

Orijinal ve DTMA Modifiye Eskişehir-Mihalıççık Kili ile Sulu  
Çözeltilerden Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması

**Servet Aşkın**

**Kimya Anabilim Dalı**

**DOKTORA TEZİ**

**Kasım 2007**

The Removal of Lead (II) Ions from Aqueous Solution by Original and  
DTMA Modified Eskişehir-Mihalıççık's Clay by Adsorption

Servet Aşkın

**DOCTORAL DISSERTATION**

Chemistry Department

November 2007

**Orijinal ve DTMA Modifiye Eskişehir-Mihalççık Kili ile Sulu  
Çözeltilerden Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması**

**Servet Aşkın**

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Kimya Anabilim Dalı  
Analitik Kimya Bilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Danışman: Prof. Dr. Tefik GEDİKBEY**

**Kasım 2007**

Servet AŞKIN'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “**Orijinal ve DTMA Modifiye Eskişehir-Mihalıççık Kili ile Sulu Çözeltilerden Kurşun (II) İyonunun Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması**” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Üye :** Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY (Danışman)

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Sibel TUNALI AKAR

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Erol AÇIKKALP

**Üye :** Doç. Dr. Tamer AKAR

**Üye :** Doç. Dr. Adnan ÖZCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....2007. tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Kil minerallerinin genel formülü  $(A_2O)_x (BO)_y (C_2O_3)_z (SiO_2)_m (H_2O)_n$  şeklinde gösterilmekte ve birçok sanayi ürününün hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Ülkemiz de kil minerallerince zengin rezerve sahiptir.

Bu çalışmada, Eskişehir–Mihalıççık orijinal ve DTMA ile modifiye edilmiş kilin sulu çözeltilerden  $Pb^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyona: başlangıç pH' 1, adsorban derişimi, karıştırma süresi ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine pH= 2,0'de ulaşılmıştır. Adsorban derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi 0,4-4 g/L derişim aralığında incelenmiş maksimum adsorpsiyon derişimi 2 g/L adsorban derişiminde %98 olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon dengesine 50 dk.'da ulaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça orijinal ve modifiye kilde adsorpsiyon kapasitesi artmış ve  $Pb^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun endotermik olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Orijinal ve modifiye kilde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonunun, Langmuir izoterm modeline diğer izotermelerden daha fazla uygunluk gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Kil, modifikasyon, adsorpsiyon ve  $Pb^{2+}$  iyonu

## ABSTRACT

General formula of the clay minerals is shown as  $(A_2O)_x (BO)_y (C_2O_3)_z (SiO_2)_m (H_2O)_n$  and they are used as raw material of a lot of industrial products. Our country has rich reserves of clay minerals.

In this study, availability of the clay, which uptakes originally from Eskişehir-Mihalıççık and is modified by DTMA, in the removal of  $Pb^{2+}$  ion in aqueous solution was investigated by adsorption. The effects of initial pH, to the adsorption, adsorbent concentration, mixing time and the effect of heat parameters were studied. Maximum adsorption capacity was reached in pH= 2,0. The effect of adsorbent concentration to adsorption capacity was studied in 0,4-4 g/L concentration range of, and maximum adsorption capacity was found as 98 % in 2 g/L adsorbent concentration. Adsorption equilibrium was reached in 50 min. As the temperature increases, adsorption capacities in original and modified clay also increased, and it was found that the adsorption of the  $Pb^{2+}$  ion was endothermic in nature. Adsorption equilibrium data were evaluated by using Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. It was found that  $Pb^{2+}$  adsorption in original and modified clay was fitted well to the Langmuir isotherm model than the other isotherm models.

Keywords : Clay, modification, adsorption and  $Pb^{2+}$  ion.

**TEŞEKKÜR**

Tez çalışmam süresince bana her türlü danışmanlık yaparak, her türlü desteği ve hoşgörüsünü esirgemeyen, yönlendiren ve her türlü imkânı sunan danışmanım Prof. Dr. Tevfik GEDİKBEY' e,

Çalışmalarım sırasında yardımlarını, desteklerini ve önerilerini esirgemeyen Yrd. Doç. Sibel Akar, Doç. Dr. Tamer Akar ve Prof. Dr. Necati BEŞİRLİ' ye,

Çalışmalarımın her döneminde moral desteği olan arkadaşım Haldun NALBANT ve beni yalnız bırakmayan kıymetli eşim Rahime AŞKIN' a,

Öğrenim hayatım boyunca bana her türlü maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli AİLEME her şey için,

Sonsuz teşekkürlerimi bildiririm.

Servet AŞKIN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b><u>ÖZET</u></b> .....	V
<b><u>SUMMARY</u></b> .....	VI
<b><u>TEŞEKKÜR</u></b> .....	VII
<b><u>İÇİNDEKİLER DİZİNİ</u></b> .....	VIII
<b><u>SEKİLLER DİZİNİ</u></b> .....	XI
<b><u>ÇİZELGELER DİZİNİ</u></b> .....	XIII
<b><u>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</u></b> .....	XIV
<b>1. GİRİŞ</b> .....	1
<b>2. KİLLER</b> .....	7
2.1. Killerin Yapıları Ve Özellikleri .....	7
2.2. Killerin Bulunduğu Yerler.....	9
2.2.1. Dünyadaki kil yatakları.....	9
2.2.2. Türkiye’deki kil yatakları.....	10
2.2.3. Eskişehir’deki kil yatakları.....	11
2.3. Killerin Sınıflandırılması.....	12
2.3.1. Kaolinit grubu killer.....	12
2.3.2. Anauxitler.....	14
2.3.3. Allofan ve imogolit.....	14
2.3.4. Montmorillonit.....	15
2.3.5. Bentonitler.....	17
2.3.6. Mika grubu.....	18
2.3.7. Vermikülit grubu.....	19
2.3.8. İllit grubu.....	19
2.3.9. Palygorskit grubu.....	20
2.3.10. Sepiyolit.....	20
2.3.11. Klorit grubu.....	21
2.3.12. Karışık tabakalı kil mineralleri.....	21
2.4. Killerin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	22



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5. Kil-Su Sistemi.....	22
2.6. Killerde İyon Değişimi.....	23
2.6.1. Killerin katyon değişim kapasitesi (KDK).....	23
2.6.2. Anyon değişim kapasitesi.....	26
2.7. Killerin Dehidratasyonu.....	27
2.8. Killerin Kullanım Alanları.....	38
2.8.1. Seramik endüstrisinde kullanımı.....	38
2.8.2. Çimento sanayinde kullanılması.....	39
2.8.3. Kağıt endüstrisinde kullanılması.....	39
2.8.4. Renk giderici ve absorban olarak kullanımı.....	39
2.8.5. Şarap ve likörlerin arıtılmasında kullanılması.....	40
2.8.6. Yağ endüstrisinde kullanılması.....	40
2.8.7. Gübre sanayinde kullanılması.....	40
2.8.8. Yangın söndürücülerde kullanılması.....	41
2.8.9. Sabun ve temizlik maddelerinde kullanımı.....	41
2.8.10. İlaç sanayinde kullanılması.....	41
<b>3. AĞIR METALLER.....</b>	<b>42</b>
3.1. Ağır Metaller ve Çevre.....	42
3.2. Kurşun.....	44
<b>4. ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....</b>	<b>46</b>
4.1. Adsorpsiyon.....	46
4.2. Adsorpsiyon izotermi.....	48
4.2.1. Freundlich izotermi.....	50
4.2.2. Langmuir izotermi.....	51
4.2.3. BET ( Braunver –Emmet –Teller ) izotermi.....	54
4.2.4. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	56

**İÇİNDEKİLER (devam )**

	<u>Sayfa</u>
<b>5. MATERYAL VE METOT</b> .....	59
5.1. Materyal.....	59
5.2. Metot.....	59
5.2.1. Analiz metodu.....	59
5.2.2. Kilin DTMA ile modifikasyonu.....	60
5.3. Pb <sup>2+</sup> İyonu Çözeltilerinin Hazırlanışı. ....	60
5.4. Kil ile Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	61
5.4.1. Optimum pH'ın belirlenmesi.....	61
5.4.2. Optimum adsorban derişiminin belirlenmesi.....	61
5.4.3. Optimum karıştırma süresinin belirlenmesi.....	62
<b>6. SONUÇLAR</b> .....	63
6.1. Mihalıççık Kilinin Analiz Sonuçları.....	63
6.2. Kil Adsorpsiyon Parametrelerinin Optimizasyon Sonuçları.....	64
6.3. Orijinal ve DTMA Modifiye Mihalıççık Kilinin Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonunda İzoterm Çalışmaları.....	66
<b>7. TARTIŞMA</b> .....	71
<b>8. KAYNAKLAR DİZİNİ</b> .....	74

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Silika dört yüzlüsü ve alümina sekiz yüzlüsü.....	9
2.2. Kaolinitin yapısı.....	14
2.3. Montmorillonitin yapısı.....	16
2.4. Çeşitli killerin dehidratasyon eğrileri, (Ross and Kerr, 1934).....	29
2.5. Değişik killerin diferansiyel termal analiz eğrileri, (Ross and Kerr, 1934)..	30
2.6. Montmorillonit için dehidratasyon eğrileri, (Ross and Hendricks, 1945)...	32
2.7. Montmorillonit için DTA eğrileri, (Grim and Bradley, 1940).....	34
2.8. Farklı killerin dehidratasyon eğrileri, (Nutting, 1943).....	35
2.9. Farklı killerin diferansiyel DTA eğrileri ,(Barshad, 1948).....	36
2.10. Farklı killerin diferansiyel termal analiz eğrileri, (Grim and Bradley, 1940).....	37
4.1. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri , (Satterfield, 1980).....	49
4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	51
4.3. Farklı p ve Q değerlerinde Langmuir izotermi.....	52
4.4. BET adsorpsiyon izotermi.....	56
4.5. Dubinin-Radushkevich izotermi.....	57
6.1. Orijinal kilin TG/DTA eğrisi.....	63
6.2. (a) Orijinal ve (b) DTMA kilin FTIR kimyasal analiz eğrisi.....	64
6.3. Adsorpsiyona pH'ın etkisi.....	65
6.4. Adsorpsiyona adsorban derişiminin etkisi.....	65
6.5. Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi .....	66
6.6. Orijinal Kildeki Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermi.....	67
6.7. Orijinal Kildeki Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermi.....	67
6.8. Orijinal Kildeki Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich İzotermi.....	68

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)**

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
6.9. DTMA Kilde Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir İzotermi.....	68
6.10. DTMA Kilde Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermi.....	69
6.11. DTMA Kilde Pb <sup>2+</sup> Adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izotermi.....	69

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	13
2.2. Kil minerallerinin 100 g başına katyon değişim kapasiteleri.....	25
2.3. Anyon değişim kapasiteleri.....	27
3.1. İçme suyundaki ağır metal sınır değerleri (Baltacı, 2000).....	43
4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırmaları (Hill, 1977).....	48
6.1. Orijinal kilin XRF analiz sonuçları.....	64
6.2. Orijinal kilde Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyon izoterm değerleri.....	70
6.3. DTMA kilde Pb <sup>2+</sup> adsorpsiyon izoterm değerleri.....	70

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
$\beta$	Her mol adsorbanın adsorpsiyonun serbest enerji sabiti ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ )
$C_0$	Başlangıç adsorban derişimi (mol/L)
$C_d$	Dengede adsorplanmadan kalan madde miktarı (mol/L)
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$\varepsilon$	Polanyi potansiyelini
$e_0$	İndirgenme yarı potansiyeli (volt)
$\Delta G$	Adsorpsiyonun serbest enerjisini (kJ/mol)
$\Delta H$	Adsorpsiyon entalpisi (kJ/mol)
K	Mutlak sıcaklık (K)
k	Freundlich sabiti
$k_a$	Adsorpsiyon sabiti
$k_d$	Desorpsiyon sabiti
n	Freundlich sabiti
N	Normalite
m	Kütle (g)
$\mu_a$	Çözeltide adsorplanan iyonların kimyasal potansiyeli ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\mu_0$	ilk çözeltideki iyonların kimyasal potansiyeli ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
P	Gaz basıncı (atm)
Q	Yüzeyin kaplanan kesri
$q_e$	Dengede adsorplanan madde miktarını ( $\text{mol g}^{-1}$ )
$q_m$	Teorik dağılım kapasitesini ( $\text{mol g}^{-1}$ )
$q_t$	Farklı t zamanlarında adsorplanan $\text{Pb}^{2+}$ miktarını ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$q_{\text{maks}}$	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )
q	Adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )
R	İdeal gaz sabiti ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
S	Adsorbanın toplam yüzey ( $\text{cm}^2$ veya $\text{m}^2$ )
$\Delta S$	Adsorpsiyon entropisi ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
t	Süre (dakika)
x	Adsorplanan sıvı miktarı (g)
V	Hacim (mL) veya (L)

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
dk	Dakika
D.P.T.	Devlet Planlama Teşkilatı
DTA	Diferansiyel Termal analiz
DTMA	Dodesiltrimetilamonyum
et al.	ve diğerleri ( yabancı kaynaklara ait)
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
TGA	Termogravimetrik analiz
M.T.A.	Maden Teknik ve Arama Enstitüsü
XRF	X-Işınları Floresansı
vd.	ve diğerleri

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Farklı kirleticilerle doğrudan ya da dolaylı olarak kirletilen doğa ilk dengesine ulaşmak isteyecek bu ise çeşitli aşamalardan sonra gerçekleşecektir. Bu dönüşüm hızlı olabildiği gibi oldukça yavaş bir şekilde de gerçekleşebilir. Gerçekleşen bu aşamalar sürecinde doğadaki canlı ve cansız sistemlerin etkilenmesi kaçınılmazdır. Teknolojik gelişmeler ve kentleşmenin beraberinde getirdiği çevre kirliliği günümüzün önemli bir sorunudur. Herbisitler, pestisitler, ağır metal kirleticileri, boya kirleticileri ve fosil yakıtları günümüzde önemli sorunlar yaratan kirleticilerdir. Bu kirleticilerin canlı ortamlarından ve su kaynaklarından uzaklaştırılması gerekmektedir.

Kirleticilerin sulardan uzaklaştırılması; çöktürme, iyon değişimi, ters osmoz, adsorpsiyon, ultrafiltrasyon ve elektrodializ gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Ters osmoz ve iyon değişimi ağır metallerin uzaklaştırılmasında etkin yöntemlerden olmasına karşın yüksek maliyet ve iyon değişim reçinesi için pH aralığının sınırlı olması gibi dezavantajları nedeniyle kullanım alanı sınırlıdır (Cici, 1985; Monser and Adhoum, 2002; Ramos et al., 2002).

Arıtma proseslerinin karşılaştığı önemli bir problem de atık sulardaki eser miktardaki ağır metallerin tamamen uzaklaştırılmasının başarılabilmesidir (Karabulut vd., 2000 ). Belirtilen sebeplerden dolayı ağır metallerin kirletilmiş sulardan uzaklaştırılmasında alternatif yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu yöntemlerin başında da değişik adsorbanlarla adsorpsiyon uygulamaları gelmektedir.



Adsorpsiyonda kirleticinin türü ve fazı etkili olmakla birlikte adsorban olarak; aktif karbon, reçine, organik kil, değişik kil türleri, madencilik konsantre atıkları, değişik organik atıklar ve bu türlerin değişik yöntemlerle modifiye edilmiş türlerini saymak mümkündür. Bunların ortak özellikleri kirleticileri kolaylıkla uzaklaştırarak tekrar kullanılabilme özellikleri sayesinde bu kirleticileri büyük oranda ortamdan çekmeleridir (Özcan-a,b ve c, 2004; Tunalı-a,b, 2006).

Son yıllardaki ağır metal kirleticilerinin adsorpsiyonla uzaklaştırılma araştırmaları; aktif karbon, reçine vb.'lerine alternatif olarak maliyeti düşük ve bol bulunan kil üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Adsorpsiyon ile atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması diğer yöntemlere göre ekonomik ve kolay uygulanabilen bir yöntemdir (Sunderasan et al., 1978; Viraraghavan and Rao, 1991).

Kil mineralinin genel olarak kimyasal formülü;

$(A_2O)_x (BO)_y (C_2O_3)_z (SiO_2)_m (H_2O)_n$  şeklindedir.

A: tek değerli kationlar ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ , vs)

B: iki değerli kationlar ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , vs)

C: üç değerli kationlar ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , vs)

Doğal olarak gözenekli yapıda olan killer, asit, baz ve tuz gibi kimyasal maddelerle işlemlerden geçirilerek ya da ısı etkisiyle daha gözenekli yapıya dönüştürülebilirler (Sarıkaya vd., 2001; Tsai, et al., 2004). Bu işlemler sırasında kilin katmanları arasındaki  $Na^+$ ,  $K^+$  ve  $Ca^{2+}$  kationları yanında, kristal örgüde bulunan  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve  $Mg^{2+}$  kationları da  $H^+$  iyonları ile yer değiştirebilir. Ayrılan kationların yerleri mikro gözenek ( $r < 2$  nm) boşluğuna dönüşmektedir. Asit aktivasyonunun ileri aşamalarında mikro gözenekler arası duvarların kalkmasıyla mezo gözenekler ( $2$  nm  $< r < 50$  nm) oluşmaktadır. Böylece aktivasyondaki asit oranına bağlı olarak kilin özgül

yüzey alanı artmaktadır. Buna bağlı olarak özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorpsiyon kapasitesi de değişmektedir (Sarıkaya vd., 1985).

Birçok araştırmacı tarafından farklı kil mineralleri ve modifiye edilmiş killerde atıksulardan ağır metal uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Bhattacharyya and Gupta, 2006 ).

Adsorpsiyon; maddenin katı, sıvı veya gaz fazındaki molekül, atom veya iyonların katı ya da sıvı yüzeyler tarafından tutulması olarak tanımlanır (Özdemir, 1981; Sarıkaya, 1993; Keskin, 1983). Yüzeyinde; molekül, atom veya iyonları tutan maddelere adsorban, tutulan bu molekül, atom veya iyonlara da adsorplanan (adsorbat) denir. (Keskin, 1983). Temelde adsorpsiyon; fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki şekilde gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyona kemisorpsiyon da denir. Kemisorpsiyonda yeni kovalent bağlar meydana gelmekle kalmaz aynı zamanda adsorpsiyon tek sıra halinde gerçekleştiği gibi tersinirlik oldukça zor gerçekleşir (Sarıkaya, 1993). Fiziksel adsorpsiyonda ise tutulma daha zayıf olan Van der Waals bağları, birden çok sıra halinde ve hemen hemen tamamında tersinir bir şekilde gerçekleşir. Çoğu zaman bu iki adsorpsiyon türü arasında kesin farkı ortaya koymak oldukça zordur. Genelde gerçekleşen adsorpsiyonda iki türü de gözlemlemek mümkündür (Gündüz, 1989).

Bu konuda yapılan çalışmalardan birisi de, Türkiye'nin Kuzey Anadolu smektitleri ile sulu çözeltilerden;  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı derişimlerde (5-900 mg/L) bu metal iyonları bulunduran çözeltiler pH=1,0-7,0'de smektit ile etkileştirilmiş ve kilin adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri; 41,46 mg  $\text{Cd}^{2+}$  g<sup>-1</sup> smektit, 36,11 mg  $\text{Pb}^{2+}$  g<sup>-1</sup> smektit ve 18,72 mg  $\text{Cu}^{2+}$  g<sup>-1</sup> smektit olarak bulunmuştur (Arpa vd., 2000).

Ayrıca Ergani bakır fabrikası atıkları ile kirlenen Maden-Dicle Çayı'nda kirliliğe yol açan Cu, Fe, Cr, ve Pb metallerinin kil ile uzaklaştırılması ele alınmıştır. Atıksu örneklerinin Yalavuz-Elazığ, Reşadiye-Tokat, aktifleştirilmiş Yalavuz-Elazığ, aktifleştirilmiş Reşadiye-Tokat ile etkileştirilmesi sonucu sırasıyla: %37,50-99,53;

%27,27-60,91; %55,55-72,22; %53,49-95,35 oranında Cu, Fe, Cr ve Pb metallerinin tutulabilmesi gösterilmiştir (Cici, 1985).

Bir başka çalışma da ise montmorillonit ve kaolin gibi iyon değiştirme kapasitesine sahip killere kullanılarak, Pb ve Cd gibi ağır metallerin farklı derişim oranlarında adsorpsiyonu incelenmiştir ve bu çalışmada, montmorillonit mineralinin yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olması dolayısıyla her iki ağır metalinde montmorillonit tarafından adsorplandığı bulunmuştur. Her iki kilde de adsorplanan  $Pb^{2+}$  miktarının  $Cd^{2+}$ 'den çok olduğu ortaya konmuştur (Altın vd., 1996).

Yapılan diğer bir çalışmada ise Eskişehir-Mihalıççık yöresi killeri kullanılarak kirlenmiş çözeltilerden  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonla uzaklaştırılması üzerine gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada metal adsorpsiyonuna; pH, karıştırma süresi ve başlangıç metal iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Kil minerali yaş, kuru ve ısıtma aktivasyon yöntemleri ile aktifleştirilerek; adsorpsiyon kapasitelerinin  $Zn^{2+} < Cr^{6+} < Cr^{3+}$  şeklinde artış gösterdiği bulunmuştur (Yetimoğlu, 2004).

Modifiye edilmiş Kuzey Litvanya kili kullanılarak atıksudan  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  uzaklaştırma çalışmasında; doğal ve modifiye edilmiş kilin kimyasal ve yapısal özellikleri incelenmiş, modifikasyonun kilin Fe, Al ve Mg adsorpsiyonunu artırdığı bulunmuştur. Modifikasyonun montmorillonit yapısının bozduğu tespit edilmiş ve  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$ 'nin sırasıyla 797 mg/L, 940 mg/L ve 685 mg/L konsantrasyonlarında adsorplandığı bulunmuştur (Vengris et al., 2001).

Montmorillonit, kaolen ve bunların  $H_2SO_4$  ile aktive edilen türlerinin  $Pb^{2+}$  adsorpsiyon kapasitelerinin incelendiği bir başka çalışmada adsorpsiyon kapasiteleri; pH, karıştırma süresine ve adsorban miktarına karşı optimize edilmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak aktive edilmiş montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesi; 22,0 mg  $g^{-1}$ 'den 23,2 mg  $g^{-1}$ 'a yükselirken, kaolinin adsorpsiyon kapasitesi ise; 5,6 mg  $g^{-1}$ 'den, 6,8 mg  $g^{-1}$ 'a yükselmiştir (Bhattacharyya and Gupta, 2006).

Diğer bir çalışma da doğal organik katyonlarla modifiye edilmiş montmorillonit kullanılarak kirletilmiş sulardan Pb ve Hg'nın uzaklaştırılabilirliği ele alınmıştır. Bu çalışmada montmorillonit L—karnitin, L—sistein etil ester, L—sistein dimetil ester, tiamin, feniltrimetilamonyum ve hegzadesiltrimetilamonyum gibi değişik ajanlarla modifiye edilerek (organo killere dönüştürülerek) kurşun ve civa metallerin adsorpsiyon optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Wyoming ve Arizona montmorillonitinin; L—sistein etil ester, L—sistein dimetil ester ve tiamin ile modifikasyonu ile yapılan kurşun adsorpsiyonunun AAS ile tesbit edilemeyecek miktarda olduğu görülmüştür. Civada ise sadece Arizona montmorillonitinin feniltrimetilamonyum ve hegzadesiltrimetilamonyum ile modifikasyonu ile adsorpsiyonunda AAS'de ölçülemeyecek oranda olduğu tespit edilmiştir (Cruz-Guzmán et al. , 2006).

