

45140

**ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE
BAZI SİLİKATLARIN YÜZEY ALANLARININ
BELİRLENMESİ**

Fatma ÇETİN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

1995

**ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON YÖNTEMİYLE
BAZI SİLİKATLARIN YÜZEY ALANLARININ
BELİRLENMESİ**

Fatma ÇETİN

Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler - Termodinamik Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç.Dr. Oğuz İNEL

Eylül - 1995

Fatma ÇETİN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Çözümlenmiş Adsorpsiyon Yöntemiyle Bazı Silikatların Yüzey Alanlarının Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..01 / 09.. / 1995

Üye : Doç. Dr. Oğuz İnel



Üye : Doç. Dr. M. Rıza Altıokka



Üye : Y. Doç. Dr. Sait Yorgun



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 4-9-1995
gün ve 95-20/9 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Süleyman TOKUR

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, değişik kristal yapılarıdaki bazı kil minerallerinin yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla metilen mavisi ve orto-fenantrolin adsorpsiyonu incelenmiştir.

Bu maddelerin sulu çözeltiden adsorpsiyonu bir spektrofotometre yardımıyla kesikli (=batch) yöntemle çalışılmıştır. Adsorpsiyon verilerinin çalışılan derişim aralığında Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu belirlenmiştir. Her örnek için Langmuir eşitliği kullanılarak özgül yüzey alanı hesaplanmıştır.

Çalışılan her iki adsorplanan için, örneklerin yüzey alanlarının bentonit > sepiolit > zeolit ≈ illit > kaolin sırasında azaldığı belirlenmiştir. Sonuçlar kil örneklerinin BET yüzey alanları, katyon değişim kapasiteleri ve kristal yapıları da gözönüne alınarak yorumlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER

Killerin yüzey alanları

Çözeltiden adsorpsiyon

Metilen mavisi

Orto-fenantrolin

SUMMARY

In this study, adsorption of methylene blue and ortho-phenantroline was studied to determine surface areas of some clay minerals that have different crystal structures.

Adsorption of these adsorbates from aqueous solution was studied by the batch equilibration technique using a spectrophotometer. Adsorption data were found to conform with the Langmuir equation within the studied concentration range. Specific surface areas of the samples were determined using Langmuir equation.

Surface areas of samples were found to decrease in the order of bentonite > sepiolite > zeolite \approx illite > kaolin for both adsorbates. The results have been discussed by considering BET surface areas, cation exchange capacities and crystal structures of clay samples.

KEY WORDS

Surface areas of clays

Adsorption from solution

Methylene blue

Ortho-phenantroline

TEŞEKKÜR

Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Tezi olarak yaptığım bu çalışmada her aşamada bana destek veren ve çalışmalarım boyunca beni yönlendiren değerli hocam Doç.Dr. Oğuz İnel'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu seviyeye gelmemi sağlayan ve eğitimim boyunca bana katkısı olan tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Her zaman maddi ve manevi desteklerini yanımda bulduğum aileme ömrümce minnettarım.

Başta en yakın çalışma arkadaşım Araş.Gör. Ayşegül Aşkın ve oda arkadaşlarım olmak üzere, çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan herkese sonsuz teşekkürler.



İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KİL MİNERALLERİ VE ÖZELLİKLERİ	2
2.1. Kil Minerallerinin Yapısı	2
2.2. Başlıca Kil Mineralleri	4
2.2.1. Bentonit	8
2.2.2. Kaolin	11
2.2.3. Sepiolit	14
2.2.4. Zeolit	15
3. ADSORPSİYON	22
3.1. Temel Kavramlar	22
3.2. Adsorpsiyon Türleri	22
3.3. Adsorpsiyon İzotermi	24
3.4. Adsorpsiyon Denklemleri	26
3.4.1. Langmuir denklemi	26
3.4.2. Diğer adsorpsiyon denklemleri	29
3.5. Çözeltilerden Adsorpsiyon	35
3.6. Çözeltilerden Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	38

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>SAYFA</u>
4. KATILARDA ÖZGÜL YÜZEY ALANI	41
4.1. Gözenekli Katılar Ve Gözenekliliğin Önemi	41
4.2. Yüzey Alanı Ve Yüzey Alanı Belirlenmesi	42
4.2.1. Yüzey alanı ölçümlerinde gaz adsorpsiyonunun kullanımı	43
4.2.2. Yüzey alanı ölçümlerinde çözeltiden adsorpsiyonun kullanımı	44
4.2.3. Yüzey alanı ölçümlerinde kullanılan diğer yöntemler	48
4.3. Metilen Mavisi (MM)	49
4.4. Orto-fenantrolin (OF)	51
5. DENEYSEL KISIM	52
5.1. Kil Örneklerinin Hazırlanması ve Tanınması	52
5.1.1. Kil örneklerinin hazırlanması	52
5.1.2. DTA analizleri	52
5.2. MM Adsorpsiyonu	54
5.3. OF Adsorpsiyonu	69
6. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	84
EK-A	
ÇALIŞMA DOĞRULARI	86
EK-B	
SPEKTRUMLAR	87
KAYNAKLAR DİZİNİ	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>SAYFA</u>
2.1. Killerin sınıflandırılması	3
2.2. a) Düzgün dörtyüzlü (tetrahedron, T) yapıtaşı	3
b) Silika adı verilen düzgün dörtyüzlüler tabakası	3
2.3. a) Düzgün sekizyüzlü (oktahedron, O) yapıtaşı	4
b) Alümina adı verilen düzgün sekizyüzlüler tabakası	4
2.4. Kaolin mineralinin birim katmanı	5
2.5. Montmorillonit mineralinin birim katmanı	6
2.6. Kaolinin birim hücresi	12
3.1. a) Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyon	24
b) Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyon	24
3.2. Adsorpsiyon izotermleri	25
3.3. Basamaklı tipte adsorpsiyon izotermi	26
3.4. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için tipik bir izoterm	36
3.5. a) Asetik asitin sulu çözeltiden odun kömürü üzerine adsorpsiyon izotermi	36
b) Benzenin etil alkoldeki çözeltisinden odun kömürü üzerine adsorpsiyon izotermi	36
3.6. Laurik asitin CCl ₄ 'deki çözeltisinden graphon üzerine adsorpsiyon izotermi. Kesikli çizgiler bireysel izotermlerdir	37
3.7. Çözeltilerden katı adsorpsiyonu için izotermlerin sınıflandırılması	38
3.8. Karboksilik asit için adsorpsiyon izotermleri	
a) Adsorban: odun kömürü, çözücü: su	39
b) Adsorban: silikajel, çözücü: toluen	39
3.9. Stearik asitin benzendeki çözeltisinden Ni tozu üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	40
4.1. MM katyonunun a) yapısı ve b) şekli	49
4.2. 1,10-fenantrolin molekülünün yapısı (MA=180,22)	51

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>ŞEKİL</u>	<u>SAYFA</u>
5.1. Kil örneklerinin DTA eğrileri	53
5.2. UB - MM adsorpsiyon izotermi I	56
5.3. UB - MM adsorpsiyon izotermi II	57
5.4. UB - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	57
5.5. SS - MM adsorpsiyon izotermi I	58
5.6. SS - MM adsorpsiyon izotermi II	59
5.7. SS - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	59
5.8. DZ - MM adsorpsiyon izotermi I	60
5.9. DZ - MM adsorpsiyon izotermi II	61
5.10. DZ - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	61
5.11. İL - MM adsorpsiyon izotermi I	62
5.12. İL - MM adsorpsiyon izotermi II	63
5.13. İL - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	63
5.14. K-1 - MM adsorpsiyon izotermi I	64
5.15. K-1 - MM adsorpsiyon izotermi II	65
5.16. K-1 - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	65
5.17. K-2 - MM adsorpsiyon izotermi I	66
5.18. K-2 - MM adsorpsiyon izotermi II	67
5.19. K-2 - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	67
5.20. UB - OF adsorpsiyon izotermi I	71
5.21. UB - OF adsorpsiyon izotermi II	72
5.22. UB - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	72
5.23. SS - OF adsorpsiyon izotermi I	73
5.24. SS - OF adsorpsiyon izotermi II	74
5.25. SS - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	74
5.26. DZ - OF adsorpsiyon izotermi I	75
5.27. DZ - OF adsorpsiyon izotermi II	76
5.28. DZ - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>ŞEKİL</u>	<u>SAYFA</u>
5.29. İL - OF adsorpsiyon izotermi I	77
5.30. İL - OF adsorpsiyon izotermi II	78
5.31. İL - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	78
5.32. K-1 - OF adsorpsiyon izotermi I	79
5.33. K-1 - OF adsorpsiyon izotermi II	80
5.34. K-1 - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	80
5.35. K-2 - OF adsorpsiyon izotermi I	81
5.36. K-2 - OF adsorpsiyon izotermi II	82
5.37. K-2 - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu	82
A.1. UB-MM adsorpsiyonu için çalışma doğrusu	86
A.2. UB-OF adsorpsiyonu için çalışma doğrusu	86
B.1. MM için spektrum	87
B.2. OF için spektrum	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>SAYFA</u>
2.1. Doğal zeolitlerin sınıflandırılması	17
2.2. Zeolitlerin adsorplama alanında başlıca uygulamaları	18
2.3. Zeolit katalizörlerin başlıca uygulama alanları	19
2.4. Zeolitlerin başlıca iyon değiştirme uygulamaları	20
4.1. MM katyonunun boyutları	50
5.1. UB - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	56
5.2. SS - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	58
5.3. DZ - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	60
5.4. İL - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	62
5.5. K-1 - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	64
5.6. K-2 - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	66
5.7. MM adsorpsiyonu regresyon analizi sonuçları	68
5.8. UB - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	71
5.9. SS - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	73
5.10. DZ - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	75
5.11. İL - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	77
5.12. K-1 - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	79
5.13. K-2 - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları	81
5.14. OF adsorpsiyonu regresyon analizi sonuçları	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
a	Temkin denklemleri sabiti
a	Freundlich denklemleri sabiti
a	Sygin-Frumkin denklemleri
A_k	Korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı
b	Langmuir denklemleri sabiti
b	Temkin denklemleri sabiti
b	Fowler denklemleri sabiti
B	Harkins-Jura denklemleri sabiti
B	Adsorplayıcı katıya bağlı bir sabit
c	BET denklemleri sabiti
C	Harkins-Jura denklemleri sabiti
C	Çözelti denge derişimi, ppm, mmol/100g
C_{qd}	Çalışma doğrusundan okunan çözelti derişimi, ppm
C_d	Çözelti denge derişimi, ppm, mmol/L veya mmol/100g
C_o	çözelti başlangıç derişimi, ppm, mmol/L veya mmol/100g
D	Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa da bağlı bir sabit
E_A	Aktivasyon enerjisi
k	Langmuir denklemleri sabiti
k	Boltzmann sabiti
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti
k_d	Desorpsiyon hız sabiti
K	Adsorpsiyon denge sabiti
ln	doğal logaritma
m	Adsorbanın miktarı, g
n	Mezogözenekler tümüyle dolana dek katıda tutulan maddelerin toplam miktarı
n	Adsorpsiyonun herhangi bir anında tutunan toplam madde miktarı
n	Gram katıda adsorplanan gazın molar miktarı, mol/g
n_f	Fiziksel adsorpsiyonda tutunan madde miktarı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
n_k	Kimyasal adsorpsiyonda tutunan madde miktarı
n_k	Korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin mol miktarı
n_m	Mol olarak tek tabaka kapasitesi
n_0	mol olarak çözeltinin miktarı
P	Adsorplanan gazın kısmi basıncı
P_0	Doygunluk basıncı
pH	Hidrojen iyonu molar derişiminin kologaritması
q	Net adsorpsiyon ısısı
q_1	birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı
q_2	Adsorplanan maddenin yoğunlaşması ısısı
r_{ads}	Adsorpsiyon hızı
r_{des}	Desorpsiyon hızı
R	İdeal gaz sabiti
t	Tabaka kalınlığı, nm
T	mutlak sıcaklık, °K
V	Adsorplanan gaz hacmi
V_m	Tek tabaka için gereken gaz hacmi
V_{mi}	Mikrogözenek hacmi, cm ³ /g
V_s	Adsorplanan gazın sıvı haldeki hacmi, cm ³ /g
W	Adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir nicelik
x	m gram madde tarafından adsorplanan miktar
x_1	Çözücünün sıvı fazdaki mol kesri
x_2	Çözünenin sıvı fazdaki mol kesri
ΔG	Serbest enerji değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
β	Adsorplanan maddeye bağlı bir sabit
θ	Kaplanan yüzey kesri
σ	Sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimi

SİMGELELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
Å	Angstrom
bkz	Bakınız
DZ	Doğal zeolit
eg	Eşdeğer gram
et al.	Ve diğerleri
g	Gram
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry Commission
İL	İllit
K-1	Kaolin-1
K-2	Kaolin-2
KDK	Katyon değişim kapasitesi
meg	Mili eşdeğer gram
mg	Miligram
ml	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
MM	Metilen mavisi
O	Oktahedral tabaka
OF	Orto-fenantrolin
ÖYA	Özgül yüzey alanı
ppm	Parts per million
SF	Seyrelme faktörü
SS	Sivrihisar sepioliti
T	Tetrahedral tabaka
UB	Uşak bentoniti
Vd	Ve diğerleri

1. GİRİŞ

Yüzey kimyası, adsorpsiyon ve kataliz araştırmalarında kullanılan katı maddelerin özgül yüzey alanı, onların en önemli karakteristiklerinden biridir. "Yüzey alanı" kavramı, katının dış yüzeyinden ziyade, küçük gözeneklerin yüzeylerini de içerecek şekilde iç yüzeyi ile bağlantılıdır. Adsorpsiyon ve kataliz açısından önemli olan iç yüzey alanıdır.

Yüzey alanı belirlenmesinde gaz adsorpsiyonu, çözülden çözünenin adsorpsiyonu, ıslanma ısısı gibi doğrudan yöntemler ve civa porozimetresi, DTA, gaz geçirgenliği gibi dolaylı yöntemler kullanılmaktadır.

Bunlardan en yaygın Brunauer, Emmett, Teller tarafından geliştirilmiş olan gaz adsorpsiyonu yöntemidir. Bu yöntemin fiziksel temeli, katı yüzeyi üzerine 77 K'deki azot gazının adsorpsiyonudur ve IUPAC tarafından bütün katılar için standart bir yöntem olarak önerilmiştir.

Bu yöntemin dezavantajı, ölçme süresinin uzunluğu, pahalı ve karmaşık bir aygıt düzeni gerektirmesidir. Bu yüzden, katıların yüzey alanı ölçümlerinde, pratikliği nedeniyle çözülden çözünenin adsorpsiyonu yaygın olarak kullanılır.

Çözülden adsorpsiyon çalışmalarında yağ asitleri, polimerler, iyonlar, boyarmaddeler ve elektrolitler kullanılır. Bu maddelerin moleküler kesit alanlarının ve yüzey üzerine yönelmelerinin kesin olarak bilinmemesi gibi çeşitli nedenlerle, çözülden adsorpsiyonla, farklı çözünen maddeler kullanarak aynı katı için mutlak bir sonuç elde edilememektedir. Bu yüzden çözülden adsorpsiyon ancak karşılaştırmalı sonuçlar için kullanılmalıdır.

Bu çalışmada, farklı kristal yapılarıdaki kil örnekleri üzerinde, yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla, iki çeşit çözünenin (metilen mavisi ve orto-fenantrolin) sulu çözülden adsorpsiyonu incelenmiştir. Bulunan sonuçlar, killerin kristal yapıları, katyon değişim kapasiteleri ve BET yüzey alanları gözönüne alınarak yorumlanmaya çalışılmıştır.

2. KİL MİNERALLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde ya da rüzgar ve su gücü ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır. Jeoloji ve toprak biliminde, mineral karışımları ya da toprakların partikül boyutu 2 μm 'den daha küçük olan kesimleri kil olarak tanımlanagelmiştir. Seramikçiler için kil, ıslatıldığında işlenebilecek ölçüde plastik özellik gösteren, kurutulduğu ya da kızdırıldığında ise sertleşebilen bir katı maddedir (Sarıkaya, 1987).

Killerin meydana geldiği esas kayalar kompleks alümina silikatlardır. Hava şartları altında bunlar hidrolize olur, alkali ve toprak alkali iyonları çözünebilir tuzlar meydana getirir ve dönüşürler, kalanlar ise değişik bileşimde ve yapıda hidratlı alümina silikatlar ve silikayı içermektedir.

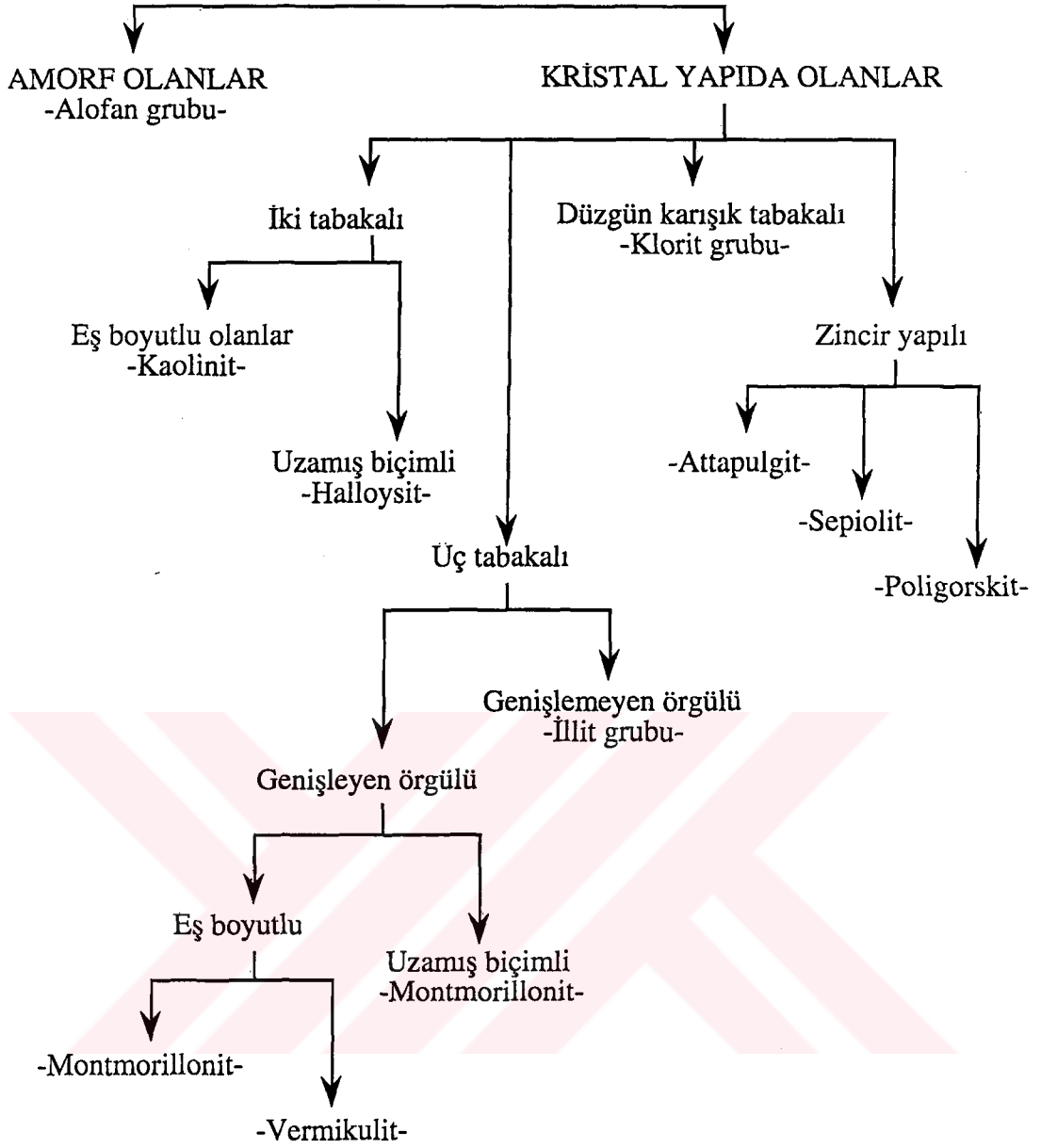
Alüminyumun hidratlı silikatları "kil maddesi" olup killere esas karakteristiklerini vermektedir. Bu maddenin önemli özelliklerinden biri partiküllerin aşırı inceliğidir (Sümer, 1990).

Ralph E. Grim'e göre killer Şekil 2.1.'deki gibi sınıflandırılmıştır.

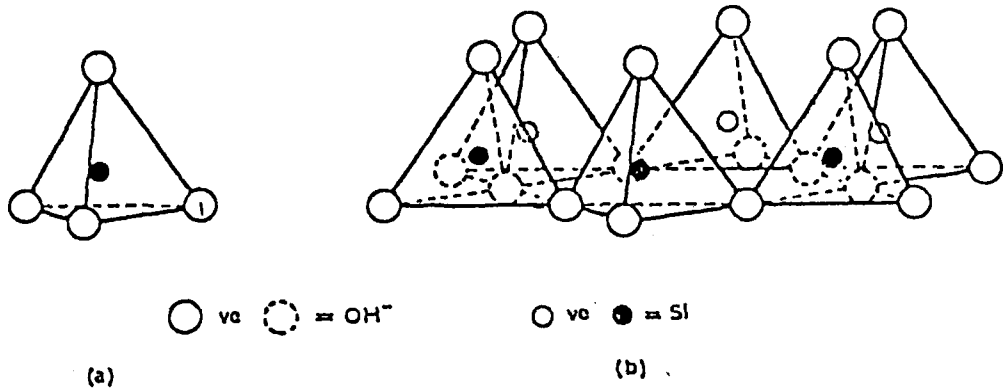
2.1. Kil Minerallerinin Yapısı

Tüm kil minerallerinin farklı iki yapı taşından oluştuğu belirlenmiştir (Grim, 1968). Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron (T) tabakası ya da diğer adıyla silika tabakası oluşur.

Merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan ikinci yapı taşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedron (O) tabakası ya da diğer adıyla alümina tabakası oluşur. Alümina tabakasına gibsit tabakası da denilmektedir. Yük denkliğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedronlardan yalnızca 2/3'ünün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde herbir oktahedronun merkezi dolu olan magnezya ya da brusit tabakası oluşur (Sarıkaya, 1987).

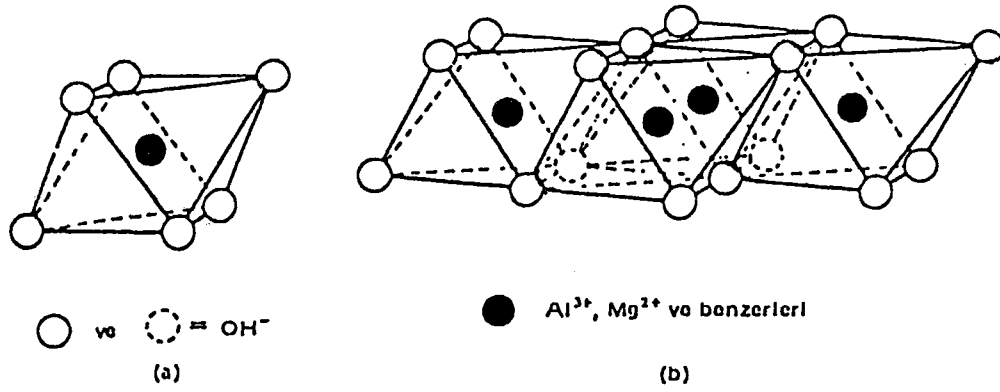


Şekil 2.1. Kilerin sınıflandırılması



Şekil 2.2. a) Düzgün dörtyüzlü (tetrahedron, T) yapıtaşı

b) Silika adı verilen düzensiz dörtyüzlüler tabakası



Şekil 2.3. a) Düzgün sekizyüzlü (oktahedron, O) yapıtaşı
b) Alümina adı verilen düzgün sekizyüzlüler tabakası

Bu tabakaların T-O şeklinde üstüste sıralanmasıyla kaolinit mineralinin birim katmanı, TOT şeklinde üstüste sıralanmasıyla da montmorillonit mineralinin birim katmanı oluşur.

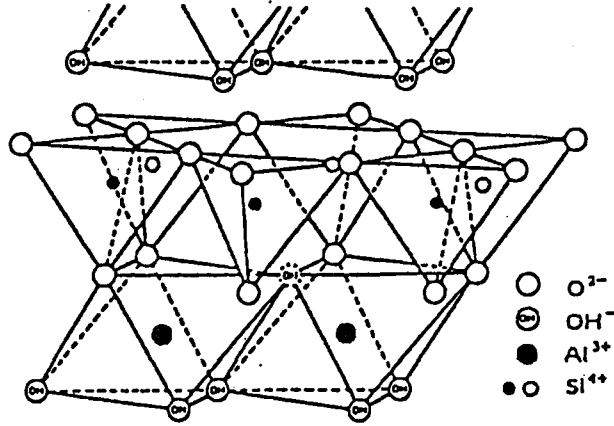
2.2. Başlıca Kil Mineralleri

Kaolinit türü kil mineralleri: En basit kil mineral grubu kaolinit grubudur. Bu grupta; kaolin, dikit, nakrit, anauxit, halloysit, yüksek ve alçak sıcaklık mineral formları, livesit gibi mineraller bulunmaktadır (Sümer, 1990).

Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin TO şeklinde simgelenen ve kalınlığı 0,72 nm olan birim katmanı oluşmuştur.

Çok sayıda katmanın üstüste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve bu partiküllerin de gelişigüzel dağılarak biraraya gelmesiyle kaolinit minerali oluşmuştur. Kaolinit mineralinin tüm özelliklerini gösteren en küçük kristale "birim hücre" adı verilir (Sarıkaya, 1987).

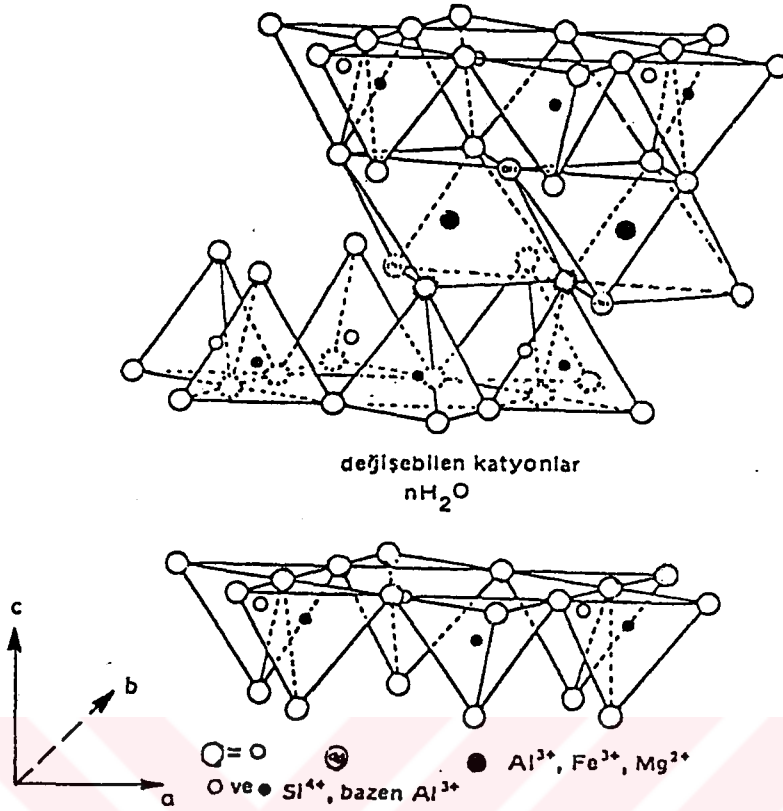
Kaolinit grubuna ait yapı formülü, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ ' dir (Grim, 1968; Arcasoy, 1983; Sarıkaya, 1987). Oksitler cinsinden tanımlanan teorik bileşimi şöyledir: SiO_2 %46,54, Al_2O_3 %39,5, H_2O %13,96 (Grim, 1968; Arcasoy, 1983).



Şekil 2.4. Kaolin mineralinin birim katmanı

Montmorillonit türü kil mineralleri: İki silika tabakası arasına bir alümina tabakasının girmesiyle montmorillonit mineralinin TOT şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. İki silika tabakasındaki bazı tetrahedronların tepeleri alümina tabakasındaki oktahedronların köşelerine ortaklaşa kullanılan oksijen iyonları ile bağlanmıştır. Çok sayıda TOT birim katmanının birbirine paralel olarak üstüste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri oluşmuştur. Bu partiküldeki katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Herbir katmanın c eksenı yönündeki kalınlığı su miktarına bağılı olarak 0,92 nm ile 21,4 nm arasında değişmektedir. Partiküllerin gelişigüzel karışmasıyla montmorillonit minerali oluşmuştur. Katmanlar arasındaki su ve değişebilen katyonlar gözönüne alınmadığı zaman montmorillonit mineralinin birim hücresinin formülü $(OH)_4 Al_4 Si_8 O_{20}$ şeklinde verilebilir (Sarıkaya, 1987). Teorik bileşimi %28,2 Al₂O₃, %66,8 SiO₂ ve %5 H₂O şeklindedir (Arcasoy, 1983).

Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si⁴⁺ yerine Al³⁺ ve Fe²⁺ gibi, alümina tabakasındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al³⁺ yerine Mg²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ ve Li⁺ gibi yükseltgenme basamağı daha küçük iyonların geçmesi nedeniyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu negatif yük fazlalığı katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içinde elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasında bulunan Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirdiklerinden dolayı "değişebilen katyonlar" olarak anılmaktadır. Montmorillonit ve diğer kil minerallerinin 100 g içinde



Şekil 2.5. Montmorillonit mineralinin birim katmanı

bulunan değişebilen kationların eşdeğer kütle sayısı "kation değişirme kapasitesi (KDK)" olarak tanımlanmıştır.

Sodyum iyonu katmanlar arasında çok miktarda suyun girmesine ve mineralin şişmesine yol açarken, kalsiyum iyonu daha az miktarda suyun girmesine ve mineralin de daha az şişmesine yol açmaktadır. Buna göre şişen sodyum montmorillonitler ve şişmeyen kalsiyum montmorillonitler oluşmuştur. İyon değişimi ile şişen ve şişmeyen montmorillonitler birbirine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir. Montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile smektit grubu kil mineralleri oluşmuştur (Sarıkaya, 1987).

Montmorillonit doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. Yüksek oranda Al_2O_3 ve MgO ile oluşan formuna beidellit ve yüksek oranda Fe_2O_3 içeren formuna da nontronit denir.

Genellikle bentonit formuna sahip olan bu mineral emaye, sır ve çamurlarda plastiklik için kullanılır. Bentonitik kil mineralleri çok ince tanelidirler. %40 dolayında <0,06 mikron taneciğe sahiptirler.

Elektron mikroskopla yapılan gözlemlerde, kaolinitin iyi oluşmuş kristallerine

karşın, montmorillonitin kristallerinin çok küçük, ince belirsiz şekiller ve zengin yüzeyler şeklinde olduğu izlenir (Arcasoy, 1983).

İllit türü kil mineralleri: Montmorillonit minerali için tanımlanan TOT katmanlarındaki Si^{4+} iyonlarının bir kısmı yerine daha küçük yükseltgenme basamağındaki iyonların geçmesiyle genel formülü $(\text{OH})_4 \text{K}_y (\text{Al}_4, \text{Fe}_4, \text{Mg}_4, \text{Mg}_6) (\text{Si}_{8-y} \text{Al}_y) \text{O}_{20}$, $y= 1,0 - 1,5$ olan illit ya da hidrotize mika adı verilen kil minerali oluşmuştur. İllit mineralinin birim katmanının kalınlığı 1 nm kadardır. Yük denkliğinin büyük bir kısmı katmanlar arasına giren ve mineralin şişmesini önleyen K^+ iyonları tarafından sağlanmaktadır. Katmanlar arasındaki K^+ iyonlarını değiştirebilen katyonlar gibi kolaylıkla uzaklaştırmak olanaksızdır (Sarıkaya, 1987).

TOT katmanlarındaki oktahedronların merkezinde bulunan Al^{3+} iyonu yerine Mg^{2+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} gibi iyonların değişen oranlarda girmesiyle değişik bileşimlerde illit mineralleri oluşmuştur. İllite benzeyen bir mika minerali olan muskovitin formülü $(\text{OH})_4 \text{K}_2 (\text{Si}_6\text{Al}_2) \text{Al}_4 \text{O}_{20}$ şeklinde verilebilir (Sarıkaya, 1987; Arcasoy, 1983).

Klorit türü kil mineralleri: Kloritlerin yapısı değişimli olarak mikamsı ve brusitimsi tabakaları içermektedir. Mika tabakası Si^{4+} yerine kısmen Al^{3+} geçmesinden dolayı negatif, brusit tabakası ise Mg^{2+} yerine kısmen Al^{3+} geçmesinden dolayı pozitif yüklüdür. Buna göre, elektrostatik çekim ile TOT-O katmanı oluşmaktadır ve izomorfik iyon değişimleri ile farklı klorit mineralleri ortaya çıkmaktadır (Sarıkaya, 1987).

Sepiolit - poligorskit - attapulgit türü kil mineralleri: Lifli yapıdaki kil mineralleridir. Bu minerallerde, diğerlerine benzer yapı gözlenir. Ortada Al-Mg'un sekizyüzlüleri ile bunların iki tarafında yer alan Si dörtyüzlülerinin dizilmesi ile meydana gelmiştir. Bileşim yapılarındaki küçük farklılıklardan dolayı bu mineraller poligorskit - attapulgit ve sepiolit olarak ikiye ayrılırlar (Grim, 1968). Sepiolit ve attapulgit minerallerinin yarı birim hücrelerinin formülleri sırasıyla $(\text{OH})_6 \text{Mg}_9 \text{Si}_{12} \text{O}_{30} (\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{OH})_2 \text{Mg}_5 \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH}_2)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ şeklindedir (Sarıkaya, 1987).

Alofan türü kil mineralleri: Amorf yapılı oldukları X ışını kırınımı ile görülmüştür. Bu tip killerde bazen oktahedral modeller içinde O^{2-} ve Al^{3+} 'un ve tetrahedral modeller içinde O^{2-} ve Si^{4+} 'un sıralanması mümkündür (Grim, 1968). Bu, bir mineral yapısı göstermekle birlikte gerçek bir mineral değildir (Sümer, 1990).

