

T.C
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI KİLLER KULLANILARAK ATIK SULARDA BULUNAN AĞIR METALLERİN
ADSORPSİYON YOLUYLA UZAKLAŞTIRILMASI VE CEVAP YÜZEYİ METODU İLE
ADSORPSİYON KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

Hazırlayan: M. Salih AKSOY
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Şenol KUBİLAY

VAN-2009

T.C
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI KİLLER KULLANILARAK ATIK SULARDA BULUNAN AĞIR METALLERİN
ADSORPSİYON YOLUYLA UZAKLAŞTIRILMASI VE CEVAP YÜZEYİ METODU İLE
ADSORPSİYON KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

HAZIRLAYAN: M. Salih AKSOY
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Şenol KUBİLAY
II. DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Aycan GÜR

VAN-2009

KABUL ve ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Şenol KUBİLAY danışmanlığında M. Salih AKSOY tarafından hazırlanan bazı killeri kullanılarak atık sularda bulunan ağır metallerin adsorpsiyonla uzaklaştırılması ve cevap yüzey metodu ile adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu İsimli bu çalışma... /... /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:..... :İmza

Üye :..... :İmza

Üye :..... :İmza

Üye :..... :İmza

Üye :..... :İmza

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun... /... /2009 gün ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

BAZI KİLLER KULLANILARAK ATIK SULARDA BULUNAN AĞIR METALLERİN ADSORPSİYON YOLUYLA UZAKLAŞTIRILMASI VE CEVAP YÜZEYİ METODU İLE ADSORPSİYON KOŞULLARININ OPTİMİZASYONU

AKSOY, M. Salih

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Şenol KUBİLAY

Haziran, 2009, 60 sayfa

Bu çalışmada doğal kil yüzeyine kurşun metalinin adsorplanma kapasitesi ve optimizasyonu araştırıldı. Çalışmanın amacı endüstriyel gelişmeye bağlı olarak her geçen gün büyük bir tehlike haline gelmeye başlayan ağır metal tehlikesinin farkına varabilmek, özellikle etki alanının çok fazla olduğu sulu ortamdan bu ağır metalleri uzaklaştırma yöntemlerini araştırmaktır.

Deneysel çalışmalarda Tokat-Reşadiye numuneleri kullanıldı. Reaksiyon sıcaklığı, pH, derişim parametre olarak seçildi ve reaksiyon sıcaklığının, pH'nın, derişimin adsorpsiyon kapasitesine etkileri araştırıldı.

Anahtar kelimeler: Kil, Adsopsiyon, Ağır metal, Bentonit, Optimizasyon.

ABSTRACT

REMOVAL OF HEAVY METAL FROM AQUEOUS WASTE WATER BY ADSORPTION AND INVESTIGATION OF ADSORPTION CONDITIONS WITH USING RESPONCE SURFACE OPTIMISATION METHOT

AKSOY, M. Salih
Msc, Chemistry Science
Supervisor: Asist. Prof. Dr. Şenol KUBİLAY
June, 2009, 60 sayfa

In this study it was investigated that the adsorption capacity of natural bentonite clay and optimisation coditions using responce surface optimisation methot. The aim of this study is to focus on the improving and be aware of the dangerous uses heavy metal and to study the new methot to remove the heavy metal especially aquatic areas.

In the experimental section the samples obtained from Tokat-Reşadiye region was used. Reaction temprerature, pH and solution concentration were chosen as parameters in experiments. And the effect of parameters investigated on adsorption capacity of natural modified bentonite clay.

Keywords: Adsorption, heavy metal, Bentonite, Optimisation.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam sırasında yakın ilgi ve anlayış gördüğüm ve beni destekleyip motive eden danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Şenol KUBİLAY ve ikinci danışmanım Yrd. Doç. Dr. Aycan GÜR' e en içten saygılarımı sunarım.

Tezim boyunca laboratuvar çalışmalarım sırasında ve derslerde büyük destek gördüğüm sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. Dr. Adnan YILDIZ 'a, Yrd. Doç. Dr. Zeki YALÇINKAYA' ya, Yrd. Doç. Dr. Nejla ÇALIŞKAN'a ve Doç. Dr. Halit DEMİR'e, manevi desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşım Hasan KUBİLAY ve tüm deneysel çalışmalarım boyunca laboratuvar desteğini gördüğüm Yüksek lisans öğrencisi M. Salih NAS'a en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

M. Salih AKSOY

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELERDİZİNİ	xi
SİMGELERDİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	
1.1. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri	2
1.2. Çalışılan Ağır Metal Hakkında Bilgi	4
1.2.1. Kurşun	4
1.2.2. Kurşunun Bulunuşu	6
1.2.3. Elde Edilişi	6
1.2.4. Çevresel Etkisi	7
1.3. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler	7
1.3.1. Adsorpsiyon Dengesi	7
1.3.2. Adsorpsiyon Isısı	8
1.3.3. Adsorpsiyon izotermi	9
1.3.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi	9
1.3.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi	10
1.3.3.3. Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T) adsorpsiyon izotermi	12
1.3.4. Adsorplayıcılarda Gözeneklilik	15
1.4. Killer Hakkında Genel Bilgi	16
1.4.1. Killer ve Bileşimleri	16
1.4.2. Bazı kil minerallerinin özellikleri	17
1.4.3. Kil Yataklarının Oluşumu	18
1.4.4. Killeri Tanıma Vasıtaları	19
1.4.5. Killere Tesir Eden Faktörler	20
1.4.6. Killerin Jeolojisi	22
1.4.7. Killerin Jeolojik Çağlarla İlgisi	23
1.4.8. Killerin Kayaçlarla Olan İlgileri	23

1.4.9. Kil Yataklarının Aranması ve Değerlendirilmesi	25
1.4.10. Hammadde Teknolojisi	27
1.4.11. Kil Türleri	29
1.4.12. Türkiye’de ve Dünyada Kil Yatakları	30
1.4.13 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	31
1.4.14. Klorit	32
1.4.15. Montmorillonit	33
1.4.16. İllit	34
1. 5 . Bentonit	36
1.5.1. Bentonitlerin özellikleri	37
1. 6. Deney Sistemlerinin Optimizasyonu ve Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)	39
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM	43
3.1. Materyal	43
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	43
3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
3. 2. Yöntem	43
3.2.1. Orijinal Bentonitinit Hazırlanması	43
3.2.2. Killerin Na ₂ CO ₃ ile Muamelesi	43
3. 2. 3. Sıcaklık, pH ve Derişim Deneyleri	44
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	45
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Galen Minerali	7
Şekil 1.2. Seruzit Minerali	7
Şekil 1.3. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.	11
Şekil 1.4. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri	13
Şekil 1.5. Kloritin Kristal Biçimi	32
Şekil.1.6 Montmorlonit Mineralinin Görünüşü	34
Şekil 1.7. İlitin Kristal Yapısı	35
Şekil 4.1.1. Sıcaklık ve derişimin adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren grafik	47
Şekil 4.1.2. pH ve derişimin adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren grafik	49
Şekil 4.1.3. pH ve sıcaklığın adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren grafik	50
Şekil 4.1.4. Sıcaklık ve derişimin adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren grafik	53
Şekil 4.1.5. pH ve derişimin adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren grafik	54
Şekil 4.1.6. pH ve sıcaklığın adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren grafik	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Kurşunun Temel Özellikleri.	5
Çizelge 1.2. Kurşunun Fiziksel Özellikleri	6
Çizelge 4.1.1 Bağımsız değişkenlerin kodlaması.	46
Çizelge 4.1.2 Pb^{+2} Adsorpsiyonunun optimizasyonu için MKT deneyleri ve sonuçları	46
Çizelge 4.1.3 Pb^{+2} Adsorpsiyonunun optimizasyonu için MKT anova sonuçları	47
Çizelge 4.1.4. Bağımsız değişkenlerin kodlaması	52
Çizelge 4.1.5 Pb^{+2} Adsorpsiyonunun optimizasyonu için MKT deneyleri ve sonuçları	52
Çizelge 4.1.6 Pb^{+2} Adsorpsiyonunun optimizasyonu için MKT anova sonuçları	53

SİMGELER DİZİNİ

A	Arrhenius faktörü
b	Langmuir sabiti (L/mmol) adsorpsiyon bağlanma enerjisini gösterir
Ce	Dengedeki çözelti konsantrasyonunu gösterir
C	Başlangıç konsantrasyonunu gösterir
°C	Santigrat derece
h	Planck sabiti (Js)
h,	Başlangıç adsorpsiyon hızı
k ₁	Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k ₂	İkinci mertebe kinetik hız sabiti
T	Sıcaklık
t	Zaman
ppm	Milyonda bir birim
N	Normal konsantrasyon
M	Molarite

1. GİRİŞ

Ağır metallerin yüzeysel sular, yeraltı sularına karışmaları ve bunun canlılarda oluşturduğu olumsuz etkilerinden dolayı son yıllarda daha'da fazla önem arz etmektedir. Ziraatta gübrelemede, pestisit ve herbisit kullanımı, sınai bölgelerindeki çıkış sularının çevreye deşarjı, ağır metallerin yüzey veya yer altı sularına karışmasında temel kaynak oluşturmaktadır. Cu, Zn, Cd, Pb ve Ni gibi ağır ve iz elementler yalnızca insanlar ve hayvanlar üzerinde değil aynı zamanda da zirai ürünler üzerinde de olumsuz etkiler yapmaktadır (Atanosova, 1999).

Sulardaki ağır metaller ve zehirli maddelerin su yataklarına deşarjı kitle halinde balık ölümlerine yol açmaktadır. Kirleticilerle canlı organizmaların temas süreleri de zehirleyici etkinin gücünü arttırabilmektedir. Yapılan çalışmalar (Vural ve Güvendik, 1983; Baş ve Demet, 1992); ağır metallerin insanlar üzerinde önemli ölçüde zararlı etkilerinin olduğunu göstermektedir. Bu ağır metaller içme sularından insanlara direkt olarak geçebildiği gibi; lağım sularından, endüstriyel atıklardan ve tarımsal faaliyetlerle bitkilere yani tüketilen besinler vasıtasıyla dolaylı olarak da insanlara geçebilmektedir. Bu yüzden içme suları ve atık sularda bulunan bu ağır metallerin uzaklaştırılması hayati önem taşımaktadır.

Ağır metal içeren atık suların arıtılmasında; çöktürme, iyon değıştirme, adsorpsiyon, sedimentasyon, flotasyon ve elektrodializ gibi fiziksel ve kimyasal metodlar uygulanmaktadır (Huang ve Chiu, 1994). Bunların içerisinde adsorpsiyon daha etkili bir yöntem olmakla beraber kullanılan adsorbentlerin kolay elde edilebilir, ekonomik ve düşük miktarlarda bile etkili olabilmeleri oldukça önemlidir. Diğer yöntemlerin ekonomik olmamaları ve teknik zorluklardan dolayı kullanımları sınırlıdır. Aynı zamanda bu yöntemler çok düşük derişimdeki metal çözeltileri için etkili sonuçlar vermemektedir. Bu nedenle son zamanlarda, adsorpsiyon ağır metallerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir metottur.

1.1.1. Ağır Metaller ve Toksik Etkileri

Metalleri diğer toksik maddelerden ayıran en önemli özellikleri, insanlar tarafından ne oluşturulabilir nede yok edilebilir olmalarıdır.

Canlı organizmaların değişen miktarlarda "ağır metaller" gereksinimleri vardır. İnsanlar demir, kobalt, bakır, mangan, molibden, ve çinkoya gerek duyar. Örneğin demir kansızlığı önler, çinko ise 100'den fazla enzim reaksiyonunda yer alır. Bakır, selenyum ve çinko gibi bazı ağır metaller insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için elzemdirler. Bunun yanında canlı organizmaya zarar veren metaller'de vardır bu metaller toksik metaller denir. Toksik metaller genellikle ağır metal olarak isimlendirilir. Toksik metaller canlı bünyesine havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden girerler. Toksik metaller günümüzde en zararlı çevre kirleticiler arasında yer alır. Ağır metallerin bir kısmı yer kabuğunda eser olarak bulunur, bir kısmının da tuzları suda çok az çözünmesine rağmen toksik etki gösterirler. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu metaller arasında en önemli olanlar; gümüş (Ag), bakır (Cu), arsenik (As), kadmiyum (Cd), çinko (Zn), krom (Cr), kurşun (Pb), mangan (Mn), civa (Hg), selenyum (Se), nikel (Ni), vanadyum gibi elementlerdir.

Metaller; çok çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, yaygın kirlenmeye sebep olmaları, çevre koşullarına dayanıklı olmaları, daima biyolojik sistemlere yönelik etki göstermeleri ve kolaylıkla besin zincirine girerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ayrı bir önem taşırlar (Baş ve Demet, 1992).

Düşük konsantrasyonlarda bile gıda zinciri boyunca hücrelerde biyobirikime neden olurlar ve belli bir konsantrasyondan sonra etkilere son derece toksiktir (Tunalı ve ark, 2006). Bunun neticesinde ağır metal zehirlenmesi oluşabilmektedir. Kontamine olmuş içme suyundan, emisyon kaynaklarına yakın ortam hava konsantrasyonunun yüksek olmasından veya gıda zinciri yoluyla organizmaya girebilirler.

Ağır metaller tehlikelidir çünkü biyobirikime eğilimlidirler. Biyobirikim zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal konsantrasyonun, kimyasalın doğadaki

konsantrasyonuyla karşılaştırıldığında artması demektir Metalik kirlenmenin çoğu sularda toplanmaktadır. Organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamayan metalik bileşikler, başka bileşiklere dönüşseler de sonuçta metal iyonu kaybolmaz. Ayrıca metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgâr ve sular vasıtasıyla bir yerden başka bir yere taşınabilirler. Hatta bu şekilde topraktan sızma ile yeraltı su kaynaklarına da karışabilir. Kullanım yerleri çok olduğunda, çevreyi kirletme ihtimali yüksek olan metaller “çok tehlikeli” (civa, kurşun) ve “tehlikeli” (bakır, çinko, kadmiyum, kalay, mangan, vanadyum) diye iki gruba ayrılmaktadır (Gündüz, 1994). Çeşitli endüstriyel faaliyetlerinden kaynaklanan atıksuların bazen eser miktarda bazen de yüksek konsantrasyonlar da bulunan ağır metaller, canlı yaşamı üzerinde konsantrasyonları ile orantılı olarak toksik etki yaparlar. Bazı toksik metaller suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları halinde bile (1 mg/L) insan sağlığına zarar verecek hastalıklara ve ölüme sebep olduğu bilinmektedir. Örneğin, vücutta civa birikimi 25 mg olduğu zaman nörolojik bozukluklar, 25–100 mg arasında görme ve işitme bozuklukları, denge bozuklukları, dokunma hissinin azalması, 200 mg’nin üzerinde birikimlerde ise sağırılık, körlük, felç ve ölüm olayları ortaya çıkmaktadır (Uysal, 1994).

Toksisite derecesinin artmasına bağlı olarak meydana gelen ölümler, ağır metal zehirlenmeleri olarak adlandırılır (Uysal, 1994). Diğer taraftan ağır metallerin canlılar üzerindeki bir etkisi de spermatogenezi bloke ederek yavru birey sayısında düşüşe sebep olmasıdır (Marcos ve ark., 1981). Çeşitli endüstri kuruluşlarında çalışan ve ağır metale maruz kalan erkeklerin eşlerinde, düşük yapma oranında artışın meydana gelmesi (Uysal, 1994) bu düşüncüyü destekler niteliktedir. Muro ve Goyer (1969)’e göre düşük doğum frekanslarında gözlenen artış ile fertilitenin azalması, ağır metal zehirlenmesinin bir sonucudur. Gebelik döneminde çeşitli ağır metallere maruz kalan kişilerde, bu metallerin, embriyotoksik etkisinden dolayı embriyo ölümleri ve düşük doğumlar tespit edilmiştir. Uysal (1994)’ın yaptığı bir çalışmada 3. instar larvalarına in vivo olarak ağır metaller uygulanan *Drosophila melanogaster* fertlerinin ergin bireylerinde çeşitli kanat ve toraks anormalliklerinin meydana geldiği görülmüştür. Ağır metallerin bir önemli etkisi de genetik yapı üzerinde görülmektedir. DNA zinciri üzerinde bulunana fosfat

gruplarına, toksik maddelerin ilgisinden dolayı meydana gelen zincir kırılmalarının tamiri, polimeraz ve ligaz gibi onarım enzimlerinin çalışmasının inhibe edilmesi ile engellenmektedir. Ayrıca kırılmalarından dolayı protein sentezinin ve enerji için gerekli olan ATP miktarının azalması ağır metal toksisitesine bağlanmaktadır (Uysal, 1994).

