

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAOLİNİT KİLİNİN ADSORPSİYON KAPASİTESİNİN
ARTTIRILMASINA YÖNELİK MODİFİKASYON DENEMELERİ

İbrahim Halil SAMAK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2024

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. Kil Minarelleri ve Özellikleri	2
1.1.1. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı	3
1.1.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	5
1.1.2.1. Kaolinit Grubu Killer	6
1.1.2.2. Smektit Grubu Killer	6
1.1.2.3. İllit Grubu Killer	6
1.1.2.4. Klorit Grubu Killer	7
1.1.3. Kil Minerallerinin Karakteristik Özellikleri	7
1.1.4. Kil Minerallerinin Bazı Mühendislik Özellikleri	7
1.2. Yüzey Analiz Yöntemleri	11
1.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	11
1.2.2. X- ışınları Kırınım Spektroskopisi (XRD)	12
1.3. Killerin Adsorptif Özellikleri ve Modifikasyon	13
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	19
3.1. Adsorban Malzemenin Temin Edilmesi	19
3.2. Analizlerde Kullanılan Kimyasal Malzeme ve Cihazlar	20
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması	24
3.3.1. Sülfürik Asit (H_2SO_4) Çözeltisinin Hazırlanması	24
3.3.2. Magnezyum klorür ($MgCl_2$) Çözeltisinin Hazırlanması	24
3.4. Adsorbanların Hazırlanması	24
3.4.1. Modifiye edilen adsorbanlar	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	26
4.1. SEM ve EDX Analiz Sonuçları	26
4.1.1. Ham kil	26
4.1.2. Asit ile aktive edilmiş Kaolinit (Kaolinit- H_2SO_4)	29
4.1.2. Isıyla kalsine edilmiş Kaolinit (Kaolinit-500)	33
4.1.3. Mg ile doyurulmuş Kaolinit (Kaolinit- $MgCl_2$)	36
4.2. XRD Analizi Sonuçları	40
4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi	42
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	46
5.1. SONUÇLAR	46
5.2. ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	54

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAOLİNİT KİLİNİN ADSORPSİYON KAPASİTESİNİN ARTTIRILMASINA YÖNELİK MODİFİKASYON DENEMELERİ

İbrahim Halil SAMAK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. A. Dilek ATASOY
Yıl:2024, Sayfa:62

Su arıtımında kil mineralleri en önemli malzemelerden biridir. Tehlikeli kirleticilerin su ortamından kil mineralleri ile giderilmesi oldukça önemli bir işlemdir. Adsorban olarak kullanılan killeri, ağır metallerle kirlenmiş atık sularındaki metal katyonlarının, kilin tabakaları arasındaki katyonlarla yer değiştirmesine olanak sağlar, bu özelliği ile kil, atıksuların arıtılmasına katkıda bulunur. Son zamanlarda, yüksek verimlilik, kullanımının kolaylığı ve geri kazanım avantajlarından dolayı, su arıtımı amacıyla kaolinit ve simektit killeri kullanımı çok yaygınlaşmıştır. Modifikasyon, gözenek boyutunu ve aktif yüzey alanını arttırdığından, bu işlemle kil yüzeyinin adsorpsiyon özellikleri geliştirilmiş olur. Modifikasyonun ekonomik ve çevreci yaklaşımları göz önüne alındığında çağımız dünyasında önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir. Geçmişten günümüze kadar çeşitli uygulamaları bulunan ve halen devam eden çalışmalar bilinmektedir. Bu çalışmada kaolinit kilinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli etkiye sahip yüzey özellikleri değişik modifikasyonlarla değiştirilerek ham kil ile modifiye killeri karakterizasyonları incelenmiştir. Modifikasyon çalışmaları ısı ile, asit ile ve tuz çözeltisi ile ayrı ayrı gerçekleştirilmiş ve kil yapısındaki olası değişimler ham kil ve modifiye killeri arasında XRD, XRF sonuçları ve SEM-EDX görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Modifiye killeri; ham kaolinit kilinin, magnezyum klorür ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ile doyurulmasıyla (K- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 500 °C’ de kalsine edilmesiyle (K-500) ve Sülfürik asit (H_2SO_4) ile doyurulması ile (K- H_2SO_4) elde edilmiştir. Elde edilen modifiye killeri yüzey gözeneklerindeki değişim ve karakterizasyonları, XRD ve SEM görüntüleme yöntemleriyle belirlenmiştir. Modifiye edilmiş kil yüzeyleri ham kaolinit kil yüzeyi ile karşılaştırılmıştır. Yüzey gözeneklerindeki artış en fazla K- $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ modifikasyonu ile elde edilmiştir. K-500 ve K- H_2SO_4 modifikasyonlarında da aktif yüzey alanı artmıştır. Modifiye killeri bileşenleri için SEM-EDX analizi sonucunda modifiye edilmiş kil içeriğinde ağırlıklı olarak Alüminyum (Al), Silisyum (Si), Oksijen (O_2), Magnezyum (Mg), Mangan (Mn), Krom (Cr), Kalsiyum (Ca) ve Kükürt (S) elementlerine rastlanılmıştır. Ayrıca görüntülemenin yapılabilmesi için analiz sırasında altın kaplama işlemi nedeniyle Altın (Au) elementi yüksek oranda tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Adsorpsiyon, yüzey modifikasyonu, kil modifikasyonu, kaolinit

ABSTRACT

Master Thesis

MODIFICATION TRIALS TOWARDS INCREASING THE ADSORPTION CAPACITY OF KAOLINITE CLAY

İbrahim Halil SAMAK

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. A. Dilek ATASOY

Year: 2024, Page:62

In water treatment, clay minerals are one of the most important materials. The removal of hazardous substances from the water environment through the adsorption of clay minerals is a highly important process. Kaolinite, used as an adsorbent, enables the exchange of metal cations in wastewater contaminated with heavy metals with cations between the layers of clay, contributing to the purification of wastewater. In recent times, due to its high efficiency, ease of use, and the advantage of adsorbent recovery, the use of kaolinite for the removal of water pollutants from water has become widespread. Modification, by increasing pore size and active surface area, enhances the adsorption properties of the clay surface through this process. Considering the economic and environmental approaches of these modifications, they hold a significant place in today's world. Various applications have been found from the past to the present, and ongoing studies in this field exist. In this study, experiments were conducted on the surface modification of natural clay minerals to increase the adsorption capacity of kaolinite clay. Modified clays were obtained through saturation of raw kaolinite clay with magnesium chloride (K-MgCl₆H₂O), calcination at 500°C (K-500), and saturation with sulfuric acid (H₂SO₄) (K-H₂SO₄). Changes in the surface pores and the components of the modified clays were observed and mapped using XRD and SEM imaging techniques, in comparison to the raw kaolinite clay. The greatest increase in surface pores was achieved with the K-MgCl₆H₂O modification. The K-500 and K-H₂SO₄ modifications also resulted in an increased active surface area. SEM-EDX analysis revealed that the modified clay content primarily consisted of Aluminum (Al), Silicon (Si), Oxygen (O₂), Magnesium (Mg), Manganese (Mn), Chromium (Cr), Calcium (Ca), and Sulfur (S) elements. Additionally, a high quantity of Gold (Au) was detected due to the gold coating process during analysis, which allowed for imaging.

