonda OH⁻ olarak mevcut kristal yapı suyunun kaybını gösterir. Yüksek sıcaklıklarda (900-1000 °C) eğrideki ekzotermik pikler, yeni mineral maddelerin oluşumuna işaret eder.

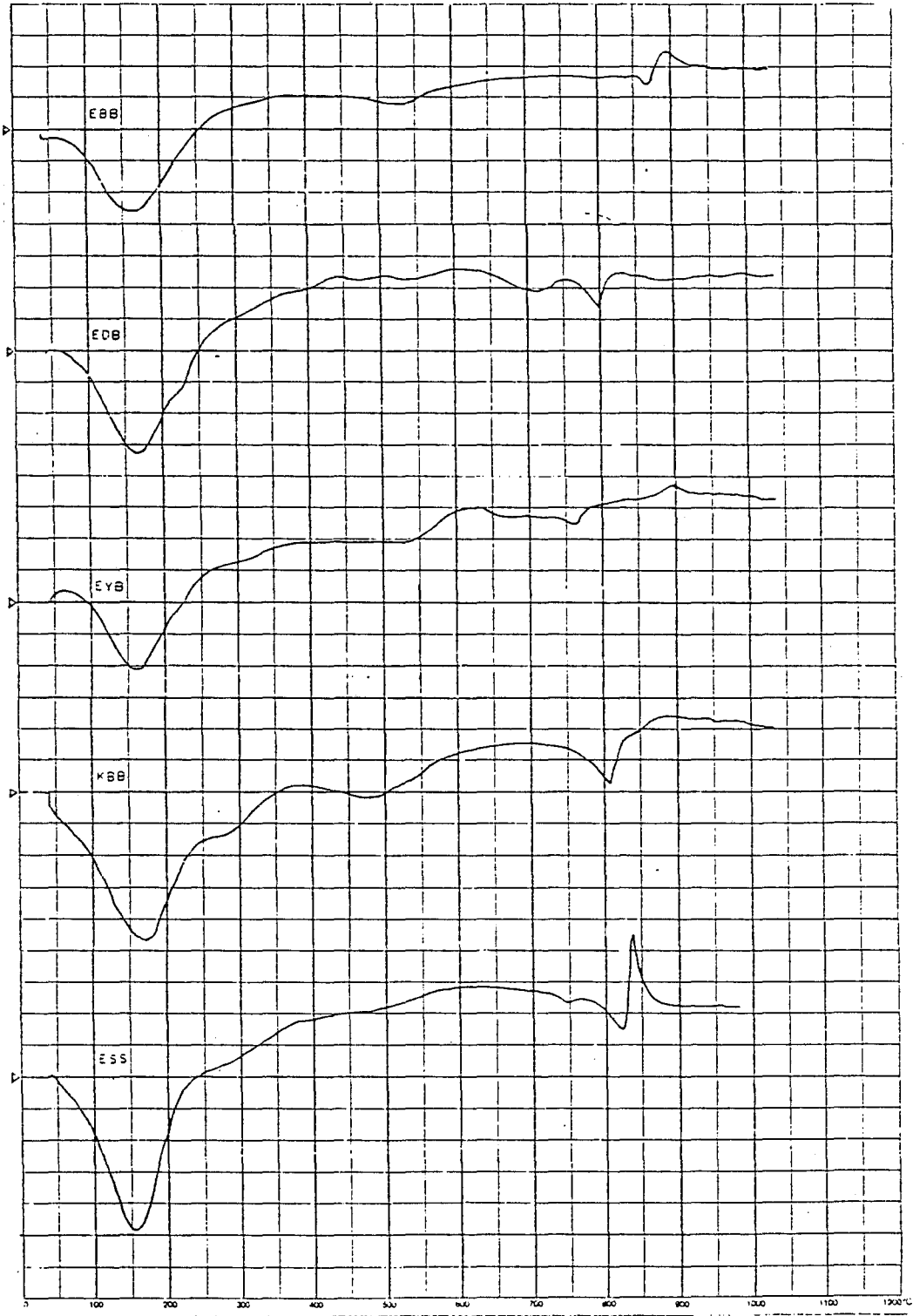
Kaolinit ve halloysitte 455 °C 'ın üstünde başlayan endotermik kısım bu iki mineralin ayrılmasında kullanılabilir. Kaolinitte bu kısım simetrik V şeklinde, halloysitte ise asimetrik V şeklindedir ve pik sıcaklığı kaolinitte 20-30 °C daha yüksektir.

Saf koalin minerallerinin DTA eğrilerinde ekzotermik kısım 960 °C 'ta başlar, pik 1000 °C 'tadır, fakat kaolinli topraklarda bu kısım 850 °C 'ta başlar ve 960 °C 'ta sonlanır, pik sıcaklığı 900 °C 'tır. Saf kaolinlerin pik yüksekliği daha fazladır (Barshad, 1965).

Çalışılan kil örneklerinin NETZSCH DTA cihazı ile alınan DTA eğrileri Şekil 7.2.'de görülmektedir. Bu eğriler yukarıda verilen bilgilere göre şu şekilde yorumlanabilir:

EBB örneğinin DTA eğrisi, piki 160 °C 'ta olan asıl endotermik kısım içermekte, eğri 260 °C 'ta temel çizginin üstüne çıkmakta, ayrıca 890 °C 'ta küçük bir ekzotermik kısım görülmektedir. Bu verilere göre, örneğin oldukça saf bir bentonit olduğu söylenebilir.

EDB örneğinin DTA eğrisinde ise yaklaşık pik sıcaklığı 165 °C olan endotermik kısım görülmekte ve eğri daha sonra



Şekil 7.2. Kil örneklerinin DTA eğrileri

belirgin bir termal tepkime içermemesi nedeniyle literatürde montmorillonit için verilen DTA eğrileri ile uygunluk göstermektedir.

EYB örneğinin DTA eğrisi de yine karakteristik montmorillonit çizgilerini taşımaktadır. Diğer killere göre bağıl olarak daha küçük bir endotermik kısım görülmektedir. Pik sıcaklığı 160 °C 'tır.

KBB örneğinin DTA eğrisinde yaklaşık 170 °C 'ta pik içeren oldukça geniş bir endotermik kısım gözlenmekte, bu kısım 350 °C 'ta temel çizgiye dönmektedir. Buradan bu kilin Ca veya Mg doymun montmorillonit olduğu söylenebilir.

ESS örneğinin DTA eğrisi 155 °C 'ta sivri bir endotermik pik ve sepiolitlerin karakteristik bozunma sıcaklığı olan yaklaşık 830 °C 'ta keskin bir ekzotermik pikten ibarettir.

7.1.3. Kimyasal analizler

Killerde SiO₂ ve Al₂O₃ tayinleri gravimetrik, CaO ve MgO

Çizelge 7.1. Kil örneklerinin kimyasal bileşimi

Kil	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	KK
EBB	56,58	21,39	8,15	0,01	3,95	0,70	0,21	9,01
EDB	63,11	12,46	0,89	0,78	2,87	0,33	0,08	19,48
EYB	58,56	16,06	10,81	0,26	4,01	0,61	0,49	9,20
KBB	52,39	11,56	4,00	1,41	18,69	0,58	0,08	11,29
ESS	51,24	0,76	0,14	1,26	22,35	0,06	0,05	24,14

AAS ile spektrofotometrik, Na_2O ve K_2O ise alev fotometresi ile yapılmış ve $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta kızdırma kaybı (KK) tayin edilmiştir. Kimyasal analiz sonuçları yüzde olarak Çizelge 7.1.'de verilmiştir.

7.2. Bakır ve Kurşun Adsorpsiyonu

Ağır metal adsorpsiyonu deneyleri için, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'ta kurutulmuş ve 200 mesh elekten geçirilmiş yaklaşık 1 'er g adsorban mg duyarlığında tartılarak 100 mL'lik balonjojelere (8-10 adet) kondu. Herbir jojeye, kil ile muamele edildiğinde ilgili metalin hidroksiti halinde çökme olmayacak şekilde HNO_3 veya KOH çözeltisi kullanılarak pH'leri ayarlanan, ilgili metalin nitrat tuzu çözeltisi ilave edildi (100 mL). Böylece başlangıç derişimleri farklı, başlangıç pH'leri aynı bir seri adsorpsiyon sistemi hazırlandı.

Adsorpsiyon sistemi dengeye ulaşması için, arasına çalkalanarak $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'lık etüvde 48 saat bekletildi. Bu süre sonunda herbir jodede çözelti evresindeki katyon içeriği "Perkin Elmer 400 Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi" kullanılarak belirlendi. Ayrıca, pH-metre (Orion Research Model 701 A / digital ionalyzer) ile çözeltilerin denge pH'leri ölçüldü.

Çözeltilerin başlangıç ve denge derişimleri arasındaki farktan, adsorban tarafından tutulan metal katyonu miktarı hesaplandı. Adsorpsiyon verileri Langmuir modeline göre değerlendirilerek; izotermler ve Langmuir doğruları çizildi. Langmuir sabitleri bulundu. Deneysel verilerin Langmuir modeline uygunluğunu göstermek için, "en küçük kareler"

yöntemine göre regresyon analizi ($Y=A+B \cdot X$ şeklinde lineer regresyon) yapıldı, korelasyon katsayıları hesaplandı.

Örnek Hesaplama: (EBB-Cu²⁺ sistemi için)

Başlangıç derişimi : $C_0 = 50$ ppm

Kil tartımı : $m = 1,0028$ g

Adsorpsiyon sonrası çözeltinin absorbanı 0,098 olarak okunmuştur. Bu değere karşılık, çalışma doğrusundan (Şekil A.1.), dengedeki Cu²⁺ derişimi $C=1,7368$ ppm bulunur. buna göre 1 g kil tarafından, mg olarak tutulan Cu²⁺ miktarı, çözelti hacmi 100 mL olduğuna göre aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\frac{x}{m} = \frac{(50 - 1,7368)}{1,0028} \cdot \frac{100}{1000}$$

$$x/m = 4,8128 \text{ mg/g kil}$$

Yapılan işlem aşağıdaki formülle gösterilebilir:

$$x/m = \frac{(C_0 - C)}{10 \cdot m} \quad (7.1)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot \frac{100}{m} \quad (7.2)$$

Herbir nokta için (7.2) nolu denklemden % adsorpsiyon değerleri hesaplanmıştır.

Ayrıca yüzey alanı¹ ile bağlantılı olarak daha ileri bir analiz amacıyla her bir deneysel nokta için iyonların çözelti ve katı evreleri arasındaki oranını belirleyen dağılım katsayısı, K_d , ve yüzey yoğunluğu, Γ , hesaplanmıştır (Navrot et al., 1978).

$$K_d = \frac{x/m}{C} [=] L \cdot g^{-1} \quad (7.3)$$

$$K_d = \frac{4,8128}{1,7368} \cdot 10^3 = 2771 \text{ mL} \cdot g^{-1}$$

$$\Gamma = \frac{x/m \cdot N}{AA \cdot S} [=] \text{iyon} \cdot m^{-2} \quad (7.4)$$

Burada AA ilgili metalin atom ağırlığıdır ($AA_{Cu} = 63,54$, $AA_{Pb} = 207,19$).

$$\Gamma = \frac{4,8128 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{63,54 \cdot 153} \cdot 10^{-3} = 2,98 \cdot 10^{17} \text{ iyon} \cdot m^{-2}$$

100, 150, 200, ..., 1000 ppm'lik başlangıç derişimleri

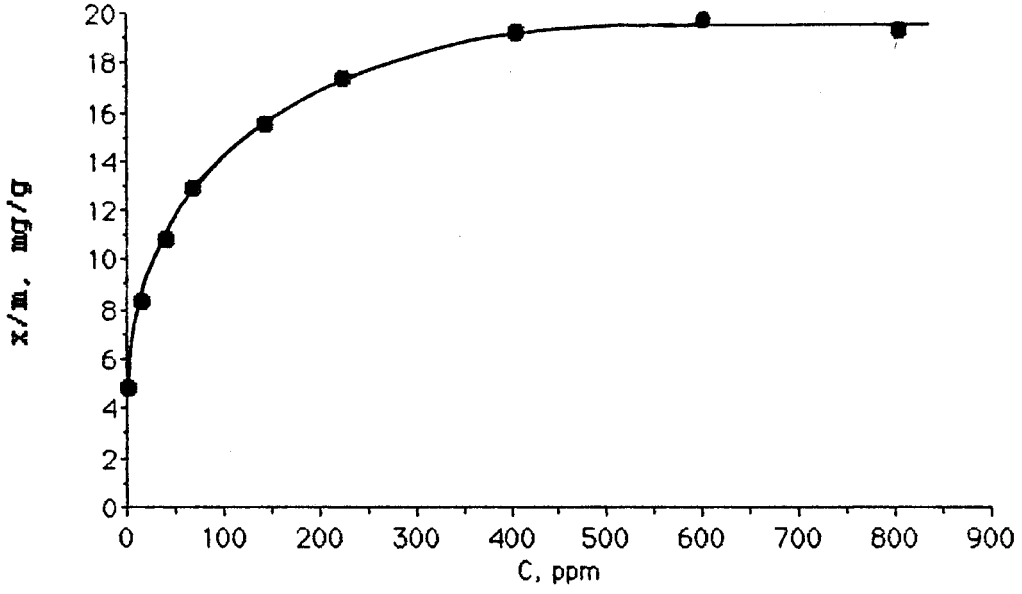
¹ Burada OF adsorpsiyonundan bulunan ÖYA değerleri kullanılmıştır.

için de benzer işlemler yapılarak Çizelge 7.2. oluşturulmuştur.

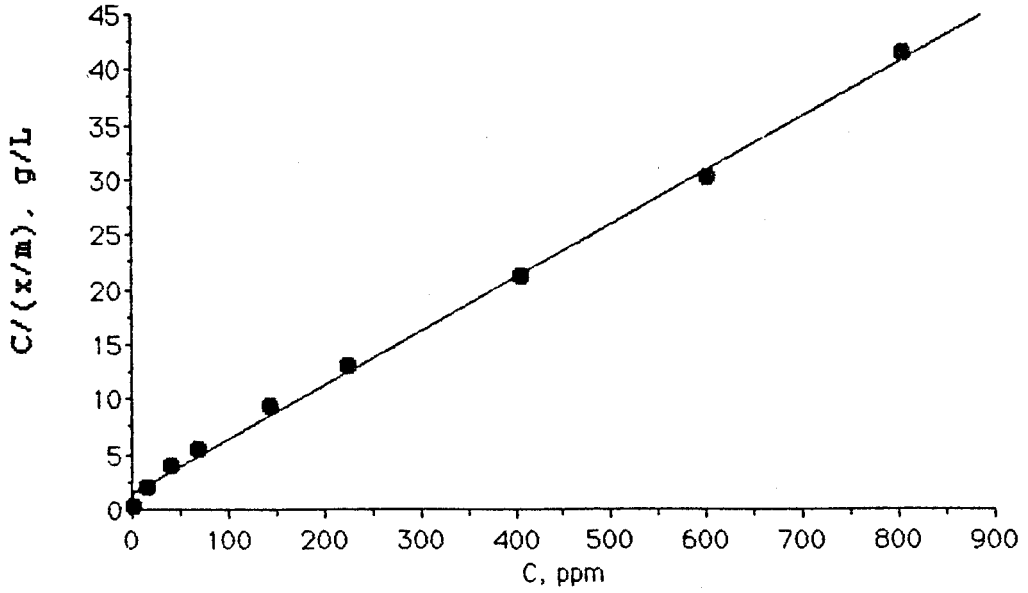
C'ye karşı, x/m değerleri ve C'ye karşı $C/(x/m)$ değerleri grafiğe geçirilerek, sırasıyla adsorpsiyon izotermi ve Langmuir doğrusu elde edilmiştir. (Şekil 7.3.-7.4.). Başlangıç derişimine karşı % adsorpsiyon değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.5.). Şekil 7.6. 'da ise K_d - Γ değişimi gösterilmiştir. Regresyon analizi sonuçları ve Langmuir denklemi sabitleri Çizelge 7.12.'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. EBB-Cu²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

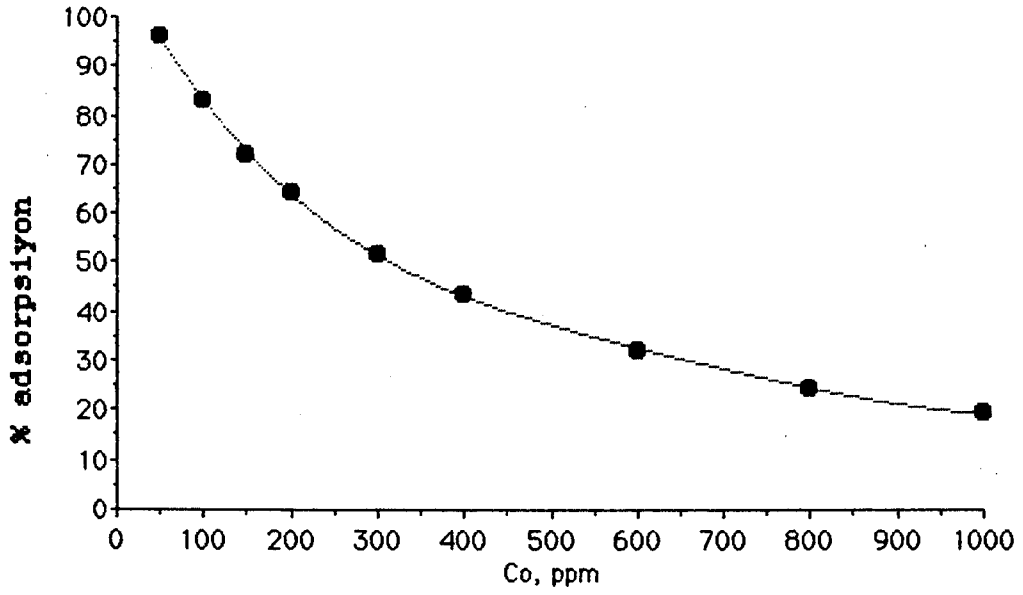
Co, ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma.10^{-17}$
50	1,0028	6,49	1	0,098	1,7368	4,8128	0,3609	96,3	2271	2,98
100	1,0022	-	5	0,177	17,0000	8,2818	2,0527	82,8	487	5,13
150	1,0026	5,88	15	0,147	41,5263	10,8192	3,8382	72,1	261	6,70
200	1,0027	-	25	0,150	70,7895	12,8863	5,4934	64,4	182	7,98
300	1,0027	5,58	40	0,187	144,4211	15,5160	9,3079	51,7	107	9,61
400	1,0020	-	50	0,230	225,7895	17,3863	12,9866	43,5	77	10,77
600	1,0021	5,36	85	0,243	407,1053	19,2490	21,1494	32,1	47	11,93
800	1,0017	-	125	0,244	601,3158	19,8347	30,3164	24,8	33	12,29
1000	1,0027	5,22	182	0,226	805,7416	19,3735	41,5899	19,4	24	12,00



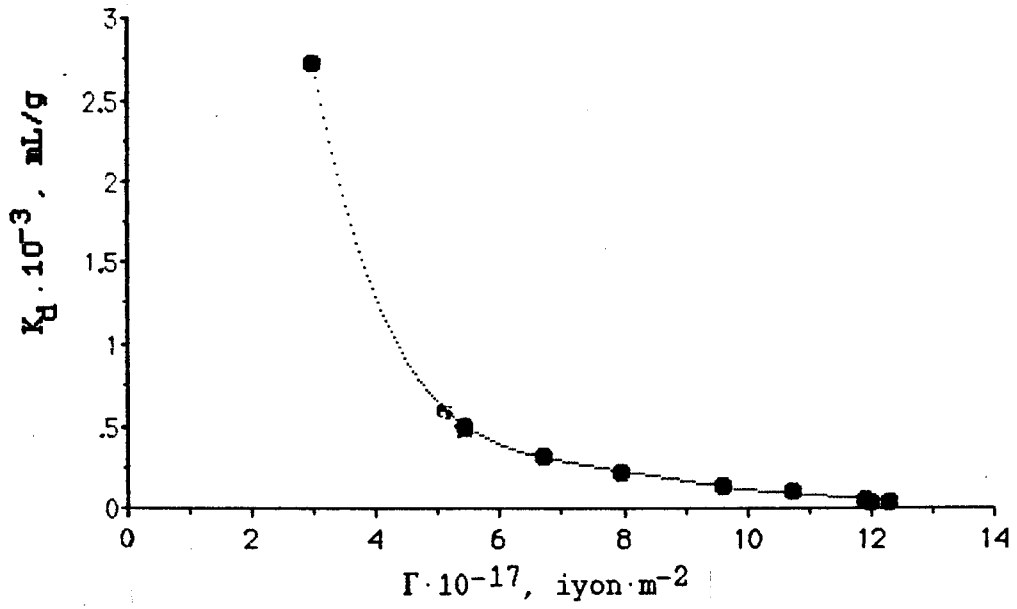
Şekil 7.3. EBB-Cu²⁺ adsorpsiyon izotermini



Şekil 7.4. EBB-Cu²⁺ Langmuir doğrusu



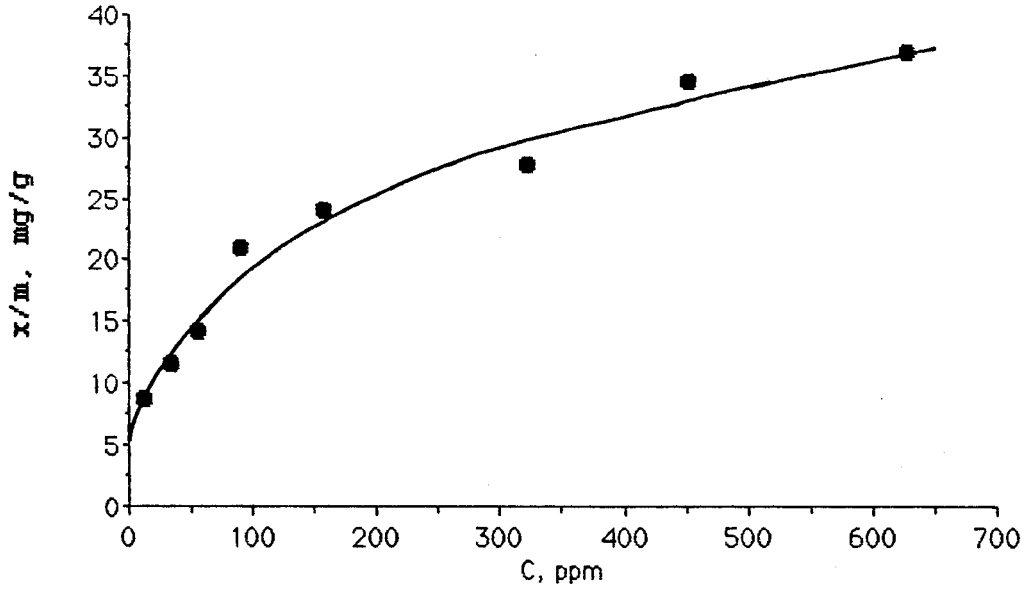
Şekil 7.5. EBB-Cu²⁺ % adsorpsiyon-C₀ değişimi



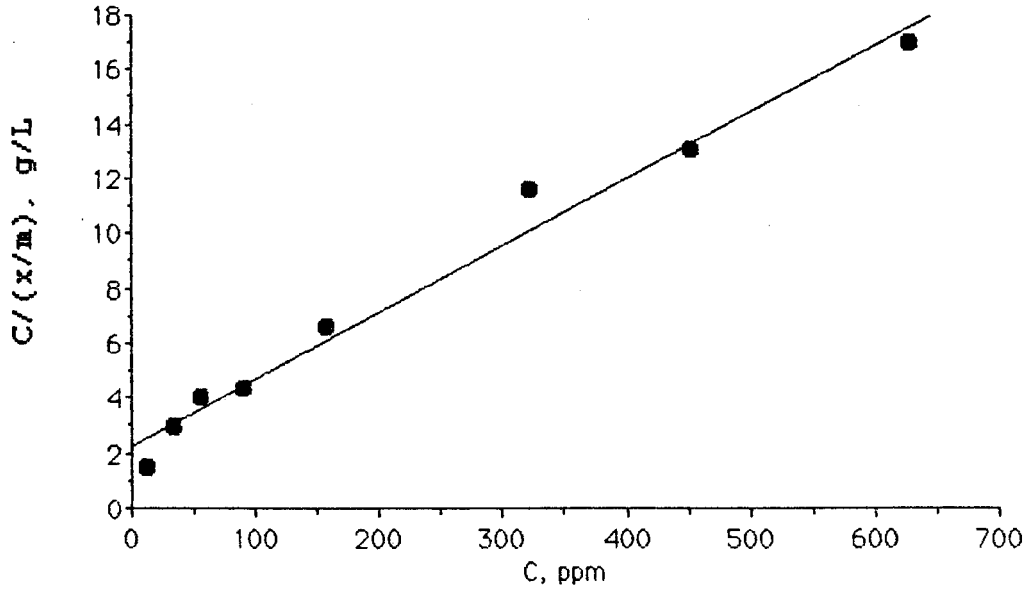
Şekil 7.6. EBB-Cu²⁺ K_d-Γ değişimi

Çizelge 7.3. EDB-Cu²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

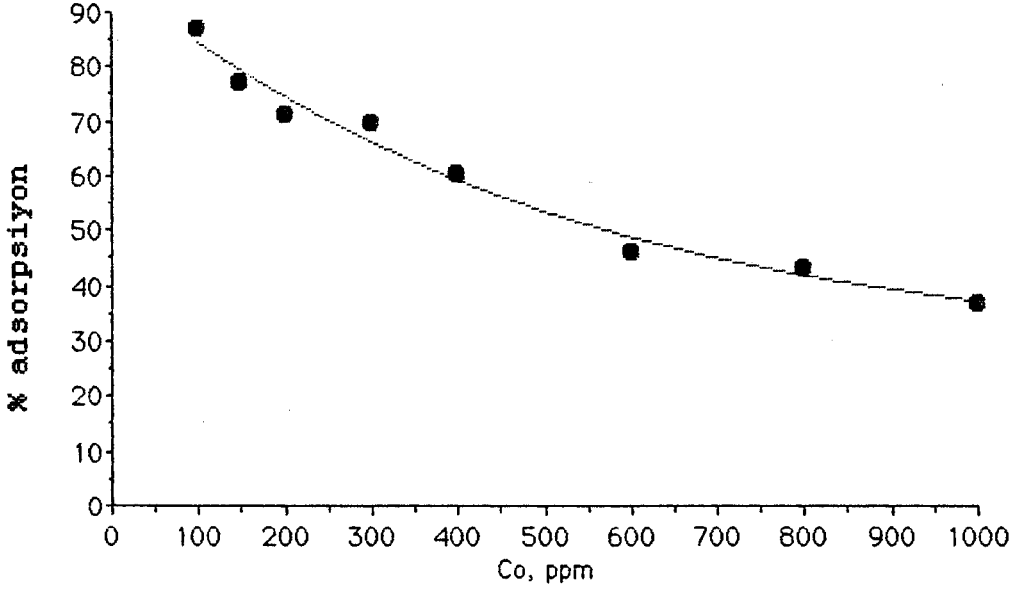
Co, ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma.10^{-17}$
100	1,0021	6,50	5	0,134	12,7690	8,7048	1,4669	87,0	628	8,42
150	1,0026	5,86	10	0,174	33,9370	11,5762	2,9316	77,2	341	11,20
200	1,0024	-	20	0,148	56,9554	14,2702	3,9912	71,4	251	13,80
300	1,0024	5,53	35	0,135	90,1181	20,9379	4,3041	69,8	232	20,25
400	1,0018	-	50	0,163	158,1365	24,1429	6,5500	60,4	153	23,35
600	1,0018	5,29	80	0,204	321,8898	27,7611	11,5950	46,3	86	26,85
800	1,0036	-	125	0,185	453,0840	34,5672	13,1073	43,2	76	33,44
1000	1,0030	5,02	167	0,192	628,6089	37,0280	16,9766	37,0	59	35,82