Canlılar'ın değişen miktarlarda "ağır metallere" gereksinimleri oldukları bilinmektedir. İnsanlar demir, kobalt, bakır, mangan, molibden, ve çinkoya gerek duyar. Aşırı düzeyleri organizmaya zarar verebilir. Diğer ağır metaller civa, plütonyum, ve kurşun gibi toksik metallerin organizmalar üzerinde bilinen yararlı etkileri yoktur ve zaman içinde vücutta birikmeleri çok ciddi hasarlara yol açar. Örneğin düşük miktarda kadmiyum alınmasına bağlı olarak kronik akciğer hastalıkları oluşur. Yine gıdalarla yüksek düzeylerde kadmiyum alınması akut toksikasyona neden olur. 16 mg/lt kadmiyum içeren suların içilmesi ile abdominal ağrı, kusma ve bulantı gibi semptomlar şekillenir. Endüstriyel alanlarda çinko dumanının solunum yoluyla alınması sonucu önemli bozukluklar oluşur. Bunun yanında diğer metal dumanlarının solunması neticesinde de benzer bozukluklar görülebilmektedir. Söz konusu bozukluklar genellikle 4-8 saat sonra ortaya çıkar. Ateş, terleme, üşüme ile karakterizedir (Baş ve Demet, 1992). Uzun süre yüksek bakıra maruz kalındığında stres, sinirlilik durumu, eklem ve kas ağrıları, depresyon, zihinsel yorgunluk, hafıza zayıflaması, konsantrasyon eksikliği gibi belirtiler ortaya çıkmaktadır.

1.2. Çalışılan Ağır Metal Hakkında Bilgi

1.2.1. Kurşun

Periyodik tablodaki elementlerden biri olup, simgesi Pb ve atom numarası 82 dir. Yumuşak, ağır, zehirleyici, kolay dövülebilen bir metaldir. Yeni kesildiğinde mavimsi beyazdır, ancak zamanla havada oksitlenmesi sonucu mat gri bir renk alır. İnşaat sektöründe ve ayrıca çeşitli pil, mermi, lehim, ve diğer alaşımların yapımında kullanılır. Kararlı elementler içinde en yüksek atom numarasına sahip olandır. Elektrik iletkenliği düşüktür. Korozyona dayanıklı olmasından dolayı aşındırıcı sıvıların (örneğin, sülfürik asit vb.) depolanmasında kullanılır. Az miktarda antimon veya diğer metallerle alaşımlandırılarak sertlik değeri yükseltilebilir.

Çizelge 1.1 Kurşunun Temel Özellikleri.

Atom numarası	82
Element serisi	Metaller
Grup, periyot, blok	14, 6, p
Görünüş	Mavimsibeyaz



Atom ağırlığı	207,2(1) g/mol
Elektron dizilimi	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Enerji seviyesi başına	2, 8, 18, 32, 18, 4
Elektronlar	

Çizelge 1.2 Kurşunun Fiziksel Özellikleri

Maddenin hali	katı
Yoğunluk	11,34 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	10,66 g/cm ³
	600,61°K
Ergime noktası	327,4°C
	621,43 °F
	2022°K
Kaynama noktası	1749°C
	3180 °F

1.2.2. Kurşunun Bulunuşu

Kullanılmakta olan en eski metallere biridir. Simyacılar kurşunu, en eski metal olarak düşünüp Satürn gezegeniyle özdeşleştirmişler ve onun simgesiyle göstermişlerdir. Çanakkale yöresindeki tarihi "Abydos" şehrinde bulunan bir figür M.Ö. 3000 yılına aittir. İlk üretim yapılan kurşun madenlerinden en iyi bilineni Balıkesir'de Balya-Karaaydın madenidir. Mısır'da eski Mısır medeniyetine ait kurşun borular bulunmuş ve kurşun lehimlerin çeşitli alanlarda kullanıldığı saptanmıştır. Finikeliler Kıbrıs, Sardunya ve İspanya'da kurşun madenleri işletmişlerdir.

Yer kabuğunda bulunma sıklığı 12,5 g/t dur. Nabit (doğal) olarak bulunabilen metaller arasında yer alır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit ($PbCO_3$) ve anglezit'dir ($PbSO_4$). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS_2) ile birleşik halde bulunur. Kullanımdaki kurşunun yarısından fazlası geri dönüştürülmüş ürünlerden gelmektedir.

1.2.3. Elde Edilişi

Kurşun cevherleri yeraltından kazma, patlatma, kırma ve öğütme aşamalarından geçirilerek çıkarılır ve daha sonra ekstraktif metalurji yöntemleriyle işlenirler. Köpük flotasyonu prosesi, kurşunun, beraberinde bulunan kaya ve toprak parçalarından ayrılarak, %65–80 Pb içeren bir konsantrede toplanmasını sağlar. Kurşun konsantresi kurutulduktan sonra pirometalurjik işlemlerle önce sinterlenir ve sonra da %97 Pb içerecek şekilde ergitilir. Ürün aşamalı bir şekilde soğutularak, kurşundan daha hafif empüritelerin (safsızlıklar) dross tabakası oluşturacak şekilde yüzeyde toplanması ve uzaklaştırılmaları sağlanır. Ergimiş kurşun bulyonunda kalan empüritelerin de bir sonraki aşamada, üzerinden hava geçirilen bir ergitme işlemiyle curuf fazında toplanarak ayrışmaları ve kurşunun safiyetinin de %99,9 a çıkması sağlanır.

1.2.4. Çevresel Etkisi

Kurşun, hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Yüz binlerce ton kurşun, kurşunlu petrolden elde edilen ve kurşun tetraetil ((CH₃CH₂)₄Pb) eklenerek oktan sayısı artırılan yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan çıkan gazlarla dünya atmosferine boşaltılmaktadır. Atmosferden kurşun (büyük oranda metal oksitleri ve tuzları şeklinde) yağmurla tekrar yeryüzüne inerek çevremize her geçen gün daha fazla yayılmaktadır. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayii atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine rastlanır. Pil fabrikası atık sularında 5,66 mg/L, asidik maden drenajlarında 0,02–2,5 mg/L, tetraetil kurşun üreten fabrika atık sularında 120–150 mg/L organik, 66–85 mg/L inorganik kurşun kirliliğine rastlanmıştır.



Galen (PbS) minerali.



Seruzit (PbCO₃) minerali.

Şekil 1.1 Galen Minerali

Şekil 1.2 Seruzit Minerali

1.3. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

1.3.1. Adsorpsiyon Dengesi

Adsorpsiyon olayı, katı yüzey ile adsorplanan arasında denge kuruluncaya kadar devam eder. Yani adsorpsiyon-desorpsiyona (adsorplanan maddenin yüzeyden uzaklaşması) eşit olunca dengeye erişilir. Adsorpsiyon dengesini açıklamak için denge basıncı ve adsorpsiyon sıcaklığı ile adsorplanan gaz hacim arasında bir bağıntı bulmak gerekir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz ve buharın hacmi denge

anındaki basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak $V=f(P,T)$ şeklinde yazılır. Formüldeki üç değişkenden biri sabit tutularak çeşitli eğriler elde edilir.

Sıcaklık sabit tutularak basıncın fonksiyonu olarak gaz hacmi $V=f(p)_T$ bağıntısı ile verilir. Bu denkleme göre çizilen eğriye “adsorpsiyon izotermi” denir.

Basınç sabit tutulursa sıcaklıkla gaz hacmi $V=f(T)_p$ bağıntısıyla verilir. Bunlardan elde edilen eğriye “adsorpsiyon izobarı” denir.

Hacim sabit tutulursa basınçla sıcaklık arasında $P=f(T)_V$ bağıntısı vardır. Bu denkleme göre çizilen eğriye “adsorpsiyon izokoru” veya “adsorpsiyon izosteri 2 denir (Classtone ve Lewis, 1976). Bunlar şematik olarak Şekil 1,1’de görülmektedir. Görüldüğü gibi sıcaklık azaldıkça adsorplanan miktar artar. Özellikle düşük sıcaklıklarda, gaz basıncı küçük bile olsa, gazların adsorpsiyonu şiddetle yükselir. Hacim sabit tutularak sıcaklıkla basıncın değişimini incelemek pratikte güçtür. Onun için kolaylıkla bulunabilen adsorpsiyon izotermlerinden adsorplanmış sabit hacimlere karşı gelen basınç ve sıcaklıklar bu eğrilerden bulunarak izokorlara geçilir.

Kimyasal adsorpsiyonda, genel olarak kaynama noktası veya kritik sıcaklığı yüksek olan gazların ötekilere göre daha çok ve kolay adsorplandıkları gözlenmiştir (Gresimov ve ark., 1974).

1.3.2. Adsorpsiyon Isısı

Adsorpsiyon olayı, ekzotermik bir olay olup ısı açığa çıkmaktadır. Desorpsiyonu sağlayabilmemiz için alınan bu ısıyı tekrar geri vermemiz gerekmektedir. Yani adsorpsiyon-desorpsiyon olayını, yoğunlaşma ve buharlaşma olayına benzetebiliriz. Böyle tek bileşenli denge sistemlerinde açığa çıkan ısı Clausius-Clapeyron denklemi yardımıyla hesaplanabilir. Buhar basıncı eğrilerinden buharlaşma ısısı, bu denklem yardımıyla nasıl hesaplanıyorsa adsorpsiyon ısısı da aynı şekilde hesaplanabilir (Beeck, 1950; Eggers ve ark., 1964).

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \quad (1. 1)$$

Burada, ΔH_a : Adsorpsiyon ısısı
 T : adsorpsiyonun yapıldığı sıcaklığı
 P : adsorpsiyon denge basıncı
 R : ideal gaz sabitini göstermektedir.

1.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı üzerinde sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarını gaz veya buhar fazında denge basıncına, çözeltide ise denge derişimine bağlayan bağıntılara adsorpsiyon izotermi denir.

Başlıca adsorpsiyon tipleri şunlardır.

1.3.3.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich eşitliği orta basınç veya konsantrasyon aralığında geçerli olan bir denklemdir. Yüksek basınç ve konsantrasyonlarda yanlış sonuçlar veren bu denklem

$$V=kP^n \quad (1,2)$$

şeklinde verilir. Burada V- Adsorplayıcının birim kütlesinde adsorplanmış gazın (N.Ş.A.) hacmini, P- Adsorpsiyon denge basıncını, k ve n sabitleri göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda n sabiti 1'e yaklaşır. Bu durumda adsorplanan miktar denge basıncıyla orantılı olarak artar. Yüksek sıcaklıklarda ise n değeri 1'den küçük olduğundan adsorplananın miktarının artışı basıncın artışından daha küçük hızla olur.

Freundlich eşitliğinin çözeltilere uygulanmasında ise

$$y=kC^n \quad (1. 3)$$

Bağıntısı verilir.

Burada C- adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu, y- birim kütledeki adsorplayıcıda adsorplanmış madde miktarıdır.

Freundlich denkleminin doğrusal hali,

$$\text{Log } V = \text{log} k + n \text{ log} P \quad (1.4)$$

Şeklinde yazılır. Bu denklemde $\text{log} V$ - $f(\text{log} P)$ doğrusunun eğiminden n ve kaymadan da $\text{log} k$ bulunur.

1.3.3.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi başlıca şu kabuller üzerinde kurulmuştur.

- 1) Yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde adsorplanırlar. Yani adsorpsiyon monomolekülerdir.
- 2) Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafı örtülmez, yer yer örtülmeler olur.
- 3) Yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisi aynıdır.
- 4) Yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme yoktur.

Bu varsayımlardan yola çıkılarak Langmuir adsorpsiyon denklemi şu şekilde açıklanır. Adsorplayıcının örtülü yüzey kesri θ , örtülmemiş yüzey kesri $(1-\theta)$ ve toplam yüzey A ise;

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_1(1-\theta).A.P.$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_2 \theta .A$$

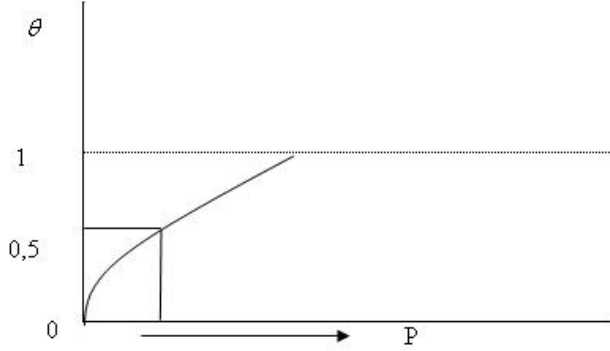
Olarak yazılır. Adsorpsiyon dengesi kurulduğunda bu iki hızın birbirine eşitliğinden

$$k_1(1-\theta)A.P = k_2 \theta .A$$

ve buradan örtülü yüzey kesri

$$\theta = \frac{k_1 P}{k_2 P + k_1 P} \quad (1.5)$$

Bulunur. Eğer $k_1/k_2 = k$ olarak alınırsa



Şekil 1.3. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (1.6)$$

Bağıntısı elde edilir. Adsorplayıcı yüzeyin kaplanmış kesri θ ve birim kütlede katı yüzeyinin monomoleküler olarak örtülmesi için gerekli gazın hacmi V_m ise birim kütlede adsorplanan gazın toplam hacmi

$$V = V_m \cdot \theta = \frac{V_m \cdot k \cdot P}{1 + kP} \quad (1.7)$$

Bağıntısı bulunur. Buna Langmuir adsorpsiyon denklemi denir. Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 1.2.'de görüldüğü gibi $\theta = 1$ olduğu zaman adsorplanan gaz hacmi $V=V_m$ olur (Eggers ve ark., 1964). 1.7 denkleminde bunun sağlanabilmesi ancak yüksek basınçlarda söz konusudur. Yüksek basınçlarda kP yanında 1 sayısı ihmal edilirse $V=V_m$ olur ki bu da sabittir. Çok düşük basınçlarda 1 sayısı yanında kP değeri ihmal edilirse 1.7 denklemi

$$V = V_m \cdot kP \quad (1.8)$$

Şeklini alır. Burada V_m k sabittir. 1.7 denkleminin her iki tarafı P 'ye bölünürse Langmuir denklemi

$$\frac{V}{P} = \frac{V_m \dots k}{1 + kP} \text{ veya} \quad (1.9)$$

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m \dots k} + \frac{1}{V_m} \cdot P$$

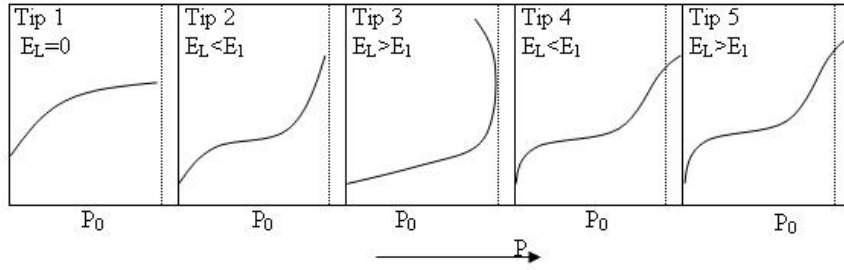
Şeklinde doğru verecek tarzda yazılabilir. P'ye karşı P/V değerleri geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden V_m , kaymadan k bulunur. V_m sıcaklığa bağlı değildir. Fakat k sıcaklığa bağlıdır. Çünkü $k = g \exp(\Delta H/RT)$ dir. Burada g-entropi faktörü, ΔH -adsorpsiyon entalpisi R-ideal gaz sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Langmuir denklemi sabit kabuller üzerinde kurulmuştur. Aslında katı yüzeyleri tek düze olmayan bir yapıya sahiptirler. Adsorpsiyonda önce en aktif merkezlerde adsorplama başlar ve adsorpsiyon daha az ekzotermik olur. Buna karşın çok sayıda deneysel adsorpsiyon izotermi Langmuir denkleminde uymaktadır.

1.3.3.3. Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T) adsorpsiyon izotermi (çok tabakalı adsorpsiyon)

Bu adsorpsiyon izotermi genellikle çok tabakalı olan fiziksel adsorpsiyona uygulanmaktadır. Adsorplayıcının yüzeyi ile adsorplananın molekülleri arasındaki etkileşmeye bağlı olarak Şekil 1,3'te görüldüğü gibi beş çeşit adsorpsiyon izotermine rastlanmaktadır. Burada E_1 birinci tabaka için adsorpsiyon ısısı, E_L adsorplananın yoğunlaşma ısısını, P_0 ise adsorplananın doymuş buhar basıncını göstermektedir.

Tip 1 izotermi tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla orantılı olarak hızla artmakta ve doymuşluk basıncında sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu izoterm Langmuir denkleminde uymaktadır.



Şekil 1.4 Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Tip II izotermi, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu temsil etmekte ve sık sık rastlanılan bir izotermdir. Böyle izotermelerde birinci dönüm noktası yüzeyin tek tabaka halinde adsorplandığını gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından büyüktür. İkinci, üçüncü ve daha sonraki tabakalar için adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısına eşittir.

Tip III izoterminde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından azdır. Buhar moleküllerinin birbirlerini, adsorplayan maddeden daha kuvvetli çektikleri takdirde elde edilir. Çok az rastlanan bir izotermdir.

Tip IV izotermi gözenekli katılarda kılcal yoğunlaşmayı gösterir. En büyük adsorpsiyon sınırına toplam gözenekler dolduğunda ulaşılır.

Tip V izoterminde birinci tabaka da adsorpsiyon ısısı çok küçüktür. Düşük basınçlarda adsorplanan miktar çok azdır.