2.2.1. Bentonit

Ana minerali montmorillonit ya da montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile türeyen smektit grubunun bir başka elemanı olan killere genel olarak "bentonit" adı verilmektedir. Ana minerali Na-M olanlara sodyum bentonit (Na-B), ana minerali Ca-M olanlara ise kalsiyum bentonit (Ca-B) denilmektedir. Su ile çok şişen Na-B'lerin süspansiyonları uzun ömürlü olduğu halde, su ile az şişen Ca-B'lerin süspansiyonları kısa ömürlü olmaktadır (Low ve Morgheim, 1979). Bentonit içinde ikinci kil minerali olarak genellikle illit bulunmaktadır.

İçerdiği smektit grubu mineralinin özelliklerine bağlı olarak şişen ve şişmeyen bentonitler yanında doğada ara bentonit (Na - B + Ca - B), meta bentonit (smektit + illit) ve çamaşırcı toprağı (smektit + attapulgit) gibi bentonit türlerine de rastlanmaktadır. Bentonit yerine volkanik kil, mineral sabun, ağartma kili, ağartma toprağı, adsorplayıcı toprak ve adsorplayıcı kil gibi isimler de kullanılmaktadır (Önal vd., 1993).

Bentonitin kristal yapısının bir birim hücresi, bir Al-O-OH oktahedral alümina tabakasının, iki Si-O tetrahedral silika tabakası arasına girmesiyle oluşmuş olup, bu tabakalar birbirine iyonik bağlarla bağlıdır. Yüzlerce birim hücrenin üstüste istiflenmesiyle bentonit minerali meydana gelir.

Birim hücreler arasında kil çeşidine göre değişen su molekülleri ve çeşitli katyonlar içeren aralıklar vardır. Bu yapısal birimlerin geniş yüzeyleri doymamış bağlar nedeniyle negatif, dar kenar yüzeyleri ise Al^{3+} iyonları nedeniyle pozitif yüklüdür (Güngör ve Erzan, 1993).

Bentonit en az %85'i montmorillonit mineralinden oluşun ince taneli bir kildir.

Kimyasal formülü $(OH)_4 SiO_8 Al_4O_2 \cdot nH_2O$ olan ve bileşimindeki su miktarı büyük değişiklikler gösteren montmorillonit SiO_2 %48-56, Al_2O_3 %11-22, Fe_2O_3 %0-5 MgO %4-9, CaO %8-8,5, H_2O %12-21 içerir. Ayrıca bazen az miktarda K_2O ve Na_2O 'da görölmektedir.

Beyaz, gri-beyaz, bazen mavimsi, pembe, yeşil tonlara sahip olan montmorillonit toprağımsı gevşek veya kompakt kitleler halinde bulunur. Tek kristalinin sertliği kesin olarak bilinmemekle beraber çok yumuşaktır. Yoğunluğu 1,7-2,7 arasında değişir.

Bentonitler zayıf konsantrasyondaki alkali çözeltiler tarafından kolloidal hale getirilirler. Tersine zayıf konsantrasyonlu asitler ve kuvvetli konsantrasyonlu alkaliler

tarafından çökeltirilir. Eğer bentonit saf su ile şişer ve bir alkali (NaOH) ilave edilirse jel teşekkül eder, gittikçe koyulaşır. Tersine olursa kolloid olur ve jel sulanır. Şu halde elektrolitlerin killer üzerine etkileri spesifik farklar gösterirler. Sıcaklık ile şişme özelliği arasında belli bir paralellik vardır. Bentonit koloidal özelliklerinden dolayı yağ emülsiyonlarının ya da hidrokarbon bağlayıcılarının bağlayıcılık özelliklerini kuvvetlendirirler.

Bünye suyundaki katyon cinsine göre iki tip bentonit ayrılmaktadır:

- a) Alkali bentonitler
- b) Toprak alkali bentonitler

Alkali bentonitler (Na-Bentonit) tipik suda şişen ve bir jel teşkil eden bentonitlerdir. Toprak alkali bentonitler ise suya karşı herhangi bir kil gibi davranırlar. Yani dağılarak yayılırlar. Bundan dolayı yarı bentonit ismini alırlar.

Bentonit eski çağlarda bilhassa Romalılar devrinde sonraları Anadolu'da başkili olarak bilinmekte ve kullanılmakta idi. Modern dünyada ise 100 yıl kadar önce adeta yeniden keşfedilen bentonitin sanayide yerini alabilmesi için 1920'leri beklemek gerekmiştir. Sanayileşme ile birlikte son yıllarda tüketim hızla artmıştır.

Türkiye'de ilk ciddi talepler petrol sondajlarının başlamasıyla 1940 yıllarında başlamıştır. 1960'lardan sonra ise gelişen sanayinin arıtma-rafinasyon-döküm kumlarının bağlama sorunlarını çözümlenmek ve nihayet son aşamada demir çelik fabrikalarının hammadde ihtiyacını karşılayacak pelletleme tesislerinin bağlayıcı kil isteklerini gidermek üzere bentonit önemli sanayi hammaddelerinden biri olmuştur (Sarız ve Nuhoglu, 1992).

Bentonitlerin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- 1) Döküm sanayii:

Bentonit, kalıp malzemesi olarak kullanılan kumlara bağlayıcı özellik kazandırır ve kalıpların bağlayıcısı olarak %2'den %15'e kadar katılabilir. Döküm sanayiinde kullanılan bentonitte istenen en önemli özellik minimum miktarda kille, yüksek bağlama mukavemetinin ve kum kalıplarında yüksek gaz geçirgenliğinin elde edilmesidir.

- 2) Demir cevherlerinin pelletlenmesi:

Toz demir cevherlerinin pelletlenmesinde %0,5 oranında katılan bentonitin bağlayıcı özelliğinden yararlanır.

- 3) Sondaj alanında kullanılması:

Su ile karıştırılan bentonit sondaj sırasında matkap uçlarını ve borularını soğutma,

yağlama ve sondajdan çıkan parçalanmış ince maddelerin yeryüzüne çıkmasını sağlar (T.B.T.K. Proje Notları, 1976). Sondaj alanında kullanılan bentonitler, suya geçirimsiz, yüksek su adsorpsiyon özelliği olan, tiksotropi özelliği yüksek bir jel teşkil edebilen bentonitlerdir (Seyhan, 1972).

4) Gıda sanayii:

İçkilerin içindeki bulanıklık veren yabancı maddelerin flokülasyon ile tutulmasında kullanılır. Berraklaştırma işlemi için, düşük şişme özelliği gösteren bentonitler kullanılır.

Yağların rengini gidermek amacıyla da bentonit kullanılır. Yağların ağartma işlemi, renk veren maddelerin absorpsiyonu ile sağlanır. Kullanılan bentonitin şişme özelliğinin düşük olması istenir. Asit ile aktifleştirilmiş bentonitler ya da buna gerek duyulmadan aktif olan bentonitler bu alanda kullanılır (T.B.T.K. Proje Notları, 1976).

5) İlaç Sanayii:

Alkali bentonitler merhemde dolgu maddesi olarak ve çok kuvvetli ilaçların seyreltilmesinde kullanılır. Bazı ilaçların süspansiyonda kalması için kullanılır. İç organların röntgenlerinin çekilmesinde kullanılan baryum sülfatı süspansiyon şeklinde tutan en önemli maddelerden biri yine bentonittir.

6) Seramik Sanayii:

Seramik hamurunun plastisitesini arttırmak, hamurun homojen karışımını sağlamak, kuruma çatlaklarını azaltmak ve kuru mukavemetini arttırmak için kullanılır (T.B.T.K. Proje Notları, 1976). Seramik sanayiinde kullanılan bentonitlerde aranan en önemli özellikler, bağlayıcı özelliğinin yüksek olması, piştikten sonra renginin beyaz olması ve ateşe dayanıklı olmasıdır (Seyhan, 1972). Sırlara öğütme sırasında ilave edilen bentonit, sıranın dibe çökmesini önleyerek süspansiyon şeklinde kalmasını sağlar.

7) Çimento Sanayii:

Portland çimentosuna %1 katkı maddesi olarak bentonit ilavesi ile mekanik özellikler artırılıp, donma süresi kısaltılır. Portland ve magnezyum çimentosu ile alçı karışımındaki gözenekleri doldurmak için az miktarda kullanılan bentonit çimentoyu su geçirmez hale getirir.

8) Kağıt Sanayii:

İnce taneli olduğundan dolgu maddesi olarak kullanılır. Kağıda kayganlık verir, kağıt endüstrisinde kullanılan eleklerin tıkanması, makinaların kağıt hamurundaki reçinelerin etkisiyle kirlenmesini önler. İnce taneli ve kuvars içermeyen, beyaz renkli, sabun kayganlığında alkali saf bentonit olması gerekmektedir.

9) Diğer kullanım alanları:

İnşaat sanayiinde bentonitin su absorplaması, jel meydana getirerek suyu geçirmemesinden yararlanır. Bağlama özelliğinden yararlanarak, baraj inşaatlarında kullanılır.

Bentonitler yağları absorbe etme özelliklerinden dolayı sabun sanayiinde kullanım alanı bulur. Kolloidal bentonit, süspansiyon yüzey gerilimini azaltmakta ve sabunun daha iyi dağılmasını sağlamaktadır.

Bentonit kolloidal özelliği, katyon değişim özelliği ve gübredeki çözünebilir tuzların ortamdandan çabuk uzaklaşmasına engel olması nedeniyle gübre sanayiinde kullanılabilir.

Alkali bentonitler, renkleri ve boyları adsorbe etme özelliğine sahip ve devamlı süspansiyon oluşturacak kadar ince taneli olduğu için soğuk su boylarında, badanalarda, emayelerde, matbaa mürekkeplerinde yağlı boylarda kullanılır.

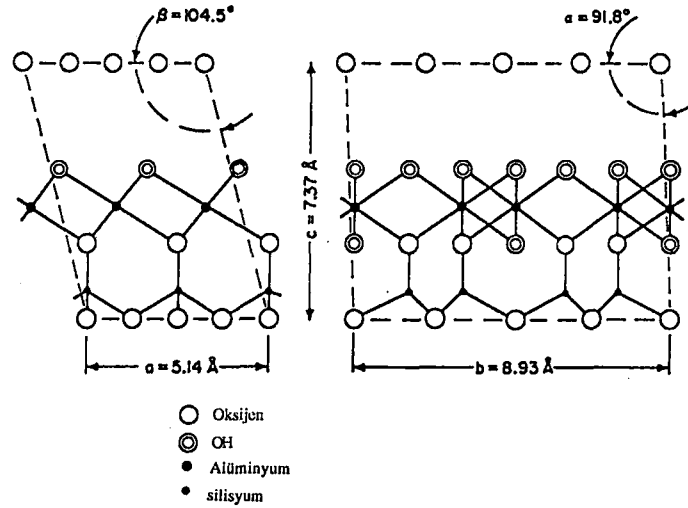
Süspansiyon haline getirilen bentonit püskürtülerek, yanan bölgelerin oksijenle teması kesilmektedir. Bu özelliğinden olayı yangın söndürücülerde kullanılır.

Mineral asitlerle aktiflenmiş bentonitler, ağır petrol ürünlerinin parçalanmasında katalizör olarak kullanılır (T.B.T.K. Proje Notları, 1976).

2.2.2. Kaolin

Ana minerali kaolinit olan killere "kaolin" adı verilir. Kaolinin temel yapısı $(OH)_4Al_2(SiO_5)$ olarak belirtilir. Kaolin grubu killerde birim hücrenin diyagramı Şekil 2.6.'da verilmiştir. Kaolin birim hücreninin a eksenini $5,14 \text{ \AA}$, b eksenini $8,93 \text{ \AA}$ ve c eksenini $7,37 \text{ \AA}$ 'dur (Norton, 1978).

Bir kaolinin teknolojik değeri, pişme rengini etkileyen oksitlerin yanısıra, yıkama ile atılabilen kuvars ve feldspat miktarına da sıkı sıkıya bağlıdır. Kaolin yataklarının çoğunda kaolinit mineralinin yüzdesi genellikle %50'nin altındadır. Bazı endüstri kolları bu ham kaolini olduğu gibi kullanmaktadır (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).



Şekil 2.6. Kaolinin birim hücresi

Kaolinde kation değişiminin nedeni, silika-alümina biriminin uçlarındaki kırılmış bağlardır. Bentonite göre çok daha küçük bir KDK'ne sahiptir.

Killerde anyon değişim özellikleri üç nedene dayanmaktadır. Bunlar; kırılmış bağların varlığı, yapıda değişebilen OH⁻ iyonlarının varlığı ve kil yapısında anyon geometrisine uygun boşlukların varlığıdır. Kaolinin anyon değiştirme kapasitesi KDK'den daha büyüktür ve bunun sebebi olarak yapısındaki çok sayıda hidroksil varlığı gösterilir.

Kaolin grubu killerde katmanlar arasındaki güçlü bağlanma su alma yeteneğini azaltır.

Yapıştırıcı maddede aranan özelliğe göre farklı oranlarda değişik kil türleri kullanılmaktadır. Birçok yapıştırıcıda kullanılan kil türü kaolindir. Kaolin yüzeyi genişletip yapışkanın iyi dağılımını sağlamakta ve ürünün adsorpsiyon kapasitesini düşürmektedir. Kullanılan kaolinin aşırı ince boyutlu olmayıp orta boyuttaki partiküller halinde olması daha iyi netice vermektedir.

Özellikle portland çimentosu üretiminde kullanılacak en uygun kil türü kaolindir.

Tekstil sanayiinde killer yapışkan ve boya ile birlikte kullanıldığı gibi kumaşın bazı özelliklerini iyileştirmek amacı ile de kullanılmaktadır. Döşemelik kalın kumaşların imalatında dolgu maddesi olarak kullanılacak kil 2-5 mikron boyutunda hazırlanmaktadır. Su alarak şişmemesi ve beyaz oluşu nedeniyle tekstil sanayiinde kullanılan kil kaolindir.

Özellikle baskı mürekkeplerinin imalinde kaolin kullanılmaktadır. Yazı, baskı,

gravür mürekkepleri imalatında kullanılan kaolin 2 mikrondan küçük boyutlu olmalıdır.

Derinin rengini açması ve yumuşatması gibi etkilerinden dolayı kösele imalatında da kaolin kullanılmaktadır. Gözeneklere kolayca girebilmesi için küçük boyutlu kaolin tercih edilmektedir.

Mide ve bağırsaklarda bazı toksinleri adsorplaması, mide asitini düzenlemesi nedeniyle kaolin ve aktive edilmiş attapulgit direkt ya da etkin bileşenlerle birlikte ilaç olarak kullanılmaktadır. Harici kullanılan krem türü ilaç ve kozmetiklerin imalatında da kaolin, bileşen veya dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

Boya üretiminde önceleri sadece inert dolgu maddesi olarak kullanılan killer, bugün bazı boyaların temel bileşeni durumundadır. Boya endüstrisinde yaygın kullanılan kil kaolin olup partikül boyutu 0,5-5 mikron arasında değişmektedir. Kaolin kullanılmadan önce genellikle su ve asit ile yıkanmakta ve beyazlatılmaktadır. Su boyaları ve yağ reçineli boyalarda yüksek yağ absorplama yeteneği nedeniyle kaolin diğer killerden daha fazla tercih edilmektedir. Bazı boyalarda kullanılan kaolin 800-900°C civarında kalsine edilmektedir.

Pamuk, keten ve muhtelif ağaç selüloz liflerinin keçeleştirilmesi ve birbirine bağlanması ile hazırlanan kağıt, yazma ve boyama için uygun değildir. Kağıt yüzeyinin yazma ve boyama için uygun hale getirilebilmesi için reçine ve nişasta gibi bağlayıcıların yanında bilhassa lif boşluklarının doldurulması için bazı inorganik maddeler de katılmaktadır. İnorganik maddeler olarak CaCO_3 , CaSO_4 kullanıldığı gibi özellikle saf beyaz kil daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Gerek lifler arasını doldurmada gerekse yapıştırıcı ile kullanılan kilin kağıt içindeki oranı hayli yüksektir. Kağıt sanayiinde kullanılan kil türü genellikle kaolindir. Dolgu ve yüzey kaplamasında kullanılan kaolin yüksek saflıkta, beyaz ve çok ince partiküllü olmalıdır.

Plastik maddelerin üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılan kil türü kaolindir. Çok ince partiküllü kaolinin reçinelerde çok kolay dağıtılabilmesi kullanımda tercih edilmesine neden olmaktadır (Yazıcılar, 1991).

Kaolin seramik sanayiinde başlıca kullanılan hammaddelerden biridir. Seramikte eritici madde olarak kullanılan feldspat ve kuvars 1150°C civarında eriyerek kaolini bağlarlar ve sinterleşmeyi gerçekleştirirler. Erime ile sinterleşme arasındaki mesafe büyük olmalıdır. Karbonatlar bu mesafeyi kısalttığı için kaolin içinde istenmeyen maddelerdir.

Porselen yapımında kullanılan kaolinin kuruma ve pişme küçülmesinin belli boyutlarda olması istenir (Sarıız ve Nuhoglu, 1992).

Ülkemizde önemli kaolin yatakları Balıkesir, Çanakkale, Uşak, Bursa, Bilecik, Eskişehir, Gümüşhane, Nevşehir yörelerinde bulunmaktadır. Dünyada ise ABD, İngiltere, Rusya ve Çekoslovakya kaolin bakımından ilk sıralarda yer almaktadır.

2.2.3. Sepiolit

Hidratlı bir magnezyum silikat olan sepiolit lifli yapıda bir kil mineralidir. Yapısal formülü $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ şeklinde verilir (Çetişli, 1989). Tetrahedral ve oktahedral birim hücrelerince çevrelenmiş ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Tekin, 1973).

Sepiolit elektriksel yükler bakımından nötr olup bu nedenle iyon değişim özelliği yoktur. Silikat zinciri boşluklarına yerleşen ve zeolitik su adını alan sular belirli bir sıcaklıkta yapıyı terkederler. Kuru numuneler ise suya atıldıklarında, su emme özelliği gösterirler. Genelde beyaz renkli olan sepiolit yaşken yumuşak olup, kuruyunca sertleşir. Kuru haldeki yoğunluğu $2-2,2 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Doğada farklı özelliklerde sepiolit minerallerine saf olarak rastlanmasına karşın, genellikle diğer minerallerle karışık halde bulunurlar. Bunlar diğer kil mineralleri olabildiği gibi kil dışı mineraller de olabilir. Kil minerallerinin başında attapulgit ve poligorskit yanında tabakalı yapıdaki smektit gelmektedir. Optimum koşullar sağlandığında lifli ve tabakalı yapıdaki kil mineralleri arasında tersinir bir kristal dönüşümünün olduğu gözlenmektedir. Sepiolit ile doğal olarak karışmış kil dışı minerallerin başında dolomit gelmektedir (Grim, 1968).

Türkiye'de üretilen sepiolit pipo, ağızlık, süs eşyası ve hediyelik eşya olarak işlenmekte, yurt içi ve yurt dışında pazarlanmaktadır.

Sepiolit işleme artıklarının değerlendirilmesi amacı ile sigara filtresi yapımında kullanılması araştırılmış ve sigara başına 50 mg daha fazla sepiolit kullanılmasında mevcut filtreler göre nikotin ve zifirin daha fazla alıkonduğu belirlenmiştir.

Sepiolit sıvı evrede bilhassa bazik karakterli molekülleri seçimli ve etkin biçimde adsorplamaktadır. Sepiolitin bu özelliğinden yararlanılarak sıvı bitkisel yağ, petrol ürünleri, şeker rafinasyonu, şarap, kağıt sanayii gibi diğer killerin de kullanıldığı sanayilerde renk giderici, saflaştırıcı, kalite iyileştirici olarak kullanılmaktadır.

Sepiolit çözelti ortamında metal katyonları için de iyi bir adsorbandır. Bu alanda sertleşmiş yağlardan metallerin uzaklaştırılmasında, filtrasyonda, kirli su arıtımında ve

toprak iyileştirilmesinde kullanılmaktadır.

Doğal ve asit aktivasyonu ile hazırlanan sepiolit kauçuk, plastik ve polimer dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

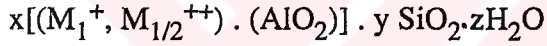
Sepiolitin sahip olduğu yüzey asit-baz merkezleri ile dehidrojenasyon, dehidrasyon, izomerleşme, esterleşme, aldol kondensasyonu, alkol ve ketonların arasında hidrojen transferi ve kriting reaksiyon türlerini katalizlediği bilinmektedir (Evcin ve Esen, 1989).

Sepiolitin düşük kaliteli olanları otomobili sanayiinde yakıt temizlemede ve uzay araçlarının başlık kaplamalarının yalıtılmasında kullanılmaktadır (İnel, 1990).

Türkiye dışında İspanya, Kenya, Tanzanya, Japonya, ABD, Fas gibi ülkelerde de sepiolit yatakları bulunmaktadır. İşlenebilir kalitede olmayan sepiolit ve işleme artıkları sepiolitinin yaygın kullanımı adsorban şeklinde olmaktadır (Çetişli, 1989).

2.2.4. Zeolit

Zeolitler alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Genel yapısal formülleri:



olarak verilebilir. Burada M^+ , Na^+ ya da K^+ gibi tek değerlikli bir katyon, M^{++} ise Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} gibi iki değerlikli bir katyondur. SiO_2/AlO_2 mol oranı (y/x) zeolit türüne bağlı olarak değişir.

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde oksijenden çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve köşelerde de oksijen iyonları bulunur. Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerliğini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Dörtyüzlünün uzayda değişik biçimde birleşmelerinden zeolitinin bir bal peteğine benzer gözenek ve kanalları içeren kristal yapısı oluşur. Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlarca sağlanır.

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar da içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği

halkalarla bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit, pencere olarak adlandırılır ve pencere boyutu halkalardaki atom sayısı ile orantılıdır. Pencere boyutu 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerir.

Bazı zeolitlerde boşluk sistemleri, pencerelerle birbirine bağlanmış gözenekler yerine bir kanallar sistemi olarak daha iyi tanımlanabilir. Bu duruma örnek olarak mordenit zeoliti gösterilebilir.

Zeolitlerdeki Si/Al oranı zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen önemli faktörlerden bir tanesidir. Bazı zeolitlerde Si/Al oranı belirli sınırlar içerisinde değiştirilebilir. Si/Al= 1 oranı zeolitler için ulaşılabilecek en yüksek alüminyum miktarıdır. Si/Al oranı arttıkça iç yüzey homojenleşir. Silikaca zengin bazı zeolitler hidrofobik ya da organofilik bir iç yüzeye sahiptirler. Hidrofobik özelliklerin Si/Al oranının 10'a yakın olduğu durumlarda başladığı gözlenmektedir.

Bazı zeolitlerde alüminyumun bir bölümü mineral asitleri aracılığıyla ya da kompleks oluşturma yoluyla yapıdan uzaklaştırılabilir. Si/Al oranına bağlı olarak katyon derişiminin değişmesi adsorplama, katalitik tepkime ve katyon değiştirmelerde özel etkileşimlere tesir eder.

Zeolitler başka iyonları içeren çözeltilerle temas gelmeleri durumunda bu iyonlarla zeolit içinde bulunan katyonlar yer değiştirebilirler. Bu olay iyon değiştirme uygulamalarının temelidir (Yücel, 1987).

Ülkemizde İç Batı Anadolu'da Bigadiç, Şaphane, Gediz ve Met dolaylarında bol miktarda ve saf olarak klinoptilolit ve kısmende analsim bulunmuştur. Ege bölgesinde İzmir-Urla karayolu ve Aydın yöresinde de benzer oluşumlara rastlanmıştır. Ankara yöresinde az miktarda klinoptiloite, klinoptilolitle karışık olarak eriyonite, analsime ve analsimle karışık olarak az miktarda da filibsite rastlanmıştır.

Zeolitlerin sınıflandırılması çok yüzeylilerin dizilimlerine göre yapılmaktadır. Bugün 150 değişik yapıda yapay zeolit üretilmiştir. Bunlardan bazılarının kristal yapıları bilinen zeolitlere benzemektedir.

Zeolitlerin sınıflandırılması çeşitli şekilde yapılmaktadır. Bunlardan biri Çizelge 2.1.'de verilmiştir (Barrer, 1978).

Çizelge 2.1.Doğal zeolitlerin sınıflandırılması

<u>1. Analsim Grubu</u>	<u>5. Höylandit</u>
Analsim	Höylandit
Lomontit	Klinoptilotit
	Stilbit
<u>2. Natrolit Grubu</u>	<u>6. Mordenit</u>
Natrolit	Mordenit
Tomsonit	Ferriyetit
Edingtonit	Deshiartit
<u>3. Şabazit Grubu</u>	<u>7. Foyasit</u>
Şabazit	Foyasit
Eriyonit	Linde A
Gmelibit	
<u>4. Filipsit Grup</u>	<u>8. Melanofiyagit Grubu</u>
Filipsit	Klarat
Gismondin	ZSM-39
	Melanofiyagit grubu

Zeolitlerin Kullanım Alanları:

1) Adsorban olarak kullanımları: Zeolitlerde pencere çapları zeolitinin içerdiği katyonun türüne bağlı olarak 0,3-1,3 nm arasında değişir. Bu boyutlar birçok sıvı ve gaz molekülünün büyüklükleri ile benzer düzeydedir. Zeolitlerin mikrogözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmaz. Buharlaştırılan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz ya da sıvı molekülleri ile doldurulabilir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı

içinde sadece bu pencerelerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalır. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre bu ayırma özelliğinden dolayı "moleküler elek" adı verilmiştir (Yücel, 1987; Şenatalar vd., 1982).

Zeolitlerin adsorban olarak kullanım alanları iki ana grupta toplanabilir. (1) arıtma ve (2) ayırma işlemleri. Bu kullanım alanları Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

2) Katalizör olarak kullanımları: Geniş yüzey alanları, kristal yapılarında ve dolayısıyla gözenek yapılarındaki belirlilik ve düzenlilik, zeolitleri katalitik uygulamalar için de çekici yapmaktadır. Bu alanlardaki uygulamalarda daha çok sentetik zeolit kristalleri kullanılmıştır. Katalizörlerde aranan etkinlik, seçicilik ve kararlılık özellikleri gerek sentez koşulları gerekse sentetik zeolitin sonradan modifikasyonu ile kontrol edilebilmiştir. Kristal yapıdaki Si/Al oranının, katyon tipleri ve konumları, hatta su içeriğinin termal ve kimyasal kararlılığı, katalitik etkinlik ve seçiciliği önemli ölçüde değiştirdiği gözlemlendiğinden kristal yapının modifikasyonu araştırmaları hızlanmıştır (Mumpton, 1986).

Çizelge 2.2. Zeolitlerin adsorplama alanında başlıca uygulamaları

<p>A. Arıtma İşlemleri</p> <p>I. Kurutma Doğal gaz, parçalama gazları, soğutma sistemleri soğutucu devreler</p> <p>II. CO₂ tutulması Doğal gaz, havanın sıvılaştırılmasıyla ayrılması</p> <p>III. Kükürt bileşiklerinin tutulması Doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının saflaştırılması</p> <p>IV. Çevre kirlenmesinin önlenmesi Hg, NO_x 'in atık akımlarından tutularak ayrılması</p> <p>B. Ayırma İşlemleri</p> <p>I. Normal parafin/izoparafin ayırması</p> <p>II. Ksilenlerin ayrılması</p> <p>III. Olefinlerin ayrılması</p> <p>IV. Havadan oksijen (ve azot) eldesi</p> <p>V. Şekerlerin (fruktoz-dekstroz-polisakkarit) ayrılması.</p>
--

Zeolit katalizörlerin en önemli endüstriyel uygulaması petrol arıtımında akışkan yataklı katalitik parçalama (kraking) birimindedir. Tüm katalitik parçalama birimlerinde kullanılan katalizörlerin yaklaşık %90'ı zeolit katalizörlerdir. Zeolit katalizörlerin ikinci

Çizelge 2.3. Zeolit katalizörlerin başlıca uygulama alanları

<u>Süreç</u>	<u>Zeolit Katalizör</u>
Parçalama (kraking)	RE-Y ; HY ; Mg, RE-Y
Hidrokraking	Ni, Mo, W ya da Pt-Pd yüklenmiş HY, Mordenit, Erionit
İzomerleşme	Pd yüklenmiş HY, RE-Y, ZSM-5
Reforming	Ni ve Co yüklenmiş Zeolit X
Alkilleme	CaY, LaX
Hidrojenleme	Ni-Co ya da Pt yüklenmiş CaX
NO _x indirgemesi	Mordenit
Metil alkolden benzin eldesi	ZSM-5

(Ticari adlarla ilgili notlar: RE-Y nadir toprak metalleri (rare-earth) iyon biçiminde zeolit Y; HY= katyonu hidrojen olan zeolit Y).

büyük kullanım alanı hidrokrakingdir ve bu alanda kullanılan katalizörlerin yaklaşık %50'si zeolit içermektedir (Yücel, 1987).

Çizelge 2.3'te zeolit katalizörlerin başlıca uygulama alanları verilmiştir.

3) İyon değiştirici olarak kullanımları: Zeolitlerin iyon değiştirme davranışlarında, kendi yapısal özelliklerinin yanısıra değiştirilecek katyonla ve ortamla ilgili çok sayıda faktör etkilidir. Bunun sonucu olarak da zeolitler, diğer organik ve inorganik iyon değiştiriciler için geçerli olan kurallara uymazlar ve kendilerine özgü, alışılmamış bir katyon seçicilikleri vardır. Bu iyon değiştirme reaksiyonlarının çoğunun tersinir olması da önemli bir avantajdır. Klinoptilolit türü doğal zeolitler için KDK yaklaşık 200 meg/100g olarak verilmiştir (Ames, 1960). Çizelge 2.4.'te başlıca iyon değiştirme uygulamaları özetlenmiştir (Breck, 1984; Yücel, 1992).

4) Diğer kullanım alanları: Zeolitlerin ısıyı tutabilmesi onların tutma bırakma özellikleriyle birleşince, bu mineraller ilerde kullanılmak üzere ısı depolanması yapabilirler. Isı depolanması ve güneş enerjisi ile soğutma uygulamaları için düşük fiyatlı

ancak yüksek kapasiteli ortam meydana getirirler.

Çizelge 2.4. Zeolitlerin başlıca iyon değiştirme uygulamaları

<u>Uygulamalar</u>	<u>Kullanılan Zeolit Malzeme</u>	<u>Zeolit Malzemenin Üstünlükleri</u>
<u>I. Şimdiki Uygulamalar</u>		
1. Deterjan katkı maddesi	Zeolit A Zeolit X	Ca ⁺⁺ ve Mg ⁺⁺ iyonlarının seçici olarak tutulması, çevre kirlenmesine neden olmama.
2. Cs ⁺ ve Sr ⁺ radyoizotoplarının radyoaktif atıklardan ayrılması	Klinoptilolit Mordenit Linde AW-500	Radyasyona karşı dayanıklılık, az çözünürlük, yüksek seçicilik, yapısal dayanıklılık.
3. Atık sularda NH ₄ ⁺ tutulması	Klinoptilolit Linde F Linde W	Diğer iyonlara oranla NH ₄ ⁺ iyonlarına karşı üstün seçicilik.
<u>II. Potansiyel Uygulamalar</u>		
1. Radyoaktif maddelerin depolanması	Klinoptilolit Linde AW-500	Cs ⁺ ve Sr ⁺⁺ iyonlarının ayrılmasında olduğu gibi
2. Su kültürlerinde	Klinoptilolit Linde AW-500	NH ₄ ⁺ iyonu seçiciliği.
3. Suni böbrek çözeltisinin rejenerasyonu	Klinoptilolit ve diğerleri	NH ₄ ⁺ iyonu seçiciliği.
4. Hayvan yemi katkı maddesi	Klinoptilolit ve diğerleri	NH ₄ ⁺ iyonlarını seçici olarak tutarak hazmı kolaylaştırması.
5. Gübre katkı maddesi	Klinoptilolit ve diğerleri	Katyonların NH ₄ ⁺ ve K ⁺ gibi bitki besleyicileri ile değiştirilerek toprağa yavaş bir biçimde verilmesi.
6. Metallerin ayrılıp geri kazanılması	Klinoptilolit ve diğerleri	Bazı metallere karşı seçicilik.

Gözenekli yapıları nedeniyle hava ve hidrokarbonların kurutulması ve kurutma enerji ekonomisi sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Özellikle düşük nem seviyelerinde, zeolitlerin nem seviyesinin kontrolü için en etkin madde olduğu ortaya çıkarılmıştır (DPT raporu, 1992).

Amonyum ve potasyum iyonlu zeolitler doğal gübre olarak kullanılabilirler. Toprak için besleyici değer taşıyan amonyum ve potasyum iyonları doğal zeolite iyon değiştirme yoluyla verilir.

Doğal zeolitlerin geliştirilmekte olan bir diğer kullanım alanı da yem katkı maddesi yapımıdır. Doğal klinoptilolit ve mordenit tavuk ve domuz yeminde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca doğal zeolitler kağıt dolgu maddesi, çimento ve beton katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır (Yücel, 1987).



3. ADSORPSİYON

3.1. Temel Kavramlar

Bir katı ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki derişim değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Derişimin artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir (Berkem ve Baykut, 1984).

Burada gaz ya da çözünen madde "adsorplanan", bunları adsorplayan katı ya da sıvı da "adsorplayıcı" ya da "adsorban" olarak isimlendirilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan karışıma da "adsorpsiyon sistemi" denir (Voyutsky, 1978).

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyonda absorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde bir birikme olur (Berkem ve Baykut, 1984; Voyutsky, 1978). Absorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç "sorpsiyon" olarak adlandırılır (Voyutsky, 1978; Cebe, 1987).

3.2. Adsorpsiyon Türleri

Katı yüzeylerde meydana gelen tüm adsorpsiyon olayları iki gruba ayrılır. Bunlar fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyondur.

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır (Sarıkaya, 1993).

Fiziksel adsorpsiyon olayı aktivasyon enerjisi istemediği içindir ki genellikle hızlıdır. Diğer taraftan bu olay tersinir ve çok tabakalı olabilir. Bu niteliklerin aksine kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi gerektiği için yavaş, tersinmez ve tek tabakalıdır (Cebe, 1987; Sarıkaya, 1993; Berkem ve Baykut, 1984).

Fiziksel adsorpsiyon ısısı -20 kJmol^{-1} civarında iken, kimyasal adsorpsiyon ısısı -200 kJmol^{-1} civarındadır (Sarıkaya, 1993).