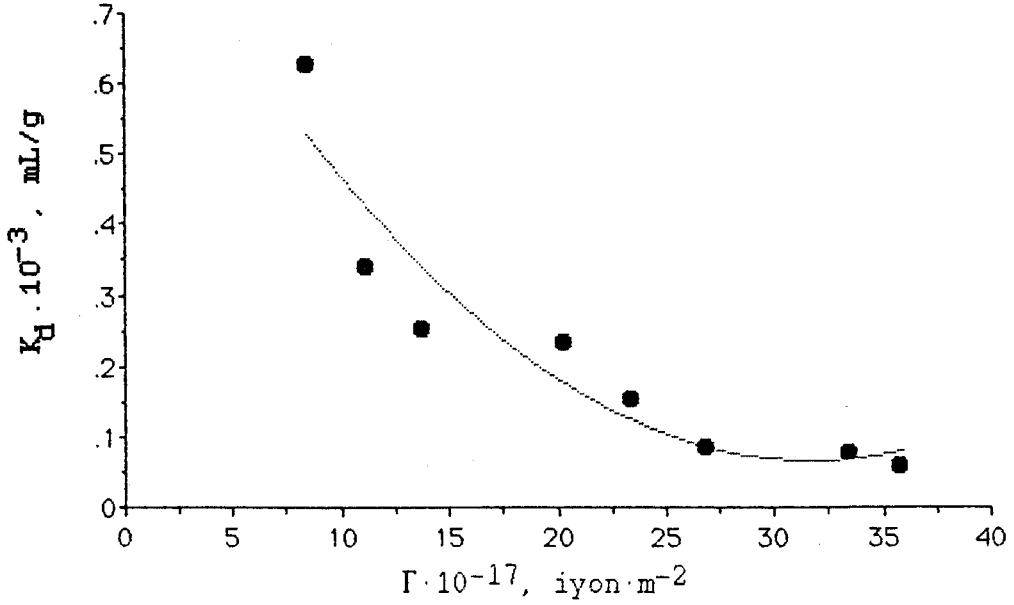
Şekil 7.7. EDB-Cu²⁺ adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.8. EDB-Cu²⁺ Langmuir doğrusu



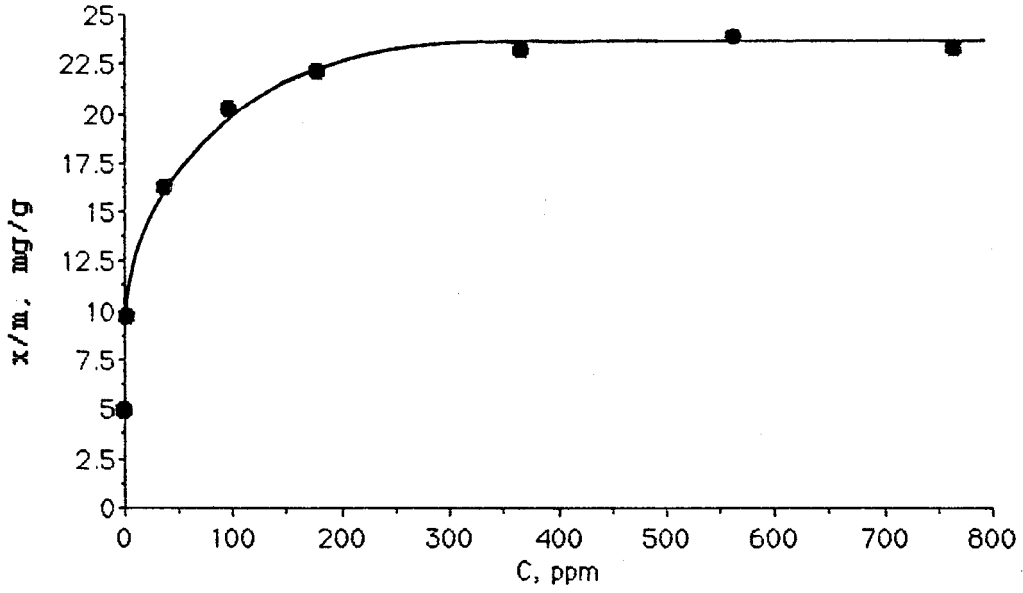
Şekil 7.9. EDB-Cu²⁺ % adsorpsiyon-C₀ değişimi



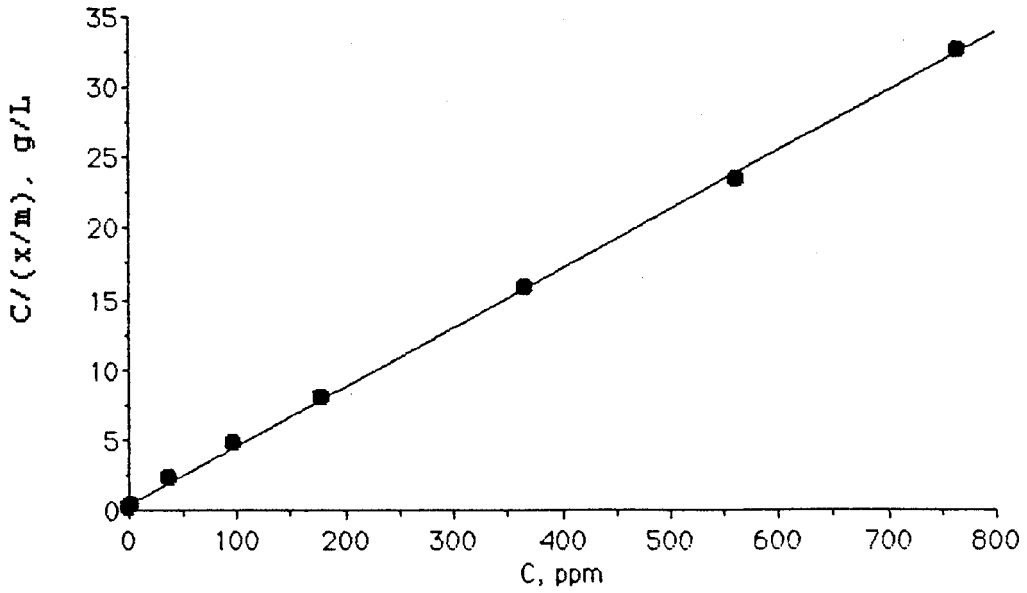
Şekil 7.10. EDB-Cu²⁺ K_d-Γ değişimi

Çizelge 7.4. EYB-Cu²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

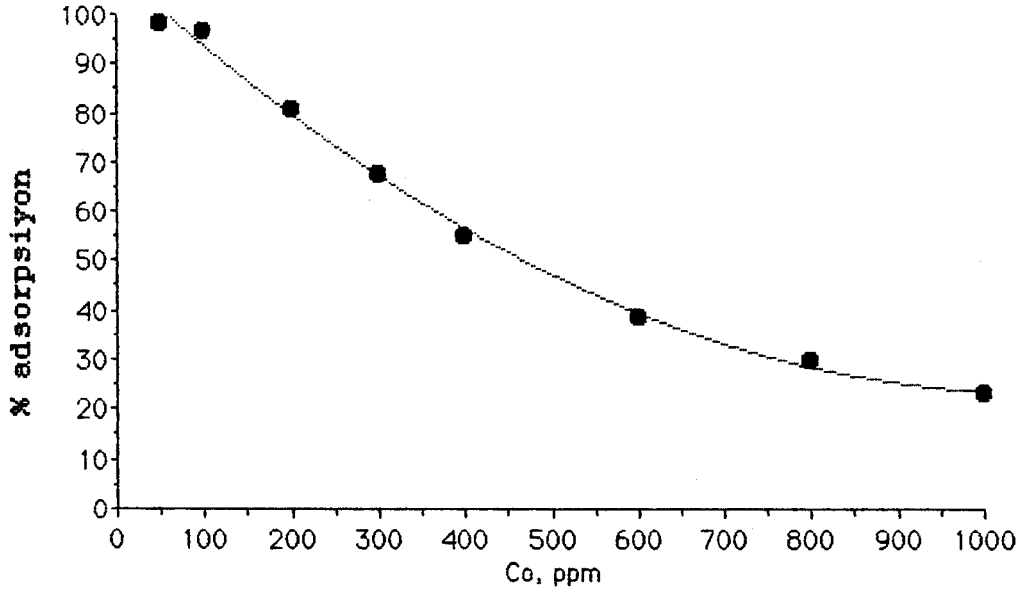
Co, ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma.10^{-17}$
50	1,0000	7,13	1	0,055	0,7973	4,9203	0,1620	98,4	6171	3,79
100	1,0000	-	1	0,170	3,2507	9,6749	0,3360	96,7	2976	7,46
200	1,0000	6,10	10	0,245	37,8400	16,2160	2,3335	81,1	429	12,50
300	1,0024	-	20	0,257	97,0133	20,2501	4,7908	67,5	209	15,61
400	1,0011	5,31	35	0,190	178,7333	22,1024	8,0866	55,3	124	17,03
600	1,0021	5,16	100	0,217	367,7333	23,1780	15,8656	38,6	63	17,86
800	1,0017	-	132	0,243	561,4400	23,8155	23,5746	29,8	42	18,35
1000	1,0010	4,94	160	0,242	765,8667	23,3899	32,7435	23,4	31	18,03



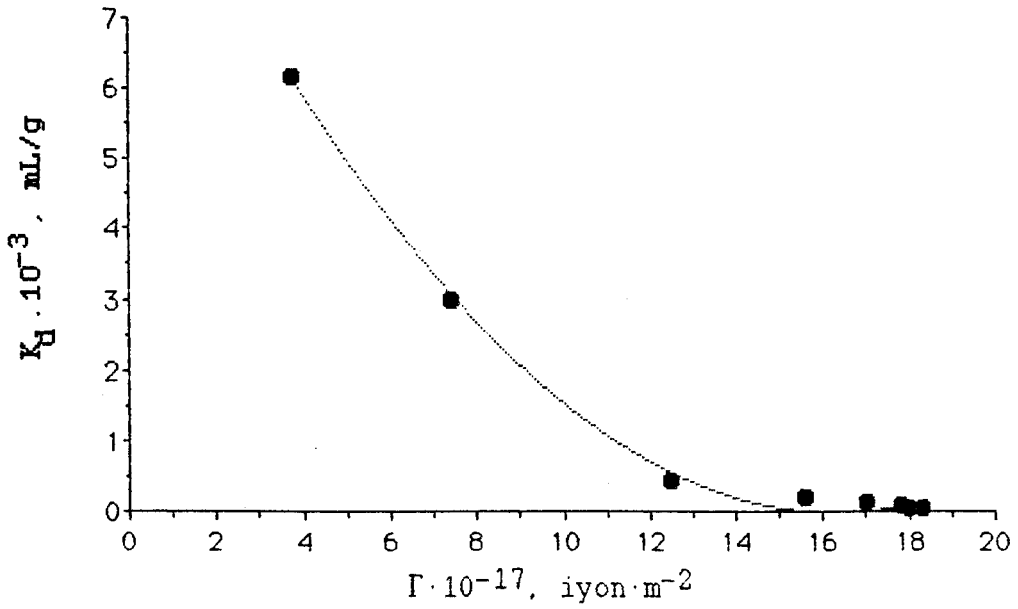
Şekil 7.11. EYB-Cu²⁺ adsorpsiyon izotermini



Şekil 7.12. EYB-Cu²⁺ Langmuir doğrusu



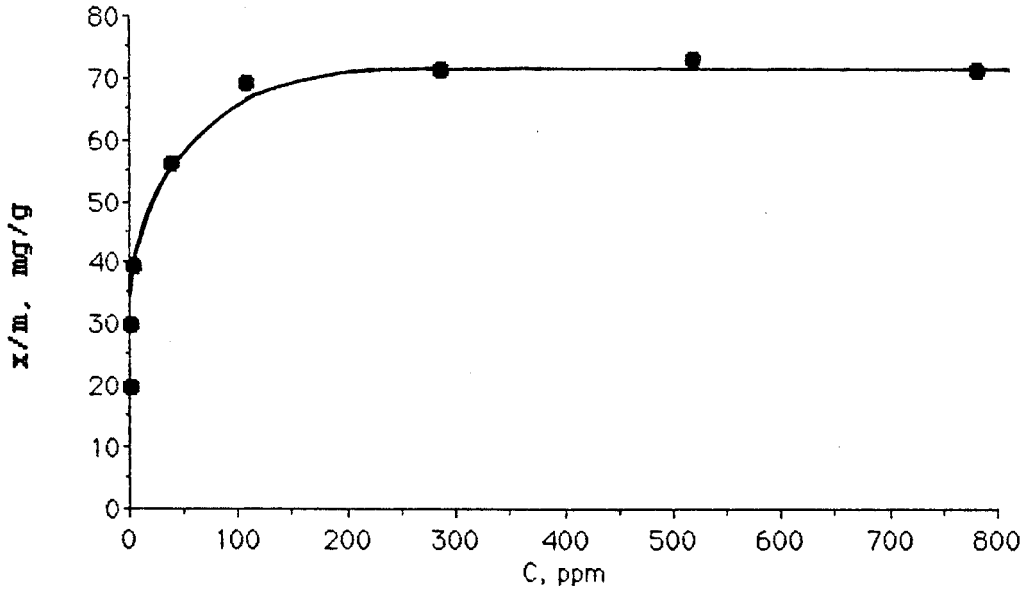
Şekil 7.13. EYB-Cu²⁺ % adsorpsiyon-C₀ değişimi



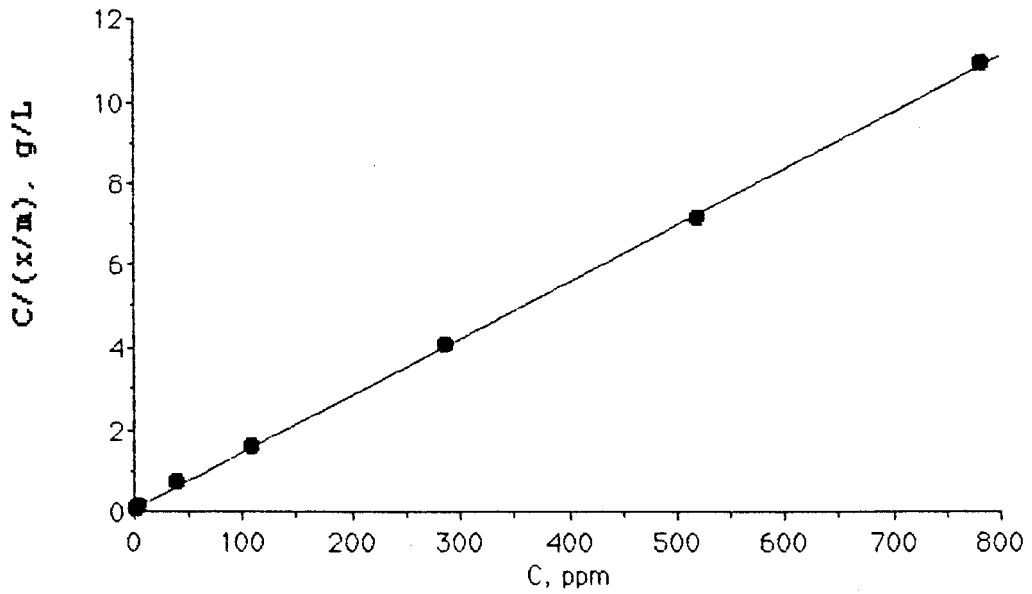
Şekil 7.14. EYB-Cu²⁺ K_d-Γ değişimi

Çizelge 7.5. KBB-Cu²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

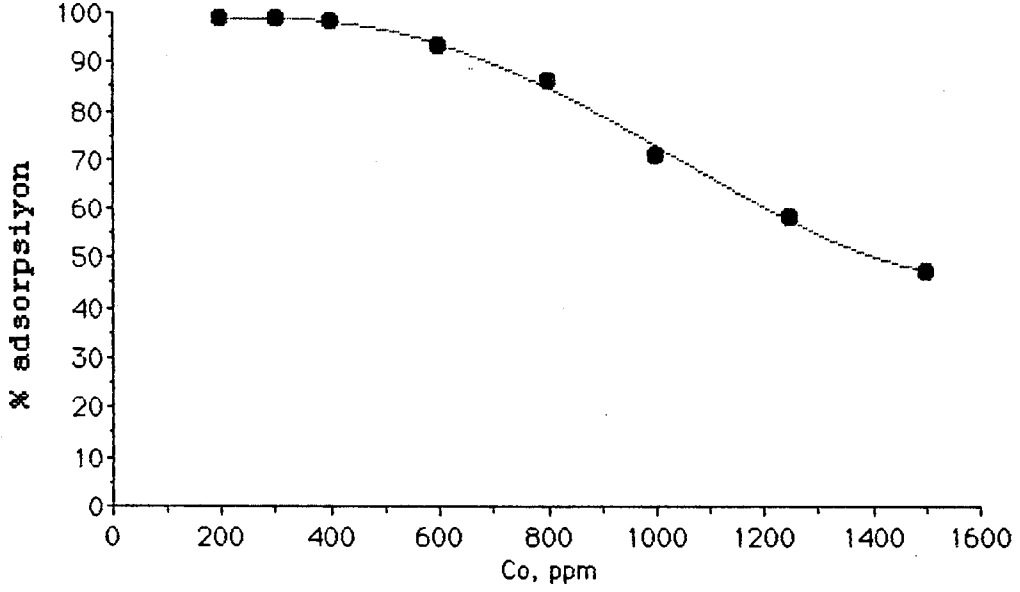
Co, ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma \cdot 10^{-17}$
200	1,0017	6,63	1	0,099	1,6270	19,8036	0,0822	99,0	12172	27,21
300	1,0020	6,22	1	0,144	2,6000	29,6806	0,0876	98,9	11416	40,77
400	1,0025	-	4	0,094	6,0757	39,2942	0,1546	98,2	6467	53,98
600	1,0016	5,62	10	0,203	38,7568	56,0347	0,6917	93,4	1446	76,98
800	1,0013	-	25	0,224	108,2432	69,0859	1,5668	86,4	638	94,91
1000	1,0013	4,98	63	0,237	288,1757	71,0900	4,0537	71,1	247	97,66
1250	1,0013	-	102	0,260	521,0270	72,8027	7,1567	58,2	140	100,01
1500	1,0024	4,71	200	0,205	783,7838	71,4501	10,9697	47,6	91	98,16



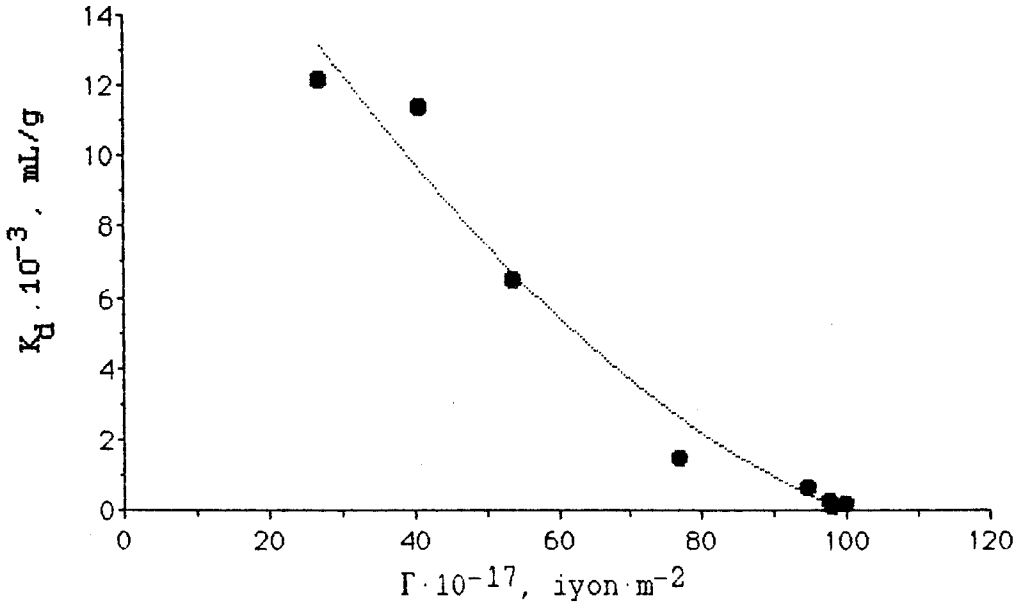
Şekil 7.15. KBB-Cu²⁺ adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.15. KBB-Cu²⁺ Langmuir doğrusu



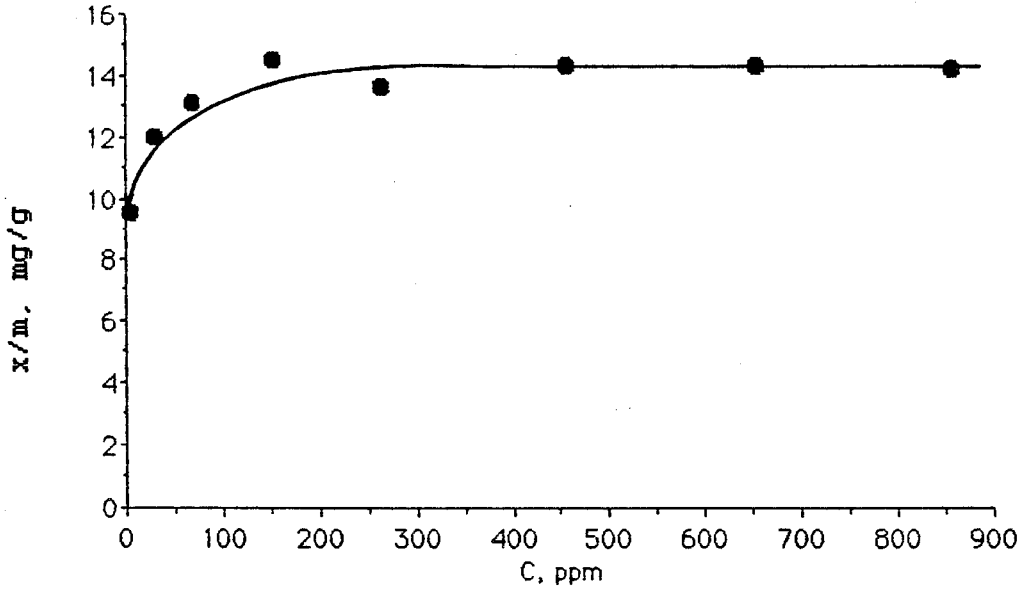
Şekil 7.17. KBB- Cu^{2+} % adsorpsiyon- C_0 değişimi



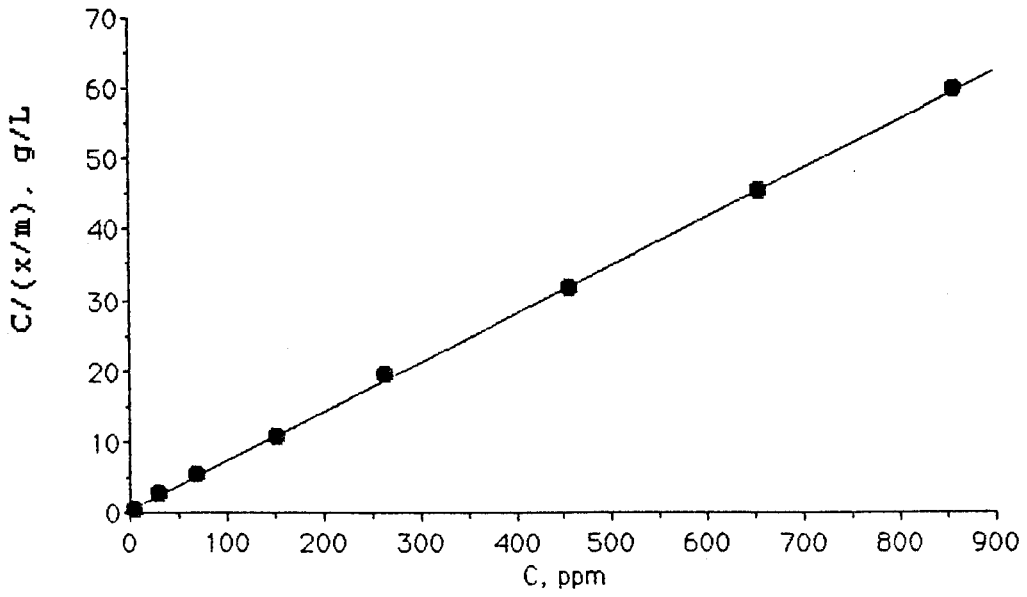
Şekil 7.18. KBB- Cu^{2+} K_d - Γ değişimi