Fiziksel adsorpsiyonda etkin olan kuvvetlerin yoğunlaşma da etkin olan kuvvetlerle aynı (yani Van der Waals kuvvetleri) olması nedeniyle fiziksel adsorpsiyonun çok tabakalı olması doğaldır. Birinci tabaka da açığa çıkan ısı (E_L) yoğunlaşma ısısına eşittir. Onun için birinci tabakadan sonra gelen adsorpsiyon tabakalarında moleküllerin davranışları sıvılardakinin aynı olmalıdır. Belli bir tabakada yerleşmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşme yoktur. Yüzeyle direk etkileştiği için birinci tabakadaki moleküllerin enerjisi diğer tabakalardakinden farklıdır. İşte bütün bunları dikkate alarak yukarıdaki izotermi açıklayabilecek bir denklem Brunauer, Emmett ve Teller tarafından üretilmiştir (Longchambon, 1937). BET denklemi

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1.10)$$

Şeklinde verilmektedir.

Burada V_m - tek tabaka kapasitesi (yüzey monomoleküler kaplandığında tutulan gazın N.Ş.A. hacmi), V : Adsorplanan gazın N.Ş.A'daki hacmi P/P_0 : Bağlı basınç (denge basıncının doymuş basıncına oranı)

$$C = g \exp(\Delta H / RT) \text{ veya } C = \exp(E_1 - E_2) / RT$$

g = Entropi faktörü

1.2.3.9. denkleminde P/P_0 bağlı basıncına karşı $P/V(P_0-P)$ değerleri grafiğe geçilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden $(C-1)/V_m \dots C$ ve kaymadan da $1/V_m \dots C$ değerleri bulunur. Bulunan bu iki denklemin çözümünden V_m ve C değeri bulunmuş olur.

Adsorplayıcı üzerinde belli sayıda tabaka oluşmuşsa şu denklem geçerli olur.

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot X}{1 - X} \cdot \frac{1 - (n+1)X^n + nX^{n+1}}{1 + (C-1)X - CX^{n+1}} \quad (1.11)$$

Burada $X=P/P_0$ dur. N ise birbirine paralel olduğu kabul edilen yüzeylere sahip olan kapilerin yüzeylerinde oluşan maksimum tabaka sayısıdır. $n=\alpha$ için 1.2.3.10. bağıntısına dönüşür. $n=1$ ise 1.11 bağıntısına dönüşür. $n=1$ ise 1.11 denklemi;

$$\frac{P}{V} = \frac{P_0}{V_m \cdot C} + \frac{1}{V} \cdot P \quad (1.12)$$

Denklemine dönüşür ki bu da daha önce gördüğümüz Langmuir denklemidir.

Çok tabakalı adsorpsiyon genellikle adsorplananın kaynama noktasına yakın olan sıcaklıklarda meydana gelir. 1.10 bağıntısı $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında uygun sonuçlar vermektedir. Bir adsorpsiyonda $C < 2$ ise adsorplananın yoğunlaşma ısısı, adsorpsiyon ısısından büyüktür. Böyle adsorpsiyon izotermi Tip III ve Tip V'dir. $C < 2$ ise o zaman adsorplanan-adsorplayan arasındaki çekim kuvvetleri, adsorplananın molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden büyüktür. Tip II bu tür adsorpsiyon izotermi göstermektedir.

1.3.4. Adsorplayıcılarda gözeneklilik

Gözeneklilik: Bir gram katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları; sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemi olarak sıralanabilir (Granguist ve ark., 1948). Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

1) Mikro (çok küçük) gözenekler:

Bunların yarıçapları $15 \text{ \AA}$ dan daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2) Yarı mikro (küçük) gözenekler:

Bu gözeneklerin yarıçapı $15\text{--}150 \text{ \AA}$ arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3) Makrogözenekler

Yarı çapları $150 \text{ \AA}$ ' dan büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.

1.4. Killer Hakkında Genel Bilgi

1.4.1. Killer ve Bileşimleri

Kil deyimi, bir kayaç terimi olarak, sedimenter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922 de tane büyüklüğü 4 mikrondan (1/256 mm) daha küçük taneciklere Kil denmesi teklif edilmiştir.

Kil terimi hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozunma mahsulleri için, hem de sedimentasyon yoluyla çökelmiş malzemeler için kullanılır.

Genel olarak Kil kristal bünyesine sahip, tabîî, toprağımsı, ince taneli, yeterince su katıldığı zaman plâstikliği artan bir malzemedir. Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından oluştuğu anlaşılmıştır. Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlarıdır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımıdır. Killer içinde kil minerallerine ilâveten kuars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller « kil olmayan malzeme» olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları ihtiva ederler.

Killerin oluşum tarzını ve hangi şartlar altında meydana geldiklerini öğrenmek için bazı sentezler yapılmıştır. Bu sentezlerden şunları söyleyebiliriz: a) Yüksek ısı ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler; b) Kristalin mineraller ve kimyasal ayıraçlarla yapılan sentezler; c) Normal sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler.

Düşük ısı ve basınç altında ve asidik Ortamda kaolinit tipi mineral teşekkül etmekte, hâlbuki alkali iyonu olarak potasyum mevcutsa ve bunun konsantrasyonu muayyen bir miktarın üzerinde ise montmorillonit veya mika meydana gelmektedir. Magnezyumun varlığı montmorillonitin teşekkülüne yol açar. 350° C nin üstündeki sıcaklıkta ve orta dereceli basınç altında kaolinit yerine pirofillit teşekkül eder. Al_2O_3

nispeti biraz artarsa, böhmit meydana gelir. Daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda diğer alüminyum fazları gelişir. Metalik cevherlerin civarında hidrotermal faaliyet sonucu kilimsi ayrışma mahsulleri de teşekkül eder. Böyle ayrışma mahsulleri aynı zamanda sıcak kaynaklar ve gayzerlerle ilgili olarak da bulunabilir. A. Bateman, epitermal damarlardaki ayrışma zonunun dar olduğunu, hâlbuki mesotermal damarlarda geniş ve ayrışmanın şiddetli olduğunu söyler. Hiptermal damarlarda ayrışma mahsulleri genel olarak kilimsi değildir. Killer kimyasal bileşim bakımından çok değişiklerdir. Saf kaolinit ile fazla miktarda yabancı maddeleri ihtiva edenler arasında değişik bir sıralanma gösterirler. Killerin kimyevî analizleri nadiren kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmede kullanılırlar, fakat X ışınları difraksiyonu ve diferansiyel termik analizler gibi tanıma metotları için iyi bir yardımcı usuldür.

Kaolin tipi mineraller umumiyetle montmorillonit, illit ve klorit tipi minerallerden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranıyla ayrılırlar. Bu oran iyi kaolin veya kaolinit kille-rinde takriben 2/1 olup, diğerlerinde ise 3/1 dir. Kimyasal analizler, meselâ seramiğin muhtelif kullanma sahalarında demir muhtevasının çok düşük olması veya bazı refrakterlerde alüminyum muhtevasının muayyen bir yüzdenin üstünde olması icap ettiği hallerde ehemmiyet kazanmaktadır.

1.4.2. Bazı kil minerallerinin özellikleri

Sınıflamada adı geçecek olan bazı kil mineralleri hakkında kısaca bir bilgi vermek faydalı olacaktır. Allofan-amorf, çok değişebilir bileşimde alümino silikat jeli hidratıdır. Ekseriya halloyisitle beraber bulunur ve camsı görünüştedir. Saf malzeme temiz ve renksiz olmakla beraber, mineral mavi - soluk yeşil kahverengi veya sarı olabilir. X ışınları bilgilerine göre tamamen amorf değildir, camdan daha düzenli bir yapısı vardır.

Kaolin grubu mineralleri sulu alüminyum silikatlarıdır. Yaklaşık olarak $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ şeklinde ifade edilebilir. Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir. Dikit ve nakrit bazı hidrotermal çökelti hariç, nadiren bulunur. Halloyisit kimyasal bileşimi $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Halloyisit 60°C de suyunu kaybetmekle metahalloyisite dönüşür. Kaolinit 1000°C civarında ısıtılırsa, mullit kristalleri teşekkül etmektedir. Montmorillonit, teorik olarak $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dur. Fakat teorik

formülden, şebeke yapısına giren ilâvelerle değişebilir. Alüminyum, çinko ile yer değiştirdiği zaman sasonit, demir ile yer değiştirdiği zaman nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman hektorit meydana gelir. Hektorit aynı zamanda lityum da ihtiva eder. Vermikülit, eş boyutlu, genişleyebilen bir mineraldir. Montmorillonitten, onun kadar genişlememesi ve tabakaların istifinde daha az düzenlilik görülmesi bakımından ayrılır. İllit, mikaya benzer kil minerallerine verilen genel bir isimdir. Potasyum iyonlarının birim tabakaları arasında köprü vazifesi görmesi ve bunları bağlamalarından dolayı genişlemezler. Kloritlerin yapısını münavebeli mika ve brisit tabakaları sağlar. Sepiolit bir sulu magnezyum silikatıdır. Yapı bakımından atapuljitten ayrılır. Poligorsikit, sepiolitteki Mg iyonlarının kısmen Al iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda teşekkül eden ve sepiolit ile atapuljit arasındaki mineral grubuna verilen isimdir.

1.4.3.Kil Yataklarının Oluşumu

Kil yatakları, kaolinlerin killi şist, grovak ve feldispatça zengin kayaçların aliterasyon örtüsünün aşınma ve taşınma sonucu tatlı su havzalarında çökelmesinden oluşur. Kaolin ve kil teşekkülü tektonik ve epirojenetik hareketlerin yavaşladığı iklimin yağışlı ve sıcak olduğu devirlerde yaygındır. Aşınma ve taşınma sürati kaolinleşmeyi hazırlayan kimyasal olayların sona ermesine imkân vermezse, oluşan kil ve kaolin yataklarının kalitesi tane inceliği, plastisite, ateşe ve homojenite yönünden düşük olur.

Kil yatakları genellikle Tersiyer yaşlıdır, jeolojik yaş ile beraber diyajenez etkisinde arttığından killer refrakter killere, boksitlere ve şifertona dönüşerek plastisite özelliğini geniş ölçüde kaybederler. İnce seramik killeri ve bağlayıcı killer genellikle Neojen, refrakter killer Eosen, boksitler ve şifertonlar Karbonifer yaşlıdır, fakat tektonik Basınçlardan korunmuş bölgelerde, örneğin Rus stabil şelfi örtüsünde, henüz plastisite özelliğini kaybetmemiş Kambrien ve Silurien yaşlı kil yatakları bile bulunabilir.

Denizel oluşumlu kil yatakları hem killi şistlere dönüşmüş olduklarından hemde ateşe dayanıklılığı azaltan unsurları ihtiva ettiklerinden ticari açıdan pek ekonomik değildirler, ancak tektonizma sonucu su yüzüne çıkarak alterasyon sonucu Neojen killerine dönüşebildiklerinden önemlidirler. Denizel oluşumlu killerin, çok ince taneli

olduklarından sahilden çok uzaklarda ve jeosenklinallerinin merkezinde çökdikleri doğru değildir. bunlar denize karıştıkları yerde su içindeki tuzların elektrolit tesiriyle, litoralfasiyesin bir ürünü olarak sedimentasyona uğrarlar fakat yukarıda belirttiği gibi fazla alkali CaCO_3 ihtiva ettiklerinden dolayı değersizdirler. Litoral kuşak dışında, derin denizlerde çökelen killer ise genellikle silisli olup, volkanik faaliyetler sonucu oluşmuşlardır. Yüksek kaliteli kil yataklarının oluşumunda humus asitli suların büyük rol oynadıkları linyit-kil ve taşkömürü –şiferton parajenezinden anlaşılmaktadır. Bu asitlerin hem feldispat artıklarını kaolinleştirmesi, hem de killerin refrakter özelliğini bozan unsurları eritmesi ve renkli oksitleri uzaklaştırması, killerin kalitesini yükseltmektedir. Ancak kaolin ve kil teşekkülü sırasında açığa çıkan alkalilerin sedimentasyon ortamındaki suyu besin bakımından zenginleştirerek turba teşekkülüne yol açtıklarını ve hümik asidin buradan sağlandığını unutmamak gerekir.

İster metalik olsun ister olmasın bütün maden yataklarının teşekkülünde olduğu gibi kil yataklarının meydana gelmesinde de tektonik hareketlerin büyük rolü vardır. Neojen havzaları taban ve çevre kayaçların içyapısından hiç etkilenmeyen, mevcut eski eklem sistemleri, tabakalanma ve kıvrım eksenlerini çaprazlamasına kesen epirojenetik lineasyonlarla sınırlı olabilir. Fakat bu havzalarda kil teşekkülü, tektonik ve epirojenetik hareketlerin temel masiflerin strüktüne uygun bir şekle dönmesi ve yavaşlaması sonucu başlamaktadır. Havza tabanlarında önce kalınlığı 20–30 metreye ulaşan primer alterasyon örtüsü fosil toprakların, bunun üstünde de bir transgresyon konglomerası eşdeğeri olan kumlu ve çakıllı sedimentlerin bulunması ve ticari değeri olan killi seviyelerin bundan sonra havzanın ancak belli zonalarında teşekkül etmesi, çökelmenin temel masiflerinin strüktüne paralel giden ağır hareketler sırasında gerçekleştiğini göstermektedir.

1.4.4. Killeri Tanıma Vasıtaları

Killerin tanınmasında son senelerde geliştirilen yeni tekniklerin yanında başlıca tanıma vasıtaları şunlardır:

X Işınlan difraksiyonu. — Çabuk netice veren hassas bir metot olduğundan en çok başvurulan yöntemdir. Bu usulle kil içindeki kil mineralleri ve kuars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddeler de tespit edilebilir.

Diferansiyel termik analiz (DTA); Bir madde içinde bulunan termik değişimlerin tespiti esasına dayanır. Kil malzemesi 1000 dereceye kadar düzenli olarak artan bir ısıyla ısıtılır. Isınma esnasında meydana gelen buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon değişimi, bozulma ve erime gibi dehidratasyon, oksidasyon reaksiyonları veya şebeke yapısının sebep olduğu termal reaksiyonlar ve malzemede bulunan diğer elemanlara bağlı reaksiyonlar kaydedilir.

Elektron mikrografları; Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin çoğunun bunların tayinine yardımcı olacak morfolojik şekillere sahip olduğu tespit edilmiştir. Meselâ, kaolinitlerin heksagonal şekli, alfa sepiolitlerin lifi şekilleri gibi. Elektron mikrograflarından bu şekillerin yardımıyla kil mineralinin cinsi tayin edilmektedir.

Petrografik mikroskop; Çok fazla başvurulmaz fakat kıymetli bir yardımcı alettir.

Boyama deneyleri; Kaolinit gibi bazı kil minerallerinin düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve bu sebeple boyama deneylerinde az veya hiç renk vermedikleri tespit edilmiştir. Bunun yanında montmorillonit gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip minerallerin benzidin ile güzel renk reaksiyonları verdiği ispatlanmıştır.

1.4.5. Killere Tesir Eden Faktörler

Aşağıda beş grupta toplanan faktörler killerin hususiyetlerine tesir eder:

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

Bir kil minerali tanımlanmadan önce bu faktörlerin bilinmesi lâzımdır. Kili meydana getiren kil minerallerinin cinsi ve bileşimi kil malzemesinin hususiyetlerine tesiri

bakımından son derece önemlidir. Kildeki montmorillonitin az miktarı bile çok kuvvetli bir tesir husule getirir. Her kil çeşidinin farklı özellikleri bunların yapı ve bileşimine bağlıdır. Kil olmayan mineral bileşimi bazı kil malzemelerinde önemli olabilir. Mesela, kalsit ve pirit parçacıkları seramik killlerinde zararlı maddelerdir. Kuars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kâğıt endüstrisinde kaplama boyası olarak kullanılan kaolinlerde zararlı maddelerdir.

Organik maddeler münferit parçacıklar halinde killerin içinde bulunabilir veya kil mineralleri parçacıklarının satırlarında adsorbe edilmiş vaziyette olabilir. Bunların miktarı DTA ile kabaca hesaplanabilir. Organik malzemenin az miktarı bile geniş ölçüde boya tesiri yapabilir.

Kil malzemesinde çözünebilen tuzların ve yer değiştirebilen iyonların varlığı, büyük ölçüde, killerin kullanılma sahalarına tesir ederler. Bazı tuzlar kil taneciklerini birbirlerine yapıştırırlar. Hâlbuki bazı endüstriyel kullanmalarda taneciklerin birbirinden ayrı olmaları lâzımdır. Kil malzemesinin plastisite, kuruma ve pışme özellikleri kil içinde bulunan yer değiştirebilen iyonlar tarafından değişime uğratılabilir. Bazı kil malzemesinin özellikleri muayyen bazı çözünebilir tuzlar ve yer değiştirebilen iyonların varlığıyla izah edilebilir.

Doku da kil malzemesinin hususiyetlerine tesir eden önemli bir faktördür. Killerde tanelerin tanelerle olan münasebeti şeklinde ifade edilebilen doku, tane iriliğinin dağılışına, tanelerin şekline ve taneciklerin yönelmesine işaret eder. Tane iriliği seramikte, kâğıt, kaplamada, dolguda önemlidir ve tane iriliğinin dağılışı-nda-ki bir değişiklik kilin hususiyetlerine tesir eder.

Killerin bileşimine giren bazı bileşiklerin ve kirleticilerin tesirleri

Serbest silis:

1. Plâstikliği azaltır;
2. Kuruma ve pışme esnasındaki küçülmeyi azaltır;
3. Taneler iri ise kırılma mukavemetini azaltır;
4. Birçok hallerde refrakterliği azaltır.