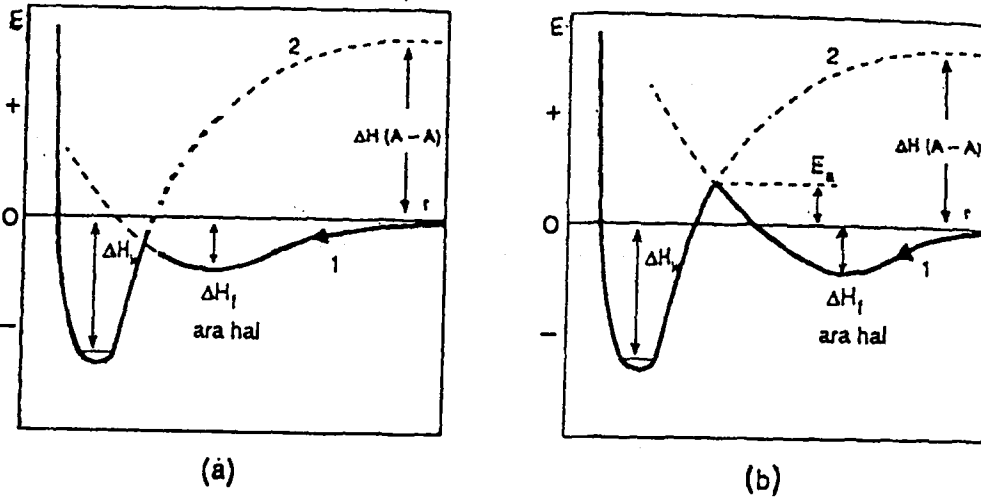
Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir. Adsorplanan maddenin kısmi basıncının doyunluk basıncına oranının yeterince büyük olması sağlanmışsa, verilen bir gaz için tüm yüzeylerde fiziksel adsorpsiyon oluşabilir (Barrow, 1973). Kimyasal adsorpsiyon katının yüzeyinde oluşan bir tepkime olduğundan ve tepkime olasılığı maddenin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesiftir. Adsorban ve adsorplanan arasında kimyasal bağ oluşabilecek durumda ise gerçekleşir (Shoemaker et al., 1981; Hill, 1977).

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS 'de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

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

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi ΔH 'nin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşimlerden doğmaktadır.

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeyine olan uzaklığı ile değişimi Şekil 3.1a ve b'de şematik olarak çizilmiştir. Molekül adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 3.1.a aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, Şekil 3.1b ise E_a kadar bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon için verilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon ısıları ΔH_k şeklinde gösterilmiştir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 3.1a ve b'deki 1 yolu izlenerek gözlenen kimyasal adsorpsiyon 2 yolu izlenerek gerçekleştirilebilir. Ne var ki, 2 yolunun izlenmesi için adsorplanan bir A_2 molekülünün yüzeye temas sağlanmadan önce $A_2 \rightarrow 2A$



Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri
 a) Aktiflenmemiş kimyasal adsorpsiyon
 b) Aktiflenmiş kimyasal adsorpsiyon

denkleminde göre ayrıştırılması gerekmektedir (Sarıkaya, 1993).

3.3. Adsorpsiyon İzotermeleri

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının denge basıncı ya da derişimine karşı çizilen grafiği adsorpsiyon izotermi olarak tanımlanır (Gregg and Sing, 1982; Berkem ve Baykut, 1984).

Brunauer ve arkadaşları Şekil 3.2'de gösterilen beş karakteristik tipte adsorpsiyon izotermelerini sınıflandırmıştır.

I. tip izoterm, basıncın bir limit değere kadar yükseltilmesiyle, adsorpsiyon miktarındaki oldukça hızlı artışı gösterir. Bu izoterm Langmuir tipi olarak bilinir. Adsorpsiyonun tek tabaka ile sınırlandırıldığı hallerde geçerlidir. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyon izotermi bu tip izoterme yakındır.

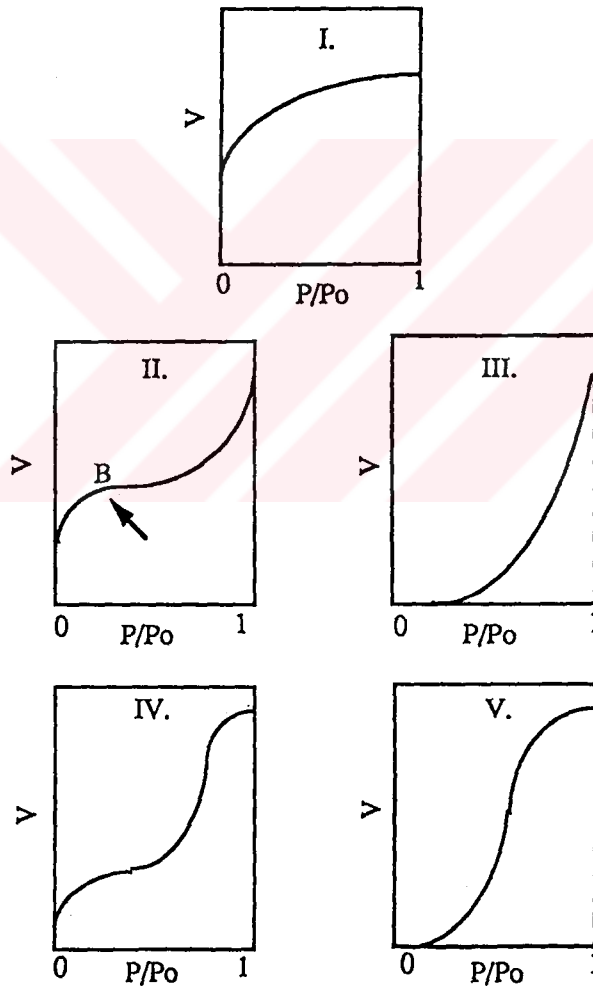
II. tip izoterm, normal fiziksel adsorpsiyonu temsil eden tipik bir örnektir. B noktası kabaca tek tabakanın tamamlanmasına karşılık gelir. Eğrinin geri kalanı çok tabakalı adsorpsiyonu belirtir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

III. tip izoterme birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha

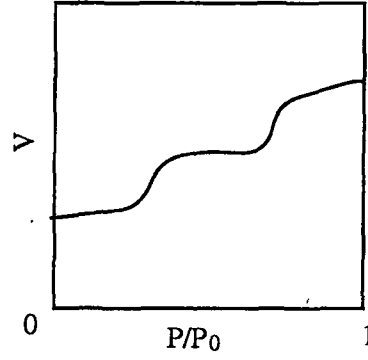
küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir.

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi IV. tip izoterme benzemektedir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

IV. tip izoterme ise birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi benzemektedir.



Şekil 3.2. Adsorpsiyon izotermi



Şekil 3.3. Basamaklı tipte adsorpsiyon izotermi

Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tiptedir (Sarıkaya, 1993; Shaw, 1970).

Ayrıca çok az rastlanan bir tip Şekil 3.3'te gösterilen basamaklı tip izotermdir. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir (Sarıkaya, 1993).

3.4. Adsorpsiyon Denklemleri

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. Çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri aşağıda verilmiştir.

3.4.1. Langmuir denklemi

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir (Sarıkaya, 1993).

Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelir ve bu izoterm için türetme yapılırken yüzeyde adsorplanan gazın derişimi ya da örtülmüş yüzey kesri, adsorplanan miktarın ölçüsü olarak kabul edilir. Türetmede şu varsayımlar geçerlidir:

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

(Alberty and Daniels, 1980).

Adsorpsiyon hızı çıplak yüzey kesri ve bu yüzeye çarpan moleküllerin bulunduğu gazın basıncı ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile doğru orantılıdır. Eğer adsorplanan gaz tarafından işgal edilen yüzeyin kesri θ ile gösterilirse ve adsorplanan bir başka madde yoksa, yüzeyin boş kalan kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Adsorplanan gazın kısmi basıncı P ise, adsorpsiyon hızı aşağıdaki gibi verilir;

$$r_{ads} = k_a P (1-\theta) \quad (3.2)$$

Burada k_a adsorpsiyon hız sabitidir.

Desorpsiyon hızı ise,

$$r_{des} = k_d \theta \quad (3.3)$$

olarak verilir ve k_d desorpsiyon hız sabitidir. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan, aşağıdaki eşitlikler yazılabilir;

$$k_a (1-\theta) P = k_d \theta \quad (3.4)$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \left[\frac{k_a}{k_d} \right] P \quad (3.5)$$

Eğer adsorpsiyon hız sabitinin desorpsiyon hız sabitine oranı adsorpsiyon denge sabiti ($K = k_a / k_d$) olarak alınırsa, adsorplanan tarafından işgal edilen yüzey kesri;

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (3.6)$$

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

$$\theta = \frac{V}{V_m} \quad (3.7)$$

Her iki hacim de standart şartlarda ya da sabit bir referans sıcaklık ve basınçta ölçülür. Son iki denklem adsorplanan miktar ve gaz basıncı arasındaki bağıntıyı verecek şekilde birleştirilebilir.

$$V = \frac{V_m KP}{1 + KP} \quad (3.8)$$

P'ye karşı V'nin grafiği I. tip izotermi (bkz. Şekil 3.2) verir. P'nin düşük değerlerinde KP terimi 1 ile karşılaştırıldığında küçüktür. Adsorplanan miktar basınçla lineer olarak değişir. Yüksek basınçlarda K.P terimi, 1'in yanında büyüktür ve yüzey kaplaması yaklaşık olarak tanımlanmıştır. Bu durumda V, V_m değerine yaklaşır.

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

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

I. tip adsorpsiyon davranışı geçerliyse, P'ye karşı çizilen P/V grafiği, eğimi $1/V_m$ 'i kesim noktası ise $1/V_m K$ 'yi veren bir doğru olur.

Çözülden adsorpsiyon için P denge basıncı yerine C denge derişimi alınır. Langmuir denklemi çözülden adsorpsiyon için uygulandığında, şu denklem geçerlidir;

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{k b} + \frac{C}{b} \quad (3.10)$$

Burada;

- C : Çözünen maddenin denge derişimi,
- x : m gram madde tarafından adsorplanan miktar,
- k : Adsorpsiyon denge sabiti,

b : 1 g adsorbanın yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturmak için gerekli adsorplanan miktar (adsorpsiyon kapasitesi ya da tek tabaka kapasitesi).

DeneySEL veriler Langmuir izotermine uygulandığında, $C/(x/m)$ 'e karşılık C değerlerinin grafiğe geçirilmesinden elde edilen eğim $1/b$ değerini, kesim noktası ise $1/kb$ değerini verir.

Langmuir denkleminde derişim artarken, adsorpsiyon sonlu bir limit değere ulaşır (Weber, 1972; Satterfield, 1980; Shoemaker et al., 1981).

3.4.2. Diğer adsorpsiyon denklemleri

Freundlich denklemleri

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünölen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından

$$n = a C^b \quad (3.11)$$

eşitliği verilmiştir. DeneySEL çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin logaritması grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğiminden sırayla a ve b sabitleri bulunur. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklem derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için de kullanılabilir.

İyonik katılardaki adsorpsiyonlarda gözleendiği gibi, fiziksel adsorpsiyon nicel olarak tamamlanan iyon değişimi gibi bir kimyasal olaydan sonra başlar. Nicel olarak tamamlanan kimyasal adsorpsiyonda tutunan madde miktarını n_k , çözeltinin derişimine paralel olarak artan fiziksel adsorpsiyonda tutunan madde miktarını ise n_f ile gösterdiğimizizde adsorpsiyonun herhangi bir anında tutunan toplam madde miktarı $n = n_k + n_f$ olacaktır. Bu durumda Freundlich denklemleri

$$\ln(n - n_k) = \ln a + b \ln C \quad (3.12)$$

şeklinde yazılır. Adsorpsiyon izoterminin $C = 0$ iken sahip olduğu maksimum yükseklik n_k kimyasal adsorpsiyon, daha sonraki artmalar n_f fiziksel adsorpsiyon olarak alınır.

Kimyasal adsorpsiyondan katyon değiştirme kapasitesi gibi bazı kimyasal özelliklere, fiziksel adsorpsiyondan ise özgül yüzey alanına geçilebilmektedir.

Brunauer - Emmet - Teller (BET) denklemi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{P}{P_0} \quad (3.13)$$

şeklinde yazılabilir. Bağıl denge basıncı P/P_0 yerine bağıl denge derişimi C/C_0 alınarak çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verileri bu denkleme göre grafiğe geçirildiğinde $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında bir doğru bulunmaktadır. Bu doğrunun eğim ve kayması sırayla $(c-1)/n_m c$ ve $1/n_m c$ niceliklerine eşitlenerek bulunan iki denklemin ortak çözümlenmesinden, n_m tek tabaka kapasitesi ile c sabiti bulunur. Adsorplama gücünün bir ölçüsü olan c sabiti

$$c \approx \exp [(q_1 - q_L) / RT] \quad (3.14)$$

olarak verilmektedir. Buradaki q_1 birinci tabakanın adsorpsiyon ısısını, q_L adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısı, $q_1 - q_L = q$ net adsorpsiyon ısısını göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı belli olduğundan c sabitinden son bağıntı yardımıyla birinci tabakanın q_1 adsorpsiyon ısısı bulunur. Yüzeyin adsorplama gücü yüksek olduğunda q_1 çok büyük olacak ve q_L sabit olduğuna göre son bağıntı uyarınca c sabiti de çok yüksek olacaktır. Bu durumda BET denklemine göre çizilen doğru merkezden geçer ve bu doğrunun eğimi $1/n_m$ olur.

Dubinin - Radushkevich - Kagner (DRK) denklemi

Dubinin ve Radushkevich Polonyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyeline göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini

$$V = V_{mi} \exp (-k\epsilon^2 / \beta^2) = V_{mi} \exp [(-k/\beta^2) R^2 T^2 \ln^2 (P_0/P)] \quad (3.15)$$

şeklinde yazmışlardır. Bu denklemin logaritması alındıktan sonra bazı basitleştirmeler yapılarak pratikte çok kullanılan sırayla aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir.

$$\ln V = \ln V_{mi} - (B/\beta^2) T^2 \ln^2 (P_0/P) \quad (3.16)$$

$$\ln V = \ln V_{mi} - D \ln^2 (P_0/P) \quad (3.17)$$

Buradaki $B = kR^2$ adsorplayıcıya bağlı bir sabiti, β adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, $D = (B/\beta^2) T^2$ adsorplayıcı ve adsorplananın yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti, V_{mi} ise özgül mikrogözenek hacmini göstermektedir.

Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikrogözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolmaktadır. Yüzey adsorpsiyonundan çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikrogözeneklerin hacim dağılımını veren bu modele hacim dolma kuramı da denilmektedir. Basınçlar yerine derişimler alınarak son eşitlik çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir.

Dolan mikrogözeneklerin içindeki adsorplanan madde miktarının ancak gözenek yüzeylerinin tek tabaka ile kaplanmasına yetecek kadar olduğunu belirleyen Kagener tek tabaka kapasitesinin mikrogözenekleri dolduran adsorplanan madde miktarına eşit alınabileceğini göstermiştir. Buna göre, V_s adsorplayıcı sıvısının molar hacmi olmak üzere

$$n_m = V_{mi} / V_s \quad (3.18)$$

eşitliğinden tek tabaka kapasitesine geçilebilmektedir.

De Boer - Lippens (BL) denklemi

İki boyutlu en sık küresel istiflenmeyle oluşan azot tabakasının kalınlığı azotun çarpışma çapına yakın olup 0,354 nm ile 0,430 nm arasında değişmektedir. Bir tabakanın kalınlığı bilindiği zaman çok tabakalı adsorpsiyondaki toplam tabaka kalınlığı adsorpsiyon verilerinden bulunabilir. Azotun normal yoğunlaşma sıcaklığı olan 77 K'deki adsorpsiyonunda tabaka kalınlığı de Boer ve Lippens tarafından;

$$t = 0,354 \frac{n}{n_m} = 0,354 \frac{V}{V_m} = 1,547 \frac{V}{A} = 10^{-5} \frac{V_s}{A} = 0,43 \left[\frac{-5}{\ln(P/P_0)} \right]^{1/3} \quad (3.19)$$

şeklinde verilmiştir. Burada t tabaka kalınlığını (nm), n 1 gram katıda adsorplanan azotun molar miktarını (mol g^{-1}), V 1 gram katıda adsorplanan azotun normal koşullardaki gaz hacmini ($cm^3 g^{-1}$), n_m ve V_m mol ve normal koşullardaki gaz hacmi olarak tek tabaka kapasitesini (sırasıyla mol g^{-1} ve $cm^3 g^{-1}$), V_s adsorplanan azotun sıvı haldeki hacmini ($cm^3 g^{-1}$), A özgül yüzey alanını ($m^2 g^{-1}$), P/P_0 ise adsorpsiyondaki bağıl denge basıncını göstermektedir. Buna göre BL denklemi ile tabaka kalınlığı, adsorplanan madde miktarı, tek tabaka kapasitesi, özgül yüzey alanı ve bağıl denge basıncı birbirine bağlanmaktadır. Sıvı azotun molar hacmi $V_s = 34,65 cm^3 mol^{-1}$ olduğuna göre adsorplanan madde miktarları arasında

$$n = V / 22400 = V_s / 34,65 \quad (3.20)$$

eşitliği geçerlidir.

Azotun, gözenek yapısı farklı katılardaki adsorpsiyon izotermi ile t eğrisinden yararlanarak de Boer - Lippens (BL) izotermi çizilir. BL izotermi denkleminin

$$V_s = 10^5 A t \quad (3.21)$$

eşitliği yazılabilir. Bu eşitlik merkezden geçen bir doğru denkleminin olduğu için BL denkleminin uyan izotermi doğrusal kısımlarının uzantısı merkezden geçmek zorundadır.

Kiselev denklemi

En küçük mezogözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezogözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sahip olduğu duvarların yüzeyleri çıplak olan gözeneklere por (pore), çok tabakalı olarak kaplanmış olan gözeneklere ise kor adı verilmektedir. Katının bir gramı içinde bulunan porların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı A , korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı ise A_k ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon tabakası ile kaplanan

gözeneklerin duvar yüzeylerinin alanı azaldığından dolayı A_k değeri A değerinden biraz daha küçük olacaktır.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta buhar basıncı P_0 olan yığın sıvıdan buhar basıncı P olan kılcal sıvıya dn mol madde aktarımı için iki farklı şekilde yazılan serbest entalpi değişimi alınarak Kiselev denklemi aşağıdaki gibi bulunur.

$$dg = dn RT \ln (P/P_0) = \sigma d A_k \quad (3.22)$$

$$A_k = \frac{RT}{\sigma} \int_{n_k}^n \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) dn$$

Kılcal yoğunlaşma başladığında A_k değerinde olan özgül kor yüzeyi, kılcal yoğunlaşma tamamlandığında ortadan kalkmakta yani sıfır olmaktadır. Kiselev denklemindeki σ sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimini, n_k korların oluşması için absorplanması gereken maddenin molar miktarını, n ise mezogözenekler tümüyle dolana dek katıda tutunan maddenin toplam molar miktarını göstermektedir. Bu denklemdeki belirli integral grafiksel yoldan bulunur. Bu amaçla adsorpsiyon eğrisinden yararlanılarak $\ln (P_0 / P) - n$ grafiği çizildikten sonra n_k ve n sınırları arasında kalan eğrinin altındaki alan bulunur.

Sylgin - Frumkin denklemi

Rus kimyacılar tarafından a ve f birer sabit olmak üzere

$$\theta = n / n_m = (1 / f) \ln a C \quad (3.23)$$

şeklinde bir adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen denklemdeki derişim yerine basınç alınarak gaz fazından adsorpsiyon için de kullanılabilir.

Hill denklemleri

Polimerler gibi moleküler yüzeylere sahip maddelerin gaz ya da buhar fazından adsorpsiyonu için türetilen Hill denklemleri grafiği bir doğru vermek üzere

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln \frac{P}{P_0} = \ln k_1 + k_2 \theta \quad (3.24)$$

şeklinde yazılmaktadır. Buradaki $\theta = n/n_m$ örtülü yüzey kesrini, P/P_0 bağıl denge basıncını, k_1 adsorplayıcı ve adsorplanana bağlı ve değeri 0,08 - 0,45 arasında değişen bir sabiti, k_2 ise adsorplayıcıya bağlı ve değeri 1,6 - 2,8 arasında değişen bir sabiti göstermektedir. Bağıl denge basıncı P/P_0 yerine C/C_0 alınarak aynı denklem çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir.

Temkin denklemleri

Kimyasal adsorpsiyon için türetilen Slynkin - Frumkin denklemlerine çok benzeyen Temkin eşitliği

$$\theta = n / n_m = a \ln bP, \quad (0,2 < \theta < 0,8) \quad (3.25)$$

şeklinde verilmiştir. Buradaki a ve b birer sabiti P ise denge basıncını göstermektedir. Basıncı yerine derişim alınarak aynı denklem çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir.

Fowler denklemleri

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar için türetilen bu eşitlik

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta w}{kT}\right) \quad (3.26)$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki P denge basıncını, θ örtülü yüzey kesrini, k Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, b bir sabiti, w ise adsorplanan madde molekülleri arasındaki

etkileşmelere bağlı bir niceliği göstermektedir.

Harkins - Jura (HJ) denklemi

Termodinamik yoldan türetilen bu eşitlik, grafiği bir doğru vermek üzere

$$\lg (P / P_0) = B - C / v^2 \quad (3.27)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Denklemdaki B ve C sabitleri sırayla bu eşitliğe göre çizilen doğrunun kayma ve eğiminden bulunmaktadır (Sarıkaya, 1993).

3.5. Çözeltilen Adsorpsiyon

Konu ile ilgili ilk açıklamalar Freundlich tarafından yapılmıştır. İlk deneylerde genellikle sulu çözeltiler ve adsorban olarak da çeşitli tipte odun kömürü kullanılmıştır.

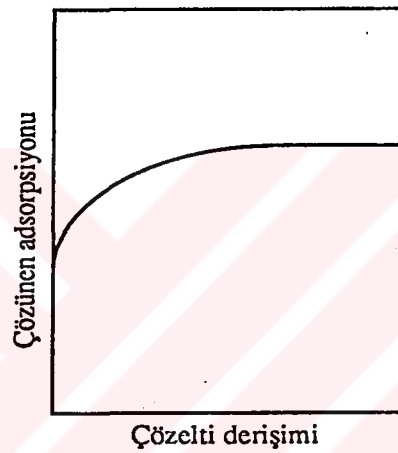
Özellikle çözeltilerden katı çözünenin adsorpsiyonunda gözlenen en yaygın izoterm şekli Şekil 3.4'deki gibidir. Bu tür izoterm için Freundlich eşitliği düşük ve yüksek derişimlerde iyi sonuç vermez. Bu eşitlik orta derişim aralığında kullanılır.

Bu yüzden olayı açıklayacak başka eşitlikler üzerinde çalışılmıştır. Bunlar arasında Langmuir eşitliği önemlidir. Çözeltilerden adsorpsiyonda ele geçen izoterm, gaz adsorpsiyonu için elde olunan I. tip izoterm (Brunauer sınıflandırması) çok benzemektedir. I. tip izoterm için iyi sonuç veren Langmuir eşitliği modifiye edilerek çözeltilen adsorpsiyona uygulanmıştır. Langmuir eşitliği tamamen karışan sıvı karışımlara uygulanamamasına rağmen, seyreltik çözeltilerden katıların adsorpsiyonu için elde edilen izoterm, uygunluk gösterir. Çözeltilerden adsorpsiyonda Freundlich ve Langmuir eşitlikleri ile açıklanamayan izoterm, de rastlanır (Şekil 3.5).

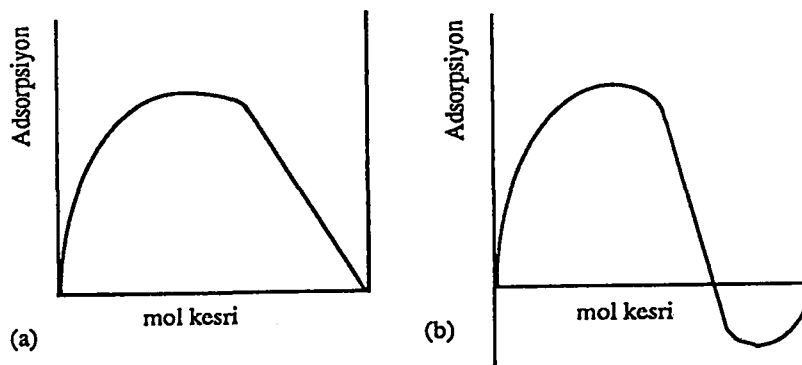
Oda sıcaklığında asetik asit ve su her oranda karışabilirler. Odun kömürü üzerine bu karışımdan asetik asit adsorpsiyonu tüm derişim aralığında çizilirse Şekil 3.5.a'daki izoterm ele geçer. Etil alkol - benzen sistemi için odun kömürü üzerinde benzen adsorpsiyonu ise Şekil 3.5.b'dekine benzer bir izoterm verir.

Bir gazın katı tarafından adsorpsiyonunda izoterm, birim katı tarafından adsorplanan miktarı gösterir. Fakat çözeltilen adsorpsiyonunda yapılan ölçüm, çözeltideki derişim

değişimidir. Çözeltide iki bileşen bulunduğu için (çözünen ve çözücü) ve çözünen yanında çözücü de adsorplanabileceğinden Şekil 3.5'dekine benzer izoterm elde edilebilir. Şekil 3.5.b'deki izoterm, benzenin negatif adsorpsiyonunu, diğer bileşenin yani etil alkolün tercihli adsorpsiyonunu gösterir. Tamamen çözünen ikili sıvı karışım izotermelerinde her iki uçta adsorpsiyon sıfır olur. Sıfır adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde her iki bileşenin eşit miktarda adsorpsiyonlarını gösterir. Yani bu noktalarda çözeltinin bileşiminde değişim gözlenmez. Çözelti derişiminden hesaplanan adsorpsiyon, "gözlenen" veya "seçimli" veya "karma" adsorpsiyon olarak ifade edilir. Bazı varsayımlarla ve uygun buhar adsorpsiyon verilerini kullanarak, karma adsorpsiyon izotermelerinden bileşenlerin bireysel adsorpsiyon izotermeleri hesaplanabilir.



Şekil 3.4. Çözeltiden katı adsorpsiyonu için tipik bir izoterm



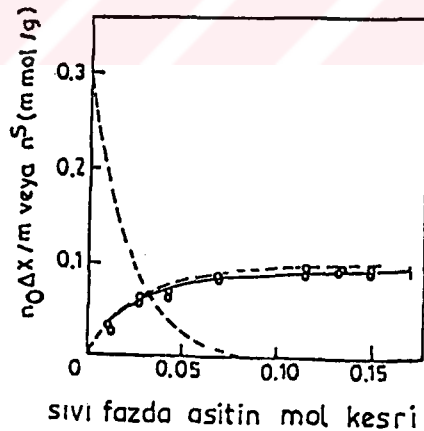
Şekil 3.5. a) Asetik asitin sulu çözeltiden odun kömürü üzerine adsorpsiyon izotermi
b) Benzenin etil alkoldeki çözeltisinden, odun kömürü üzerine adsorpsiyon izotermi

m gram adsorban n_0 mol çözelti ile temasa getirildiğinde, çözeltinin mol kesri 2 bileşenine (çözünen) göre Δx kadar azalmış olsun. Katı yüzeye 1 bileşeninden (çözücü) n_1^s mol/g adsorban, 2 bileşeninden n_2^s mol/g adsorban adsorplanmışsa "gözlenen" adsorpsiyon aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir (Kipling, 1965).

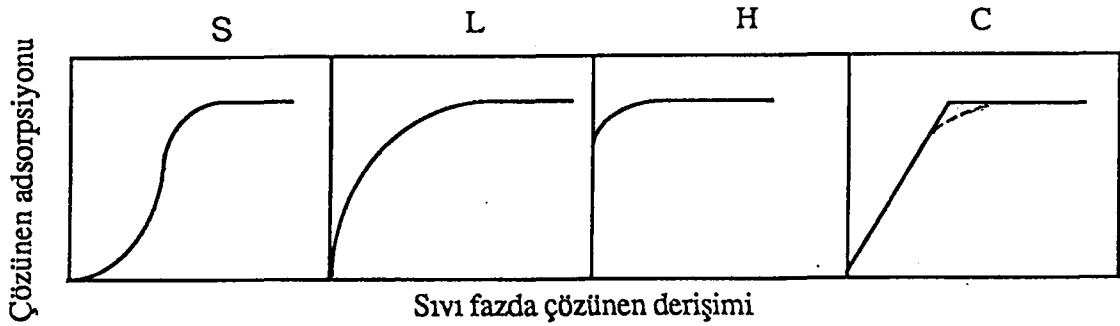
$$\frac{n_0 \Delta x}{m} = n_2^s x_1 - n_1^s x_2 \quad (3.28)$$

x_1 ve x_2 sırasıyla çözücü ve çözünenin sıvı fazdaki mol kesirlerini göstermektedir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi çözünen için çizilen bireysel izoterm, karma izoterme çok yakındır. Pek çok sistemde bu gözlenir. Bu durum $(n_0 \Delta x)/m = n_2^s$ olarak alınması anlamına gelir. Limit çözünürlüğün genellikle düşük olduğu hallerde ($x_2 < 0,01$), $x_2 = 1 - x_1 \approx 1$ alınabilir ve $n_1^s x_2$ değeri ihmal edilebilir. Çözeltilerden katı adsorpsiyonunda genellikle bu yaklaşım yapılabilir. Fakat katı çözünenin sıvı çözücüdeki çözünürlüğü çok büyükse bu yaklaşım iyi sonuç vermez. Bu yaklaşımın yapılabildiği hallerde deneysel olarak bulunan karma izoterm, çözünenin bireysel adsorpsiyon izotermi olarak alınabilir.

Giles tarafından çözeltilerden katıların adsorpsiyonunda gözlenen izotermeler aşağıda gösterildiği şekilde başlıca dört tipe ayrılmıştır (Şekil 3.7)(Giles et al., 1960).



Şekil 3.6. Laurik asitin CCl_4 'deki çözeltisinden graphon üzerine adsorpsiyon izotermi (kesikli çizgiler bireysel izotermeldir).



Şekil 3.7. Çözeltilerden katı adsorpsiyonu için izotermelerin sınıflandırılması

S tipi : Bu tip izotermelere şu hallerde rastlanır:

- Çözücünün kuvvetle adsorplandığı haller
- Adsorbe tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerinin büyük olduğu haller.

L tipi : Bu izoterme yüzeydeki merkezlere çözücüden kuvvetli bir rekabet olmadığı hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde adsorplanan moleküller doğrusal veya düzlemsel yapıda olup, S tipinin aksine ana eksenleri yüzeye paraleldir.

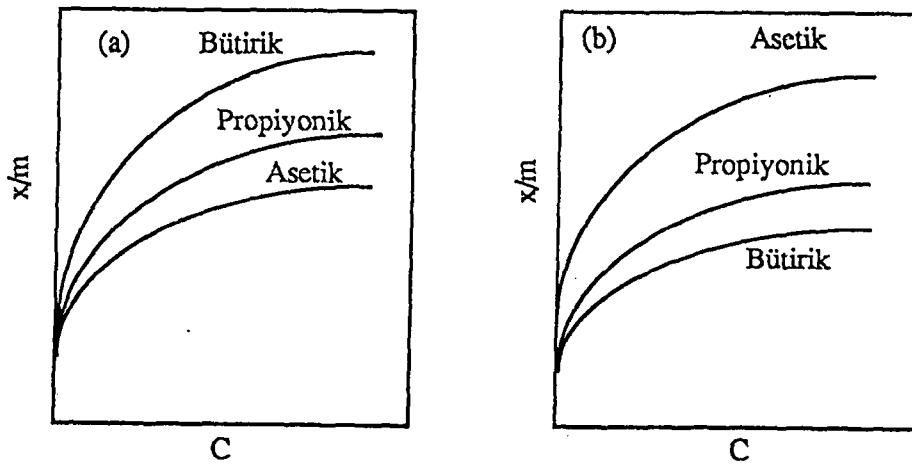
H tipi : Adsorplanan ile adsorban arasında kuvvetli bir eğilim olduğu hallerde rastlanır. Bu izoterme sahip sistemlerde çözeltinin çok seyreltik olduğu hallerde bile kimyasal adsorpsiyon söz konusudur.

C tipi : Bu tür izoterm, çözelti ile adsorban arasında adsorplananın sabit paylaşımını gösterir ve özellikle tekstil elyafında gözlenir.

3.6. Çözeltiden Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Bir madde yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha kuvvetle adsorplanır. Örneğin, odun kömürü tarafından benzoik asidin su içindeki adsorpsiyonu, dietiler içindeki adsorpsiyonuna oranla 10 kat daha büyüktür (20°C'de suyun yüzey gerilimi 72,8 dyn/cm, eterin yüzey gerilimi ise 16,5 dyn/cm'dir).

Öte yandan yaklaşık olarak aynı yüzey gerilimli çözücülerde, çözünenin çözünürlüğünün artmasıyla, adsorpsiyon azalır. Örneğin, iyotun CS₂, CHCl₃ ve CCl₄ içindeki çözeltilerinden odun kömürü üzerine adsorpsiyonunda, aynı bir x/m değeri elde etmek için üç çözelti arasındaki derişim oranı 4,5 : 1,8 : 1'dir.



Şekil 3.8. Karboksilik asit için adsorpsiyon izotermi

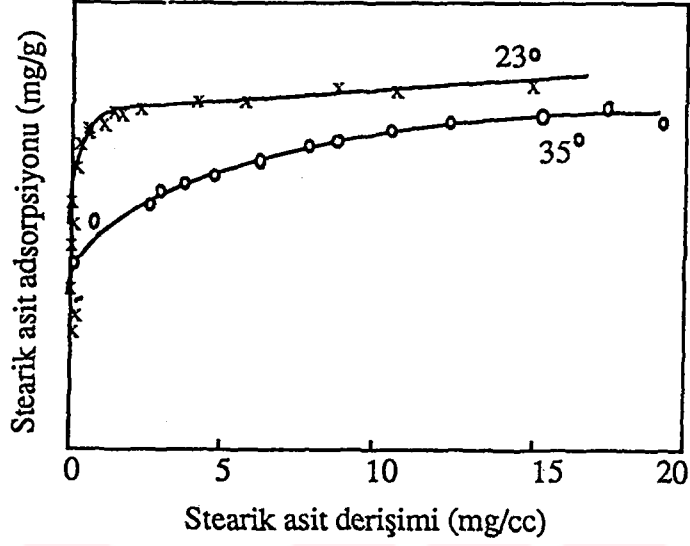
- a) Adsorban: odun kömürü, çözücü: su
b) Adsorban: silikajel, çözücü: toluen

Adsorban yüzey ile adsorplanan moleküller arasındaki karşılıklı çekim kuvvetleri adsorpsiyonda önemli rol oynar. Bazı organik bileşiklerin homolog serilerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunda adsorpsiyon miktarlarındaki sıranın düzenliliği, "Traube kuralı" olarak bilinir. Örneğin, aktif karbon üzerinde okzalik asit, süksinik asit ve adipik asit homolog serisinin sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu incelendiğinde, moleküle apolar CH_2 grubunun artan sayıda eklenmesiyle adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Çünkü polar yüzeyler polar adsorplananları, apolar yüzeyler de apolar adsorplananları tercihli olarak adsorplar. Şekil 3.8'in incelenmesinden de bu sonucun doğrulandığı görülmektedir.