KEY WORDS: Adsorption, surface modification, clay modification, kaolinite

TEŞEKKÜR

Tezin konusunun seçiminde, uygulanmasında ve çalışmamda yardımlarını esirgemeyen sabrından ve desteğinden dolayı danışmanım sayın Prof. Dr. A. Dilek ATASOY' a çok teşekkür ediyorum. Tez çalışmamda bana yardımcı olan Kemal DOĞAN Bey'e ve bana çalışmalarında desteğini hiç esirgemeyen maddi manevi yanımda olan aileme, sevgili eşim Fatmanur SAMAK' a, bu süreçte aramıza katılan kızım Bilge SAMAK' a, çalışma arkadaşlarım ve anlayışı için işverenime, adını zikredemediğim tüm yakınlarıma çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Al Oktahedral Hücre ve Oluşturduğu Tabaka Görünümü	4
Şekil 2. Si Oktahedral Hücre ve Oluşturduğu Tabaka Görünümü	4
Şekil 3. Kil Ocağının Koordinatlarını Gösteren Ekran Görüntüsü	19
Şekil 4. Hassas Terazî.....	20
Şekil 5. Santrifüj.....	21
Şekil 6. Kül Fırını	21
Şekil 7. Etüv	21
Şekil 8. Karıştırıcı.....	22
Şekil 9. X Işını Difraktometre cihazı.....	22
Şekil 10. Türkiye Atom Enerjisi Lisans Belgesi (Difraktometre).....	23
Şekil 11. XRD Cihazı	23
Şekil 12. Ham kil numunesinin SEM Analiz Sonuçları	27
Şekil 13. Ham Kil EDX Analiz Sonuçları	27
Şekil 14. EDX analizine göre ham kaolinit kilindeki elementlerin görünüşleri.....	28
Şekil 15. Modifiye Kil Kaolinit-H ₂ SO ₄ Numunesinin SEM Analiz Sonuçları.....	30
Şekil 16. Modifiye Kil Kaolinit-H ₂ SO ₄ numunesinin EDX analiz sonuçları	31
Şekil 17. EDX Analizine Göre Kaolinit-H ₂ SO ₄ Modifiye Kildeki Elementlerin Görünüşleri	32
Şekil 18. Modifiye Kil Kaolinit-500 numunesinin SEM analiz sonuçları.....	34
Şekil 19. Modifiye Kil Kaolinit-500 numunesinin EDX analiz sonuçları.....	35
Şekil 20. EDX analizine göre Kaolinit-500 modifiye kildeki elementlerin görünüşleri	36
Şekil 21. Modifiye Kil Kaolinit- MgCl ₂ numunesinin SEM analiz sonuçları	37
Şekil 22. Modifiye Kil Kaolinit- MgCl ₂ numunesinin EDX analiz sonuçları	38
Şekil 23. EDX Analizine Göre Kaolinit- MgCl ₂ Modifiye Kildeki Elementlerin Görünüşleri.....	39
Şekil 24. XRD analizine göre spektrumların karşılaştırılması.....	41
Şekil 25. Modifiye Killerin EDX Analizi.....	44
Şekil 26. Ham Kil Ve Modifiye Killerin SEM Analiz Görüntüleri	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1. Kil Minarelerinin Sınıflandırılması.....	5
Çizelge 2. EDX Analizine Göre Ham Kaolinit Kilindeki Elementlerin Varlığı Ve Miktarları.....	28
Çizelge 3. EDX analizine göre Kaolinit-H ₂ SO ₄ modifiye kildeki elementlerin varlığı ve miktarları .	32
Çizelge 4. EDX Analizine Göre Kaolinit-500 Modifiye Kildeki Elementlerin Varlığı Ve Miktarları	35
Çizelge 5. EDX analizine göre Kaolinit- MgCl ₂ Modifiye kilde elementlerin varlığı ve miktarları ...	39

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

EDX	Taramaları Elektron Mikroskopi
KDK	Kasyon Değişim Kapasitesi
MMT	Montmorillonit
SEM	Taramaları Elektron Mikroskopi
XRD	X – Işınları kırınım spektroskopisi

1. GİRİŞ

İnsanlık, çevreyi koruma amacıyla atıksu arıtma yöntemlerine başvurmuştur. Bu sebeple bilim insanları, çevreye duyarlı daha geliştirilmiş arıtma sistemleri yapmak için çaba sarf etmektedir. Çevremizde fazla bulunan doğal ve doğal olmayan maddeler ile insan faaliyetleri sonucu (tarım, sanayi ve evsel/kentsel gibi) ortaya çıkan atıkların veya fazla ürünlerin atıksu arıtımında kullanım seçenekleri sürekli araştırılmaktadır. Bu şekilde, ekonomik ve çevreci fikirler geliştirilmektedir.

Sanayileşmenin hızlanması, dünya nüfusundaki artış ve yeni endüstriyel sektörlerin ortaya çıkması, suyun insan ve canlılar için kritik olan kullanımını önemli ölçüde etkilemiş ve artırmıştır. İnorganik, organik, biyolojik ve radyoaktif kirlilikler, suyun yapısının fiziksel özelliklerini, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek, su kirliliğinin canlı yaşamına ve dolayısıyla çevre kirliliğine olan etkisini büyük ölçüde artırmaktadır (Taşkaya, B., 2004).

Kullanımdan sonra ortaya çıkan, konutlardan, endüstri tesislerinden ve enerji santrallerinden kaynaklanan, endüstriyel, tarım ve hayvancılık faaliyetleri sonucu oluşan ve atık su olarak nitelenen sular sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeler içerir. İçerdikleri birden fazla kirletici unsurlar sebebiyle çevresel sorunlara yol açabilir (Adaotu, A., ve ark., 2000).

Maliyet açısından ucuz olan biyolojik arıtma yöntemlerinin fiziko-kimyasal analiz metotlarının, etkili olmadığı gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal prosesler, oksidasyon, koagülasyon işlemleri, ozonlama, klorlama, ultrafiltrasyon gibi yöntemler kullanılarak yüksek düzeyde arıtma verimi elde edilebilir; ancak bu yöntemlerin maliyeti yüksek olabilir ve bazı sonuçlarda olmasını istemedikleri yan ürünler oluşturabilir. Yakın geçmişte, iyi derecede arıtma verimi, düşük bakım maliyeti, daha kolay uygulanabilirlik gibi nedenlerle adsorpsiyon esaslı su arıtım yöntemi, yaygın bir şekilde tercih edilen etkili yöntemlerden biri haline gelmiştir (Daneshvar, N., ve ark., 2000).