Alüminyum bileşikleri:

1. Plastik olmayan alüminyum bileşikleri halinde ise kilin plastikliğini azal-tır;

2. Kilin refrakterliğini artırır.

Alkali bileşikleri:

1. Bir alkali ihtiva eden mineral ve çözünebilir tuzun bulunması daima vit-rifikasyon ve refrakterlik ısınıyı indirir;

2. Çözünebilir tuzlar refrakterliği azaltır, bazıları plâstikliği artırma temayülündedir;

3. Alkali ihtiva eden minerallerin çoğu plastik değildir. Bu sebeple kilin kuruma küçülmesini azaltırlar, kuruma işlemlerini kolaylaştırırlar.

Kalsiyum bileşikleri:

1. Vitrifikasyon ve refrakterlik temperaturünü düşürürler;

2. Düşük ısıda kalsiyum bileşikleri kilin küçülmesini azaltabilir ve kuruma-sını kolaylaştırır;

3. Kırmızı rengi ağartabilirler;

4. Kireç havadaki nemi adsorbe edebilir;

5. CaSO_4 adi tuğla ve iyi kaliteli kaplama tuğlalarında en sık rastlanan çiçeklenme sebebidir;

6. Bazı tuğla killlerinde az miktarlardaki kalsiyum bileşikleri vitrifikasyon sahasını genişletir;

7. Porselen çamurlarında ve sırlarında eritici olarak kalsiyum bileşikleri genleşmeyi azaltır. Fakat alkalilerle yer değiştirdikleri zaman pişme ısınıyı yükseltirler.

Demir bileşikleri:

1. Pişme rengine tesir ederler;

2. Kilin refrakterliğini azaltırlar.

1.4.6.Killerin Jeolojisi

Killer, jeolojik sınıflamadan da görüleceği üzere, çeşitli ortamlarda teşekkül edebilirler. Fakat bunların başlıca birkaç tanesi iktisadî olarak işletmeye müsait yataklar teşkil ederler.

Killer, ekseriya daykların, asit intrüziflerin veya volkaniklerin feldspatları-nın ayrışmasıyla, yerinde teşekkül olarak veya ayrışma sonucu magmatik kayalarda ana

kitleden ayrılmış bulunan feldspatların havzalara sularla taşınması sonucu, Sekonder yapılar halinde bulunur. Feldspat grubunda ortoklazlar diğer feldspatlar gibi süratle ayrılmaya uygundur. Bu ayrışma yüzeye yakın hava, su ve diğer amiller tesiriyle olduğu gibi, pnömatoliz ve termal tesirleriyle de olur. Ortoklazların değişmesinden başlıca kaolin, muskovit ve serisit meydana gelir. Alkali feldspatlar, kalsiyumlu ve sodyumlu feldspatlara nazaran daha dayanıklıdır.

1.4.7. Killerin Jeolojik Çağlarla İlgisi

Killerin oluşmasında da tektonik olaylar, kıvrım ve kırıklar, havza teşekkülü, metamorfizma ve diyajenetik olayların tesiri büyüktür. Çağdan çağa değişen iklim şartları kil cinslerinin ayrılmasında önemli etkenler olmuşlardır. Metamorfizma sonucu montmorillonitlerin mika tipi bir minerale dönüşmesi muhtemel olduğundan, Mesozoikten daha yaşlı sedimentlerde rastlanmaz. Aynı sebepten yüksek ısıda kaolinle kuvarsin reaksiyona girip pirofillite dönüşmesi sebebiyle yüksek ısı zonlarında ve eski yaşlı killerde pek kaolinite rastlanmaz. Yakın çağlardaki veya zamanımızdaki sedimentlerle montmorillonitin nispeti oldukça yüksektir. Atapuljit ve sepiolit genellikle genç sedimentlere bağlı görünür. Halloysit genellikle sedimenter kayalarda mevcut değildir.

1.4.8. Killerin Kayaçlarla Olan İlgileri

Kaolinit killeri hidrotermal yataklar halinde ayrışma ürünü veya sedimenter yataklar halinde bulunabilir. Bunların herbiri de ticarî ehemmiyeti haiz olabilir. Birçok refrakter killer esas itibarıyla kaolinitten müteşekkildir ve sedimenter menşelidir. Ticarî olarak işletilen ayrışma ürünü kaolinitik killerde mevcuttur. Halloysit yatakları ayrışma ürünü ve hidrotermal menşeli olarak bulunur.

Montmorillonit, bentonitin esas minerali olduğundan, bentonit yataklarında, şeyllerin veya Tersiyer yaşlı volkanik kayaçların ayrışma ürünleri olarak görülür. Atapuljit ve sepiolit umumiyetle sedimenter menşelidir.

Her ne kadar illitler hidrotermal ve ayrışma ürünü olarak bulunmuşlarsa da, sedimentler menşeli olarak kalkerli denizel tabakalarda birçok illit yatakları bilinmektedir. Umumiyetle şeyllerde ve taban killlerinde veya bentonitlerde diğer kil mineralleriyle beraber bulunur. Saf illite pek rastlanmamıştır. Gölsel menşeli illitler de vardır.

Volkanikler; Feldspatların ayrışması sonucu kaolinit, montmorillonit, illit görülebilir, pegmatitlere bağlı olarak vermikülit tipi mika mineralleri teşekkül eder. Umumiyetle mika tipi kil mineralleri esas bileşenlerdir. Kaolinitik kayraklarda şistiyet daha azdır. İllit ve kloritik kil mineralleri şistozite dolayısıyla güzel kristallenme gösterirler. Bazı kayrağımsı kayaçlarda vermikülite de rastlanabilir.

Kömürler; Doğrudan doğruya kil ihtiva etmezler. Yalnız refrakter (şiferton veya plastik kaolinit kili) killer taşkömürü veya genç yaşlı linyitlerin taban veya tavanlarında teşekkül eder. Bunlara bağlı olarak kaolinit-illit karışımı veya sadece illit de bulunabilir. Antrasitlerde halloyisit görülmüştür. *Killi kireçtaşı ve dolomitler.* — Umumiyetle illit ihtiva ederler. Az miktarda kaolinite rastlanabilir. Montmorillonit pek görülmez, yalnız tabakalı lületaşları (lifi sepiolitten müteşekkil) mevcuttur.

Konglomeralar; Türkiye'deki yumrulu, iyi kaliteli lületaşları (sepiolitler) serpantin masifleri eteklerindeki karasal, Serpentinin çakıllı, dolomitik çimentolu tuf malzemeli breşik konglomeralar içindedir.

Tuzlu tabakalar; Sepiolit, paligorsikit ve atapuljite tuzlu tabakalarla beraber bulunan kilimsi sedimentlerde rastlanılabilir.

Bir kil veya kaolin yatağının incelenmesinde göz önünde tutulacak hususlar şunlardır: Bir kil yatağında en önemli faktörü kaolinlerde kaolinleşme derecesi ve kaolinleşmeye uğrayan kayaç türü, killerde ise kilin teşekkül ettiği ortam ve havza şartları teşkil eder. Bu sebeple ilk olarak kil minerali cinsi ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının bilinmesi gereklidir. Seramikte en önemli rolü kaolinit killерinin oynadığı bir gerçektir.

Bir kil formasyonunu tasvir ederken aşağıdaki hususlar göz önünde tutulmalıdır:

1. Killi tabakanın şekli; merceksel veya tabakalı olup olmadığı;

2. Killi seviye kontaktlarının şekli; tedrici geçişler, arakatkıların olup olmadığı, varsa mali işletmeye tesir edip etmediği;
3. Kilin rengi, plâstiklik ve refrakterlik derecesi;
4. Yanal ve ufki geçişlerin olup olmadığı, yanal geçiş yapan kayaçların cep ve merceklerinin killi seviyeler içinde bulunup bulunmadığı;
5. Killerin üstünü kumlu yaygılar (geniş örtüler) örtüyorsa, bunların kanal dolgusu yapıp yapmadıkları veya mecra kumları olup olmadıkları;
6. Taze kayacın, yanılabilir, masif vb. şekilde olup olmadığı, kırılması, kırılma yüzeyinin şekli;
7. Tabandaki kayaca geçişler;
8. Kil minerali cinsinin tespitinde faydalanılan alet ve usuller;
9. Kilin orijini, geliş kaynağı, çökelme tarihi ve tefsiri.

Bundan sonra yapılan seramik tetkiklerde:

10. Yapılan kimya analizleri, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı, yabancı maddelerin toplam yüzdesi ve cinsi;
11. Analizlerin tefsiri;
12. Teknolojik özellikler ve tefsirleri;
13. Rezerv hesaplamaları.

Kaolin yataklarını incelerken daha başka şartları da göz önünde tutmak gereklidir:

1. Kaolinleşmenin coğrafi ve jeolojik olarak vuku bulduğu yer;
2. Mostra şekli, kaolinleşme derinliği, iktisadi kalınlık;
3. Kaolinleşen kayacın petrografik özellikleri;
4. Kaolin örtü tabakası, yaşı, kalınlığı, petrografisi;
5. Yatakların jenezi, kaolinleşmenin ana faktörleri, bölgenin jeolojisi ve tektoniği ile ilgisi;
6. Yatakların yerinde mi yoksa sürüklenmiş olup olmadığı;
7. Tabakaların muhtelif kısımları arasındaki bileşim farkları ve bunların sebepleri;
8. Ayırışma ve kaolinleşme sonucu meydana gelen ürünler;
9. Daha evvel belirtilen kimya analizleri ve teknolojik araştırmalar.

1.4.9. Kil Yataklarının Aranması ve Değerlendirilmesi

Yurdumuzda kil yataklarının aranması için müsait olan bölgeler ve formasyonlar şu gruplarda toplanabilir.

- 1- Feldispatça zengin magmatik kayaçların yaygın olarak bulunduğu bölgelerdeki Neojen havzaları
- 2- Sensedimenter volkanizmaya sahne olan üst kretase havzaları
- 3- Volkanik Neojen havzaları
- 4- Temelinde ve kenarlarında Paleozoikin killi şistleri ve grovakları bulunan tersiyer havzaları
- 5- Linyit teşekkülü yaygın olan sedimentasyon havzaları.

İnce seramik killeri refrakter killer ve silika-boksitler aynı bir havzada beraberce bulunabilirler ve o şekilde aranmalıdırlar fakat ateşe dayanıklı killerin daha çok linyit seviyelerinin altında ve Paleozoik kayaçlar içinde çökmüş Neojen havzalarında bulunduğu unutulmamalıdır. Bütün dünyada olduğu gibi Türkiye’de de Paleozoik genellikle bir kil-grovak, Mesozoik de bir karbonat ve dolomit çağıdır. Bu sebepten Paleozoik ve metamorfik masiflerin yaygın olduğu bölgelerde kil yataklarının teşekkül etmesi daha olağandır. Bunların çevresinde özellikle karasal Karboniferde şiferton yatakları da aranabilir. Fakat ileri diyajenez plastisite özelliğini kaybetmiş kuruma ve yanma küçülmesi bakımından bir mahzuru olmayan ateşe dayanıklı şiferton yataklarının aranması için müsait sahalar yurdumuzda oldukça sınırlıdır.

Bulunmuş kil yatağının veya muhtelif yatakları ihtiva eden kil havzalarının detay jeolojik etüdü sırasında dikkat edilmesi gereken hususlar şunlardır:

Birbirine yakın komşu havzalarda veya aynı bir havzanın çeşitli kesimlerinde çökelen killer büyük kalite farkları gösterebilirler. Sedimentasyon şartlarındaki en ufak değişmelere killer kadar büyük kalite değişikliği ile karşılık veren maden ve hammadde yatakları azdır. Kil yataklarında fasiyes değişim sınırları bazan2 0–30 m ye kadar düşmektedir.

Killerini içinde de değişen miktarda mika, feldispat, kuvars, zirkon, turmalin, apatit, grenave rutil gibi mineraller bulunur. Bunların etüdü kil ve kaolin kaynağı ve oluşumu hakkında önemli bilgiler verebilir. Kil yatakları genellikle kalite yönünden büyük farklar gösteren bir kenar ve bir de havza fasilesine ayrılırlar. Kil sedimentasyonu çoğu zaman düşük kaliteli killerle başlar ve yine düşük kaliteli kumlu ve lekeli killerle sona erer.

Kil havzalarında yapılan sondajlardan alınan karot numunelerinin özellikleri hemen kaydedilmelidir; çünkü bunlar numune sandıklarında birkaç hafta bekleyip kuruduktan sonra tanınmayacak hale gelmektedirler.

Beraber bulunan muhtelif kil cinslerinin çeşitli seramik mamulleri için ayrı ayrı istihsalı ve depolanması bütün kil çeşitlerinin hatta dâhili dekapajın büyük bir kısmını meydana getiren döküm kumlarının değerlendirilmesi işletmenin iktisadiliği için şarttır.

1.4.10. Hammadde Teknolojisi

a-Killerin kimyasal bileşimleri:

Kimyasal analizlerde killerin genellikle Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , K_2O ve Na_2O yüzdeleri tespit edilir. Al_2O_3 değeri %20-40 arasında değişir. Bu tenor ince seramik killerinde düşük, refrakter killerde yüksektir. %20 den daha düşük değerler fazla kumlu killerde %40 tan daha yüksek değerler ise boksitleşmeye başlayan kil ve kaolinlerde görülür. Fe_2O_3 oranı ince seramik killerinde %1 in, diğer killerde ise %3 ün altında olmalıdır, aksi halde killerin pişme rengi ve ateşe dayanıklılığı bundan zarar görebilir. Bu konuda en mühim husus Fe_2O_3 tenöründen ziyade bunun homojen bir halde bütün kilin bünyesine dağılmış olmasıdır. Fe_2O_3 tenörü son derece düşük olan beyaz kaolinitik killer içlerine dağılmış olan az miktarda pirit kristalleri yüzünden kullanılmaz hale gelebilirler. SiO_2 tenörünün çok yüksek olması kilde serbest kuvars bulunduğunu gösterir. Bu takdirde kuvarsın ince veya iri taneli oluşu önemlidir. SiO_2 tenörü refrakter killerde ve boksitleşme gösteren kaolin ve kaolinitik killerde çok düşüktür. Toprak alkali –oksitlerin oranı %1 in altında olmalıdır. Fazlası kalker, dolomit, anortit ve montmorillonit grubu kil minerali bulunduğuna işaret eder. Alkali oksitlerin oranında 51' in altında olmalıdır. Fazlası killerde mika, feldispat, alkali tuz bulunduğunu gösterir. Buda

ateşe dayanıklılığı azaltır ve killerin filtreli preslerde süzme işlemini güçleştirir fakat kil mikalarının plastisiteyi arttırmak gibi faydalı tarafları da vardır

b-Killerin minerolojik bileşimleri:

Killer plastik olan ve olmayan unsurlar ihtiva ederler. Plastik olanlar kaolinit ve montmorillonit grubu kil mineralleri, plastik olmayanlar ise kalsit, kuvars, feldispat ve mika gibi belirli minerallerdir. Birinci gruba girenler ateşe dayanıklı ikinci gruba girenler ise eritken özelliktedir. Seramik hamurlarında terkip sorununu çözmek için killerin minerolojik bileşim yüzdesini bilmek gerekir. Bazı hallerde plastik olan ve olmayan unsurların özel metotlarla birbirinden ayrılmaları gerekebilir. Özellikle kil mikalarının pres altında dizilişi, kuruma ve pişme zaiyatını arttıran en önemli faktördür.

c-Killerin plastisite özelliği:

Bu özellik killerin sanayide geniş ölçüde kullanılmasının en önemli nedenidir. Su ile şekillenme özelliği kil minerallerinin yapısına, kolloid unsurların yüzdesinin, killerin tane inceliğinin, kuvars miktarına bağlıdır. Bastırıldığında parmak izlerini açıkça gösteren fakat ele yapışmayan kil normal plastik hale gelmiş demektir. Kurutulmuş kilin bu hale gelinceye kadar aldığı su miktarı yüzdesine plastisite sayısı denir. Seramik killeri genelde az plastik, bağlayıcı killer ise çok plastiktir. Killerin plastisite suyu genellikle %15 ten az ve % 40 tan fazla olmamalıdır.

d-Kuruma ve pişme küçülmesi:

Kuruma küçülmesi fazla olan killer ince taneli çok plastik killerdir. Kurumaya karşı çok hassas olduklarından çatlamalara sebep olurlar. Kuruma ve pişme küçülmeleri toplamı refraktör killerden %12 nin altındadır. Kuruma küçülmesi %6 civarındadır. İnce seramik killerde yapılarındaki kuvarstan dolayı pişme küçülmesi %2-3 e kadar düşebilir

e-Killerin termik özellikleri:

Killerin pişmesi sırasında yapılarında meydana gelen endoterm ve egzoterm tepkimeler diferansiyel termik analizlerle tespit edilir. Hacim değişimleri ise dilatometri analizleri ile grafik olarak gösterilebilir. Dilatometri ve DTA eğrileri killerin minerolojik

bileşimleri hakkında bir fikir verdikler gibi onların hangi dereceler arasında kurumaya ve pişmeye karşı hassas olduklarını da gösterir.

1.4.11. Kil Türleri

Kaba seramik killer: Bu killerin Fe_2O_3 tenörü % 1 civarında, kuruma küçülmesi 110 C° de %6, pişme küçülmesi de 1350 C° de %5–6 oranında, plastisite 30–40 arasında olup, en az 1250 C ye kadar deformasyon görülmemektedir. Kuvars çok ince taneli olmalıdır. Al_2O_3 tenörü genellikle %25–35 arasındadır ve ateş zaiyatı %10–13 olmalıdır.