Şekil 3.8.a'da adsorban apolar, çözücü polar, b'de ise adsorban polar, çözücü apolar olup, çözünen madde "amphiphilic" karakterdedir. Birinci şekilde belirli bir derişim için adsorbe olan yağ asidi miktarı, apolar hidrokarbon zincirinin uzamasıyla artmıştır. İkinci şekilde ise adsorpsiyon, hidrokarbon zincirinin uzamasıyla azalmıştır. Her iki şekilde de adsorplanan yağ asidi miktarı çözücüye kıyasla büyüktür.

Sıcaklığın etkisine gelince Şekil 3.9'dan görüldüğü gibi, özellikle düşük derişimlerde izoterm, sıcaklığın artmasıyla azalmaktadır. Yüksek derişimlerde ise izoterm aynı limit değere ulaşırlar. Bunun sebebi, sıcaklık arttıkça çözünen ile yüzey

arasındaki (ve adsorplanmış komşu çözünen molekülleri arasındaki) çekim kuvvetlerinin zayıflamasıdır. Ayrıca sıcaklık arttıkça çözünen maddenin çözücüdeki çözünürlüğü de artmaktadır.



Şekil 3.9 Stearik asitin benzendeki çözeltisinden Ni tozu üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

4. KATILARDA ÖZGÜL YÜZEY ALANI

4.1. Gözenekli Katılar Ve Gözenekliliğin Önemi

Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak "gözenek" adı verilir.

Doğadaki maddelerin içerdiği gözeneklerin boyutları bir mağara büyüklüğü ile yalnızca bir molekülün girebileceği büyüklükler arasında bir dağılım göstermektedir. Gözenek boyutu 20 Å'dan küçük olanlara "mikrogözenek", 20Å°-500 Å° arasında olanlara "mezogözenek", 500Å°'dan büyük olanlara ise "makrogözenek" adı verilir (Sarıkaya, 1983).

Çoğu katılarda makro, mezo ve mikrogözenekler birlikte bulunmaktadır. Mikro ve mezogözenekler kimyasal işlem ve yüksek sıcaklıktan etkilendiği halde makrogözenekler yüksek basınçtan etkilenmektedir. Yeterince yüksek sıcaklık uygulandığında partiküllerin birbirine kaynarak sinterleşmesinden dolayı önce mikrogözenekler sonra da mezogözenekler ortadan kaldırılabilir. Benzer şekilde yeterince yüksek basınç uygulandığında daha çok partiküller arası boşluklardan kaynaklanan makrogözenekler mezo ya da mikrogözenek boyutuna küçültülerek ortadan kaldırılabilir (Sarıkaya, 1993).

Gözenekler silindirik, küresel, konik ve tabaka şeklinde olabilir. Örneğin, beton içinde silindirik ve küresel olan gözenekler, mika ve bazı killerde tabaka halindedir. Gözenek şekil ve boyutları katının oluşum koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, granül ve lifli yapıdaki gözenekli maddelerin topaklanması (pelletlenmesi) sırasında, topaklama basınç ve sıcaklığına bağlı olarak farklı şekil ve boyutlarda gözenekler oluşmaktadır. Bazı gözenekler birbirine bağlı olarak katının bir yüzeyinden diğer yüzeyine uzanır. Bu tür gözeneklere "içten bağlı" gözenekler denir. Bunun yanında katı içinde "tam kapalı" ve "yarı kapalı" gözeneklerde bulunur.

Bir adsorplayıcının bir gramı içinde bulunan gözeneklerin hacimleri toplamına "toplam özgül gözenek hacmi" denir. Toplam gözenek hacminin, katının görünen hacmine oranı "gözeneklilik" olarak tanımlanmıştır. Görünen hacim ile gözenek hacmi arasındaki farka gerçek hacim denir. Buna göre, katı kütlelerinin görünen hacmine bölünmesiyle görünen yoğunluk, gerçek hacmine bölünmesiyle gerçek yoğunluk bulunur. Görünen

yoğunluğu gerçek yoğunluğuna eşit olan katılar gözeneksizdir (Sarıkaya, 1993).

Katının türüne ve uygulanan fizikokimyasal işlemlere bağlı olarak istenilen gözenekli yapıya ulaşılabilir. Gözenek yapısı istenilen yönde değiştirilebilir katıların başında amorf silikajeller gelmektedir (Ceylan ve Sarıkaya, 1988).

Özellikle kil minerallerinin yapısal özelliği nedeniyle asit ile muamele ettirildiğinde yapısındaki alkali ve toprak alkali iyonları ile Fe ve Al iyonlarının bir kısmı giderilerek gözeneklilik oranı arttırılabilir. Gözeneklilik artışı yağa renk veren organik maddelerin difüzyonu kolaylaştırdığından, aktiflenmiş killer bitkisel yağ fabrikalarında ham yağların ağartılmasından yaygın olarak kullanılır (Sarıkaya ve Ceylan, 1981; Sarıkaya vd., 1982).

Gözenekli katıların doğa ve endüstrideki işlevleri çok yönlüdür. Endüstriyel hammaddelerin yanında endüstriyel ürünlerin de çoğu gözenekli yapıdadır. Gözenekli yapılarından dolayı çimento, seramik, tuğla, tahta vb. yapı malzemeleri, kullanıma alanı yaygınlaşan yapı malzemelerinin başında gelmektedir. Silikajel, aktif kömür, kil ve zeolit gibi gözenekli maddeler endüstride adsorplayıcı ve filtre olarak kullanılmaktadır. Adsorplama özellikleri nedeniyle gözenekli katılar kimya endüstrisinde kurutma, arıtma, ağartma işlemleri yanında moleküler elek ve heterojen katalizör olarak geniş ölçüde kullanılır. Gözenekli yapıdaki heterojen katalizörler ise kimyasal süreçlerin büyük bir kısmında yer alırlar. Elektroliz hücreleri ve pillerdeki elektrotlar genellikle gözenekli yapıdadırlar.

Maddelerin fiziksel özellikleri gözeneklerin sayısına, boyutuna ve şekline bağlı olması yanında gözenekler arasındaki bağıntıların derecesine göre de değişmektedir. Katıların sertliği, mekanik sağlamlığı, görünen yoğunluğu ve iç yüzey alanı gözenekliliğe bağlı en önemli özelliklerdir.

4.2. Yüzey Alanı Ve Yüzey Alanı Belirlenmesi

Yüzey alanı birçok malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Moleküllerin fiziksel adsorpsiyonu, adsorpsiyon sonucu ısı kaybı veya kazancı, şişme veya büzülme ve daha birçok fiziksel-kimyasal işlemler yüzey alanı ile yakından ilgilidir. Yüzey kimyası, kataliz, adsorpsiyon uygulamalarında kullanılan katı maddelerin özgül yüzey alanları onların en önemli karakteristiklerinden biridir. Yüzey alanı kavramı katının dış yüzeyinden daha çok iç yüzey ile bağlantılı olarak toplam yüzey alanıdır (Güzel ve

Tez, 1988; Grim, 1968).

Özgül yüzey alanı genellikle katının birim kütlesi başına yüzey alanı olarak ifade edilir ve m^2/g birimiyle verilir.

Yüzey alanı belirlenmesinde gaz veya buhar faz adsorpsiyonu, çözüldüden çözünenin adsorpsiyonu gibi adsorpsiyona dayalı yöntemler yanında elektron mikroskobu, ıslanma ısısı, cıva porozimetresi, DTA tekniği, gaz geçirgenliği, tanecik boyut dağılımı verilerinden hesaplama gibi adsorpsiyondan bağımsız çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Gillot, 1987).

4.2.1. Yüzey alanı ölçümlerinde gaz adsorpsiyonunun kullanımı

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

Gaz adsorpsiyon izotermelerinden yararlanarak katıların özgül yüzey alanları ve tanecik boyut dağılımlarının belirlenebilmesi için en uygun adsorplanan gaz azottur. Yalnızca yüzey alanlarının belirlenmesinde alternatif olarak argon kullanılabilir. Eğer katının spesifik yüzey alanı düşükse ($<5m^2/g$) kripton oldukça yüksek doğruluk gösterir. Yüksek basınç bölgesinde tanecik boyut dağılımının tahmini gerektiğinde genelde volümetrik yöntem tercih edilir. Adsorbanın kütlesinde değişimler yoksa (oksidasyon, indirgenme, termal ayrışma vb.) gravimetrik metot kullanılabilir (Gregg and Sing, 1982).

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

BET doğrusunun eğim ve kaymasından elde edilen denklemlerin ortak çözümünden bulunan $V_m(mol/g)$ tek tabaka kapasitesi ve tek tabakada adsorplanmış bir molekülün kesit alanı $\sigma(A^{\circ 2})$ kullanılarak katının özgül yüzey alanı m^2/g olarak

$$S = N_A \sigma 10^{-20} V_m \quad (4.1)$$

eşitliğinden bulunur. Burada N_A Avogadro sayısıdır. Azot gazı için $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$ olarak verilmektedir.

BET denkleminin yanında Langmuir, De Boer-Lippens (BL), Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK), Harkins-Jura (HJ) ve Kiselev denklemleri ile de azotun 77 K'deki adsorpsiyon izoterminden özgül yüzey alanına geçilebilmektedir (Sarıkaya, 1993).

4.2.2. Yüzey alanı ölçümlerinde çözültiden adsorpsiyonun kullanımı

Bir katı ve bir çözelti arasındaki arayüzeyde bir molekül türünün birikimi karmaşık bazı olaylar tarafından yürütülür. Moleküller arayüzey geriliminin sonucu olarak arayüzeyde birikebilir, güçlü kimyasal kuvvetlerin etkisiyle katı yüzeye bağlanabilir ya da görelilik olarak daha zayıf olan fiziksel, Van der Waals, kuvvetlerle katı yüzeyde tutunurlar. Fiziksel adsorpsiyonda, desorpsiyon izotermi aslında adsorpsiyon izotermiyle aynıdır, kimyasal adsorpsiyonda ise moleküller çözeltinin denge derişimi azaltılarak kolaylıkla uzaklaştırılmazlar.

Moleküller, kendi kuvvet alanlarıyla katının yüzey atomlarının doyurulmamış kuvvet alanlarının etkileşmesi sonucu katı yüzeyler üzerine adsorplanır. Bu yolla katı yüzeyinin serbest enerjisi azaltılır. Çözünen molekülleri ve katı arasında meydana gelecek etkileşmenin tipi yüzeyin ve çözünen moleküllerinin doğasına bağlıdır.

Çözültiden adsorpsiyonu temel alan metotların güvenilir olması için öncelikle iki şartın sağlanması gereklidir.

- a) Katı üzerinde tek tabaka oluşumunu sağlayacak deney şartlarında çalışılması,
- b) Çözünenin moleküller kesit alanının ve moleküllerin adsorplayıcı yüzey üzerindeki yönelmelerinin kesin ve güvenilir bir şekilde bilinmesi gereklidir (Kipling, 1965).

Adsorpsiyon çalışmaları analitik teknikler kullanılarak yağ asitleri, polimerler, iyonlar, boyarmaddeler ve elektrolitlerle yapılır.

Çözültiden adsorpsiyon çalışmalarında, distile su yüzeyi yağ asidi molekülleriyle kaplandığı zaman, her bir molekülün hidrokarbon zincirinin uzunluğundan bağımsız olarak $0,205 \text{ nm}^2$ 'lik bir alan kapladığı uzun zamandır bilinmektedir (Adamson, 1963).

Harkins ve Gans (1931) tarafından bu özellik oleik asit kullanılarak titanyumdioksitinin yüzey alanının hesaplanması için kullanılmıştır. Smith ve Hurley (1949), çözücü olarak siklohekzen kullanımı önermişlerdir ve bazı çözücülerle çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiğini belirlemişlerdir.

Polimerlerin adsorpsiyonunda, lineer polimer moleküllerinin adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir tipinde olduğu bulunmuştur (Jenkel and Rumbach, 1951; Habden and Jellinek, 1953). Birçok çalışmacı moleküllerin düzenli bir sarmal şeklinde adsorplandığını varsayar.

Oda sıcaklığında p-nitrofenolün çözeltiden adsorpsiyonu ise karbon, çimento, kömür, lifler, organik boyarmaddeler ve şeker gibi suda çözünen bazı katılarda özgül yüzey alanı ölçümleri için uygundur (Giles and Nakhwa, 1962). Ristori ve çalışma arkadaşları (1989), 20°C'de p-nitrofenolün ksilendeki çözeltisinden adsorpsiyonuyla çeşitli kil örneklerinin özgül yüzey alanını hesaplamışlar ve buldukları sonuçların azot adsorpsiyonuyla bulunan özgül yüzey alanlarıyla yakın olduğunu bulmuşlardır. Normalde p-nitrofenol düz olarak adsorplanır ve etkin moleküler alanı $52,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 'dir. Polar inorganik katılar üzerindeki bazı olaylarda uçtan adsorplanır ve etkin moleküler alanı $25 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 'dir. Uçtan adsorplandığı durumlarda S-tipi eğri gösterir.

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

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

Boyalar, özgül yüzey alanlarının ölçülmesi için birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır, fakat farklı boyalar ve diğer yöntemlerle bulunan sonuçlar arasındaki tutarsızlık nedeniyle yaygın olarak kabul edilebilir değildir (Japling, 1952). Giles (1970) bu tutarsızlıkların başlıca nedenini boyaların düşüncesizce seçimi ve adsorpsiyon prosesinin tamamıyla anlaşılmasında olarak açıklar.

İyonik boyar maddelerden bazıları iyonlaştıklarında bazik katyon (metilen mavisi gibi), bazıları ise asidik anyon (metanil sarısı gibi) verirler. Pozitif yüklü boyarmadde

iyonlarının sulu çözeltideki adsorpsiyonu, silika yüzeylerinin taşıdığı negatif yük nedeniyle oldukça kuvvetli oluşur. Negatif yüklü asidik boyarmaddeler, bazik boyarmaddelere göre daha az adsorplanır. Çünkü boyanın negatif yükü, negatif yüklü silika tabakası tarafından itilmektedir. Bu tür maddeler yüzeye hidrojen bağı oluşturarak adsorplanabilirler. Boyarmaddelerin adsorpsiyon izotermeleri incelendiğinde, adsorban-adsorplanan arasındaki ilginin apolarlıkla doğrudan ilişkili olduğu görülür. Katyonik boyarmaddeler polar yüzeye sahip organik modifikasyona uğramamış Na-kili tarafından iyi adsorplanmakta, apolar yüzeye sahip organo-modifiye killer tarafından iyi adsorplanmamaktadır. Bunun nedeni, negatif yüklü yüzeye sahip Na-kili yüzeyinde katyonik boyarmaddelerin bir kimyasal reaksiyon vericesine kuvvetle adsorplanması, modifiye kil yüzeyleri tarafından ise yalnızca zayıf Van Der Waals kuvvetleriyle tutulmasıdır (Aşkın, 1994).

Giles ve arkadaşları (1970), çift yolla adsorplanabilen boyalardan ve yüzeye kovalent bağlar oluşturabilen boyalardan kaçınmak gerektiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmacılar metilen mavisi, kristal viyole, parlak bazik kırmızı, viktorya saf mavisi, orange II ya da Soyway ultra-blue gibi boyaların kullanımı salık vermişlerdir.

Birçok çalışmacı adsorpsiyon çalışmalarında metilen mavisini kullanmışlardır.

Aznar ve arkadaşları (1992) sepiolit jelleri, Tanın (1990) bentonit, Cenens ve Schoonheydt (1988) çeşitli killer, Schoonheydt ve Heughebaert (1992) sentetik bir silika örneği olan laponit, Kipling ve Wilson (1960) iki gözeneksiz karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Potgieter (1990), aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemiş ve sonuçları Langmuir, Freundlich, Frumkin denklemleriyle değerlendirmiştir. Langmuir denkleminin diğer denklemlere göre daha iyi sonuç verdiğini bulmuştur. Langmuir izoterminden bulunan değerler kullanılarak aktif karbonun özgül yüzey alanının hesaplanabileceğini göstermiştir.

De ve arkadaşları (1974) bentonit, vermikulit, kaolinit, asbest ve feldispat üzerine metilen mavisi, kristal viyole ve malahit yeşili adsorpsiyonunununu incelemişler ve adsorpsiyon verilerinden yüzey alanlarını hesaplamışlardır.

Ülgencan ve Erkut (1976) killer üzerine metilen mavisi, malahit yeşili ve karbolan mavisinin adsorpsiyonunu spektrofotometrik yolla çalışmışlardır. BET eşitliğini kullanarak kil örneklerinin yüzey alanlarını ve adsorpsiyon ısılarını bulmuşlardır. Aynı zamanda katyon değiştirme kapasitesini de belirlemişlerdir.

Erbil ve Köseoğlu (1988), kil mineralleri üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonunu polarografik olarak incelemişlerdir. Sonuçların Freundlich denklemine uyduğunu belirleyip Freundlich sabitlerini hesaplamışlardır. Aynı verilerin BET denklemine de uyduğu görülmüş ve bu denklemden yüzey alanları ve adsorpsiyon ısıları hesaplanmıştır.

Taylor (1985) metilen mavisi adsorpsiyonuyla, Rytwo ve çalışma arkadaşları (1991) metilen mavisi ve kristal viyole adsorpsiyonuyla killerin katyon değiştirme kapasitelerini araştırmışlardır.

Giles ve Trivedi (1969) gözenekli ve gözeneksiz katılar üzerinde azot, p-nitrofenol ve metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemişler ve bu sonuçlardan buldukları yüzey alanlarını birbirlerine göreli olarak sıralamışlardır. Buldukları sonuca göre $N_2 > PNF > MM$ 'dir.

Güzel ve Tez (1990), çalışmalarında çeşitli katıların özgül yüzey alanlarını BET yöntemini kullanarak tayin etmişler, metilen mavisi adsorpsiyonu ve ıslanma ısısı yöntemini kullanarak buldukları sonuçları da BET sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Metilen mavisi sonuçlarını çeşitli belirsizlikler yüzünden yetersiz ve güvenilir bulmuşlardır.

Aydın ve Tez (1992), değişik karakterli aktif karbon üzerinde metilen mavisi adsorpsiyonu yanında azot, p-nitrofenol ve iyot adsorpsiyonlarını incelemişlerdir. Burada da çözüldüden adsorpsiyon ile yüzey alanı belirlenmesi, gaz ve buhar adsorpsiyonu yöntemlerinin tamamlayıcısı niteliğindedir.

Katyon değişim kapasitesi ve yüzey alanı tayini yapmak amacıyla bir boyarmadde adsorpsiyonu ölçümü için şu şartlar gereklidir:

- a) Çözünen boya ve adsorban arasında termodinamik bir dengeye erişilmiş olmalı,
- b) Boya bir molekül şeklinde bulunmalı, misel oluşturmamalı,
- c) Adsorplanmış boya moleküller bir tabaka teşkil etmeli,
- ç) Boya küçük molekülü olmalı ve tercihen molekül eksenine yüzeye dik olmalı,
- d) Boyarmadde, polar katılar tarafından adsorplanabilmesi için polar, apolar katılar tarafından adsorplanabilmesi için hidrofobik yapıda olmalı,
- e) Derişimi kolayca belirlenebilmeli,
- f) Boyarmadde suda çözünebilir olmalı,
- g) Molekül tek bir taraftan (düz, uçtan veya yandan) adsorplanmalı, molekül formülü ve boyutları bilinmelidir (Giles and Nakhwa, 1962; Barker and Linge, 1981).

4.2.3. Yüzey alanı ölçümlerinde kullanılan diğer yöntemler

Gözenekli katıların yüzey alanını belirlemede "ıslanma ısısı yöntemi" kullanılabilir. Kuru haldeki katı bir maddenin su ile temasa getirilmesi durumunda, katı molekülleri ile su molekülleri arasındaki etkileşmeden dolayı ıslanma ısısı açığa çıkar. Islanma ısısının açığa çıkmasına yol açan nedenler arasında, adsorban yüzeyinde yer alan su moleküllerinin yüzey üzerindeki yönelmelerinde değişimler ve daha da önemli olarak katı maddede adsorplanan iyonların mümkün hidrasyonu sayılabilir.

Islanma ısısı yüzey alanı ile doğru orantılı olduğundan birim yüzey alanı başına ıslanma ısısı standart değeri (h_w) bilindiğinde, tayin edilen ıslanma ısısı yardımıyla özgül yüzey alanı hesaplanabilir. Islanma ısısı;

$$\Delta H_w \text{ (cal/g)} = \frac{Q \text{ (cal/K)} \Delta T \text{ (K)}}{m \text{ (g)}} \quad (4.2)$$

bağıntısından, özgül yüzey alanı ise;

$$S_w \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{\Delta H_w \text{ (cal/g)} 10^{-4} \text{ (m}^2\text{/cm}^2\text{)}}{h_w \text{ (erg/cm}^2\text{)} 2,39 \cdot 10^{-8} \text{ (cal/erg)}} \quad (4.3)$$

bağıntısından hesaplanır (Güzel ve Tez, 1990).

Genellikle makro gözenek boyut dağılımı ve makro gözenekli katıların yüzey alanının belirlenmesi için "cıva porozimetresi" denilen yöntem kullanılır. Islatmayan bir sıvı olan cıva atmosfer basıncında adsorban ile temasa getirildiğinde gözenekler içine kendiliğinden giremez. Eğer cıva üzerine basınç uygulanırsa, gözenekler büyükten küçüğe doğru cıva ile dolmaya başlar. Arttırılarak uygulanan her basınçta cıvanın azalan hacmi ölçülür ve bu hacim dolan gözeneklerin toplam hacmi olarak alınır. Hacim değişiminin sıfıra yaklaştığı anda çok yükselen basınç düşürülerek her basınçta boşalan gözeneklerin toplam hacmi benzer şekilde bulunur. Bu iş için geliştirilen cihaza cıva porozimetresi denir.

Cıva porozimetresi ile cıvayla doldurulan gözeneklerin duvarlarından kaynaklanan özgül yüzey alanı bulunabilmektedir. Hacmi dv kadar olan cıvayı p basıncı uygulayarak bir gözenek içine doldurmak için gerekli işin cıva ile katı arasında bir dA yüzeyi oluşturmak için gerekli işe eşitlenmesinden yola çıkılarak,

$$(\delta \cos \theta) dA = -p dV$$

$$A_{Hg} = -\frac{1}{\delta \cos \theta} \int_0^p p dV = 2 \int_0^V \frac{dV}{r} \quad (4.4)$$

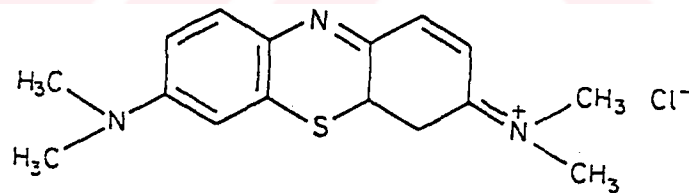
bağıntısı bulunur. Buradaki integraller V-p ya da V-r eğrilerinin altındaki alanlar bulunarak grafiksel yoldan alınır. Cıva, mikrogözeneklere ve mezogözeneklerin bir kısmına giremediğinden dolayı bu yoldan bulunan özgül yüzey alanı standart olarak kabul edilen BET yöntemi ile bulunan özgül yüzey alanından çok küçük kalmaktadır (Sarıkaya, 1993).

Bu yöntemlerden başka DTA tekniği, gaz geçirgenliği, partikül boyut dağılımı verilerinden hesaplama gibi yöntemlerle katıların yüzey alanları hesaplanabilmektedir.

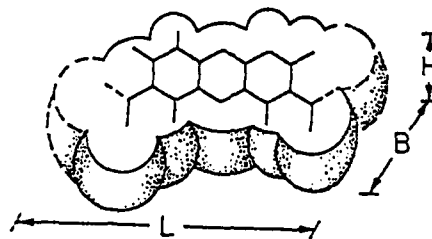
4.3. Metilen Mavisini (MM)

Bazik ve katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisinin kimyasal adı "3,9-bisdimethylaminophenazothioniumchlorid" olup kapalı formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$, molekül ağırlığı 355,89 ve C.I.Nr.52015'dir.

Şekil 4.1.a'da metilen mavisini katyonunun yapısı, Şekil 4.1.b'de şekli ve Çizelge 4.1.'de de çeşitli yazarlar tarafından kaydedilen boyutları verilmiştir (Taylor, 1985).



(a)



(b)

Şekil 4.1. MM katyonunun a) Yapısı ve b) Şekli

Çizelge 4.1. MM katyonunun boyutları

Yazar	L (nm)	B (nm)	LxB (nm ²)	H (nm)	LxH (nm ²)	BxH (nm ²)
Hofman et al. (1934)	-	-	1,95	-	-	-
White and Cowan (1960)	-	-	1,95	-	-	0,25
Kipling and Wilson (1960)	1,60	0,84	1,34	0,47	0,75	0,39
Hofmann et al. (1967)	1,25- 1,50	0,57- 0,65	0,71- 0,98	0,51	0,64- 0,77	0,29 0,33
Hang and Brindley (1970)	-	-	1,29	-	0,55	0,25

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

$$n = 1,2 \cdot 10^{-7} \cdot W^{2,93} \quad (4.5)$$

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

Boyarmadde adsorpsiyonu verilerine dayanarak tipik bir özgül yüzey alanı hesaplaması aşağıdaki formülle yapılır.

$$S = X_m \cdot N \cdot a/n \quad (4.6)$$

Burada;

X_m : Yüzeyi monomoleküler olarak kaplayan boya miktarı (mol.g⁻¹)

N : Avogadro sayısı

a : Boya molekülünün etkin kesit alanı (m²)

n : Misel başına boya iyonu sayısıdır.

Metilen mavisi için $a=120 \text{ \AA}^2$ (Giles and Trivedi, 1969; Giles et al., 1964; Giles, 1969, 1983; Aydın ve Tez, 1992) ve $n=2$ (Barker and Linge, 1981; Giles et al., 1966; Giles and Trivedi; 1969; Aydın ve Tez, 1992)'dir.

4.4. Orto-fenantrolin (OF)

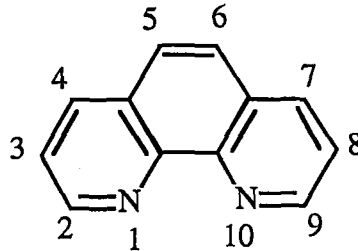
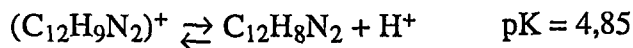
Katıların yüzey alanlarının belirlenmesi için çeşitli yöntemler vardır. 1,10-Fenantrolin (OF) adsorpsiyonu ile yüzey alanı tayini de bunlardan birisidir.

Lawrız ve Bower sulu çözeltilerden OF adsorpsiyonu ile montmorillonit, illit ve kaolinit gibi bazı killere için güvenilir sonuçlar elde ederken, halloysit ve vermikülit mineralleri için OF adsorpsiyonu iyi sonuç vermemiştir (De Bussetti et al., 1980).

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

Orto-fenantrolin hidroklorürün, $C_{12}H_9N_2Cl \cdot H_2O$, molekül ağırlığı 234,69, erime noktası 224-228°C, sudaki çözünürlüğü yaklaşık 2 molL^{-1} , çözeltinin pH değeri 3'tür (De Bussetti et al., 1980).

OF kasyonu için, sulu çözeltilerinde aşağıdaki şekilde bir denge mevcuttur.



Şekil 4.2. 1, 10- fenantrolin molekülünün yapısı (MA= 180,22)

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Kil Örneklerinin Hazırlanması ve Tanınması

5.1.1. Kil örneklerinin hazırlanması

Nemli kil örnekleri 105°C sıcaklığındaki etüvde kırma ve öğütme için uygun hale gelene kadar kurutuldu. Kurutulan örnekler öğütülerek 200 mesh elekten geçirildi. 105°C'de 24 saat kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmak üzere kapaklı kaplara kondu. Çalışılan killere aşağıdaki kısaltmalarla gösterilmiştir:

UB : Uşak bentoniti

SS : Sivrihisar sepioliti

DZ : Doğal zeolit

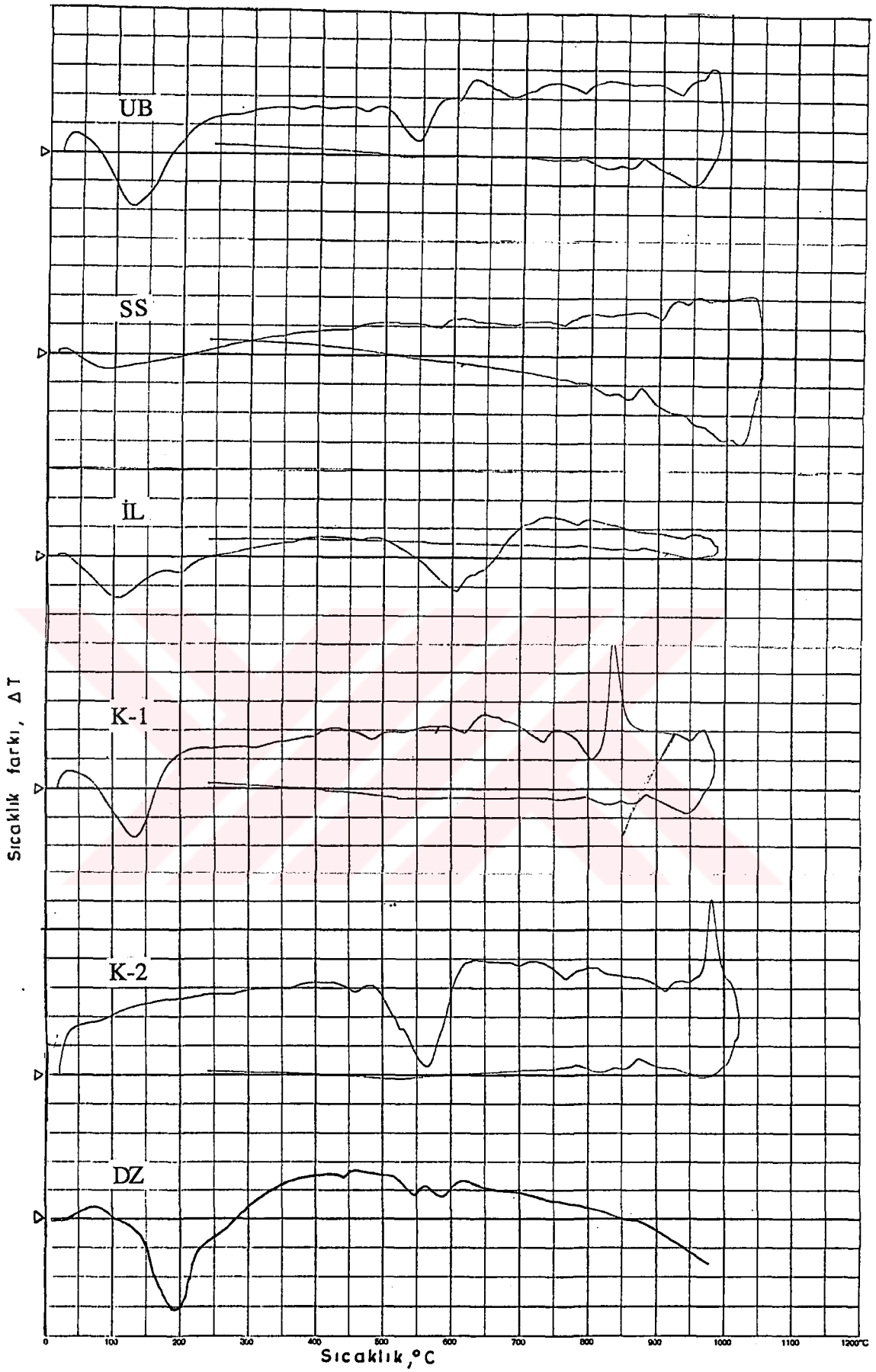
İL : İllit

K-1 ve K-2 : Değişik yörelerden iki çeşit kaolin.

Bu killerden UB, İL ve K-1 M.T.A.'dan, SS Eskişehir Merkez ilçe lüle taşı işleme atölyelerinden, K-2 ise Eczacıbaşı Vitra Seramik Fabrikası Bozüyük tesislerinden temin edilmiştir. DZ ise Balıkesir-Bigadiç yöresine ait klinoptilolitçe zengin doğal zeolittir.

5.1.2. DTA analizleri

Kil örneklerin DTA analizleri Netzsch Geratebau 404 EP DTA cihazıyla 10°C/dk'lık bir çalışma hızıyla inert malzeme olarak kalsine kaolin kullanılarak oksidan atmosferde gerçekleştirilmiştir. DTA eğrileri Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Kil örneklerinin DTA eğrileri

5.2. MM Adsorpsiyonu

UB için 600 ppm, SS için 300 ppm, İL için 200 ppm, DZ ve K-1 için 150 ppm, K-2 için ise 100 ppm olarak hazırlanan stok MM çözeltisinden jöjelere 50'şer ml kondu. Üzerlerine kil örneklerinden 0,05-0,5 g arasında farklı tartımlar alınarak ilave edildi. Böylece birim miktar kile göre farklı bağıl derişimlerde MM çözeltisi hazırlanmış oldu. Sistemin adsorpsiyon dengesine erişmesi için, jöjeler arasına çalkalanarak 25°C'lik etüvde 48 saat bekletildi. Dengeye gelen çözeltilerdeki MM derişiminin belirlenmesi için çözeltiler 663 nm dalga boyunda maksimum adsorbansı 1 olacak şekilde suyla seyreltildi. Seyreltilen çözeltilerin absorbanları "Shimadzu, UV-120-01" spektrofotometresi ile ölçüldü. Hazırlanan çalışma doğruları kullanılarak, bulunan absorban değerlerinden derişime geçildi (her ölçüm için çalışma doğrusu yeniden hazırlandığından örnek olarak Şekil A.1'de UB için çalışma doğrusu verilmiştir). Her bir kil için hesaplamalar aşağıda gösterildiği gibi yapıldı.