Çizelge 7.6. ESS-Cu²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

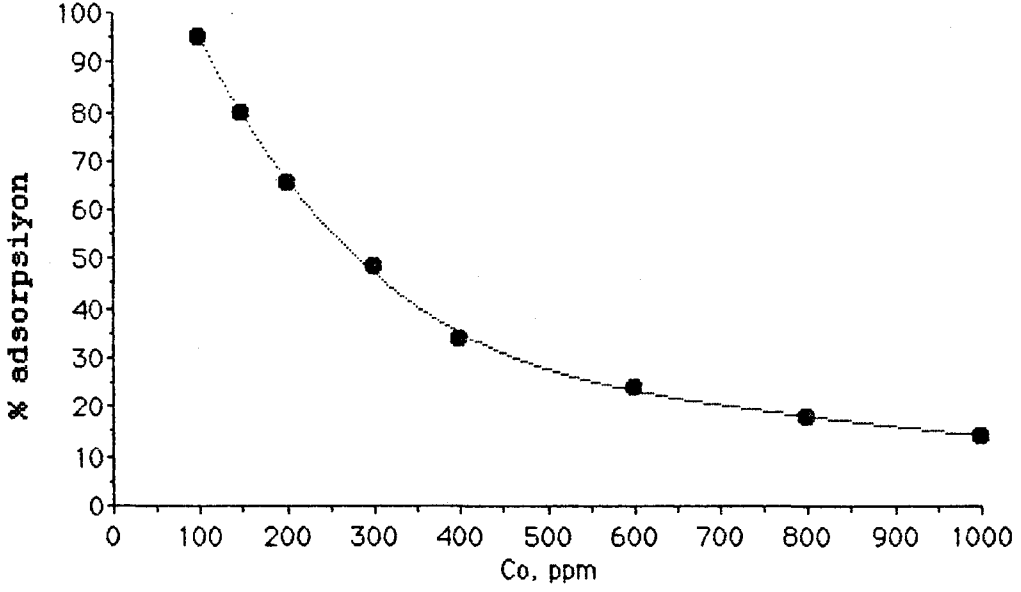
Co,ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma.10^{-17}$
100	1,0020	6,82	1	0,234	4,4924	9,5317	0,4713	95,3	2122	20,08
150	1,0028	6,24	6	0,260	30,1218	11,9543	2,5197	79,7	397	25,18
200	1,0019	-	16	0,223	68,3046	13,1446	5,1964	65,7	192	27,69
300	1,0014	5,71	35	0,230	154,3909	14,5406	10,6179	48,5	94	30,63
400	1,0026	-	60	0,229	263,4518	13,6194	19,3439	34,0	52	28,69
600	1,0020	5,60	111	0,215	456,2888	14,3424	31,8140	23,9	31	30,21
800	1,0026	-	133	0,255	655,8376	14,3789	45,6111	18,0	22	30,29
1000	1,0028	5,41	200	0,224	856,8680	14,2732	60,0333	14,3	17	30,07



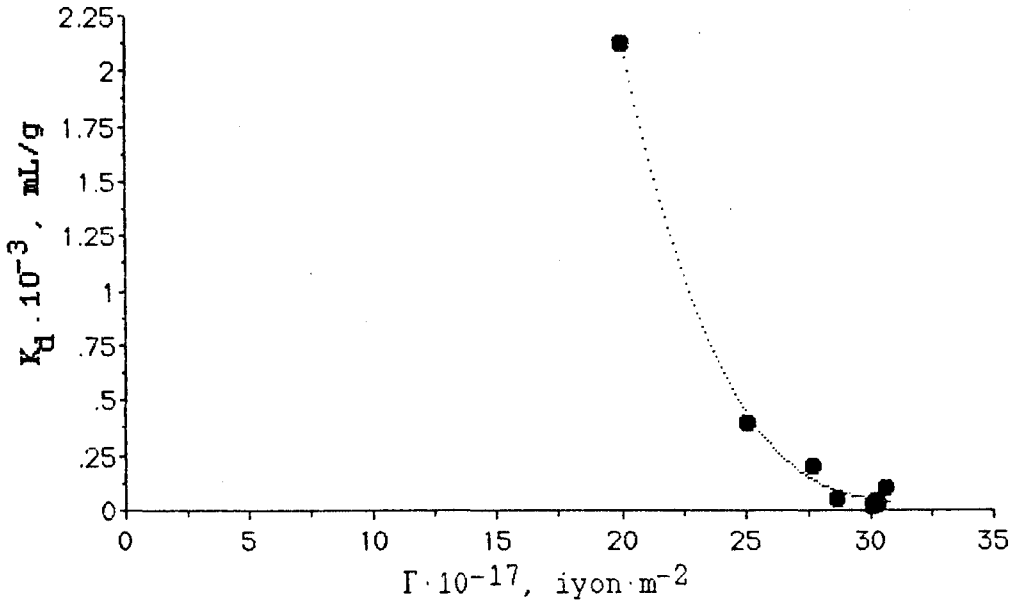
Şekil 7.19. ESS- Cu^{2+} adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.20. ESS- Cu^{2+} Langmuir doğrusu



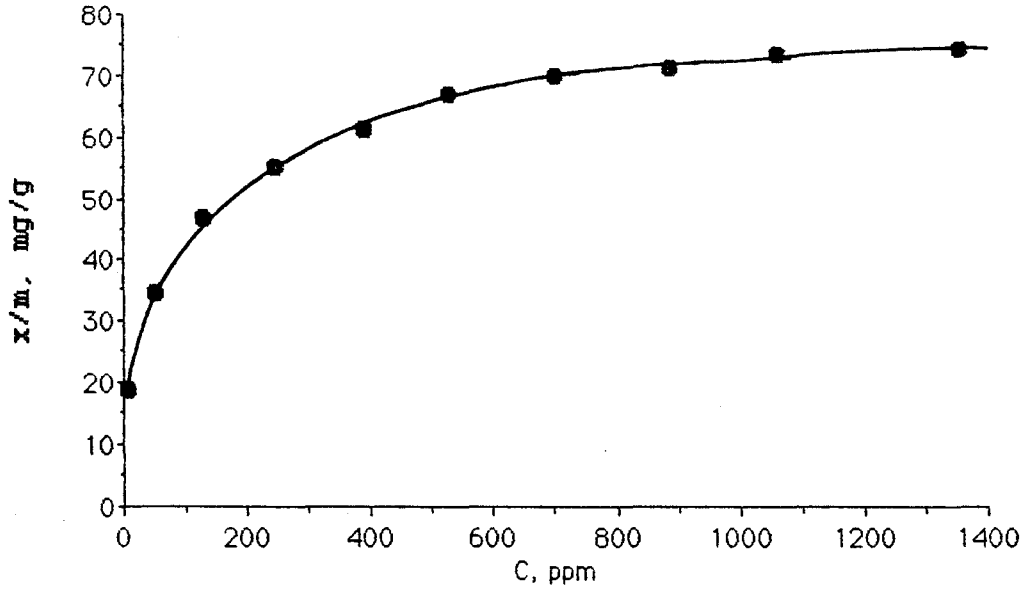
Şekil 7.21. ESS-Cu²⁺ % adsorpsiyon-C₀ değişimi



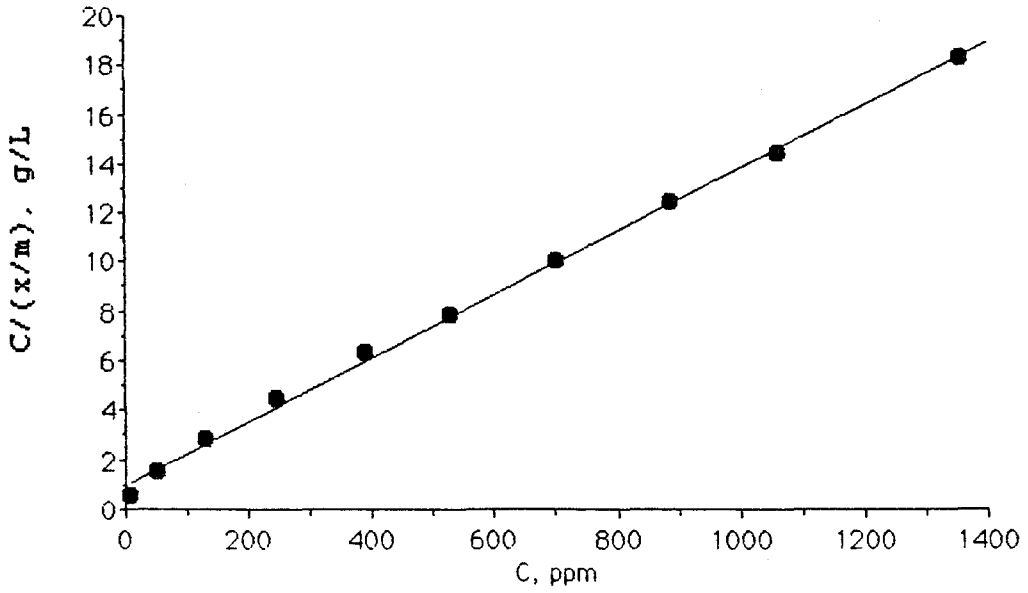
Şekil 7.22. ESS-Cu²⁺ K_d-Γ değişimi

Çizelge 7.7. EBB-Pb²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

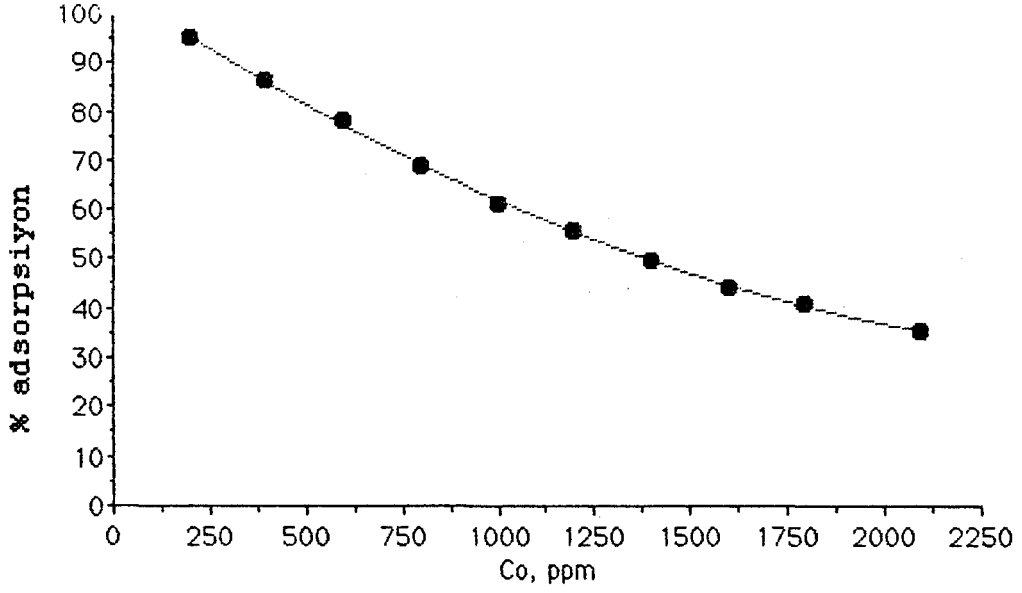
Co, ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma.10^{-17}$
200	1,0022	6,14	1	0,070	9,8185	18,9764	0,5174	94,9	1933	3,61
400	1,0017	-	5	0,077	53,6707	34,5742	1,5523	86,4	644	6,57
600	1,0019	5,58	12	0,079	131,9490	46,7163	2,8245	77,9	354	8,88
800	1,0028	-	23	0,077	246,8854	55,1570	4,4760	68,9	223	10,48
1000	1,0017	5,34	30	0,094	388,7344	61,0228	6,3703	61,0	157	11,59
1200	1,0017	-	40	0,096	528,7769	67,0084	7,8912	55,8	127	12,73
1400	1,0024	5,21	50	0,102	700,2123	69,8112	10,0301	49,9	100	13,26
1600	1,0021	-	60	0,108	887,3442	71,1162	12,4774	44,4	80	13,51
1800	1,0019	5,14	70	0,111	1062,7037	73,5898	14,4409	40,9	69	13,98
2100	1,0025	5,11	85	0,117	1357,1360	74,1011	18,3147	35,3	55	14,08



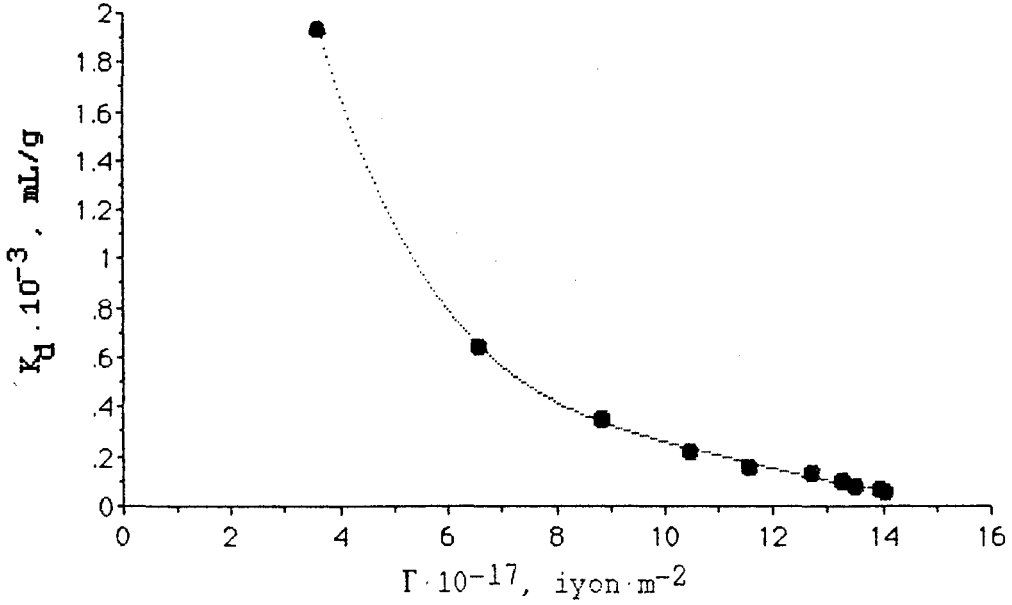
Şekil 7.23. EBB-Pb²⁺ adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.24. EBB-Pb²⁺ Langmuir doğrusu



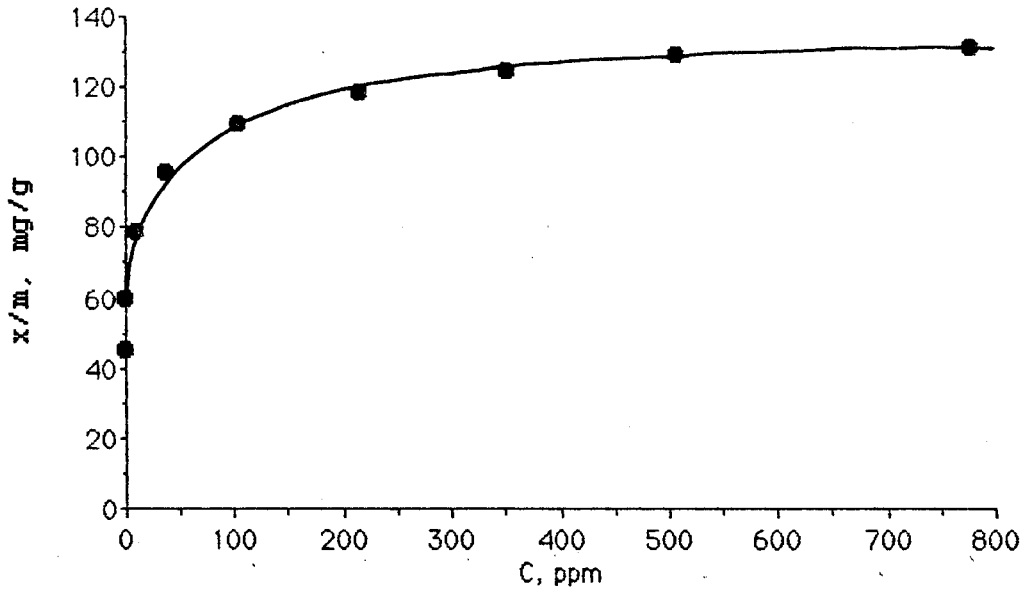
Şekil 7.25. EBB-Pb²⁺ % adsorpsiyon-C₀ değişimi



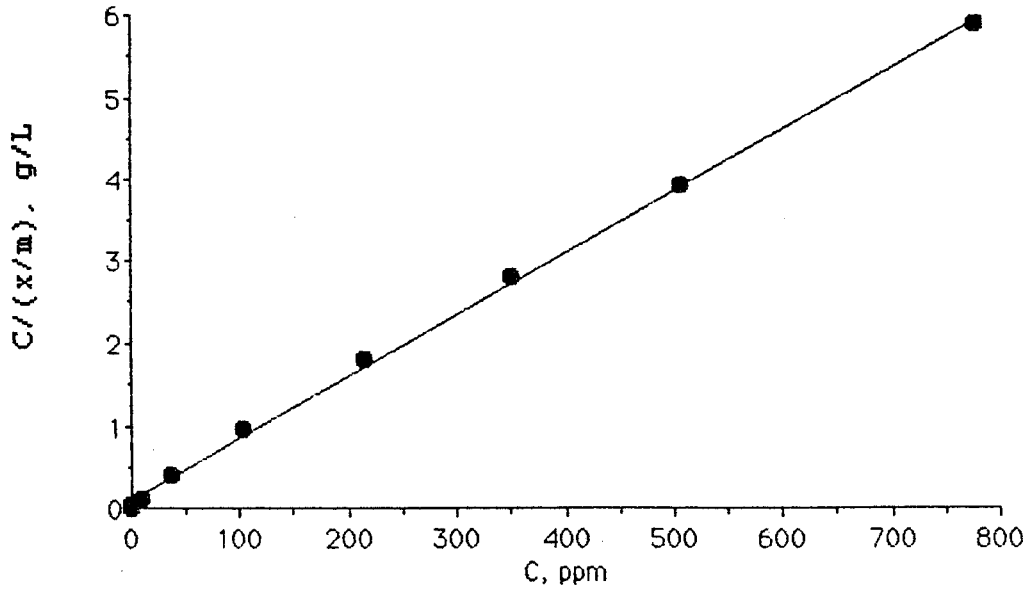
Şekil 7.26. EBB-Pb²⁺ K_d-Γ değişimi

Çizelge 7.8. EDB-Pb²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

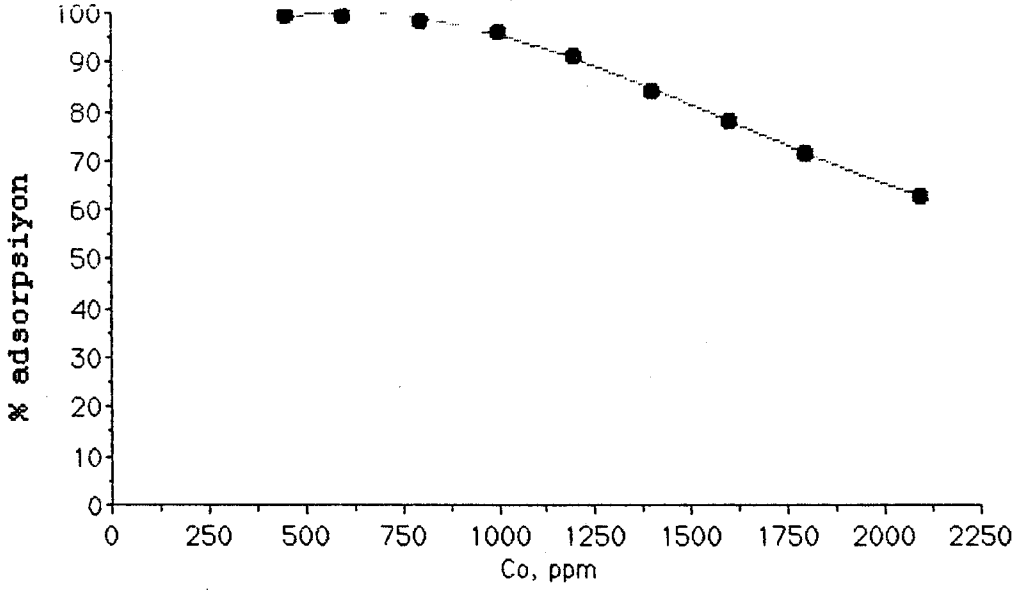
Co, ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma.10^{-17}$
450	1,0020	6,85	1	0,003	0,4867	44,8616	0,0108	99,7	92175	13,31
600	1,0020	-	1	0,007	1,0177	59,7787	0,0170	99,6	58735	17,73
800	1,0029	6,32	1	0,067	8,9823	78,8730	0,1139	98,6	8781	23,40
1000	1,0026	-	3	0,094	37,6991	95,9805	0,3928	96,0	2546	28,47
1200	1,0020	5,74	5	0,155	103,3186	109,4492	0,9440	91,2	1059	32,47
1400	1,0024	-	14	0,115	214,9558	118,2207	1,8183	84,4	550	35,07
1600	1,0013	5,46	20	0,132	352,2124	124,6168	2,8264	77,9	354	36,97
1800	1,0020	-	25	0,152	506,6372	129,0781	3,9250	71,7	255	38,29
2100	1,0024	5,24	40	0,146	778,7611	131,8076	5,9083	62,8	169	39,10



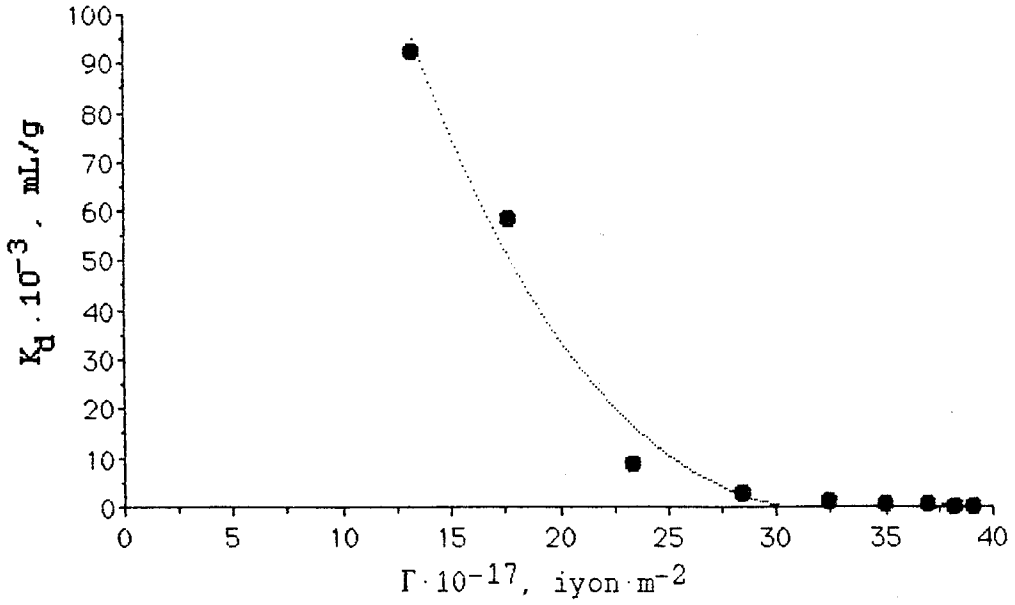
Şekil 7.27. EDB-Pb²⁺ adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.28. EDB-Pb²⁺ Langmuir doğrusu



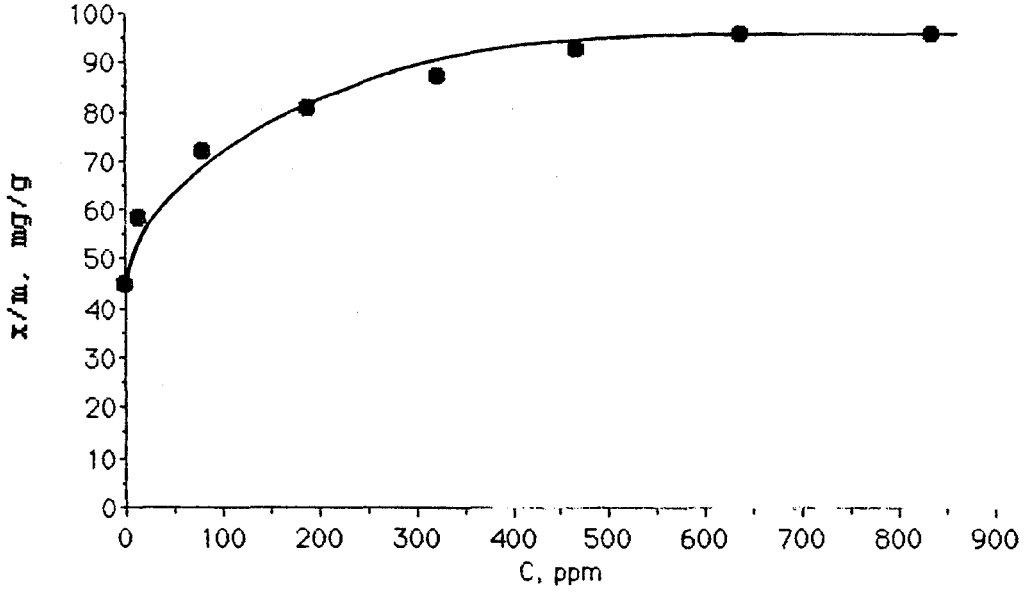
Şekil 7.29. EDB-Pb²⁺ % adsorpsiyon-C₀ değişimi