Atıksu arıtımında tercih edilen gelişmiş bir yöntem olan adsorpsiyon, maliyetinin düşük olması ve çevre dostu olması sebebiyle öne çıkmaktadır. Adsorpsiyonla ilgili çalışmalarda, farklı farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, uygun maliyet, erişilebilirlik ve uzun ömür gibi özellikler, adsorbanlarda aranan temel niteliklerdir. Literatürde pek çok test edilmiş adsorban bulunmaktadır. Bu adsorbanlar; metal oksitler, aktif karbon, reçineler, killeri, ile bitkisel ve hayvansal atık malzemeler bulunmaktadır (Karabulut, S., ve ark.,2000).

Bu tez çalışmasında, sulardaki kirliliği uzaklaştırmak için adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere maliyeti düşük ve kirlilik giderimi yüksek olan ham kaolinit kili ve değişik yöntemlerle modifikasyonu çalışılmış ve elde edilen modifiye malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve ham kaolinit kili ile karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Kil yapısını anlayabilmek içeriği hakkında bilgi sahibi olabilmek ve adsorpsiyon çalışmalarına yön verebilmek için yapılan mevcut çalışma ile ileride yapılacak kaolinit kilinin adsorpsiyon çalışmalarında yol göstericisi olması beklenmektedir.

1.1. Kil Mineralleri ve Özellikleri

İki mikrondan küçük taneciklerin baskın olduğu, pişirildiğinde kalıcı bir şekilde sertleşen ve alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir yapısal sistem olarak görülen yapıyı tanımlamaktadır. Bu tanım, belirli bir tür kil veya alüminyum silikat mineralleri içeren yapıların genel özelliklerini anlatıyor. Bu tür yapılar genellikle pişirildiğinde sertleşme özelliği gösterir ve küçük taneciklerin baskın olduğu bir yapıya sahiptir (Alemdar, A., 2001).

Daha önceden yapısının amorf olduğu zannedilen kil minerallerinin X- Işınları cihazlarında yapılan çalışmalarla tabakalı yapıda olduğu ilk olarak 1930 ve 1931 yıllarında (Hendricks 1930, Kelly 1931) yapılan çalışmalarda fark edilmiştir (Güngör, N., 1981).

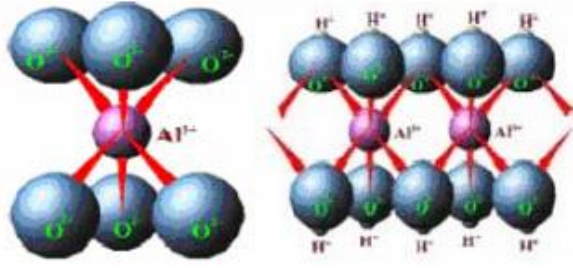
Kil yapıları genellikle ana kil ile diğer kil minerallerinin ve iz organik maddelerin bir karışımından oluşur. Genel bir formülde, killeri alkali ve toprak alkali metaller, alümina, silika ve demir, ile birlikte su gibi diğer mineralleri içerir. Yapılan analizlerde, ile birlikte kalsit, kuvars, illit, pirit gibi kil mineralleri dışındaki mineralleri içerdiği gözlemlenmiştir. Kilin rengi, kimyasal yapısına göre gri, beyaz, pembe, mavi, kahverenginin çeşitli tonları ve yeşil olabilir (W.E., ve ark., 1986).

Genellikle kalsiyum, magnezyum(mg), demir(Fe) ve alkali metallerin göreceli miktarlarını gösterir. Benzer elementlere sahip iki kil arasında, iyon değişim kapasitesi, emilim gibi özellikler açısından gözlemlenebilir farklı özellikleri olabilir. Kil, ısıtıldığında oldukça yumuşak hale gelir ve şekil değiştirebilir, bu nedenle el işi veya alet kullanarak istenen şekle kolaylıkla sokulabilmektedir. Ayrıca su ve elektrik konusunda yalıtkan olup, yüksek ısı işlemlere karşı dayanıklıdır. Kil, geniş (yüksek) yüzey alanı nedeniyle iyi bir adsorpsiyon özelliği gösterir (W.E., ve ark., 1986).

Killerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ve yapılarının farklı olması ona farklı özellikler ve çeşitli kullanım alanı sağlamaktadır. En başta gelen killerin kullanım alanları; tuğla yapımı, atıksu arıtımı, kauçuk ve ilaç, yağ endüstrisi, gübre üretimi, seramik ve sabun üretimi, boya sektörü ve berraklaştırma süreçleridir (Alemdar, A., 2001., ve ark., 1986).

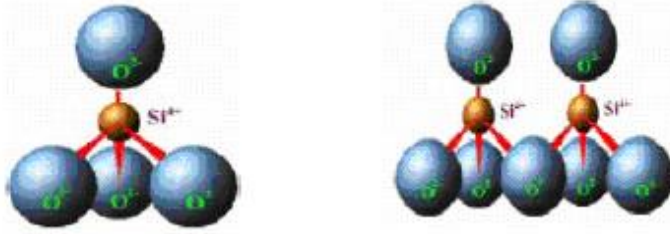
1.1.1. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

İki tip atomik dizilişten oluşan kil minerallerinin biri oktahedral (düzgün sekizyüzlü) öbürü tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) yapıya sahiptir. Oktahedral ise üç oksijen yapıda veya hidroksil grubundan oluşan iki tabaka içerisinde demir, alüminyum ya da magnezyum gibi katyonlarla iyi bir şekilde paketlenmiş atom modelidir. Bir oktahedron ve o oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka Şekil 1.1’de görülmektedir (Özkan, O.T., ve ark., 1977.).



Şekil 1. Al Oktahedral Hücre ve Oluşturduğu Tabaka Görünümü

Kil minerallerinde bir veya iki silikat katmanından meydana gelen birim katmanlar bulunmaktadır. Genellikle kil minerallerinde, bu birim katmanlar birbirlerine paralel olarak tutunurlar. Şekil 1.2’de görüldüğü üzere bu birim katmanların farklı sıra ve düzen içinde üst üste gelmesiyle kil minerallerinin tabakalı yapısı oluşur.



Şekil 2. Si Oktahedral Hücre ve Oluşturduğu Tabaka Görünümü



Şekil 1.3. Kaolinit Kilinin Görünümü (McMichael Madeni Mindat.org, 2024)

1.1.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Killerin mineralojik sınıflandırmasında, kristal yapıları önemli bir faktördür. Genellikle yaprak/tabaka ve iplik/zincir yapısı olmak üzere iki ana yapısal yapıya ayrılırlar. Yaprak/tabaka yapısındaki kil mineralleri genellikle katmanlı bir yapı sergilerken, iplik/zincir yapısındaki mineraller daha lifli veya zincirimsi bir yapıya sahip olabilirler. Bu yapısal farklar, kil minerallerinin kristal yapıları ve mineralojik özelliklerine göre sınıflandırılmasında önemli bir rol oynamaktadır (Özkan, O.T., ve ark., 1977).