Erime noktası: 327,5°C, kaynama notası: 1717°C ve yoğunluğu 11,35g/cm<sup>3</sup> olan kurşun erime noktasının küçüklüğünden dolayı endüstrinin birçok değişik alanında kullanılır ve bileşikleri doğada; galen (PbS), anglessit (PbSO<sub>4</sub>) ve serüssit (PbCO<sub>3</sub>) filizleri halinde bulunur. Endüstride birçok alanda kullanılan kurşun metalik olarak kullanma sularında çözünmezken; sanayi atıklarında farklı tuzlarına dönüşmesiyle suda çözünür hale gelir. Kurşun insan vücuduna solunum yoluyla, cilt temasıyla ve beslenme ile alınır. Vücutta küçük orandaki Pb<sup>2+</sup> kansızlığa, oranın artması halinde böbrek hastalıklarına, merkezi sinir sistemi hastalıklarına ve yüksek kan basıncına sebep olmaktadır. Kurşun fazlalığı yetişkinlerde beyin hastalıklarına yol açtığı özellikle de çocuklarda beyin gelişimini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir (Rabe, 1964).

Adsorbanın, adsorplananın cinsine göre seçicilik özelliğini de taşıması gerekir. Seçilen bir adsorbanın hangi tür partikülü adsorbe edebileceği tahmin edilirse adsorpsiyon kapasitesinin geliştirilmesi mümkün olabilir.

Bu çalışmada; montmorillonit türü kil minerali kullanılarak Pb<sup>2+</sup> iyonunun atıksulardan adsorpsiyonla uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Kil dodesiltrimetilamonyum bromür ile modifiye edilmiş ve modifikasyonun adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Her iki adsorban ile; pH, adsorpsiyon denge süresi, adsorban miktarı ve

sıcaklık gibi adsorpsiyona etki eden parametreler optimize edilmiştir. Ayrıca denge verileri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılarak incelenmiştir.

## BÖLÜM 2

### KİLLER

#### 2.1. Killerin Yapıları ve Özellikleri

Killer hidratlaşmış alüminyum silikatlardan olup, feldspatlı volkanik kayaçların kimyasal ve mekanik bozunmasıyla meydana gelirler. Genel olarak, bu alüminyum silikat kaolin adını alır. Bazı minerallerde alüminyum yerinde kısmen veya tamamen demir ya da magnezyum bulunmaktadır. Nispeten düşük sıcaklık ve basınç altında feldspatları oluşturan kompleks silikatların asidik ortamda bozunmasıyla kaolin türü kil oluşur. Volkanik killerin sağladığı bazik çözeltilerde volkanik kayaçların bozunmasıyla bentonit türü killer meydana gelir. Killer havada kurutulduğunda sertleşir. Kil mineralleri ısıtıldığında ilk önce 80-160°C adsorpsiyon suyunu, daha sonra da 400-600°C arasında ise yapı suyunu kaybeder. Seramik sanayinde kullanılan kil, plastikliğini kazandıran suyunu pişirme sırasında kaybederken sertleşir. Kilin, seramik sanayinden başka, dökümcülük, petrol endüstrisi, sondaj çamuru, şarap ve likörlerin arıtılması, çimento sanayi, kağıt endüstrisi, ilaç sanayi, lastik sanayi, sabun ve temizlik maddeleri üretimi, gübre sanayi, yangın söndürücüler, boya endüstrisi, tarım ilaçları, tekstil endüstrisi, dolgu maddesi üretimi ve kozmetik sanayi gibi geniş bir kullanım alanı vardır ( Tunalı, 2003).

Killer kil olmayan unsurları da içerir. Bunların başlıcaları kuvars, feldspat ve mikadır. Bazı kil minerallerinde; volkanik tozlar, fosil parçaları, sülfatlar, sülfidler ve karbonatlar yer alabilmektedir.

Killer küçük tanecikler halinde bulunurlar. Tanecik boyutu 10-2000 µm arasında değişir. Bu boyutlar kolloidal sınırlar ( 10-1000 µm ) içindedir. Derinlikçe

( kalınlık / boy ) oranı (1/10) olan tabaka veya lif yapısındadır. Uygulamadaki önemleri kimyasal yapılarından çok, boyut ve biçimleriyle ilgilidir. Kil taneciklerini birbirlerine bağlayan kuvvetlerin türleri aşağıdaki şekildedir.

- 1- Taneciklerin kütle çekiminden kaynaklanan kuvvetler,
- 2- Yüzey tabakalarındaki moleküllerin kuvvet alanlarının birbiri üzerine gelmesiyle oluşan moleküller arası kuvvetler,
- 3- Örgü içinde dengelenmemiş yer değiştirmelerden, örgü kenarlarındaki kırık bağlardan ve adsorplanmış bazı iyonların çekim kuvvetlerinden oluşan elektrostatik kuvvetler,
- 4- Adsorplanmış polar moleküllerden oluşan bağlayıcı kuvvetlerdir.

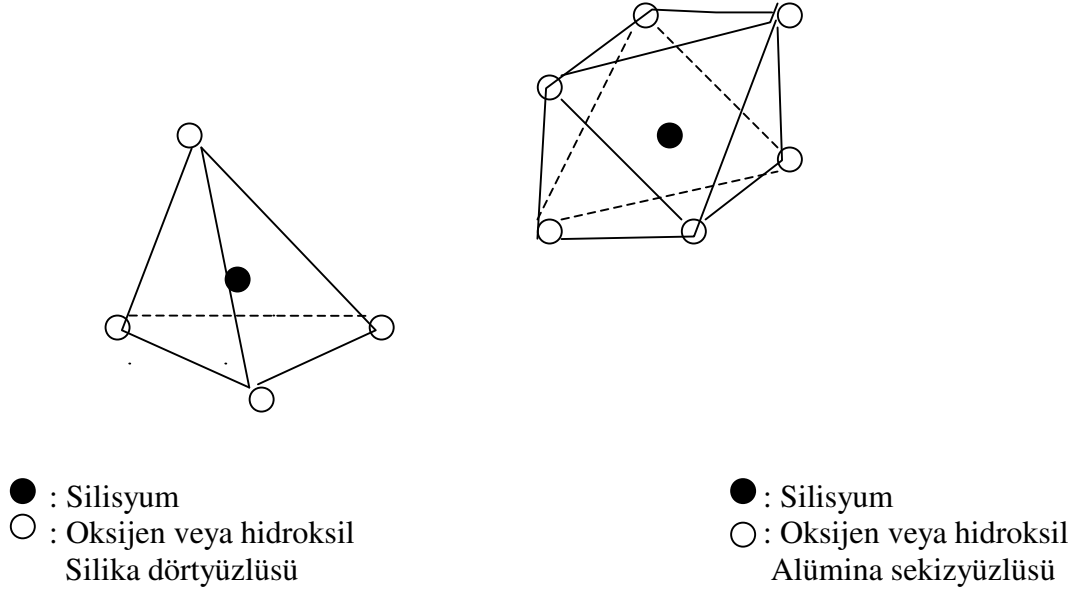
Bragg, Goldschmidt, Pauling ve diğer bazı araştırmacılara göre alümino silikatlar, içine girilemeyen küreler biçiminde olan açıkça “iyonlar” diye adlandırılan elektrik yüklü taneciklerden yapılmışlardır. İyonların çapları  $O^{2-}$  ve  $OH^{-}$  = 2,7 Å;  $Al^{3+}$  = 1,1 Å;  $Si^{4+}$  = 0,6 Å  $Na^{+}$  = 2,0 Å ve  $K^{+}$  = 2,6 Å şeklindedir.

Görüldüğü gibi en büyük çaplı iyon oksijendir.  $Si^{4+}$  ve  $Al^{3+}$  iyonları ise çok küçüktürler ve bunlar sık yerleşmiş  $O^{2-}$  veya  $OH^{-}$  iyonlarının arasındaki boşluğa sığabilirler.

Kil minerallerinin genelinin atomik örgüleri iki farklı şekildedir. Birincisi silikadörtüzlüsü (tetrahedronu), ikincisi de alümina sekizyüzlüsüdür (oktahedral). Tetrahedral yapıda silisyum atomu merkezde iken, oksijen ve hidroksitler silisyuma eşit uzaklıkta yer almaktadır. Bu yapı altıgen ağ yapısı biçiminde,  $Si_4O_6(OH)_4$  bileşimli sonsuz tekrarlı bir tabaka oluşturarak düzenlenmiştir. Düzgün dörtüzlülerin tepeleri aynı doğrultuda, tabanları ise aynı düzlem içindedir. Si-O ve O-O uzaklıkları sırasıyla 1,62 ve 2,55 Å'dur.

Oktahedral yapıda ise merkezde alüminyum atomu, merkeze eşit uzaklıkta altı tane oksijen veya hidroksil grubu bulunmaktadır. Alümina sekizyüzlülerinde,  $O^{2-}$  veya

$\text{OH}^-$  lar sık yerleşik iki tabaka şeklinde düzenlenmişler ve bileşimleri  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  şeklindedir. O-O ve OH-OH uzaklıkları sırasıyla 2,6 ve 2,94 Å'dur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Silika dörtyüzlüsü ve alümina sekizyüzlüsü

## 2.2. Killerin Bulunduğu Yerler

### 2.2.1. Dünyadaki kil yatakları

Büyük kil yatakları; Almanya, Rusya, A.B.D, Japonya, Fransa'da, bunun dışında; Çekoslovakya, Güney Afrika ve Polonya ile Almanya'da bulunmaktadır.

İngiltere'de madencilik sektöründe ikinci sırada kaolin ve seramik killeri yer almaktadır. Almanya ve Çekoslovakya'da ise linyit yataklarıyla birlikte ateşe dayanıklı killer bulunmaktadır.



### 2.2.2. Türkiye'deki kil yatakları

Ülkemiz killer yönünden oldukça zengindir. Türkiye'nin en değerli kaolin yatakları Çanakkale'nin Çan ve Demirliköy yakınlarında olup 600 000 ton olduğu bildirilmektedir. Bu çeşit kaolinler az miktarda montmorillonit içerdiğinden orta derecede plastiklik özelliği kazanır. Ayrıca İstanbul, Balıkesir ve Bursa'da değişik özellikleri olan killer bulunmaktadır. İstanbul'da; Eyüp, Boğazköy, Arnavutköy, Kemerburgaz ve Pirinçköy'de geniş kaolin ve kil yatakları vardır. Bunların yaklaşık bir milyon tonu kaolin iken 500 000 ton kadarı da karışık kildir (Şahan, 2004; Tunalı, 2003).

Balıkesir'in Bayramiç ve İvrindi ilçelerinde kaolin yataklarından Bayramiç kaolini oldukça saftır. İvrindi'de bulunan kaolinini İstanbul porselen ve Eczacıbaşı seramik fabrikası kullanmaktadır. Tarsus ve Balıkesir beyaz çimento fabrikalarında kullanılan alümitli kaolin Bursa Kemalpaşa'dan sağlanmaktadır. İzmit-Yarımcı porselen fabrikasınca kullanılan Eskişehir Mihalıççık kaolininde bulunan silisyumu uzaklaştırmak için yıkama yapılmaktadır (Şahan, 2004; Tunalı, 2003).

Ülkemizdeki kaolin rezervi 2-3 milyon ton olduğu tespit edilmiştir. Ancak bunların %25'i kullanılabilir niteliktedir. Geri kalanı dolgu ve kaplama maddesi şeklinde tüketilmektedir.

Önemli bentonit yatakları; Elazığ Tokat-Reşadiye, Ordu, Çankırı, Edirne-Enez, Zonguldak, Nevşehir-Avanos, Ankara-Kalecik, Amasya-Merzifon, Kütahya, Eskişehir, Balıkesir ve Diyarbakır yörelerinde bulunmaktadır. Bu bentonitlerin en kalitelisi Tokat-Reşadiye'de olmaktadır (Şahan, 2004; Tunalı, 2003).

İllit minerali ise Ordu, Giresun, Gümüşhane, Trabzon ve Bursa-Gemlik yörelerinde bulunmaktadır. Seramik üretimindeki bu illitler içeriğindeki piritin uzaklaştırmasından sonra kullanılmaktadır (Şahan, 2004; Tunalı, 2003).

### 2.2.3. Eskişehir'deki kil yatakları

MTA Enstitüsü; Eskişehir yöresinde killi toprak yatakları, seramik, refrakter ve tuğla- kiremit üretiminde kullanılabilecek hammadde için araştırma çalışmaları yapmış ve yörenin seramik için iyi kalitede zengin rezerve sahip olduğunu tespit etmiştir (Bilgin, 1972). Bölgenin killi toprak yatakları;

- 1- Eskişehir (merkez) killi toprak yatakları,
- 2- Sivrihisar ilçesi Tatarlar Köyü, İlyaspaşa Köyü killi toprak yatakları,
- 3- Mihaliççık ilçesi Killik yöresi kil yataklarıdır.

Mihaliççık bölgesi Killik yöresinde 10 milyon tona yakın kil rezervi olduğu hesaplanmıştır. Gri-mavi renkli, karbonat içeren, benzidinle renk vermeyen numune suda dağıtılarak orta plastiklikte çamura dönüşür. 1300°C'de sarı-bej renkte pişmekte ve çok fazla küçülerek sinterleşmektedir. Numunenin DTA analizi sonucunda "loughlinit" olduğu ortaya konmuştur. Kimyasal analiz sonucunda mineralin kütlece bileşimi aşağıdaki oranlarda tespit edilmiştir (Tunalı, 2003).

SiO <sub>2</sub> : % 54,94	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : % 4,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : %1,83	CaO: % 2,33
MgO: % 16,56	K <sub>2</sub> O: % 1,65
ve kızdırma kaybı: % 10,81	

Analiz sonucunda loughlit'in sepiyolitten tek farkının Na<sub>2</sub>O olduğu belirtilmektedir. Na<sub>2</sub>O leaching ile ortamdan çekilmesiyle geriye sepiyolitik maddenin kaldığı yapılan araştırmalarla saptanmıştır. Ancak, kimyasal dönüşümleri açıklayabilecek

kristal yapısı karşılaştırılmadığı için sepiyolit ve loughlinit arasındaki ilişki açıklığa kavuşturulamamıştır. Şişme oranı ise 1,2'dir. Sondaj çamur özelliği olmayan numune ağartma özelliği taşımaktadır (Sincan, 1978).

Killik yöresi killeri göl menşeli olup, volkanik kil ve tüflerin başkalaşmalarıyla meydana gelmiştir. Yatakta iki katman kil tespit edilmiştir. Birincisi, alt killi kısım olup yeşil renkte ve çok iyi istiflenmiştir. İkincisi ise üst killi kısımdır. Yeşil kilden ve seyrek kil bantlarından oluşmaktadır. Ancak çökelimlerin kalınlığı sabit değildir (Bilgin, 1972).

Mihalıççık yöresi Killik yöresinde ilk genel inceleme 1934 yılında Hulusi Emin ve Bedri Hüsnü tarafından gerçekleştirilmiştir. Yöredeki killere ilgili bir diğer çalışmayı Dr. Ziegler 1938'de yapmıştır. Daha sonra bu killere ilgili birkaç çalışma daha gerçekleştirilmiştir (Tunalı, 2003).

### **2.3. Killerin Sınıflandırılması**

Killer; kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve buldukları ortamlar gibi değişik yaklaşımlara göre sınıflandırılmıştır. Killerin sınıflandırılması basitçe Çizelge 2.1.'de verilmektedir. Killeri yapısal özelliklerine göre 1968'de Grim sınıflandırmıştır.

#### **2.3.1. Kaolinit grubu killer**

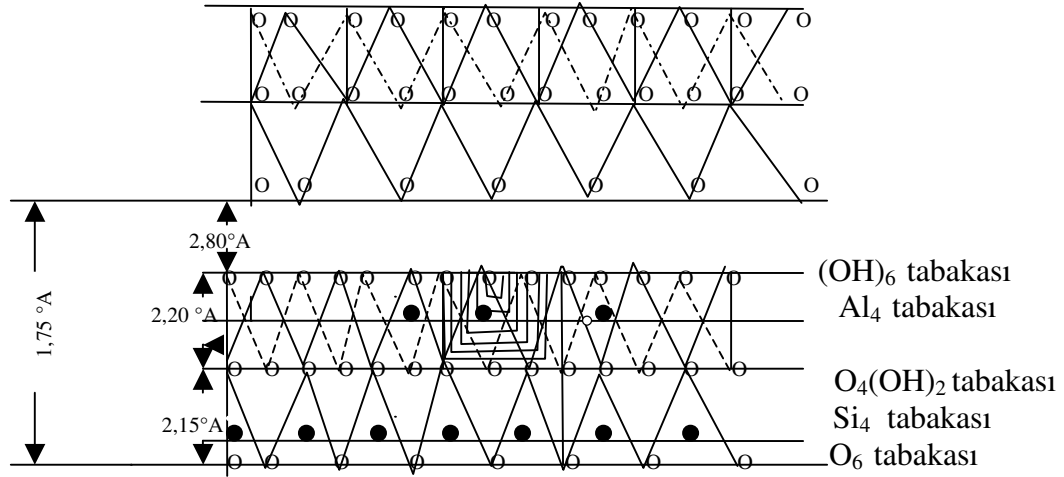
Kaolin, temel bileşeni kaolinit olan kildir ve adını Çin'deki kaolin bulunan bir tepeden almaktadır. Kristal yapıdaki kaolinit tüm kil mineralleri gibi silikat olmakla

Çizelge 2.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Grim, 1968).

<b>KİL MİNERALLERİ</b>				
<b>KRİSTAL OLANLAR</b>				<b>Amorf Olanlar</b>
İki Tabakalı tip	Üç Tabakalı tip	Düzensiz Karışık Tabakalı tip	Zincir Yapılı tip	
1- Eş boyutlu • Kaolinit	1- Genişleyen Örgülü • Eş boyutlu	- Klorit grubu	• Attapuljit • Sepiyolit • Palygorskit	Allofan grubu
2- Uzamış biçimli (montmorillonit, vermikülit) • Halloysit grubu	• Uzamış biçimli (saponit, hektorit)	2- Genişlemeyen örgülü • İllit grubu		

beraber iki tabakalıdır. Tabakaların üst üste dizilmeleri ile kristal pullar oluşur. Bu tabakalar; biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki ayrı örgünün bileşimi sonucu meydana gelmektedir (Şekil 2.2.).

Yapısal formülü  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  biçiminde olan kaolinitte:  $\text{SiO}_2$ : % 46,54;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : % 39,50 ve  $\text{H}_2\text{O}$ : % 13,96 oranında bulunmaktadır. Kaolinitin yük dağılımı ise;  $6\text{O}^{2-} = -12$ ,  $4\text{Si}^{4+} = +16$ ,  $4\text{O}^{2-} + 2(\text{OH})^- = -10$ ,  $4\text{Al}^{3+} = +12$  ve  $6(\text{OH})^- = -6$  şeklindedir.



Şekil 2.2. Kaolinitin yapısı

### 2.3.2. Anaokitler

Mineral yapısıyla kaolinite benzemekle birlikte, silisyumun oranının fazlalığından dolayı farklılık göstermektedir. Yapıdaki SiO<sub>2</sub>'in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e oranı 3/1 gibi bir değere yükselmektedir. Buradaki aşırı SiO<sub>2</sub>'in yapıdaki Van der Waals bağları ile bağlı çift silika tetrahedral tabakası ile kaolin birimleri arasında gelişigüzel dağıldığı ileri sürülmektedir. Bu ifade doğrulanmamakla birlikte anaokit, kolayca ayrılmayan serbest silika ile kirlenmiş amorf kaolinit olarak tanımlanmaktadır (Worral, 1986).

### 2.3.3. Allofan ve imogolit

Bu mineralin yapısını ve özelliklerini açıklamak için yapılan çalışmalar sonucunda %2 lik NaOH çözeltisinde çözüldüğü ortaya konmuştur (Wada, 1978;

Worral, 1986). Elektron mikroskopunda fiziksel olarak incelendiğinde allofan küre şeklinde görülürken, imogolit uzun iplik görünümündedir.

İmogolit, volkanik topraklarda meydana gelmekle birlikte killerin yapı taşlarından birisi ve tek boyutlu bir yapıya sahiptir. Amorf kil minerali olan allofanın bileşimi ise daha değişkendir ve  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oranı 1,0 den 2,0'ye değişir. İmogolitin kimyasal bileşimi;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 21/2\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir.

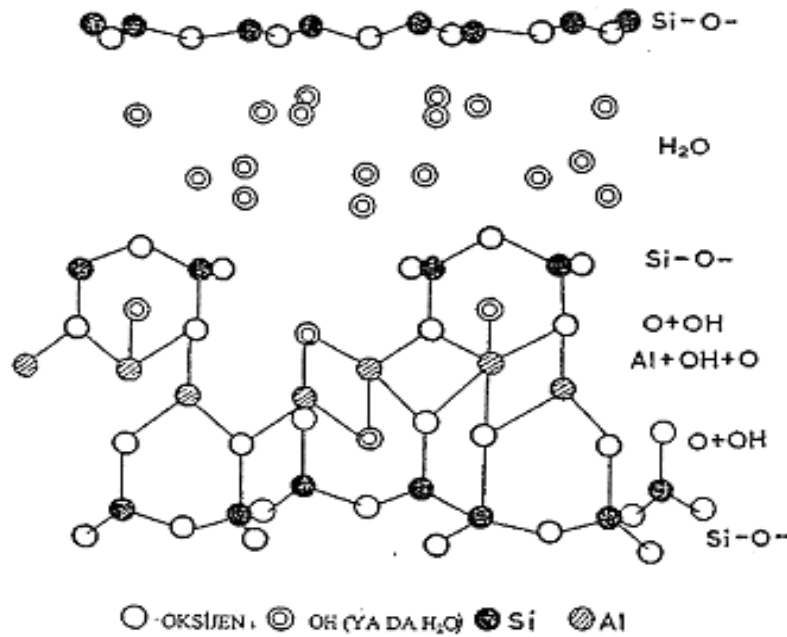
#### 2.3.4. Montmorillonit

Bentonit ilk kez A.B.D.'de Wyoming eyaletinin Fort Benton bölgesinde 1888'de keşfedilmiş ve Knight tarafından 1898'de bu adla tanımlanmıştır. Damour ve Dalvetat 1847'de Fransa'nın Montmorilan yöresindeki kil minerali için "montmorillonit" adını kullanmışlardır. Granstedt ise 1788'de montmorillonitle aynı gibi olduğu görülen ve "smektit" diye adlandırılan bir mineral tanımlamıştır. Bu nedenle smektit tanımlaması montmorillonitten öncedir. Günümüzde montmorillonit terimi daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bentonit ise, temel bileşeni montmorillonit olan kildir.

Bu grupta; montmorillonit, beidellit, vermikülit, natronit ve hektonit gibi mineraller yer almaktadır. Montmorillonit ile beidellit değişen oranlardaki bileşimi ile oluşan bentonit fazla su emmesi nedeniyle renk giderici ve süzme için kullanılmaktadır.