Örnek Hesaplama: (UB için)

Kil örneği $m = 0,5022$ g alınmış olsun. Bunun üzerine 50 ml stok MM ilave edildiğinde "adsorpsiyon öncesi" çözeltideki MM derişimi (C_0) mmol/100 g kil biriminde aşağıdaki gibi hesaplanır:

1000 ml stok çözeltide	600 mg MM
50 ml stok çözeltide	30 mg MM
100 g kil başına	$(30/0,5022)100 = 5973,7$ mg MM
100 g kil başına	$(5973,7/355,89) = 16,7853$ mmol MM

Adsorpsiyon öncesi çözelti derişimi $C_0 = 16,7853$ mmol/100g kil'dir. Çalışma doğrusundan okunan derişim $C_{çd} = 0,250$ ppm'dir. (Seyrelme faktörü $SF = 1$). Buna göre;

50 ml'deki MM miktarı	$(0,250/100)50 = 0,0125$ mg
100 g kil başına	$(0,0125/0,5022)100 = 2,4890$ mg MM
100 g kil başına	$(2,4890/355,89) = 0,0070$ mmol MM

O halde adsorpsiyon sonrası çözelti derişimi $C_d = 0,0070$ mmol MM/100 g kil'dir.

100 g kil başına adsorplanan miktar (x/m):

$$x/m = C_o - C_d$$

$$x/m = 16,7853 - 0,0070$$

$$x/m = 16,7783 \text{ mmol/100 g kil}$$

Diğer tartımlar için de benzer şekilde hesaplamalar sonucu UB için Çizelge 5.1. oluşturulmuştur. Diğer killer için MM veri ve sonuçları takip eden çizelgelerde verilmiştir.

Bu verilerden yararlanarak her bir kil için adsorpsiyon öncesi çözelti derişimine karşı adsorplanan MM miktarı (C_o 'a karşı x/m), denge derişimine karşı adsorplanan MM miktarı (C_d 'ye karşı x/m) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi ve C_d 'ye karşı $C_d/(x/m)$ değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir doğruları elde edilmiştir.

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

$$\text{Eğim : } B = 1/b = 0,02655$$

$$\text{Kesim noktası : } A = 1/k.b = 0,02069$$

$$k = 1,2832 \text{ 100g/mmol}$$

$$b = 37,6648 \text{ mmol/100 g kil}$$

Kilin özgül yüzey alanı:

$$S = x_m N a/n$$

$$x_m = b \cdot 10^{-5} \text{ mol / g kil}$$

$$N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molekül/mol}$$

$$a = 120 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molekül}$$

$$n = 2$$

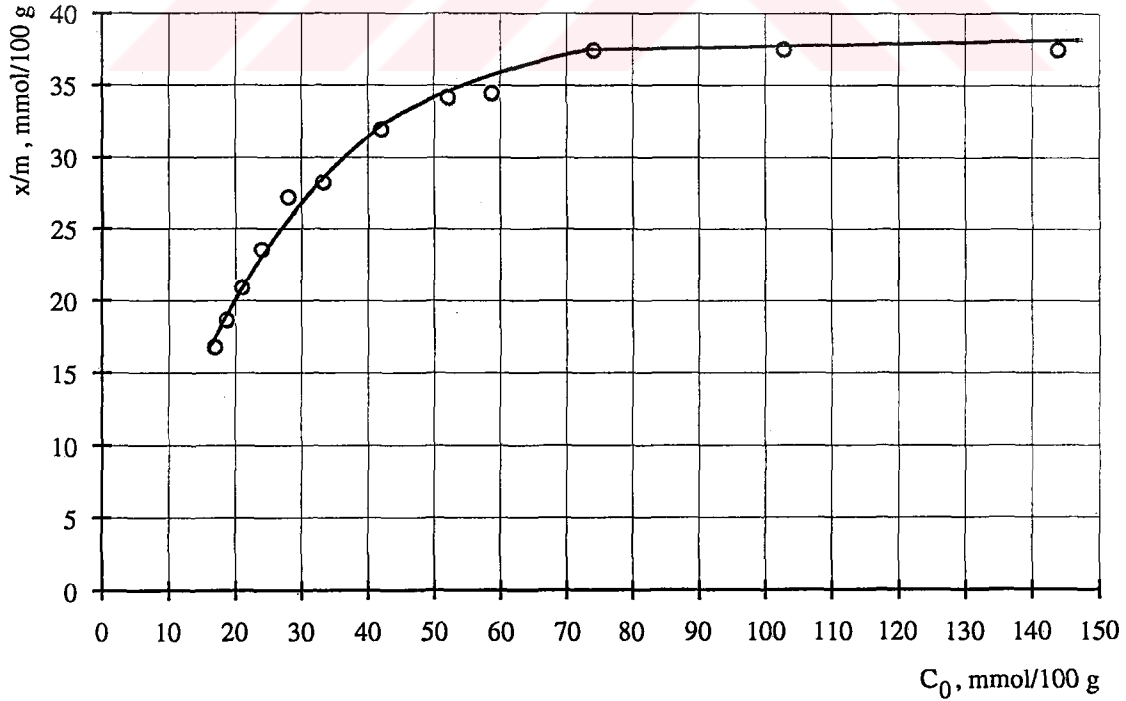
$$S = (37,6648 \cdot 10^{-5}) (6,023 \cdot 10^{23}) (120 \cdot 10^{-20})/2$$

$$S = 136 \text{ m}^2/\text{g}$$

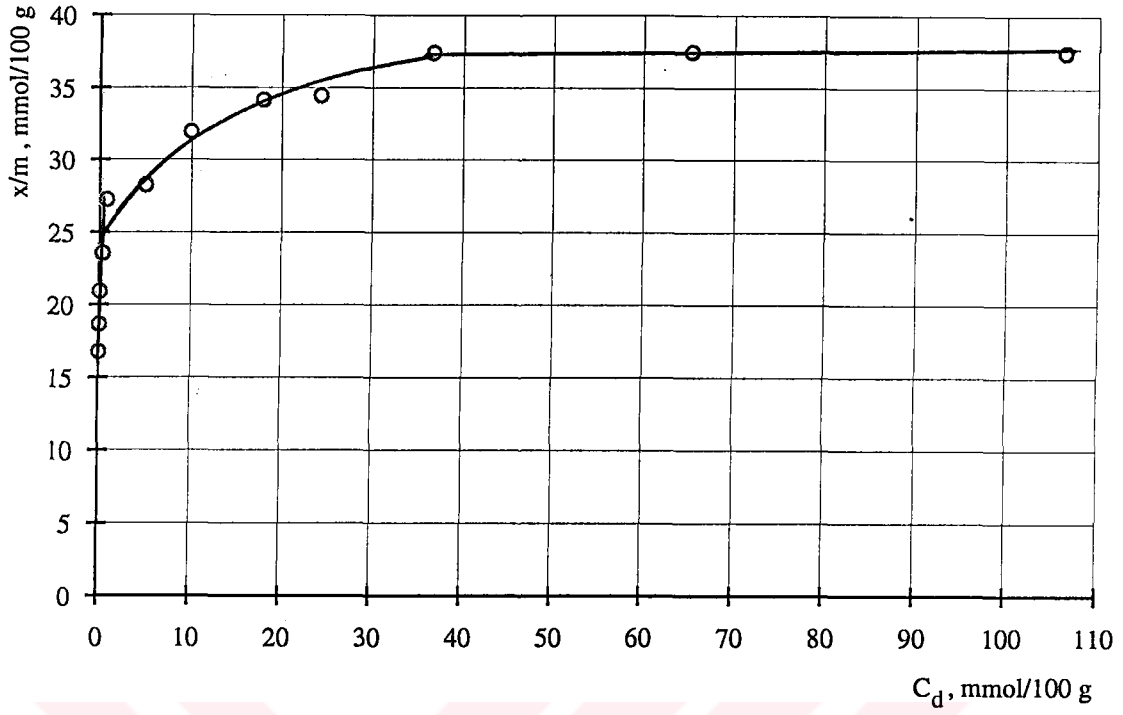
Çizelge 5.1. UB - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	C_{cd}	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.5022	16.7853	1	0.055	0.250	0.0070	16.7783	0.0004
0.4518	18.6577	1	0.141	0.700	0.0218	18.6359	0.0012
0.4014	21.0004	1	0.512	2.600	0.0910	20.9094	0.0044
0.3522	23.9340	5	0.376	1.900	0.3790	23.5550	0.0161
0.3015	27.9588	10	0.316	1.600	0.7456	27.2132	0.0274
0.2537	33.2265	40	0.447	2.250	4.9840	28.2425	0.1765
0.2011	41.9173	55	0.512	2.600	9.9903	31.9270	0.3129
0.1618	52.0987	70	0.585	2.950	17.9306	34.1681	0.5248
0.1435	58.7427	80	0.610	3.100	24.2803	34.4624	0.7045
0.1138	74.0736	90	0.651	3.300	36.6664	37.4072	0.9802
0.0820	102.7996	125	0.605	3.050	65.3206	37.4790	1.7429
0.0586	143.8493	125	0.702	3.550	106.3886	37.4607	2.8400

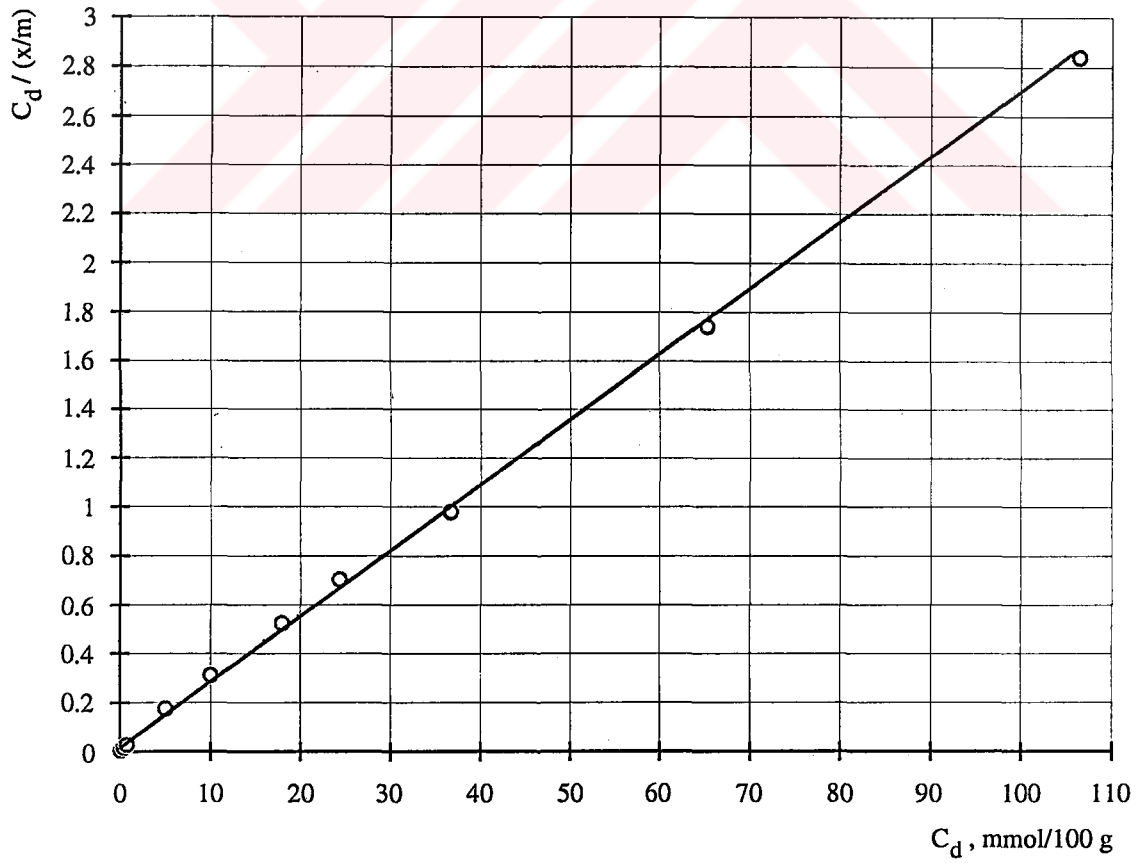
Burada m'nin birimi g, C_{cd} 'nin birimi ppm, C_0 , C_d ve x/m'nin birimi mmol/100 g'dır.



Şekil 5.2. UB - MM adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.3. UB - MM adsorpsiyon izoterminin II



Şekil 5.4. UB - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

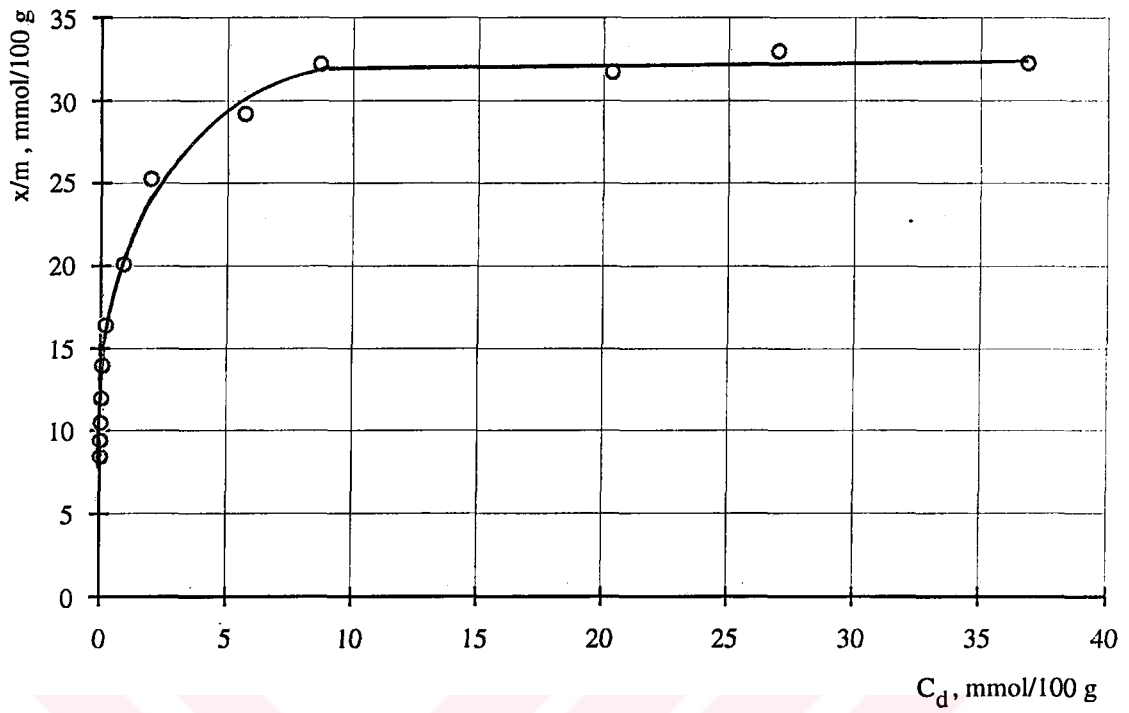
Çizelge 5.2. SS - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	$C_{\text{çd}}$	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.5005	8.4211	1	0.119	0.600	0.0168	8.4043	0.0020
0.4484	9.3996	1	0.140	0.700	0.0219	9.3777	0.0023
0.4023	10.4767	1	0.170	0.850	0.0297	10.4470	0.0028
0.3510	12.0079	1	0.282	1.400	0.0560	11.9519	0.0047
0.3000	14.0493	1	0.372	1.850	0.0866	13.9627	0.0062
0.2543	16.5741	1	0.680	3.450	0.1906	16.3835	0.0116
0.2010	20.9691	5	0.505	2.550	0.8912	20.0779	0.0444
0.1550	27.1922	10	0.426	2.150	1.9488	25.2434	0.0772
0.1208	34.8906	20	0.484	2.450	5.6988	29.1918	0.1952
0.1030	40.9202	25	0.506	2.550	8.6956	32.2246	0.2698
0.0809	52.0987	35	0.669	3.350	20.3619	31.7368	0.6416
0.0703	59.9543	45	0.600	3.000	26.9794	32.9749	0.8182
0.0610	69.0948	50	0.630	3.200	36.8506	32.2442	1.1429

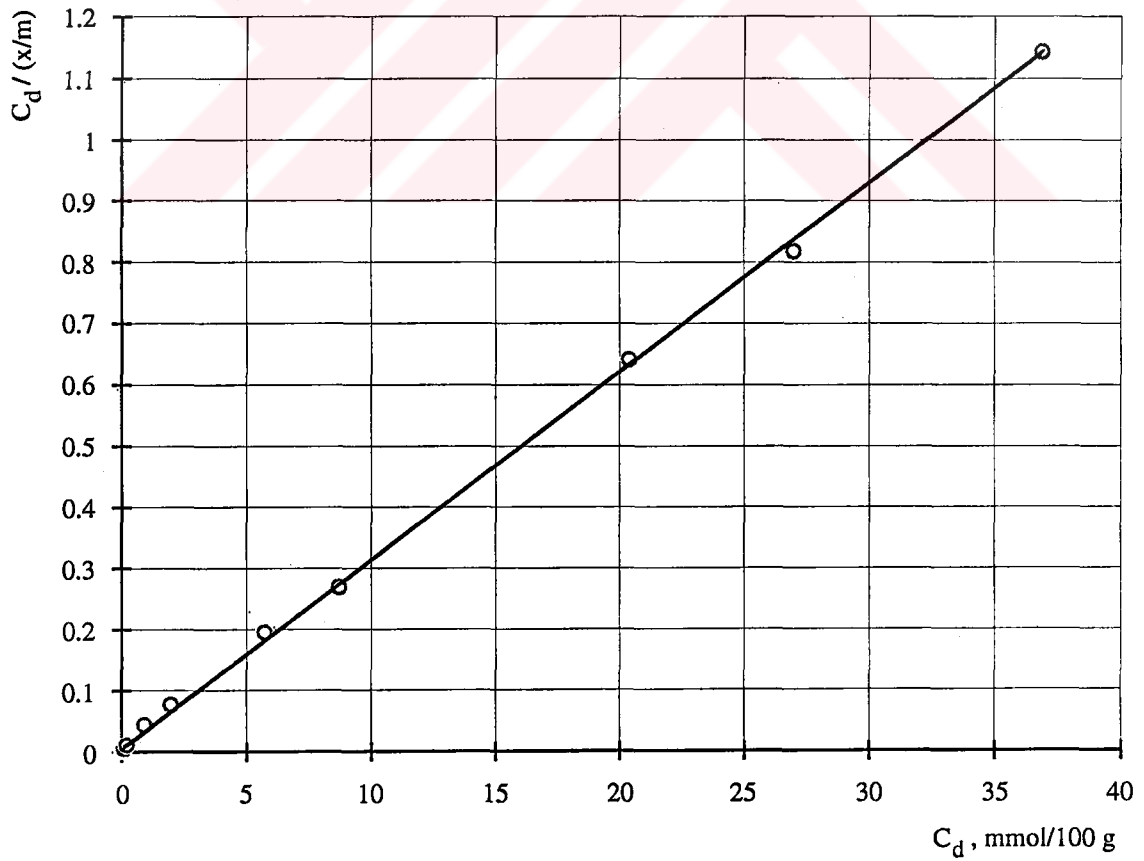
Burada m'nin birimi g, $C_{\text{çd}}$ 'nin birimi ppm, C_0 , C_d ve x/m'nin birimi mmol/100 g'dır.



Şekil 5.5. SS - MM adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.6. SS - MM adsorpsiyon izotermi II

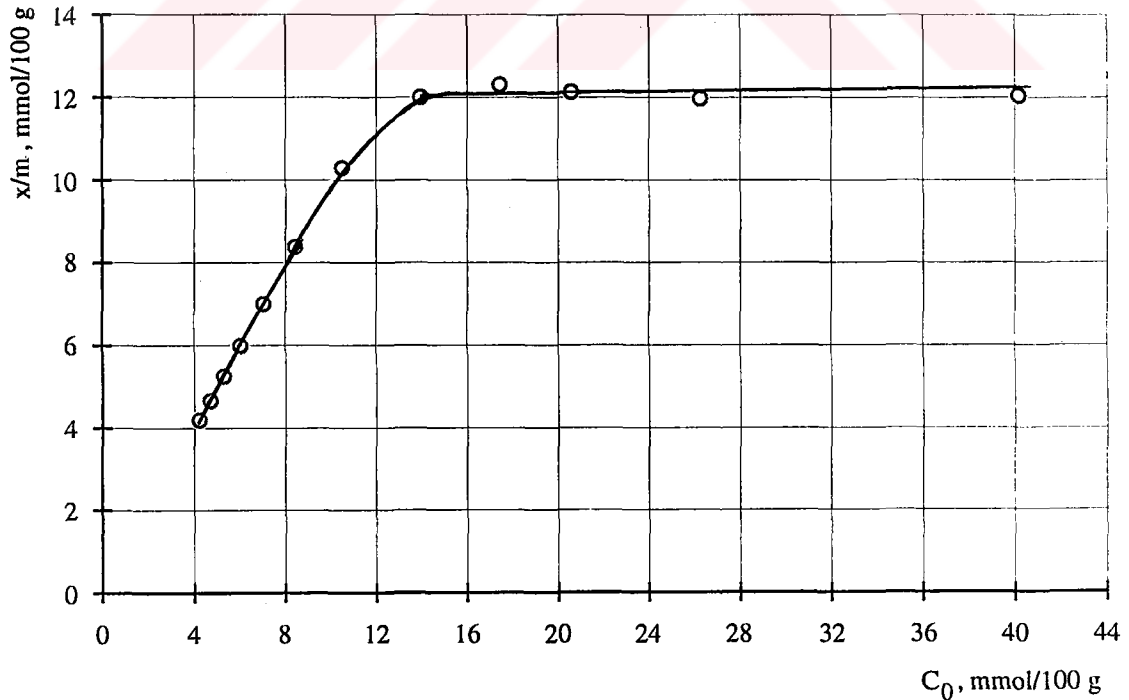


Şekil 5.7. SS - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

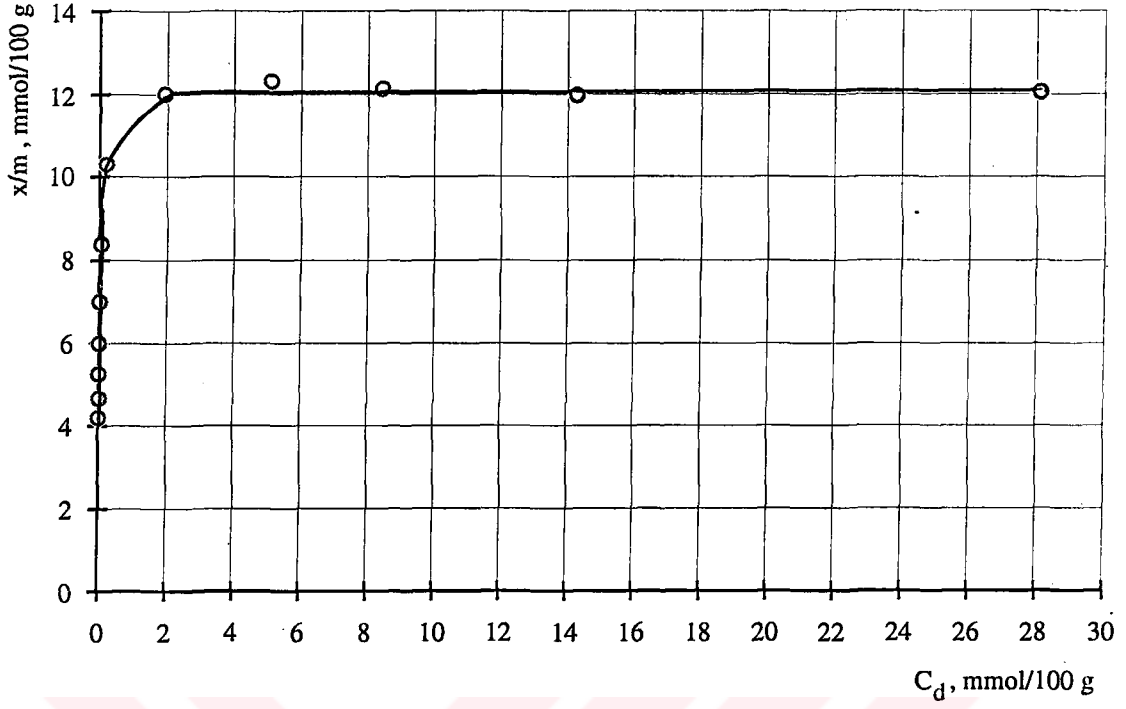
Çizelge 5.3. DZ - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	C_{cd}	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.5008	4.2081	1	0.120	0.550	0.0154	4.1927	0.0037
0.4509	4.6737	1	0.046	0.250	0.0078	4.6659	0.0017
0.4003	5.2645	1	0.017	0.200	0.0070	5.2575	0.0013
0.3507	6.0091	1	0.070	0.350	0.0140	5.9951	0.0023
0.3004	7.0153	1	0.068	0.325	0.0152	7.0001	0.0022
0.2503	8.4195	1	0.140	0.650	0.0365	8.3830	0.0044
0.2007	10.5002	1	0.627	2.850	0.1995	10.3007	0.0194
0.1513	13.9286	10	0.435	2.070	1.9221	12.0065	0.1601
0.1210	17.4165	20	0.457	2.200	5.1088	12.3077	0.4151
0.1025	20.5599	25	0.430	2.050	8.4296	12.1303	0.6949
0.0803	26.2440	35	0.488	2.330	14.2680	11.9760	1.1914
0.0525	40.1408	35	0.629	3.000	28.0986	12.0422	2.3333

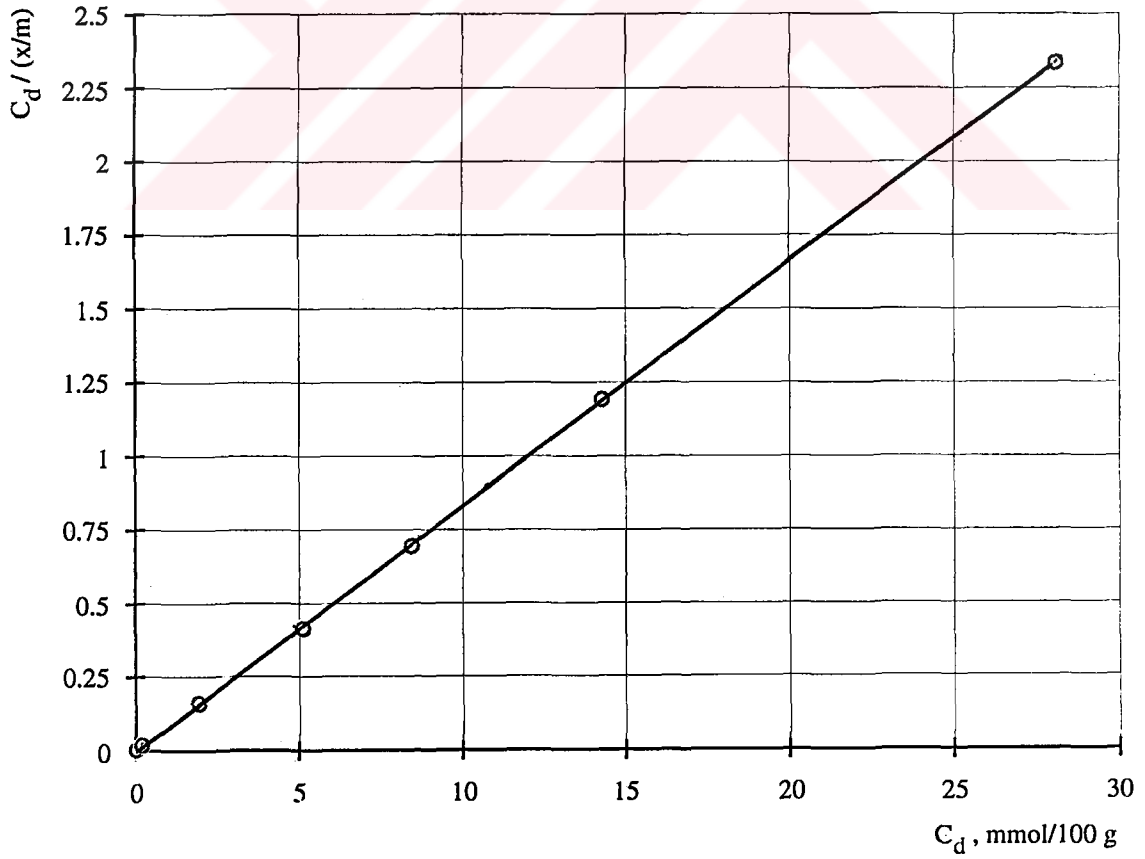
Burada m'nin birimi g, C_{cd} 'nin birimi ppm, C_0 , C_d ve x/m'nin birimi mmol/100 g'dır.



Şekil 5.8. DZ - MM adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.9. DZ - MM adsorpsiyon izotermi II



Şekil 5.10. DZ - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

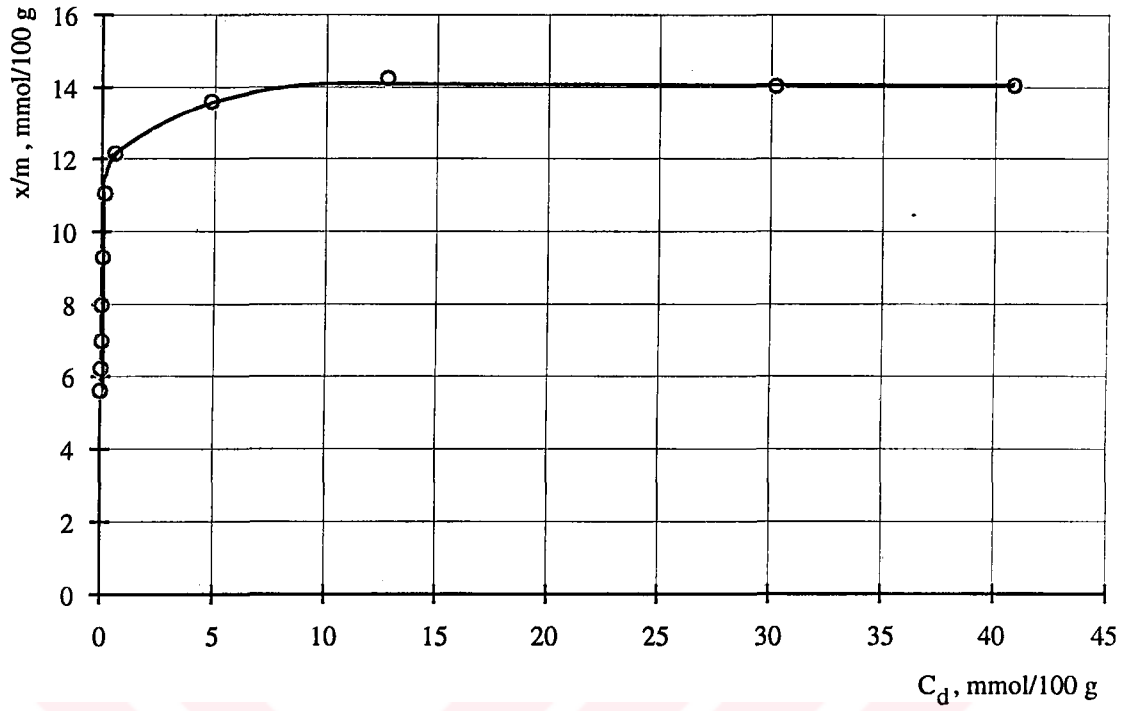
Çizelge 5.4. İL - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	C_{cd}	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.5007	5.6119	1	0.020	0.075	0.0021	5.6098	0.0004
0.4511	6.2289	1	0.099	0.525	0.0164	6.2125	0.0026
0.4008	7.0106	1	0.190	1.000	0.0351	6.9755	0.0050
0.3507	8.0121	1	0.146	0.750	0.0300	7.9821	0.0038
0.3003	9.3568	1	0.254	1.350	0.0632	9.2936	0.0068
0.2510	11.1946	1	0.480	2.600	0.1455	11.0491	0.0132
0.2207	12.7316	5	0.339	1.850	0.5888	12.1428	0.0485
0.1524	18.4374	15	0.645	3.500	4.8398	13.5976	0.3559
0.1040	27.0179	30	0.578	3.150	12.7659	14.2520	0.8957
0.0635	44.2497	35	0.720	3.900	30.2004	14.0493	2.1496
0.0512	54.8800	35	0.784	4.250	40.8170	14.0630	2.9024

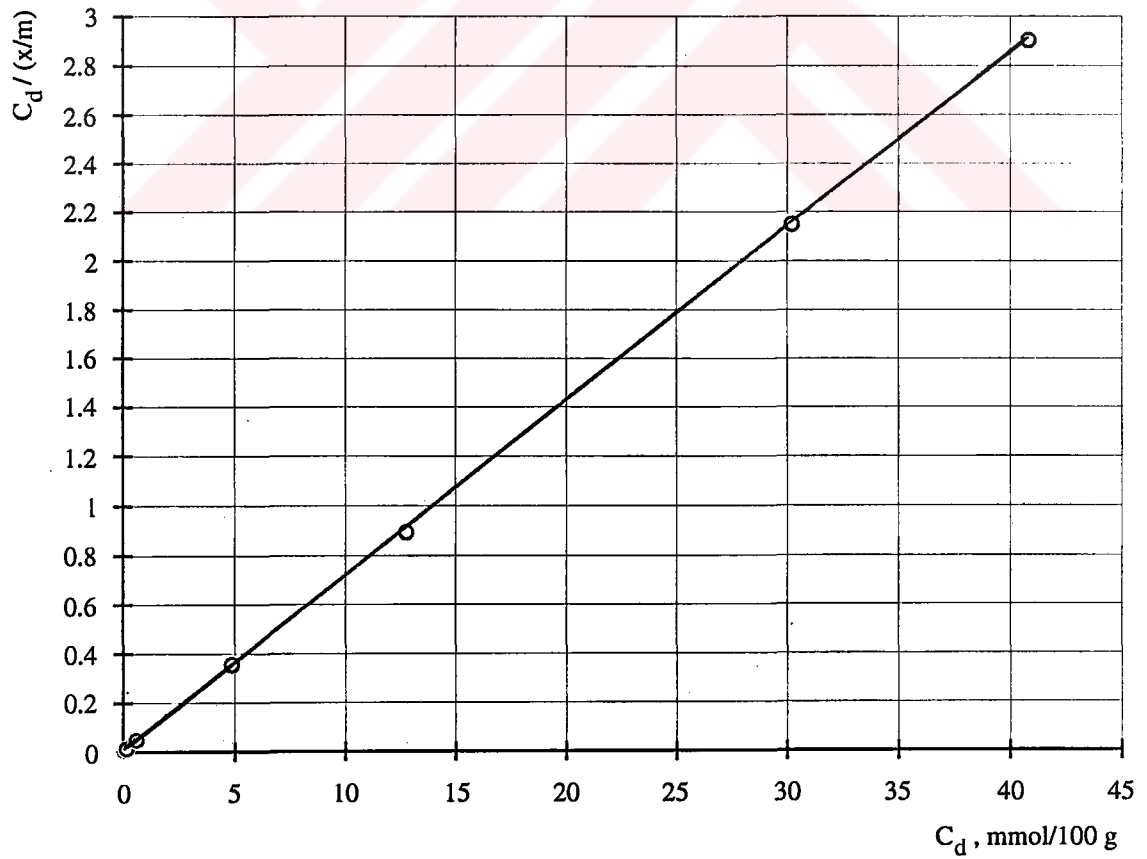
Burada m'nin birimi g, C_{cd} 'nin birimi ppm, C_0 , C_d ve x/m'nin birimi mmol/100 g'dır.