Kil minerallerinin sınıflandırılması Çizelge 1.1’de verilmiştir. Bu sınıflandırma, oluşan tabakaların kristal yapılarına dayanarak yapılır. Eğer oluşan tabakalardan biri düzgün dörtyüzlü, biri düzgün sekizyüzlü ise bu yapı 1:1 tabakalıdır ve genellikle kaolinit grubuna aittir. Eğer oluşan tabakalardan ikisi düzgün dört yüzlü, biri düzgün sekizyüzlü ise bu yapı 2:1 tabakalıdır ve genellikle smektit, illit veya vermikülit gibi gruplara aittir. Ayrıca, eğer oluşan tabakalardan ikisi sekizyüzlü, biri dörtyüzlü ve biri sekizyüzlü ise bu yapı 2:1:1 tabakalı olarak isimlendirilir. Bu sınıflandırma, killerin kristal yapılarına dayanarak yapılan ve genellikle kaolinit, smektit, illit, vermikülit gibi farklı grupları tanımlayan bir sınıflandırmadır (Madencilik sektörü, 2002).

Çizelge 1. Kil Minarelerinin Sınıflandırılması

SINIF VE YAPI	TABAKA	GRUP	ÇEŞİT
Yaprak Yapısı Olanlar	1:1 Tabakalı Olanlar	Kaolinit Grubu	Kaolinit
		Eş Boyutlu olanlar	Dikit
		Bir yönde Uzamış Olanlar	Halloysit
	2:1 Tabakalı Olanlar	Smektit Grubu	MMT
		İllit Grubu	Bediellit, İllit
		Vermikülit Grubu	Vermikülit
	2:1:1 Tabakalı Olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir/iplik Yapısı olanlar	Lifli	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit
		Paligorsit Grubu	Paligorsit, Atapulgit

1.1.2.1. Kaolinit Grubu Killer

Kaolinit, diki ve haloysit gibi kil minerallerinin genellikle $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ formülü şeklinde görülmektedir. Doğada saf kaolinit kaynakları nadiren bulunur; genellikle FeO (demir oksit), silisyum (silika), mika gibi yabancı maddeler içerebilirler. Bu mineraller genellikle seramiklerde, boya, parlak kâğıt üretiminde, kauçuk ve plastiklerde dolgu maddesi olarak da yaygın kullanılır. Bu kullanım alanları, kil minerallerinin özelliklerinden kaynaklanan özellikleri ve işlenebilirliklerinden dolayıdır (Worral, W.E., 1986).

1.1.2.2. Smektit Grubu Killer

Smektit grubu kil minerallerin yapısında magnezyum(Mg), kalsiyum(Ca), demir(Fe), sodyum(Na) gibi elementler bulunur. Örneğin, talk mineralinin formülü $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ iken, Montmorillonit mineralinin formülü $Na_{0.2}Ca_{0.1}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_2$ şeklindedir. Bentonit terimi genellikle Montmorillonit kilinin saf hale getirilmeden, önceki durumu için kullanılır. Bu mineraller genellikle boya ve kauçuklarda, ısıya, asite ve elektriğe dirençli seramiklerde dolgu maddesi olarak, farklı malzemelerle birlikte kalıplama süreçlerinde plastikleştirici olarak kullanılırlar. Bu kullanımlar, minerallerin özelliklerinden ve işlenebilirliklerinden kaynaklanmaktadır (Özkan, O.T., ve ark., 1977).

1.1.2.3. İllit Grubu Killer

Smektit grubu killer, potasyum içeren minerallerdir ve bazen mika grubu olarak da adlandırılırlar. Bu gruptaki mineraller, su içerir. Ve mikroskopik muskovit kil minerallerinden oluşur. Genel formülleri $(K, H)Al_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ şeklindedir. Bu grup, genellikle silikat tabakalı montmorillonit grubuna benzer bir yapıya sahiptir. Bu mineraller dolgu maddesi olarak ve sondaj çamurlarında kullanılır. Kullanımları genellikle özelliklerinden kaynaklanan etkili emme ve katılaşma yetenekleriyle ilişkilidir (Worral, W.E., 1986).

1.1.2.4. Klorit Grubu Killer

Klorit grubu killer ince taneli ve genellikle yeşil renklidir. Bu gruptaki killer, bol miktarda magnezyum, demir (II), demir (III) ve alüminyum içerir. Genellikle fillosilikatlar içerisinde bulunurlar ve bazen killerin bir çeşiti içerisinde kabul edilmezler. Genellikle formülleri $X_4.6Y_4O_{10}(OH)_8$ 'dir, burada X Al, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Zn gibi elementleri, Y ise Al, Si, B, Fe gibi elementleri temsil eder. Klorit grubu minerallerin endüstriyel kullanımları genellikle bulunmaz. Bu minerallerin yapıları ve kimyasal bileşimleri genellikle farklı endüstriyel uygulamalar için uygun değildir (Özkan, O.T., ve ark., 2000).

1.1.3. Kil Minerallerinin Karakteristik Özellikleri

Tüm kil türlerinin ortak özelliklerinden bazıları, adsorpsiyon yetenekleri, yüzey yükleri, değişken katyon veya anyon varlığı, ısıya karşı davranışları, suya karşı şişebilme yetenekleri, tanecik büyüklükleri ve bu taneciklerin oluşturduğu elektriksel özellikler bulunmaktadır. Ancak bu özellikler kil yapısına göre değişiklik gösterebilir. Bu farklılıklar, minerallerin bileşimi, kristal yapıları ve mineraller arası etkileşimlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Örneğin, farklı kil türleri farklı adsorpsiyon kapasitelerine sahip olabilir veya farklı sıcaklıklarda farklı davranışlar sergileyebilirler. Bu özellikler, killerin çeşitliliği ve farklı uygulama alanlarına yönelik özelliklerini belirler (Bozbıyık, A., ve ark., 1993).

1.1.4. Kil Minerallerinin Bazı Mühendislik Özellikleri

Kil mineralleri, çeşitli mühendislik uygulamalarında önemli bir rol oynamaktadır. Kil minerallerinin bazı önemli mühendislik özellikleri aşağıda verilmiştir.

1.1.4.1. Kohesivite ve Yapışma

Kil mineralleri genellikle kendilerine ve diğer yüzeylere yapışabilirler. Bu özellik, kilin yapıştırıcı olarak kullanılmasını ve toprak stabilizasyonunda güçlendirici bir rol oynamasını sağlamaktadır.

Su moleküllerinin içine girebilecek iç yüzeylere sahip olan bazı kil türleri, özellikle smektit ve vermikülit gibi kil türleridir. Bu iç yüzeyler, 10 Å'dan daha geniş değişken mesafelerdir. Örneğin, saf bir smektit kili için teorik yüzey alanı yaklaşık olarak 800 m²/g civarındadır. Bu geniş yüzey alanları, bu minerallerin suyun içine girebilecek şekilde büyük iç boşluklara sahip olmalarından kaynaklanır (Ünlü, N., ve ark., 1979).