Montmorillonit grubu killerde ise iki tetrahedral tabaka arasında bir oktahedral tabaka bulunmaktadır. Genel formülü  $(\text{OH})_4(\text{Al}_2\text{Fe}_4\text{Mg}_4)\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  şeklinde olan montmorillonit daha çok alkali ve toprak alkali metal tuzlarından meydana gelmektedir (Şahan, 2003). Bu tür mineraller beyaz, sarı, açık yeşil ve siyah renklerde olabilir. Montmorillonitin su emme özelliğinden dolayı hacmi 10-15 kat artar ve plastisitesi yükselir. Montmorillonitin yapısı Şekil 2.3.' te gösterilmektedir.

Montmorillonit, yer değiştirme kapasitesinin yüksek olması nedeniyle ideal formülünde bulunmazlar. Yer değiştirme olayı: montmorillonitin tetrahedral tabakalarında bulunan  $Al^{3+}$  'un  $Si^{4+}$  yerine geçmesiyle gerçekleşir. Yer değiştirme miktarı oldukça yüksektir. En genel yer değiştirmeler  $Mg^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  katyonları ile olup;  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  ve  $Li^+$  vb. katyonları ise daha az yer değiştirir. Yapıdaki  $Si^{4+}$  yerine  $Al^{3+}$  veya  $Al^{3+}$  yerine  $Mg^{2+}$ , nin geçmesi montmorillonitte pozitif yük eksikliğine sebep olur. Bu eksiklik,  $(OH)^-$  iyonları yerine  $O^{2-}$  geçmesi veya oktahedraller arasına fazla sayıda katyon girmesiyle dengelenebilir. Bu iyonlar zayıf şekilde tutulmuşlar ve farklı iyonlarla hemen yer değiştirebilirler (Tunalı, 2003). Bu ise kilin iyon değiştirme kapasitesini oldukça yükseltmektedir. Bunun sonucu olarak montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir.



şekil 2.3. Montmorillonitin yapısı

İki tabakası ile bir jipsit veya brusit tabakası yoğunlaştırılarak sırasıyla talk ( $Mg_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ) ve pyrophyllite ( $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ) mineralleri elde edilmektedir. Bu

ikisi kil minerali olmamasına karşın montmorillonitlerin, yer deęiřtirme prosesi ile bunlardan oluřtuęu dūřünölmektedir (Worrall, 1986).

Bu minerallerde kristallerden biri yukarıdaki formüllerden birisine benzeyen birçok birimlerden oluşur. Birimlerdeki birbirine yakın tabakalar sadece silika tabakaları olduğu için dışta H- bağları bulunmaz ve birimler Van der Waals kuvvetleri tarafından birarada tutulurlar. Böyle bağlar kolayca kopar ve montmorillonitler bölündüğünden sabun hissi uyandırır (Tunalı, 2003). Montmorillonitlerin katyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir.

Deęiřebilir katyon genel olarak Na<sup>+</sup> olmasına rağmen, Ca<sup>2+</sup> gibi benzer katyonlar da yer değiştirebilir. Deęiřebilen katyonların silika katmanları arasında olduğu dūřünölmektedir. Bu katyonlar zayıf bağlardan dolayı, kil su ile temas ettiği anda geçiş yapabilir. Bundan başka katmanlar arasında su molekülleri oluşur. Bunlardan bazıları yüklü yüzey tarafından adsorplanır bir kısmı da hidratize su gibi katyonlar tarafından tutulur. Bu su dūřük sıcaklıklarda (150-300°C) basamaklı şekilde uzaklaştırılabilmektedir.

### **2.3.5. Bentonitler**

Bentonitler, çoğunluğu montmorillonit (~ % 75) ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile türetilmiş olan beidebid, saponit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içerir. Bentonitler, içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliğine göre su ile az veya çok şişme özelliğine sahiptirler. Örneğin sodyum bentonitleri, kalsiyum bentonitlerine oranla daha fazla şişme özelliği gösterirler. şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarının pH' ları 8,5-9,5 arasında olup şişme özelliği olmayan bentonitlerin pH' sı ise 4-7 arasında değişir (Tunalı, 2003).



Bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirlerinden farklı ve değişik türleri vardır. Bunların rengi; beyaz, gri, yeşil, pembe veya kahverengi olabilir. Partiküllerin bir kısmı veya tamamı kolloidal büyüklükte olduğundan su içinde uzun zaman süspansiyon olarak kalabilirler. Çözeltideki farklı katyonları adsorplayarak çözelti derişiminde değişikliğe neden olurlar. Bununla birlikte küçük boyutlarından dolayı su ve organik maddeleri adsorplaması nedeniyle plastisite özelliği gösterirler ve ıslatıldığında şekil verilebilir özellik kazanırlar.

### 2.3.6. Mika grubu

Mika grubunda yaygın olarak bulunan muskovitin genel formülü  $Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$  şeklindedir. Mikaların içinde katyonları dengeleyen bağlar montmorillonitlerden daha kuvvetli olmasına rağmen, atomlar arasındaki bağlar montmorillonitlere göre çok zayıftır. Bu sebeple mikalar tabakalar boyunca kolayca yarırlar.

Mikaların yapısal özellikleri aşağıdaki gibi açıklanabilir.

1- Bir silikat tabakasında bir oktahedral yaprak, iki tetrahedral yaprağın arasında bulunur.

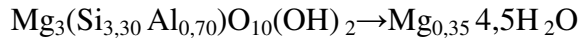
2- Oktahedral yaprak, mikaların türlerini belirleyen, farklı özellikte altı koordineli iyonlar içerir.

3- Tetrahedral yapraktaki dört tetrahedralin üçünde  $Si^{4+}$  birisinde ise  $Al^{3+}$  iyonu vardır. Bunun sonucu tetrahedral yaprak elektriksel olarak yüklenir.

4- Bu yük farkı, birim tabakalar arasındaki bağı kuvvetlendiren bir iyon ile, genellikle de  $K^+$  ile tamamlanır.

### 2.3.7. Vermikülit grubu

Bir trioktahedral mika türü olarak kabul edildiği için vermicülit mikalara benzetilmiştir. Buna karşın daha sonra yapılan araştırmalarda mika bileşimindeki birim tabakaların birbirinden su molekülleri tarafından ayrıldığı tesbit edilmiştir. Net yer değiştirme miktarı, mikalarınkinden daha azdır ve basit formülü aşağıdaki gibi yazılabilir.



Mg ile 4,5 mol su ile koordine halindedir. Mineral 500°C dolaylarına ısıtıldığında, tabakalar arasındaki su basamaklar halinde uzaklaşır. Kalan su hidroksil grupları şeklindedir ve 700°C'ye kadar uzaklaşır. Yaklaşık 500°C'de ani olarak ısıtıldığında, tabakalar arasındaki suyun bir güçle saçılması vermicülitlerin karakteristik bir özelliğidir. Bu olaya "eksfolasyon" denir. Eksfolasyon tanecik boyutunun 20-30 kat büyümesine neden olur (Özdemir, 1981). Böyle işlem gören vermicülitler, büyük oranda gözeneklidir ve bundan dolayı da termal yalıtkan olarak kullanılmaktadır. Vermicülitlerdeki tabakalar arasındaki Mg, diğer katyonlarla yer değiştirebilir. Doğal numunelerde, Mg'un bazıları Ca ile yer değiştirmiş olarak bulunabilmektedir.

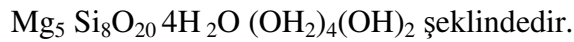
### 2.3.8. İllit grubu

Genel formülü (Al, Ti, Mg, Fe)<sub>2</sub>(Si<sub>4-x</sub>Al<sub>x</sub>)O(OH)<sub>2</sub> olan illit bir minerali değil bir mineral grubunu içine alır. İllitlerin termal özellikleri kaolinitinkine bezer. İllitler tortul killerde meydana gelir.

### 2.3.9. Palygorskit grubu

Bu mineralin formülü;  $(OH)_2 Mg_5 Si_8 O_{20} 8H_2O$  şeklinde olup petrol çıkarma işleminde kullanılmaktadır. Palygorskitte bulunan Mg ile Al yer değiştirmiş olabilir. Formüldeki su moleküllerinin dördünün yapısal boşluklarda olduğu düşünülmektedir. Palygorskit lifli minerallerdendir. Boşluklarda bulunan dört mol su,  $400^\circ C$  dolaylarında uzaklaşmaktadır. Yapıdaki diğer su molekülleri, oktahedral  $Al^{3+}$  veya  $Mg^{2+}$ 'e daha kuvvetli bağlandığından dolayı daha yüksek sıcaklıklara kadar yapıdan uzaklaşmazlar.

Bu gruptaki mineraller, asbestlerin bir bileşeni olarak bilinmektedir. Al/Mg oranı yaklaşık 1:1 olan attapuljitin genel formülü:



### 2.3.10. Sepiyolit

Genel formülü  $Mg_9 Si_{12} O_{30} 6H_2O (OH)_4 (OH)_6$  şeklinde olan sepiyolit kimyasal bileşim ve fiziksel nitelikleri yönüyle palygorskite benzemekle birlikte farklılıklar detaylarda ortaya çıkmaktadır. Sepiyolitler de attapuljitler gibi, asbest yataklarında, hidrotermal bölgelerde ve göl veya deniz sedimentlerinde bulunabilir. Sepiyolit elektron mikroskopunda iğne gibi şekillerde görülmektedir.

Kimyasal bileşimler yönünden attapuljit ve sepiyolit, montmorillonit grubunun üyelerine benzerler. Bu da attapuljit ve sepiyolit in dioktahedral ve trioktahedral tabakalar arasında bir geçiş özelliği göstermesinden dolayıdır (Tunalı, 2004).

### 2.3.11. Klorit grubu

Genel yapısal formülü  $(Mg_{3-y}Al_y)(Si_{4-x}Al_x)(OH)_2$  olan kloritler; yeşil renkli, demirce zengin kil mineralleridir. Yapısal özellikleri, farklı biçimlerde değişimlere sebep olduğundan dolayı, kloritlerin birçok türü bulunmaktadır. Kloritlerin kil sınıfına dahil edilmesi oldukça yenidir. Sedimenter havzalarda, topraklarda ve sedimenter kayalarda kloritin varlığı tespit edilmiştir. Kloritler bazı çökelme havzalarının en çok bulunan kil minerali durumundadır (Şahan, 2003).

### 2.3.12. Karışık tabakalı kil mineralleri

Değişik özellikteki silikat tabakalarının ard arda dizilmeleri ile karışık tabakalı kil mineralleri oluşmuşlardır. Sedimentlerde ve topraklarda egemen olan dört tabaka şekli; illit, montmorillonit, vermikülit ve klorittir. Farklı bu dört kil türünün ikiye ikiye peş peşe gelmesiyle oluşan karışık tabakalı killeri aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür.

- 1- İllit-montmorillonit
- 2- İllit-klorit
- 3- İllit-vermikülit
- 4- Montmorillonit-klorit
- 5- Montmorillonit-vermikülit
- 6- Vermikülit-klorit

## 2.4. Killerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Killerin hemen hemen tamamı su ile karıştırıldığında plastiklik kazanırken havada kurutulduklarında sertleşirler. Su ile ıslatıldıklarında ise tekrar yumuşaklık kazanırlar. Isıtıldıklarında 80-160°C arasında adsorpsiyon sularını, 400-600°C arasında ise yapı suyunu kaybederler. Bu sıcaklık aralıkları kil türüne göre değişebilmektedir. Killerin koloidal özellikte olmaları koloidal çözelti oluşturmalarıyla anlaşılır. Bunun yanında bentonit gibi bazı killer, oluşturdukları çözeltilerin değişmeden donması ve karıştırmakla tekrar jel haline gelmesi ile tanınmıştır (tikotropi olayı).

Killerdeki koloidal yapı elektronegatif bir özellik gösterir. Bu nedenle değişik katyonların etkisi ile flokulasyona uğrar, yani pıhtılaşır. Yüksek pH'larda elektrik yükleri belirli bir önem taşır. Hall'a göre maksimum yük, deflokulasyon bölgesinde korunur ve o zaman koloidal tanecikler uzun süre süspansiyon halinde kalırlar. Kaolinin pH=10-12 aralığında, yani kuvvetli bazik ortamda en yüksek kararlılıkta olduğu görülmüştür. Bundan dolayı killi bir süspansiyonun çökmesi pH= 4,5-4,8'de sağlanabildiği gibi pH= 9-10'da kararlı hale getirilebilir. Bununla birlikte pH: 12'den büyük olduğunda flokulasyon gerçekleşmektedir. Bu sebeple, killerdeki CaCO<sub>3</sub> ve BaSO<sub>4</sub> gibi kolloitlerin flokulasyonla ayrılması oldukça güç gerçekleşir (Gündüz, 1989). Fakat diğer pH değerlerinde çöken metal oksit veya hidroksitleri kolayca ayrılabilir. Bunun için sadece istenilen bileşimlerin ayrılmasını sağlayan pH aralıklarında çalışmak gerekir.

## 2.5. Kil-Su Sistemi

110°C'de kurutulmuş kil örneği su içinde ısı açığa çıkarır. Bu ısı türüne "ıslanma ısısı" denir. Islama ısısı yüzeyin türüne ve kimyasal bileşimine göre değişirken, yüzey alanının büyüklüğü ile değişmemektedir. Islanma ısısı, kurutulmuş

kilin gramı başına kalori olarak ölçülür. Kaolonitte tanecik küçüldükçe yüzey arttığından ıslanma ısı artarken, montmorillonitte yüzeyin tamamı kullanışlı olduğundan ıslanma ısı tanecik boyutuna bağlı değildir (Tunalı, 2003).

## 2.6. Killerde İyon Değişimi

Kil mineralleri sulu çözeltilerdeki anyon ve katyonlar ile karıştırıldığında bu iyonlarla yer değiştirerek tutan bileşimlere sahiptir. Değişim tepkimeleri arasında susuz ortamda da gerçekleşmekle birlikte stokiometrik olarak da meydana gelir. Değiştirilebilir iyonlar kil mineralinin silika alümina biriminin dış çevresinde tutulur ve değişim tepkimesi silika-alümina formunu değiştirmez. İyon değişim reaksiyonlarının en basit ve en iyi bilinenleri, zeolitler, permutitler ya da katyon değiştiricilerinin kullanıldığı su yumuşatan arıtma düzenekleridir. İyon değişim kapasitesi, gram veya 100 g başına miliekiivalent olarak belirtilir (Tunalı, 2003).

### 2.6.1. Killerin katyon değişim kapasitesi (KDK)

Adsorpsiyonda adsorbanın 100 g içinde bulunan değişebilen katyonların miliekiivalent sayısına katyon değişim kapasitesi (KDK) adı verilir (Sarıkaya ve ark., 2001). Adsorbanın katyon değişim kapasitesini büyük ölçüde bileşiminde bulunan Na, daha az oranda da  $Mg^{2+}$  ve  $Ca^{2+}$  belirlemektedir.

Thomson toprakları amonyak ile karıştırarak amonyağın büyük bir oranını geride kaldığını belirlemiş ve daha sonra Way ise topraklarda katyon değişimine silikatların neden olduğunu ortaya koymuştur (Albayrak, 1990).

Kil partüküllerinin üzerindeki negatif yük, katyonların adsorplanmasıyla dengelenmiştir. Sulu ortamda şişen killer zıt yüklü iyonları dış yüzeylerinde tutarlar. Katyon değişim kapasitelerinin; pH'nın azalması ile arttığı, tanecik boyutunun artmasıyla azaldığı ve sıcaklık değişiminden de küçük oranlarda etkilendiği tespit edilmiştir. Katyon değişim kapasitesinin nedenleri aşağıdaki başlıklar halinde özetlenebilir.

1- Kırılan bağlar: Silika-alümina biriminin köşelerindeki doymamış yükler yüzeyde tutulan katyonlar ile dengededir. Tane boyutu küçüldükçe kırılan bağlardan dolayı katyon değişim kapasitesi artar.

2- Dışarıda kalan hidroksil grubundaki hidrojen atomunun yer değiştirmesi: Tetrahedral tabakanın uçlarındaki hidroksilin hidrojen atomu diğer katyonlarla yer değiştirebilir. Fakat bu hidrojen oldukça kuvvetli bağla bağlandığından bu değişim oldukça zor gerçekleşir.

3- Yapı içi yer değiştirmeler: Tetrahedral tabakadaki  $Si^{+4}$ 'ün yerine  $Al^{3+}$  veya oktahedral tabakadaki  $Al^{3+}$ 'ün yerine  $Mg^{2+}$  iyonları geçtiğinde yapıda dengelenmeyen yükler oluşur. Montmorillonitlerde bu kapasite toplam kapasitenin %80'ni oluşturur.

Katyon değişim hızı; kil mineralinin türüne, iyonların doğasına ve derişimlerine bağlıdır. Katyon değişim hızı kilin türüne bağlı olarak; montmorillonit < kaolonit ve İllit < attapuljit; vermikülit < klorit şeklinde artış göstermektedir (Tunalı, 2003). Değişik kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

Killerde katyon değişim kapasitesi Kjeldhal yöntemiyle de belirlenebilir. Orijinal kilin katyon değişim kapasitesi çalışmasında tartılan 1 g mineralin üstüne 1 N  $CH_3COONH_4$  çözeltisi ilave edilerek 48 saat süresince karıştırılır. Mavi bant süzgeç kâğıdından süzülen karışımdaki kilde bulunan  $NH_4^+$  iyonlarının uzaklaştırılması için önce deiyonize suyla daha sonra %35'lik etil alkol ile yıkanır.

Kil tarafından tutulan  $NH_4^+$  oranını bulmak için Kjeldhal yöntemiyle azot tayini gerçekleştirilir. Kil ve süzgeç kâğıdı 0,1 N ve 50 mL HCl ile etkileştirilme süresince 48 saat bekletilerek süzülerek ve deiyonize suyla yıkanır.

Çizelge 2.2. Kil minerallerinin 100 g başına katyon değişim kapasiteleri

Mineral	Miliekivalent
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Kaolinit	3-15
İllit	10-40
Klorit	10-40
Halloysit.2H <sub>2</sub> O	5-10
Halloysit.4H <sub>2</sub> O	40-50
Sepiyolit-attapuljit-palygorskit	3-15

Süzüntüye Kjeldhal düzeneğinde % 40'luk derişik NaOH çözeltisiyle destile edildikten sonra 0,1 N ve 50mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde NH<sub>3</sub> tutulur. Fazla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ayarlı 0,1 N NaOH ile titre edilir.

Kilin katyon değişim kapasitesi tutulan NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oranına dayanılarak 2.1 denklemine göre hesaplanır.

$$(\text{mek. g} / 100\text{g kil}) = \frac{(V_k - V)}{m} \cdot C_N \quad (2.1)$$

V<sub>k</sub>: Kör titrasyonda harcanan NaOH miktarı (mL)

V : Geri titrasyonda harcanan NaOH miktarı (mL)

C<sub>N</sub>: NaOH çözeltisinin normalitesi

m : Tartılan kil miktarıdır (g).



### 2.6.2. Anyon değişim kapasitesi

Birçok kil minerali içerdikleri alkali metallerin sayesinde anyon değişim özelliği gösterdiği belirtilmektedir. Kaolinit için ortalama katyon/anyon değişim kapasitesi 0,5 ; illit için 2,3 ; montmorillonit için 6,7 olduğu belirtilmiştir. Bu killerin anyon değişim kapasiteleri Çizelge 2.3.'deki gibidir (Hoffmann et al., 1956).

Kil minerallerinde iki ya da üç farklı anyon değişim ihtimali görölmektedir.

1- Anyon değişiminde anyonun geometrisi etkin bir rol oynamaktadır. Fosfat, arsenat, borat vb. anyonlar aynı boyut ve geometriye sahiptir. Silika tetrahedral tabakalarının sınırlarında tutunmayla adsorpsiyon gerçekleşir ve bu tabakaların boyutları büyüyebilir. Sülfat, klorit, nitrat vb. gibi diğer anyonlar geometrilerinden dolayı tetrahedral silikanın tabakalarına yerleşmezler ve bundan dolayı adsorplanamazlar.

2- Kaolinitte fosfat adsorpsiyonu için,  $\text{OH}^-$  iyonları yerine fosfatın geçtiği ileri sürölmektedir. Buswell ve Dudenbostel (1941) IR absorpsiyonuna dayanan kuvvetli bulgular ortaya koymuştur.

3- Mc Auliffe ve çalışma arkadaşları (1947) döteryum-levha hidrolizini kullanarak kil mineral yüzeyindeki  $\text{OH}^-$  iyonlarının iyon değişimine katıldığını göstermişlerdir.

Çizelge 2.3. Anyon değişim kapasiteleri

Mineral	Anyon değişim kapasitesi (mek/100g)
Montmorillonit (Geisenheim)	31,0
Kaolinit (Kolloidal )	20,2
Vermikülit (Kuzey Afrika)	4,0
Kaolinit (Melos)	13,3
Montmorillonit (Wyoming)	23,0
Kaolinit (Schnaittenbach)	6,6
Beidellit (Unterrupsroth)	21,0
Nontronit (Untergrieshach)	20,0
Nontronit (Pfreimdtal)	12,0
Saponit (Groschlattengrun)	21,0

## 2.7. Killerin Dehidratasyonu

Killerdeki dehidratasyon; adsorplanmış su, tabakalar arası su veya yapı suları ile ilgilidir. Kilin yüksek sıcaklıklarda ısıtılması sonucu meydana gelen değişmeler dehidratasyon reaksiyonları ile ilgili değildir. Yüksek sıcaklıkta ısıtılmış olan kil mineralleri soğuma süresince tekrar su kazanırlar. Yüksek sıcaklığa ısıtılan madde ağırlık kaybına uğrar ve sıcaklıklar kaydedilerek, sıcaklığa karşı ağırlık azalması grafiği çizilir.

Numune, belirli bir sıcaklıkta kütle kaybı olmayıncaya kadar ısıtılır. Sonra daha yüksek bir sıcaklığa ısıtma yapılır ve sabit kütleyle ulaşılıncaya kadar bu sıcaklıkta

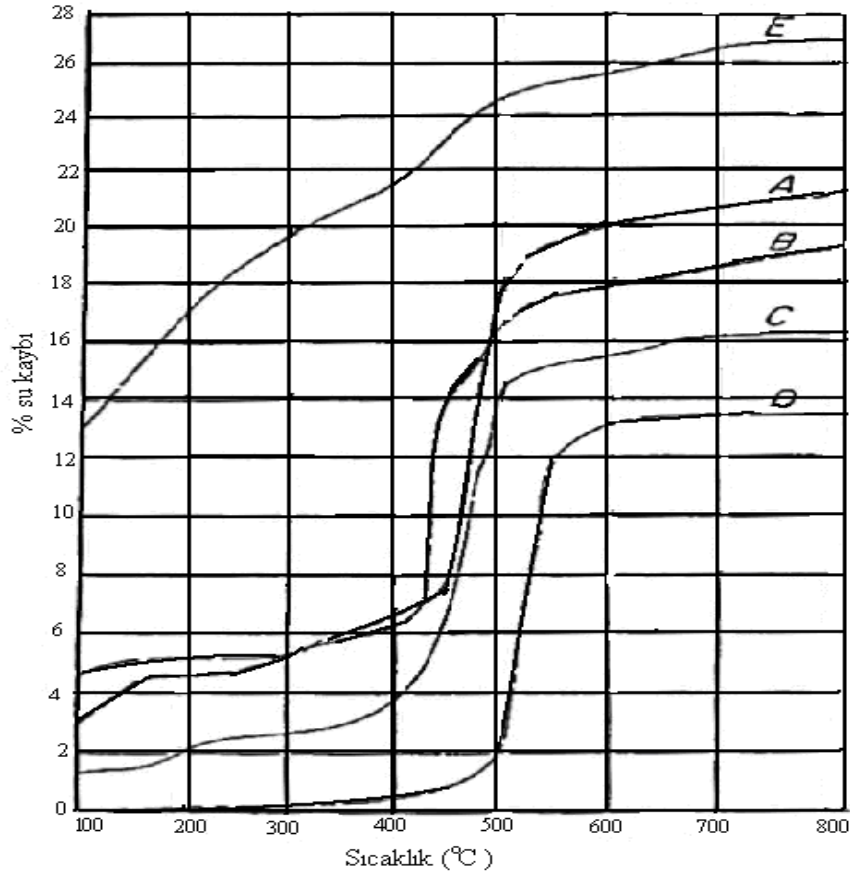
tutulur. Bu işlem daha fazla kütle kaybı olmayan bir sıcaklığa kadar tekrarlanır (Ross and Kerr, 1934; Kelley et al, 1936; Nutting, 1943).