İnce seramik killeri: Fe_2O_3 tenörü %5 kuruma küçülmesi 110 C de %5-6 pişme küçülmesi %3-4 ,pişme rengi beyaz,plastisite 20-30 Al_2O_3 tenörü %20-30 olmalı, en az 1500 C kadar ateşe dayanıklılık bulunmalıdır. .ateş zaiyatı %10 civarında olmalıdır.

Refrakter killer: Ateşe dayanıklılık 1580 C den fazla Fe_2O_3 tenoru %3 ten az Al_2O_3 tenörü %35 den fazla, kuruma ve pişme küçülmesi ise %12 nin altında olmalıdır, bu tip killerde plastisite suyu genellikle %35–40 arasındadır. Ateş zaiyatı %15 i geçmemelidir.

Bağlayıcı killer: Bu killerin Al_2O_3 tenörü genellikle %32–35 arasındadır. Fe_2O_3 tenörü %1–2 arasında bulunur. En az 1500C ye kadar ateşe dayanıklılık aranır. Plastisite suyu %35–45 arasında değişir.

Tuğla-kiremit killer: Kuvars, alkali, kalker, demir bileşikleri, montmorillonit, mika, feldispat gibi eritkenleri bol olan 950–1050 °C arasında sinterleşen, pişme rengi kırmızı olan, ateş zaiyatı genellikle %20' nin üzerinde bulunur.

Çimento killeri: Çimento sanayisinde büyük ölçüde kullanılan killer daha çok karbonat miktarı yüksek olan marn ve marnlı killerdir. Bunlarda yukarıda bahsedilen plastisite, pişme ve kuruma küçülmesi, pişme rengi ve kuru bağlama mukavemeti gibi özellikler aranmaz. Bu killerin jeolojik ve teknolojik etüdü kendine ait özellikler gösterir, fakat seramik killeri kadar detay etüde ihtiyaç yoktur; kullanılan kil, killi marn, marn ve marnlı killer birçok hallerde denizel oluşumdur. Gaziantep Çimento Fabrikasında kullanılan kil %8–18 CaCO_3 , %43–54 SiO_2 , %9–13 Fe_2O_3 , %14–18 Al_2O_3 , %2–5 MgO ihtiva eder. Ateş zaiyatı %9–15 arasındadır.

Killerin kullanıldıkları yerlere veya teknolojik özelliklere göre sınıflanması konusunda belirli bir norm olmamakla beraber dış ülkelerde mevcut normlar daha ziyade mineralojik bileşimi esas almaktadır.

1.4.12. Türkiye’de ve dünyada kil yatakları

M.T. A enstitüsü 1968 taşocakları envanterine göre yurdumuzda 44 adet kil ruhsat sahası vardır. Fakat linyit ve alüminyum adı altında ve maden kanunu kapsamı içinde kömür ve boksitlerle birlikte işletilen pek çok kil yatağı vardır, bu tip yatakların en çok olduğu bölge İstanbul, Kilyos, Sarıyer, Kısır kaya, Ağaçlı bölgesi ile Beykoz-Şile arasındadır. Şiferton yataklarımız Zonguldak bölgesindedir, üretim 20 bin tona yakındır. Refrakter killer de genellikle Zonguldak-İstanbul arasında işletilir. Seramik killeri ise genellikle Bilecik –Söğüt bölgesinde işlenmektedir. Toplam refrakter ve seramik kil rezervimiz bilinen yataklar itibarıyla 7 milyon ton civarındadır. Fakat hiçbir bölgede bu konuda görünür ve işletilebilir rezerv çalışmaları yapılmamıştır. Sondajlı çalışmaların yapılması halinde yılda 50 000 tona yaklaştığı tahmin edilen yurtiçi tüketimini karşılayabilecek iyi kalite rezervleri bulmak mümkündür. Birçok bölgemizde ise kil, kömür ve boksit yatağı aynı anda bulunmaktadır. İngiltere’de madencilik sektöründe taşkömüründen sonra en önemli yeri kaolin ve seramik killeri almıştır. Üretim seramik killlerinde 700 000 t olup bunun yarısı ihraç edilmektedir. Büyük kil yatakları Almanya, A.B.D,Rusya, Japonya, Fransa; büyük şiferton yatakları Çekoslovakya, Güney Afrika ve Polonya ile Batı Almanya’da bulunur. Batı Almanya ve Çekoslovakya ‘da genellikle linyit yataklarının eşliğinde ateşe dayanıklı killer daha geniş yer tutar. Polonya’da taşkömürü formasyonuna bağlı şiferton yatakları ve üst kretase formasyonuna bağlı refrakter killer sık sık görülür, gerek yurdumuzda gerekse dünyada tersiyer formasyonunda özellikle Neojen havzalarında kil oluşumu son derece yaygındır (Akıncı, 1967).

1.4.13 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Killer kristalin yapılarına, kimyasal bileşimlerine, bulundukları ortamlarına göre sınıflandırılmıştır.

I. Amorf olanlar: Allofon grubu

II. Kristalin olanlar

a. iki tabakalı tipler (levhalı yapılar bir adet silis tetrahedral tabakası ile bir adet alüminyum oktahedral tabakasından ibarettir).

1. Eş boyutlu olanlar: Kaolin grubu; kaolinit, dikit, nakrit.

2. Uzamış olanlar; Halloyisit grubu

b. Üç tabakalı tipler (levhavi yapılar 2 silis tetrahedral tabakasıyla 1 adet merkezi dioktaedral veya trioktaedral tabakadan ibarettir).

1. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

a) Eş boyutlu olanlar; Montmorillonit grubu: montmorillonit, sasonit, vb.

b) Uzamış olanlar; Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.

2. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar; İllit grubu

c. Düzenli karışık tabakalı tipler (farklı tiplerin münavebeli tabakalarının düzenli istifleri) Klorit grubu

d. Zincir yapılı tipler (Grim, 1953)

Atapuljit, sepiolit, paligorsikit.

Bates, killeri dört grupta toplamıştır.

Kaolin grubu: kaolinit, halloyisit, allofan, dikit.

Serpantin grubu: krizotil, antigorit, pikrolit, Yu Yem stone.

İllit grubu: illit, glokonit.

Montmorillonit grubu: montmorillonit, hektorit, atapuljit, sepiolit (Bates, 1962).

H. Ries; ise killeri aşağıdaki şekilde sınıflar:

A. Kalıntı killeri:

1. Kaolinler:

a) Damarlar, damarların ayrışmasıyla;

b) Battaniye şeklinde damarlar, magmatik veya metamorfik sahalardaki ayrışma sonucu;

c) Replâsman (ornatma) yatakları;

d) Tabakalı yataklar, feldspatik kumtaşlarından türerler.

2.Kırmızı pişen killer, çeşitli kayalardan türerler.

B. Kolloidal killer, heyelan kitleleridir.

C. Taşınma sonucu meydana gelen killer;

1. Sedimenter olanlar

a) Denizel, b) Gölsel, c) Alüvyon ovaları d) Haliç, e) Delta

2. Buzul killeri.

3. Rüzgâr sürüklemesinin meydana getirdiği killer, lös killeri (Reis, 2001).

1.4.14. Klorit

Bu gruba giren kil minerallerinde strüktürel ünite bir mika benzeri (2,1)tabaka ile bir brusit tabakasından meydana gelmiştir. Bu bakımdan strüktürel ünite 2:1:1 veya 2,2 şeklinde gösterilmektedir. Topraklarda fazla bulunan klorit mineralleri sedimenter,bazaltik, ve serpantin kayaların parçalanmasıyla ortaya çıktığı gibi topraktada teşekkül edebilir.



Şekil 1.5 Kloritin Kristal Biçimi

Kimyasal Bileşimi, $(\text{Mg, Fe, Al})_6 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$

Kristal Sistemi, Monoklinik

Kristal Biçimi, Kristalleri levhamsı, pseudo-hegzagonal, bazen prizmatik; masif, toprağımsı

Sertlik, 2 – 3

Özgöl Ağırlık, 2,6 – 3.3

Dilinim, {001} mükemmel

Renk ve Şeffaflık, Yeşil; sarı, kahverengi

Parlaklık, Camsı

Ayrırcı Özellikleri, Tipik yeşil rengi, dilinimi, elastik olmayan yapraklanması

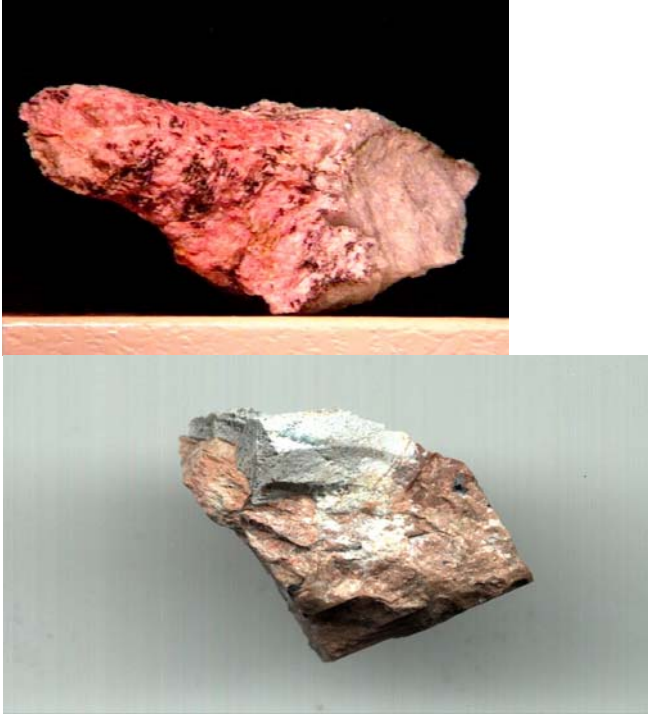
Bulunuşu, Klorit, magmatik kayalarda, piroksen, amfibol ve mika minerallerinin aliterasyonu ile oluşur. Metamorfik kayalarda yaygın olarak bulunan ve yeşil-şist fasilesini karakterize eden bir mineraldir.

1.4.15. Montmorillonit

Bu minerallerde birim yapı üç tabakadan meydana gelmiştir.İki silisyum tetrahedron tabakası arasında bir alüminyum oktahedron tabakası mevcuttur.Bu nedenle montmorillonit grubu kil minerallerine 2:1 tipide denir.Bütün tetrahedronların uçları aynı istikamette ve ünitenin merkezine doğrudur.Her bir silisyum tetrahedronun uç atomu ve oktahedron tabakasındaki hidroksiller ortak bir tabaka meydana getirir.Oktahedron ve tetrahedron tabakalarına ait ortak atom oksijendir.Ünitelerin üst üste yığılmaları sırasında , bu üniteler arasındaki oksijen-oksijen bağlarının zayıflığı kil minerallerinin birbirinden ayrılmasını kolaylaştırır.Su,polar moleküller ve katyonlar kristal ünitelerin arasına kolaylıkla girebilirler.Üniteler arasındaki mesafe katyonun veya organik molekülün cinsine göre değişir.Örneğin;tabakalar arası mesafe Mg saturasyonunda $14 \text{ \AA}$, Mg-Gliseron saturasyonunda $18 \text{ \AA}$ ve K saturasyonunda $12,5 \text{ \AA}$ dır (Akıncı, 1967).

Dioktahedral yapıda olan bir mineralin katyon değişim kapasitesi 80-150 me/100g dır.Oktahedron tabakasındaki Al' nin bir kısmı Mg ile yer değiştirebilir.Bu yerdeğiştirme oranı % 15 ' e kadar çıkabilir.Strüktürel ünite yük bakımından dengelenmiştir.Montmorillonit parçacıkları 0,1 mu dan daha

küçüktür. Büzülme ve su tutma özellikleri oldukça fazladır. Montmorillonit ismi, hidrat olabilen kil grubunu belirtmek üzere kullanıldığı gibi grup içerisindeki montmorilloniti ifade etmek üzere kullanılmaktadır.



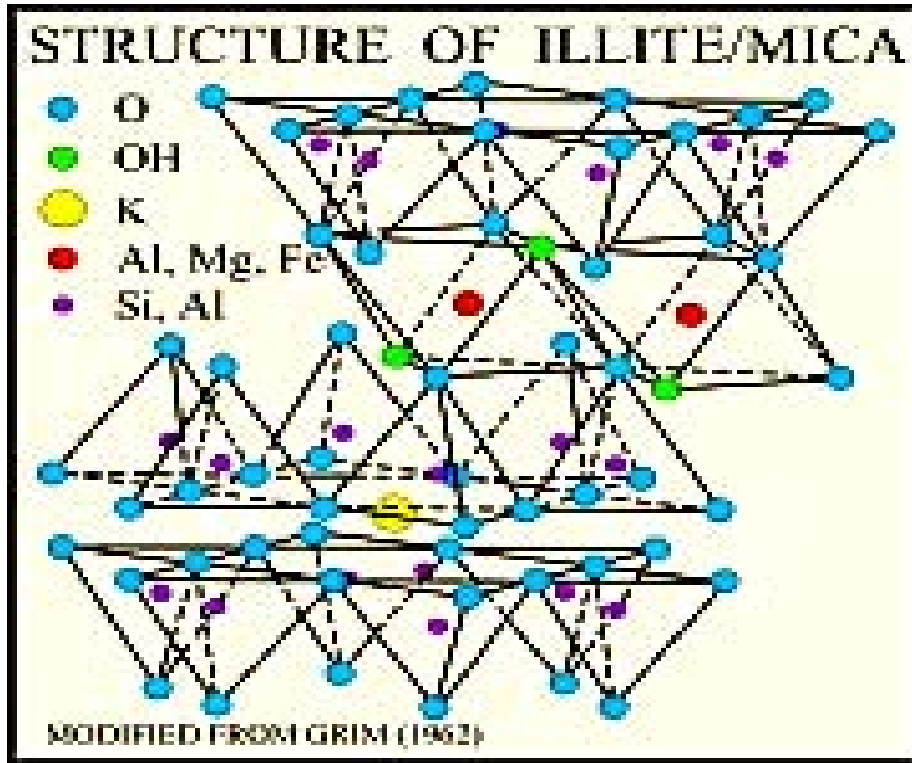
Şekil 1.6 Montmorlonit Mineralinin Görünüşü

1.4.16. İllit

İllit terimi, mika tipi kil minerallerini ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Hidrate mika teriminin kapsamı ise illitten daha geniştir. Bir primer mineral olan muskovite Si iyonlarının % 25'i Al ile yer değiştirmiştir. İllit minerallerinde oktahedron tabakasındaki Al'un bir kısmı Mg ile yer değiştirebilir. İllit muskovite göre daha az K^+ ihtiva eder. Bu gruba giren minerallerde esas strüktür montmorillitte olduğu gibi silisyum tetrahedron tabakasından meydana gelmiştir. Ünitenin montmorillonitten farkı Si atomlarının yerine Al atomlarının geçmesiyle ortaya çıkan negatif yükün K^+ atomları tarafından doyurulmasıdır. İllitte Si levhasındaki tetrahedronların merkezinde

mevcut Si atomlarının takriben % 15 'nin yerini Al almıştır. Strüktürel üniteler arasına yerleşmiş olan K atomlarının bağlayıcı etkisi nedeniyle illit minerallerinde ünitelerin genişlemesi çok güçtür. İllit tabakaları arasındaki mesafe doyurulan katyonun cinsine bağlı olmaksızın her zaman 10 Å'dur. Minerallerin katyon değişim kapasiteleri orta derecededir. İllit mineralleri K ve NH_4 fiksasyonunda önemli rol oynar.

İllit mika olan ve olmayan olarak iki kısma ayrılabilir. Mika olmayan illitler; primer minerallerin koloit ve iyonlar halinde ayrışmasıyla ortaya çıkan ürünlerin tekrar birleşmesiyle oluşurlar. Mika olan illitler ise, mika tabakaları arasındaki K iyonlarının eksilmeleri sonucu oluşurlar. İllit mineralleri toprakta zamanla parçalanmaya maruz kalır. Bu durumda K iyonları H iyonlarıyla yer değiştirir ve bağların zayıflaması sonucu kristal şişebilir. Bu mineraller toprakta K kaynağı olarak önem taşır.