1.1.4.2. Yük

Birçok kil mineralinin sahip olduğu tabaka negatif yüklüdür. Buradaki negatif yüklenmiş tabaka, elementlerin yer değiştirmesi sonucunda oluşmaktadır. Oktahedral tabakada Al⁺³ ve Mg⁺², tetrahedral tabakada ise Si⁺⁴ ve Al⁺³ gibi daha düşük değerli elementlerle yer değiştirir. Bu atomlar arasındaki yer değişimi izomorf yer değişimi olarak adlandırılmaktadır. Kil mineralinin bu değişimi bileşimine ve kaynağına bağlı olarak ortaya çıkar. Bu yer değişimleri sonucunda pozitif yükün az olduğu veya negatif yük fazla olduğu görülür ve bu fazlalığı genellikle Na⁺ ve Ca⁺² gibi katyonların tabaka yüzeyine adsorplanmasıyla dengelenir. Bu süreç, kil minerallerinin özgün bileşimine ve yer aldığı kaynağa göre değişebilir (Worral, W.E., 1986).

Kil minerallerinin geniş yüzeylerinin yanı sıra diğer tarafları (kenarları) da katyon değişimine uğrayabilir. Tüm kil minerallerinin hidroksil gruplarının çözünmesi nedeniyle pH bağımlılıkları bulunmaktadır. Düşük değerlerinde pH, kenarlar genellikle pozitif yük taşıırken, pH arttıkça bu yük azaldığı görülmektedir. Ancak yüzeylerdeki yük, genellikle pH'a bağımlı değildir. Bu durum, kil minerallerinin yüzey özellikleri ile kenar ve iç bölgelerindeki kimyasal etkileşimler arasındaki farklılıklardan kaynaklanır (Penner, D. ark., 1993).

1.1.4.3. Şişebilirlik

Bazı kil mineralleri, su absorbe ettiklerinde hacimlerinin artmasına neden olur. Bu özellik, kilin zemin stabilizasyonunda, su geçirmez tabakaların oluşturulmasında ve bentonit kilinin sondaj sıvılarında kullanılmasında önemlidir.

Killerin belirgin özelliklerinden biri su veya polar maddelerin adsorpsiyonuyla hacmindeki değişimdir. Bu nedenle kil mineralleri genellikle şişen (smektit) ve şişmeyen (mika) olarak sınıflandırılır. Doğal olarak şişen kil mineralleri, genellikle Na^+ , Li^+ gibi hidratlı katyonlar içerirler. Smektitler, hava nemini dahi absorpladıklarında şişebilirler. Öte yandan, şişmeyen kil mineralleri genellikle tabakalar arasında hidratlı olmayan K^+ ve iki değerlikli katyonlara sahiptirler. Killerin şişme özellikleri, içerdikleri katyonların türüne ve sayısının çok olmasına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Bu özellikler, kil minerallerinin yapısındaki katyonların tipi ve miktarına göre farklılık gösterebilir (Fukushima, Y., 1984).

1.1.4.4. Plastisite

Kil mineralleri, suyla etkileşime girdiklerinde plastik bir yapı oluşturabilirler. Bu, kilin şekillendirilebilir ve kalıplanabilir olmasını sağlar. Bu özellik, kilin seramik üretiminden zemin stabilizasyonuna kadar birçok alanda kullanılmasını sağlamaktadır.

1.1.4.5. Su Geçirgenliği

Kil minerallerinin yapıları, suyun geçişine izin verebilir veya engelleyebilir. Bu özellik, kilin su yalıtımında, filtrasyon kontrollü malzemelerin üretiminde ve zemin stabilizasyonunda önemli bir faktördür.

1.1.4.6. Mekanik Dayanıklılık

Kil minerallerinin mekanik dayanıklılığı, uygulama alanına bağlı olarak değişebilir. Bazı kil mineralleri kırılgan olabilirken, diğerleri dayanıklı olabilir. Bu özellik, kilin yapı malzemelerinde, kuyu sondajında ve zemin stabilizasyonunda kullanımını etkiler.

1.1.4.7. Kimyasal Dayanıklılık

Bazı kil mineralleri kimyasal olarak kararlıdır ve agresif ortamlara karşı dirençlidir. Bu özellik, kilin çimento, seramik ve diğer kimyasal endüstrilerde kullanımını etkiler.

1.1.4.8. Katyon Değiştirme Kapasitesi

100 gram kil yüzeyinde adsorplanan katyonların mili eşdeğeri (meq) katyon değiştirme kapasitesi olarak ifade edilir ve birim olarak genellikle meq/100 g olarak belirtilir. Bu kapasite genellikle KDK (Katyon Değiştirme Kapasitesi) sembolü ile gösterilir ve 100 gram kildeki meq Na_2O miktarı olarak da ifade edilebilmektedir.

Kil içindeki katyon değişiminin sebepleri özetlenecek olursa: Silika-alümina değerlerindeki kırılmış bağlar, değişim katyonlarla dengelenmiş olup, doyurulmamış yükler oluşturmaktadır. Tanecik büyüklükleri azaldıkça kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak katyon değiştirme kapasitesi artmaktadır. Örgü içi yer değiştirme ile örgü içindeki dengesiz bazı yüklerin çoğu katyonlarla dengelenmiştir. Bu nedenler, kil minerallerinin yapısındaki kırık bağlar ve içsel yapılarındaki değişikliklerden kaynaklanır ve KDK'nın miktarı ve niteliği üzerinde etkilidir (Penner, D. Ve ark., 2000).

Değişebilir katyonların miktarı, türü killerde bulunan pH, özgül iletkenlik, geçirgenlik, bağıl nem, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi ve benzeri özellikleri kil içindeki net yük miktarına ve değişebilir katyonların türüne bağlıdır. Bu özellikler, kilin kimyasal bileşimi ve yapısındaki değişimlerden kaynaklanır. Değişebilir katyonlar, kil minerallerinin yapısındaki boşluklarda bulunur ve bu katyonların türü ve miktarı, kilin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Bu özelliklerin çeşitliliği, kilin endüstriyel, tarımsal veya çevresel kullanımı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle, kilin kullanım alanları ve performansı, içinde bulunan değişebilir katyonların cinsi ve miktarına bağlı olarak değişebilir (Penner, D. ve ark., 2000).

Bu özellikler, kilin çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılmasını sağlar ve uygulama gereksinimlerine bağlı olarak farklı kil türleri tercih edilebilir.

1.2. Yüzey Analiz Yöntemleri

Materyalin yüzey tabakalarının kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için kullanılan yöntemlere genellikle "yüzey analizi" adı verilir. Katıların fiziksel veya kimyasal değişimlere vereceği tepkimeler, genellikle malzemenin yüzeyiyle ilgilidir. Bu nedenle, yüzey analiz yöntemleri, malzemenin yüzey özelliklerini, bileşenlerini, yapılarını ve reaktivitelerini anlamak için büyük önem taşır. Bu yöntemler, malzemenin yüzey tabakalarındaki kimyasal bileşimi, morfolojisi, yapısal özellikleri ve diğer özellikleri hakkında bilgi sağlarlar (Gülcan, M., 2012).