Saf olmayan doğal killerde ölçülen ağırlık kaybı, sadece su kaybından değil, karbonatlardan; CO<sub>2</sub> kaybı ve kil olmayan bileşenlerdeki uçucu maddelerin kaybından da kaynaklanır.

Killerde bulunan iki değerlikli demir ve/veya mangan varsa, bunların oksidasyonu ağırlık artışına neden olur. Minerallerin tanecik boyutu, kristallenme, adsorplanan iyonların doğası gibi özellikler dehidratasyon ve diferansiyel termal analiz sonuçlarını etkiler (Ross and Kerr, 1934).

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) metodu, ısıtma ile oluşan termal reaksiyonları inceler. Kil minerallerinde, dehidratasyon ve kristal yapının bozulmasından dolayı endotermik reaksiyonlar, artan sıcaklıklarda ise yeni fazların oluşmasından nedeniyle ekzotermik reaksiyonlar gözlenir. Killerdeki dehidratasyon ve yüksek sıcaklık reaksiyonlarının incelenmesinde DTA oldukça kullanışlıdır (Kelley et al, 1936).

Allofan, kaolinit ve halloysit minerallerinin dehidratasyon eğrileri Şekil 2.4.'de DTA eğrileri Şekil 2.5.'de verilmektedir. Aşağıdaki eğrilerden allofanın dehidratasyonu süresince su kaybettiği anlaşılmaktadır.

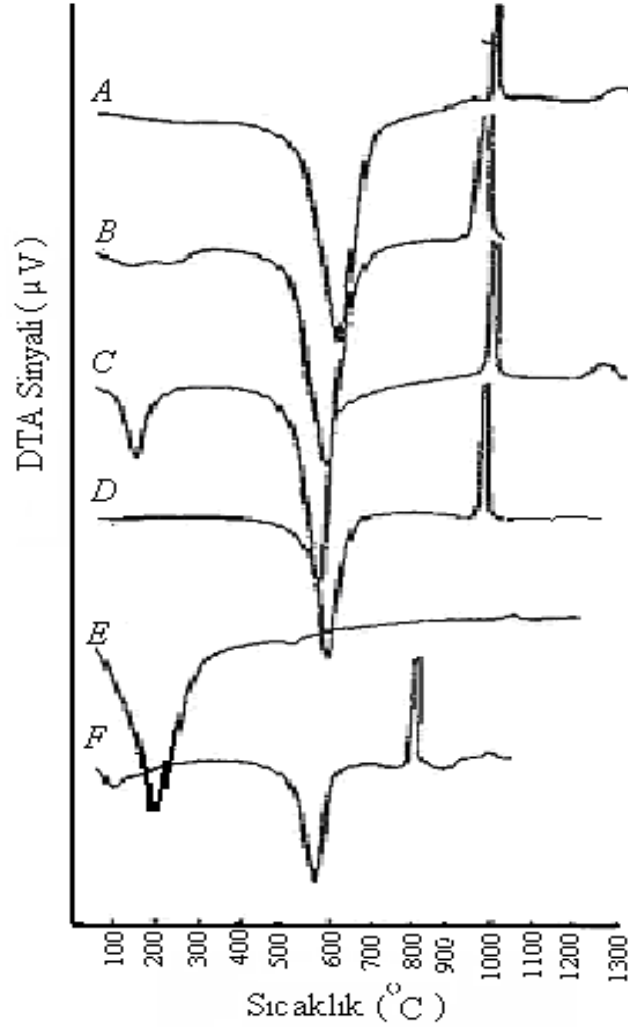


Şekil 2.4. Çeşitli killerin dehidratasyon eğrileri

- |                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| (A) Halloysit, Belçika;        | (B) Halloysit, Ohio;      |
| (C) Halloysit, Kuzey Carolina; | (D) Kaolinit, California; |
| (E) Allofan, Kentucky ;        | (Ross and Kerr, 1934)     |

Fakat sıcaklık yükseltildiğinde kaybedilen su miktarı azalmaktadır. Su kaybı miktarı 100°C'de %10-15 düzeyinde ve 100-1000°C arasında ise aynı oranda su kaybı gerçekleşmektedir (Ross and Kerr, 1934).

Allofan örneğinde düşük sıcaklıklarda endotermik reaksiyonlar göstermektedir. 110°C'nin altındaki sıcaklıklarda su kaybına ait sonuçlar elde edilmiştir. DTA eğrilerinin biri, OH<sup>-</sup> yapı suyunun uzaklaştığı sıcaklıkta endotermik pik verdiğini göstermektedir. Bu reaksiyon, yapısal bazı düzenlemelerden veya safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Diğer allofan örneğinin eğrisinde, 300°C'nin üzerinde çok az reaksiyon göstermektedir (Grim and Rowland, 1942).



Şekil 2.5. Değişik killerin diferansiyel termal analiz eğrileri

- (A) İyi kristallenmiş kaolinit, Georgia; (B) İyi kristallenmiş kaolinit, Illinois;  
 (C) Hidratlı halloysit, İndiana; (D) Anauxit, California;  
 (E) Allofan, İndiana; (F) Allofan Japonya;  
 (Ross and Kerr, 1931)

Kaolinitin DTA eğrilerinde dehidratasyonun 400-525°C arasındaki sıcaklıkta olduğu görülmektedir. Bu OH<sup>-</sup> yapısı suyunun uzaklaşma sıcaklığı, kaolinitten kaolinite değişir. İyi kristallenmemiş kaolinit yapısı suyunu iyi kristallenmiş kaolinitten daha kolay su kaybeder. 525°C sıcaklıkta çok az miktarda (% 2-3) su uzaklaşmadan kalır. Bu su, dehidratasyonun tamamlanmasına kadar (750-800°C'ye) basamaklı olarak

uzaklaşır. Kaolinitin uzun süre (200 saat) ısıtılması sonucu 350°C gibi düşük sıcaklıkta tamamen dehidratasyona uğrayabildiği bildirilmektedir (De Keyser, 1939).

Kaolinitin DTA eğrileri, yapı suyunun uzaklaşmasına bağlı olarak keskin endotermik pikler gösterir. Reaksiyon yaklaşık 400°C sıcaklıkta başlar. İyi kristallenmiş kaolinit için pik yaklaşık 600°C sıcaklıkta gözlenir. İyi kristallenmiş kaolinitte, 950°C’de iyi kristallenmemişine oranla daha yoğun bir ekzotermik reaksiyon gözlenir.

İyi kristallenmemiş kaolinitte ise ekzotermik reaksiyon 900-1000°C arasında gerçekleşir. Ekzotermik reaksiyon, mullit ve  $\gamma$ -alümina oluşumundan kaynaklanmaktadır. Kaolinitin 850°C sıcaklığa ısıtılmasından sonra 100 atm buhar basıncında tamamıyla tekrar hidratlaştığı bildirilmektedir (Van Neiuwenberg and Pieters, 1929).

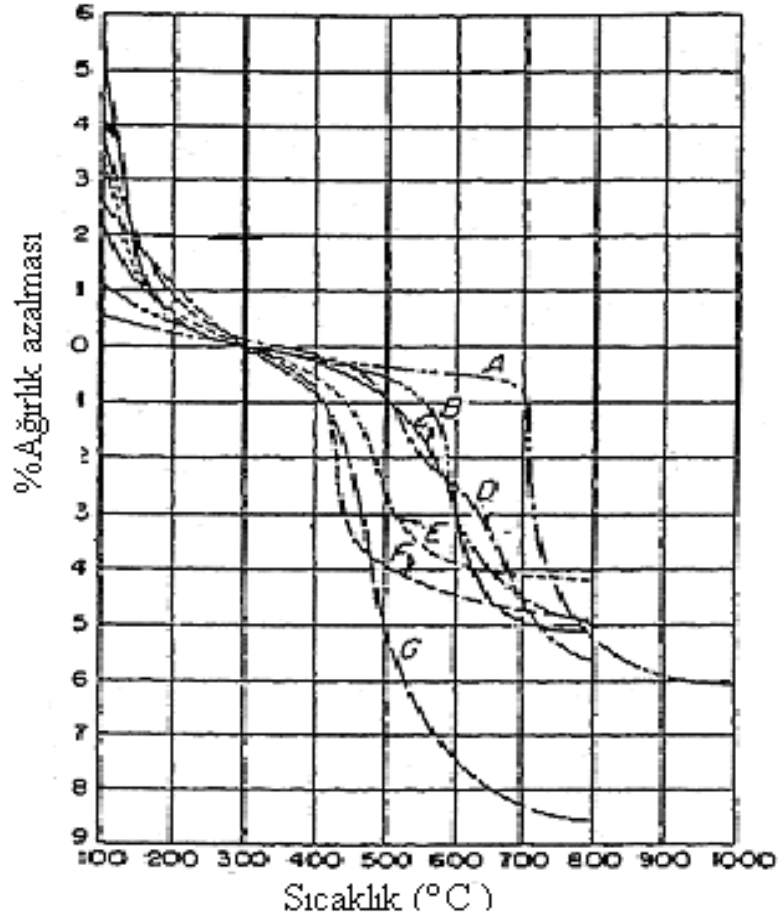
Halloysitin hidratasyonunda ise 100-400°C arasında kademeli bir su kaybı gerçekleşmektedir. Su kaybı 300-400°C aralığında biraz daha fazla gerçekleşir. Hidroksil suyu ise 400-430°C’den 500°C arasında hızlı bir şekilde gerçekleşir. Sıcaklık 800°C kadar yükseltildiğinde kademeli olarak su kaybı gözlenir (Ross and Kerr, 1934; Nutting, 1943).

Şekil 2.5.’ de verilen hidratlanmış halloysitin DTA eğrilerinde tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu başlangıçta V şeklinde bir pik görülür. Bu pik, az hidratlanmış mineralde küçüktür veya hiç yoktur. Halloysitin ikinci endotermik piki 500°C’ de gözlenir (Grimshaw et al., 1945).

Halloysit 950°C sıcaklıkta  $\gamma$ -alümina oluşumuyla ilgili bir pik gösterir. 1250°C mullit, 1300°C sıcaklıkta ise kristobalit oluştuğu belirtilmiştir (Glass, 1954).

Şekil 2.6’ da montmorillonit için dehidratasyon eğrileri ve Şekil 2.7.’de ise DTA eğrileri verilmiştir. Farklı montmorillonitlerin eğrilerinde OH<sup>-</sup> yapı suyunun uzaklaşması farklı sıcaklıklarda gözlenmektedir. Az miktarda Fe ve Mg’un Al ile yer değiştir-

diği montmorillonitler,  $\text{OH}^-$  yapı suyunun uzaklaşmasından dolayı bir endotermik pik verirler.



Şekil 2.6. Montmorillonit için dehidratasyon eğrileri.

- (A) Hektorit, California; (B) Montmorillonit, Güney Dakota  
 (C) Montmorillonit, Meksika; (D) Montmorillonit, Fransa;  
 (E) Nontronit, Washington; (F) Nontronit, Kuzey Carolina;  
 (G) Montmorillonit, Mississippi (Ross and Hendricks, 1945)

Bu pik 450-500°C sıcaklıkta başlar ve 750°C'de sona erer. Büyük miktarda Fe ile Al yer değiştirmesi reaksiyon sıcaklığının azalmasına sebep olur. Sıcaklık 800-900°C arasında endotermik bir tepkime sonucu iskelet yapı bozulmaktadır (Grim and Bradley, 1940).

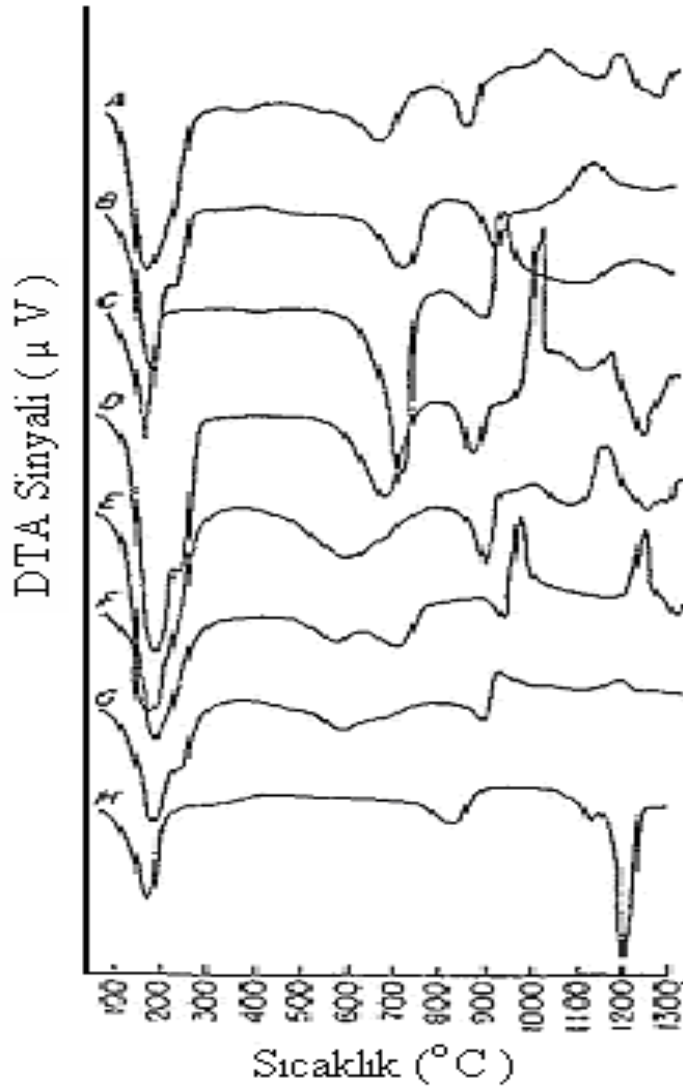
Az miktarda demir bulunduran montmorillonitler 1000°C ısıtıldığında enstatit, mullit veya anorthit, bazen de  $\beta$ -kuvars oluşturur. S-şeklinde termal eğri oluşturan montmorillonitler ise 1000-1100°C sıcaklık dolaylarında kristobalit oluşturur.

Li-montmorillonit 105-125°C, H-montmorillonit ve Ca-montmorillonit 300-390°C, Na-montmorillonit ise 390-490°C'ye ısıtıldıktan sonra tabakalar arası suyunu tekrar kazanır ve genişir.

Nontronitlerde 400°C sıcaklıkta hızlı OH<sup>-</sup> yapı suyu uzaklaşır ve bu işlem 800°C'de tamamlanır. Şekil 2.7.'deki DTA eğrilerinde, tabakalar arasındaki su kaybından kaynaklanan düşük sıcaklık endotermik pikleri farklılıklar göstermektedir. Montmorillonitlerde gözlenen üçüncü endotermik pikin, tetrahedral konfigürasyondaki silika tabakasındaki hidroksillerin ayrılmasından kaynaklandığı ve bu sıcaklıklardaki su kaybı miktarı ile pik büyüklüğünün orantılı olduğu bildirilmektedir. 500-700°C sıcaklık aralığında % 0,5-1 oranında suyun uzaklaşmadan kaldığı; kalan bu suyun ise daha yüksek sıcaklıklarda yapıdan ayrıldığı belirtilmektedir (Grim and Bradley, 1940).

Vermikülitin dehidratasyon eğrisinde yaklaşık 100°C'nin altında büyük miktarda su kaybı görülmektedir (Şekil 2.8.). Bu sıcaklıktan 850°C'ye kadar basamaklı bir su kaybı görülür. 400-700°C'ye kadar biraz daha hızlı dehidratasyon gözlenmektedir (Nutting, 1943).

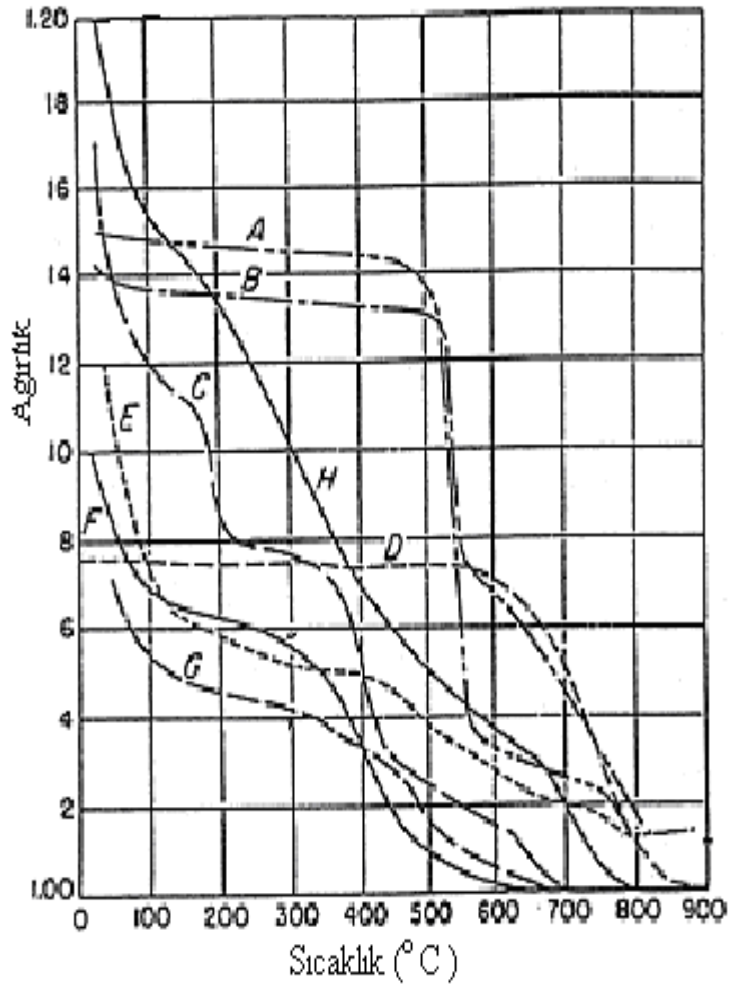




Şekil 2.7. Montmorillonit için DTA eğrileri

- (A) Montmorillonit, California; (B) Montmorillonit, Meksika;  
 (C) Montmorillonit, Wyoming; (D) Montmorillonit, Arizona;  
 (E) Montmorillonit, Mississippi; (F) Montmorillonit, Arkansas;  
 (G) Hektorit, California (Grim and Bradley, 1940)

Kloritlerin ve farklı killerin dehidratasyon eğrileri Şekil 2.8.'de, DTA eğrileri ise Şekil 2.9.'da verilmektedir (Barshad, 1950). 500°C sıcaklıklarda çok az suyun ayrıldığı görülmektedir. 500-550°C arasında çok miktarda su uzaklaşmaktadır. Kalan su ise 600-850°C basamaklı şekilde uzaklaştığı belirtilmektedir.



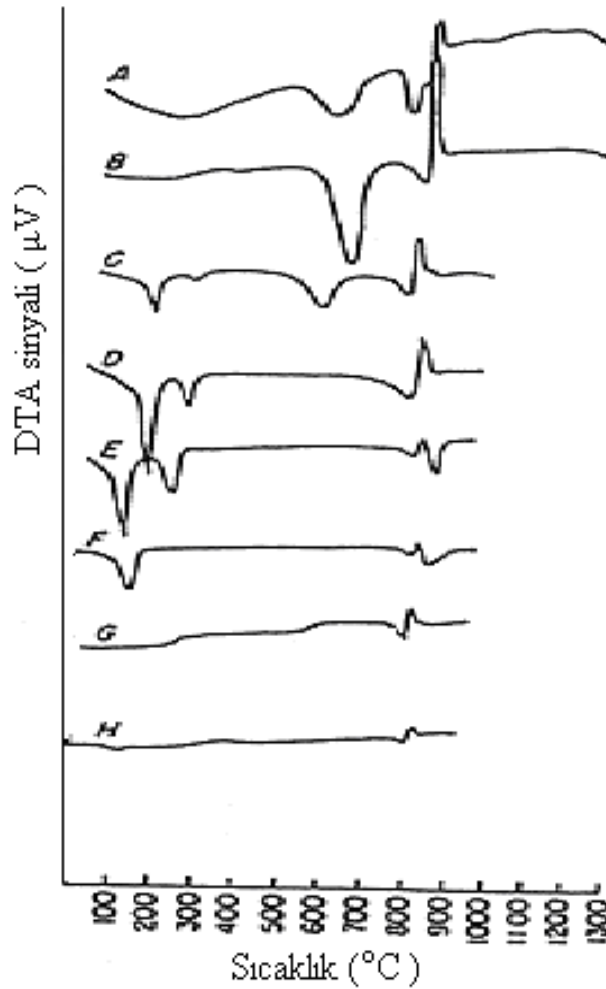
Şekil 2.8. Farklı killerin dehidratasyon eğrileri

(A) Penninit, Nevada; (B) Klorit, Virginia; (C) Palygorskit, Montana;  
 (D) Serisit, British Columbia; (E) Vermikült, Kuzey Carolina; (F) İllit, Illinois;  
 (G) Glukonit, Maryland; (H) Sepiyolit, Asia Minor; (Nutting, 1943).

Kloritlerin DTA eğrilerinde 500-700°C sıcaklık aralığında keskin bir endotermik bir pik, 800°C'de ikinci bir endotermik bir pik göstermektedir. Bu endotermik piki takiben bir endotermik pik, bir ekzotermik pik görülmektedir. 800-900°C sıcaklıkta bu ekzotermik pik olivin oluşumu ile ilgilidir (Walker, 1951).

Şekil 2.9.'da farklı killerin DTA eğrilerinde doğal vermikülit, 150-200°C'de başlangıç endotermik reaksiyon sonucu ikili büyük bir pik verir. Bu reaksiyon tabakalar

arası suyun uzaklaşmasından dolayı görülür. Mineralin  $\text{OH}^-$  yapı suyu,  $500-850^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında basamaklı olarak uzaklaşır.  $700-800^\circ\text{C}$  arasındaki endotermik reaksiyon, yapı suyunun uzaklaşması sırasında silikat örgüsünün de bozulması sonucu oluşur.