Şekil 5.11. İL - MM adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.12. İL - MM adsorpsiyon izotermi II

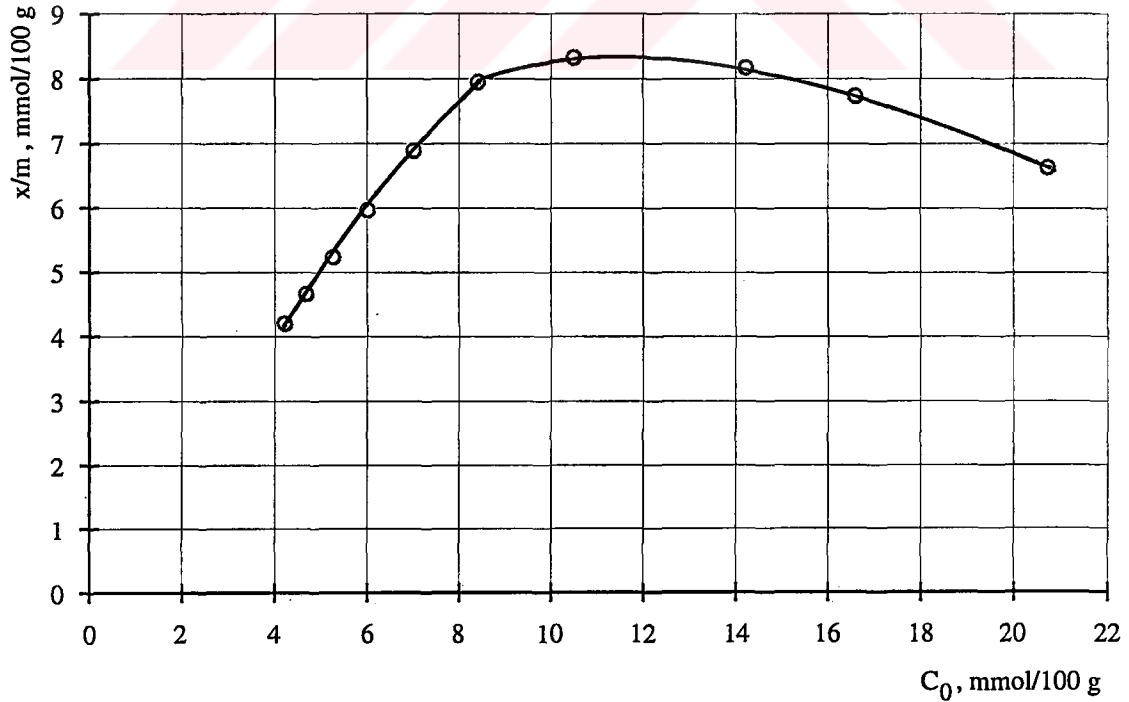


Şekil 5.13. İL - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

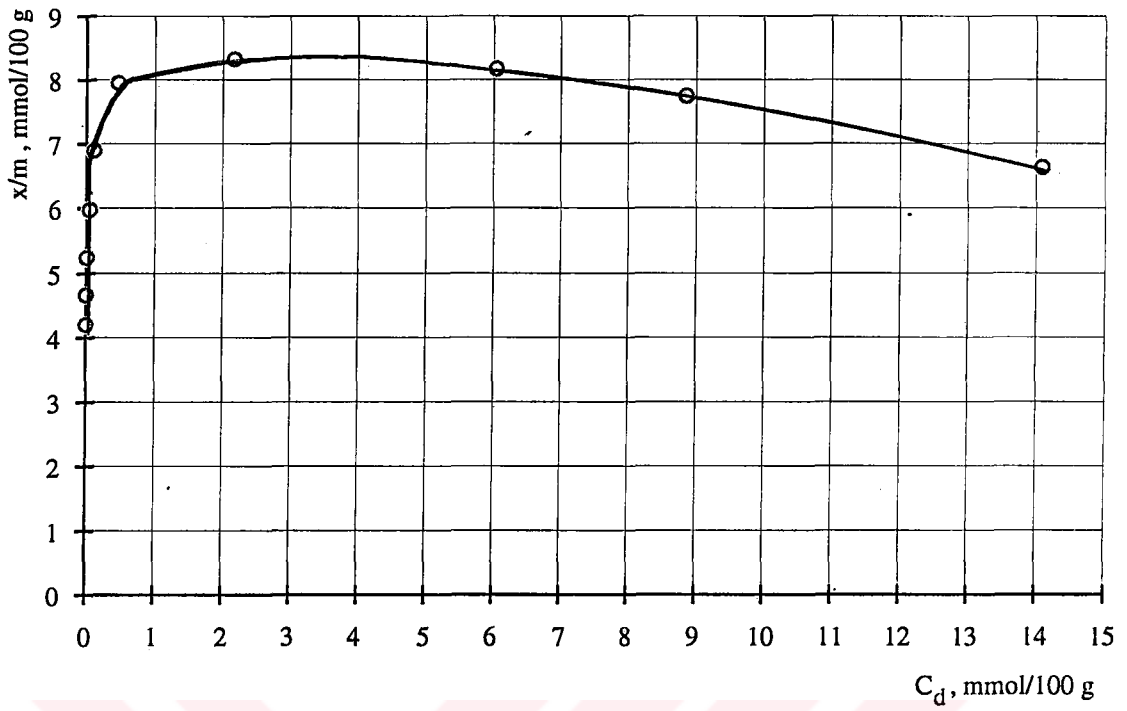
Çizelge 5.5. K-1 - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	$C_{\text{çd}}$	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.5010	4.2064	1	0.038	0.180	0.0050	4.2014	0.0012
0.4513	4.6696	1	0.036	0.150	0.0047	4.6649	0.0010
0.4012	5.2527	1	0.054	0.300	0.0105	5.2422	0.0020
0.3503	6.0160	1	0.227	1.100	0.0441	5.9719	0.0074
0.3009	7.0036	1	0.499	2.400	0.1121	6.8915	0.0163
0.2504	8.4161	5	0.345	1.650	0.4629	7.9532	0.0582
0.2009	10.4898	10	0.643	3.100	2.1679	8.3219	0.2605
0.1483	14.2103	15	0.888	4.250	6.0394	8.1709	0.7391
0.1270	16.5936	25	0.682	3.200	8.8499	7.7437	1.1429
0.1017	20.7217	30	0.713	3.400	14.0907	6.6310	2.1249

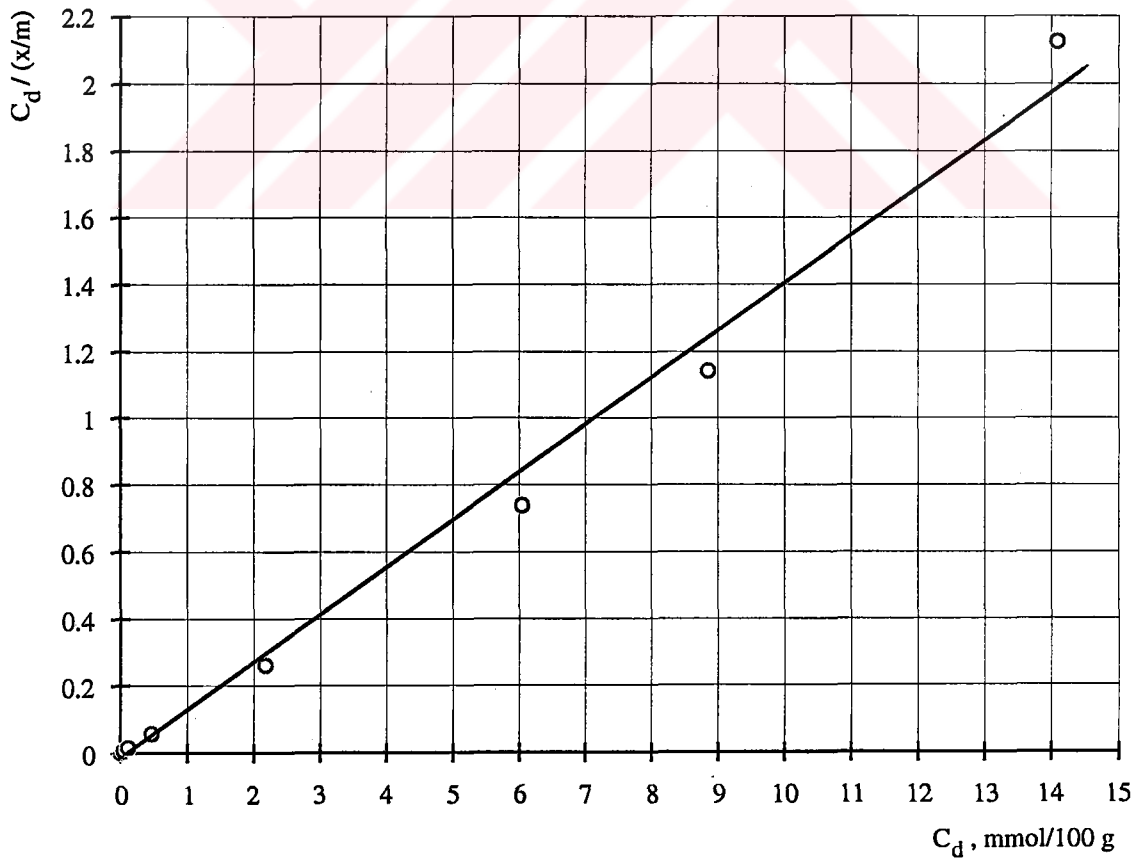
Burada m'nin birimi g, $C_{\text{çd}}$ 'nin birimi ppm, C_0 , C_d ve x/m 'nin birimi mmol/100 g'dır.



Şekil 5.14. K-1 - MM adsorpsiyonu izotermi I



Şekil 5.15. K-1 - MM adsorpsiyon izotermi II

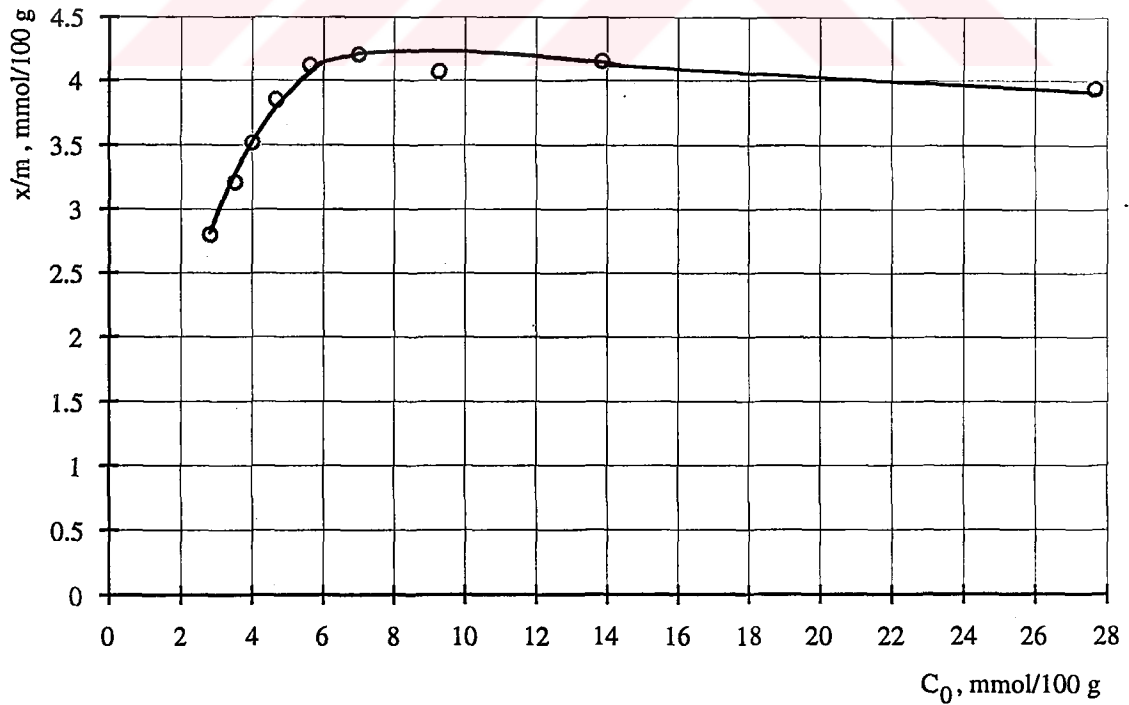


Şekil 5.16. K-1 - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

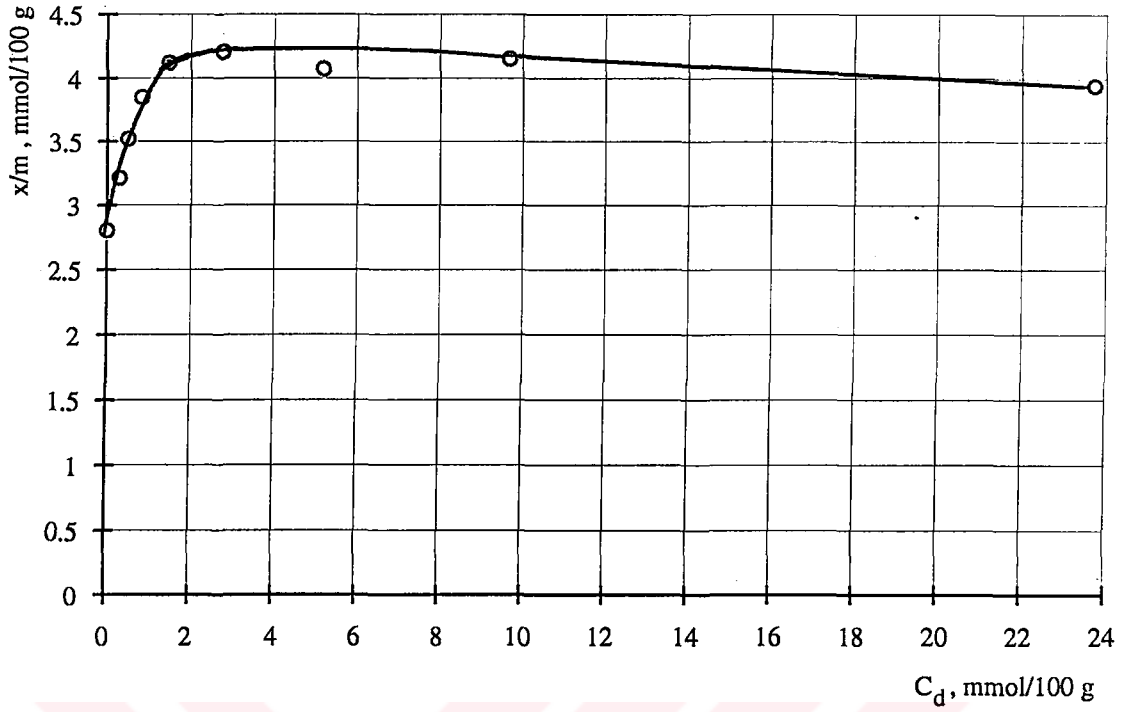
Çizelge 5.6. K-2 - MM adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	$C_{çd}$	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.5002	2.8087	1	0.054	0.250	0.0070	2.8017	0.0025
0.4012	3.5018	5	0.352	1.650	0.2889	3.2129	0.0899
0.3502	4.0118	5	0.515	2.450	0.4914	3.5204	0.1396
0.3010	4.6675	10	0.368	1.750	0.8168	3.8507	0.2121
0.2506	5.6063	10	0.552	2.650	1.4857	4.1206	0.3606
0.2012	6.9827	15	0.555	2.650	2.7756	4.2071	0.6597
0.1518	9.2551	20	0.595	2.800	5.1829	4.0722	1.2728
0.1015	13.8417	25	0.591	2.800	9.6892	4.1522	2.3333
0.0508	27.6561	35	0.520	2.450	23.7151	3.9410	6.0175

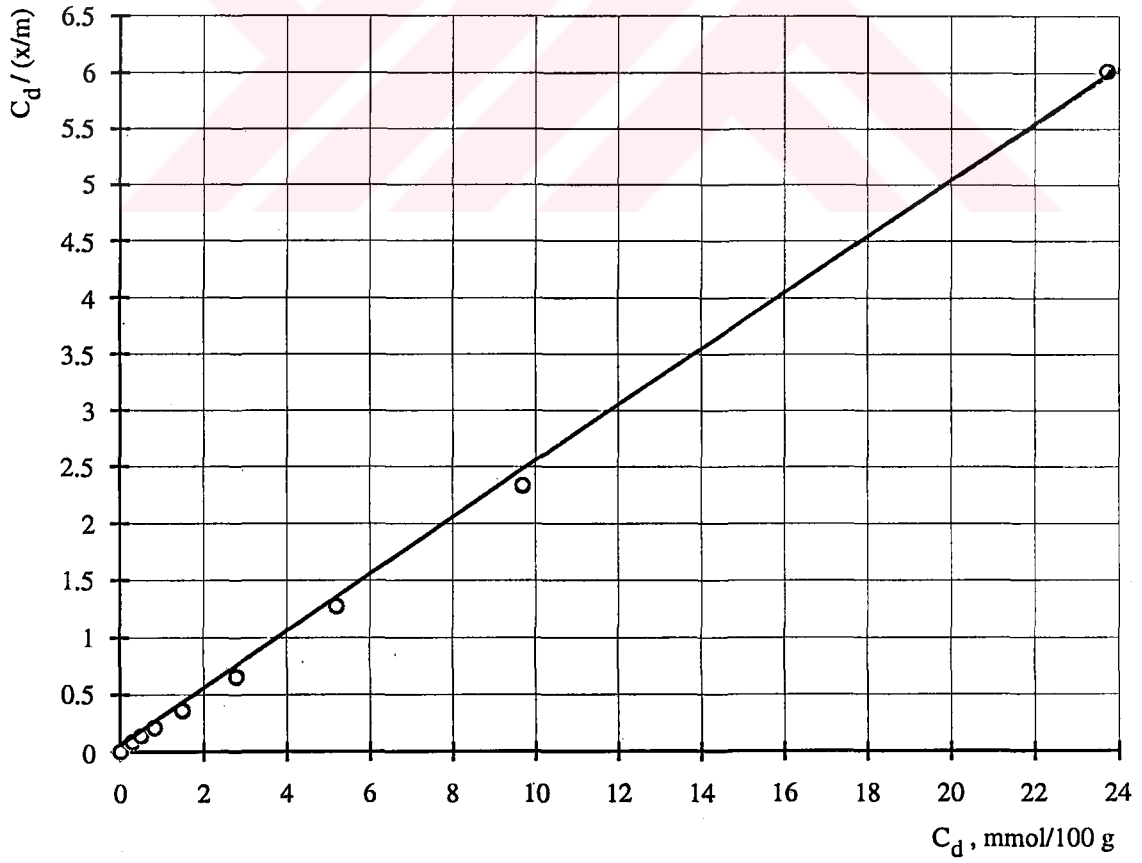
Burada m'nin birimi g, $C_{çd}$ 'nin birimi ppm, C_0 , C_d ve x/m'nin birimi mmol/100 g'dır.



Şekil 5.17. K-2 - MM adsorpsiyonu izotermi I



Şekil 5.18. K-2 - MM adsorpsiyon izotermi II



Şekil 5.19. K-2 - MM adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

Çizelge 5.7. MM adsorpsiyonu regresyon analizi sonuçları

KİL	Kesim noktası A	Eğim B	regresyon katsayısı r	k 100g/mmol	b mmol/100g	ÖYA m ² /g
UB	0.02069	0.02655	0.9997	1.2832	37.6648	136
SS	0.00733	0.03068	0.9997	4.1855	32.5945	118
DZ	0.00034	0.08303	1.0000	244.2059	12.0438	44
İL	0.00252	0.07102	1.0000	28.1825	14.0805	51

K-1 ve K-2 için adsorpsiyon izoterminde derişimle sabit kalan bir plato elde edilemediğinden ÖYA maksimum X_m değeri gözönüne alınarak hesaplanmıştır.

$$\text{K-1 için ÖYA} = 30 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{K-2 için ÖYA} = 15 \text{ m}^2/\text{g}$$

5.3. OF Adsorpsiyonu

OF adsorpsiyonu için, balon jöjelere farklı derişimlerde (0,5-16 mmol/L arasında değişen) 25'er ml çözeltiler hazırlandı. Her bir jöjeye her kil için yaklaşık olarak sabit tartımlar (UB ve İL için 0,15g, DZ ve K-1 için 0,2 g, SS için 0,1 g ve K-2 için 0,3 g) alınarak ilave edildi. Çözeltiler dengeye ulaşması için aradaçalkalanarak 25°C'de 24 saat tutuldu. Denge sonrası çözeltiler derişimi kolorimetrik olarak tayin edildi.

Kolorimetrik tayin için belirli miktarda (1-5 ml) alınan çözeltiler 2,5 ml %10 (W/v)'luk hidroksilaminhidroklorür ve 2,5 ml %0,2 (W/v)'lik FeSO₄ · 7H₂O ile renklendirildikten sonra pH'si 3,5 olan sodyum asetat-asetik asit tamponu ile 25 ml'ye tamamlandı. Renklendirilen çözeltilerin absorpsansları "Shimadzu, UV-120-01" spektrofotometresinde 508 nm'de ölçüldü. Hazırlanan çalışma doğrusundan derişimler belirlendi (her ölçüm için çalışma doğrusu yeniden hazırlandığından örnek olarak Şekil A.2.'de UB için çalışma doğrusu verilmiştir). Her bir kil için hesaplamalar aşağıda gösterildiği gibi yapıldı.

Örnek Hesaplama: (UB için)

Başlangıç derişimi : C₀ = 1 mmol/L

Kil miktarı : m = 0,1515 g

Adsorpsiyon sonrası renklendirilen çözeltilerin adsorpsansı yardımıyla çalışma doğrusundan okunan derişim C_{çd} = 0,0100 mmol/L'dir. Bu değer seyreltme faktörü (SF= 6,25) ile çarpılarak denge derişimine geçilirse C_d = 0,0625 olarak bulunur.

Hacim 25 ml olduğuna göre 1 g adsorbans tarafından tutulan OF miktarı:

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_d)}{m} \cdot \frac{25}{100}$$

$$\frac{x}{m} = \frac{(1 - 0,0625)}{0,1515} \cdot \frac{25}{100}$$

$$\frac{x}{m} = 0,1547 \text{ mmol/g kil}$$

Benzer işlemlerle UB örneği için Çizelge 5.8 oluşturulmuştur. Diğer killeri için aynı şekilde bulunan veri ve sonuçlar takip eden çizelgelerde yer almaktadır.

C_0 'a karşı x/m ve C_d 'ye karşı x/m değerleri grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi, C_d 'ye karşı $C_d/(x/m)$ değerleri grafiğe geçirilerek Langmuir doğrusu elde edilmiştir. Regresyon analizi yapılmış ve Langmuir sabitleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan kilin ÖYA hesaplamasına geçilmiştir.

$$\text{Eğim : } B = 1/b = 1,89331$$

$$\text{Kesim noktası : } A = 1/k \cdot b = 0,41464$$

$$k = 4,5662 \text{ L/mmol}$$

$$b = 0,5282 \text{ mmol/g}$$

Kilin özgül yüzey alanı:

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

$$x_m = b \cdot 10^{-3} \text{ mol/g kil}$$

$$N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molekül/mol}$$

$$a = 60 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molekül}$$

$$n = 3,5$$

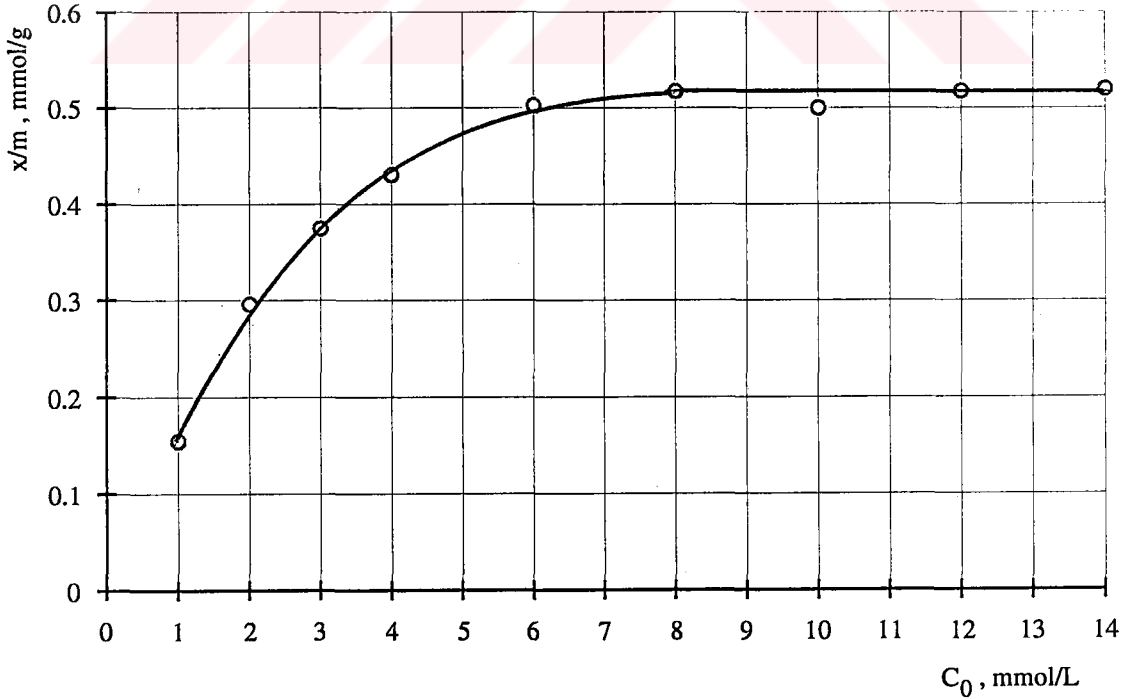
$$S = (0,5282 \cdot 10^{-3}) (6,023 \cdot 10^{23}) (60 \cdot 10^{-20}) / 3,5$$

$$S = 55 \text{ m}^2/\text{g}$$

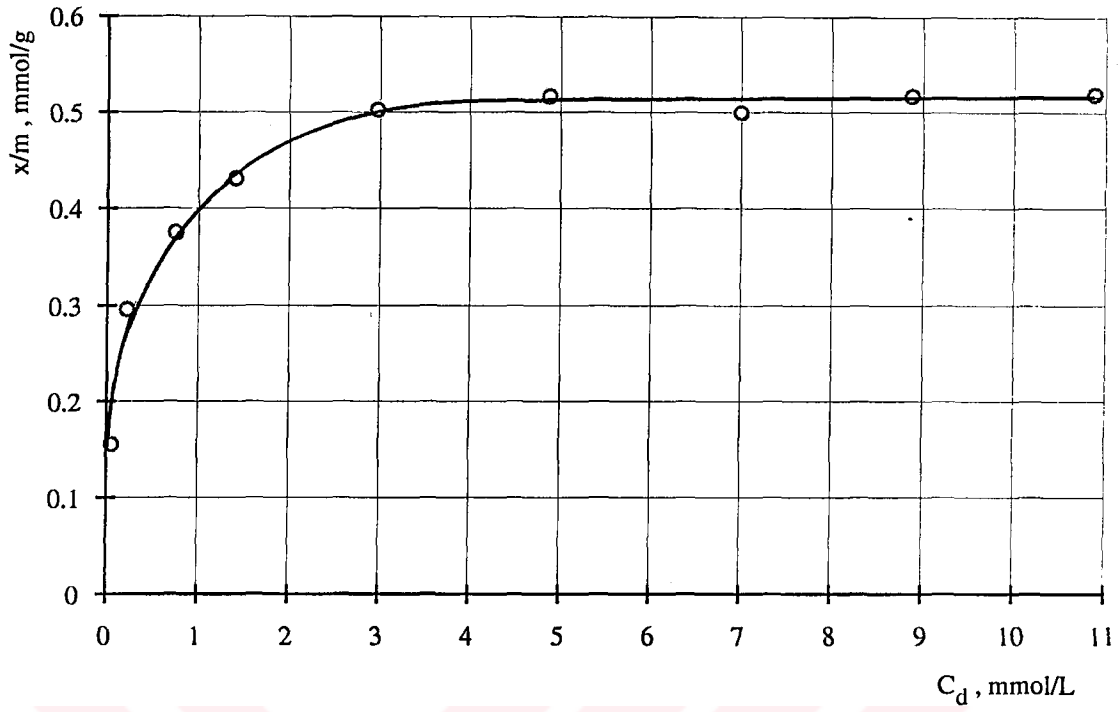
Çizelge 5.8. UB - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	$C_{\zeta d}$	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.1515	1	6.25	0.005	0.0100	0.0625	0.1547	0.4040
0.1505	2	6.25	0.076	0.0350	0.2188	0.2959	0.7394
0.1500	3	6.25	0.345	0.1200	0.7500	0.3750	2.0000
0.1506	4	6.25	0.671	0.2250	1.4063	0.4306	3.2659
0.1505	6	10.00	0.900	0.2975	2.9750	0.5025	5.9204
0.1511	8	25.00	0.580	0.1950	4.8750	0.5170	9.4294
0.1501	10	33.33	0.626	0.2100	6.9993	0.4998	14.0042
0.1510	12	50.00	0.526	0.1775	8.8750	0.5174	17.1531
0.1504	14	50.00	0.643	0.2175	10.8750	0.5194	20.9376

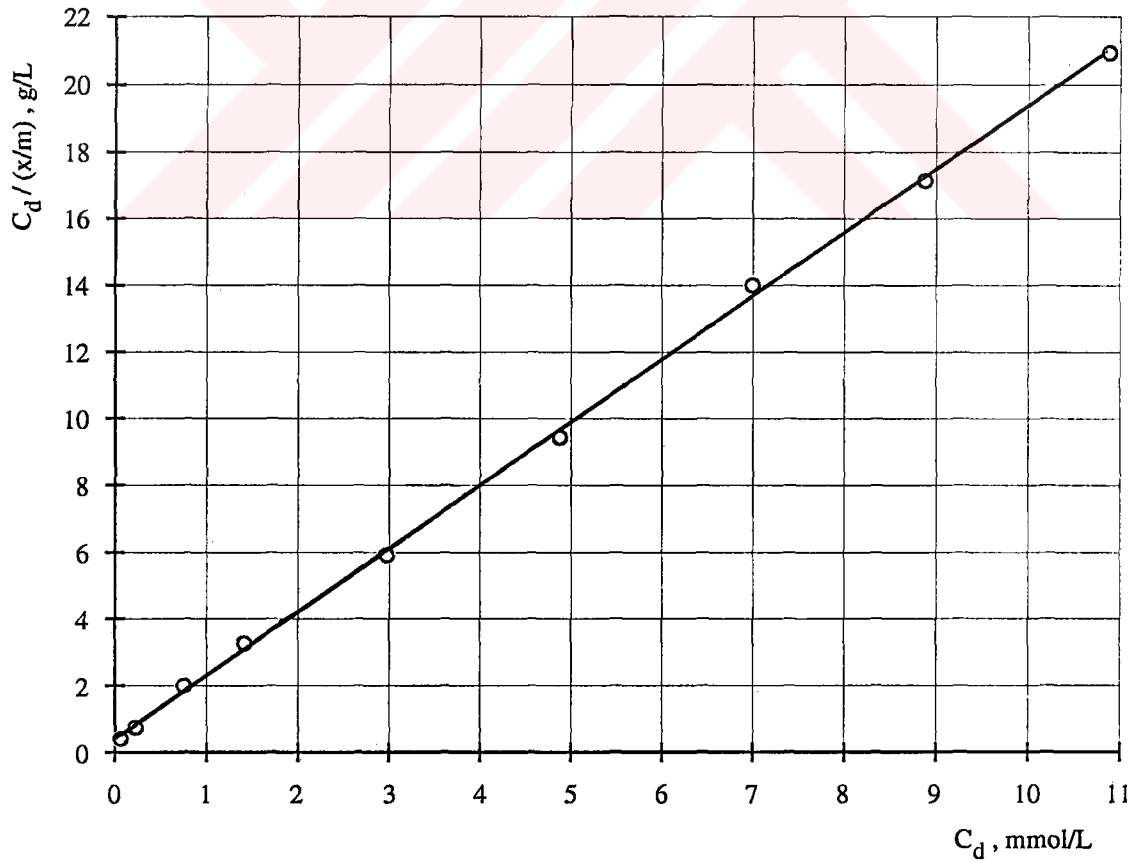
Burada m'nin birimi g, C_0 , $C_{\zeta d}$ ve C_d 'nin birimi mmol/L, x/m'nin birimi mmol/g, $C_d/(x/m)$ 'nin birimi g/L'dir.