Geçmişten günümüze fiziksel olarak katı yüzeylerin özelliğinin araştırılması için optik mikroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Bu tekniklerde; enerji yüklü tanecikler analiz yapılması için alınan örneklemelerin yüzeyine yönlendirilerek yüzeyden yayılan emisyonlar incelenir. Yüzey analizi yöntemleri genellikle X-ışınları, yüksek enerjili elektronlar, fotonlar veya iyonlar gibi farklı etkileşimlerle yüzeyleri etkinleştirir. Bu etkileşimler sonucunda yüzeyden yayılan ışınlar incelenerek, malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi elde edilir (Merrett, K ve ark., 2002).

1.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Yüzey analiz tekniklerinden biri olan SEM, numune üzerine yüksek enerjili elektron ışınları gönderilerek analiz edebilmektedir. Görüntüleri yüksek çözünürlükte ve 3 boyutlu olarak alınmaktadır (Krishnamoorti, R. ve ark., 1996).

Taramalı elektron mikroskobu, 10 ila 50,000 arasında değişen büyütme oranlarıyla çalışabilen bir cihazdır. Bu cihaz, istenilen boyuttaki görüntüleri dönüştürerek bir bilgisayar sisteminde kayıt altına alabilir. Kırılma yüzeylerinin analizlerinde özellikle kompozit malzemelerde, sık sık kullanılmaktadır. Bu mikroskop, takviye sistemi ve matris sistemi arasındaki etkileşimi, matris içindeki

tanecik dağılımı hakkında detaylı bilgiler sağlayabilir. Bu sayede, kompozit malzemelerdeki yapısal özellikler, bileşenler arasındaki etkileşimler ve taneciklerin konumu gibi önemli bilgiler elde edilebilir (Bower, D.I., 2002).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılırken, numunenin elektriksel olarak yüklenmesini önlemek ve yüzeyde iletkenlik sağlamak için numune yüzeyine ince bir kaplama uygulanabilir. Bu amaçla altın gibi iletken özelliklere sahip elementler genellikle numune yüzeyine püskürtülür. Bu kaplama, numunenin yüzeyindeki elektriksel yüklenmeyi azaltır ve SEM analizlerinde daha net ve doğru sonuçlar elde edilmesine yardımcı olur (Cheremisinoff, N.P., 1996).

SEM 'in avantajları; çözünürlüğü yüksek, 3D görüntü vermesi, parçanın yapısı ve şekli ile ilgili bilgi vermesi ve kil numunesine analiz öncesi daha az hazırlık yapılması olup, yüzey analizinde kullanılması cezbedicidir (Şentürk., Okur ve ark., 2012).

1.2.2. X- ışınları Kırınım Spektroskopisi (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), ultraviyole ışınlarından daha enerjik, ancak gama ışınlarından daha az enerjili bir analiz yöntemidir. Bu yöntemde numuneye gönderilen X-ışınları, numunenin kristal yapısına göre farklı açılarda ve şiddetlerde kırılır. Bu kırılma ve dağılma verileri, numunenin içyapısı ve kristal düzenlemesi hakkında bilgi sağlar. XRD analizi, numunenin kristal yapılarını, yapıların oryantasyonunu, kristal boyutlarını ve kimyasal bileşenlerini belirlemek için kullanılır. Bu verilerin hassas bir şekilde analizi, malzemenin karakterizasyonu ve özelliklerinin anlaşılması için önemlidir (Guozhong, C., 2004).

X-ışını kırınımı (XRD) analizinin avantajı, kil içeren nanokompozit yapıları karakterize etmek için yaygın olarak kullanılmasından gelir. Bu teknik, kil tabakalarının düzenli bir sıra oluşturması (interlayer) veya düzensiz bir yapı oluşturması (eksfoliye) gibi özellikleri karakterize etmek için kullanılır. Kil mineralin tanecik boyutu, daha küçük tabakaların eğilim gösterdiği dağılma eğilimini ve daha büyük tabakaların aralanma durumunu belirler. Bu analiz, kilin yapısal özelliklerini,

tabakalar arasındaki düzenlemeyi ve nanokompozit içindeki kilin konumunu belirlemede önemlidir. Bu sayede malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında değerli bilgiler elde edilebilir (Çankaya, N., ve ark., 2016).

1.3. Killerin Adsorptif Özellikleri ve Modifikasyon

1.3.1. Adsorptif Özellikleri

Kil mineralleri, organik ve inorganik her türlü molekül ve iyonu adsorplama yeteneğine sahiptir. İki veya daha çok bileşenli sıvı karışımlarında ve iyonik çözeltilerde seçici adsorpsiyona elverişli kil mineralleri, adsorban maddeler arasında önemli bir yere sahiptir (Barrer, 1978).

Kil minerallerinin mikro gözenek hacmi ve boyut dağılımı, mezo gözenek hacmi ve boyut dağılımı ile makro gözenek hacmi ve boyut dağılımı, yüzey alanı ve adsorpsiyon özellikleri arasında önemli ilişkiler bulunmaktadır (Sarıkaya, 1991).

1.3.2. Killerin Modifikasyonu

Killerin ve kil minerallerinin özelliklerini geliştirmek için fiziksel ve kimyasal işlemlerle modifikasyon yapılabilir. Asitlerle, termal veya sütunlama yöntemleriyle yapılabilen modifikasyon işlemi, literatürde en yaygın olarak kullanılan modifikasyon yöntemlerindendir. Bu modifikasyonlar, killerin yüzey alanı, yüzey yükü, reaktivitesi ve adsorpsiyon kapasitesini artırabilir (Bergaya ve ark., 2006).

1.3.2.1. Termal Modifikasyon

Kil minerallerinin yapısındaki hidratlı türlerin yüzeydeki dağılımı, anahtar reaktif bölgeleri ve yüzey reaksiyonları (örneğin adsorpsiyon), termal modifikasyon yoluyla değiştirilerek daha uygun hale getirilebilir.

Alternatif olarak şu şekilde ifade edilebilir:

Kil minerallerinin içinde bulunan hidratlı bileşenlerin yüzeydeki dağılımı ve reaktif bölgeleri, termal modifikasyon ile değiştirilerek daha uygun hale getirilebilir. Bu süreç, kil minerallerinin yapısındaki değişikliklerle sonuçlanabilir ve özellikle yüzey reaksiyonlarını etkileyebilir (Bergaya ve ark., 2013).

- Doğrudan ısıtma
- Reaktiflerle birlikte ısıtma
- Asit aktivasyonu öncesi ısıtma
- Asit aktivasyonu öncesi ve sonrası ısıtma

Termal modifikasyon sonrasında gerçekleştirilen asit aktivasyonu sırasında, modifiye edilmiş kilden uzaklaşan alüminyum katyonu miktarı daha fazla olur. Bu süreçte mikro ve mezo gözenek oluşumu kolaylaşır, özgül yüzey alanı artar ve yüksek termal kararlılık sağlanır. Bu şekilde, adsorpsiyon ve kataliz işlemleri için daha uygun kil mineralleri elde edilebilmektedir. Termal modifikasyon, asit aktivasyonu sırasında etkili bir şekilde saldırıya uğrayabilen daha reaktif bir madde oluşturmak için kullanılır (Torres-Luna ve ark., 2019).