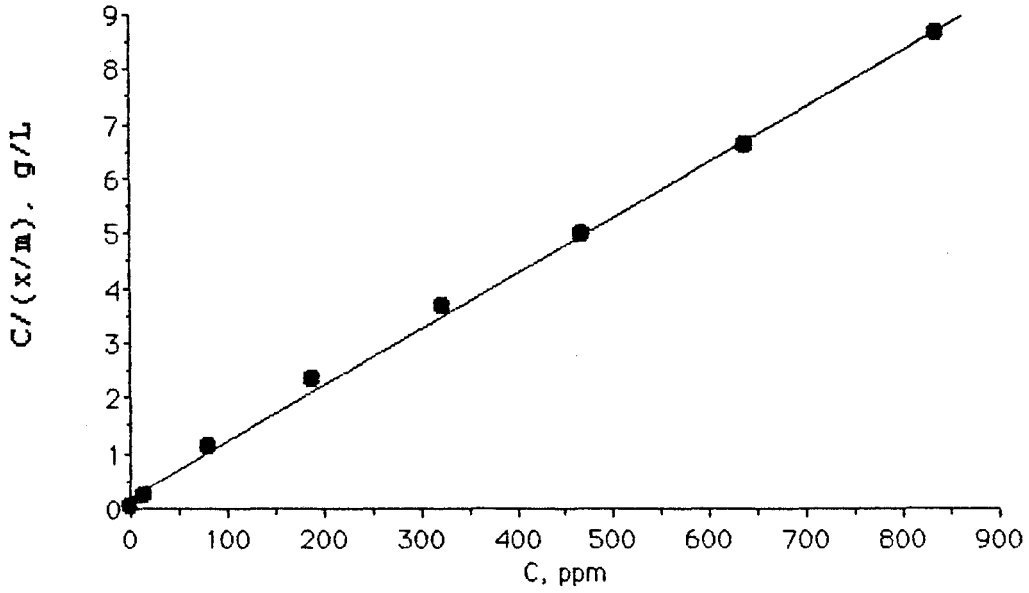
Şekil 7.30. EDB-Pb²⁺ K_d-Γ değişimi

Çizelge 7.9. EYB-Pb²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

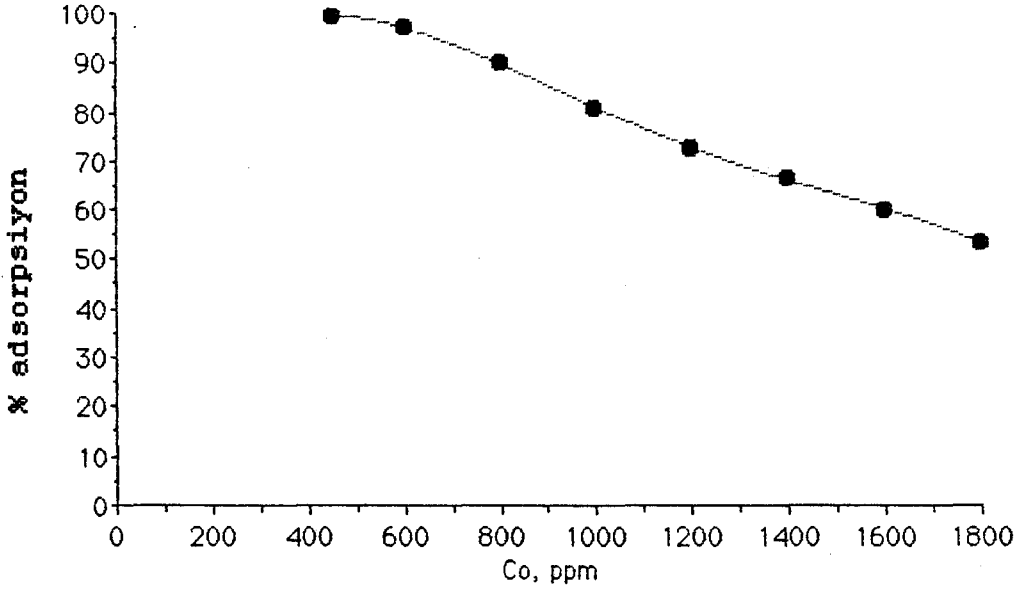
Co,ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma.10^{-17}$
450	1,0013	6,07	1	0,009	1,2832	44,8134	0,0286	99,6	34923	10,59
600	1,0024	5,92	1	0,106	14,1593	58,4438	0,2423	97,4	4128	13,81
800	1,0017	-	7	0,085	79,6018	71,9176	1,1068	89,9	903	16,10
1000	1,0029	5,35	14	0,102	190,7965	80,6864	2,3647	80,7	423	19,00
1200	1,0023	-	23	0,105	322,6106	87,5376	3,6854	72,9	271	20,69
1400	1,0024	5,14	35	0,100	467,6991	93,0069	5,0286	66,4	199	21,98
1600	1,0025	-	45	0,106	637,1681	96,0431	6,6342	60,0	151	22,70
1800	1,0026	5,05	53	0,119	836,0503	96,1450	8,6957	24,8	115	22,72



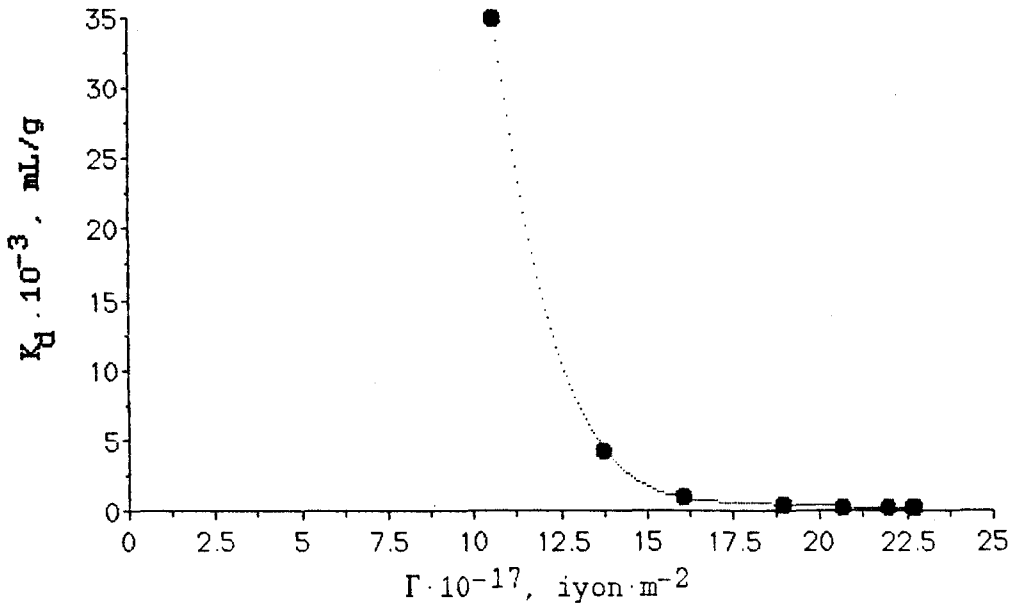
Şekil 7.31. EYB-Pb²⁺ adsorpsiyon izotermini



Şekil 7.32. EYB-Pb²⁺ Langmuir doğrusu



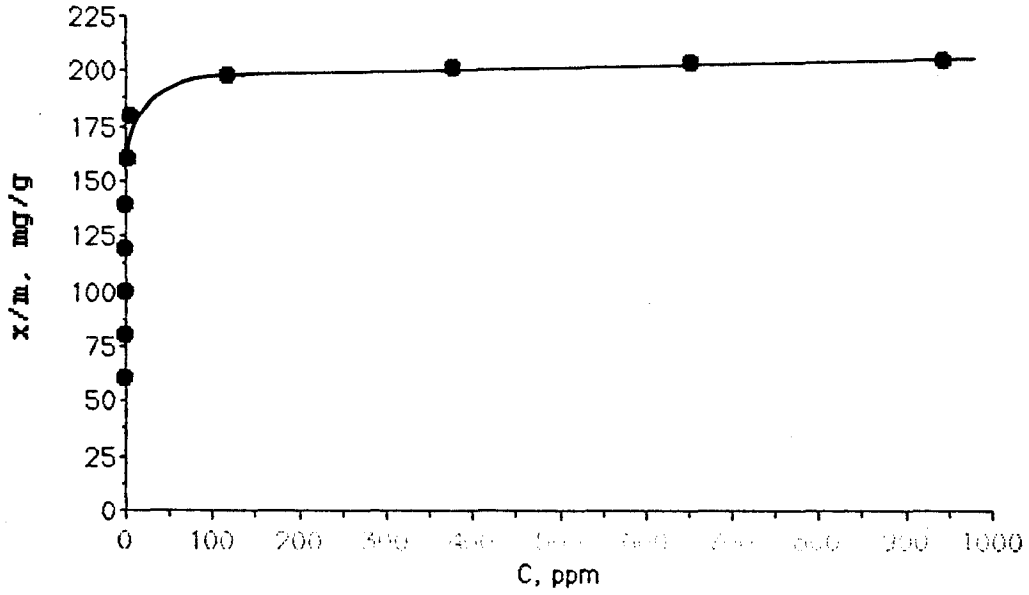
Şekil 7.33. EYB-Pb²⁺ % adsorpsiyon-C₀ değişimi



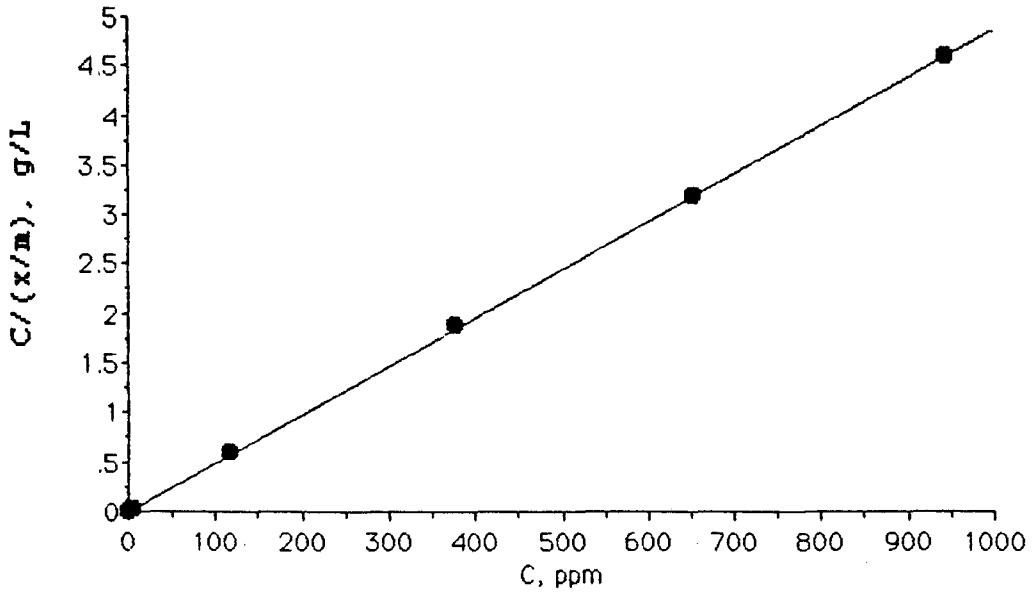
Şekil 7.34. EYB-Pb²⁺ K_d - Γ değişimi

Çizelge 7.10. KBB-Pb²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

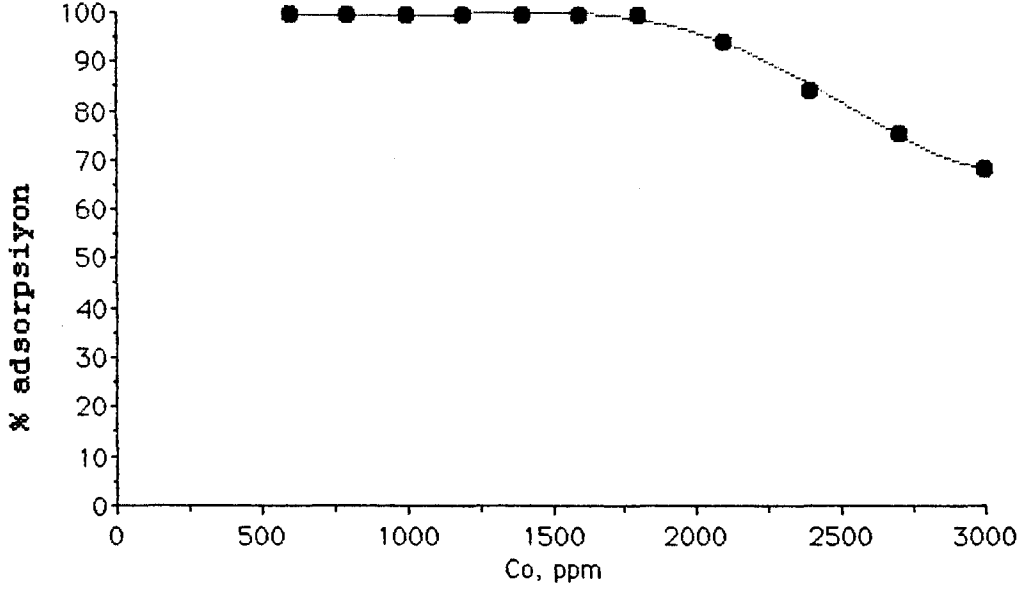
Co, ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma \cdot 10^{-17}$
600	1,0030	6,47	1	0,005	0,5095	59,7697	0,0085	99,6	117311	25,18
800	1,0025	-	1	0,008	0,8901	79,7117	0,0112	99,6	89554	33,58
1000	1,0034	6,35	1	0,010	1,1439	99,5471	0,0115	99,5	87024	41,94
1200	1,0023	-	1	0,010	1,1439	119,6105	0,0096	99,7	104564	50,39
1400	1,0034	6,25	1	0,013	1,5245	139,3737	0,0109	99,6	91423	58,72
1600	1,0031	-	1	0,021	2,5396	159,2524	0,0159	99,5	62708	67,09
1800	1,0024	6,18	1	0,040	4,9504	179,0752	0,0276	99,5	36174	75,44
2100	1,0024	5,12	8	0,118	118,7788	197,6478	0,6010	94,1	1664	83,27
2400	1,0028	4,86	20	0,150	378,1528	201,6202	1,8756	84,0	533	84,94
2700	1,0020	-	40	0,130	654,7984	204,1119	3,2080	75,6	312	85,99
3000	1,0020	4,67	50	0,150	945,3819	205,0517	4,6105	68,4	217	86,39



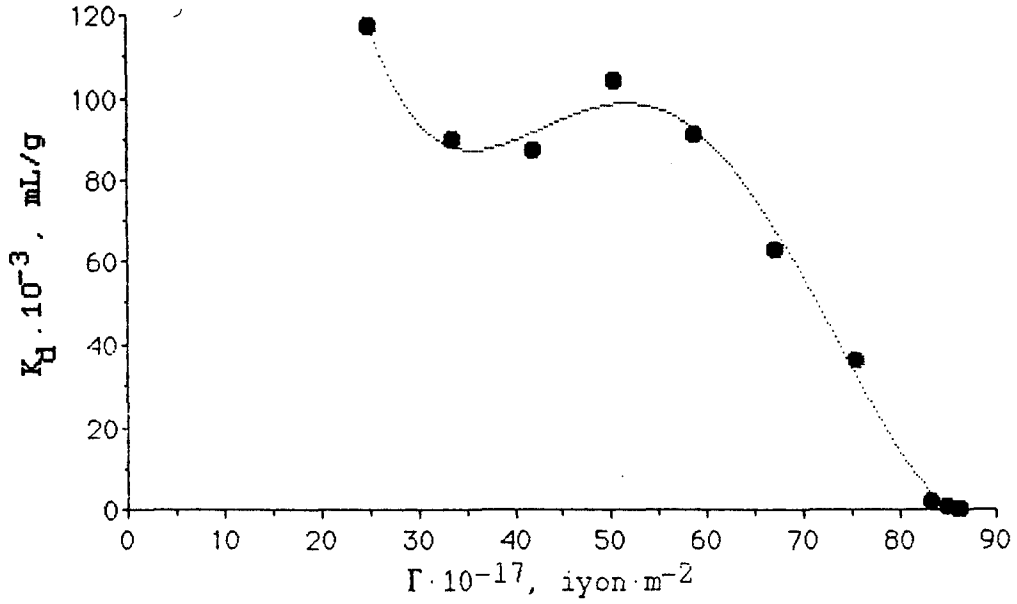
Şekil 7.35. KBB-Pb²⁺ adsorpsiyon izoterminin grafiği



Şekil 7.36. KBB-Pb²⁺ Langmuir doğrusunun grafiği



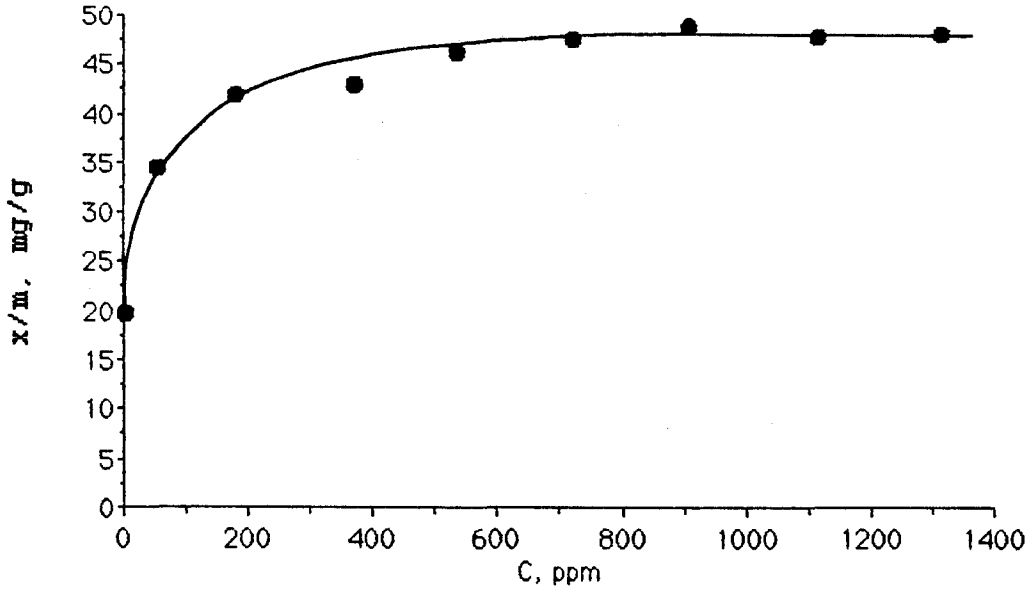
Şekil 7.37. KBB- Pb^{2+} % adsorpsiyon- C_o değişimi



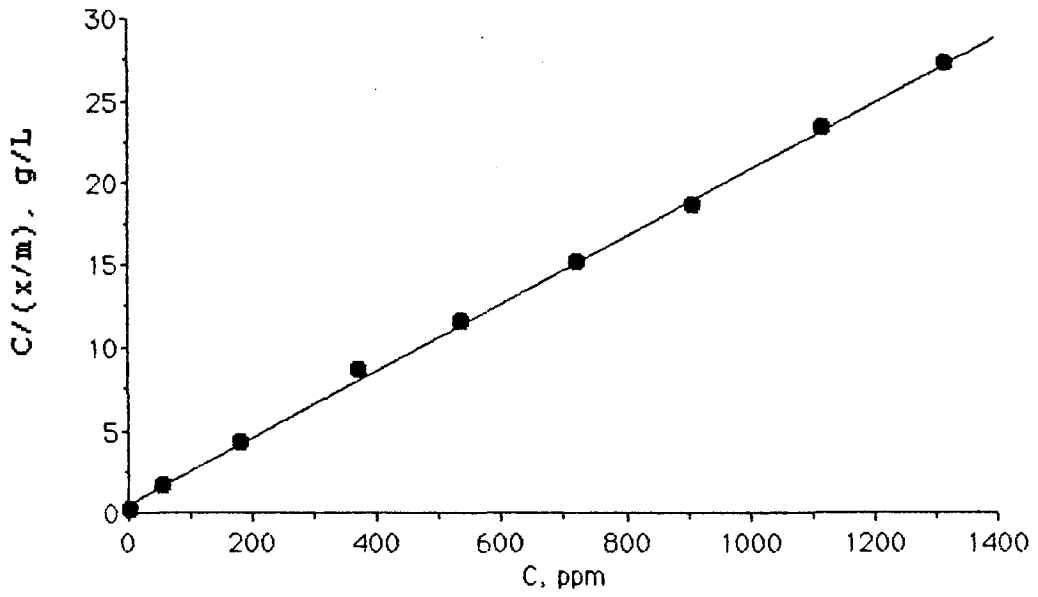
Şekil 7.38. KBB- Pb^{2+} K_d - Γ değişimi

Çizelge 7.11. ESS-Pb²⁺ adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

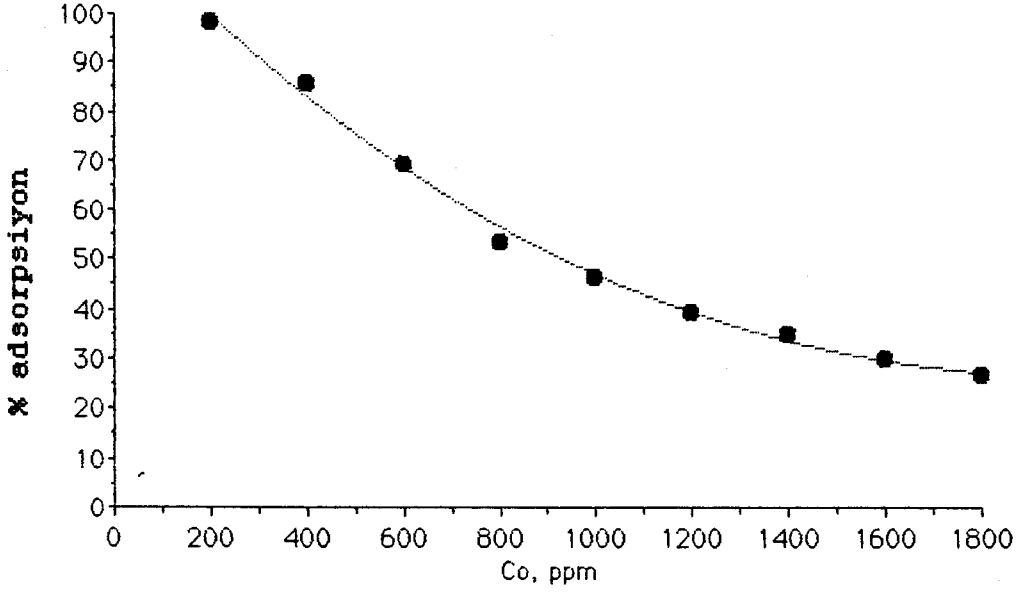
Co, ppm	m, g	pH	SF	A	C, ppm	x/m, mg/g	C/(x/m)	% Ads	Kd	$\Gamma \cdot 10^{-17}$
200	1,0023	6,49	1	0,023	3,2977	19,6251	0,1680	98,1	5951	12,68
400	1,0041	-	5	0,088	54,7089	34,3881	1,5909	86,0	629	22,21
600	1,0035	5,88	20	0,072	181,2031	41,7336	4,3419	69,6	230	26,96
800	1,0031	-	50	0,058	370,6868	42,7986	8,6612	53,5	115	27,65
1000	1,0039	5,58	50	0,086	535,3289	46,2866	11,5655	46,3	86	29,90
1200	1,0022	-	50	0,118	723,4912	47,5463	15,2166	39,6	66	30,71
1400	1,0026	5,36	60	0,124	910,5260	48,8205	18,6505	34,9	54	31,54
1600	1,0033	-	70	0,131	1119,9051	47,8516	23,4037	29,9	43	30,91
1800	1,0035	5,22	80	0,135	1317,5240	48,0793	27,4031	26,7	36	31,06



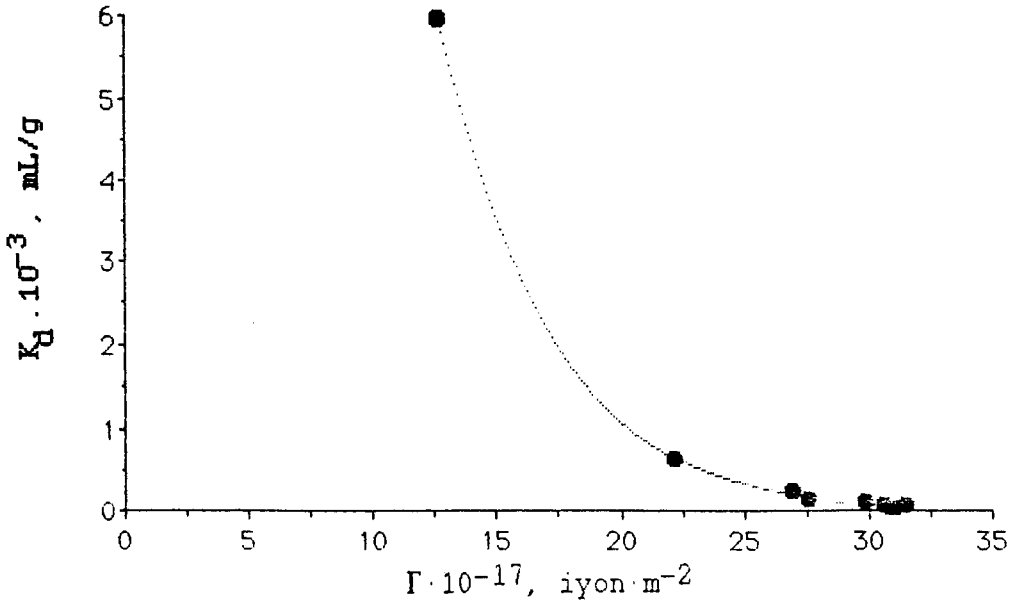
Şekil 7.39. ESS-Pb²⁺ adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.40. ESS-Pb²⁺ Langmuir doğrusu



Şekil 7.41. ESS-Pb²⁺ % adsorpsiyon-C₀ değişimi



Şekil 7.42. ESS-Pb²⁺ K_d-Γ değişimi

Çizelge 7.12. Cu^{2+} ve Pb^{2+} adsorpsiyonu için regresyon analizi sonuçları ve Langmuir sabitleri

	Kil	A	B	r	k	b
Cu^{2+}	EBB	1,44255	0,04928	0,9989	0,0342	20,2922
	EDB	2,23383	0,02452	0,9904	0,0110	40,7830
	EYB	0,44194	0,04191	0,9997	0,0948	23,8607
	KBB	0,07378	0,01381	0,9999	0,1872	72,4113
	ESS	0,33094	0,06947	0,9999	0,2099	14,3947
Pb^{2+}	EBB	0,99055	0,01285	0,9988	0,0130	77,8210
	EDB	0,08753	0,00757	0,9994	0,0865	132,1004
	EYB	0,21742	0,01022	0,9990	0,0470	97,8474
	KBB	0,00834	0,00488	1,0000	0,5851	204,9180
	ESS	0,52294	0,02038	0,9995	0,0390	49,0677

7.3. OF Adsorpsiyonu

OF adsorpsiyonu için, her birinin içinde yaklaşık 0,15 g adsorban bulunan 25 mL'lik balonjojelerde 20 mmol·L⁻¹ 'lik stok OF kullanılarak, pH 5'te, farklı derişimlerde (1-16 mmol·L⁻¹ arasında değişen) çözeltiler hazırlandı. Arasına karıştırarak 25 °C 'ta, 24 saat tutulan süspansiyonlar beyaz bant süzgeç kağıdından süzöldü.