Şekil 1.7 İllit Kristal Yapısı

1. 5 Bentonit

Ana minerali Na-montmorillonit olan killere Na-Bentonit, Ca-montmorillonit olan killere ise Ca-Bentonit denir. Su ile çok şişen sodyum bentonitlerin süspansiyonları uzun ömürlü olduğu halde, az şişen kalsiyum bentonitlerin süspansiyonları kısa ömürlüdür (Mingelgrin ve ark., 1978; Low ve Margheim, 1979). Çamur haline getirildiklerinde plastik özellik gösteren bentonitler içinde koloidal halde dağılmış diğer silikatlar da bulunmaktadır. Genellikle volkanik tüf ve küllerle karışık halde oluşmuşlardır. Beyaz, açık krem, açık mavi, açık yeşil, sarı, kahverenginin farklı tonları ve kırmızı renklerde bentonitlere rastlanmaktadır. Bazı bentonitlere dokunulduğu yağlı ve sabun gibi olduğu algılanır. Ca-Bentonit ile Na-bentonit karışımı olan bentonitler “ara bentonite (sub-bentonite)” olarak adlandırılmıştır. Potasyum içeren volkanik küllerin değişmesinden ortaya çıkan ve smektit-illit karma katmanlarını içeren killere “metabentonit” adı verilmiştir. Yün ve giysilerin temizlenmesinde kullanılan bazı smektit-attapulgit karışımını içeren killere çamaşırcı toprağı anlamına gelmek üzere İngilizce “fullers earth” denilmektedir. Asit, baz, tuz ve çeşitli organik maddelerle aktiflenerek bazı bentonitlerin sahip olduğu özellikler daha da geliştirilmektedir. Hidroklorik asit ya da sülfürik asitle işlenerek aktiflenen Ca-bentonit, ara-bentonit ve metabentonitlerin inorganik ve organik molekül ve iyonları adsorpalama gücü yükselmektedir. Sodyum hidroksit gibi kuvvetli bir baz ya da Na_2CO_3 gibi bazik bir tuzla işlenerek Ca-bentonitlerden tersinir olarak Na-bentonitlere geçilmektedir. Bu yoldan bentonitin verdiği süspansiyonların ömrü uzatılarak reolojik, özellikleri büyük ölçüde değiştirilmektedir. Daha çok Na-bentonitlerin organik maddelerle işlenmesi sırasında oldukça büyük organik moleküller smektit minerallerinin katmanları arasına girip bentonitin reolojik, adsorplama ve katalitik özelliklerini değiştirmektedirler. Organik moleküllerin girmesi ile katmanları birbirinden büyük ölçüde, uzaklaşan organokil ya da organobentonitlere İngilizcede “pillared clay” adı verilmektedir (Kul, 1994).

1. 5. 1. Bentonitlerin özellikleri

İnorganik ve organik molekül ya da iyonları adsorplama ve değiştirme güçleri yanında katalitik etkinliklerinin de yüksek olması bentonitlerin teknolojik önemini ortaya koymaktadır. Bentonitlerin adsorplama gücü partiküller arası ve partikül içi gözeneklilikten kaynaklanmaktadır. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara "mikrogözenek", 2 nm ile 50 nm arasında olanlara "makrogözenek" adı verilmektedir (Gregg ve Sing, 1982). Bentonitler her türden gözenek içermektedir. Yüzey alanı büyük ölçüde mikro ve mezogözenek duvarlarından kaynaklanmaktadır. Partiküller arasında yer alan makrogözenek duvarlarının yüzey alanına katkısı ihmal edilebilecek kadar az olmaktadır. Gözenek hacmi ise mikro ve makro gözenekler yanında büyük ölçüde makrogözeneklerden kaynaklanmaktadır (Paterson, 1987). Yüzey alanı, mikro-ve mezo gözenek hacimleri yanında mikro-ve mezogözenek boyut dağılımları gibi adsorplama özellikleri genellikle azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermiyle belirlenir. Bentonitin bir gramının yüzey alanı ve gözenek hacmine sırayla "ölgül yüzey alanı" ve "ölgül gözenek hacmi" adı verilir. Azotun 77 K'deki adsorpsiyon verileri kullanılarak Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller (BET), Harkins-Jura, de Boer-Lippens ve Dubinin-Rudushkevich-Kaganer yöntemlerinden biri ile bentonitlerin ölgül yüzey alanı belirlenir. Ölgül yüzey alanı genellikle standart olarak kabul edilen BET yöntemi ile bulunur. Ölgül mikrogözenek hacmi azotun 77 K'deki adsorpsiyon verileri kullanılarak Dubinin'in hacim dolma kuramı yardımıyla bulunmaktadır (Gregg ve Sing, 1982). Mikro ve mezogözeneklerin toplam ölgül hacmi azotun 77 K'deki desorpsiyon izoterminden $P/P_0 = 0,96$ bağıl denge basıncına karşılık gelen azot miktarı alınarak hesaplanır. Bu bağıl denge basıncına mikrogözeneklerin tümüyle dolu olması yanında kılcal yoğunlaşma ile mezogözeneklerin de tümüyle sıvı ile dolduğu varsayılmaktadır. Sıvı azotun hacmi gözenek hacmine eşit alınarak mikro-ve mezogözeneklerin toplam ölgül hacmine geçilmektedir. Bu toplamdan ölgül mikrogözenek hacmi çıkarılarak ölgül mezogözenek hacmi hesaplanmaktadır. Bağıl denge basıncı $0,35 < P/P_0 < 1$ arasında iken belirlenen desorpsiyon izoterminden, Kelvin denklemi yardımıyla mezogözenek boyut dağılımı belirlenmektedir (Gregg ve Sing,

1982). Makrogözenek hacmi ve makrogözenek boyut dağılımı cive porozimetresi ile bulunmaktadır. Toplam özgül gözenek hacmi sıvı ile doyurma ya da helyum- civa yöntemlerinden biri ile ölçülür.

Gaz ve buhar için türetilen adsorpsiyon denklemleri organik maddeler yanında inorganik ve organik iyonların adsorpsiyonu için de kullanılmaktadır. Organik molekül ya da iyonlar bentonitlerin ana mineralleri olan smektitlerin katmanları arasına girerek adsorplanırlar. Katman yüzeylerinin yük yoğunluğuna bağlı olarak organik molekül ya da iyonlar farklı doğrultularda yönelerek bentonitlerin şişmesine yol açarlar. Adsorplanmış moleküller, iyonlar ya da polimerler ile kil mineralleri arasındaki etkileşmeler termodinamik etkileşmeler termodinamik, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle araştırılmaktadır. Adsorpsiyon ısı ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri bentonitlerin özelliklerinin anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Bentonitler sıvı karışımlardan seçimli adsorpsiyon yapabilmektedir. İki bileşenli organik sıvı karışımlarından yapılan seçimli adsorpsiyon ölçülerek bentonitlerin özgül yüzey alanına geçilir (Kippling, 1965). Gözeneklilik bentonitlerin bazı mekanik ve termik özelliklerini de etkilemektedir.

Bentonitler iyon değiştirebildikleri gibi iyon da adsorplayabilirler. Adsorpsiyon ve iyon değişimi partiküllerin yüzey yük yoğunluğunu değiştirerek bentonitlerin koloidal özelliklerini etkilemektedir (Adams, 1978). Bentonitlerin katyon değiştirme kapasitesi metilen mavisinin kimyasal adsorpsiyon derişimine bağımlı olan fiziksel adsorpsiyonundan kolaylıkla ayrılabilir. Bentonitlerin katyon değiştirme kapasitesi diğer yollarda ve özellikle spektroskopik yoldan da belirlenebilir. Bentonitler birer katı asit gibi davranmaktadırlar. Değişebilen katyonlar ya da kristalden ayrılan iyonlar yerine geçen hidrojen iyonları Brönsted asitliğinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Asit aktivasyonu ile bentonitlerin yüzey asitlikleri ve katalitik etkinlikleri daha da geliştirilmektedir (Adams ve ark., 1978). Bentonitlerdeki asitliğin çözücü ile değişimi yanında bentonit içindeki kil minerallerinin organik asit, baz ve tuzlarla etkileşmesi araştırılmaktadır. Asit, baz, tuz ve organik maddelerle işlenen bentonitler içindeki kil minerallerinin kristal yapısında meydana gelen değişikliklerin mekanik, termik, elektriksel, reolojik ve koloidal özellikler yanında adsorplama ve katalitik özellikleri de

nasıl etkilediği sürekli araştırılmaktadır. Bentonitlerin katyon değiştirme kapasitesi, iyon değişimi ve iyon adsorpsiyonu gibi özelliklerinin işleme koşulları, nem, enerji alışverişi, yüzey asitliği, yük yoğunluğu, gözeneklilik ve gözenek boyut dağılımı gibi etkenlerle nasıl değiştiğinin belirlenmesi için ayrıntılı araştırmalar yürütülmektedir. Bentonit içindeki smektit minerallerinin içerdiği hidroksil gruplarının kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonlar sırasındaki işlevleri yanında katalitik etkinliğe katkıları incelenmektedir. Bentonitlerin ana mineralleri olan smektitlerin katmanları arasındaki gözenekler birer mikroreaktör işlevindedirler. Bu mikroreaktörler içinde Brönsted ve Lewis asit merkezleri yanında değişebilen katyonlar bazı organik tepkimeleri katalizlemektedir. Aklenlerin hidrojenasyonu, hidrokarbonların alkol ve etere dönüşümünü, aldehytlerin oluşumu, Diels – Alder tepkimeleri, Friedel – Crafts tepkimeleri, elektrofilik aromatik ntolama, amino asit ve enzimlerin oluşumu yanında optik izomerlerin sentezi bentonitlerle katalizlenerek yürütülmektedir. Seçiciliği yüksek olan kil mineralleri istenilmeyen bazı geri tepkimeleri önlemektedir. Smektit katmanları arasına sıkışan maddeler yalnızca bir türden ürün verecek şekilde birleşmeye zorlanmaktadır. Katmanlar arasındaki değişebilen katyonlarla organik moleküller arasında iç kelatlaşma olmakla ve birer aktiflenmiş kompleks işlevinde olan bu organometalik bileşikler parçalanarak yeni ürünler vermektedir. Deniz suyu ile kil mineralleri arasında oksijen izotopları değişimi olmaktadır.

1. 6. Deney Sistemlerinin Optimizasyonu ve Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)

Endüstriyel boyutlarda bir işletmenin tasarlanması, beraberinde büyük problemler de getirmektedir. Bu problemlerin başında, kurulacak olan sistemin en uygun şartlarda çalıştırılması, istenen kalitede ürünün elde edilmesi ve en ekonomik maliyetin sağlanması gelir. Kimyasal teknolojiler açısından bakıldığında bir işletmede istenen kalitede ve verimde ürün elde edilmesi için pH, sıcaklık, derişim vb. gibi ayarlanabilen parametreler önem kazanmaktadır. Bu parametrelerin en uygun değerlerinin belirlenmesi için çok fazla deney yapmak gerekmektedir. Bu deneyler zaman, malzeme ve maliyet giderimini artırmaktadır.

Kimyasal bir reaksiyonda; eğer reaksiyon mekanizması hakkında yeteri kadar bilgi varsa, bu durumda başlangıç reaksiyon şartları ve sonuç arasında bir mekanistik model kurulabilir (Hwang ve Hansen, 1997). Biyoteknolojik çalışmalarda, örneğin; atık suların biyolojik olarak arıtılmasında veya mikrobiyal çoğalma gibi işlemlerde bir model kurmak için yeteri kadar temel bilgi yoktur. Bu durumda, deneysel modeller ve istatistiksel analiz yöntemleri önemli bir rol oynar ve proses koşullarının optimizasyonu, verimi ve maliyetini düşürme bakımından önemli avantajlar sağlar. Bu yöntemlerin etkin kullanımı ile prosesin kontrol edilmesi oldukça kolaydır. Bu yöntemlerin başında cevap yüzey yöntemi gelmektedir

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Adsorpsiyon üzerine yapılmış çalışmaların birçoğu toprak ve nehir tortularının ağır metal adsorpsiyonunu inceler. Toprağın ve nehir tortularının çevresel şartları oldukça farklı olmasına rağmen etkileşimleri fiziko kimyasal şartlara bağlı olarak benzer mekanizmalar gösterir. Bu çalışmalardan bizim dikkatimizi çeken çalışmalar ise, kil üzerine sulu çözeltiden ağır metal adsorpsiyonudur. Fakat bu adsorpsiyon mekanizması oldukça zor ve komplekstir (Kipling, 1965)

Deneysel ağır metal adsorpsiyon çalışmaları farklı metal tiplerini dikkate alarak kil minerallerinin yüzey kompleksleri hakkında bilgilenmemizi sağlar. Killerin ve tortuların metallerle ilişkisini anlamamıza yardımcı olur (Helios ve ark. , 1995; Abollino ve ark. 2003).

Abollino ve ark. (2003) Na- Montmorillonit üzerine yedi metalin (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) adsorpsiyonuyla, pH'nın fonksiyonu ligatların varlığı farklı kararlılıktaki metallerin kompleks yapılarını çalışmışlardır. Na-Montmorillonitin toplam kapasitesine karşı bu metalleri belirlemişlerdir sonuçta ise Na-montmorillonitin toplam kapasitesinin çalışılan tüm metalleri oldukça iyi tuttuğunu ıspatlamışlardır. Killerin metalleri adsorplama sırasının ise $Mn < veya = Pb < veya = Cd < veya = Zn < Ni < Cu < Cr$ olduğunu göstermişlerdir.

Kipling tarafından organik bileşiklerin bazı katılar üzerinde adsorpsiyonuyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Ancak çözeltiden adsorpsiyonla ilgili çalışmalar kısmen daha az ve çözeltiden adsorpsiyon zor ve komplike olduğu bilinmektedir (Gökırmak 2006).

Değişebilir katyonlar bentonitin su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastisiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilediğini bulmuşlardır. Kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki etkileşimde etkin olan parametrelerden birisi pH olduğunu ve düşük pH değerleri ağır metallerin kil mineralleri üzerinde adsorplanma seviyesini azalttığını açıklamışlardır (Bakırcı, 1990).

Çözeltiden adsorpsiyonun termodinamiği hakkında birçok çalışma vardır. Ancak bunların çoğu sulu çözeltiler üzerinde yapılmıştır. Zhao ve ark. (1994), yaptıkları

Çalışmalarda silikajel üzerine zelti ortamında bulunan bazı organik maddelerin tutunması sonucunda elde ettikleri verilerden yararlanarak standart serbest enerji değişimini hesaplamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. Atomik adsorpsiyon spektrometresi
2. Etüv
3. Elektronik terazi
4. Termostatlı karıştırıcı (shaker)
5. Santrifüj
6. Elek
7. Cam malzeme olarak; erlen, beher, pipet, mezür, desikatör, huni, balon joje
8. New Brunswick Scientific Edison N. J. USA marka shaker
9. Süzgeç kâğıdı

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Ağır metal olarak merc'ten temin edilen kurşun nitrat kullanıldı

Adsorban olarak Kütahya-Reşadiye bentonit kullanıldı

Yüzey değişimleri için baz olarak yeterli miktarda Na_2CO_3 kullanıldı. Reaksiyon ürünün yıkanması için ise %3'lük HCl kullanıldı. Bu kimyasalların hemen hemen tümü Merc firmasından temin edildi.

3. 2. Yöntem

3.2.1 Orijinal Bentonitini Hazırlanması

Bir miktar orijinal bentonit alınıp 200 ile 400 meşlik elekten geçirildi. Elekten geçirilen bentonit 100 C sıcaklıkta 2 gece etüv de bekletildi. Daha sonra nemi uzaklaştırılmış olan bentonit etüv den alınıp kullanılmak üzere desikatöre konuldu.

3. 2. 2. Killerin Na_2CO_3 ile Muamelesi

0, 8 gr Na_2CO_3 alınıp doygun bir çözelti oluncaya kadar suda çözündü. Sonra bu hazırlanmış olan çözelti killerin 40 ar gramı ile muamele edildi. Ve karışımlar mekanik

karıştırıcı ile 1 saat karıştırıldı. Numuneler daha sonra 800 °C ye ısıtılmış fırında 2 saat süreyle bekletildi. Reaksiyon ürünü %3'lük HCl çözeltisiyle iyice yıkanıp süzüldü. Elde edilen katı oda sıcaklığında kurutuldu.

3. 2. 3. Sıcaklık, pH ve Derişim Deneyleri

Yukarda hazırlanmış olan iki adsorbent madde Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.5' de verilen derişim sıcaklık ve pH' larda çalışılarak optimum şartlar belirlendi.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda maddeler halinde sınıflandırılmıştır:

- 1.Adsorbentin belirlenmesi ve kullanıma hazır hale getirilmesi.
- 2.Adsorbsiyon için çalışılacak parametrelerin belirlenmesi ve bu parametrelerin elimine edilebilmesi için Plackett-Burman(PBT) deneylerinin gerçekleştirilmesi.
- 3.Önemli parametreler belirlendikten sonra Steepest Ascent deneyleri ile optimuma en uygun aralıkların belirlenmesi.
- 4.Merkezi Kompozit tasarım deneyleriyle Optimizasyonun gerçekleştirilmesi.
- 5.Kinetik verilerin değerlendirilmesi ve termodinamik parametrelerin hesaplanması.
- 6.Çalışılan adsorbentin yüzey özelliklerinin yorumlanması

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

MKT (CCD) deneyleri ve sonuçları (Bazlı bentonit için)

CCD için alınan bağımsız değişkenlerin kodlaması çizelge 4.1' de verilmiştir. Bazlı bentonit üzerine Pb^{+2} adsorpsiyonu için yapılan CCD deneyler ve sonuçları çizelge 4.1' de verilmiştir.

Sonuçların uyumlu olduğu **kuadratik modelin** istatistiksel önemi Çizelge' da gösterilen ANOVA testi ile değerlendirildi. Sonuçlara bakıldığında önerilen modelde $p < 0,05$ ($< 0,0001$) olduğu görülmektedir. Bu da önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak yaklaşık %99,99 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Bu durumda R^2 değeri 0,96 olarak bulunmuştur. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların %96 sinin bu model ile açıklanabileceği anlamına gelmektedir (Amini ve ark., 2008).