Su ile temas ettiğinde genleşebilen montmorillonit gibi kil mineralleri, termal modifikasyonla dinamik sistemlerdeki uygulamalar için kullanılabilecek daha kararlı hale getirilebilir. Aynı zamanda, mekanik mukavemet artar ve kildeki bazı safsızlıklar ortadan kalkar (Antonelli ve Ark., 2020).

Termal modifikasyon, kil minerallerinin hidrojen bağlarını yok etmek asit modifikasyonuna daha elverişli hale getirebilmektedir (Torres-Luna ve Ark, 2019).

1.3.2.2. Sütunlama ile Modifikasyon

Kil minerallerinin ve killerin sütunlamayla modifikasyonu, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında daha yeni kullanılmaya uygulanmaya başlanmıştır. Bu uygulamayla, kil minerali katmanları içerisine giren katyonik türlerin sütun gibi davranarak gözenekli yapıyı ve yüzey alanını artırdığı görülmüştür (Bergaya ve ark., 2013).

Killerin sütunlanma ile modifikasyonunda çözelti ile doyurulması ve arta kalan fazlalığın yıkama ve süzme işlemleri bittikten sonra sudan ayrılması için kurutma işlemleri ile kalsine edilerek kararlı bir yapıya sahip olması işlemleri ile gerçekleştirilebilir. Kalsinasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesinin ardından yapıda gözenekler arasında şişme sonrası daralma gözlemlenir (Cool ve ark., 1998, Bergaya ve ark., 2006; Başoğlu ve ark., 2010; Gil ve ark., 2011).

Sütunlama ile modifikasyonu sonrasında kil minarelinin yapısında gerçekleşen farklılıklar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Meydana gelen metal sütunlar kil minarelerinin Lewis asitliğini yükseltirken, kalsinasyon işlemi sonunda oluşan protonlar, Bronsted asitliğini artırır.

- Bu süreç sonunda killer termal bir yapıya sahip olurlar. 600 °C ısı işlemlerde yapısını koruyan killer, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler (Nguyen -Thanh ve ark., 2005).

1.3.2.3. Asit Aktivasyonu ile Modifikasyon

Sanayi ve bilimsel araştırma uygulamalarında sürekli karşılaşılan modifikasyon yöntemlerinden biridir. Bu yöntem, inorganik asitlerle killerin kısmi çözünmesiyle gerçekleşir ve killerin gözenekliliğini, yüzey asitliğini ve özgül yüzey alanını artırarak ağartma toprakları, katalizörler, katalizör destekleri gibi endüstrilerde kullanılmaya uygun hale getirilmesini sağlar. Modifikasyon işlemleri için geliştirilmiş yüzey alanlarına sahip ve daha çok çözünmüş maddeler meydana getirmek için asit aktivasyonu uygulamaları gerçekleştirilir (Komadel, 2003, Komadel, 2015).

Ön elemeden geçirilmiş, yüksek saflıkta kil minarelerinin belirlenmiş bir zaman içerisinde asit ile muamele edilmesiyle gerçekleştirilen işleme asit aktivasyonu denir. (Espana ve ark., 2016). Bu süreçte, hidrojen iyonları (tek değerlikli), değişebilme özelliğine sahip katyonlarla değiştirilebilir (Saygı, 2016). Asit

aktivasyonu, genellikle Ca, Mg ve alkali metal oksit dahil olmak üzere oksitik minerallerin genel olarak varlığını azaltır ve yok edebilir (Vengris ve ark., 2001; Chaisena ve ark., 2005).

Fe ve Al içeriğini azaltırken, aynı zamanda genel olarak yüzey alanını ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesini artırılabilir (Vengris ve ark., 2001, Tsai ve ark., 2004; Kooli ve ark., 2015; Rusmin ve ark., 2016).

Kullanıma uygun hale getirebilmek için fazla iyonlar saf suyla yıkanarak süzülür ve kurutulur (Espana ve ark., 2016).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kurşun-çinko gibi maden işleme atık sularından zararlı metal iyonlarını uzaklaştırmak için bentonit ve kaolin gibi doğal kil minerallerinin adsorban olarak kullanılması oldukça yaygın bir uygulamadır. Bu mineraller, sahip oldukları özellikler sayesinde atık sulardaki zararlı metalleri tutma kapasiteleri ile bilinirler. Chai ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada da kurşun-çinko maden işleme atık sularından doğal kil minerallerinden olan bentonit ve kaolinin adsorban olarak kullanıldığı belirtilmiştir (Chai et al., 2017).

Bu tür minerallerin adsorpsiyon kapasitesi, atık sulardaki zararlı metal (kurşun, çinko vb.) iyonlarını tutma ve uzaklaştırma konusunda etkili olabilir ve çevresel kirleticilerin bertarafında kullanılabilir.

Kinetik ve izotermeler içeren adsorpsiyon mekanizmaları, yığın deneyleriyle incelendi ve zeta potansiyel testi, optik mikroskop ve XRD analizi gibi yöntemlerle detaylı bir değerlendirme yapıldı. Sonuçlar, adsorpsiyon işleminin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modelle tanımlanabildiğini gösterdi. Bentonit ve kaolinitin adsorpsiyon denge verileri, Langmuir ve Freundlich modelleriyle uyumlu bulundu. Termodinamik veriler, Zn (II) iyonlarının killer üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden olmadığını ve endotermik olduğunu gösterdi. Bentonit ve kaolin üzerine adsorbe edilen maksimum Zn (II) adsorpsiyon kapasitesi, sırasıyla 25°C'de 79,2 mg·g⁻¹ ve 6,35 mg·g⁻¹ olarak belirlendi. Bentonit ve kaolinin yapısal farklılıkları, adsorpsiyon davranışı ve mekanizması üzerinde değişikliklere yol açtı. Zn (II) iyonlarının bentonit ve kaolin ile etkileşim mekanizmaları, elektrostatik çekim kuvveti, katyon değişimi, yüzey kompleksi ve çökelme gibi faktörleri içerdi. Bu çalışma, kullanılan adsorban olarak bentonitin, Zn²⁺ iyonlarını uzaklaştırma potansiyelinin kaolinden daha yüksek olduğunu gösterdi (Chai ve ark., 2017).

Kaolin, sodyum tetraboratla modifiye edilerek anilin mavisi boyasını adsorbe etme koşulları açısından incelendi. Modifikasyon işlemi geçirmiş kaolinin,

adsorplama kapasitesinin ham kaoline göre daha fazla olduğu gözlemlendi. Gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinde elde edilen sonuçlar, Freundlich ve Langmuir izotermine göre değerlendirildi. Ham (modifikasyon gerçekleştirilmemiş) adsorbanın kullanıldığı adsorpsiyon denemelerinde Freundlich izotermine, modifikasyon gerçekleştirilmiş adsorbanın kullanıldığı adsorpsiyon denemelerinde ise Langmuir izotermine uyduğu görüldü. İzoterm değerlendirmesi, modifikasyonun kaolin üzerinde homojen adsorpsiyon bölgeleri oluşturduğunu gösterdi (Unuabonah ve ark., 2008).