Süzüntülerdeki OF Kolorimetrik olarak tayin edildi. Süzüntülerin denge pH'leri ölçöldü.

Kolorimetrik tayin için belirli miktarda (2,5-5 mL) alınan süzöntü, 2,5 mL % 10'luk hidroksilaminhidroklorür ve 2,5 mL % 0,2'lik FeSO₄·7H₂O ile renklendirildikten sonra, pH'si 3,5 olan sodyum asetat-asetik asit tamponu ile 25 mL'ye tamamlandı. Renklendirilen örneklerin absorbensları "Varian SuperScan 3 UV-Visible" spektrofotometresinde 508 nm'de ölçöldü. Hazırlanan çalışma doğrusundan (Şekil A.3.) derişimler belirlendi. Başlangıç ve denge derişimlerinden kil tarafından tutulan OF niceliği bulundu. Her bir OF molekülünün 60 Å² yer kapladığı kabul edilerek (De Bussetti et al., 1980) killerin yüzey alanları hesaplandı.

Örnek Hesaplama: (EBB için)

Başlangıç derişimi : C₀ = 4 mmol·L⁻¹

Kil tartımı : m = 0,1509

Adsorpsiyon sonrası renklendirilen çözeltilerin absorbensı 0,003 olarak okunmuştur. Çalışma doğrusundan bu değere karşılık derişim C=0,0273 mmol·L⁻¹ bulunur.

Hacim 25 mL olduğuna göre, 1 g adsorban tarafından tutulan OF miktarı:

$$\frac{x}{m} = \frac{(4 - 0,0273)}{0,1509} \cdot \frac{25}{1000} = 0,6582 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

Yapılan işlem aşağıdaki formülle gösterilebilir:

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C)}{40 \cdot m} \quad (7.5)$$

Benzer işlemlerle EBB örneği için Çizelge 7.13. oluşturulmuştur. C'ye karşı x/m değerleri grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi, (Şekil 7.43.) ve C'ye karşı C/(x/m) değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir doğrusu (Şekil 7.44.) elde edilmiştir. Regresyon analizi yapılmış ve Langmuir denklemi sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 7.18.). Regresyon analizi ile bulunan eğimden kilin OYA hesaplamasına geçilmiştir.

$$\text{Eğim} : B = 1/b = 0,67535$$

$$\text{Kesim noktası} : A = 1/k \cdot b = 0,08529$$

$$k = 7,9183 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$$

$$b = x_m = 1,4807 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

Özgül yüzey alanı (5.2) nolu denklemde, $a = 60 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molekül}$, $n = 3,5$ (De Bussetti et al., 1980) alınarak aşağıdaki gibi bulunur:

$$S = x_m \cdot N \cdot a / n$$

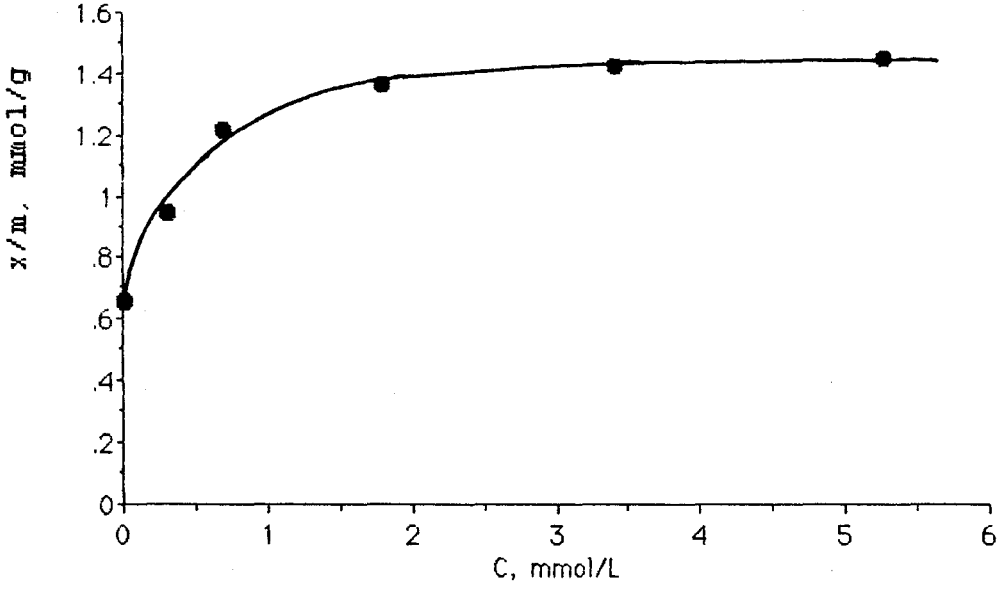
$$S = (1,4807 \cdot 10^{-3}) \cdot (6,023 \cdot 10^{23}) \cdot (60 \cdot 10^{-20}) / 3,5$$

$$S = 153 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

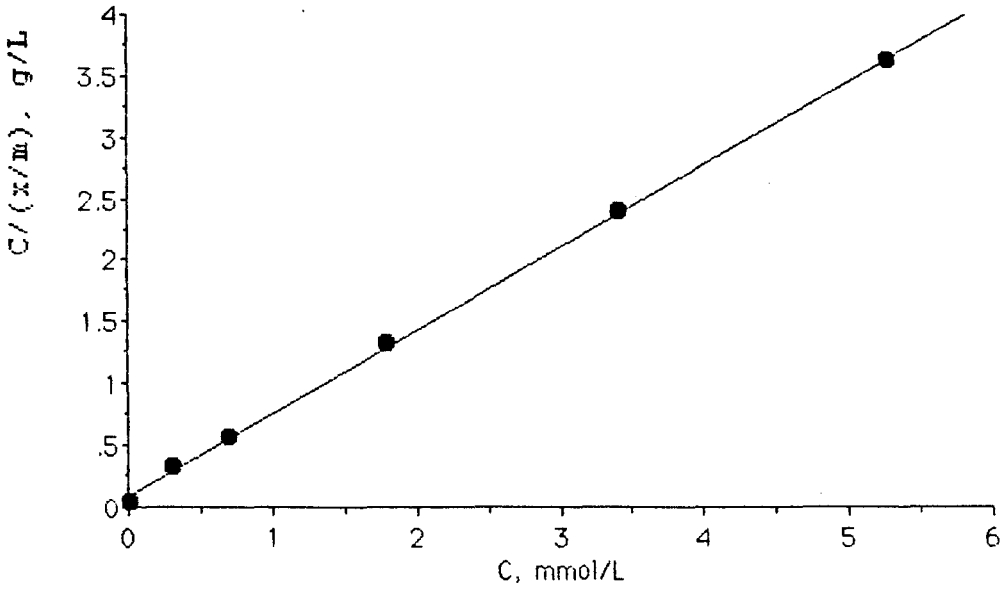
Diğer killler için de benzer işlemler yapılarak adsorpsiyon izotermeleri ve Langmuir doğruları çizilmiş, bulunan ÖYA değerleri Çizelge 7.18. 'de verilmiştir.

Çizelge 7.13. EBB-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

Co,mmol/L	m, g	pH	SF	A	C, mmol/L	x/m,mmol/g	C/(x/m)
4	0,1509	4,95	6,25	0,003	0,0273	0,6582	0,0415
6	0,1510	5,10	6,25	0,149	0,3073	0,9425	0,3260
8	0,1504	5,00	6,25	0,352	0,6966	1,2140	0,5738
10	0,1502	4,99	6,25	0,932	1,8090	1,3633	1,3269
12	0,1506	5,00	16,67	0,657	3,4174	1,4247	2,3987
14	0,1502	5,03	18,75	0,906	5,2773	1,4518	3,6350



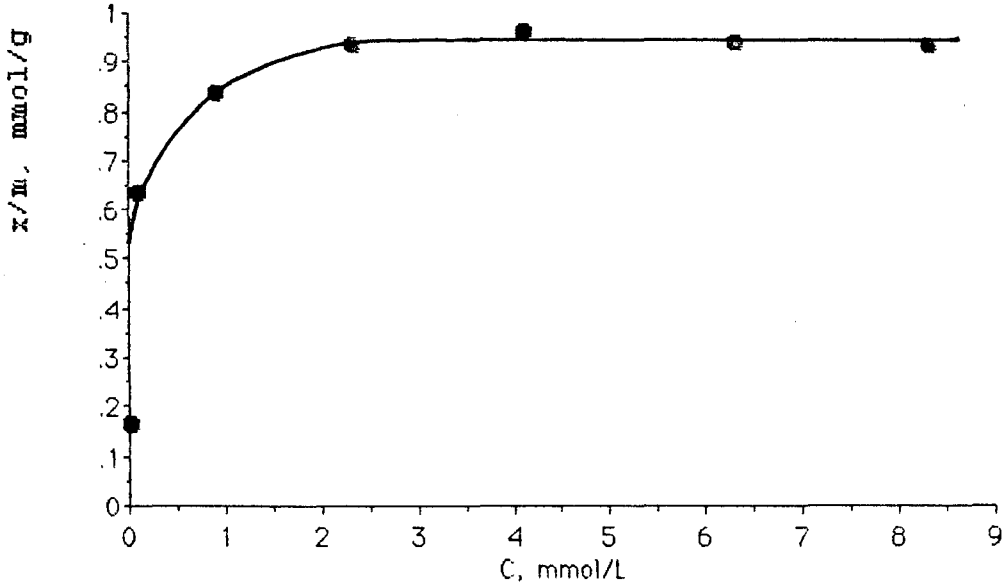
Şekil 7.43. EBB-OF adsorpsiyon izoterminin grafiği



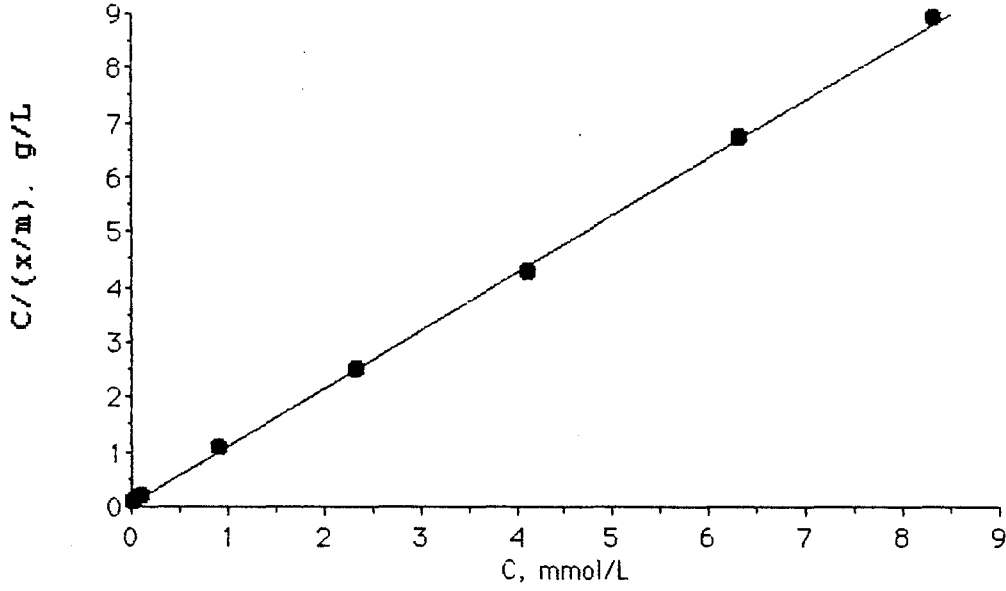
Şekil 7.44. EBB-OF Langmuir doğrusunun grafiği

Çizelge 7.14. EDB-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

C_0 , mmol/L	m , g	pH	SF	A	C , mmol/L	x/m , mmol/g	$C/(x/m)$
1	0,1505	7,04	5	0,011	0,0145	0,1637	0,0886
4	0,1530	7,09	5	0,075	0,1165	0,6346	0,1836
6	0,1518	-	5	0,572	0,9084	0,8385	1,0834
8	0,1513	7,37	15	0,491	2,3380	0,9356	2,4989
10	0,1528	-	20	0,650	4,1308	0,9603	4,3016
12	0,1510	6,96	25	0,795	6,3187	0,9406	6,7177
14	0,1517	-	30	0,874	8,3377	0,9331	8,9355



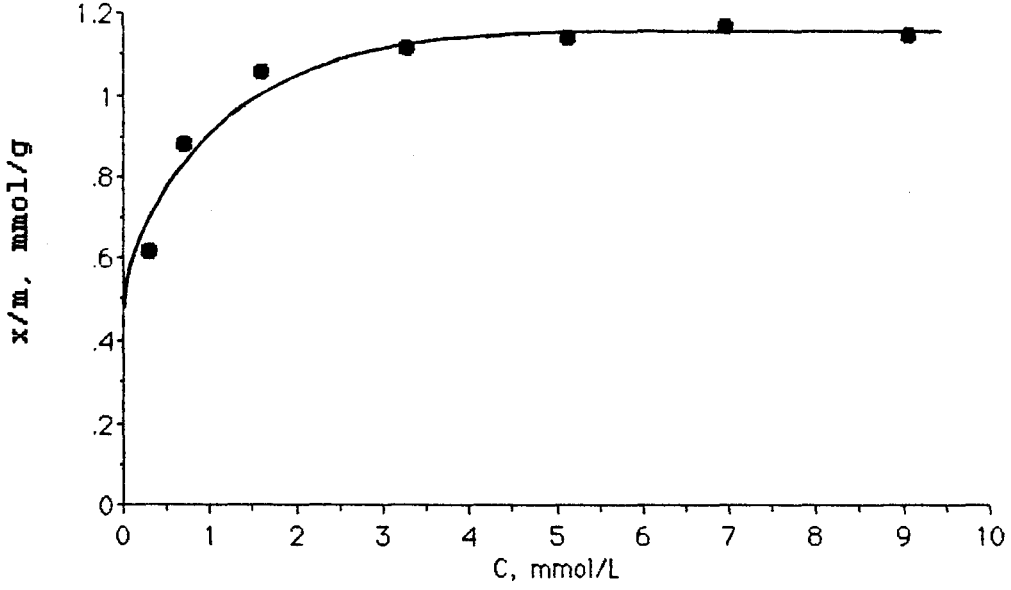
Şekil 7.45. EDB-OF adsorpsiyon izotermi



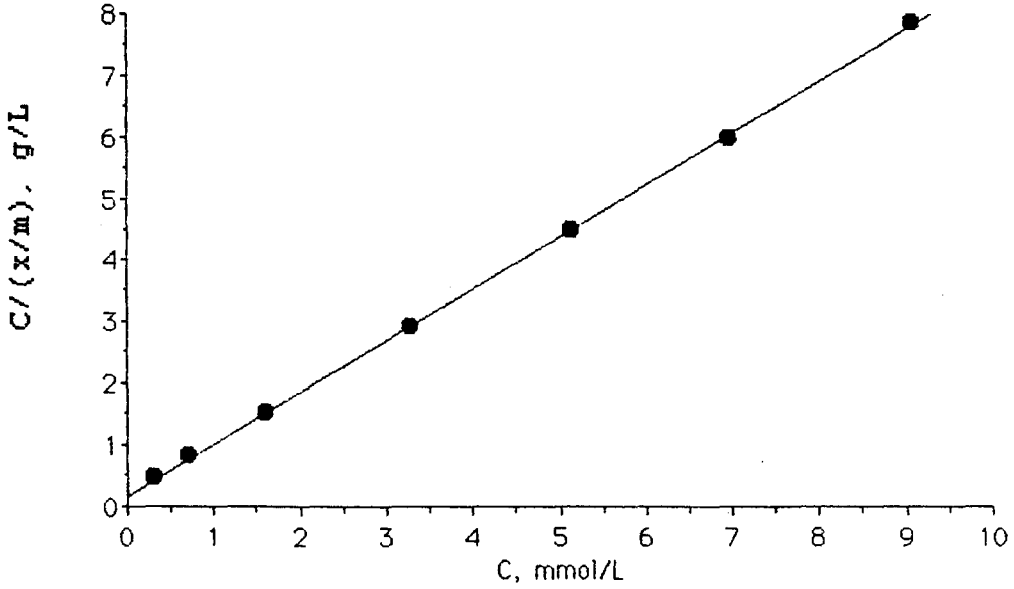
Şekil 7.46. EDB-OF Langmuir doğrusu

Çizelge 7.15. EYB-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

$C_0, \text{mmol/L}$	m, g	pH	SF	A	$C, \text{mmol/L}$	$x/m, \text{mmol/g}$	$C/(x/m)$
4	0,1500	7,04	10	0,053	0,2955	0,6174	0,4786
6	0,1502	7,09	10	0,205	0,7174	0,8793	0,8159
8	0,1508	-	10	0,532	1,6250	1,0569	1,5375
10	0,1504	7,37	26,67	0,390	3,2823	1,1166	2,9395
12	0,1507	-	26,67	0,639	5,1253	1,1405	4,4939
14	0,1506	6,96	30	0,784	6,9733	1,1665	5,9780
16	0,1508	-	41,17	0,730	9,0606	1,1504	7,8760



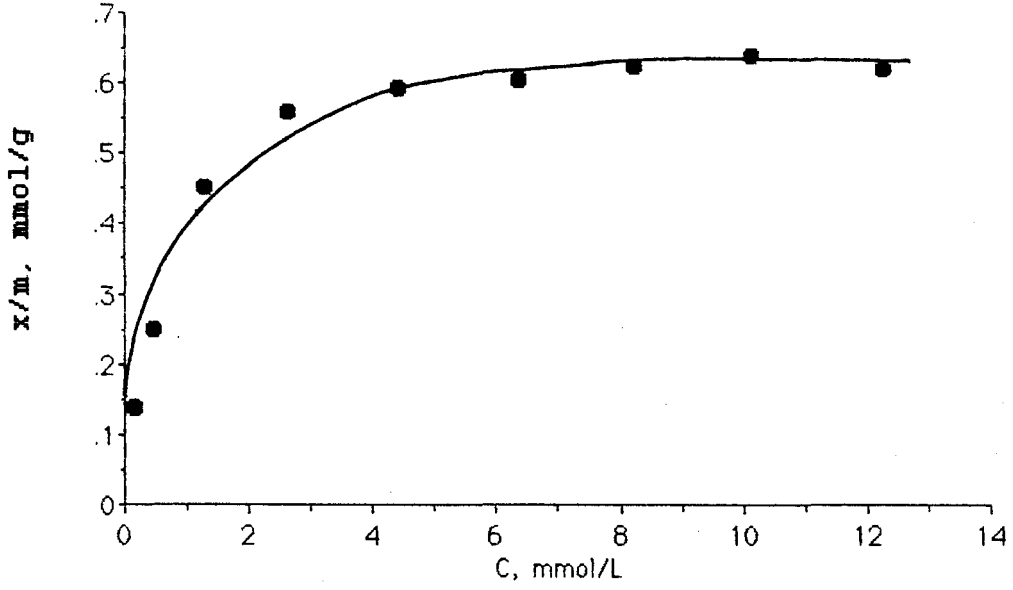
Şekil 7.47. EYB-OF adsorpsiyon izotermi



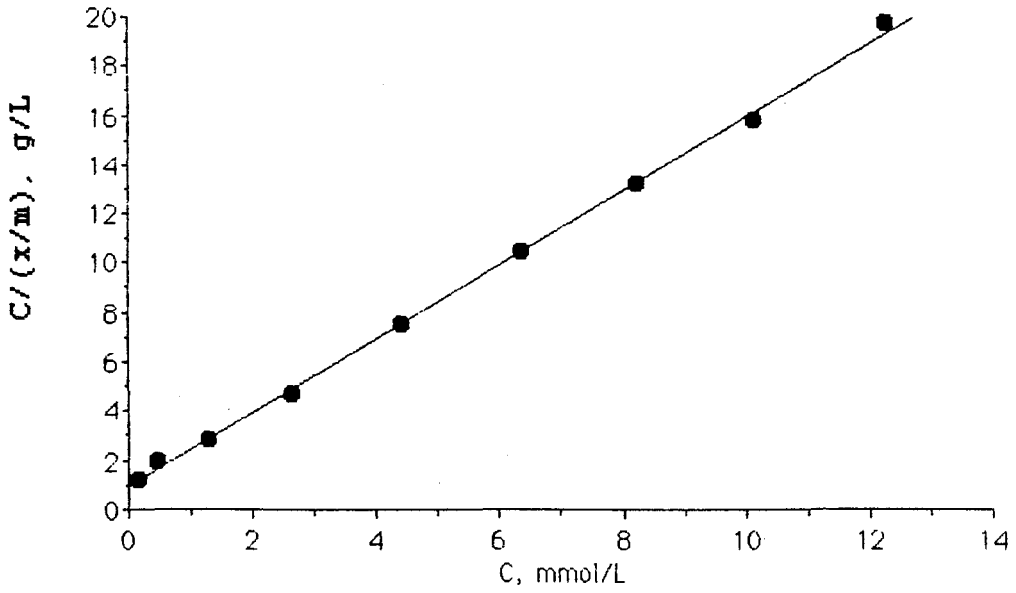
Şekil 7.48. EYB-OF Langmuir doğrusu

Çizelge 7.16. KBB-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

Co,mmol/L	m, g	pH	SF	A	C, mmol/L	x/m,mmol/g	C/(x/m)
1	0,1500	6,83	10	0,006	0,1650	0,1392	1,1853
2	0,1503	6,87	10	0,125	0,4953	0,2503	1,9788
4	0,1500	6,99	10	0,408	1,2808	0,4532	2,8261
6	0,1506	7,16	10	0,897	2,6381	0,5581	4,7269
8	0,1509	7,14	26,67	0,545	4,4295	0,5915	7,4886
10	0,1506	7,11	26,67	0,805	6,3539	0,6053	10,4971
12	0,1505	7,09	36,67	0,757	8,2481	0,6232	13,2351
14	0,1508	7,04	36,67	0,943	10,1411	0,6397	15,8529
16	0,1500	7,03	62,5	0,654	12,2725	0,6213	19,7529



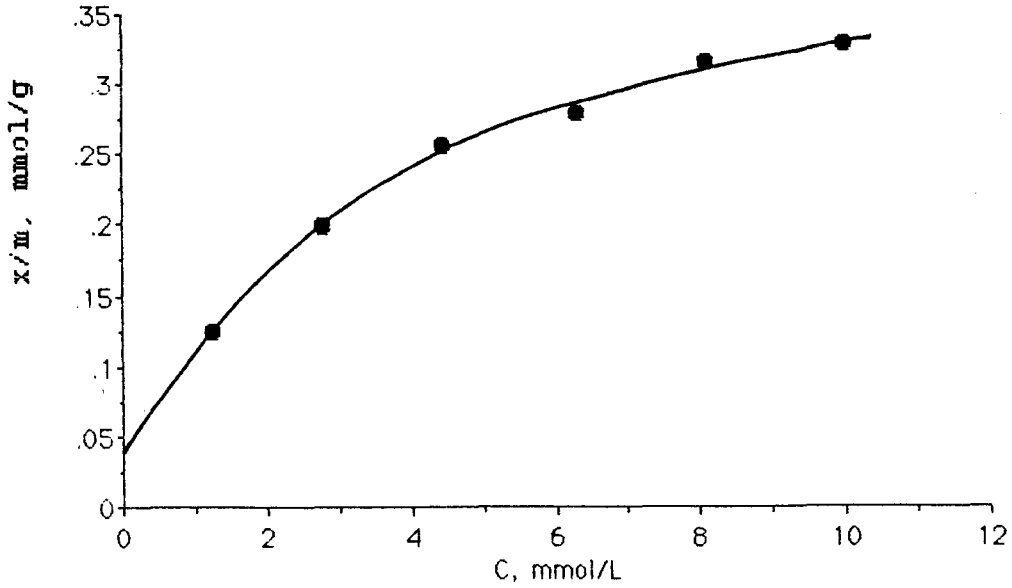
Şekil 7.49. KBB-OF adsorpsiyon izotermi



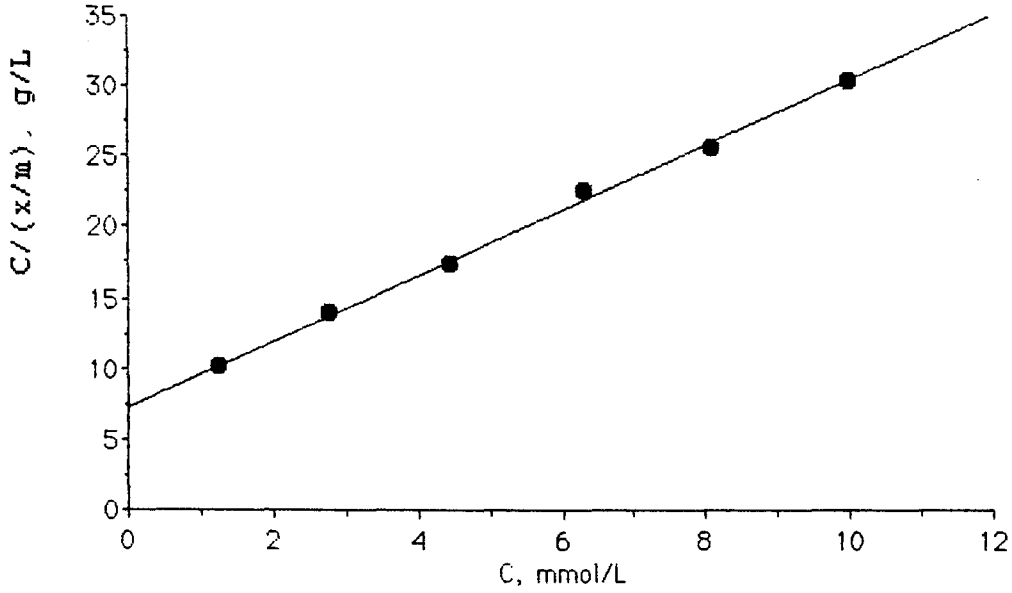
Şekil 7.50. KBB-OF Langmuir doğrusu

Çizelge 7.17. ESS-OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

C_0 , mmol/L	m , g	pH	SF	A	C , mmol/L	x/m , mmol/g	$C/(x/m)$
2	0,1502	7,09	6,25	0,668	1,2515	0,1246	10,0441
4	0,1510	-	16,67	0,551	2,7962	0,1993	14,0301
6	0,1506	6,70	16,67	0,910	4,4569	0,2562	17,3962
8	0,1512	-	26,04	0,820	6,3134	0,2789	22,6368
10	0,1512	6,51	39,06	0,693	8,0932	0,3153	25,6683
12	0,1513	-	39,06	0,870	10,0122	0,3285	30,4785



Şekil 7.51. ESS-OF adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.52. ESS-OF Langmuir doğrusu

Çizelge 7.18. OF adsorpsiyonu regresyon analizi sonuçları,
Langmuir sabitleri ve ÖYA değerleri

Kil	A	B	r	k	b	ÖYA
EBB	0,08529	0,67535	0,9997	7,9183	1,4807	153
EDB	0,05562	1,05664	0,9998	18,9975	0,9464	98
EYB	0,19620	0,83997	0,9999	4,2812	1,1905	123
KBB	0,93046	1,50289	0,9995	1,6152	0,6654	69
ESS	7,35711	2,31177	0,9986	0,3142	0,4326	45

7.4. MM Adsorpsiyonu

Kil örneklerinden yaklaşık 0,05 gramdan 0,50 grama kadar çeşitli tartımlar alınarak, önceden MM ile yaşlandırılmış (Barker and Linge, 1981) 50 mL'lik jojelere kondu. Üzerlerine 50'şer mL 560 ppm'lik stok MM çözeltisi ilave edildi. Böylece birim miktar kile göre farklı "bağlı" derişimlerde MM çözeltisi hazırlanmış oldu. Sistemin adsorpsiyon dengesine erişmesi için, jojeler arasına çalkalanarak, 25 °C'lık etüvde 48 saat bekletildi. Dengeye gelen çözeltilerdeki MM derişiminin belirlenmesi için çözeltiler 663 nm dalga boyunda maksimum absorbandsı 1 olacak şekilde suyla seyreltildi. Seyreltilen çözeltilerin absorbandsları "Varian SuperScan 3 UV-Visible" spektrofotometresi ile ölçüldü. Hazırlanan çalışma doğrusundan (Şekil A.4.) bulunan absorbands değerlerinden derişime geçildi. Her bir 100 gram kil başına adsorpsiyon MM miktarı ve (5.2) denkleminde killerin ÖYA'ları hesaplandı.