Şekil 5.20. UB - OF adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.21. UB - OF adsorpsiyon izoterminin II

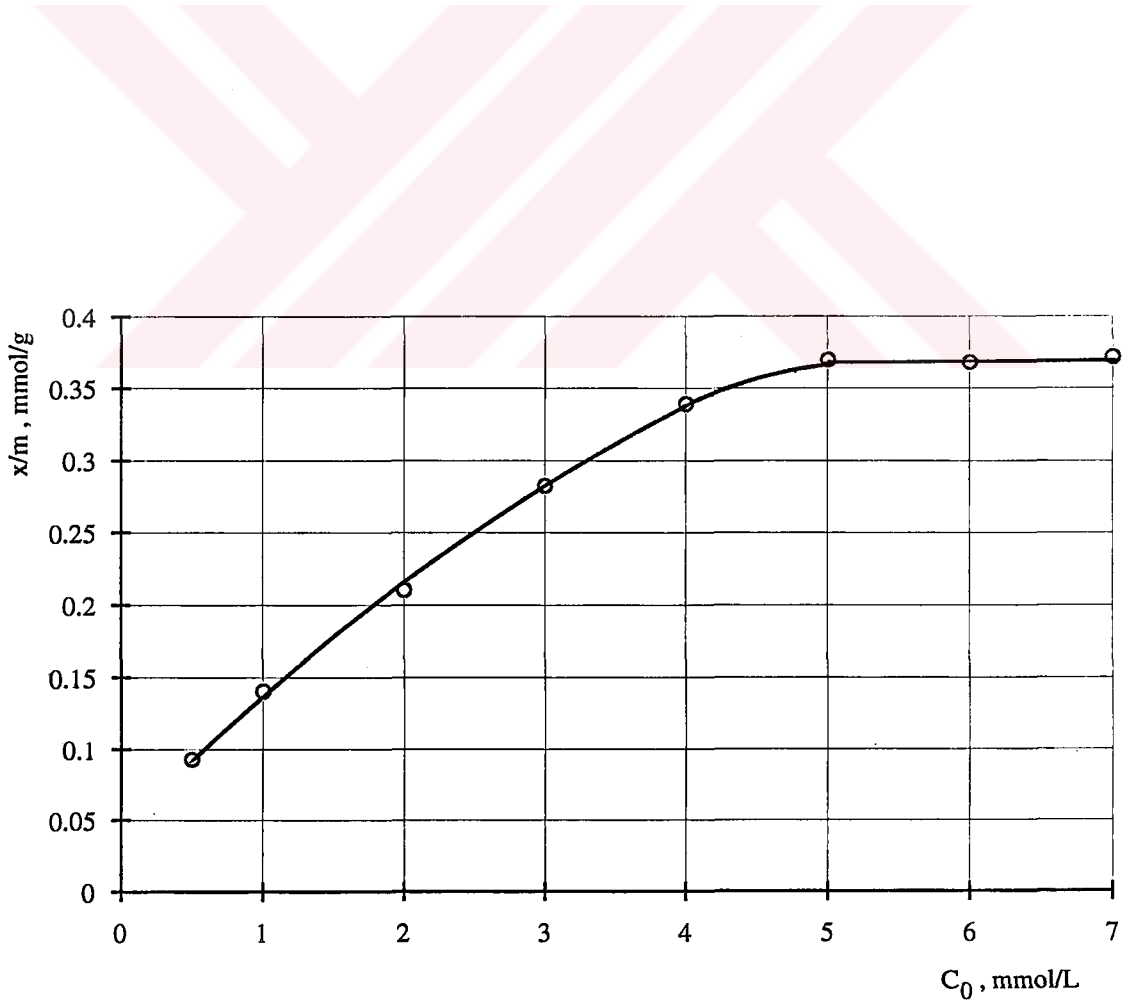


Şekil 5.22. UB - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

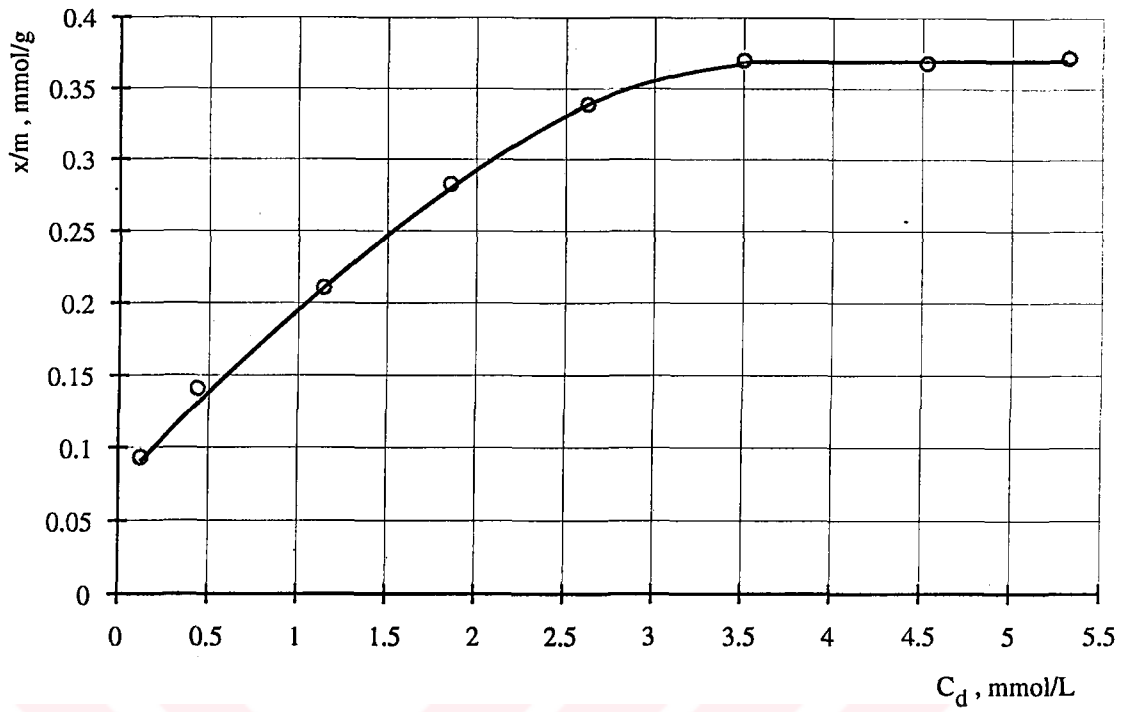
Çizelge 5.9. SS - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	$C_{\text{çd}}$	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.1008	0.5	6.25	0.019	0.0200	0.1250	0.0930	1.3441
0.1000	1.0	6.25	0.170	0.0700	0.4375	0.1406	3.1117
0.1020	2.0	6.25	0.520	0.1825	1.1406	0.2106	5.4160
0.1014	3.0	8.33	0.643	0.2225	1.8534	0.2827	6.5561
0.1014	4.0	12.50	0.605	0.2100	2.6250	0.3390	7.7434
0.1014	5.0	25.00	0.387	0.1400	3.5000	0.3698	9.4646
0.1002	6.0	25.00	0.518	0.1810	4.5250	0.3680	12.2962
0.1009	7.0	25.00	0.635	0.2200	5.3125	0.3717	14.2924

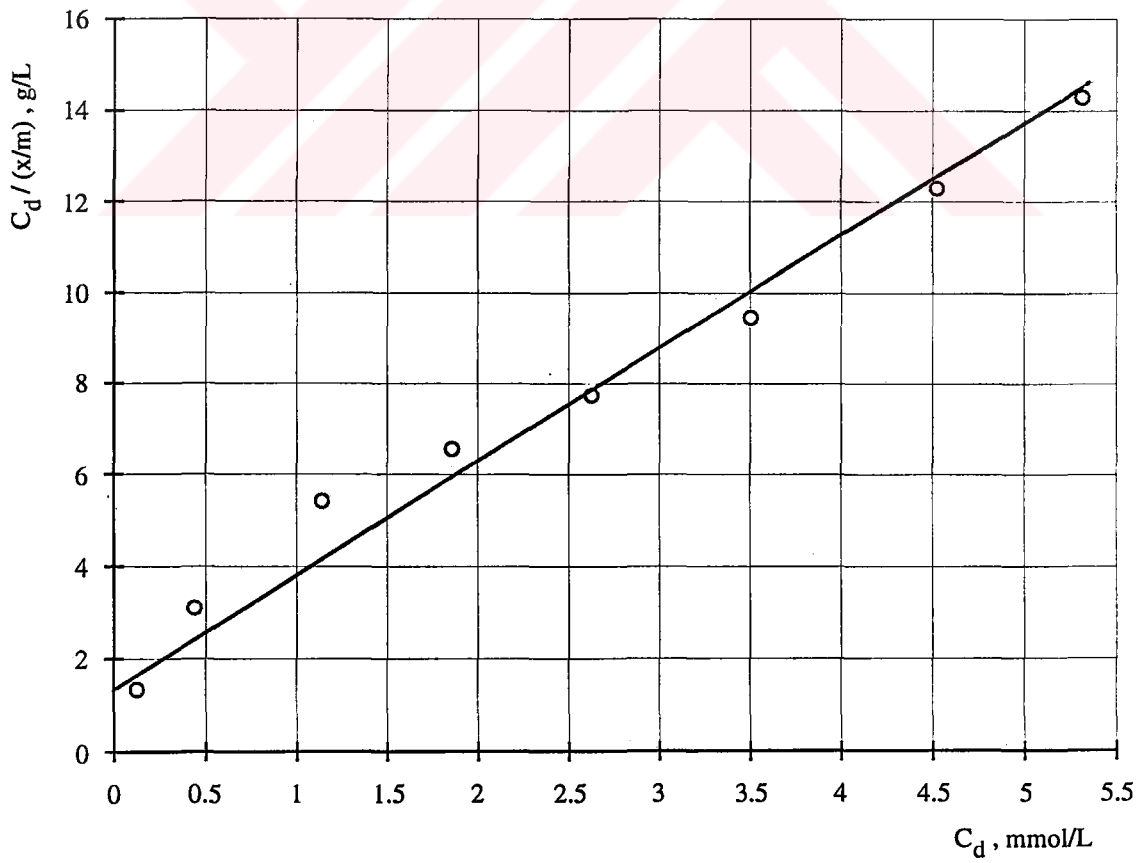
Burada m'nin birimi g, C_0 , $C_{\text{çd}}$ ve C_d 'nin birimi mmol/L, x/m'nin birimi mmol/g, $C_d/(x/m)$ 'nin birimi g/L'dir.



Şekil 5.23. SS - OF adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.24. SS - OF adsorpsiyon izotermi II

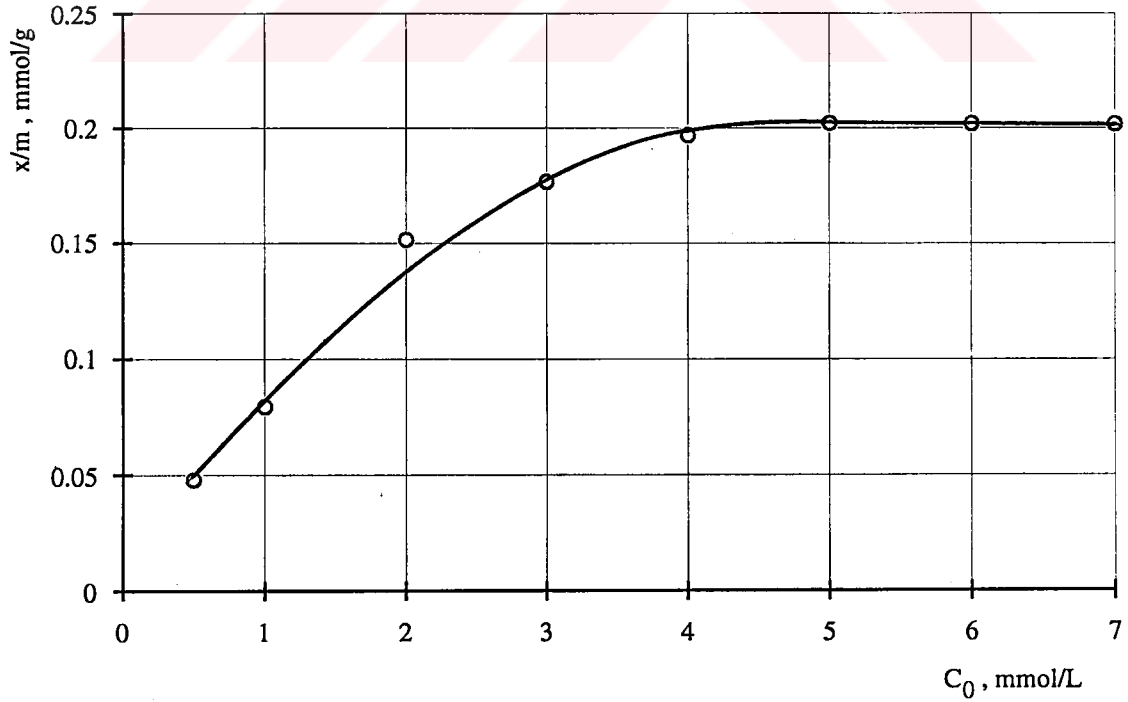


Şekil 5.25. SS - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

Çizelge 5.10. DZ - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	$C_{\text{çd}}$	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.2008	0.5	5.00	0.021	0.0225	0.1155	0.0479	2.4113
0.2015	1.0	6.25	0.127	0.0575	0.3594	0.0795	4.5208
0.2010	2.0	6.25	0.344	0.1250	0.7813	0.1516	5.1537
0.2010	3.0	6.25	0.735	0.2525	1.5781	0.1769	8.9209
0.2012	4.0	8.33	0.854	0.2900	2.4157	0.1969	12.2687
0.2010	5.0	12.50	0.793	0.2700	3.3750	0.2021	16.6997
0.2012	6.0	25.00	0.497	0.1750	4.3750	0.2019	21.6691
0.2014	7.0	25.00	0.623	0.2150	5.3750	0.2017	26.6485

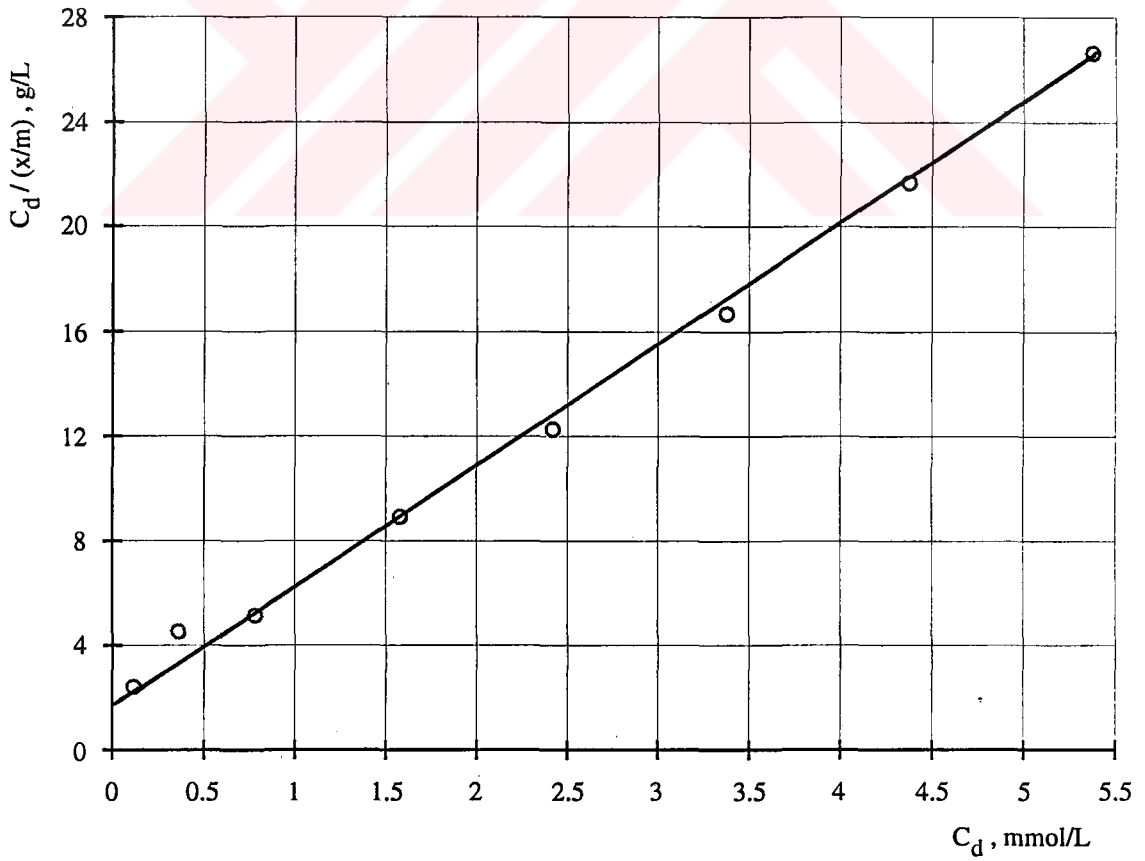
Burada m'nin birimi g, C_0 , $C_{\text{çd}}$ ve C_d 'nin birimi mmol/L, x/m'nin birimi mmol/g, $C_d/(x/m)$ 'nin birimi g/L'dir.



Şekil 5.26. DZ - OF adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.27. DZ - OF adsorpsiyon izotermi II



Şekil 5.28. DZ - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

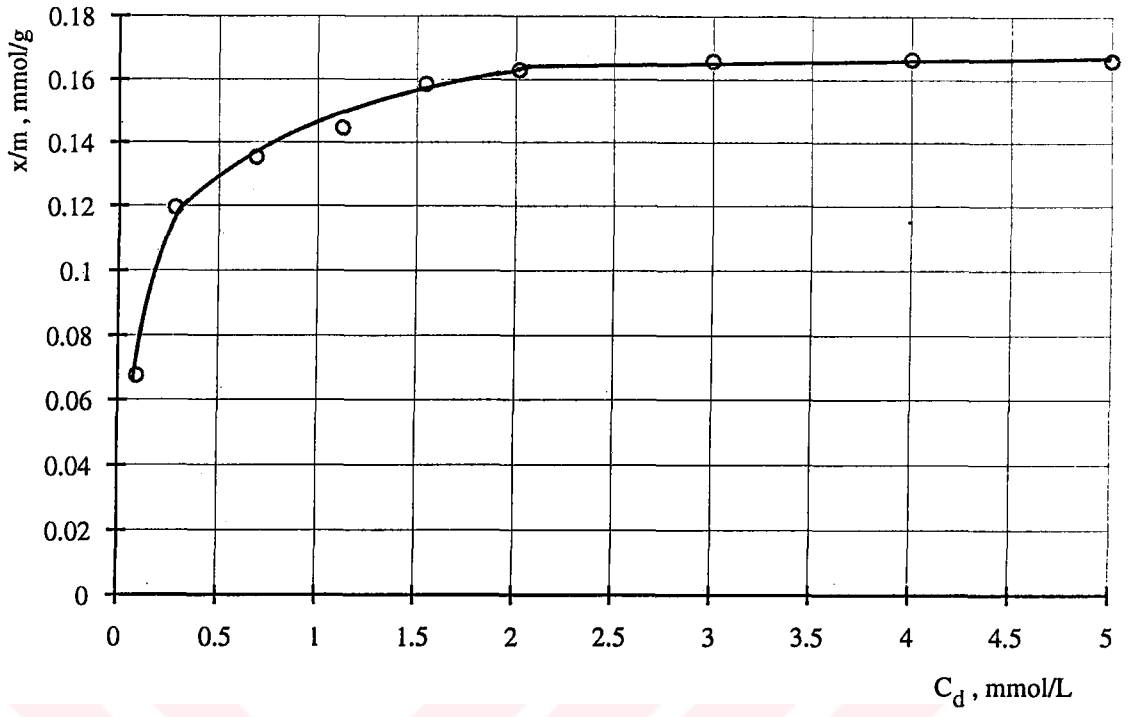
Çizelge 5.11. İL - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	$C_{çd}$	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.1504	0.5	6.25	0.002	0.0150	0.0938	0.0675	1.3896
0.1504	1.0	6.25	0.092	0.0450	0.2813	0.1195	2.3540
0.1501	1.5	6.25	0.293	0.1100	0.6875	0.1353	5.0813
0.1514	2.0	6.25	0.512	0.1800	1.1250	0.1445	7.7855
0.1503	2.5	6.25	0.727	0.2475	1.5469	0.1585	9.7596
0.1503	3.0	8.33	0.711	0.2425	2.0200	0.1630	12.3926
0.1508	4.0	12.50	0.702	0.2400	3.0000	0.1658	18.0941
0.1501	5.0	16.67	0.696	0.2400	4.0008	0.1664	24.0433
0.1506	6.0	25.00	0.570	0.2000	5.0000	0.1660	30.1205

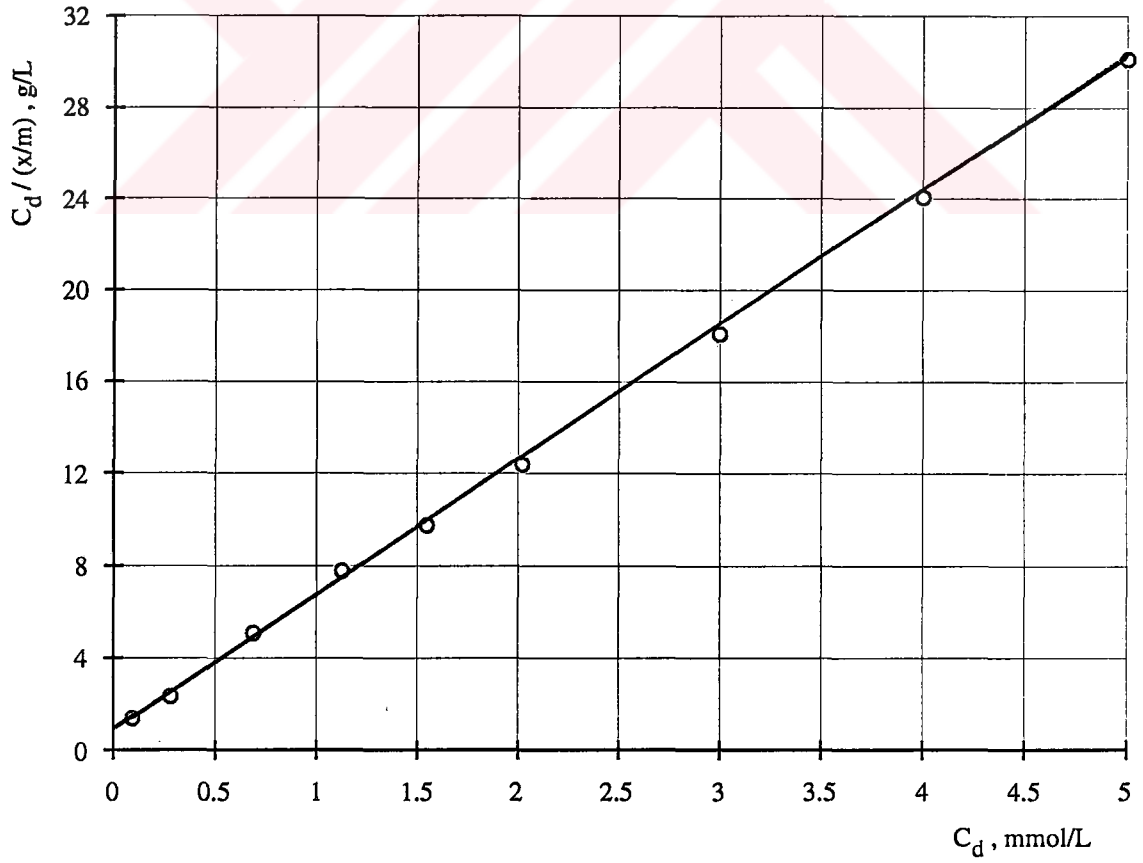
Burada m'nin birimi g, C_0 , $C_{çd}$ ve C_d 'nin birimi mmol/L, x/m'nin birimi mmol/g, $C_d/(x/m)$ 'nin birimi g/L'dir.



Şekil 5.29. İL - OF adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.30. İL - OF adsorpsiyon izotermi II

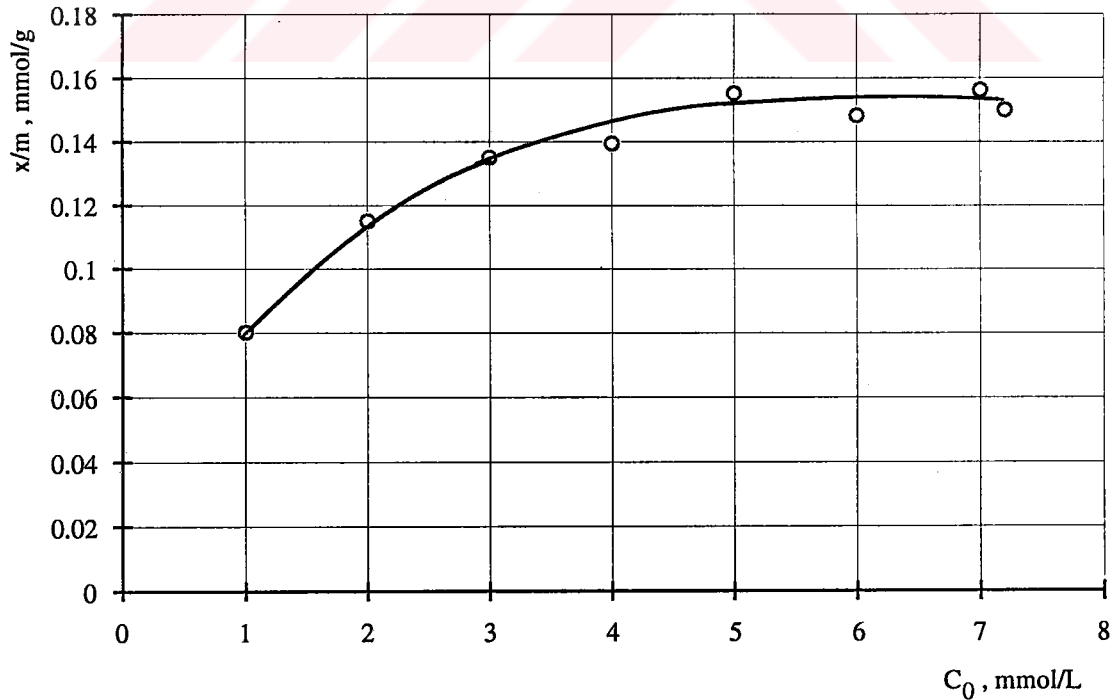


Şekil 5.31. İL - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

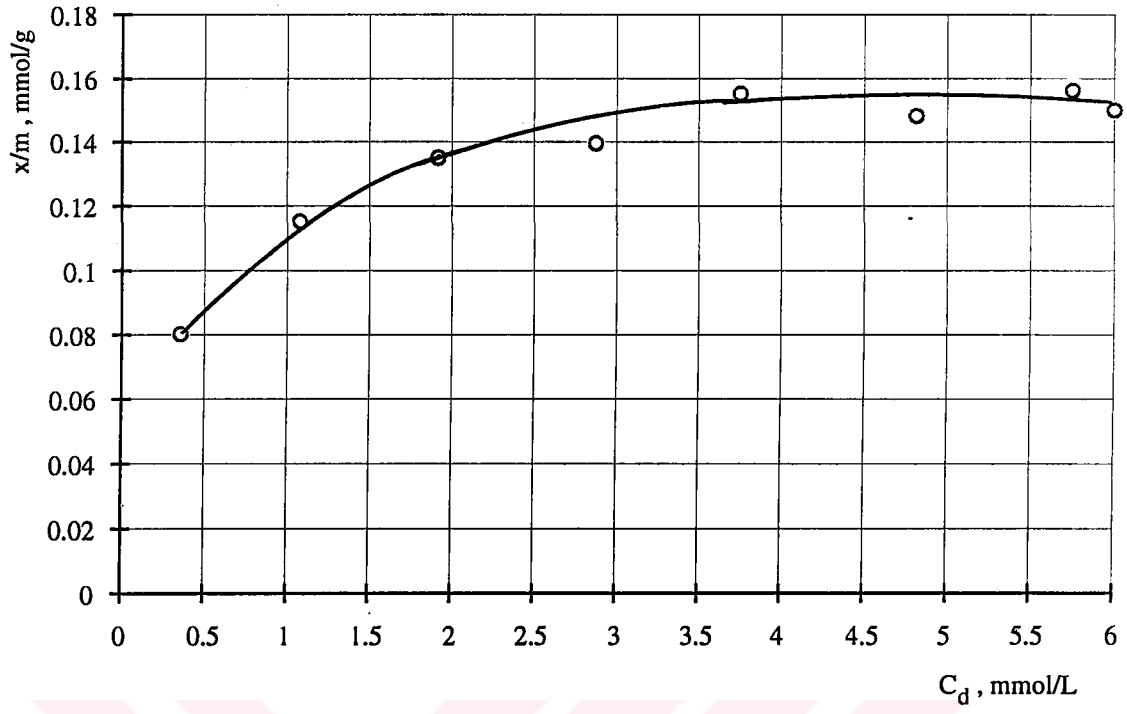
Çizelge 5.12. K-1 - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	$C_{\text{çd}}$	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.2007	1.0	6.25	0.126	0.0570	0.3563	0.0802	4.4426
0.2003	2.0	6.25	0.485	0.1725	1.0781	0.1151	9.3666
0.2006	3.0	8.33	0.671	0.2300	1.9159	0.1351	14.1813
0.2016	4.0	12.50	0.670	0.2300	2.8750	0.1395	20.6093
0.2013	5.0	25.00	0.420	0.1500	3.7500	0.1552	24.1624
0.2003	6.0	25.00	0.550	0.1925	4.8125	0.1482	32.4730
0.2000	7.0	25.00	0.672	0.2300	5.7500	0.1563	36.7882
0.2000	7.2	25.00	0.700	0.2400	6.0000	0.1500	40.0000

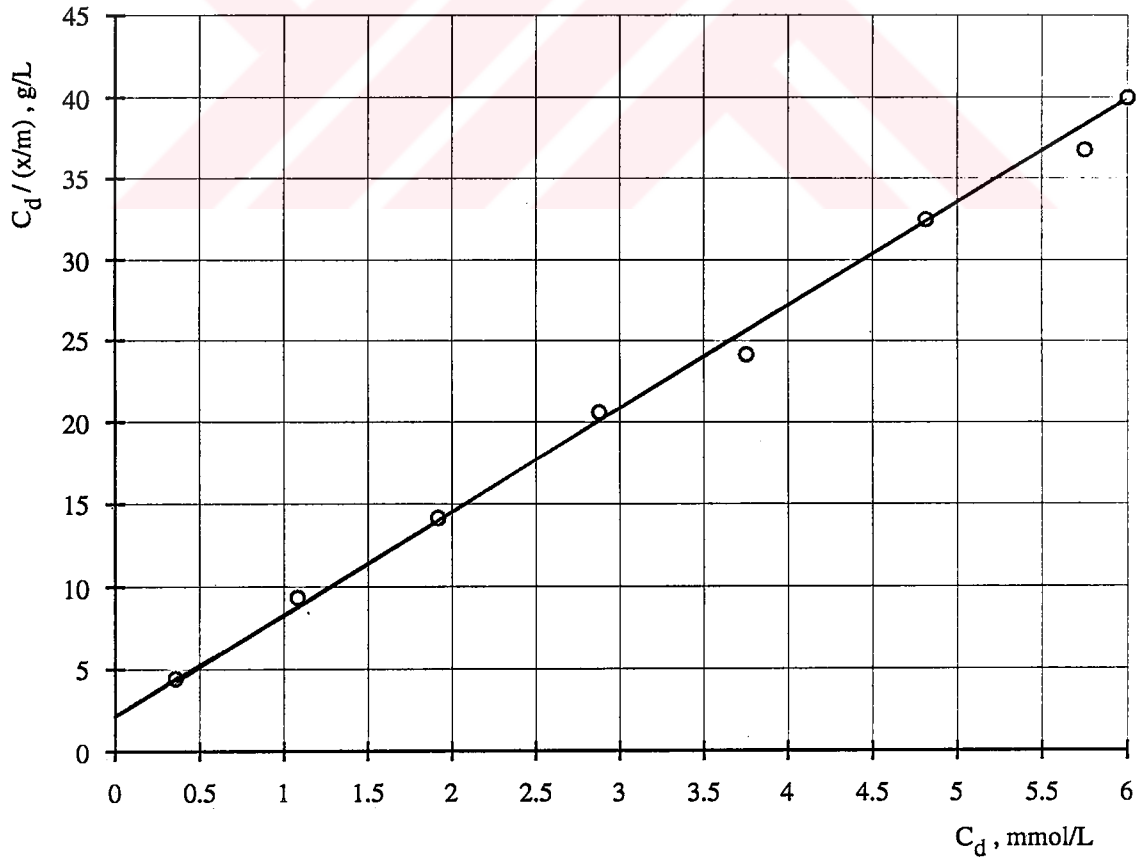
Burada m'nin birimi g, C_0 , $C_{\text{çd}}$ ve C_d 'nin birimi mmol/L, x/m'nin birimi mmol/g, $C_d/(x/m)$ 'nin birimi g/L'dir.