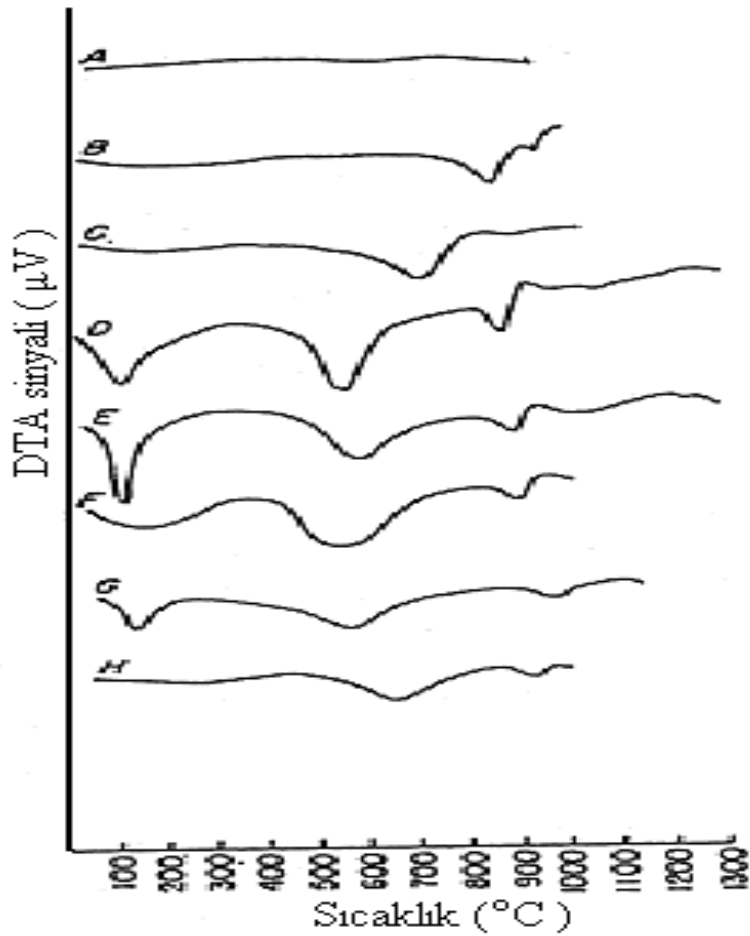


Şekil 2.9. Farklı killerin DTA eğrileri (Barshad, 1948)

- |  |   |
|--|---|
| (A) Proklorit, Chester, Vermont                  | (B) Klinoklorit, Brewster, New York           |
| (C) Vermikülit ve Klorit, Lenni, Pensilvanya     | (D) Vermikülit, Kuzey Carolina,               |
| (E) Vermikülit, Kuzey Carolina, $\text{Ca}^{2+}$ | (F) Vermikülit, Kuzey Carolina, $\text{Na}^+$ |
| (G) Vermikülit, Kuzey Carolina, $\text{NH}_4^+$  | (H) Vermikülit, Kuzey Carolina, $\text{K}^+$  |

Yaklaşık  $800^\circ\text{C}$  sıcaklıkta keskin ekzotermik reaksiyon sonucu enstatit meydana gelir (Nutting, 1943; Barshad, 1950; Walker, 1951).

İllitlerin DTA eğrileri Şekil 2.10.'da verilmektedir. İlk endotermik pik 100-200°C arasındadır. İkinci endotermik pik ise 450-500°C sıcaklıkta başlar ve 550-650°C'de biter.



Şekil 2.10. Farklı illitlerin diferansiyel termal analiz eğrileri

- |                               |                              |
|-------------------------------|------------------------------|
| (A) Biotit, Illinois;         | (E) İllit, Grundy, Illinois; |
| (B) Muskovit, Illinois;       | (F) İllit, Thebes, Illinois; |
| (C) Muskovit, California;     | (G) Glukonit, New Jersey;    |
| (D) İllit, Fithian, Illinois; | (H) Glukonit, Washington     |

Üçüncü endotermik pik 850-900°C sıcaklıkta gözlenir. 900-1000°C arasında ise bir ekzotermik pik görülmektedir. İllit 1100°C'ye ısıtıldığında mullit oluşmaktadır (Grim and Bradley, 1940).

İllitin dehidratasyon eğrisinde 100°C'nin altındaki sıcaklıkta büyük miktarda suyun uzaklaştığı, 100-350°C arasında kademeli su kaybı olduğu, 350-600°C'de büyük miktarda suyun uzaklaştığı ve 600°C'nin üstünde ise kademeli bir su kaybı olduğu görülmektedir (Grim et al., 1937).

## **2.8. Killerin Kullanım Alanları**

### **2.8.1. Seramik endüstrisinde kullanımı**

Seramik endüstrisinde kaolen esaslı killer kullanılmakla birlikte seramik türüne göre de kullanılan kilde farklı özellikler aranmaktadır. Seramikte kullanılan killerde; su emme pişme rengi, kuruma ve pişmede büzülme oranı camsı geçiş sıcaklığı, basınç dayanımı gibi özellikler aranır. Bunlar ise kilin kimyasal bileşimine ve tanecik boyutuna bağlıdır.

Kilin kullanıldığı seramik endüstrisini; yapı tuğlaları, kanalizasyon ve su boruları, yer ve duvar kaplama amaçlı sırlı fayanslar, mutfak eşyaları ve elektrikçilikte kullanılan porselenler oluşturmaktadır. Mutfak eşyası ve elektrikçilik porseleninde kullanılan kil belli oranda feldspat ve kuvars ile karıştırılır. Bu kil türü kaolinit minerali içerir.

Refrakter olarak en çok kullanılan kil ateş kilidir. Refrakter killeri de kaolinit esaslı yapıya sahiptir. Bu kil ise kömür yataklarının tabanında bulunur. Ateş killerinin çoğunluğu plastiklik özelliğindedir. Demir, kalsiyum gibi yabancı maddeler ateş kilinin refrakter özelliğini azaltır.

### **2.8.2. Çimento sanayinde kullanılması**

Bentonit %1 oranında portland çimentosuna eklendiği zaman mekanik mukavemet artışı ve donma süresi kısalması sağlanır. Beton ve haçlara bentonit eklendiğinde plastiklik özelliği ve işlenme özelliği artar.

### **2.8.3. Kâğıt endüstrisinde kullanılması**

Kâğıt sanayinde kullanılan bentonitlerin kuvarssız, ince taneli, beyaz renkli saf olması istenir. Bentonitin eklendiği kâğıt hamurunda katran, reçine ve balmumu bir yerde toplanmaz ve pigmentler homojen dağılır. Bentonit eklenmiş hamur kumaşa, silindir gibi diğer temas yüzeylerine yapışmaz.

### **2.8.4. Renk giderici ve adsorban olarak kullanımı**

Renk giderici ve adsorban kil olarak, fuller toprağı, aktive edilmiş killer ve aktive edilmiş boksit kullanılır. Aktive işlemi genellikle farklı asitlerle gerçekleştirilir. Fuller toprağı ve aktive edilmiş killer bentonitten hazırlanır.

Renk giderim işlemi kil fiziksel ve kimyasal reaksiyonlarla yağlardaki rengi absorbe eder. Adsorban olarak kullanılan killer ise yağları, vitaminleri, alkol ve karbonhidratları absorbe eder.

### **2.8.5. Şarap ve likörlerin arıtılmasında kullanılması**

Şarap, bira ve meyva suyunun üretiminde bulanıklığın berraklaştırılması bentonitlerden faydalanılmaktadır. Bentonitler su ile böyle ortamlarda hidrolize uğrayarak negatif yüklü hale geçer ve bulanıklığa sebep olan taneciklerle biraraya gelerek çökerler. Böylece sulu ortam berraklaşır. Şarap endüstrisinde kullanılan bentonitlerde değişen katyonun sodyum olması ve kildeki demirin oldukça az olması gerekir.

### **2.8.6. Yağ endüstrisinde kullanılması**

Yağların renginin açılmasını bentonitin adsorpsiyon özelliği sağlar. Bentonitlerde istenen şişme özelliği, yağ endüstrisinde istenmeyen bir durumdur. Ülkemizde bu tür özellik gösteren bentonitler bulunmaması sebebiyle ihtiyaç duyulan kil minerali ithal edilmektedir.

Ağartma toprakları, bir asırdan daha fazla süre yağların renginin açılmasında kullanılmaktadır. Bu kil türü 1970 yılından bu yana sabun kalıntılarını, oksidasyon ürünlerini, renk veren pigmentleri ve ağır metalleri adsorplayıcı olarak kullanılmaya gelmiştir.

### **2.8.7. Gübre sanayinde kullanılması**

Bentonit, kolloidal özelliği ve katyon değişim kapasitesi sayesinde toprağın daha uzun süre nemli kalmasını sağlar. Böylece bitkilerin gelişimi hızlanmakla kalmaz aynı

zamanda süreklilikte gösterir. Ayrıca çözünebilen tuzların ortamdan uzaklaşması gerçekleşmiş olur. Sıvı gübrelerde ise bentonitten stabilize maddesi olarak yararlanılır.

#### **2.8.8. Yangın söndürücülerde kullanılması**

Bentonitlerin farklı alanlarda kullanılmasını sağlayan niteliklerinden birisi, bileşimindeki çok miktardaki sudur. Yangın söndürücülerde de bu özelliği sayesinde bentonit süspansiyon haline getirilerek yanan bölgeye püskürtülür ve hava ile teması kesilmek suretiyle yangın söndürülür.

#### **2.8.9. Sabun ve temizlik maddelerinde kullanımı**

Bentonit, sabun üretiminde, süspansiyonun yüzey gerilimini azaltarak sabunun daha iyi dağılmasını sağlamaktadır. Bu gibi özellikler sabunların deterjan niteliğinin geliştirilmesine yol açmıştır. Bentonit yağları absorbe ettiğinden, kumaşların temizlenmesinde kullanılmaktadır.

#### **2.8.10. İlaç sanayinde kullanılması**

Bentonitler ilaçlarda dolgu maddesi olarak kullanılmakla birlikte farklı sıvılarla karıştırıldığında plastiklik ve homojenize olarak temizleyici ve iyileştirici nitelik kazanır. Bentonit ile oluşturulan süspansiyon hayvanların yıkanarak temizlenmesinde kullanılmaktadır.



## BÖLÜM 3

### AĞIR METALLER

Yoğunlukları  $5 \text{ g/cm}^3$  den büyük olan metallere ağır metal adı verilir. Ağır metalleri;

- a) Demir grubu (Fe, Co ve Ni)
- b) Bakır grubu (Cu, Ag ve Au)
- c) Diğerleri (Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn, W, Pt ve Os)

şeklinde sınıflandırabiliriz.

Ağır metalleri toksit ve toksit olmayan şeklinde de sınıflandırmak mümkündür.

#### 3.1. Ağır Metaller ve Çevre

Sanayi ve diğer atıklarla açığa çıkan ağır metaller çevrenin kirlenmesine neden olan faktörlerin başındadır. Bu atıklar toprak, su ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. Bu kirliliklerin içinde su kirliliği diğer ikisinden daha önemlidir. Çünkü toprak ve havayı kirleten metaller yağmur ve karla suya karışır.

Ağır metallerin eser miktarları su ve toprağın önemli bileşenlerindedir. Bunlardan bir kısmı belirli sınırlar içinde biyolojik yaşamın devamı için gerekli olmasına karşın birkaçı ise sınırın üzerinde olması halinde onarılamayacak zararlar oluşturur. Bu metallere Pb, Cu, Cd, Ag, Co, Zn, Cr, ve Ni gibi bazı metaller için maksimum sınır  $1 \text{ mg/L}$ 'den daha düşüktür (Özel, 1993).

Suda çözelti halinde bulunabilen ağır metaller canlı organizmalara birçok yoldan kolaylıkla geçerek; bitkileri, hayvanları, deniz ürünlerini ve dolaylı olarak da

insanları etkilemektedir. Ağır metaller ve bileşikleri insanlarda bazen kalıcı bazen de geçici olarak; üst solunum yolu ve nefes darlığı, zatürre ve bronşit gibi akciğer hastalıkları, mide, bağırsak ve ishal gibi sindirim sistemi rahatsızlıkları, idrar yolları, böbrek ve hemorojik nefrit gibi boşaltım sistemi bozuklukları, yüksek tansiyon ve çarpıntı gibi kalp rahatsızlığına, damar ve dolaşım sistemi, alerjik ve beyinsel gelişim bozukluğu gibi birçok rahatsızlığa yol açmaktadır (Özel, 1993). Sularda bulunabilen ağır metallerin sınır değerleri Çizelge 3.1’de verilmektedir (Baltacı, 2000).

Çizelge 3.1. İçme suyundaki ağır metal sınır değerleri

Parametre	Birim	Avrupa Topluluğu ( 1980 )		WHO ( 1983 )	TSE ( 1997 )	
		Tavsiye edilen değer	Maksimum değer	Tavsiye edilen değer	Tavsiye edilen değer	Maks. değer
Alüminyum	mg/L	0,05	0,2	0,2	0,05	0,2
Bor	mg/L	1		0,3	1	2
Mangan	mg/L	0,02	0,05	0,1-0,5	0,02	0,05
Çinko	mg/L	0,1	-	5	0,1-5	5
Baryum	mg/L	0,1	-	0,7	0,1	0,3
Bakır	mg/L	0,1	-	1	0,1-3	3
Kurşun	mg/L	-	0,05	0,01	-	0,05
Selenyum	mg/L	-	0,01	0,01	-	0,05
Arsenik	mg/L	-	0,05	0,01	-	0,05
Krom(+6)	mg/L	-	0,05	0,05	-	0,05
Kadmiyum	mg/L	-	0,05	0,003	-	0,005
Gümüş	mg/L	-	0,01	0,005	-	0,01
Civa	mg/L	-	0,001	0,001	-	0,001
Antimon	mg/L	-	0,01	0,004	-	0,01
Nikel	mg/L	-	0,05	0,02	-	0,05

### 3.2. Kurşun

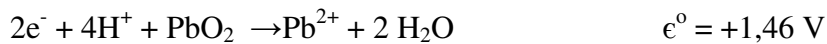
Kütlesi 207,2 g/mol, yoğunluğu 11,35 g/cm<sup>3</sup>, erime ve kaynama noktası sırasıyla 327, 1740°C, indirgenme yarı potansiyeli -0,126 volt olan kurşun; bileşiklerinde (II) ve (IV) değerliklerinde bulunur. Doğada PbS olan Galen, PbCO<sub>3</sub> olan Serüsit ve PbSO<sub>4</sub> olan Anglessit filizi vardır. Bunlardan işlenebileni ise Galen'dir (Keskin, 1983).

Açık havada bırakılan parlak kurşun metali çok kısa sürede kararır, fakat bu kararır kurşun metalinin korozyondan etkilendiği anlamına gelmez. Bilakis dış yüzeydeki bu kararır ileri düzeydeki korozyonu önlemiş olur (Özdemir, 1981).

Kurşunun kullanıldığı en önemli yerlerden biri, kurşun akümülatörleri ile boya endüstrisinde pigment olarak kullanılan ve beyaz-kurşun adı verilen bazik kurşun karbonat, Pb(OH)<sub>2</sub>.2PbCO<sub>3</sub> bileşimidir (Özdemir, 1981).

Kurşunun diğer kullanıldığı yerler ise, kablo kaplamacılığı, boru v.s. yapımı, harp malzemesi ve düşük erime noktasına sahip alaşımlar, elektrik sigortaları, otomatik yangın söndürme aletleri, buhar kazanı vanaları gibi işlerde ve Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (sülyen) boyacılıkta astar boyası olarak kullanılmaktadır (Özdemir, 1981).

Metalik kurşun; yüzeyinde suda çözünmeyen ve korozyona dayanıklı bir PbSO<sub>4</sub> tabakasının meydana gelmesinden dolayı, derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etkilenmez. Kurşun (II) nitrat ve kurşun (II) asetat suda çözünen bileşiklerindedir. Kurşun (II) asetat suda az oranda iyonlarına ayrışır. Pb<sup>2+</sup>'nin sülfat, kromat, karbonat, sülfür ve halojenürleri suda çok az çözünür. Kurşunun (II) değerlikli iyonu sulu çözeltilerinde bulunurken, (IV) iyonu sulu çözeltilerinde bulunmaz. Kurşun IV oksit kuvvetli bir yükseltgendir. Asidik çözeltideki PbO<sub>2</sub>, Mn<sup>2+</sup>'yi MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>'a Cl<sup>-</sup>'u da Cl<sub>2</sub>'a yükseltger (Özdemir, 1981).



Çevreye etki eden metalik kurşunun kaynağını, kurşun tuzları ve oksitleri boya pigmentleri, elektrofrotik kaplama, anti-korrozitif maddeleri ve piller ile kurşun işleme tesisleri oluşturmaktadır (Lewis, 1998). İnsan vücuduna kurşun iyonu şeklinde; içme suları, gıda ve havadan geçmektedir. İçme sularında bulunmasına izin verilen sınır değerleri: Avrupa Birliği'nde 10 µg/L Amerika'da 50 µg/L ve WHO ise 10 µg/L ülkemizde ise 50 µg/L şeklindedir.

Kurşun; organizmalarda ister metalik, isterse de iyonu halinde belirli oranın üzerine çıktığında bulunduğu metabolizmaya zarar vermeye başlar. Bu oranın gittikçe yükselmesi ise metabolik faaliyetlerin durmasına yol açar. Kurşun (II) iyonu enzim inhibitörü olarak sinir sistemini etkiler. Ağır metaller merkezi sinir sistemini, beyin işlevini yavaşlatarak zarar oluşturduğu, halsizlik, kanın bileşimini değiştirdiği, ciğer ve böbreklere zarar verdiği tesbit edilmiştir (Muntner et al, 2007).

## BÖLÜM 4

### ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

#### 4.1. Adsorpsiyon

Katı, sıvı veya gaz taneciklerinin (atom, iyon veya moleküllerin) temasta bulunduğu bir sıvı ya da katı yüzeyde derişim artışına adsorpsiyon denir. Bir gazın katı yüzeyindeki artışına bazen oklüziyon da denir. Yüzeyde derişimi artan maddeye “adsorplanan”, adsorplanan maddeyi yüzeyinde tutan maddeye “adsorban” denir. 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 ilerlediğinde olay absorpsiyon adını alır. Adsorpsiyon ve absorpsiyon olaylarının aynı süreçte meydana gelmesine “sorpsiyon” denir (Volyutsky, 1978). Adsorpsiyon olayında meydana gelen derişim değişimi ters yönde gerçekleşirse yani katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşirse “desorpsiyon” adını (Treybal, 1981).

Katı yüzeylerde gerçekleşen tüm adsorpsiyon olayları: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir. Adsorpsiyon; adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşuyorsa fiziksel, kimyasal bağlarla gerçekleşiyorsa kimyasal adsorpsiyon adını alır. Fiziksel adsorpsiyon, karışımdaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında, adsorbanların yüzey alanlarını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirleme ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşıma ısısı seviyesindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine

moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile kontrol edilir. Fiziksel adsorpsiyon, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda önemli miktarda gözlenmez (Shoemaker et al, 1974; Özdemir, 1981).

Kimyasal adsorpsiyonda ise aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde dir. Adsorplanmış tabaka monomolekül kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisiyle karakterize edilir. Bu yüzden belirli minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir (Satterfield, 1980).

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden meydana gelir. Adsorplanan madde adsorban yüzeyini doldurmaya eğilimlidir, ancak desorpsiyon ile engellenmiştir. Desorpsiyon, adsorpsiyon karşıtı bir süreçtir. Her adsorplanan derişimi için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesi kurulur ve daha yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon azalır (Volyutsky, 1978).

Adsorpsiyonda, adsorplanan miktar adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı olduğundan adsorplayıcının geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekir (Treybal, 1981; Satterfield, 1980). Adsorpsiyon seçimli olarak gerçekleşir, yani aynı adsorplayıcı madde değişik maddelere karşı farklı adsorplama özelliği gösterirler. Örneğin gaz maskeleri süzgeçlerinde kullanılan aktif kömür atmosferde bulunan zehirli gazların birçoğunu adsorplar, havanın oksijen ve azotunu geçirir. Genellikle az uçucu gazlar çok uçucu gazlardan daha iyi adsorplanırlar ve çoğunlukla katılar üstündeki adsorplanma basınç ile artar, sıcaklıkla azalır. Bundan yararlanarak adsorplanan gazlar adsorplayıcı maddelerden uzaklaştırılır (Keskin, 1983).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesindeki gözlenen parametreler Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Hill, 1977).

Parametre	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir ve tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir.	Hızlı ve difüzyon denetimli
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde	Daima ekzotermik yoğunlaşma mertebesinde

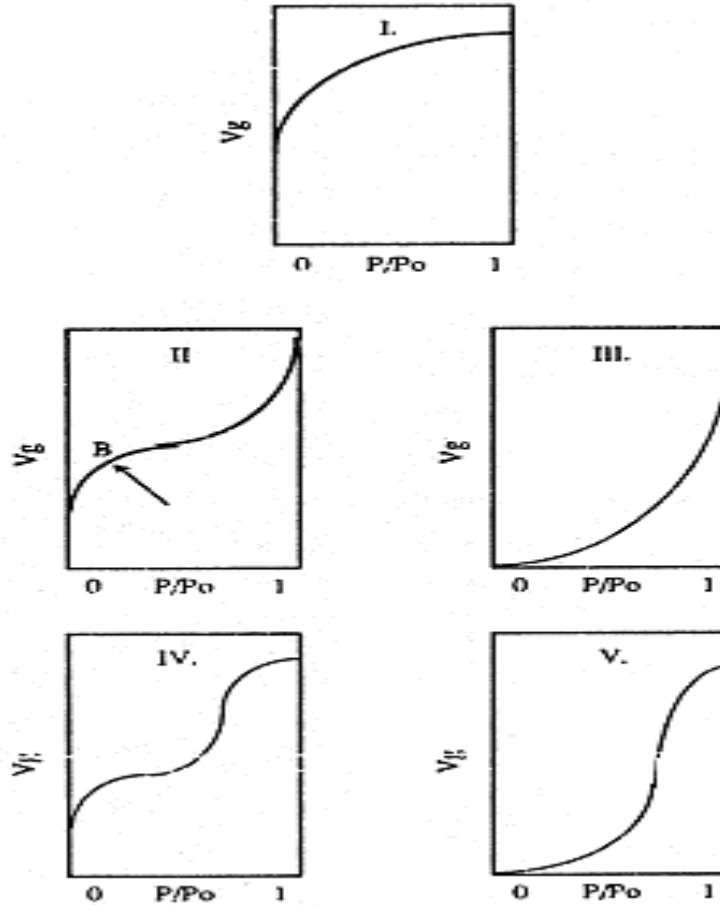
## 4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir (Gregg,1982). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlarda, dengeyi belirlemek amacıyla farklı matematiksel modeller ileri sürülmüştür. Bu modellerden en çok kullanılanları; Langmuir, Freundlich, BET ve Dubinin-Radushkevich izotermi olarak bilinir. Bu izotermi gerçekte dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir (Satterfield, 1980).

Adsorpsiyon izotermi Braunuer, Deming ve Teller tarafından beş grupta toplanmıştır. Buna BDDT sınıflandırması da denir (Şekil 4.1.).