Anova testinden sonra Pb^{+2} adsorpsiyonunu derişim, sıcaklık ve pH bir fonksiyonu olarak veren kuadratik model eşitliği (model tarafından önerilen) kodlu ve gerçek değerleri ile Eşitlik (4.1) ve (4.2) de verilmiştir.

Adsorpsiyon, mg/gr (Kodlu değerler için) = $+51.75 + 19.03.A(DERISIM) + 0.13.$

$B(SICAKLIK) + 6.59. C (pH) + 0.61. A^2 - 3.91. B^2 - 3.93. C^2 + 1.12. A . B + 5.28. A . C - 1.18. B.C$
(4.1)

Adsorpsiyon, mg/gr (Gerçek değerler için) = $-45.85201 - 0.13378.$

$DERISIM + 2.44950.SICAKLIK + 10.69375. pH + 1.20153E-003. DERISIM^2 -$
 $0.039101.SICAKLIK^2 - 0.98240. pH^2 + 5.00000E-003. DERISIM. SICAKLIK + 0.11722.$
 $DERISIM .pH - 0.058750. SICAKLIK. pH$ (4.2)

X_1, X_2, X_3 ; bağımsız değişkenlerin etkisini,

X_1^2, X_2^2, X_3^2 ; bağımsız değişkenlerin üstel etkisini,

X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3 ; bağımsız değişkenlerin içsel (interaksiyon) etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.1 Bağımsız değişkenlerin kodlaması.

Değişkenler	Sembol	Kodlama				
		-1.682	-1	0	1	+1.682
Derişim ppm	X ₁	14	32.5	52.5	75	90
Sıcaklık C ⁰	X ₂	13.2	20	30	40	46.9
pH	X ₃	2.7	4	6	8	9,5

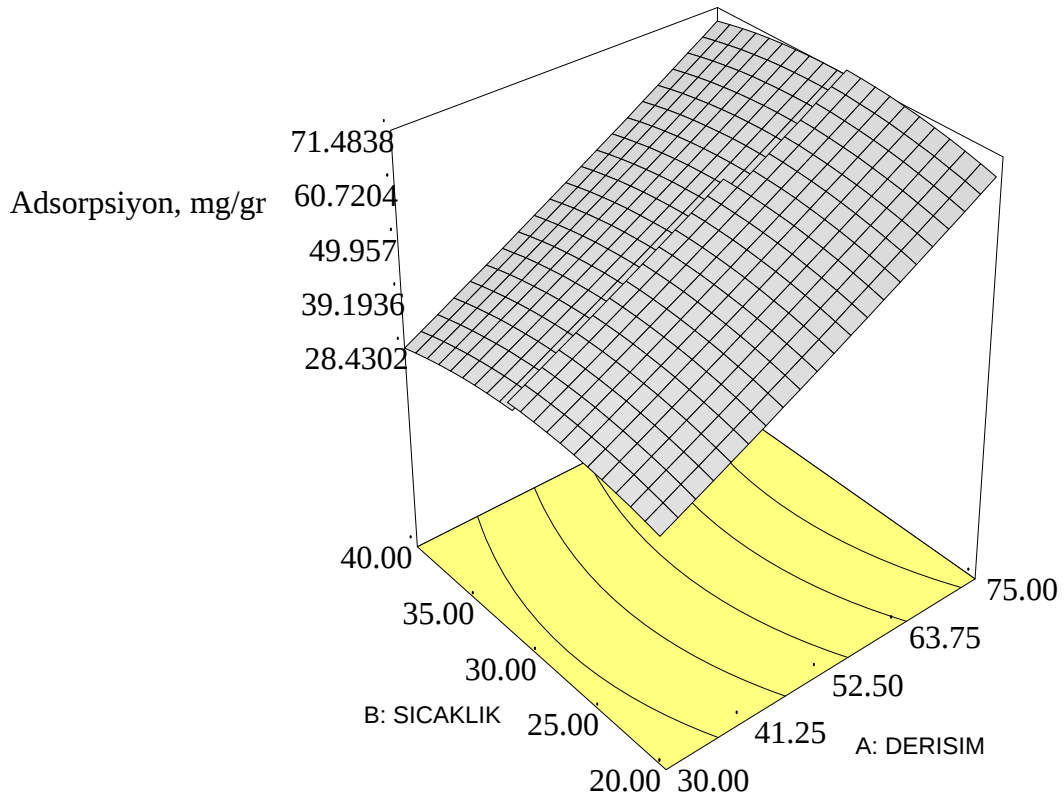
Çizelge 4.2 Pb⁺² adsorpsiyonunun optimizasyonu için MKT deneyleri ve sonuçları

Deney no.	Baş. Derşimi (X ₁)	Sıcaklık (⁰ C) (X ₂)	pH (X ₃)	Adsorbe edilen Pb ⁺² , (mg/gr)
1	75	40	8	74,592
2	30	20	4	29,8035
3	52.5	13.18	6	38,346
4	75	20	4	50,762
5	52.5	30	6	52,224
6	52.5	30	6	52,367
7	52.5	30	2.64	21,938
8	30	40	4	29,835
9	52.5	30	9.36	52,410
10	52.5	30	6	51,3661
11	30	20	8	29,816
12	30	40	8	28,105
13	52.5	30	6	52,208
14	52.5	30	6	52,149
15	90.34	30	6	85,473
16	75	20	8	74,835
17	75	40	4	58,249
18	52.5	46.82	6	36,1228
19	52.5	30	6	51,626
20	14.66	30	6	14,620

Çizelge 4.3 Pb⁺² biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT anova sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	F-değeri	P-değeri
Model	6210.99	9	29.95	< 0.0001
A	4944.98	1	214.63	< 0.0001
B	0.25	1	0.011	0.9197
C	593.69	1	25.77	0.0005
A ₂	5.33	1	0.23	0.6408
B ₂	220.34	1	9.56	0.0114
C ₂	222.53	1	9.66	0.0111
AB	10.13	1	0.44	0.5224
AC	222.61	1	9.66	0.0111
BC	11.05	1	0.48	0.5045

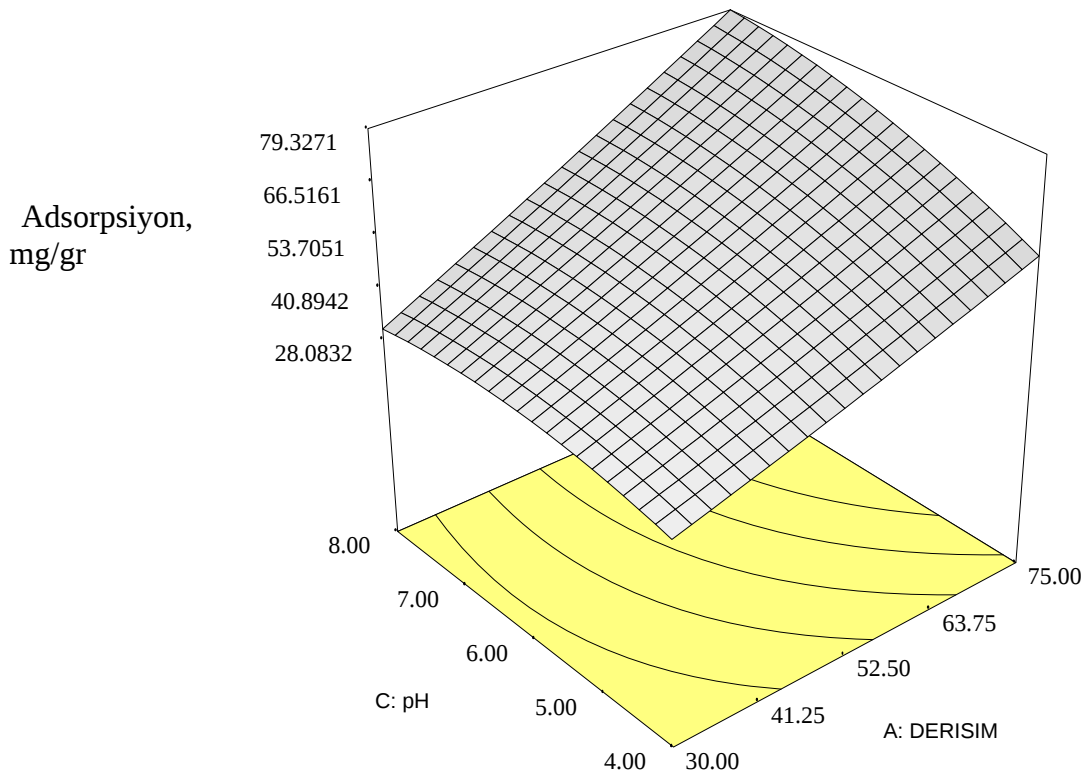
R²= 0.9642



Şekil 4.1. Sıcaklık ve derişimin adsorbe edilen Pb⁺² üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

Şekil 4,2 de adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde maksimum adsorpsiyonun yaklaşık 30-35° C aralığında olduğu görülmektedir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon artmış, yaklaşık 30-35° C de maksimum seviyeye ulaşmıştır. Daha sonra ise çok az azalmıştır. İlk başlarda artan sıcaklıkla metal partiküllerinin kinetik enerjileri çözeltinin artan sıcaklığı ile artmıştır. Buda adsorpsiyon üzerine olumlu etki yapmış olabilir. Daha sona ise artan sıcaklıkla adsorbe edilen miktarın azalmasına adsorbent üzerindeki aktif bağ sitelerinin zarar görmüş olabileceği de katkı sağlamış olabilir (Padmavathy, 2003).

Şekil 4.2 de, Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi incelendiğinde görüldüğü gibi 75 mg/L'ye kadar adsorpsiyonda artış söz konusudur. Metal adsorpsiyonundaki gözlenen artış metal iyonlarına karşı daha az ilgili olan sitelerin artan metal iyonları ile elektrostatik etkileşimlerinin artmasından dolayıdır. Başlangıç konsantrasyonu sulu ve katı fazları arasındaki Pb^{+2} iyonlarının bütün kütle transfer dayanıklılığını yenmek için önemli bir yürütücü kuvvet sağlar. Bundan dolayı daha yüksek konsantrasyonlarda Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin artması doğaldır (Özsoy ve ark.,2008) 2008).



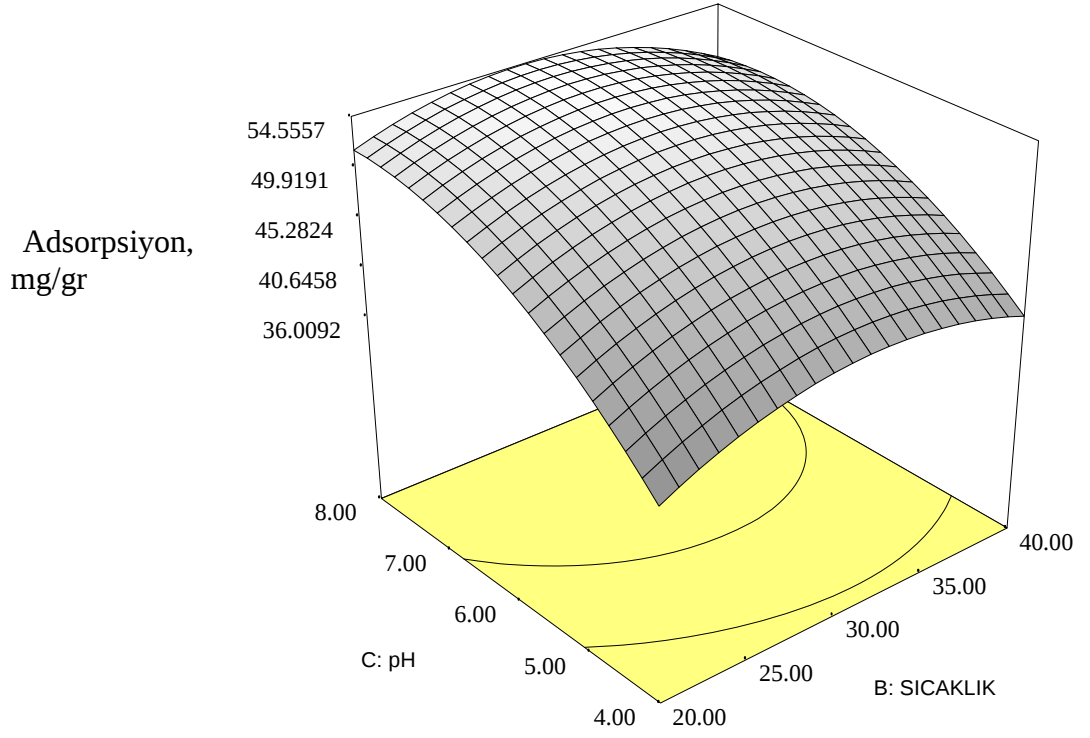
Şekil 4.2. pH ve derişimin adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

Şekil 4,3, Pb^{+2} adsorpsiyonuna pH ve derişimin etkileşim etkisini göstermektedir. Çözeltilinin pH'sı yaklaşık 4' den 7'ye arttığı zaman adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Daha sonra ise hemen hemen stabil hale gelmiştir.

Düşük pH'da, adsorbent yüzeyinin yükü pozitif olur. Bunun sonucunda metal katyonları yüzeye daha az ilgi duyarlar ve adsorpsiyon azalır. Düşük pH' larda H^+ iyonları aktif siteler için kurşun iyonları ile yarışacaktır. Bundan dolayı adsorpsiyon düşük olacaktır. pH arttığı zaman hidrojen iyonlarının rekabet etkisi azalacak ve sonuç olarak metal adsorpsiyonu artacaktır.

Hücre yüzeyi üzerindeki negatif yük yoğunluğu ise metal bağlanma sitelerinin deprotonlaşmasından dolayı artan pH ile artar. Daha sonra metal iyonları sitelere bağlanmak için daha fazla ilgi gösterir (Tunalı ve ark., 2006).

Şekil 4,4 ise pH ve sıcaklık arasındaki etkileşimi göstermektedir. pH ve sıcaklık ile ilgili açıklamalar daha önce yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyonun, yaklaşık pH 7 de ve yaklaşık 30-35° C' de gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.3. pH ve sıcaklığın adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

MKT (CCD) deneyleri ve sonuçları (Doğal bentonit için)

CCD için alınan bağımsız değişkenlerin kodlaması çizelge 4.4' de verilmiştir. Doğal bentonit üzerine Pb^{+2} adsorpsiyonu için yapılan CCD deneyleri ve sonuçları çizelge 4.5' de verilmiştir.

Sonuçların uyumlu olduğu quadratik modelin istatistiksel önemi Çizelge' da gösterilen ANOVA testi ile değerlendirildi. Sonuçlara bakıldığında önerilen modelde $p < 0,05$ ($< 0,0001$) olduğu görülmektedir. Bu da önerilen model eşitliğinin istatistiksel olarak yaklaşık %99,99 güven aralığında önemli olduğunu göstermektedir. Bu durumda R^2 değeri 0,98 olarak bulunmuştur. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve yapılan çalışmaların %98 sinin bu model ile açıklanabileceği anlamına gelmektedir (Amini ve ark., 2008).