Örnek Hesaplama: (EBB için)

Kil örneği $m=0,5007$ g alınmış olsun. Bunun üzerine 50 mL stok MM ilave edildiğinde "adsorpsiyon öncesi" çözeltideki MM derişimi, C_0 , mmol/100 g kil cinsinden aşağıdaki gibi hesaplanır:

1000 mL stok çözeltide	—	560 mg MM
50 mL stok çözeltide	—	28 mg MM
100 g kil başına	—	$(28/0,5007) \cdot 100=5592,2$ mg MM
100 g kil başına	—	$5592,2/284,406=19,6627$ mmol MM

Adsorpsiyon öncesi çözelti derişimi $C_0 = 19,6627$ mmol/100 g

kil dir. C_0 değerini pratik olarak bulmak için yukardaki hesaplamalar tek bir formülle ifade edilebilir:

$$C_0 = \frac{9,8451}{m} [=] \text{ mmol/100 g kil} \quad (7.6)$$

Adsorpsiyon sonrası çözeltinin derişimi, seyrelme faktörü de hesaba girdiğinde, çalışma doğrusundan 0,1620 ppm olarak bulunmuştur. Buna göre;

$$\begin{aligned} 50 \text{ mL'de MM miktarı} &= (0,1620/1000) \cdot 50 = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \\ 100 \text{ g kil başına} &= (8,1 \cdot 10^{-3}/0,5007) \cdot 100 = 1,6177 \text{ mg} \\ 100 \text{ g kil başına} &= 1,6177/284,406 \text{ mmol MM} \end{aligned}$$

Adsorpsiyon sonrası çözelti derişimi:

$$C = 0,0057 \text{ mmol/100 g kil'dir.}$$

100 g kil başına adsorplanan miktar:

$$\begin{aligned} x/m &= C_0 - C \quad (7.7) \\ x/m &= 19,6627 - 0,0057 \\ x/m &= 19,6570 \text{ mmol/100 g kil.} \end{aligned}$$

Diğer tartımlar için de benzer şekilde yapılan hesaplamalar sonucu EBB örneği için Çizelge 7.19. oluşturulmuştur. Diğer killeri için MM adsorpsiyonu veri ve sonuçları takip eden çizelgelerde (Çizelge 7.20.-7.23.) verilmiştir.

Bu verilerden yararlanarak her bir kil için denge derişimine karşı, adsorplanan MM miktarı, (C'ye karşı x/m), grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermleri ve C'ye karşı C/(x/m) değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir doğruları (Şekil 7.53.-7.62.) elde edilmiştir.

Langmuir doğrularının denklemleri ve korelasyon katsayıları "en küçük kareler" yöntemine göre regresyon analizi yapılarak hesaplanmıştır. Langmuir denklemi sabitleri, (k, b) hesaplanmış, bu değerlerden killerin özgül yüzey alanlarına geçilmiştir (Çizelge 7.24.)

$$\text{Eğim : } B = 1/b = 0,01163$$

$$\text{Kesim noktası : } A = 1/k \cdot b = 0,00098$$

$$k = 11,8673 \quad 100 \text{ g/mmol}$$

$$b = x_m = 85,9845 \text{ mmol/100 g (alınkonma kapasitesi)}$$

Kilin özgül yüzey alanı:

$$S = x_m \cdot N \cdot a / n$$

$$S = (85,9845 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}) \cdot (6,023 \cdot 10^{23}) \cdot (72 \cdot 10^{-20}) / 2$$

$$S = 186 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

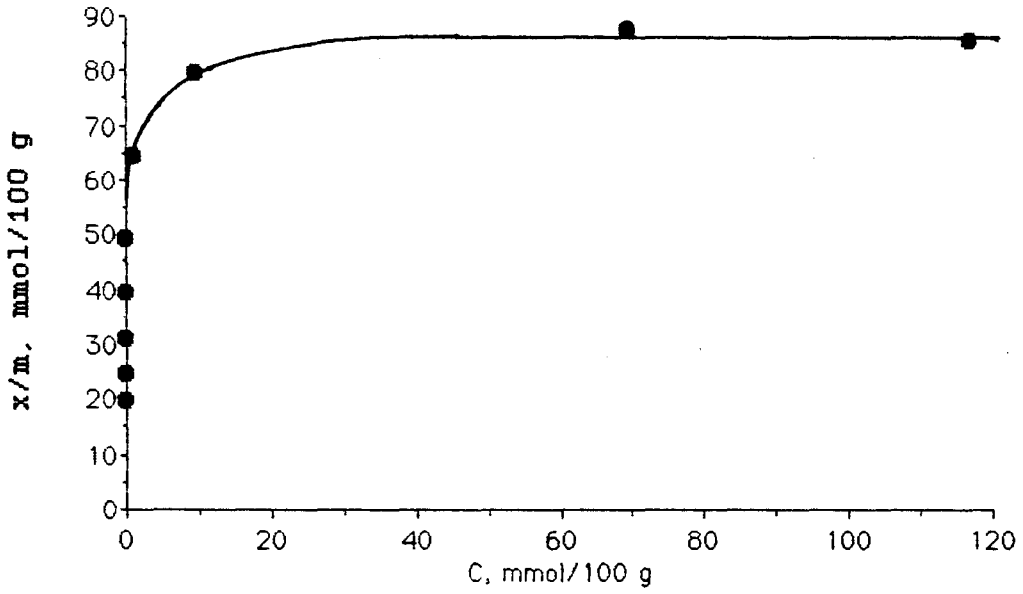
$$a = 72 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molekül}$$

$$n = 2 \text{ alınmıştır (Barker and Linge, 1981).}$$

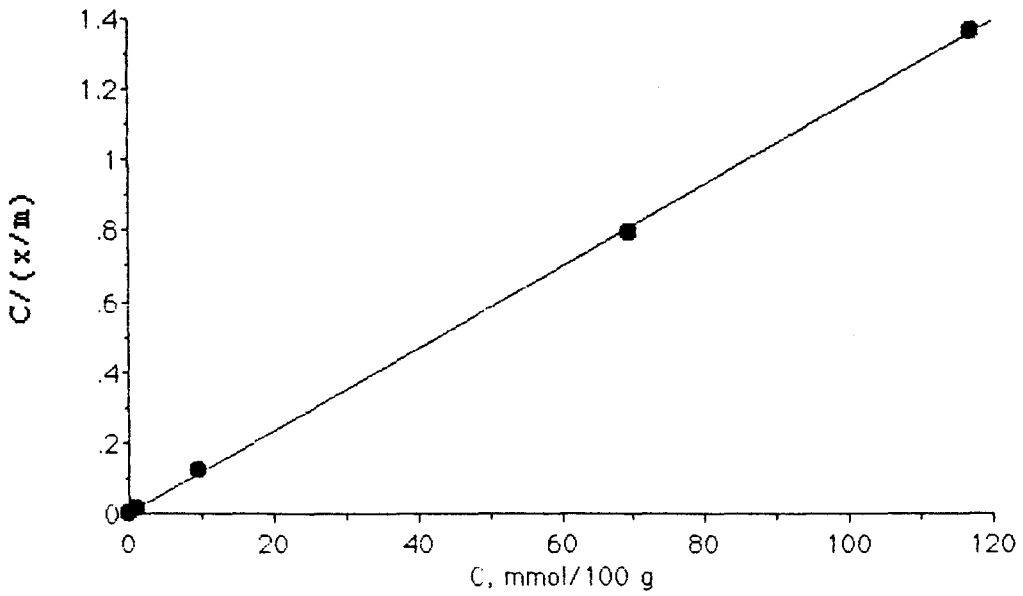
Çizelge 7.19. EBB-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları *

m, g	SF	A	Co	C	x/m	C/(x/m)
0,5007	1	0,012	19,6627	0,0057	19,6570	0,0003
0,4013	1	0,013	24,5330	0,0073	24,5257	0,0003
0,3200	1	0,013	30,7659	0,0091	30,7568	0,0003
0,2503	1	0,018	39,3332	0,0129	39,3203	0,0003
0,2004	1	0,071	49,1272	0,0333	49,0939	0,0007
0,1500	2,5	0,987	65,6340	1,0990	64,5350	0,0170
0,1100	16,7	0,948	89,5009	9,6083	79,8926	0,1203
0,0627	250	0,237	157,0191	69,1092	87,6099	0,7923
0,0486	250	0,320	202,5741	117,1735	85,4006	1,3720

* Burada; Co, C ve x/m 'in birimleri mmol/100 g 'dır.



Şekil 7.53. EBB-MM adsorpsiyon izotermi

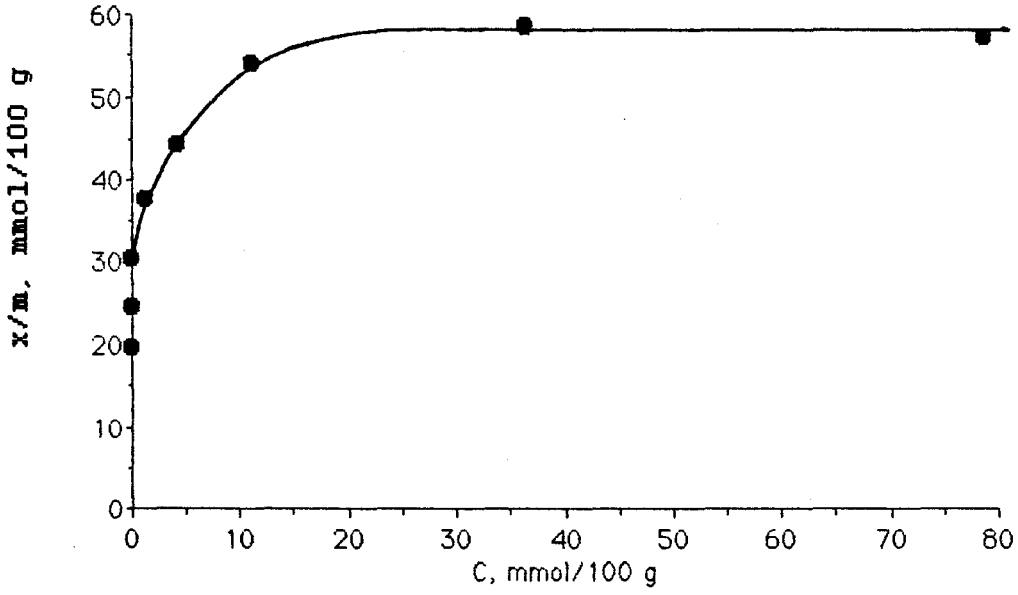


Şekil 7.54. EBB-MM Langmuir doğrusu

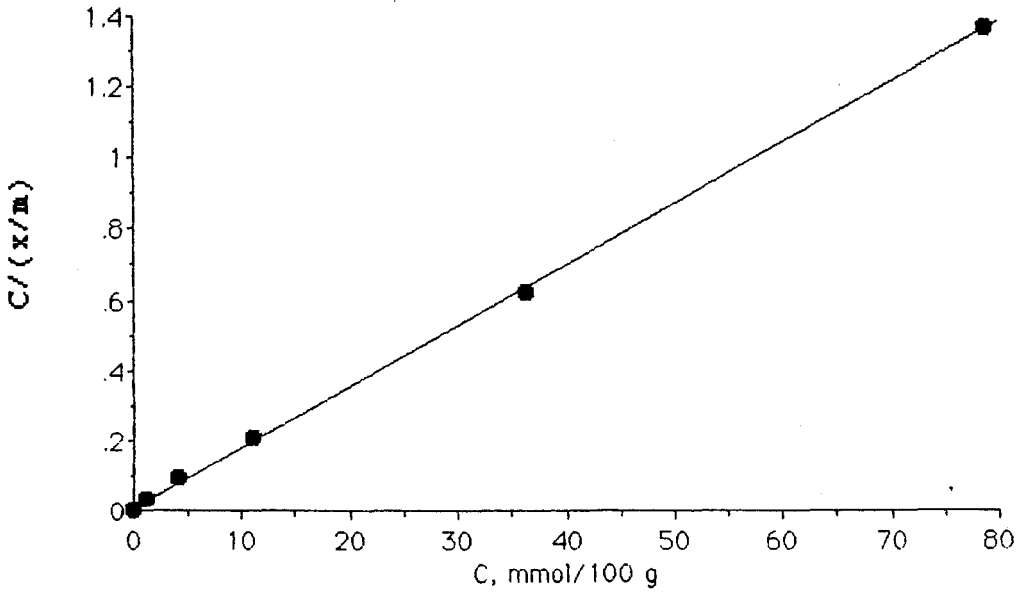
Çizelge 7.20. EDB-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları *

m, g	SF	A	Co	C	x/m	C/(x/m)
0,5000	1	0,029	19,6902	0,0079	19,6823	0,0004
0,4013	1	0,035	24,5330	0,0108	24,5222	0,0004
0,3206	1	0,229	30,7084	0,0527	30,6557	0,0017
0,2525	4,2	1,037	38,9905	1,1415	37,8490	0,0302
0,2029	12,5	1,026	48,5219	4,2177	44,3042	0,0952
0,1506	27,8	0,911	65,3725	11,2551	54,1174	0,2080
0,1036	52	1,089	95,0299	36,4093	58,6206	0,6211
0,0723	250	0,320	136,1701	78,7639	57,4062	1,3720

* Burada; Co, C ve x/m 'in birimleri mmol/100 g 'dır.



Şekil 7.55. EDB-MM adsorpsiyon izotermi

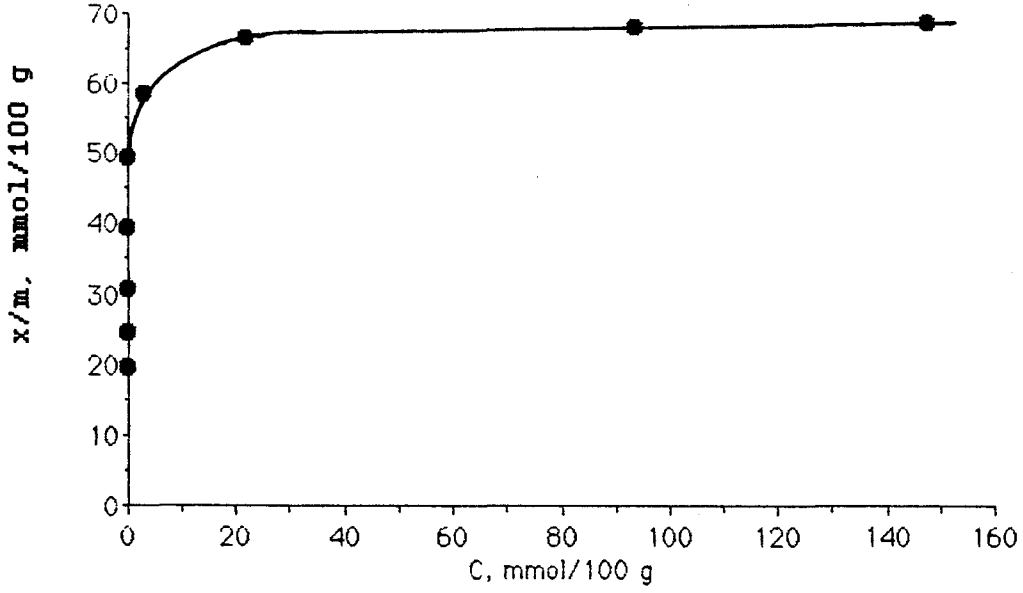


Şekil 7.56. EDB-MM Langmuir doğrusu

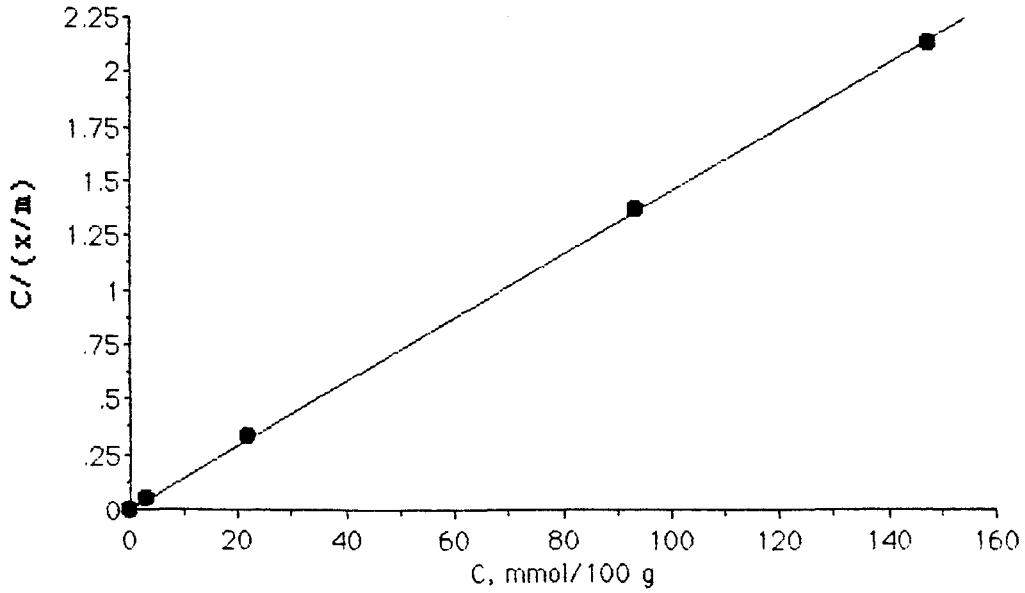
Çizelge 7.21. EYB-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları *

m, g	SF	A	Co	C	x/m	C/(x/m)
0,5014	1	0,015	19,6352	0,0061	19,6291	0,0003
0,4007	1	0,014	24,5698	0,0074	24,5624	0,0003
0,3202	1	0,014	30,7467	0,0093	30,7374	0,0003
0,2508	1	0,034	39,2548	0,0170	39,2378	0,0004
0,1991	1	0,493	49,1080	0,1706	49,2774	0,0035
0,1600	12,5	0,555	61,5319	2,9676	58,5643	0,0507
0,1115	125	0,270	88,2969	21,9094	66,3875	0,3300
0,0609	125	0,672	161,6601	93,5047	68,1554	1,3719
0,0455	156	0,632	216,3758	147,5522	68,8236	2,1439

* Burada; Co, C ve x/m 'in birimleri mmol/100 g 'dır.



Şekil 7.57. EYB-MM adsorpsiyon izotermini

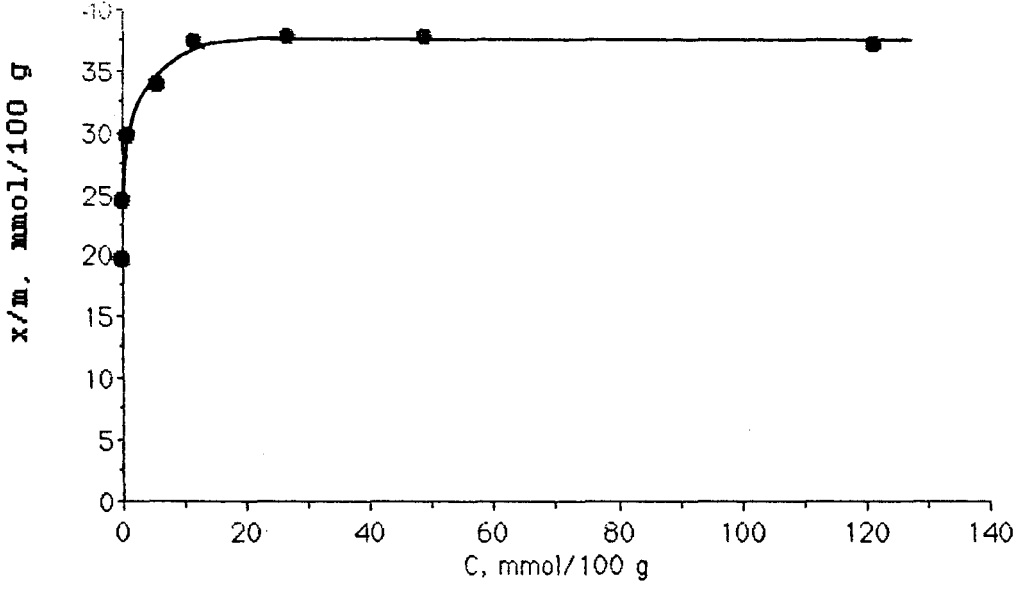


Şekil 7.58. EYB-MM Langmuir doğrusu

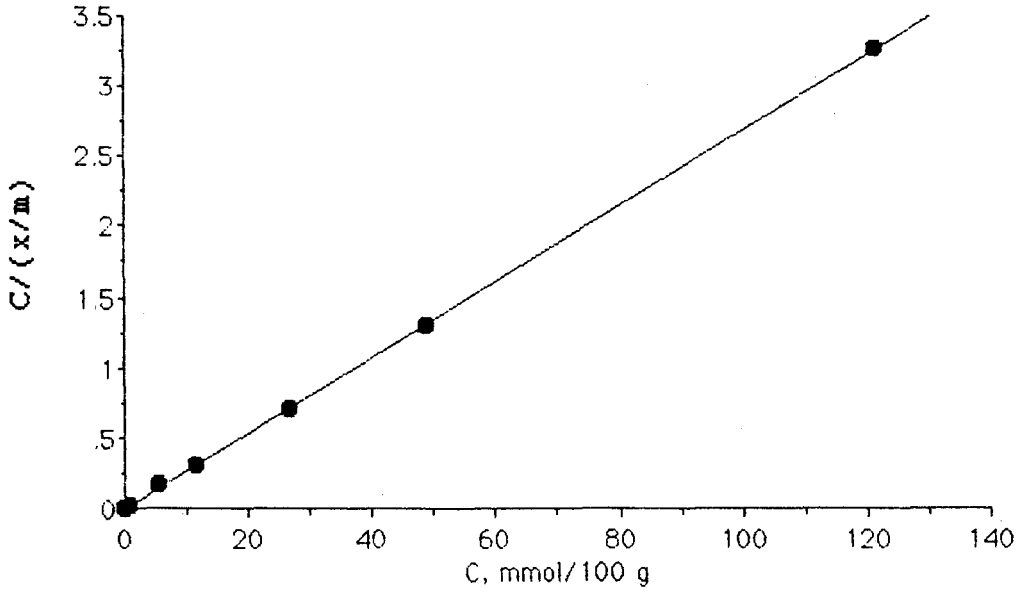
Çizelge 7.22. KBB-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları *

m, g	SF	A	Co	C	x/m	C/(x/m)
0,5012	1	0,064	19,6431	0,0124	19,6307	0,0006
0,4004	1	0,351	24,5882	0,0619	24,5263	0,0025
0,3229	5	0,726	30,4896	0,7595	29,7301	0,0255
0,2500	25	0,833	39,3804	5,5973	33,7831	0,1657
0,2014	50	0,690	48,8833	11,5989	37,2844	0,3111
0,1525	125	0,472	64,5580	26,7328	37,8252	0,7067
0,1133	125	0,656	86,8941	49,1176	37,7765	1,3002
0.0622	125	0.900	158.2814	121,1992	37,0822	3,2684

* İki kez, 0,1 g adsorbent için 1000 g'dır.