I. tip izotermi Langmuir tipi olarak bilinir ve genellikle tek tabaka oluşumuna karşılık gelen bir sınırlayıcı adsorpsiyon değerine monotonik bir yaklaşım ile karakter-

terize edilirler. Böyle bir sonuç kimyasal adsorpsiyon için beklenen bir durumdur. Diğer izotermelerde bu tek tabaka tamamlanmasına karşılık gelen bir doygunluk sınırına erişilmez.



Şekil 4.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri (Satterfield, 1980).

II. tip normal olarak fiziksel adsorpsiyonda karşılaşılan bir durumdur. B noktası (eğrinin dik bölümü) kabaca tek tabakanın tamamlanmasını gösterir.

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

III. ve V. tipler bağıl olarak daha az gözlemlenir. Bunlar tek tabaka adsorpsiyonu oluşturan kuvvetlerin bağıl olarak zayıf olduğunda gözlenir (Hill, 1977).



#### 4.2.1. Freundlich izotermi

Sıvı çözeltilerden ve gazların adsorpsiyonunda adsorplananın miktarını hesaplamak için Freundlich bir bağıntı geliştirmiştir. Bu bağıntıda adsorplanan miktar ile denge basıncı arasında bir ilişkinin olduğu kabul edilmektedir. Freundlich adsorpsiyon izotermi; belirli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyin gaz molekülleri ile doyması ile artış azalır. Freundlich bu değişimi şu bağıntıyla ortaya koymuştur.

$$x/m=k.p^n \quad (4.1)$$

veya

$$x/m=k.C^n \quad (4.2)$$

x: m kütesinin adsorpladığı sıvı miktarı (g),

C: Adsorplanan sıvının derişimi (mol/L),

m: Adsorban miktarı (g),

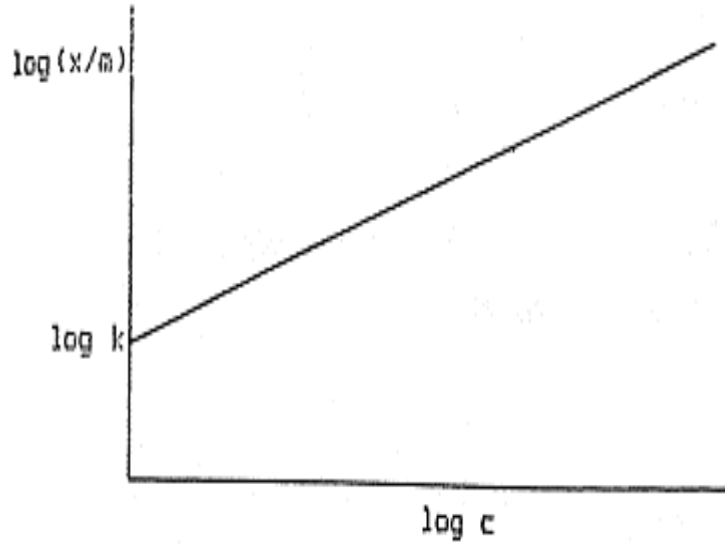
p: Gaz basıncı (atm),

k ve n: Freundlich sabitleri,

Yukarıdaki denklemin logaritması alındığında;

$$\log (x/m)=\log k + n.\log c \quad (4.3)$$

Son eşitlikte log C'ye karşı log (x/m) grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'yi, y eksenini kestiği nokta da log k'yı verir. Bir Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 4.2.'de verilmektedir (Özel, 1993).



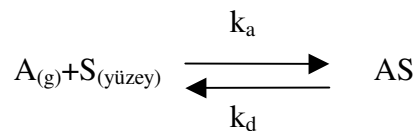
Şekil 4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

#### 4.2.2. Langmuir izotermi

Langmuir izoterminde kimyasal adsorpsiyon söz konusudur. Gaz monomoleküler bir şekilde adsorplanır. Adsorpsiyonda bir denge meydana gelir.

Adsorpsiyon hızı= Desorpsiyon hızına eşittir

Adsorpsiyon hızı, gazın basıncına ve adsorbanın örtünmemiş yüzeyine bağlıdır. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzeye orantılı olarak değişir.



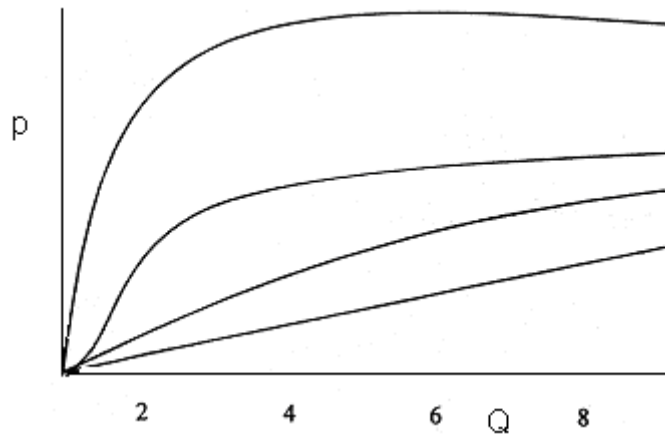
$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_a \cdot p \cdot S \cdot (1 - Q) \quad (4.4)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_d \cdot S \cdot Q \quad (4.5)$$

$$k_a \cdot p \cdot S \cdot (1-Q) = k_d \cdot S \cdot Q \quad (4.6)$$

$$Q = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (4.7)$$

Değişik  $p$  değerlerine karşı  $Q$  grafiğe geçirilirse, Şekil 4.3'de verilen eğriler elde edilir. Elde edilen bu eğrilere adsorpsiyon izotermi denir.



Şekil 4.3. Farklı  $p$  ve  $Q$  değerlerinde Langmuir izotermi

$$y = \frac{x}{m} = k \cdot Q = \frac{k \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (4.8)$$

$k \cdot b = a$ , dediğimizde

$$y = \frac{x}{m} = k \cdot Q = \frac{a \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (4.9)$$

$$\left( \frac{1}{y} = \frac{1}{a \cdot p} + \frac{b}{a} \right) \cdot p$$

$$\frac{p}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} \cdot p \quad (4.10)$$

veya

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} \cdot C \quad (4.11)$$

Bağıntı 4.9. ve bağıntı 4.10. Langmuir adsorpsiyon bağıntısını göstermektedir. Buradan,  $C/x/m$ ' e karşı  $C$  grafiğe geçirilirse Langmuir sabitleri ( $a$  ve  $b$ ) bulunabilir (Langmuir, 1918).

Ayrıca adsorpsiyon izoterm eğrisi değerlendirilerek adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak tanımlanan  $R_L$  değeri ile belirlenir. Ayırma faktörü olan  $R_L$  4.12 eşitliğiyle verilmektedir. Eşitlikteki  $R_L > 1$  olduğunda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediği;  $R_L = 0$  olduğunda desorpsiyonun gerçekleştiği ve  $0 < R_L < 1$  olduğunda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği belirtilmektedir (Hall et al., 1966; Weber and Chakravorty, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.12)$$

$k_a$ : adsorpsiyon hız sabiti,

$k_d$ : desorpsiyon hız sabiti,

$S$  : adsorbanın toplam yüzeyi,

$Q$ : yüzeyin kaplanan kesri,

$S \cdot Q$  : kaplanan yüzey,

$S - S \cdot Q$  : serbest yüzey,

$C_0$ : kurşun (II) iyonunun başlangıç derişimidir (mol/L).

### 4.2.3. BE T (Brunauer –Emmett –Teller) izotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon olup, sadece gazın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. Örneğin, Ne gazı ile çalışılırken  $-196^{\circ}\text{C}$ ' de sıcaklık gerekir. Adsorbanların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleştirir. BET izotermi adsorban üzerinde adsorplanan gaz moleküllerinin sıkışarak adsorpsiyon tabakasının arttığını kabul edilerek geliştirilmiştir. Bu izoterm Langmuir izotermine geliştirilmiş halidir. Bu bağıntı bağıl denge basıncında ( $p/p_0$ ) adsorplanan gaz veya buharın normal şartlardaki hacminin  $V_g$  kabul edilmesiyle aşağıdaki şekildedir.

$$\frac{p/p_0}{V_g(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (4.13)$$

$p$ = ilk basınç,

$p_0$ = Doygunluk basıncı,

$c$  = sabit,

$V_m$ = Yüzeyin tek tabaka ile örtüldüğü hacmidir.

Bu doğrunun eğimi ve ordinatı kestiği noktadan sırasıyla  $V_m$  tek tabaka kapasitesi ve  $C$  sabiti hesaplanır.  $C$  ilk tabakanın  $E_1$  adsorpsiyon ısısına, adsorplanan maddenin  $E$  yoğunlaşma ısısına ve mutlak sıcaklığa bağlı olarak;

$$C \approx \exp[(E_1-E_L)/RT] \quad (4.14)$$

şeklinde verilebilir.

Yoğunlaşma ısısı belli olduğuna göre  $c$  sabitinden 4.14 bağıntısı kullanılarak birinci tabakanın  $E_1$  adsorpsiyon ısısı hesaplanır. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda  $E_1$  çok büyük olacak ve  $E_L$  sabit olduğundan 4.14 bağıntısındaki  $c$  sabiti de oldukça büyük olacaktır. Bu durumda BET denklemine göre çizilen doğru merkezden

geçer ve bu denklemin eğimi  $1/V_m$  olacaktır. Bu son bağıntıda  $E_1$ ,  $E_L$ 'den;  $C'$  de  $1'$  den oldukça büyük değer ise  $1/C = 0$  alınabilir. Sonuçta kesim noktası:  $1/V_m \cdot C = 0$  ve eğim ise:

$$\frac{C - 1}{V_m C} \cong \frac{1 - 1/C}{V_m} \cong \frac{1}{V_m} \quad (4.15)$$

şeklinde yazılarak 4.16 bağıntısı elde edilir.

$$\frac{p/p_0}{V_g (1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m} \frac{p}{p_0} \quad (4.16)$$

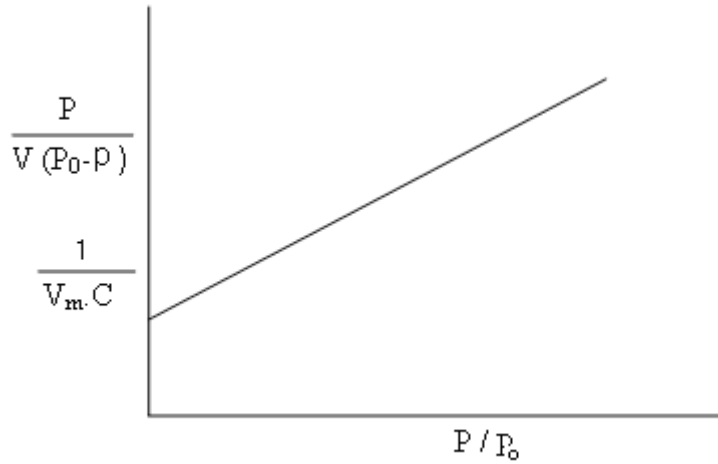
BET denkleminde denge basıncı  $p/p_0$  yerine bağıl denge derişimi  $C/C$  alındığında çözültideki adsorpsiyon için de kullanılabilir. BET eşitliği düşük basınçlarda grafiği orijinden geçen bir doğru verir. Oluşan hata, deney hatalarından daha küçüktür. Bu ise  $0,05 < p/p_0 < 0,35$  aralığında tek adsorpsiyon ölçümünde düşük basınçlarda grafiği orijinden geçen BET doğrusu verir. Bağıntı yardımıyla yüzey alanın hesaplanmasına “tek nokta yöntemi” adı verilmektedir (Treybal, 1981).

Bu bağıntı çözültiden adsorpsiyon uygulamaları için modifiye edilerek kullanılabilir. Çözültide gerçekleşen adsorpsiyon için 4.11 eşitliğindeki bağıl basınç ( $p/p_0$ ), yerine ( $C/C_0$ ), adsorplanan gaz hacmi,  $V_g$  yerine  $x/m$  ve  $C$  sabiti yerine  $k$  yazılır. BET adsorpsiyon izotermi Şekil 4.4.'de verilmektedir.

BET bağıntısı:

$$\frac{C}{x/m \cdot (C_0 - C)} = \frac{1}{V_m \cdot k} + \frac{k-1}{V_m \cdot k} \frac{C}{C_0} \quad (4.17)$$

şeklinde ifade edilir.



Şekil 4.4. BET adsorpsiyon izotermi

#### 4.2.4. Dubinin-Radushkevich izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi adsorpsiyon yüzeyinin homojen olmadığını ileri sürdüğünden Langmuir izoterminden daha geneldir. Bu izoterm uygulamada kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun birbirinden ayırt edilmesini sağlar. Dubinin-Radushkevich Şekil 4.5' deki Polonyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ifade etmişlerdir (Dubinin and Radushkevich, 1947). Eğrinin denklemi:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4.18)$$

$$\varepsilon = \Delta G = RT \ln (1 + 1/C_0) \quad (4.19)$$

şeklindedir.

Burada:

$q_e$  : dengede adsorplanan madde miktarı (mol/g),

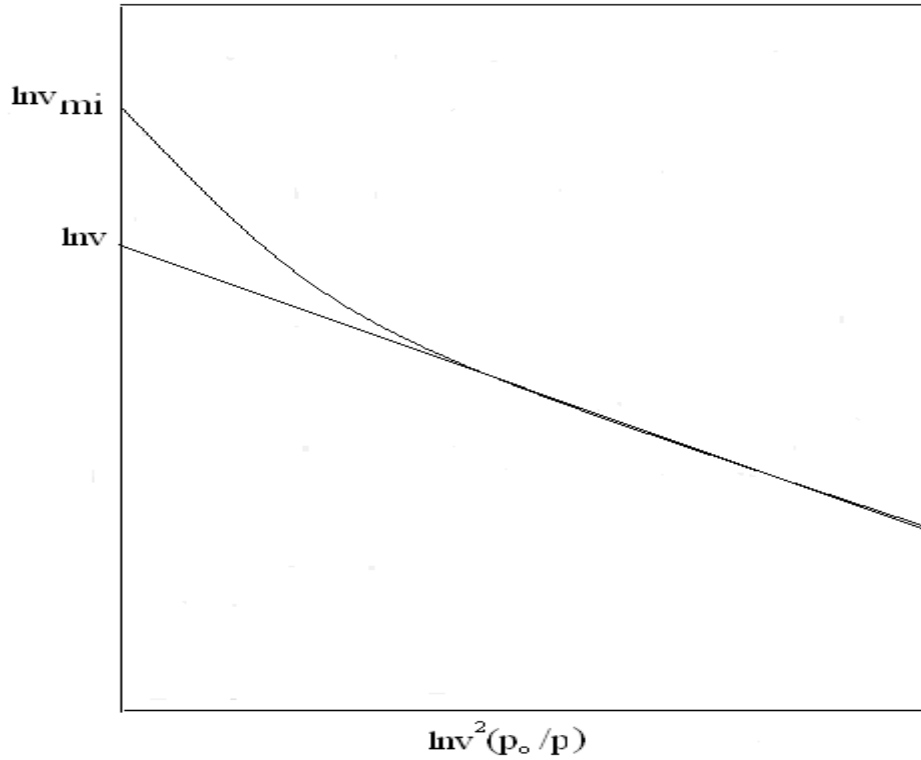
$\beta$  : her mol adsorbanın adsorpsiyonun serbest enerjisini sabiti ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ),

$q_m$  : teorik dağılım kapasitesi (mol/g),

$\varepsilon$  : Polanyi potansiyeli,

$R$  : mutlak sıcaklığa bağlı gaz sabiti ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),

$T$  : mutlak sıcaklığıdır (K).



Şekil 4.5. Dubinin-Radushkevich izotermi

$\ln q_e$ ' nin  $\varepsilon^2$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğimi  $\beta$ 'yi kesim noktası da  $q_m$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) değerlerini verir. Bu denklemde eğimden değerine buradan da  $q_m$  (teorik dağılım kapasitesi) bulunur. Dubinin-Radushkevich izotermi Şekil 4.5'te verilmektedir.

$\beta$ , adsorban molekülü başına gerçekleşen adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi  $E$  (kJ/mol) ile ilgilidir.  $\beta$ 'ya bağlı  $E$  değeri 4.20 eşitliği ile verilmektedir.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (4.20)$$



Denklemdaki  $\beta$  sabiti, adsorpsiyonda adsorbannın her bir molü için serbest enerjisini vermektedir. Buradaki E değeri 8 ile 16 kJ mol<sup>-1</sup> aralığında olduğunda kimyasal iyon değişimi olan adsorpsiyon,  $E < 8$  kJ mol<sup>-1</sup> olduğunda ise fiziksel adsorpsiyon türü söz konusudur (Helfferich, 1962).

## BÖLÜM 5

### MATERYAL VE METOD

#### 5.1. Materyal

Çalışmalar için kullanılan kil Mihaliççik yöresinden elde edilmiş ve kırılarak öğütülmüştür. Tanecik boyutu  $-0,149\text{mm}$  (-100 mesh) düşürülerek  $105^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulduktan sonra kullanıma hazır hale getirilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer kimyasallar Merck firması ürünleridir.

#### 5.2. Metot

##### 5.2.1. Analiz metodu

Kil mineralinin kimyasal analizi Eskişehir Çimento Fabrikası'nda bulunan 8400/60 ARL FISON marka XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Orijinal kil ve DTMA ile modifiye kil formları fonksiyonel gruplar açısından Jasco FTIR-300E model Fourier Dönüşüm spektrometresi ile analiz edilmiştir. Diferansiyel termal analiz çalışmalarında ise Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ndeki Diamond TG/DTA marka cihaz kullanılmıştır. Orijinal kil ve DTMA modifiye kildeki  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyon analizleri ise, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ndeki Hitachi 180-70 Model Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile gerçekleştirilmiştir.

### 5.2.2. Kilin DTMA ile modifikasyonu

Kil 1 M NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat karıştırılarak  $\text{Na}^+$  ile yer değiştirmiş formuna dönüştürülmüştür. Kildeki aşırı NaCl ve diğer iyonların uzaklaşması için deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra işlemde geçirilmiş olan kil 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  ile negatif klorür testi verinceye kadar yıkanmıştır.

$\text{Na}^+$  iyonu ile doyurulan kilden 20 g 500 mL destile su içinde konularak karıştırılmıştır. Bu karışıma kil iyon değişiminin iki katı miktarında dodesiltrimetilamonyumbromür ilave edilmiş ve 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım süzülerek bromür iyonu kalmayınca kadar deiyonize suyla yıkanmıştır. DTMA modifiye kil  $110^\circ\text{C}$ 'de kurutulup, -100 mesh boyutuna öğütülmüş ve çalışmalarda kullanılmak üzere stoklanmıştır. (Özcan ve ark., 2004; Özcan ve ark. 2007).

### 5.3. $\text{Pb}^{2+}$ İyonu Çözeltilerinin Hazırlanışı

Kurşun nitrat [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ] tuzundan, kurşun (II)'nin 1 g/L'lik stok çözeltisi hazırlandıktan sonra diğer konsantrasyonların (100 mg/L) hazırlanmasında bu stok çözelti kullanılmıştır. Çözeltilerin pH'ı 0,1 M  $\text{HNO}_3$  ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak gerekli değerlere ayarlanmıştır. Deneylede kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır ve deneylerin her bir aşaması için yeni hazırlanmış çözeltiler kullanılmıştır.

## 5.4. Kil ile Kurşun (II) Adsorpsiyonu İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi

### 5.4.1. Optimum pH'in belirlenmesi

Kil ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna pH'in etkisi pH=1,0-5,0 aralığında incelenmiştir. pH optimizasyonu için 100 mg/L  $Pb^{2+}$  içeren çözeltiler hazırlanmıştır. 100 mL'lik beherlere 50'şer mL bu çözeltiden alındıktan sonra her bir çözeltinin pH'ı 0,1 M  $HNO_3$  ve 0,1 M NaOH kullanılarak istenen değere ayarlanmıştır. pH=5,0'dan sonra çökme olduğu için yüksek pH değerlerinde çalışılmamıştır. Her çözeltiliye 0,5 g kil ilâve edilmiş ve manyetik karıştırıcıda 200 rpm'de 90 dk. karıştırılmıştır. Karışımlar 4500 rpm'de 5 dk. santrifüjlenmiş ve berrak çözeltilerde AAS ile  $Pb^{2+}$  iyonları tayinleri yapılmıştır. Adsorplanan metal iyonu aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$q(\text{ mg / g}) = \frac{(C_0 - C_1)}{m} \cdot V \quad (5.1)$$

$C_0$  : Başlangıçtaki metal iyonu derişimi (mg/L),

$C_1$  : Adsorpsiyondan sonra metal iyonunu derişimi (mg/L),

$V$  : Çözelti hacmi (L),

$m$  : Kil miktarıdır (g).

### 5.4.2. Optimum adsorban derişiminin belirlenmesi

$Pb^{2+}$ 'nin adsorpsiyonuna kilin adsorban derişiminin etkisini incelemek için 100 mg/L  $Pb^{2+}$  iyonu içeren çözeltiler hazırlanmış ve 100'er mL'lik behere 50 mL bu çözeltilerden alındıktan sonra 0,1 M  $HNO_3$  ile pH=2,0'ye ayarlanmıştır. Bu çözeltiliye farklı kütlelerde (0,0250–0,2500 g) orijinal kil ilave edilmiştir. Karışım oda

sıcaklığında 200 rpm'de 60 dk. süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra 4500 rpm'de 5 dk. santrifüjlenip adsorban çözülden ayrıldıktan sonra berrak çözeltideki  $Pb^{2+}$  iyonu tayinleri AAS'de yapılmıştır.