Şekil 5.32. K-1 - OF adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.33. K-1 - OF adsorpsiyon izotermi II

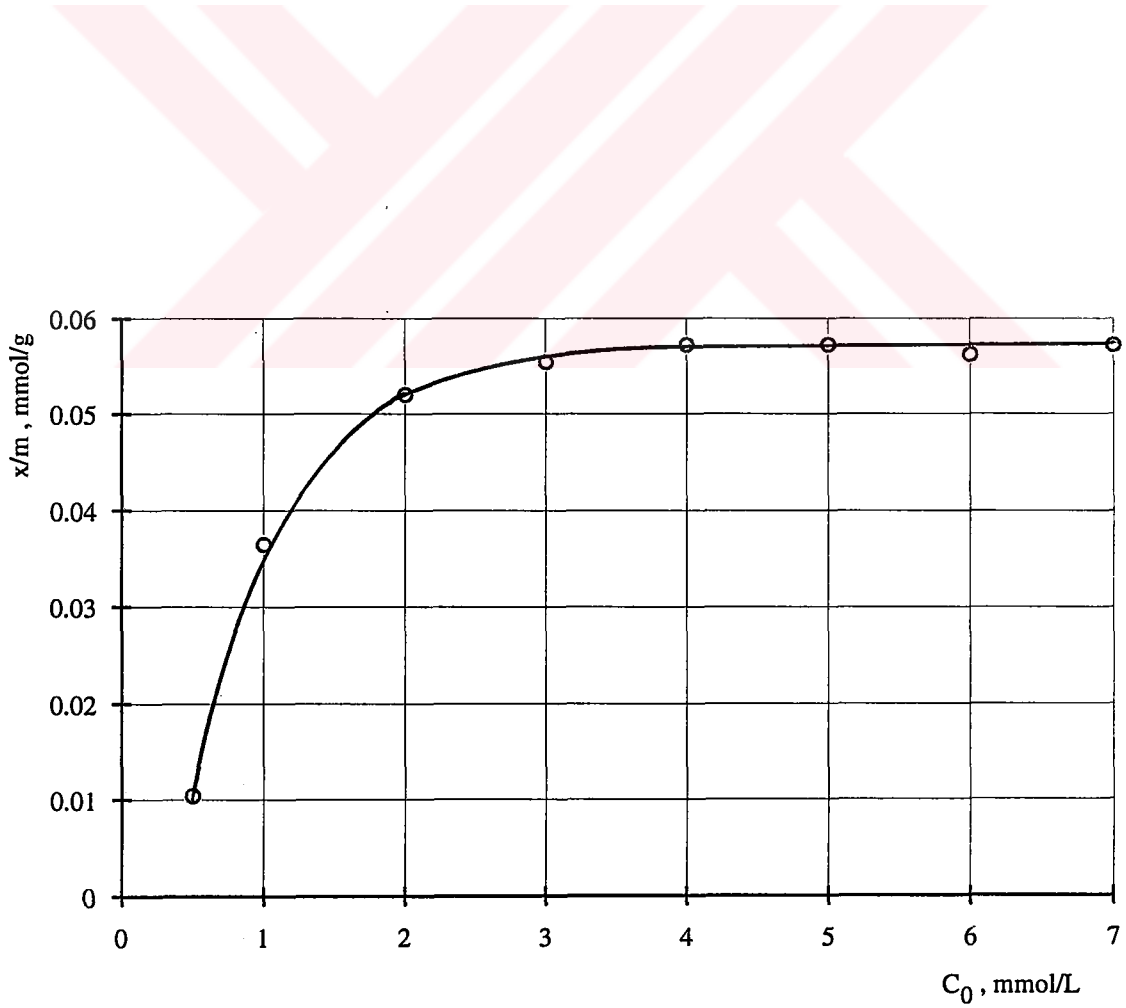


Şekil 5.34. K-1 - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

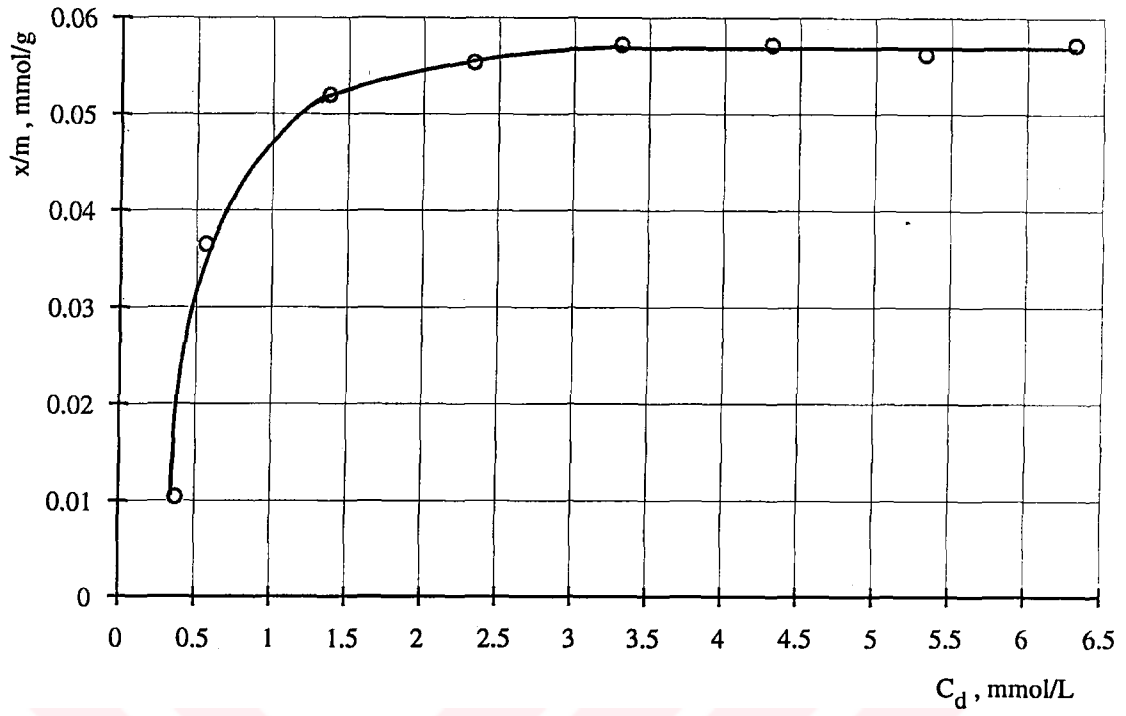
Çizelge 5.13. K-2 - OF adsorpsiyonu veri ve hesaplamaları

m	C_0	SF	A	$C_{\text{çd}}$	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$
0.3012	0.5	6.25	0.146	0.0600	0.3750	0.0104	3.6058
0.3000	1.0	6.25	0.243	0.0900	0.5625	0.0365	15.4110
0.3002	2.0	6.25	0.672	0.2200	1.3750	0.0520	26.4423
0.3013	3.0	8.33	0.870	0.2800	2.3324	0.0554	42.1011
0.3004	4.0	12.50	0.820	0.2650	3.3125	0.0572	57.9108
0.3003	5.0	25.00	0.515	0.1725	4.3125	0.0572	75.3934
0.3003	6.0	25.00	0.653	0.2130	5.3250	0.0562	94.7509
0.3006	7.0	25.00	0.781	0.2525	6.3125	0.0572	110.3584

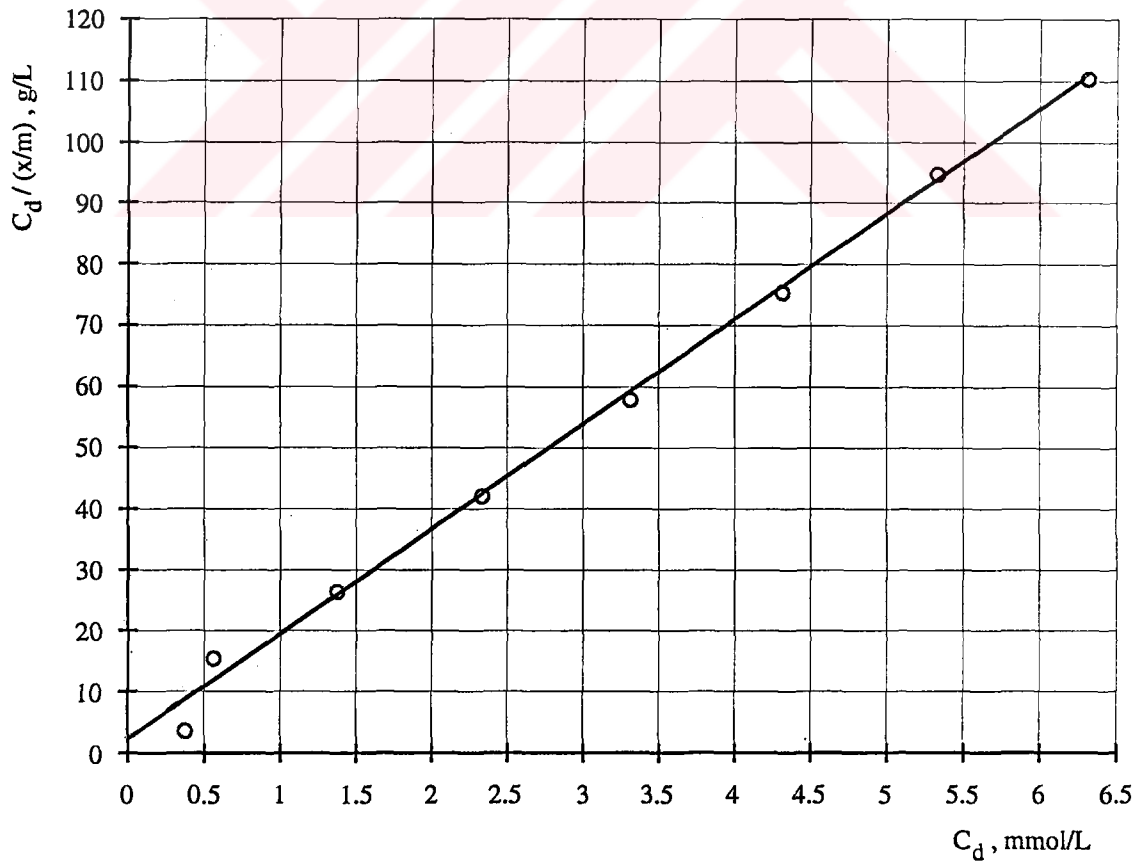
Burada m'nin birimi g, C_0 , $C_{\text{çd}}$ ve C_d 'nin birimi mmol/L, x/m 'nin birimi mmol/g, $C_d/(x/m)$ 'nin birimi g/L'dir.



Şekil 5.35. K-2 - OF adsorpsiyon izotermi I



Şekil 5.36. K-2 - OF adsorpsiyon izotermi II



Şekil 5.37. K-2 - OF adsorpsiyonu için Langmuir doğrusu

Çizelge 5.14. OF adsorpsiyonu regresyon analizi sonuçları

KİL	Kesim noktası A	Eğim B	regresyon katsayısı r	k L/mmol	b mmol/g	ÖYA m ² /g
UB	0.41464	1.89331	0.9997	4.5662	0.5282	55
SS	1.90905	2.30299	0.9926	1.2064	0.4342	45
DZ	1.95519	4.49802	0.9983	2.3006	0.2223	23
İL	0.87493	5.80931	0.9998	6.6397	0.1721	18
K-1	2.44550	6.12181	0.9984	2.5033	0.1634	17
K-2	1.58812	17.28623	0.9980	10.8847	0.0579	6

6. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada farklı kristal yapıdaki kil örnekleri üzerinde yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla MM ve OF'in sulu çözeltiden adsorpsiyonları incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Langmuir doğrusundan regresyon analizi yapılarak bulunan sonuçlar, MM adsorpsiyonu için Çizelge 5.7'de ve OF adsorpsiyonu için Çizelge 5.14'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 ve 5.14'den MM adsorpsiyonu için killerin özgül yüzey alanlarının $UB > SS > \text{İL} \approx \text{DZ} > K-1 > K-2$ sırasında, OF adsorpsiyonu için de $UB > SS > \text{DZ} \approx \text{İL} \approx K-1 > K-2$ sırasında azaldığı belirlenmiştir.

Killerin yüzey alanları için yapılan sıralamalara bakıldığında, her iki adsorplanan için yaklaşık olarak aynı sıralamanın elde edildiği görülmektedir. Eğer özgül yüzey alanlarının mutlak değerleri gözönüne alınırsa, MM adsorpsiyonu için bulunan sonuçlar, OF adsorpsiyonu için bulunan sonuçlardan yaklaşık 2-2,5 kat daha büyük bulunmuştur.

K-1 ve K-2 killeri (kaolin örnekleri) için MM adsorpsiyon izotermi incelendiğinde (bkz. Şekil 5.14-5.19), sabit bir platoya ulaşamadığı, belli bir değerden sonra x/m değerlerinin derişim arttıkça azaldığı görülmektedir. Literatürde bu tür izotermilerin, belli bir derişimden sonra, adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin adsorban-adsorplanan arasındaki çekim kuvvetine göre daha büyük olması sonucu oluştuğu belirtilmektedir (Giles et al., 1960). Belli bir plato sağlanamadığından, K-1 ve K-2 killeri için özgül yüzey alanı maksimum x/m değeri gözönüne alınarak hesaplanmıştır.

Organik katyonlar killer üzerine büyük ölçüde katyon değişimi mekanizmasıyla adsorplanmaktadır (Taylor, 1985; Margulies et al., 1986). Bulunan sonuçlara göre bentonitin yüzey alanı, sepiolit yüzey alanından büyük çıkmıştır. Bu da bentonitin KDK'nin sepiolit KDK'den oldukça büyük olmasına bağlıdır (Grim (1968)'e göre sepiolit için KDK 3-15 meg/100g, montmorillonit için 50-150 meg/100g'dır). Sepiolitin KDK küçük olduğu için organik katyonları daha az adsorplanmakta ve dolayısıyla bulunan özgül yüzey alanı küçük çıkmaktadır. Oysa sepiolit için N_2 gazı adsorpsiyonuyla belirlenen BET yüzey alanı, bentonit BET yüzey alanından oldukça büyüktür (Sarıkaya vd., 1983). Ayrıca bulunan sonuçlarla BET yüzey alanı değerleri arasındaki bu zıtlık

gözenek boyutundan da kaynaklanmaktadır. Yüzey alanı büyüdükçe gözenekler küçük yarıçap bölgesine kayar. Sepiolitin yüzey alanı bentonite göre çok büyük olduğu için, gözenek yarıçapları da o derece küçüktür. Büyük boyutlu organik katyonlar bu gözeneklere giremediğinden adsorpsiyon kapasitesi düşük çıkar.

Bulunan sonuçlara göre, doğal zeolit için bulunan yüzey alanı, bentonit ve sepiolit için bulunan yüzey alanlarından küçüktür. Oysa çalışılan örnekler içinde en büyük KDK değerine zeolit sahiptir. Buna rağmen zeolit özgül yüzey alanının küçük çıkması gözenek yapısına bağlanmıştır. Zeolitlerin yapısındaki gözenekler oldukça küçük olduğu için, bentonitte tabakalar, sepiolitte lifler arasına kolaylıkla girebilen büyük katyonlar, zeolit gözeneklerinden yapıya girmekte zorlanırlar ve yeterince iyon değişimi meydana gelmez. Bu yüzden zeolit adsorpsiyon kapasitesi bentonit ve sepiolite göre daha küçük bulunmuştur.

Bu sonuçlar, organik katyonların adsorpsiyonundan hareketle yüzey alanı belirlenirken, adsorbanın katyon değişimi kapasitesinin ve kristal yapısının sonucu belirleyen önemli faktörler olduğunu göstermektedir.

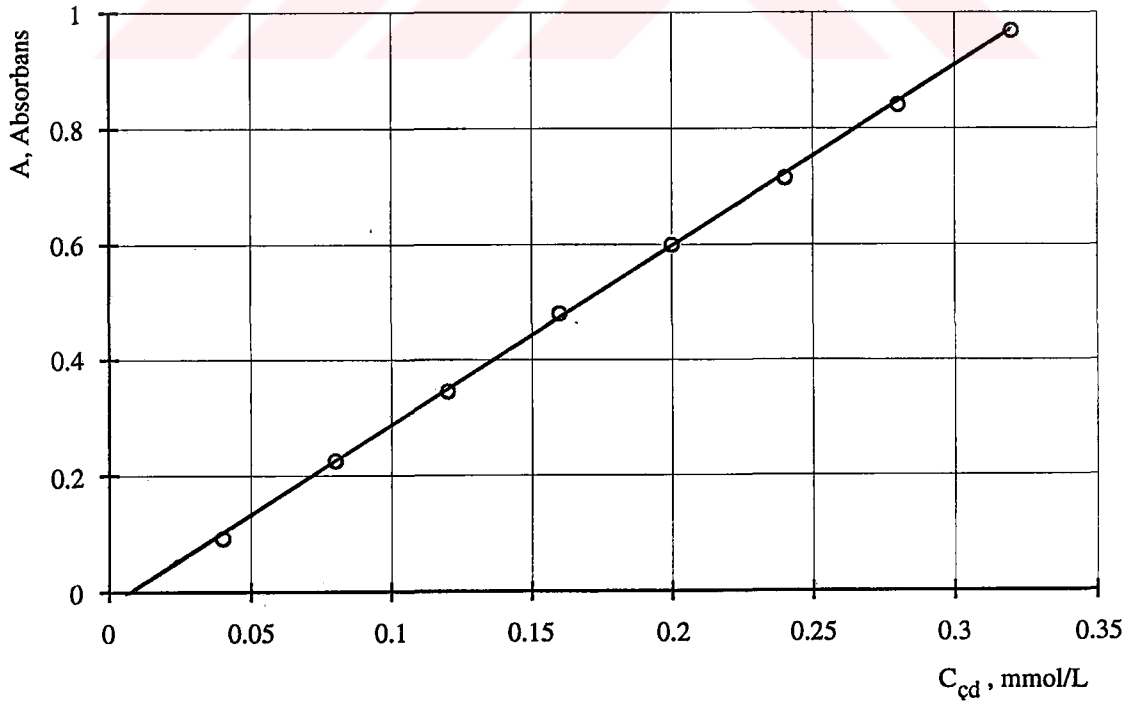
Bulunan sonuçlara göre, tabakalı yapıdaki killer arasında bentonit > illit > kaolin şeklinde bir sıralama yapılabilir. Bu sonuç, aynı killer için, BET yüzey alanları sonuçlarıyla uyumludur (Taylor, 1985; Sarıkaya vd., 1983).

Çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ancak aynı kristal yapısındaki adsorbanlar için ve karşılaştırmalı sonuçların amaca yeteceği durumlarda kullanılabilir.

EK - A
ÇALIŞMA DOĞRULARI

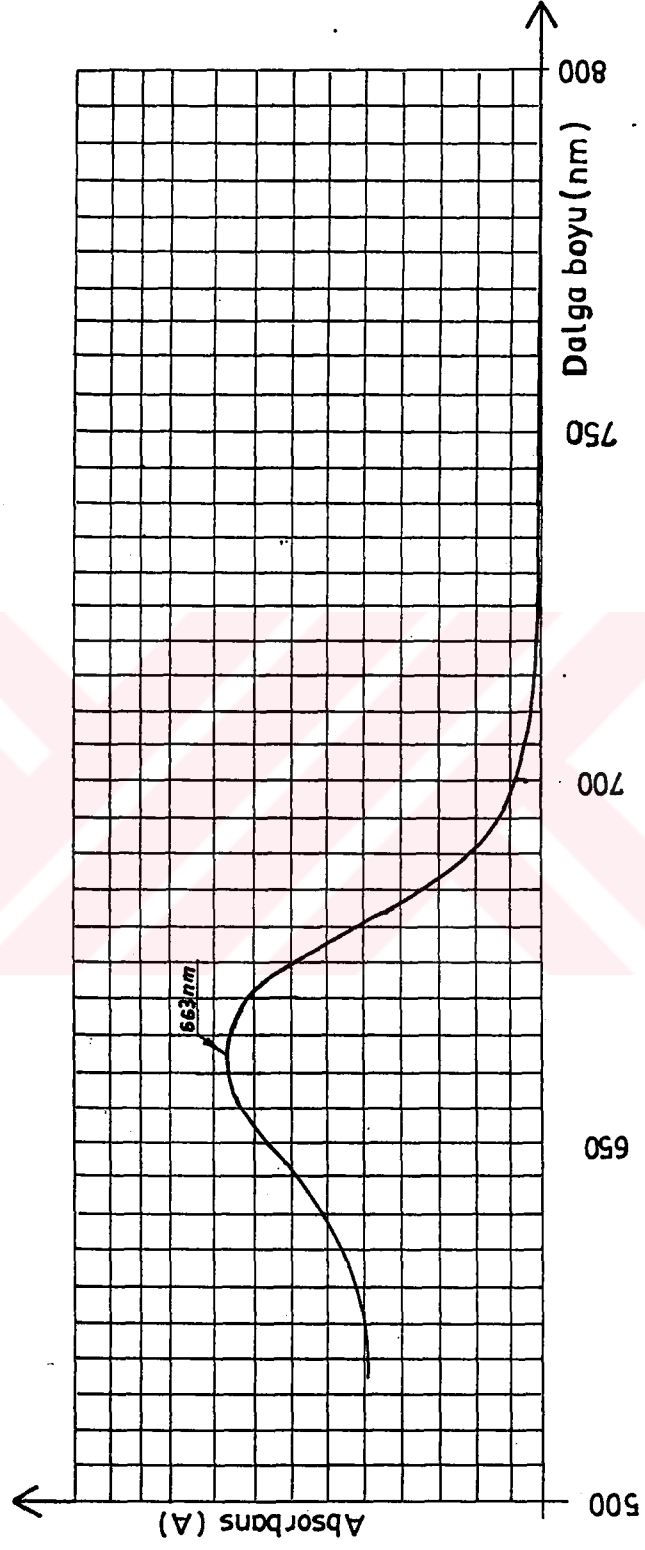


Şekil A.1. UB-MM adsorpsiyonu için çalışma doğrusu

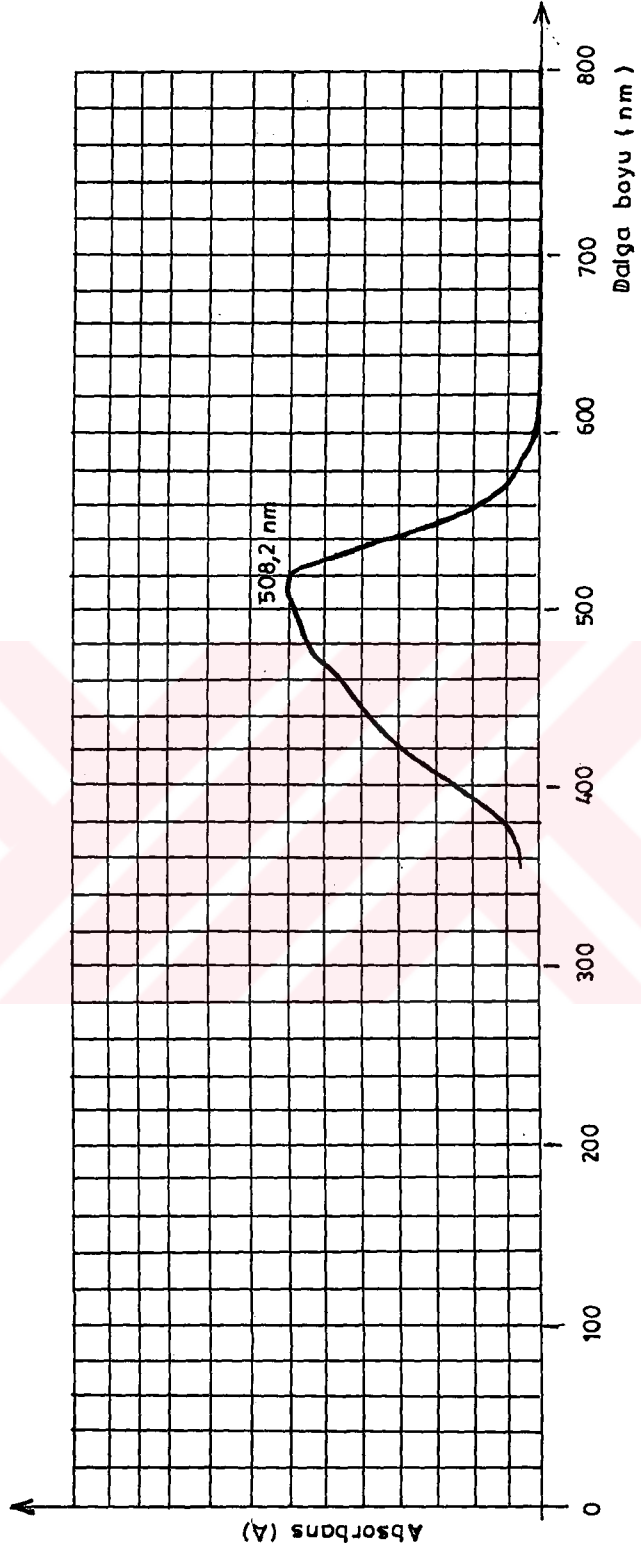


Şekil A.2. UB-OF adsorpsiyonu için çalışma doğrusu

EK - B
SPEKTRUMLAR



Şekil B.1. MM için spektrum



Şekil B.2. OF için spektrum

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adamson, A.W., 1963, Physical chemistry of surfaces, interscience, NY.
- Albayrak, F., 1990, Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözültiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, Anadolu Ün., Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 152s.
- Alberty, R.A. and Daniels, F., 1980, Physical chemistry, Fifth Edition, John Wiley and Sons, 692p.
- Ames, L., 1960, The cation sieve properties of clinoptilolite, Amer. Mineral., 45, 689-700.
- Arcasoy, A., 1983, Seramik teknolojisi, Marmara Ün. Yayınları, İstanbul, 277s.
- Aşkın (Börekçi), A. 1994, Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu, Osmangazi Ün. Fen Bil. Ens., Yüksek Lisans Tezi, 104s.
- Aydın, A.H. ve Tez Z., 1992, Ceviz ve fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin ve muhtemel kullanım alanlarının ticari bazı aktif karbonlarla kıyaslamalı olarak belirlenmesi, Doğa-Türk Kimya Dergisi, 16,51-58.
- Aznar, A.J., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E., Lopez-Arbeloa, I., Lopez-Arbeloa, F., Santaren, J. and Alvarez, A., 1992, Adsorption of methylene blue on sepiolite gels: spectroscopic and rheological studies, Clays and Clay Minerals, 27, 101-108.
- Barker, N. M. and Linge, H.G., 1981 , Methylene blue dye adsorption on sulphide minerals relevance to surface area measurement, Hydrometallurgy, 6, 311-326.
- Barrer, R. M., 1978, Cation exchange equilibria in zeolites and feldspat hoids: In, Sand, L.B. and Mumpton, F.A. (Eds), Academic Press, London, 385-395.
- Barrow, G.M., 1973, Physical Chemistry, Third ed, Mc Graw Hill, 787p.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1984, Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1111s.
- Breck, D.W., 1984, Zeolite molecular sieves, Krieger Pupl. Comp., Florida, 213p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cebe, M., 1987, Fizikokimya, Cilt:I, Uludağ Üniversitesi Yayınları, 684s.
- Cenens, J. and Schoonheydt, R.A., 1988, Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B and barasym in aqueous suspension, *Clays and Clay Min.*, Vol. 36, No.3, 214-224.
- Ceylan, H. ve Sarıkaya, Y., 1988, Isıl olarak işlenmiş bazı silikajellerin özgül yüzey alanlarının tayini, *Doğa Türk Kimya Dergisi*, 12, 2, 147-156.
- Çetişli, H., 1989, Eskişehir sepiolitinin yüzey asit-baz özellikleri, *Doğa Türk Mühendislik ve Çevre Dergisi*, 13, 2, 213-228.
- De, D.K., Das Kanungo, J.L. and Chakravarti, S.K., 1974, Adsorption of methylene blue, crystal violet & Malachite green on bentonite, vermiculite, kaolinite, asbestos, Vol. 12, 1187-1189.
- De Buseti, S.G., Ferreiro, E.A. and Helmy, A.K., 1980, Adsorption of 1,10-phenanthroline by some clay and oxides, *Clay and Clay Minerals*, 28(2), 14-154.
- D.P.T. raporu, 1992, Endüstri mineralleri, VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Sektörü Sanayi Hammaddeleri Özel İhtisas Komisyonu, Ankara, 204s.
- Erbil, C. ve Köseoğlu, A., 1988, Metilen mavisinin killer üzerindeki adsorpsiyonunun polarografik olarak incelenmesi, *Marmara Ün., Fen Bil. Dergisi*, 5, 97-114.
- Evcin, A. ve Esen, M., 1989, Sepiolitin seyreltik hidroklorik asit ve nitrik asit çözeltilerinde çözündürülmesi, *Anadolu Ün. Müh. Mim. Fak. Kimya Müh. Böl., Bitirme Ödevi*, 45s.
- Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D., 1960, A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.
- Giles, C.H. and Nakhwa, S.N., 1962, The measurement of specific surface areas of finely divided solids by solution adsorption, *J. Appl. Chem.*, 12, 266-273.
- Giles, C.H., Easton, I.A. and McKay, R.B., 1964, *J. Chem. Soc.*, 4495.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Giles, C.H., Easton, I.A., McKay, R.B., Patel, C.C., Shah, N.B. and Smith, D., 1966, Association of adsorbed aromatic solutes, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 7, 1963-1975.
- Giles, C.H. and Trivedi, A.S., 1969, A rapid semimicro method for determination of specific surface of solids by dye adsorption, *Chem. Ind.*, 1426-1427.
- Giles, C.H., Silva, A.P.D. and Trivedi, A.S., 1970, Surface, area determination, Everett, D.H. and Ottewill, R.H. (eds.), Butterworths, 317p.
- Giles, C.H., 1983, Adsorption from solution at the solid-liquid interface, Parfitt, E.D. and Rochester, C.H. (Eds.) Academic Press, London.
- Gillot, J.E., 1987, Clay in engineering geology, *Developments in Geotechnical Engineering* 41, Elsevier Sci. Publishing Co., Inc., Netherlands, 468p.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, Adsorption, surface area and porosity, Second Edition, Academic Press, London, 303p.
- Grim, R.E., 1968, *Clay Minerology*, McGraw-Hill, New York, 384p.
- Güngör, N. ve Erzan, A., 1993, Killerin fraktal özellikleri, VI. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, Boğaziçi Ün., İstanbul, 13-24.
- Güzel, F. ve Tez, Z., 1988, BET tek nokta ve çok nokta yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, *Doğa Türk Kimya Dergisi*, 12, 2, 180-187.
- Güzel, F. ve Tez, Z., 1990, Katıların yüzey alanı tayininde gaz adsorpsiyonu metodlarının boyarmadde adsorpsiyonu ve ıslanma ısısı metodlarıyla karşılaştırılması, *Doğa Türk Kimya Dergisi*, 14, 325-331.
- Habben, J.F. and Jellinek, H.H.G., 1953, *J. Polymer Sci.*, 11, 365.
- Harkins, W.D. and Gans, D.M., 1931, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 2804.
- Heilman, M.D., Carter, D.L. and Gonzales, C.L., 1965, The ethylene glycol mono ethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area, *Soil Sci.*, 100, 409-413.
- Hill, C.G., 1977, *An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*, John Wiley and Sons, Inc., USA, 594p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- İnel, O., 1990, Sepiolit ve zeolitin pamuk yağı ağartımında etkinlik faktörlerinin belirlenmesi, Doğa Tr. J. of Chemistry, 14, 41-43.
- Japling, D.W., 1952, J. Appl. Chem., 2, 642.
- Jenkel, E. and Rumbach, B., 1951, Z. Electrochem, 55, 612.
- Kipling, J.J. and Wilson, R.B., 1960, Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas, J. Appl., Chem., 10, 109-113.
- Kipling, J.J., 1965, Adsorption from solutions of non-electrolytes, Academic Press, NewYork, 325p.
- Low, P.H. and Morgeim, J.F., 1979, The Swelling of Clay, F. Basic Concepts and emprical equations, Soil. Sci. Soc. Am. J. 43, 473-480.
- Margulies, L. and Rozen, H., 1986, Adsorption of methyl green on montmorillonite, Journal of Molecular Structure, 141, 219-226.
- Mumpton, F.A., 1986, Minerology and geology of natural zeolites Min. Soc. of Am., Michigan, 273p.
- Norton, F.H., 1978, Fine ceramics, Robert E. Krieger Publishing Company, 507p.
- Önal, M., Sarıkaya, Y. ve Bozdoğan, İ., 1993, Bentonitik bir kilin adsorplama özelliklerinin değiştirilmesi, VI. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, Boğaziçi Ün., İstanbul, 491-499.
- Potgieter, J.H., 1990, Adsorption of methylene blue on activated carbon, Colloids Surf., 50, 393-394.
- Ristori, G.G., Sparvoli, E., Landi, L. and Martelloni, C., 1989, Measurement of specific surface areas of soils by p-nitrophenol adsorption, Applied Clay Science, 4, 521-532.
- Sarız, K. ve Nuhuğlu, İ., 1992, Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 452s.
- Sarıkaya, Y ve Ceylan, H., 1981, Influence of acid activation on the adsorptive properties of Keskin clay, Communications, Fac. Sci. Üni. Ank., 27 B/7, 85-89.
- Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Çorapçioğlu, Ö ve Bozdoğan, İ., 1982, Kuru yöntem ile sülfirik asit aktivasyonunun bazı killerin ağartma gücü üzerine etkisi, Doğa Bilim Dergisi, Temel Bilim, 6/3, 123-124.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sarıkaya, Y., 1983, Killerde gözenekliliğin belirlenmesi, I. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, Çukurova Üni., Adana, 121-131.
- Sarıkaya, Y., Ceylan, H. ve Alkış, S., 1983, Killerde özgül yüzey alanının belirlenmesi, I. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, Çukurova Ün., Adana, 58-71.
- Sarıkaya, Y., 1987, Killerin önemi ve özellikleri, III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, ODTÜ, Ankara, 13-32.
- Sarıkaya, Y., 1993, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 673s.
- Satterfield, C., 1980, Heterogenous catalysis in practice, McGraw-Hill, NewYork, 542p.
- Schoonheydt R. A. and Heughebaert L., 1992, Clay adsorbed dyes: Methylene blue on laponite, Clay Minerals, 27(1), 91-100.
- Seyhan, İ., 1972, Kaolin, bentonit, kil ve tuğla-kiremit toprakları jeolijisi, MTA Ens., Ankara, No. 13, 14-15.
- Shaw, J.D., 1970, Introduction to colloid and surface chemistry, Butterworths London-Boston, 238p.
- Shoemaker, D.P., Garland, C.W., Steinfeld, I.J. and Nibler, J. W., 1981, Experiments in physical chemistry, forth ed., Mc-Graw-Hill, 787p.
- Smith, H.A. and Hurley, R.B., 1949, J. Phys. Colloid Chem., 53, 1409.
- Sümer, G., 1990, Endüstriyel seramikler, Cilt I, Anadolu Üniversitesi Yayınları, 446s.
- Şenatalar, A.E., Çandar V. ve Kadioğlu, E., 1982, Doğal zeolitlerin kullanım potansiyelleri, İTÜ Dergisi, 40, 1, 28-34.
- TBTK. Proje Notları, 1976, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, "Türkiyedeki ticari bentonit killerinin özellikleri ve kullanım alanlarının tespiti" konulu proje notları, 16-30.
- Tanın, S., 1990, A study on the adsorption property of activated Turkish bentonite, Chimica Acta Turcica, 18, 405-418.
- Taylor, R.K., 1985, Cation exchange in clays and mudrocks by methlene blue, J. Chem. Tech. Biotechnol, 35A, 195-207.
- Tekin, C., 1973, Lületaşının ekonomik analizi, Eskişehir Sanayi Odası Yayını, 9, 13-17.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ülgencan, F. and Erkut, H., 1976, The adsorption of some basic and acidic dye stuffs on clays from different parts of Turkey and the investigation of their cation-exchange capacities, *Chimia Acta Turcica* 4, 111-130.
- Voyutsky, S., 1978, *Colloid Chemistry*, Mir. Publishing, Moscow, 560p.
- Weber, W.J., J.R., 1972, *Physicochemical Processes, for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, 640p.
- Yazıcılar, T.K., 1991, Asidik ortamda kaolendeki alüminyumun çözündürülmesi ve reaksiyon kinetiği, *Anadolu Ün. Fen Bil. Ens.*, Yüksek Lisans Tezi, 118s.
- Yücel, H., 1987, Zeolitler ve uygulama alanları, III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri, ODTÜ, Ankara, 391-402.
- Yücel, Ü., 1992, Zeolitlerde çözültiden adsorpsiyon, *Anadolu Ün. Fen Bil. Ens.*, Yüksek Lisans Tezi, 140s.