Şekil 7.59. KBB-MM adsorpsiyon izotermi

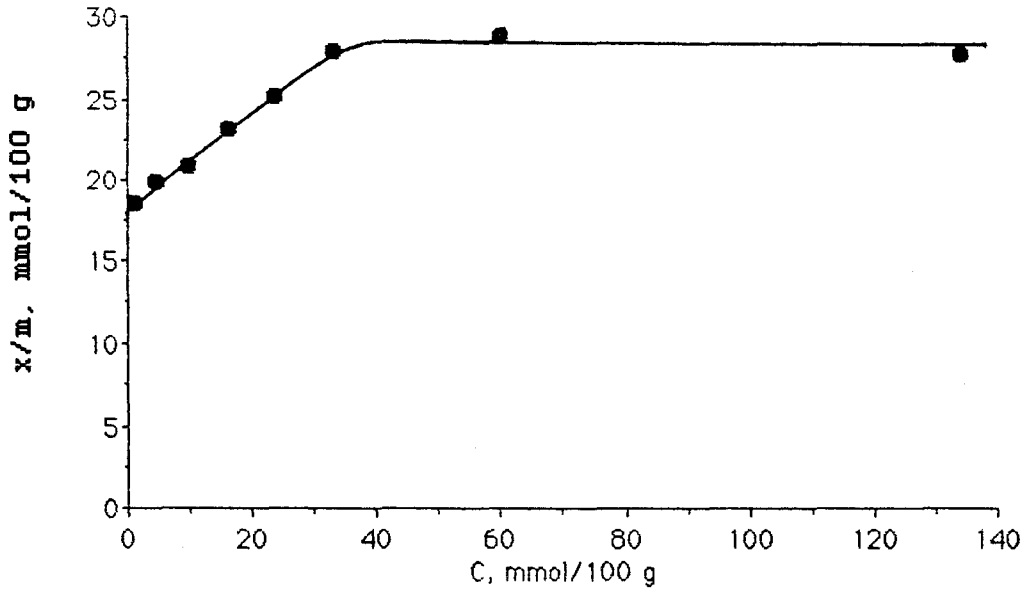


Şekil 7.60. KBB-MM Langmuir doğrusu

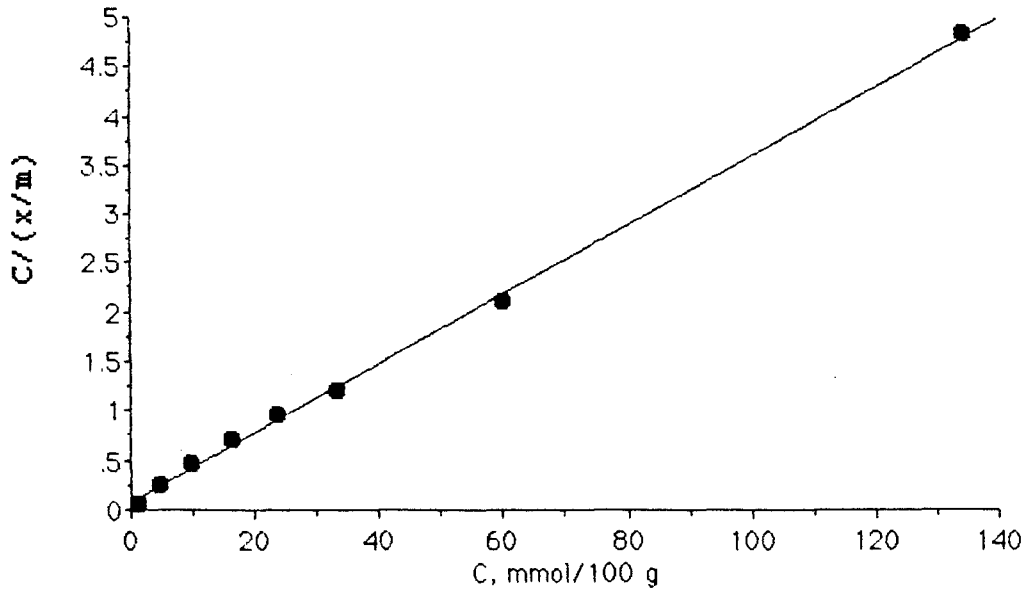
Çizelge 7.23. ESS-MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları *

m, g	SF	A	Co	C	x/m	C/(x/m)
0,5011	12,5	0,707	19,6470	1,1929	18,4541	0,0646
0,4004	50	0,551	24,5882	4,7110	19,8772	0,2370
0,3204	125	0,361	30,7275	9,9218	20,8057	0,4769
0,2502	125	0,472	39,3489	16,2940	23,0549	0,7067
0,2009	125	0,564	49,0050	23,9965	25,0085	0,9595
0,1610	125	0,630	61,1497	33,2591	27,8906	1,1925
0,1104	125	0,792	89,1766	60,3718	28,8048	2,0959
0,0608	156	0,775	161,9260	134,2011	27,7249	4,8405

* Burada; Co, C ve x/m 'in birimleri mmol/100 g 'dır.



Şekil 7.61. ESS-MM adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.62. ESS-MM Langmuir doğrusu

Çizelge 7.24. MM adsorpsiyonu regresyon analizi sonuçları,
Langmuir sabitleri ve ÖYA değerleri

Kil	A	B	r	k	b	ÖYA
EBB	0,00098	0,01163	0,9999	11,8673	85,9845	186
EDB	0,00632	0,01728	0,9998	2,7342	57,8704	125
EYB	0,00316	0,01455	1,0000	4,6044	68,7285	149
KBB	-0,00025	0,02689	0,9999	-107,5600	37,1885	81
ESS	0,07069	0,03525	0,9992	0,4987	28,3688	62

7.5. KDK Belirlenmesi

Killerin katyon değişim kapasiteleri iki yöntemle belirlenmiştir. Deney yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

7.5.1. Amonyum doyurma yöntemi

Kil örneğinden 1,0000 g alınıp, 100 mL'lik bir şlifli erlende 50 mL 1 N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ çözeltisi ile karıştırıldı. Süspansiyon arasına çalkalanarak katyon değişiminin tamamlanması için 48 saat bekletildi. Bu süre sonunda, bir vakum sistemi yardımıyla mavi bant süzgeç kağıdından (Whatman 42) süzülükten sonra, önce suyla, ardından 50 mL % 35'lik etanol ile yıkanarak, kilde kalan amonyum fazlası giderildi. Kil tarafından tutulan amonyumun çözeltiliye alınması için kil süzgeç kağıdı ile beraber 0,1 N 50 mL HCl

çözeltisi ile muamele edilerek, yine 48 saat bekletildi, süzüldü ve suyla yıkandı.

Süzüntü 500'lük Kjeldahl balonuna alınıp, üzerine yaklaşık 0,5 g katı NaOH ilavesi ile Kjeldahl distilasyonuna tabi tutuldu. Oluşan amonyak gazı, 50 mL 0,1 N H₂SO₄ çözeltisi içine damıtıldı. Bu çözeltideki asit fazlası 0,1 N ayarlı NaOH ile metil kırmızısı indikatörü yanında geri titre edildi (Kayıkçı, 1988). Hesaplama aşağıdaki formüle göre yapıldı:

$$\text{KDK} = \frac{(V_{\text{ş}} - V) \cdot C_{\text{N}}}{m} \cdot 100 [=] \text{ meg/100 g kil} \quad (7.8)$$

Burada;

$V_{\text{ş}}$ = Şahit deneme için harcanan NaOH miktarı, mL

V = Geri titrasyonda harcanan NaOH miktarı, mL

C_{N} = NaOH çözeltisinin normalitesi

m = Kil tartımı, g

Örnek Hesaplama: (EBB için)

$V_{\text{ş}} = 49,7 \text{ mL}, \quad m = 1,0000 \text{ g}$

$V = 42,0 \text{ mL}, \quad C_{\text{N}} = 0,1013$

$$\text{KDK} = \frac{(49,7 - 42,0) \cdot 0,1013}{1,0000} \cdot 100$$

KDK = 78,00 meg/100 g kil.

Diğer kil örnekleri için benzer şekilde bulunan sonuçlar Çizelge 7.25.'te verilmiştir.

Çizelge 7.25. Amonyum doyurma yöntemi ile bulunan sonuçlar

Kil	m. g	V_s , mL	V, mL	KDK, meg/100 g
EBB	1,0000	49,70	42,000	78,00
EDB	1,0000	49,30	42,000	73,95
EYB	1,0000	49,70	43,625	61,54
KBB	1,0000	49,70	46,625	31,15
ESS	1,0000	49,30	48,500	8,10

7.5.2. MM yöntemi

Deney yöntemi MM adsorpsiyonundaki gibidir. Burada MM adsorpsiyonu verilerinden yararlanılmıştır. Regresyon analizi sonucu bulunan alıkonma kapasiteleri, b, killerin katyon değişim kapasitesi olarak alınmıştır¹ (Moo-Young and Farquhar, 1970).

KDK değerleri meg/100 g olarak aşağıdadır:

<u>EBB</u>	<u>EDE</u>	<u>EYB</u>	<u>KBB</u>	<u>ESS</u>
85,98	57,87	68,73	37,19	28,37

¹ MM için etkime değeri 1 olduğundan b, mmol / 100 g = KDK, meg / 100 g 'dır.

8. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde çalışmadan elde edilen sonuçlar kısaca yorumlanarak, sonuçların literatür değerleri ile uygunluğu, killerde ağır metal adsorpsiyonu, özgül yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi arasında bir ilgi olup olmadığı tartışılmıştır.

8.1. Cu^{2+} Ve Pb^{2+} Adsorpsiyonu

Killer, çözelti ile muamele edildiğinde ortam pH'sini arttırmaktadır. Bu nedenle metal katyonlarının hidrokisitleri halinde çökme sınır pH değerleri hesaplanarak, adsorpsiyon sonrası ölçülen pH'ler, hesaplanan değerden küçük olacak şekilde, çözelti başlangıç pH'leri HNO_3 çözeltisi ile ayarlanmıştır. Kil ile, ilgili metal tuzu çözeltisi muamele edildiğinde çökmenin olmadığı maksimum başlangıç pH'leri bakır katyonunda tüm örnekler için 5,00, kurşunda ise KBB örneği hariç 4,00 olarak bulunmuştur. KBB'de bu değer 2,50 olarak belirlenmiş daha yüksek başlangıç pH'lerinde çökme gözlenmiştir.

Tüm killer için her iki katyonun da adsorpsiyon verileri Langmuir izoterm modeline uymaktadır. Adsorpsiyon izotermi ve Langmuir doğruları çizildikten sonra, en küçük kareler yöntemiyle Langmuir denklemi sabitleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmış, korelasyon katsayılarının oldukça anlamlı değerler olduğu görülmüştür.

Adsorbanların çözeltideki metal katyonlarını adsorplama miktarı; çözelti başlangıç derişimine karşı % adsorpsiyon grafiklerinde gösterilmiştir. EBB'de Cu^{2+} katyonu için başlangıç derişimi artarken % adsorpsiyon hızla düşmekte, Pb^{2+} adsorpsiyonunda bu düşmenin daha yavaş olduğu görülmektedir. Buradan kilin Pb^{2+} adsorplama kapasitesinin, Cu^{2+}

adsorplama kapasitesine göre daha fazla olduğu söylenebilir. İncelenen bu iki katyon için $Pb > Cu$ şeklinde bulunan seçimsellik sırası literatürde klinoptilolit örnekleri için aynı sırada verilmektedir (Gündoğdu vd., 1987; Vaughan, 1978). EBB için 1000 ppm'lik başlangıç derişiminde; kurşunun % 61'i adsorplanırken, yine 1000 ppm'lik başlangıç derişiminde bakırın ancak % 19,4'ü adsorplanmıştır. Benzer yorumlar çalışılan beş örnek için de bütün başlangıç derişimi değerlerinde yapılabilir.

Çalışılan örneklerde hem bakır hem de kurşun için alıkonma kapasiteleri $KBB > EDB > EYB > EBB > ESS$ şeklinde aynı sırada azalmaktadır.

8.2. MM Ve OF Adsorpsiyonu İle Yüzey Alanı Belirlenmesi

OF adsorpsiyonunda pH 5,00'de (başlangıç pH'si) çalışılmıştır. Bu durumda denge pH'leri 6-7 arasında değişmektedir. Bu değerlerde adsorplanan miktar maksimum olmaktadır (De Bussetti et al., 1980). MM adsorpsiyonunda ise araştırılan literatürde rastlanmadığı için pH ayarlamasına gidilmemiş, doğrudan distile sudan hazırlanan çözelti pH'sinde (~ pH 5,6-6,0) çalışılmıştır.

MM ve OF adsorpsiyonunda da deneysel veriler Langmuir denklemine göre analiz edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon izotermi Giles sınıflandırmasında (bkz. Altbölüm 3.3.) "H-2" tipine girmektedir. Sepiolitin izotermi diğer örneklerden biraz daha farklıdır. Alıkonma kapasitelerinden hesaplanan özgül yüzey alanlarının literatür değerlerine oldukça uygun olduğu görülmektedir. Sepiolit için düşük bir yüzey alanı elde edilmiştir. Ancak örnek saf sepiolit değildir. Örneğin bileşiminde yüzey alanı düşük kil ve toprak fraksiyonlarının olduğu düşünülebilir. Sepiolit örneğinin (ESS) mineralojik bileşimi bilindiğinde bulunan yüzey alanı sağlıklı olarak yorumlanabilir.

Çizelge 8.1.'de görüldüğü üzere incelenen killerin hem OF hem de MM adsorpsiyonu yöntemiyle bulunan yüzey alanları EBB > EYB > EDB > KBB > ESS sırasında azalmaktadır. MM adsorpsiyonu ile bulunan yüzey alanları OF adsorpsiyonuna göre bulunan alanlardan yaklaşık % 20 kadar daha büyüktür.

MM ve OF molekülleri için çeşitli araştırmacılar tarafından farklı etkin kesit alanları önerilmektedir. Ayrıca misel oluşumu da adsorpsiyonu etkilemektedir. Bu yüzden bu yöntemler (çözeltilen adsorpsiyon ile yüzey alanı tayini) ile mutlak değer elde etmek mümkün değildir.

Çözeltilen adsorpsiyon yöntemi pratikliği nedeniyle özellikle karşılaştırmalı sonuç elde etmenin amaca yeteceği durumlarda, ancak aynı tür katının farklı örneklerinin bağlı yüzey alanlarının bulunması için kullanılabilir.

8.3. KDK Belirlenmesi

Killerin kation değişim kapasiteleri iki ayrı yöntemle -amonyum doyurma yöntemi ve metilen mavisi yöntemi- tayin edilmiştir.

Metilen mavisi adsorpsiyonu verilerinden hesaplanan alıkonma kapasitesi, b, kilin KDK'sı olarak alınmıştır.

Amonyum doyurma yöntemiyle bulunan KDK değerleri EBB > EDB > EYB > KBB > ESS sırasında azalırken metilen mavisi yönteminde bir örneğin sapması ile EBB > EYB > EDB > KBB > ESS şeklinde bulunmuştur (bkz. Çizelge 8.1.).

İki yöntemle bulunan KDK değerleri birbirine eşit olmamakla birlikte, yaklaşık değerlerdir. MM yöntemiyle daha büyük değerler elde edilmiştir. Buna rağmen her iki yöntemle de bentonitler için bulunan KDK'lar literatürde verilen sınırlar içindedir (bkz. Altbölüm 6.2.). Sepiolit için ise amonyum doyurma yöntemiyle bulunan 8,10 meg/100 g değeri literatür sınırları (3-15 meg/100 g)

içinde kalırken MM ile bulunan 28,37 meg/100 g değeri oldukça büyüktür.

Amonyum doyurma yöntemi ile KDK tayini; kilin NH_4^+ ile doyurulması, amonyum fazlasının yıkanması, değişen amonyumun çözelti evresine geri alınıp Kjeldahl damıtmasına tabi tutulması ve elde edilen distilatın titrasyonu gibi hata gelebilecek çok sayıda işlem içermektedir. Buna rağmen en yaygın olarak uygulanan yöntemdir. MM yöntemi ise daha pratik bir yöntem olarak görülmektedir. MM yönteminde yapılan işlem; kil MM çözeltisi ile adsorpsiyon dengesine eriştikten sonra çözeltideki MM derişiminin belirlenmesinden ibarettir.

8.4. Ağır Metal Adsorpsiyonu, Özgül Yüzey Alanı Ve KDK Arasındaki İlgisi

Çizelge 8.1. Alıkonma kapasitesi, KDK ve ÖYA değerleri

Kil	Alıkonma Kapasiteleri				KDK meg 100 g	ÖYA, m ² /g	
	Cu, mg/g	Pb, mg/g	MM, $\frac{\text{mmol}}{100 \text{ g}}$	OF, $\frac{\text{mmol}}{100 \text{ g}}$		MM	OF
EBB	20,29	77,80	85,98	1,48	78,00	186	153
EDB	40,76	132,12	57,87	0,95	73,95	125	98
EYB	23,86	97,88	68,73	1,19	61,54	149	123
KBB	72,29	204,87	37,19	0,67	31,15	81	69
ESS	14,40	49,11	28,37	0,43	8,10	62	45

ÖYA ve alıkonma kapasitesini birbirine bağlantılı olarak

incelemek amacıyla dağılım katsayıları ve adsorplanan katyonların yüzey yoğunlukları hesaplanmış, her bir kil örneği için K_d - Γ değişimi çizilmiştir. Tüm örnekler için benzer grafikler elde edilmiştir.

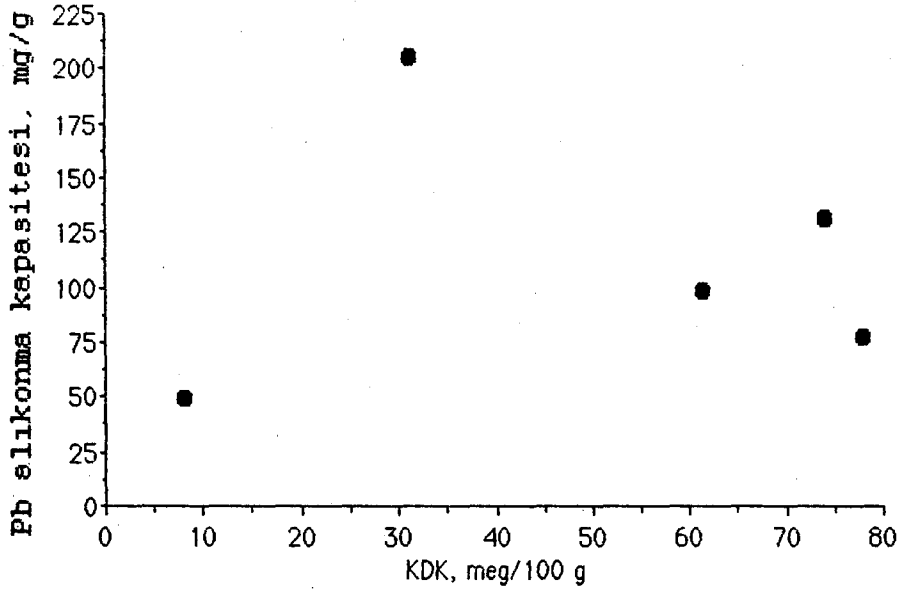
Cu için adsorplanan miktar $0 < x/m < 72$ mg/g arasında iken yüzey yoğunluğu $0 < \Gamma < 98 \cdot 10^{17}$ iyon/m² arasındadır. Pb için ise bu değerler sırasıyla $0 < x/m < 205$ mg/g, $0 < \Gamma < 86 \cdot 10^{17}$ iyon/m² şeklindedir.

Garcia-Miragaya ve Page saf montmorillonit üzerinde Cd'un eser miktardaki adsorpsiyonunda bu değerleri $0 < x/m < 50$ µg/g, $0 < \Gamma < 40 \cdot 10^{13}$ iyon/m² olarak bulmuşlardır (Navrot vd.'nden, 1978). Navrot ve çalışma arkadaşlarının yine Cd için bulduğu değerler ise $0 < x/m < 10$ mg/g, $0 < \Gamma < 4 \cdot 10^{17}$ iyon/m² 'dir.

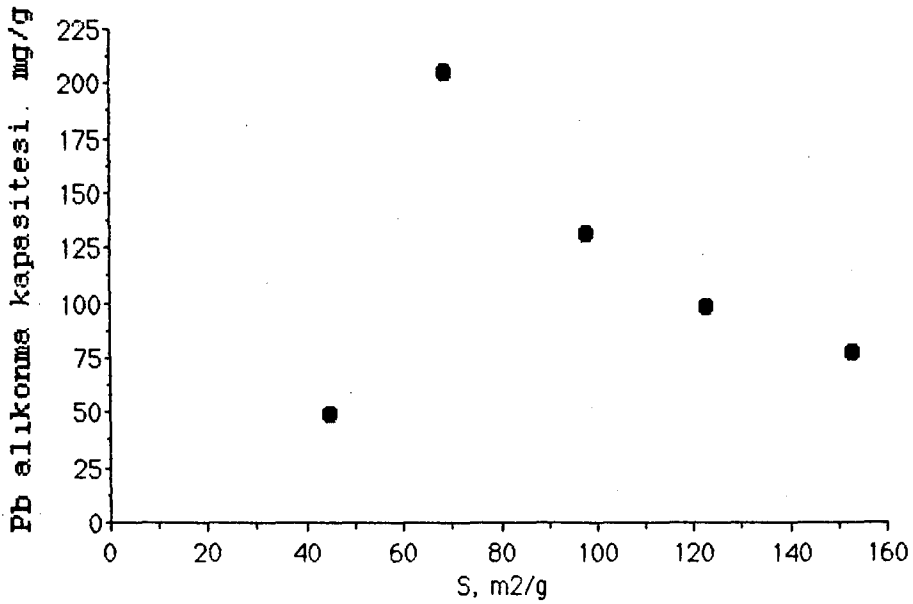
Bu çalışmacılar yüksek yüzey yoğunluğu değerlerinde K_d 'nin düşmesini iki nedene bağlamışlardır. Bunlar yüzey yoğunluğunun artmasıyla katyonların adsorplanabileceği merkez sayısının azalması ve buna ilaveten çözeltide belli bir derişime ulaşan değişebilir Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının çalışılan katyonla rekabete girmeleridir.

Literatürde metal adsorpsiyonu, KDK ve ÖYA arasındaki ilgi için birbirine uymayan ifadeler bulunduğundan bunlar arasında belirli bir bağlantının kurulamadığı söylenebilir. Örneğin; bazı araştırmacılar kil minerallerinin ne KDK ne de ÖYA değerlerinin metal sorpsiyonunda adsorplanan miktar üzerinde anlamlı bir etkiye sahip olmadığını belirtirken (Helios-Rybicka, 1983), bazıları ise çözeltiden katyonların adsorpsiyonunun kil minerallerinin KDK'sı ile ilgili olduğunu belirtmektedir (Bourg and Filby, 1974).

Bu çalışmada incelenen killere üzerinde ağır metal adsorpsiyonu ile KDK ve ÖYA arasında bir bağlantı kurulamamıştır. Aşağıda Pb için KDK ve ÖYA değerlerinin alıkonma kapasiteleri ile değişimi verilmiştir (Şekil 8.1-2.). Cu için de tamamen benzer bir dağılım elde edilmiştir.