Anova testinden sonra Pb^{+2} adsorpsiyonunu derişim, sıcaklık ve pH bir fonksiyonu olarak veren quadratik model eşitliği (model tarafından önerilen) kodlu ve gerçek değerleri ile Eşitlik 4.3 ve 4.4' de verilmiştir.

$$\text{Adsorpsiyon, mg/g (Kodlu değerler için)} = +49.05 + 21.29. A + 0.25. B + 3.25. C \\ + 0.93.A^2 + 0.96. B^2 - 2.55. C^2 + 0.59. A. B + 1.29. A. C - 0.34. B . C \quad (4.3)$$

$$\text{Adsorpsiyon, mg/g (Gerçek değerler için)} = -10.25812 + 0.50363. \text{ DERISIM} - 0.59014. \\ \text{SICAKLIK} + 8.28678. \text{ pH} + 1.83612E-003. \text{ DERISIM}^2 + 9.64889E-003. \text{ SICAKLIK}^2 \\ - 0.63824. \text{ pH}^2 + 2.61111E-003. \text{ DERISIM} . \text{ SICAKLIK} + 0.028611. \text{ DERISIM} . \text{ pH} - \\ 0.016875. \text{ SICAKLIK} . \text{ pH} \quad (4.4)$$

X_1, X_2, X_3 ; bağımsız değişkenlerin etkisini,
 X_1^2, X_2^2, X_3^2 ; bağımsız değişkenlerin üstel etkisini,
 X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3 ; bağımsız değişkenlerin içsel (interaksiyon) etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.4 Bağımsız değişkenlerin kodlaması

Kodlama				
-1.682	-1	0	1	+1.682

Değişkenler	Sembol					
Derişim ppm	X ₁	14	32.5	52.5	75	90
Sıcaklık °C	X ₂	13.2	20	30	40	46.9
pH	X ₃	2.7	4	6	8	9,5

Çizelge 4.5 Pb⁺² adsorpsiyonunun optimizasyonu için MKT deneyleri ve sonuçları

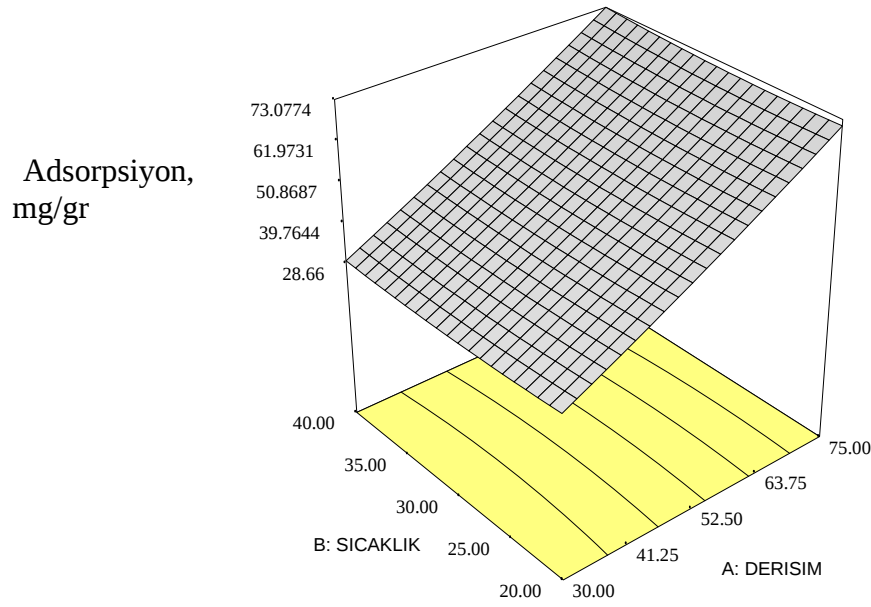
Deney no.	Baş. Derşimi (X ₁)	Sıcaklık (°C) (X ₂)	pH (X ₃)	Adsorbe edilen Pb ⁺² , (mg/gr)
1	75	40	8	73.1
2	30	20	4	28.3
3	52.5	13.18	6	50.8
4	75	20	4	65.2
5	52.5	30	6	47.7
6	52.5	30	6	48.7
7	52.5	30	2.64	31.4
8	30	40	4	27.7
9	52.5	30	9.36	50.1
10	52.5	30	6	50
11	30	20	8	28.6
12	30	40	8	28.7
13	52.5	30	6	51.2
14	52.5	30	6	50.8
15	90.34	30	6	87.5
16	75	20	8	72.7
17	75	40	4	69
18	52.5	46.82	6	50.6
19	52.5	30	6	46.3
20	14.66	30	6	13.7

Çizelge 4.6 Pb⁺² biyosorpsiyonunun optimizasyonu için MKT anova sonuçları

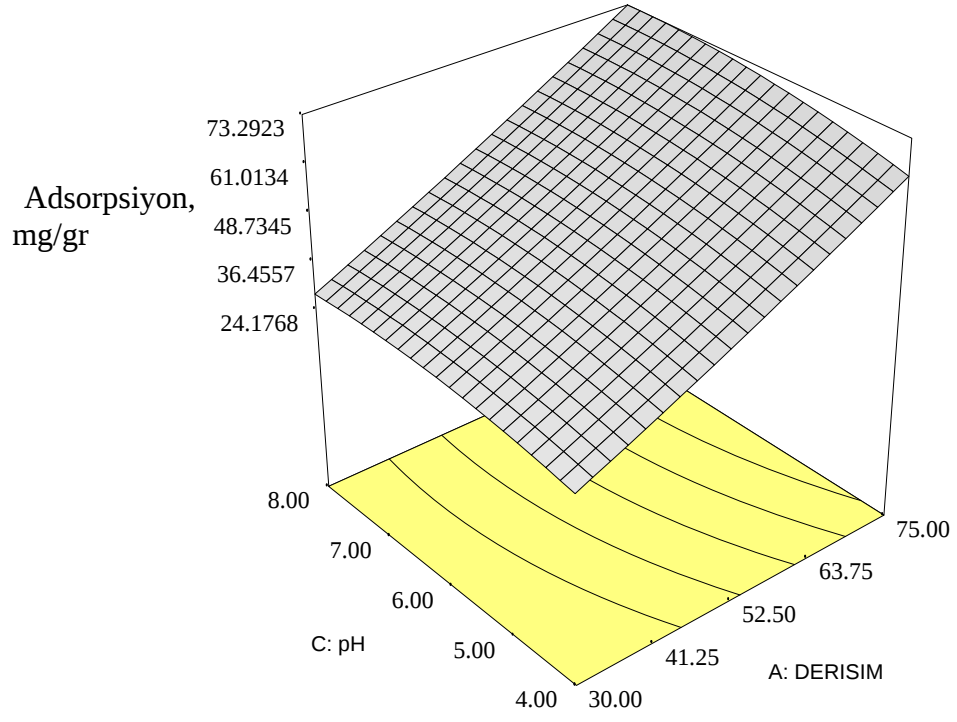
Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	F-değeri	P-değeri
Model	6487.01	9	81.44	< 0.0001

<i>A</i>	6192.8	1	699.75	< 0.0001
<i>B</i>	0.83	1	0.094	0.7659
<i>C</i>	144.02	1	16.27	0.0024
<i>A</i> ₂	12.45	1	1.41	0.263
<i>B</i> ₂	13.42	1	1.52	0.2464
<i>C</i> ₂	93.93	1	10.61	0.0086
<i>AB</i>	2.76	1	0.31	0.5887
<i>AC</i>	13.26	1	1.5	0.249
<i>BC</i>	0.91	1	0.1	0.7549

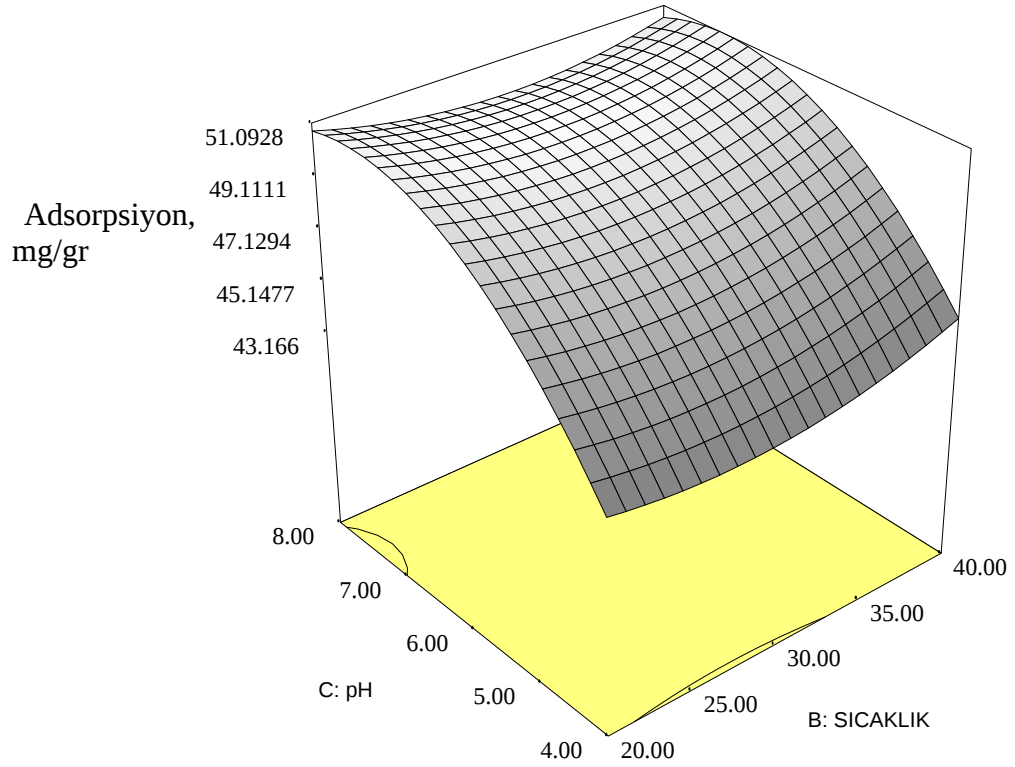
R²= 0.98



Şekil 4.4. Sıcaklık ve derişimin adsorbe edilen Pb⁺² üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik



Şekil 4.5. pH ve derişimin adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik



Şekil 4.6. pH ve sıcaklığın adsorbe edilen Pb^{+2} üzerine etkisini gösteren üç boyutlu grafik

Şekil 4.2 de adsorpsiyon üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde maksimum adsorpsiyonun yaklaşık $30-35^{\circ}C$ aralığında olduğu görülmektedir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon artmış, yaklaşık $30-35^{\circ}C$ de maksimum seviyeye ulaşmıştır. Daha onra ise çok az azalmıştır. İlk başlarda artan sıcaklıkla metal partiküllerinin kinetik enerjileri çözeltinin artan sıcaklığı ile artmıştır. Buda adsorpsiyon üzerine olumlu etki yapmış olabilir. Daha sona ise artan sıcaklıkla adsorbe edilen miktarın azalmasına adsorbent üzerindeki aktif bağ sitelerinin zarar görmüş olabileceği de katkı sağlamış olabilir (Padmavathy, 2003).

Şekil 4.2 de, Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi incelendiğinde görüldüğü gibi 75 mg/L 'ye kadar adsorpsiyonda artış söz konusudur.. Metal adsorpsiyonundaki gözlenen artış metal iyonlarına karşı daha az ilgili olan sitelerin artan

metal iyonları ile elektrostatik etkileşimlerinin artmasından dolayıdır. Başlangıç konsantrasyonu sulu ve katı fazları arasındaki Pb^{+2} iyonlarının bütün kütle transfer dayanıklılığını yenmek için önemli bir yürütücü kuvvet sağlar. Bundan dolayı daha yüksek konsantrasyonlarda Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin artması doğaldır (Özsoy ve ark., 2008).

Şekil 4,3, Pb^{+2} adsorpsiyonuna pH ve derişimin etkileşim etkisini göstermektedir. Çözeltilerin pH'sı yaklaşık 4' den 7'ye arttığı zaman adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Daha sonra ise hemen hemen stabil hale gelmiştir.

Düşük pH'da, adsorbent yüzeyinin yükü pozitif olur. Bunun sonucunda metal katyonları yüzeye daha az ilgi duyarlar ve adsorpsiyon azalır. Düşük pH' larda H^+ iyonları aktif siteler için kurşun iyonları ile yarışacaktır. Bundan dolayı adsorpsiyon düşük olacaktır. pH arttığı zaman hidrojen iyonlarının rekabet etkisi azalacak ve sonuç olarak metal adsorpsiyonu artacaktır.

Hücre yüzeyi üzerindeki negatif yük yoğunluğu ise metal bağlanma sitelerinin deprotonlaşmasından dolayı artan pH ile artar. Daha sonra metal iyonları sitelere bağlanmak için daha fazla ilgi gösterir (Tunalı ve ark., 2006).

Şekil 4,4 ise pH ve sıcaklık arasındaki etkileşimi göstermektedir. pH ve sıcaklık ile ilgili açıklamalar daha önce yapılmıştır. Maksimum adsorpsiyonun, yaklaşık pH 7 de ve yaklaşık 30-35° C' de gerçekleştiği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Aeeto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, K., 2003. Adsorption on heavy metals on Na-montmorillonite effect of pH and organic substances, **Water Research**. 37-(3):1619–1627.
- Adams, J.M., 1978. The Reactionary Character of Clays, **Spectrum**. 158:8–11
- Akıncı, O. 1967. Eskişehir 124-C. 1 paftasının jeolojisi ve tabakalı lüle taşı zuhurları. **M.T. A. Derg.** 68, 21–26.
- Amini, M., Younesi, H., Bahramifar, N., Zinatizadeh Lorestani, A. A., Ghorbani, F., Daneshi, A., Sharifzadeh, M., 2008. Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*. **Journal of Hazardous Materials**. 154: 694–702.
- Atanassova, I., 1999. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. **Water, Air and Soil Pollutio**, 74 (11):113, 115–125.
- Bakırcı, İ., 1990. Pestisitlerin Özellikleri. Tayin Metotları, Çevreye Zararları, Gıda Zincirine Girişi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri Hakkında Bir İnceleme. Yüksek lisans tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Baş , A.L., Demet, Ö., 1992. Çevresel Teknoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller. **Ekoloji**.5: 42–46.
- Bates, T.F., 1962. **Clays. Clay Min., 9th Conference**, 315-328.
- Beeck, O., 1950. **Advanced on Catalysis**. Academic Press, New York. 25.
- Classtone. S Lewis, D., 1976. Elements of Physical Chemistry. Second edition, Macmillan Co. Ltd. London.
- Eggers , D.F., Gregory, N.W., Halsey, G.D., robinovitch, B.S., 1964. **Physical Chemistry**. John Wiley and Sons Inc. New York, London, 157–163 s.
- Granguist, W.T., Amero, R.C., 1948. **Low Temperature Nitrogen Adsorption Studies Attapulgate**. J..Am. Chem. Soc., 3265-327
- Gregg, S.J., Sing K.S.W., 1982. **Adsorption, Surface area and porosity, 2ed.**, Academic Pres, London.
- Gresimov Kiselev, A., Lebedev, V., Eremin, E., Panchenov, E., 1974. **Shlygin Physical Chemistry**. Mir Publishers, Moscow. 65–73.
- Grim, E., Bray, R.H. Bradley, W.F., 1953. **The mica in argillaceous sediments**, Amer. Mineral, 813–829.

Gökırmak, E., 2006. **Kil Mineralleri Üzerine Ağır Metal Adsorpsiyonu.** (yüksek lisans tezi, basılmış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, VAN.

Gündüz, T., 1994. **Çevre Sorunları.** Bilge Yayıncılık, s200, Ankara.

Helios, E., Calmano, W., Breger, A., 1995. **Heavy metals sorption/ desorption on competing clay minerals; an experimental study.** Applied Clay Science, Volume 9, Issue 5, 369–381.

Huang, C., Chiu, H.H., 1994. Removal of trace Cd (II) from aqueous solutions by fungal adsorbents: an evaluation of self-immobilization of *Rhizopus oryzae*. **Wat. Sci. Tech., 30(3):** 245-253.

Hwang, S., Hansen, C.L., 1997. Modeling and optimization in anaerobic bioconversion of complex substrates to acetic and butyric acids. **Biotechnol. Bioeng., 54:**451-460.

Kipling, J.J., 1965. **Adsorption from solutions of non-elektrolytes.** Academic Press London, England.

Kul,A.R., 1994 **Sulara Kirlilik Veren Pestisitlerin Farklı Üç Kil Tarafından Adsorplanması** (yüksek lisans tezi,basılmış).YYÜ,Fen Bilimleri Enstitüsü, VAN

Longchambon, H., 1937. Sur certaines caractéristiques de la sepiolite ampadrava et la formule des sepiolites, **Bull. Franc. Mineral., 60:** 232-276.

Low, and Margheim, 1979. The swelling of clay: I. Basic concepts and empirical equations. **Soil Sci. Soc. Am. J. 43,** pp. 473–481. ...html

Marcos, R., Lopez de Sepulveda, J., Xamena, N., Crujeus, A., 1981. Effect of ethidium bromide on *Drosophila melanogaster* and *D. Simulans*. **Experientia. 37:** 559.

Mingelgrin, 1978. Equilibrium and kinetics .clays. Clays and Clay Minerals 27: 72–78

Muro, L.A., Goyer, R.A., 1969. Chromosome damage in experimental lead poisoning. **Arch. Path. 87:** 660–662.

Özsoy, H. D., Kumbur, H., Saha, B., Leeuwen, J. H. V., 2008. Use of *Rhizopus oligosporus* produced from food processing wastewater as a biosorbent for Cu (II) ions removal from the aqueous solutions. **Bioresource Technology, 99:** 4943–4948.

Padmavathy, V., 2008. Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. **Bioresource Technology. 99:** 3100–3109.

Patterson, J.W.,1987, (Metal Separation and Recovery), In Metal Speciation Separation and Recovery Vol. I.J.W. Patterson and R. Passino, Eds., pp.63-93, Lewis Publishers, Chelsea.

Reis, H. 2001. *Clays and Shales* Vol. VIII, pt. I, p. 48. Geo. Series. Online. Internet.

Uysal, H., 1994. *Çevre Kirliliğine Yol Açan Bazı Ağır Metallerin Drosophila melanogaster'in Gelişimi Üzerine Etkileri* (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Tunalı , S., Akar, T., Özcan, A. S. Kıran, İ., Özcan, A., 2006. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and Purification Tech.*, 47: 105-112.

Vural, N., Güvendik, G., 1983. Ankara'da hava ve insanlarda kan kurşun seviyesinin araştırılması. *Doğa Dergisi*. 7: 191–200.

Zhao, M., Duncan, J.R., Van Hile, R.P., 1999. Removal and recovery of zinc from solute on and eelectroplating effluent using *Azolla filiculoides*. *Water Res.* 33: 1516–1522.

ÖZGEÇMİŞ

30.06.1973 Yılında Van ili Erçek beldesinde doğdum. İlk ve Orta Okulu Erçek'te okudum. Liseyi Van merkez Atatürk Lisesi'nde okudum.1992 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdim. Aynı yıl Van Yüzüncü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptım. 1996 yılında üniversiteden mezun olduktan sonra aynı yıl Bilecik İli'ne öğretmen olarak atandım. 1999 yılında Van İli'ne tayin oldum. Van İli'nde ilk olarak Gazi İlk Öğretim Okulunda Müdür yardımcısı olarak göreve başladım. 2004 yılında Vali Haydar Bey Lisesi'ne müdür yardımcısı olarak atandım. 2008 yılında okul müdürlüğüne başladım. Halen Van Vali Haydar Bey Lisesi'nde okul müdürü olarak görev yapmaktayım. Evli bir çocuk babasıyım.