#### **5.4.3. Optimum karıştırma süresinin belirlenmesi**

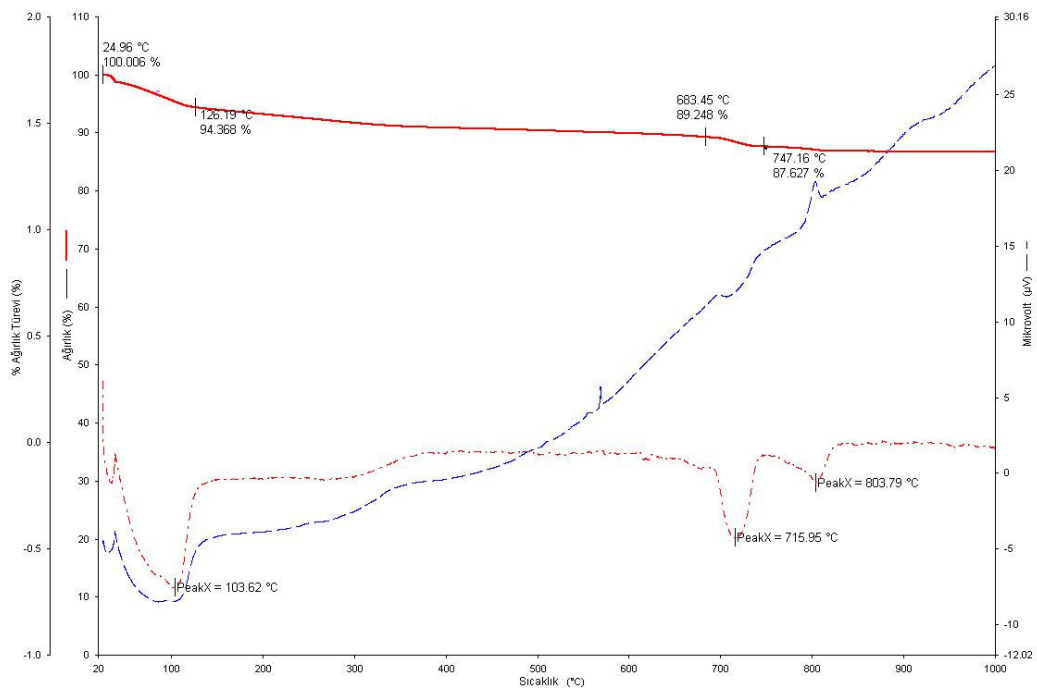
100 mg/L  $Pb^{2+}$  iyonu çözeltisinden 50'şer mL alınarak her bir çözeltinin pH'sı 0,1 M  $HNO_3$  kullanılarak optimum değere ( $pH=2,0$ ) ayarlanmıştır. Her bir çözüteye kantitatif olarak tartılan 0,5 g kil ilâve edilmiş ve karışım oda sıcaklığında 200 rpm'de magnetik karıştırıcıda farklı sürelerde (10-90 dk.) karıştırılmıştır. Karışımlar 4500 rpm'de 5 dk. santrifüjlenmiş ve berrak çözütilerde  $Pb^{2+}$  iyonu tayinleri AAS ile gerçekleştirilmiştir.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR

#### 6.1. Mihalıççık Kilinin Analiz Sonuçları

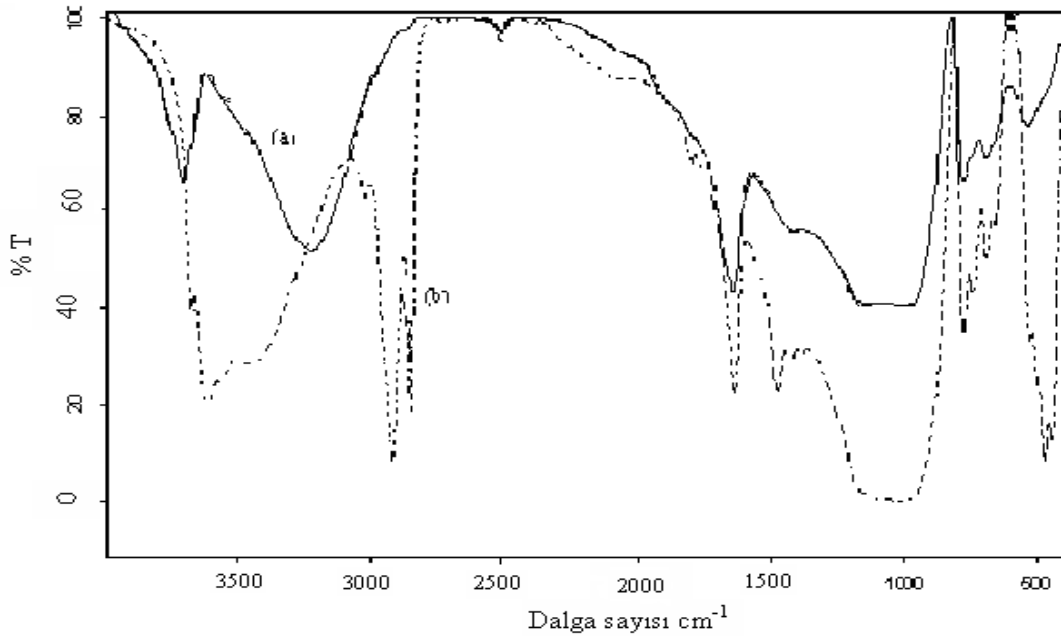
Aşağıda Mihalıççık kilinin termal ve kimyasal analiz sonuçları Şekil 6.1. ile Çizelge 6.1.'de, orijinal ve DTMA modifiye kilin FTIR spektrumları ise Şekil 6.2.'de verilmiştir.



Şekil. 6.1. Orijinal kilin TG/DTA eğrisi

Çizelge 6.1. Orijinal kilin XRF analiz sonuçları

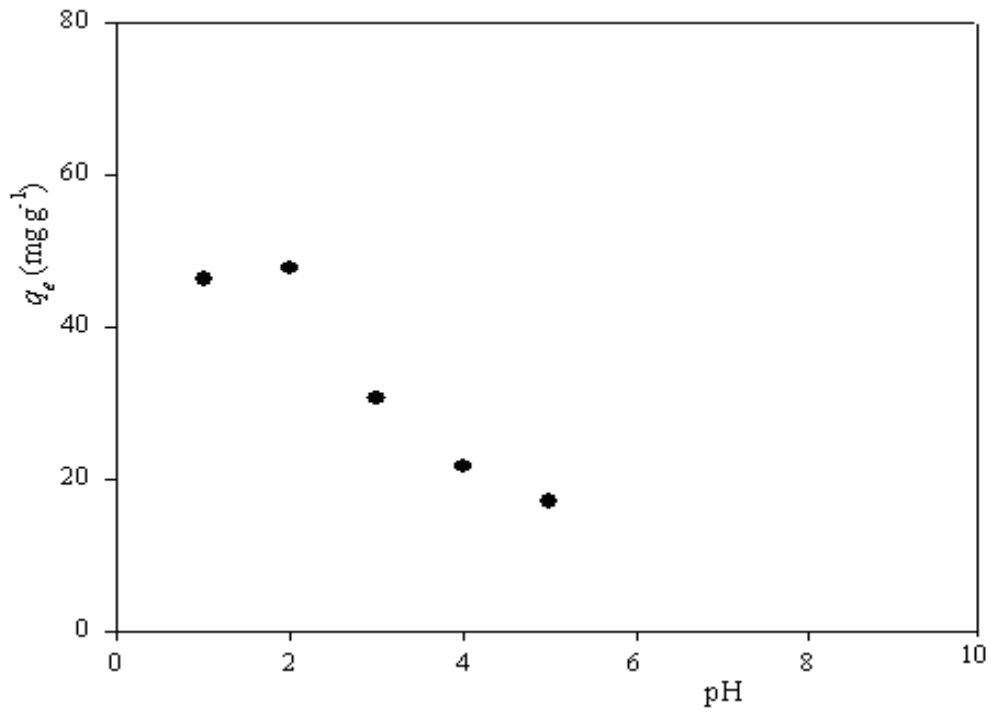
<u>Bileşim</u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>CaO</u>	<u>MgO</u>	<u>H<sub>2</sub>O</u>
Kütle%	49,86	9,24	4,51	2,52	12,37	13,06
<u>Bileşim</u>	<u>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></u>	<u>K<sub>2</sub>O</u>	<u>Na<sub>2</sub>O</u>	<u>SO<sub>3</sub></u>	<u>Cl</u>	
Kütle%	0,03	1,93	6,39	0,008	0,001	



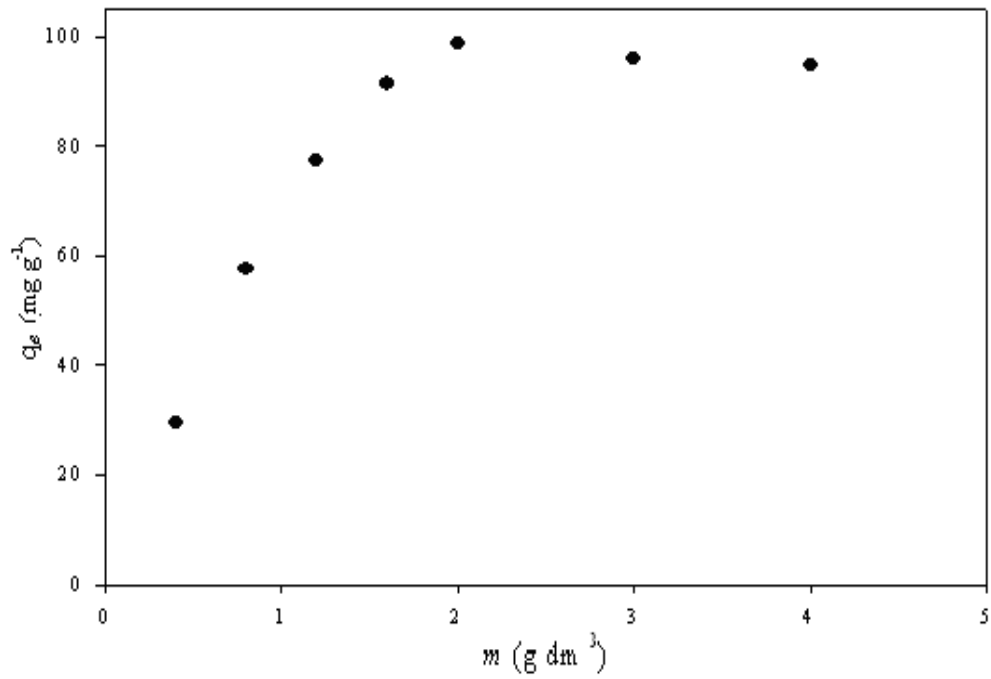
Şekil 6.2. (a) Orijinal ve (b) DTMA modifiye kilin FTIR kimyasal analiz eğrisi

## 6.2. Kil Adsorpsiyon Parametrelerinin Optimizasyon Sonuçları

Orijinal Mihalıççık kilinin Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna pH'ın etkisi Şekil 6.3, adsorpsiyona derişimin etkisi Şekil 6.4'de ve adsorpsiyona karıştırma süresinin etkisi ise Şekil 6.5'de verilmiştir.

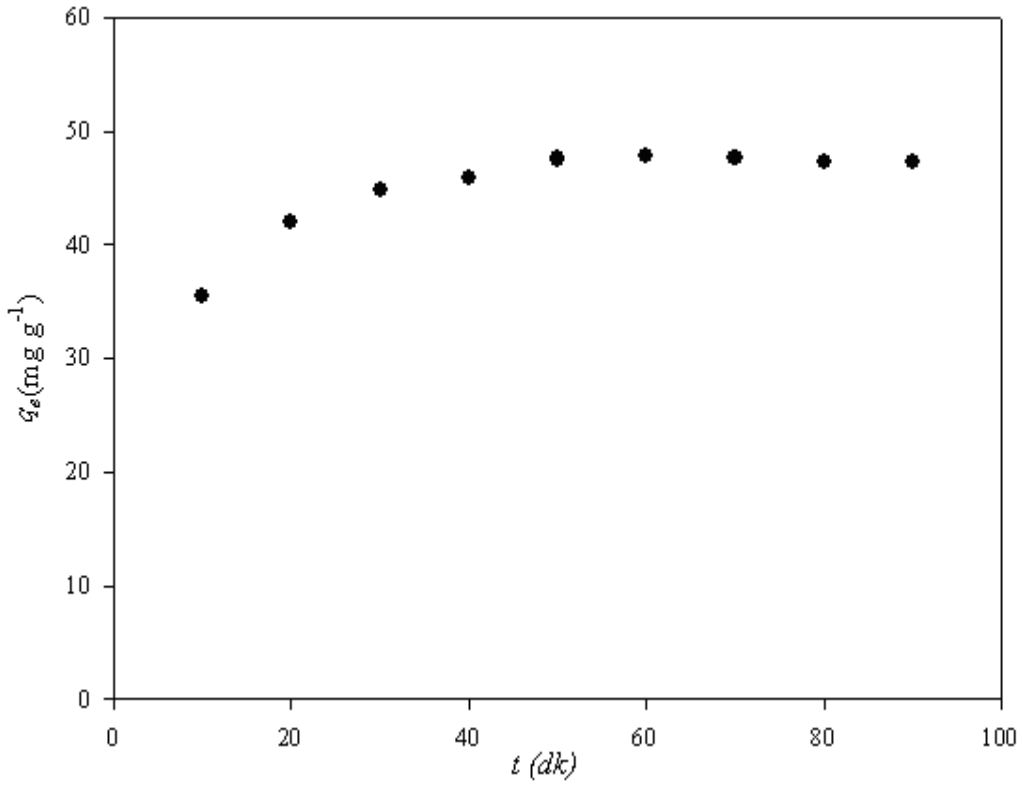


Şekil 6.3.  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyonuna pH'in etkisi



Şekil 6.4.  $\text{Pb}^{2+}$  adsorpsiyona adsorban derişiminin etkisi

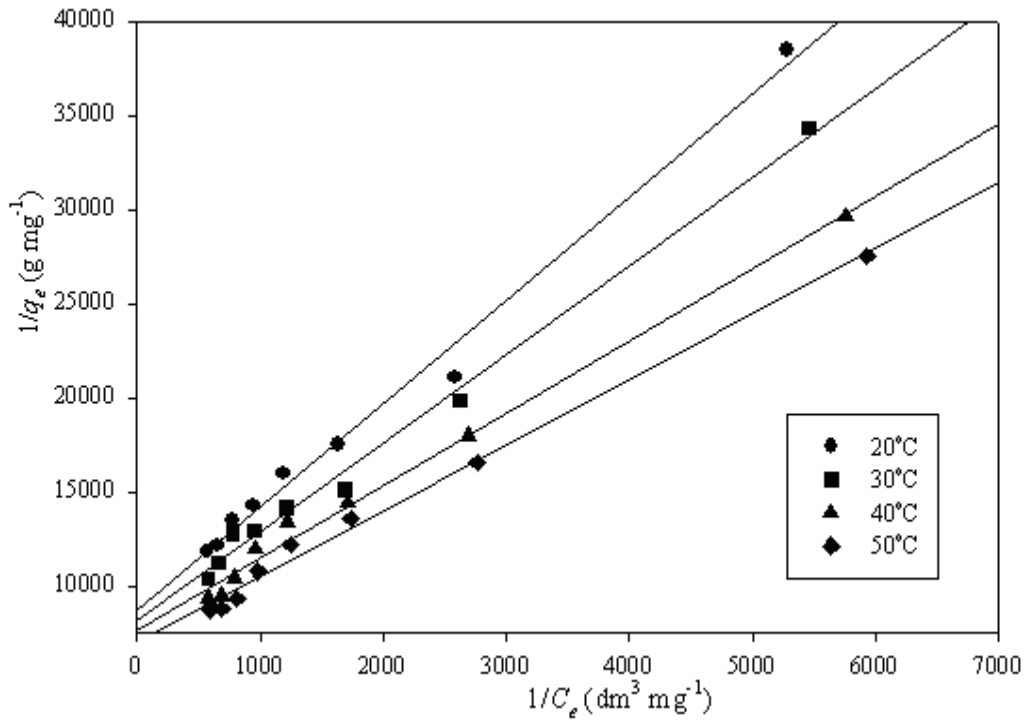




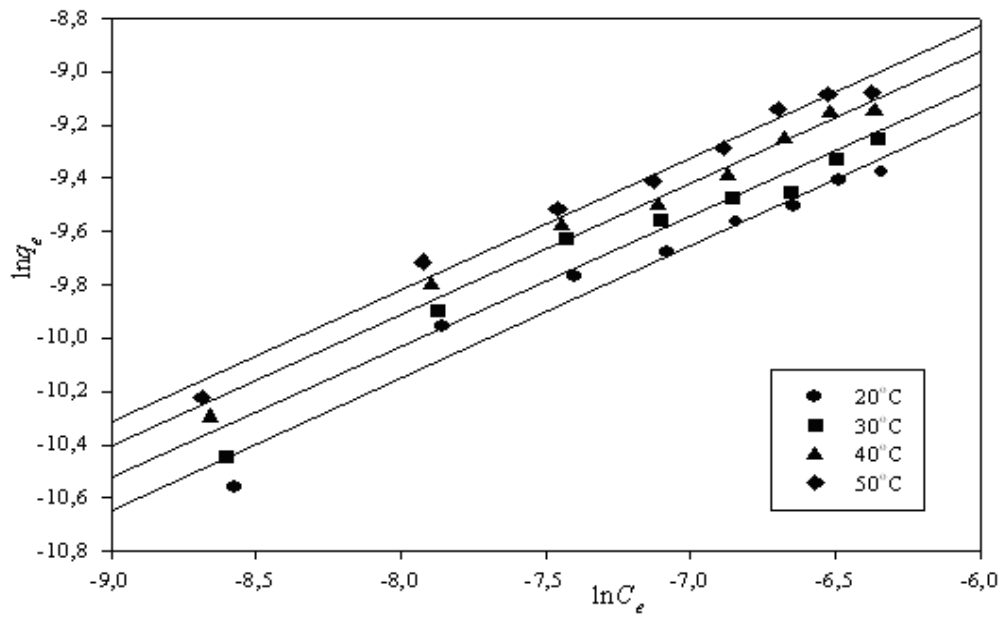
Şekil 6.5. Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

### 6.3. Orijinal ve DTMA Modifiye Mihaliççık Kilinin Pb<sup>2+</sup> Adsorpsiyonunda İzoterm Çalışmaları

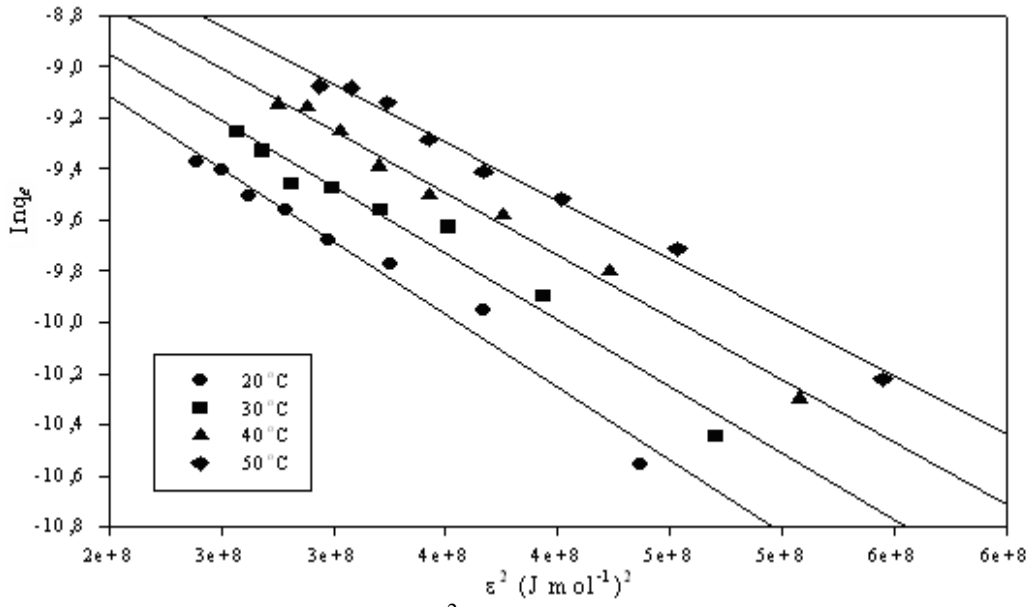
Orijinal ve DTMA modifiye Mihaliççık kilinin Pb<sup>2+</sup> adsorpsiyonuna ait Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermi sırasıyla Şekil 6.6., 6.7., 6.8., 6.9., 6.10. ve 6.11'de ve adsorpsiyon izoterm değerleri ise Çizelge 6.2. ile 6.3.'de veril-mektedir.



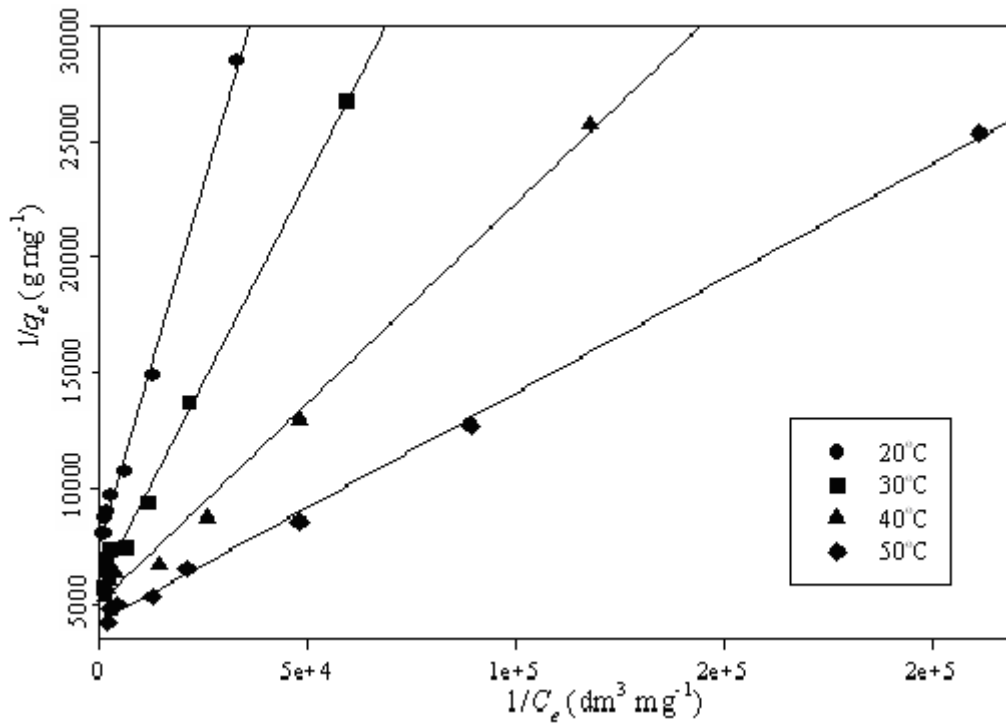
Şekil 6.6. Orijinal kildeki  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermi



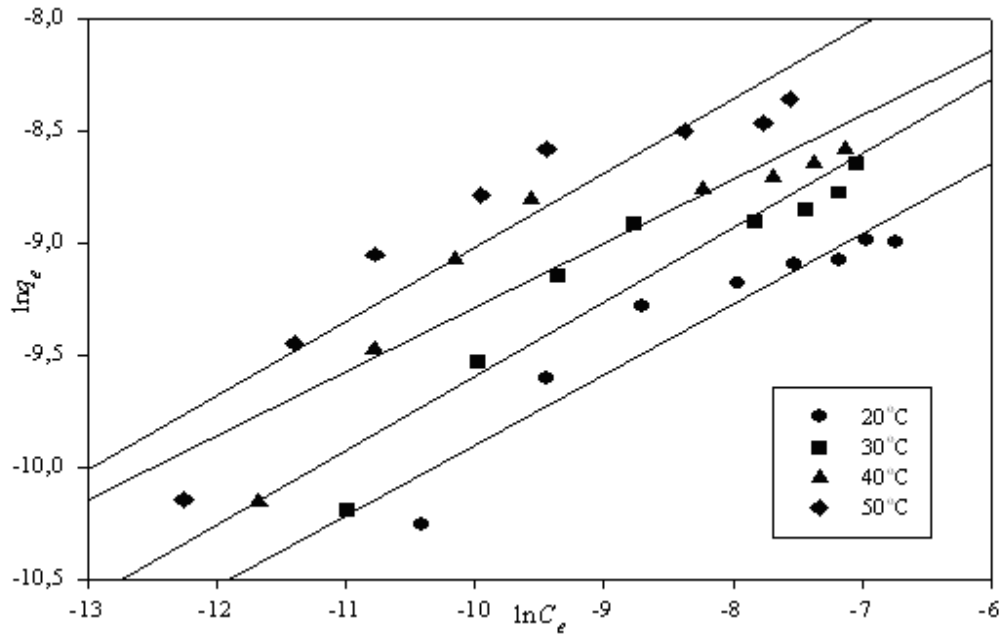
Şekil 6.7. Orijinal kildeki  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermi



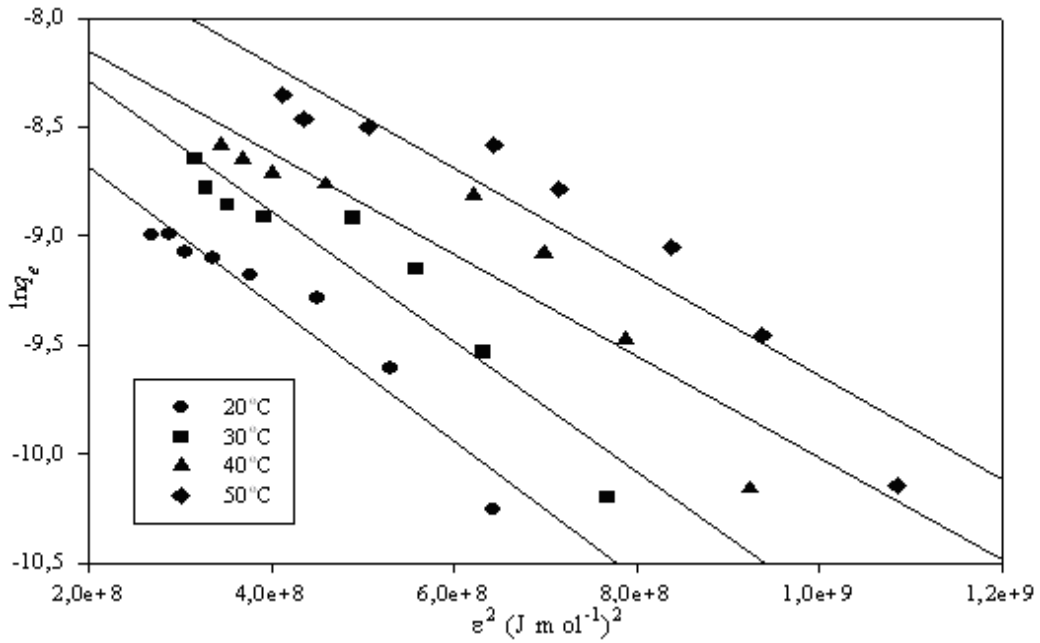
Şekil 6.8. Orijinal kildeki  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izotermi



Şekil 6.9. DTMA modifiye kilde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Langmuir izotermi



Şekil 6.10. DTMA modifiye kilde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Freundlich izotermi



Şekil 6.11. DTMA modifiye kilde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda Dubinin-Radushkevich izotermi

Çizelge 6.2. Orijinal kilde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonu için izoterm değerleri

$t$ (°C)		20	30	40	50
Langmuir	$q_{max}$ (mol g <sup>-1</sup> )	1,15x10 <sup>-4</sup>	1,23x10 <sup>-4</sup>	1,31x10 <sup>-4</sup>	1,43x10 <sup>-4</sup>
	$K_L$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1,59x10 <sup>3</sup>	1,72x10 <sup>3</sup>	1,99x10 <sup>3</sup>	2,01x10 <sup>3</sup>
	$r_L^2$	0,991	0,993	0,992	0,994
	$R_L$	0,254	0,232	0,206	0,205
Freundlich	$n$	2,00	2,04	2,02	2,02
	$K_F$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	2,12x10 <sup>-3</sup>	2,21x10 <sup>-3</sup>	2,58x10 <sup>-3</sup>	2,85x10 <sup>-3</sup>
	$r_F^2$	0,961	0,957	0,986	0,985
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$q_{max}$ (mol g <sup>-1</sup> )	3,42x10 <sup>-4</sup>	3,67x10 <sup>-4</sup>	4,15x10 <sup>-4</sup>	4,56x10 <sup>-4</sup>
	$\beta$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	7,54x10 <sup>-5</sup>	7,22x10 <sup>-5</sup>	6,98x10 <sup>-5</sup>	6,77x10 <sup>-5</sup>
	$r_{D-R}^2$	0,974	0,969	0,990	0,991
	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	9,38	9,80	10,13	10,45

Çizelge 6.3. DTMA modifiye kilde  $Pb^{2+}$  adsorpsiyon için izoterm değerleri

$t$ (°C)		20	30	40	50
Langmuir	$q_{max}$ (mol g <sup>-1</sup> )	1,32x10 <sup>-4</sup>	1,72x10 <sup>-4</sup>	1,97x10 <sup>-4</sup>	2,37x10 <sup>-4</sup>
	$K_L$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1,21x10 <sup>4</sup>	1,65x10 <sup>4</sup>	2,95x10 <sup>4</sup>	4,25x10 <sup>4</sup>
	$r_L^2$	0,997	0,994	0,993	0,998
	$R_L$	0,012	0,030	0,017	0,041
Freundlich	$n$	3,19	3,02	3,50	3,03
	$K_F$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	1,15x10 <sup>-3</sup>	1,87x10 <sup>-3</sup>	1,61x10 <sup>-3</sup>	3,28x10 <sup>-3</sup>
	$r_F^2$	0,894	0,872	0,816	0,862
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$q_{max}$ (mol g <sup>-1</sup> )	3,18x10 <sup>-5</sup>	5,46x10 <sup>-5</sup>	4,82x10 <sup>-5</sup>	4,88x10 <sup>-5</sup>
	$\beta$ (mol <sup>2</sup> kJ <sup>-2</sup> )	5,61x10 <sup>-4</sup>	4,56x10 <sup>-4</sup>	4,58x10 <sup>-4</sup>	5,39x10 <sup>-4</sup>
	$r_{D-R}^2$	0,926	0,905	0,858	0,904
	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	12,61	12,96	14,66	14,49

## BÖLÜM 7

### TARTIŞMA

Çalışmalarda kullanılan kil minerali Eskişehir-Mihalıççık İlçesi Koyunağılı köyü killik yöresinden sağlanmıştır. Orijinal kilin XRF analiz sonuçları Çizelge 6.1., TG/DTA eğrileri Şekil 6.1. orijinal ve DTMA modifiye kilin FTIR spektrumları Şekil 6.2.'de verilmiştir. XRF sonuçlarından kullanılan kilin %50 civarında SiO<sub>2</sub> içerdiği görülmüştür. Kil analiz değerlerinden ve literatür değerlerinden kilin çoğunluğunun montmorillonit yapısında olduğu görülmüştür (Tunalı, 2003).

Çalışmalarda kullanılan Mihalıççık kilinin 20-1000°C arasındaki TG ve DTA termogramlarından üç kademeli su kaybı olduğu gözlenmiştir. 100-150°C'de kil tabakaları arasındaki suyun önemli bir kısmı hızlı bir şekilde, 150-350°C' sıcaklık aralığında, kalan tabaka suyunun daha yavaş bir hızda dışarıya verildiği görülmektedir. Kilde bulunan yapı suyu ise 500-800°C'ler arasında kademeli olarak dışarı verilmektedir. İlk kademe 680-747°C, ikinci kademe 780-820°C arasında endotermik pikler şeklinde görülmektedir (Grim and Bradley, 1940; Tunalı, 2004).

Çalışmada kullanılan orijinal ve DTMA modifiye montmorillonitin FTIR spektrumları alınarak, fonksiyonel gruplardan yararlanılarak modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği incelenmiştir. Her iki materyalin FTIR spektrumları Şekil 6.2.'de verilmiştir. 2852 ve 2922 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bantları sadece DTMA montmorillonitte gözlenmektedir. Bu bantlar metil ve metilen gruplarının simetrik ve asimetric gerilme titreşimlerine aittir. Bu grupların eğilme titreşimleri 1420 ve 1485 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmıştır. Bu bantların orijinal Mihalıççık kilinde gözlenmemesi, modifikasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak kabul edilebilir. Ayrıca 3420 ve 3620 cm<sup>-1</sup> dalga boyları DTMA modifiye kilde sudan gelen OH gruplarının gerilim bantlarını ve 800 ve 900 cm<sup>-1</sup> dalga boyları ise bu grubun eğilim bantlarını göstermektedir. DTMA modifiye montmorillonitte gözlenen bu bantlar, DTMA molekül-

lerinin, montmorillonit yüzeyindeki silisyum tabakaları arasına girdiğinin bir göstergesidir. Bu bantların orijinal Mihalıççık kilinde gözlenmemesi, modifikasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak kabul edilebilir.

Şekil 6.3.'de orijinal Mihalıççık kiliyle yapılan  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna pH'nın etkisi görülmektedir. Şekilden de açıkça görüleceği üzere pH=2,0'de maksimum değere ( $50 \text{ mg g}^{-1}$ ) ulaşılmıştır. pH'ın yükselmesiyle adsorpsiyon değerlerinde hızlı bir düşme görülmektedir. pH'ın yükselmesi ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyon değerlerinin düşmesinin, muhtemelen  $Pb(OH)_2$ 'nin çökmesiyle ilgili olduğu öngörülmektedir.

Adsorpsiyona adsorban derişiminin etkisi Şekil 6.4.'de görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi,  $2 \text{ g dm}^{-3}$  adsorban derişiminde %98 ile maksimum adsorpsiyona ulaşılmaktadır. Daha yüksek adsorban derişimlerinde adsorpsiyon değerlerinin azaldığı görüldüğünden adsorban derişimi olarak  $2 \text{ g dm}^{-3}$  değeri kullanılmıştır (Tunalı-b, 2006).

Orijinal kilde alıkonma süresi optimizasyon eğrisi Şekil 6.5.'de görülmektedir. Maksimum adsorpsiyona 50 dk'da ulaşıldığı için çalışmalarda bu değer kullanılmıştır.

Orijinal kilin  $Pb^{2+}$  adsorpsiyon izoterm değerleri Çizelge 6.2.'de, DTMA modifiye kilde kurşun adsorpsiyon izoterm değerleri ise Çizelge 6.3.'de verilmektedir. Orijinal kilde gerçekleştirilen 20, 30, 40 ve  $50^\circ\text{C}$ 'lerde yapılan adsorpsiyon izoterm çalışmalarında çalışma sıcaklıkları sırasına bağlı olarak adsorpsiyon değerleri  $1,15 \times 10^{-4}$ ;  $1,23 \times 10^{-4}$ ;  $1,31 \times 10^{-4}$  ve  $1,43 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ 'dir. Bu değerlerden görüleceği üzere çalışma sıcaklığına bağlı olarak adsorpsiyon değerlerinde artış görülmektedir. Aynı sıcaklık değerleri için DTMA modifiye kilde adsorpsiyon değerlerinin  $1,32 \times 10^{-4}$ ;  $1,72 \times 10^{-4}$ ;  $1,97 \times 10^{-4}$  ve  $2,37 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  olduğu görülmektedir. Bu değerlerin karşılaştırılmasından DTMA modifiye kilde adsorpsiyon değerlerinin artmış olduğu görülmektedir. Bu durum literatürle uyumludur (Bhattacharyya and Gupta, 2005).

Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında kullanılan en önemli parametrelerden biri de denge adsorpsiyon izotermi verilebilir. Yaptığımız çalışma sonucunda

elde ettiğimiz adsorpsiyon değerleri Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri kullanılarak irdelenmiştir. Orijinal ve DTMA modifiye kil ile  $Pb^{2+}$  adsorpsiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermeleri sırasıyla Şekil. 6.6., 6.7., 6.8., 6.9., 6.10. ve 6.11.'de verilmektedir.

Çizelge 6.2.'de orijinal Mihaliççık kili ile  $Pb^{2+}$  iyonunun adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri görülmektedir.  $r^2$  değerleri karşılaştırıldığında adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline daha fazla uygunluk gösterdiği görülmektedir.  $q_{max}$ , adsorpsiyonun kapasite değerleri de; 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda sırasıyla:  $1,15 \times 10^{-4}$ ;  $1,23 \times 10^{-4}$ ;  $1,31 \times 10^{-4}$  ve  $1,43 \times 10^{-4}$  mol  $g^{-1}$  iken DTMA modifiye kilde aynı sıcaklıklarda sırasıyla:  $1,32 \times 10^{-4}$ ;  $1,72 \times 10^{-4}$ ;  $1,97 \times 10^{-4}$  ve  $2,37 \times 10^{-4}$  mol  $g^{-1}$  değerlerine yükseldiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar da adsorpsiyonun tek tabaka halinde gerçekleştiğini DTMA modifiye kilde orijinal kile oranla artış sağlandığını göstermektedir. Adsorpsiyon serbest enerjisinin (E) tüm sıcaklıklarda 8 kJ/mol'den büyük olması, adsorpsiyonda kimyasal iyon değişiminin olduğunu göstermektedir. Ayrıca  $R_L$  değerlerinin 0-1 aralığında olması, adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden olduğunu göstermektedir (Özcan ve ark.-b ve c, 2005).



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Albayrak, F., 1990, Killerde Ağır Metallerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Çözültiden Adsorpsiyon Yöntemi ile Yüzey Alanının Belirlenmesi, Y. Lisans Tezi. Ekişehir A.Ü. Fen Bil. Ens.
- Altın, O., Özbelge, H.Ö., Doğu, T., 1996, Ağır Metal İyonlarının Toprakta İyon Değişimi, UKMK-2 Bildiri Kitabı, İstanbul, 1258-1265.
- Arpa, Ç., Say, R., Şatıroğlu, N., Bektaş,S., Yürüm, Y. and Genç,Ö., 2000, Heavy metal removal From aquatic systems by northern Anatolian smectites, Turk. J. Chem., 24, 1-7
- Baltacı, F., 2000, Su Analiz Metotları, Ankara , 335 s.
- Barshad, I., 1948, Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base-exchange reaction, x-ray analyses, diferantial termal curves and water content, Am.Mineralogist, 33, 655-678.
- Barshad, I., 1950, The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice, Am. Mineralogist, 35, 225-238.
- Bhattacharyya, K.G., Gupta. S.S., 2006, Pb<sup>2+</sup> uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays, Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects, 277, 191-200.
- Bilgin, H., 1972, Eskişehir İli Kil İmkanlarının Genel Ekonomik Prospeksiyon Raporu, Ankra MTA Enst.Yay., Rapor No: 4708.
- Cici, M., 1985, Maden Dicle Çayı Suyundaki Ağır Metallerin Kil ile Tasviyesi, II. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Ankara, 479-485.
- Cruz-Guzmán, M., Celis, R., Herмосín, M.C., Koskinen, W.C., Nater, E.A., Cornejo, J., 2006, Heavy metal adsorption by montmorillonites modified with natural organic cations, Soil Science Society of A.J, 70, 215-221.
- De Keyser, W., 1939, A study of kaolin and some Belgian clays, Ann. Mines Belg., 40, 711-806.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Dubinin, M.M. and Radushkevich, L.V., 1947, Equation of characteristic curve of activated charcoal., Proc. Acad. Sci., Phys.Chem. Sect., U.S.S.R., 55, 331-333.
- Glass, H.D., 1954, High-temperature phases from kaolinite and halloysite, Am. Mineralogist, 39, 193-207.
- Gregg, S.J., Sing, W., 1982, Adsorption surface area and porosity, 2.nd Ed., Academic Press, London, 303 p.
- Grim, R.E., Bray, R.H., Bradley, W.F., 1937, The mica in Argillaceous sediment , Am. Mineralogist, 22: 813-829.
- Grim, R.E., Bradley, W.F., 1940, Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite, J. Am. Ceram. Soc., 23, 242-248.
- Grim, R. E., Rowland, R.A., 1942, Differential thermal analyses of clay minerals and other hydrous materials, Am. Mineralogist, 27, 746761, 801-818.
- Grimshaw, R.W., Heaton, E. And Roberts, A.L., 1945, Constitution of refractory clays II, Termal Analyses Methods, Trans. Brit. Ceram. Soc., 44, 76-92.
- Gündüz, T., Ankara Ü., 1989, Kalitatif Analiz Ders Kitabı, 203.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966, Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, Ind. Eng., Chem. Fund., 5, 212-223.
- Hill, C.G., 1977, An introduction to chemical engineering kinetics and reactor desing, John Wiley and Sons. Inc., USA., 594 p.
- Hoffmann, U., Weiss, A., Koch, G., Mehler, A . and Scholz, A., 1956, Intracrystalline swelling, cation exchange and anion exchange of minerals of montmorillonite group and kaolinite, Nall. Acad. Sci., Publ., 456, 273-287.
- Karabulut S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., 2000, Bath removal of copper (II) and Zinc (II) from aqueous solution with low-rank Turkish coals, Separ. Purif Technol, 18, 177-184.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Kelley, W.P., Jenny, H., Brown, S.M., 1936, Hydration of minerals and soil colloids and relation to crystal structure, *Soil Sci.*, 41; 259-274.
- Keskin, H., 1983, *Analitik Kimya ve Kimya Problemleri*, İstanbul, Okan yayımevi, 56.
- Langmuir, I. , The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (9) (1918) 1361–1403.
- Mc Auliffe, C. D., Hall, M. S., Dean, L. A. and Hendricks, S. B., 1947, Exchange Reactions between Phosphates and Soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12, 119-123
- Monser, L., Adhoum, N., 2002, Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Separ. Purif. Technol.*, 26, 137-146.
- Muntner, P., Menkea, A., Batumanb, V., Rabito, F. A., He, J. and Todd, A. C. 2007, Association of tibia lead and blood lead with end-stage renal disease: A pilot study of African–Americans, *Env Researc*, 104, 396-401
- Nutting, P.G., 1943, Some standard thermal dehydration curves of minerals, *U.S. Geol. Surv., Profess. Paper*, 197 E, 197-216.
- Özcan, A. S., Erdem, B., Özcan, A., 2004, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite, *J. Colloid and Interface Science*, 280, 44–54.
- Özcan, A. S., Erdem, B., Özcan, A., 2004, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite , *J. Colloids Surfaces Aspect, Physical Chem. Eng.*, 266, 73–81.
- Özcan, A.S., Özcan, A., 2004, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *J. Colloid and Interface Sci.*, 276, 39–46.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan A.S., 2007, Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, J. Hazard. Mater., 140, 173-179.
- Özdemir, H.İ., İ.T.Ü. 1981, Genel Anorganik ve Teknik Kimya, Matbaa Teknisyenleri basımevi,İstanbul, 386.
- Özel M.Z., 1993, Bentonit Üzerine Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu” Y. Lisans Tezi, Eskişehir A.Ü. Fen Bil. Ens.(Yayımlanmamış).
- Rabe, E. F., 1964, The hypotonic infant: A review, J. Pediatrics, 64, 422-440.
- Ramos, R.L., Jacome, L.A.B., Barron, J.M., Rubio, L.F., Coronado, R.M.G., 2002, Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon, J. Hazard. Mater., B90, 27-38.
- Ross, C.S. and Hendricks, S.B., 1945, Minerals of the montmorillonite group, U.S. Geol. Surv., Profess.Paper 205B, 23-80.
- Ross, C.S., Kerr, P.F., 1934, Halloysite and allophane, U.S. Geol. Surv., Profess. Paper 185G, 135-148.
- Sarıkaya, Y., Ankara Ü. 1993, Fizikokimya,Gazi Büro kitabevi, 633.
- Sarıkaya, Y., Önal, M., Alemdaroğlu, T., Noyan, H., 2001, Bir bentonitin katyon değiştirme kapasitesi arasındaki ilişki, 10. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Konya., 27-31.
- Satterfield, C., 1980, Heterogeneous Catalysis in Practice, Mc-Graw Hill Book Company Ltd., New York, 452 p.
- Shoemaker, D., Gorland, C., Steinfeld, J., 1974, Experiments in Physical Chemistry, Third Edition, New York, 715 p.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Sincan, M., 1978, Eskişehir-Mihalıççık Kaolen Etüt Raporu, MTA Enst. Yay., Rapor No: 6129.
- Sunderasan, B.B., Bulusu, K.R., Kulkarni, D.N. and Pathak. B.N., 1978, Removal of iron, manganese, copper, arsenic, lead and cadmium by serpentine mineral, *Indian J. Environ Health.*,
- Şahan, S., 2004, “Mihalıççık Yöresi Killeri ve Şaphane Alünitinin Su Arıtımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” Y.lisans Tezi Eskişehir Osmangazi Ün. Fen Bil.Ens.(yayımlanmamış) 85.
- Treybal, R.E., 1981, Mass transfer operations, Third Edition, Mc Graw Hill Book Company Ltd., Tokyo, 784 p.
- Tsai, W.T., Hsien, K.J. and Yang, J.M., 2004, Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 428–433
- Tunali, S., 2003, “Mihalıççık Yöresi Killerinin Özelliklerinin Belirlenmesi ve Su Arıtımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” Dr. Tezi. Eskişehir Osmangazi Ün. Fen Bilimleri Ens. (yayımlanmamış) 104.
- Tunali, S., Özcan , A.S., Özcan, A., Gedikbey, T., 2006-a, Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 141-148.
- Tunali, S., Cabuk, A., Akar, T., 2006-b, Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, *Chem. Eng. J.* 115, 203–211.
- Van Nieuberg, C.J., Pieters, H.A.J., 1929, Rehydration of Metakaolin and the synthesis of kaolin, *Ber. Deut. Keram.Ges.*, 10, 260-263.
- Vengris, T., Binkienė, R., And Sveikauskaitė, A., 2001, Nickel, copper and zinc removal from wastewater by modified clay sorbent, *Appl. Clay Sci.*, 18, 183-190.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (Devamı)

- Viraraghavan,T.and Rao, G.A.K., 1991, Adsorption of cadmium and chromium from wastewater by fly ash, J. Environ. Sci. Health., A26, 5, 721-753.
- Volyutsky, S., 1978, Colloid Chemistry, Mir Publishing, Moscow, 560 p
- Walker, G. F., 1951, Vermiculite and some related mixed-layer minerals, x-ray identification and structures of clay minerals, Chap. VII, Mineralogical Society of Great Britain Monograph, 199-233.
- Weber, T.W., Chakravorti, R.K., 1974, Pore solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, J. Ame. Int. Chem. Eng., 20, 228-238.
- Worral, W.E., 1986, Clays and Ceramic Raw Materials, 2nd. Edition, 139 p
- Yetimoğlu, Y., 2004, “Mihalıççık Yöresi Killeri İle Sulardan  $Cr^{6+}$   $Cr^{3+}$  Ve  $Zn^{2+}$  İyonlarının Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması” Y. Tezi, Eskişehir Osmangazi Ün. Fen Bilimleri Ens. (yayımlanmamış), 70s.

## ÖZGEÇMİŞ

Ana adı : Bahar  
Baba adı : Haydar  
Doğum Yeri ve Tarihi : Bozdoğan-1966  
İlkokul Bitiş Tarihi : 1976 (Bozdoğan İlkokulu)  
Ortaokul Bitiş Tarihi : 1981 (Ayrancılar Ortaokulu)  
Lise Bitiş Tarihi Tarihi : 1985 ( İzmir Şehit Fethibey Lisesi )  
Askerlik Bitiş Tarihi : 1988  
Üniversite Bitiş Tarihi : 1992 ( Atatürk Üniversitesi )  
Milli Eğitimde Öğretmenlik : 1992-1995 ve 2003-devam ediyor  
Araştırma Görevliliği : 1996-2003  
Y.Lisans : 1996-1998 ( Celal Bayar Üniversitesi)