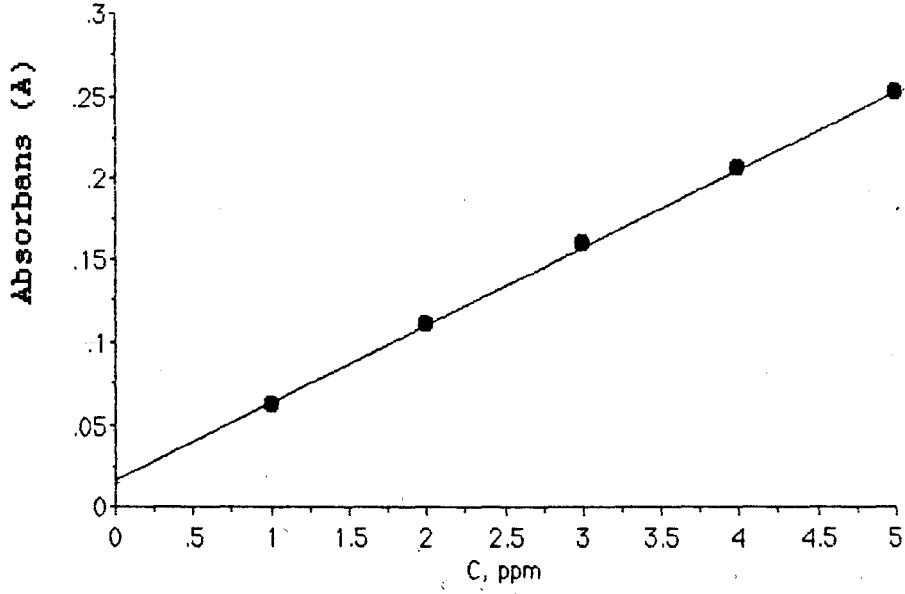


Şekil 8.1. KDK ile adsorplanan Pb miktarı değişimi

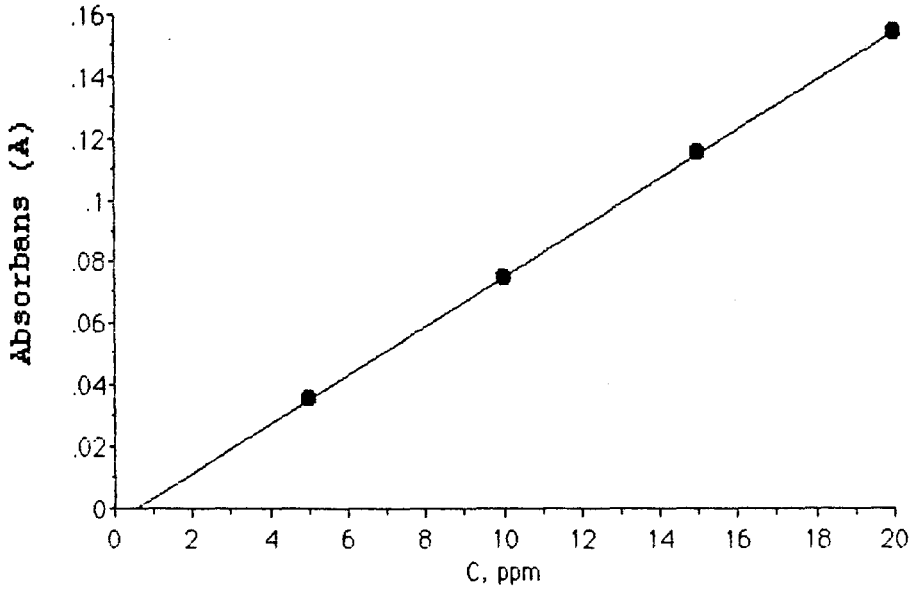


Şekil 8.2. ÖYA ile adsorplanan Pb miktarı değişimi

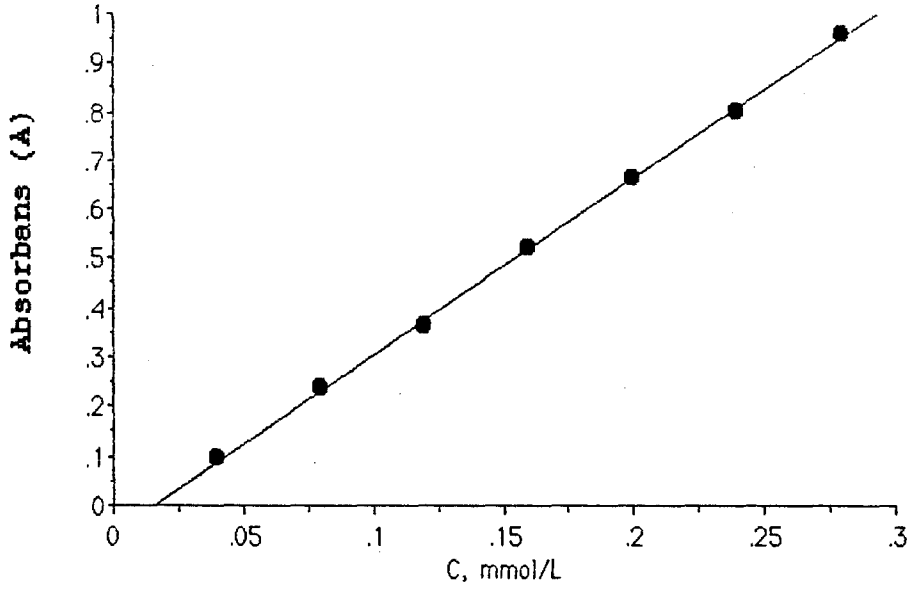
EK-A
ÇALIŞMA DOĞRULARI



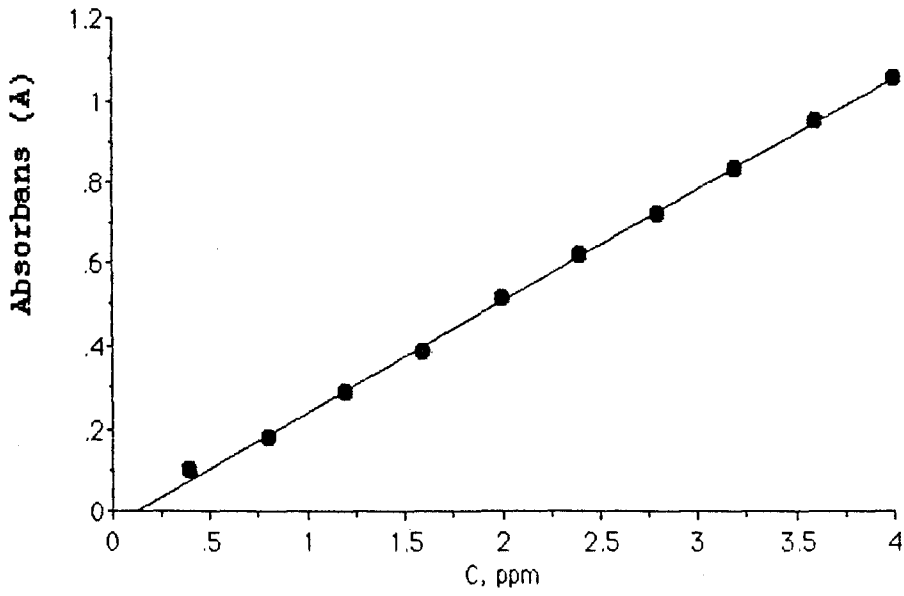
Şekil A.1. Cu²⁺ çalışma doğrusu



Şekil A.2. Pb²⁺ çalışma doğrusu



Şekil A.3. OF çalışma doğrusu



Şekil A.4. MM çalışma doğrusu

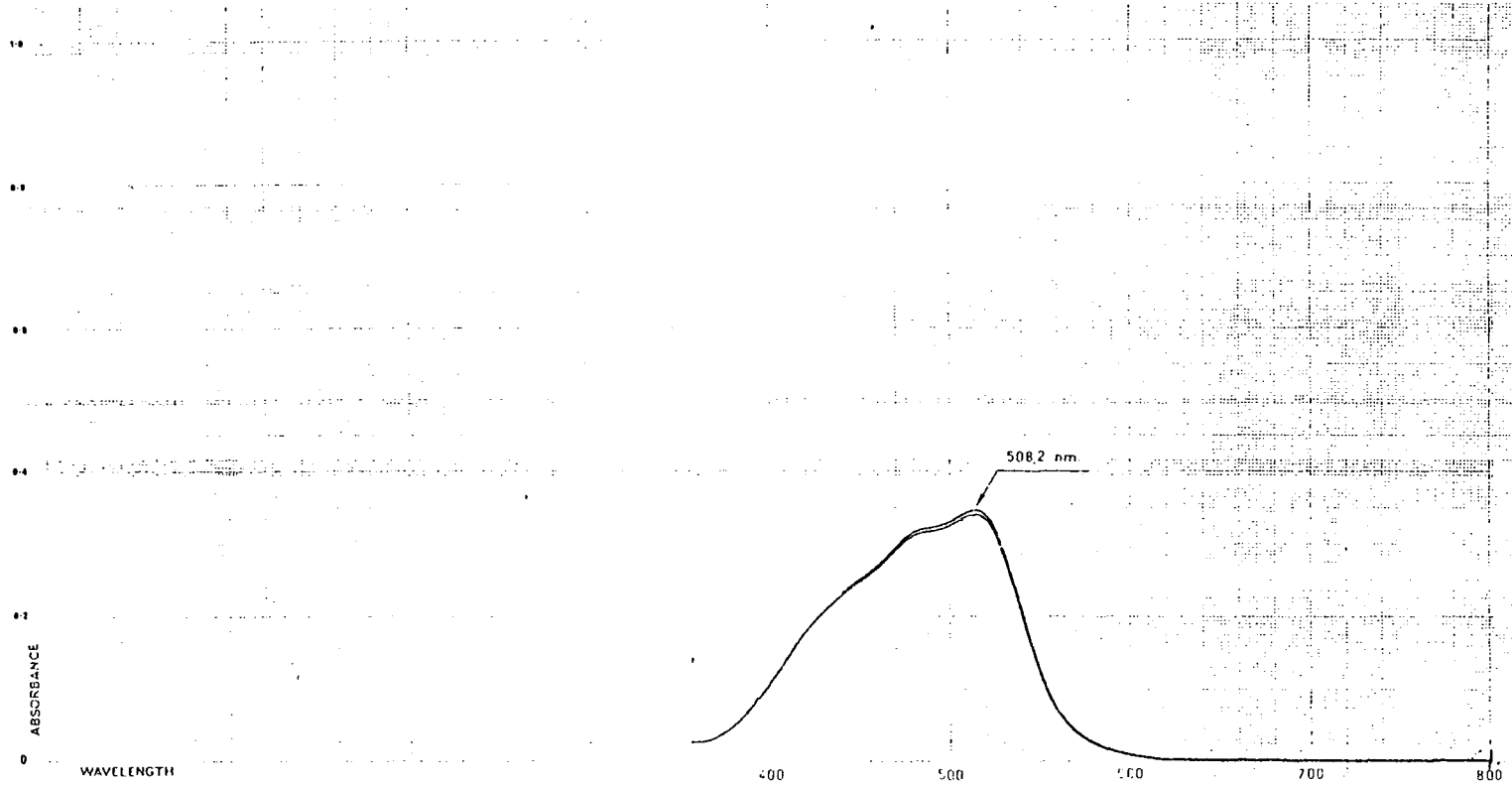
EK-B SPEKTRUMLAR

varian

△

SuperScan

Part No. 71-10033-00



WAVELENGTH PRESENTATION

SET UPPER λ	nm
SCAN RANGE	80 nm [1 nm/cm]
X AXIS	200 - 1.5 - 1
	400 - 1.0 - 1
	X 800 - 1.0 - 1
SCAN SPEED	10, 20, 30, 100, 200

PHOTOMETRIC PRESENTATION

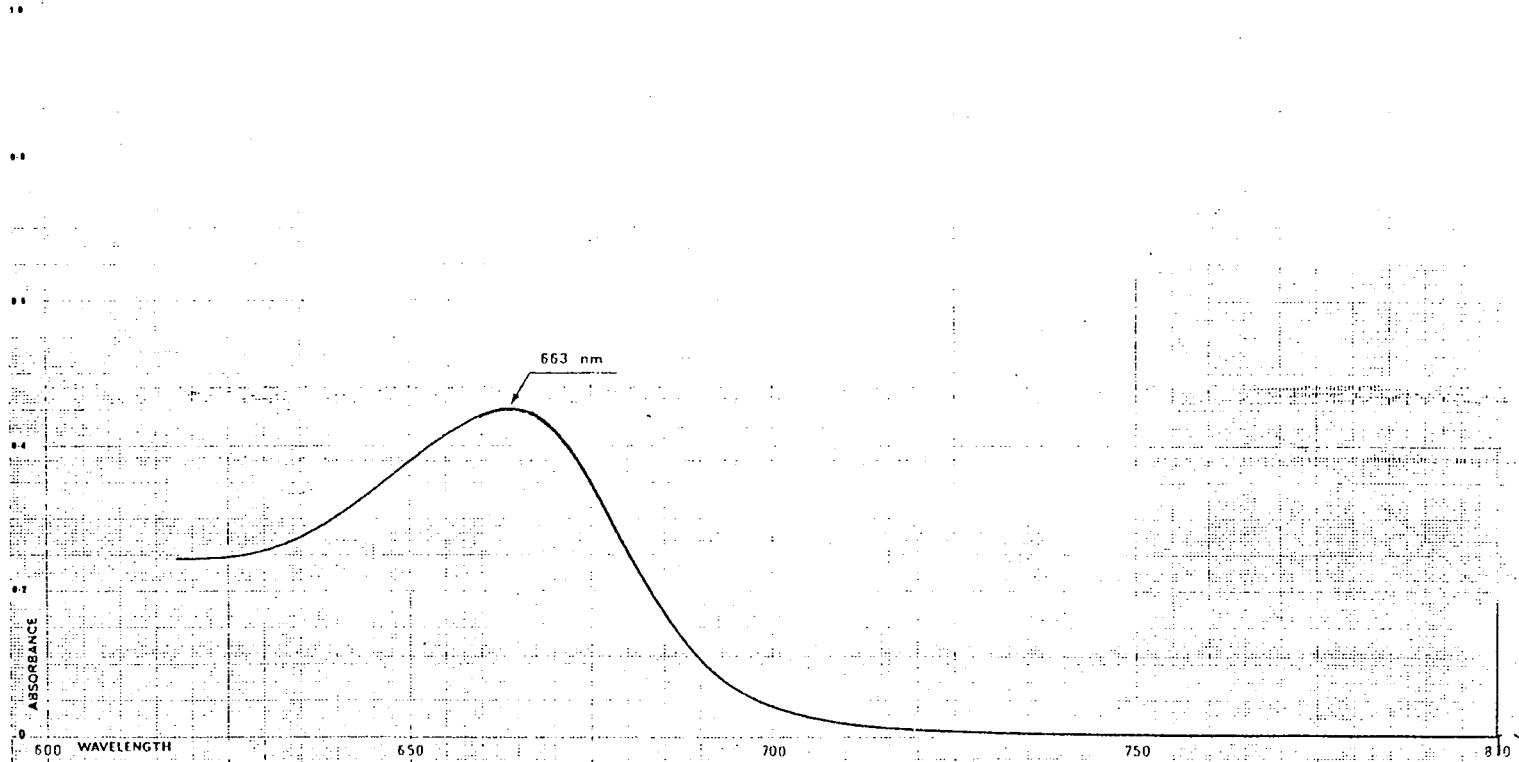
MODE	N.T.	Abs.	Der.
FULL SCALE	0.05	Abs	
Y AXIS	0.10		
	1.0		
	X 2.0		
	4.0		
	100% T		

TIME PRESENTATION

UNITS	Sec.	Min.
FULL SCALE	20	
X AXIS	40	
	100	
	X 200	
	400	

Sample & Formula		
1,10-ferontrölin		
Concentration C_0	Date	Ref No.
Reference C_{ref}	29-9-87	
Path Length	mm	Operator

Şekil B.1. OF görünür bölge spektrumu



WAVELENGTH PRESENTATION									
SET UPPER λ	nm								
SCAN RANGE	40 nm (1 mm/cm)								
X AXIS	<table border="1"> <tr><td>80</td><td>(7 -)</td></tr> <tr><td>X 100</td><td>(1 -)</td></tr> <tr><td>100</td><td>(10 -)</td></tr> <tr><td>800</td><td>(120 -)</td></tr> </table>	80	(7 -)	X 100	(1 -)	100	(10 -)	800	(120 -)
80	(7 -)								
X 100	(1 -)								
100	(10 -)								
800	(120 -)								
SCAN SPEED	10, 20, 50, 100, 200 nm/min								

PHOTOMETRIC PRESENTATION	
MODE	% T, Abs, Der.
FULL SCALE	0.05 Abs
Y AXIS	0.10 -
	0.50 -
	1.0 -
	X 2.0 -
	1.0 -
	100 % T
RLC. OFFSET	Abs

TIME PRESENTATION	
UNITS	Sec. Min.
FULL SCALE	30
X AXIS	40
	100
	X 200
	400

Sample & Formula		
<i>Mellen Mavis</i>		
Concentration	3.6 ppm	Date 4-9-89
Reference	SU	Ref. No.
Path Length	mm	Operator
Slit Width	nm	

Şekil B.2. MM görünür bölge spektrumu

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alkış, S., 1982, Gözenekli maddelerin adsorplama özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ank. Ü. Fen Fak., Ankara, 98 s. (yayımlanmamış).
- Altay, K., 1988, Bazı metal, metaloit ve tozların hava kalitesine etkileri ve tayin yöntemleri, Bitirme Ödevi, A.Ü.M.M.F., Eskişehir, 37 s. (yayımlanmamış).
- Barker, N.W. and Linge, H.G., 1981, Methylene blue dye adsorption on sulphide minerals relevance to surface area measurements, Hydrometallurgy, 6(3-4), 311-326.
- Barshad, I., 1965, Methods of soil analysis, C.A. Black (Ed.), Part 1 American Soc. of Agronomy Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, USA, 699-720.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1984, Fizikokimya, İstanbul Un. Yay. İstanbul, 812 s.
- Berkow, R. (Editor), 1982, The Merck Manual- Teşhis Tedavi El Kitabı, Cilt 1-2, (Çev. M. Pekus), 14. Baskı, Merk Yayıncılık, İstanbul, 1842 s.
- Besselievre, E.B. and Schwartz, M., 1976, The treatment of industrial wastes, Second Ed., McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Japan, 386 p.
- Boehm, H.P., und Gromes, W., 1959, Bestimmung der spezifischen oberfläche hydrophiler stoffe aus der phenol adsorption, Angew. Chem., 71, 65-69.
- Bosazza, V.L., 1940, Adsorption of malachite green by clays and allied minerals, Nature, 146, 334.
- Bosazza, V.L., 1941, Further notes on the adsorption of malachite green by some clay minerals, American Mineralogist, 26, 396-402.
- Bosazza, V.L., 1944, The adsorption of some organic dyes by clays

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- and clay minerals, *American Mineralogist*, 29, 235-241.
- Bourg, A.C.M. and Filby, R.H., 1974, Adsorption isotherms for the uptake of Zn^{2+} by clay minerals in a fresh-water medium, *Proc. of the Intern. Conf. on Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems*, Canada, May 1-3, II.1-18.
- Castellan, G.W., 1983, *Physical chemistry*, Third Ed., Addison-Wesley Publishing Co., USA. p.
- Chapmann, H.D., 1965, Cation-exchange capacity, *Methods of soil analysis*, C.A. Black (Ed.), Part 2 American Soc. of Agronomy Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, USA, 771-1572 p.
- Chester, R., 1965, Adsorption of zinc and cobalt on illite in seawater, *Nature*, May 29 Vol.206, 884-886.
- Çetişli, H., 1989, Bakır, nikel ve kobalt iyonlarının sepiolit üzerinde adsorpsiyonu, *A.Ü.M.M.F. Dergisi*, C.V, S.1, 23-37.
- De Bussetti, S.G., Ferreiro, E.A., Helmy, A.K., 1980, Adsorption of 1,10-phenanthroline by some clay and oxides, *Clay and Clay Miner.*, 28(2), 149-154.
- Egozy, Y., 1980, Adsorption of Cd and Co on montmorillonite as a function of solution composition, *Clays and Clay Minerals*, Vol.20, No.4, 311-318.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., 1984, *Temel üniversite kimyası*, Cilt 1, Hacettepe-Taş Kitapçılık Ltd. Şti., Ankara, 455 s.
- Erten, H.N., Göktürk, H., Aksoyoğlu, Ş., Hatipoğlu, S. ve Eylem, C., 1989, Radyoaktif Cs^+ , Sr^{++} ve Ba^{++} iyonlarının kil mineralleri ve toprak fraksiyonları tarafından adsorplanması, *Radyoaktif Atıklar Çevre ve Sağlık Sempozyumu Bildirileri*, Boğaziçi Ün., 3-5 Mayıs, İstanbul, 451-466.
- Farrah, H. and Pickering, W.F., 1976, The adsorption of copper species by clays. II. Illite and montmorillonite, *Aust. J.*

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Chem., 29, 1177-84.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D., 1960, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc., 3973-3993.
- Giles, C.H., Greczek, J.J. and Nakhwa, S.N., 1961, J. Chem. Soc., 93.
- Giles, C.H. and Nakhwa, S.N., 1962, The measurement of specific surface areas of finely divided solids by solution adsorption, J. Appl. Chem., 12, 266-273.
- Giles, C.H., and Trivedi, A.S., 1969, A rapid semimicro method for determination of specific surface of solids by dye adsorption, Chem. Ind., 1426-1427.
- Gillot, J.E., 1987, Clay in engineering geology, Developments in Geotechnical Engineering 41, Elsevier Sci. Publishing Co. Inc., Netherlands, 468 p.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, "Adsorption, surface area and porosity", 2nd. ed., Academic Press, London, 303 p.
- Grim, R.E. and Güven, N., 1978, "Bentonites, geology, mineralogy, properties and uses", Developments in Sedimentology, New York, 256 p.
- Gu, T., 1982, The application of modified BET equation to multimolecular adsorption from solutions, J. Colloid Interface Sci., 85(2), 601-3.
- Güler, Ç. ve Danık, M., 1989, Asitle aktifleştirilmiş killerin katyon değişim kapasitesi, IV. Ulusal Kil Semp. Bildiri Özleri, 20-23 Eylül, Cumhuriyet Un., Sivas, 9.
- Güley, M. ve Vural, N., 1978, Toksikoloji, Ank. Un. Ecz. Fak.,

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Yay. No:48, Ankara, 332 s.

- Gündoğdu, M.N., Temel, A., Öner, F., Demir, T. ve Baysal, O., 1987, Bigadiç klinoptilolitli tüflerin bazı ağır metallerin arıtımında kullanımı, III. Ulusal Kil Semp. 21-27 Eylül, ODTÜ, Müh. Fak. Jeoloji Müh. Bölümü.
- Güzel, F. ve Tez, Z., 1988, BET tek nokta ve çok nokta yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, Doğa Tu. Kim. D., 12, 2, 180-187.
- Hatipoğlu, S., Göktürk, H. ve Erten, H.N., 1989, Ba⁺⁺ iyonunun çeşitli kaya vekillerce tutulmasının incelenmesi, Radyoaktif Atıklar Çevre ve Sağlık Sempozyumu Bildirileri, Boğaziçi Un., 3-5 Mayıs, İstanbul, 467-480.
- Heilman, M.D., Carter, D.L. and Gonzalez, C.L., 1965, The ethylene glycol mono ethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area, Soil Sci., 100, 409-413.
- Helios-Rybicka, E., 1983, Zn, Cd and Mn sorption on some clay minerals, Mineralogia Polonica, Vol.14, No.1-2, 57-64.
- Helios-Rybicka, E., 1985, Sorption of Ni, Zn, and Cd on sepiolite, Clay Minerals, 20, 525-527.
- Hill, C.G., 1977, An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design, John Wiley & Sons, Inc., USA, 594 p.
- Inel, O., 1985, Katalizör yatağı olarak kullanılan bazı gözenekli maddelerin çözelti adsorpsiyonu yöntemi ile özgül yüzey alanlarının belirlenmesi, A.Ü.M.M.F. Dergisi Cilt II, Sayı 2, 125-135.
- Inel, O., Kayıkçı, N. ve Yörükoğulları, E., 1989, Bentonit türü killerde boyar madde adsorpsiyonu, VI. Kimya ve Kimya Müh. Semp., 9-14 Ekim, Ege Un. Müh. ve Fen Fak.
- Kayıkçı, N., 1988, Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyar madde adsorpsiyonlarının

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- incelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir, 100 s.(yayımlanmamış).
- Kipling, J.J., 1951, Quart. Rev., 5, 60.
- Kipling, J.J. and Wilson, R.B., 1960, Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas, J. Appl. Chem., 10, 109-113.
- Kor, N., 1974, Çevre Sağlığı ve Teknolojisi, Cilt I, ITU Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul, 525 s.
- Köklü, U. and Taşcıoğlu, S., 1988, Copper(II), silver(I) and gold(III) adsorption on the amino- and thiol- modified silicas, Chimica Acta Turcica, Vol.16, No.2, 283-290.
- Krauskopf, K.B., 1979, Introduction to geochemistry, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 617 p.
- Kuzvart, M., 1984, Industrial minerals and rocks, Developments in Economic Geology 18, Elsevier Sci. Publishing Co. , Inc., Czechoslovakia, 454 p.
- Lund, H.F.(Editor), 1971, Industrial pollution control handbook, McGraw-Hill Book Co., New York.
- Matsue, N. and Wada, K., 1985, A new equilibration method for cation-exchange capacity measurement, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.49, 574-578.
- Millot, G., 1970, Geology of clays, (Çev. W.R. Farrand and H. Paquet), Masson et Cie, Belgium, 429 p.
- Moo-Young, M. and Farquhar, G.J., 1970, Waste Treatment and Utilization, Theory and Practice of Waste Management, Pergamon Pres, 565 p.
- Navrot, J., Singer, A. and Banin, A., 1978, Adsorption of cadmium and its exchange characteristics in some Israeli soils, J. of Soil Sci., 29, 505-511.
- Özden, T., Çolak, N., Yurdakoç, K. ve Tez, Z., 1989, Propilen

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- oksidin polimerleşmesinde aktiflenmiş bentonitlerin katalitik aktifliklerinin incelenmesi, Doğa TU Kim. D. 13.3., 235-245.
- Özkan, O.T. ve Erkalfa, H., 1977, Türkiye'deki Ticari bentonit killерinin özellikleri ve kullanılış alanlarının tesbiti, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Proje No:04-7652-1.
- Özkan, O.T. ve Erkalfa, H., 1981, Montmorillonit mineralinde değişebilen katyonların etkisi, DTA ve TG analiz yöntemleri ile saptanması, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Proje No:03-1401-7803.
- Ryan, W., 1978, Ceramic raw materials, Great Britain Ltd., 113 p.
- Sarıkaya, Y., Ceylan, H. ve Bozdoğan, İ., 1989a, Asit aktivasyonunun bir bentonit kilinin adsorplama özelliklerine etkisi, Doğa Tu. Kim. D., 13, 1, 94-109.
- Sarıkaya, Y. ve Ceylan, H., 1989b, Eskişehir sepiolitinin gözenek yapısı, Doğa Tu. Kim. D., 13, 2, 174-182.
- Shuman, L.M., 1976, Zinc adsorption isotherms for soil çlays with and without iron oxides ramoved, Soil Sci. Am. Proc., 40, 349-352.
- Tanın, S. and Gürgey, İ., 1987, Investigation of the possibilities of the production of active carbon from rice hulls, Chimica Acta Turcica, Vol.15, No:3, 461-476.
- Tchobanoglous, G., 1982, Wastewater engineering: Treatment disposal reuse, Second Ed., TATA McGraw-Hill Publishing Co. Ltd, New Delhi, 920 p.
- Tekin, C., 1973, Lületaşının ekonomik analizi, Eskişehir Sanayi Odası Yay. No: 9
- Tez, Z., 1977, Çeşitli kil örneklerinin adsorpsiyon yetenekleri, Doktora Tezi, Ank. Ün. Fen Fak., 128s., (yayımlanmamış).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Traina, S.J. and Doner, H.E., 1985, Co, Cu, Ni, and Ca Sorption by a mixed suspension of smectit and hydrous manganese dioxide, Clays and Clay Minerals, Vol.83, No.2, 118-122.
- Traina, S.J. and Doner, H.E., 1985, Heavy metal induced released of manganese(II) from hydrous manganese dioxide, Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 317-321.
- Vaughan, D.E.W., 1978, Properties of natural zeolites, Natural zeolites occurrence, properties use, Sand and Mumpton (Eds.), Pergamon Press, London, 353-371.
- Vermeulen, T., Douglas, M., Hiester, N.K. and Klein, G., 1985, Adsorption and ion exchange, Perry's Chem. Eng. Handbook, R.H. Perry, D. Green (Eds.), 16.
- Voyutsky, S., 1978, Colloid chemistry, Mir Publishing, Moscow, 560 p.
- Yurdakoç, M.K., Güzel, F. ve Tez, Z., 1989, Katyon değişim kapasitesi (KDK) ve belirleme yöntemleri, IV. Ulusal Kil Semp. Bildiri Özleri, 20-23 Eylül, Cumhuriyet Ün., Sivas, 14-16.
- Yücel, H. ve Çulfaz, A., 1985, Yerel ve doğal klinoptilolit zeolitinin Fiziksel ve kimyasal özellikleri, Doğa Bilim Dergisi B, 9, 3, 288-296.