Toksik yeşil boya molekülünün sulu ortamdan kaolin yüzeyine adsorpsiyonu kesikli sistemde araştırıldı. Yapılan çalışma, adsorpsiyon kinetiğinin çalışılan konsantrasyon aralığında yalancı-ikinci-derece modeline uyduğunu gösterdi. Deneysel verilerin Langmuir izotermine uyumlu olduğu gözlemlendi (Nandi ve ark., 2009).

Karaoğlu ve ekibi, Maxilon Sarısı 4 GL (MY 4GL) ve Maxilon Kırmızısı (MR GRL) boyaalarının sulu ortamda kaolin yüzeyine adsorpsiyonunu incelendi. Yapılan çalışmada, her iki boya için adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-derece modeline uyduğu, bazik pH değerlerinin adsorpsiyonu artırdığı, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğu ve fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğu belirlendi (Karaoğlu ve ark., 2010).

Doğan ve meslektaşları, reaktif mavisi 221 boyasının kaolin üzerine adsorpsiyonunu kesikli sistemde inceledi. Yaptıkları analizlerde, karıştırma hızı, süre, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve asit aktivasyonunun adsorpsiyon kinetiği üzerindeki etkilerini değerlendirdiler. Sonuçlar, başlangıç boya konsantrasyonundaki artışın, iyon şiddetindeki ve sıcaklıktaki artışın, asit aktivasyonunun adsorpsiyon hızını artırdığını, ancak pH'taki artışın bunu azalttığını gösterdi. Ayrıca, yapılan termodinamik değerlendirmeler, reaktif mavisi 221 boyasının kaolin üzerindeki adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleşme eğiliminde ve endotermik olduğunu ortaya koydu (Doğan ve ark., 2009).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Adsorban Malzemenin Temin Edilmesi

Kaolinit kilinin tercih edilme sebepleri arasında kolay temin edilebilir olması, ekonomik olması ve oldukça geniş yüzey alanına sahip olması bulunmaktadır.

Adsorban malzemenin temin edilmesinde ham kaolinit kili Sağlık Kasabası Mevkii Beyşehir/KONYA adresinde bulunan kaolinit kil ocağından temin edilmiştir (Şekil 2.).



Şekil 3. Kil Ocağının Koordinatlarını Gösteren Ekran Görüntüsü

3.2. Analizlerde Kullanılan Kimyasal Malzeme ve Cihazlar

Bu çalışmada Magnezyum klorür ($MgCl_2$) ve Sülfürik Asit (H_2SO_4) kimyasalları kullanılmıştır. Bu kimyasallar analitik saflıkta ve Merck Co. Şirketinden temin edilmiştir.

Saf su, TKA marka saf su cihazıyla elde edilmiştir. Kullanılan diğer cihazlar:

- Hassas tartım için Precisa 250 A SCS marka hassas terazi (Şekil 3.).
- Merkezkaç yöntemiyle çökeltim işlemleri için Nettich Rotina 380 marka santrifüj (Şekil 4.).
- Thermolyne 48000 Furnace kül fırını (Şekil 5.).
- Memmert UN 110 etüv (Şekil 6.).
- Hazırlanan çözeltiler ve adsorban malzemelerin homojenize işlemleri için Heidolph MR marka manyetik karıştırıcı (Şekil 7.).



Şekil 4. Hassas Terazi



Şekil 5. Santrifüj



Şekil 6. Kül Fırını



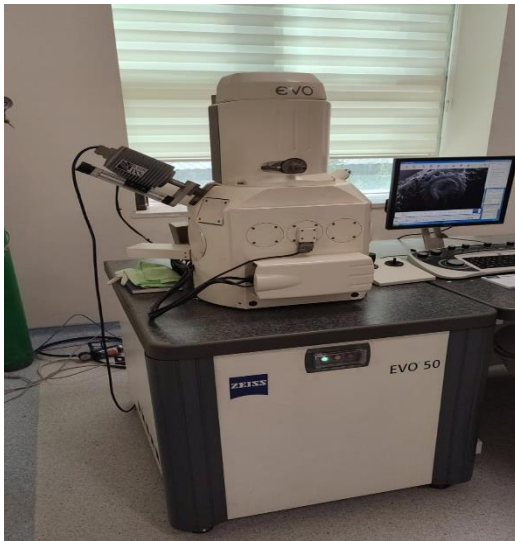
Şekil 7. Etüv



Şekil 8. Karıştırıcı

Deney sonuçlarının analizi ve adsorban malzemelerin gözeneklerinin incelenebilmesi için X ışını Difraktometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 8.).

Difraktometre cihazının Türkiye atom enerjisi lisans belgesi bulunmaktadır (Şekil 9.).



Şekil 9. X Işını Difraktometre cihazı



Şekil 10. Türkiye Atom Enerjisi Lisans Belgesi (Difraktometre)

Deney sonuçlarının spektroskopik yüzey alanı analizlerinin gerçekleştirilebilmeleri için XRD cihazı kullanılmıştır (Şekil 10.).



Şekil 11. XRD Cihazı

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.1. Sülfürik Asit (H_2SO_4) Çözeltisinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak H_2SO_4 kimyasal maddesi Merck. Co Firmasından alınmıştır. 1 N %98 Sülfürik Asit (H_2SO_4) çözeltisi hazırlamak için derişik (%98 d:1.84) H_2SO_4 ‘den 27.17 ml alınıp 100 ml saf su kullanılarak 1000 ml’ye tamamlanmıştır.

3.3.2. Magnezyum klorür ($MgCl_2$) Çözeltisinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan $MgCl_2$ kimyasal maddesi $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ formunda Merck. Co. Firmasından alınmıştır. Molekül Ağırlığı = 203.3 g/mol’ dür. 1.25 M $MgCl_2$ çözeltisi hazırlamak için, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bileşigi 25.41 g alınarak 100 ml’lik balon jojeye konulmuş, ardından biraz saf su ilave edilmiş, çalkalanarak çözünme sağlandıktan sonra 1000 ml’ye tamamlanmıştır.

3.4. Adsorbanların Hazırlanması

Çalışmada, İç Anadolu Bölgesi’nden kil ocağından alınan kaolin kili ham kil olarak kullanılmıştır. Modifiye edilen adsorbanları elde etmek için üç farklı işlem uygulanmıştır. Isı ile, asit ile ve tuz ile modifikasyonlar yapılmıştır. Ham ve modifiye killerin yüzey özellikleri ve karakterizasyonları incelenmiştir.

3.4.1. Modifiye edilen adsorbanlar

Kaolinit kili için üç tip modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunlar; asit ile muamele, 500 °C’de kalsinasyon ve Mg ile zenginleştirme ile elde edilmiştir.

3.4.1.1. Kaolinit kiline asit ile muamele edilmesi

10 gram kaolinit kili numunesi alınarak, 1 N %98 Sülfürik Asit (H_2SO_4) çözeltisi üzerine eklenmiş ve homojenliğin sağlanabilmesi için 3 saat süreyle manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Ardından, karışımı nötralize etmek için saf su kullanılarak 2 kere yıkama yapılmıştır. Elde edilen karışım katı-sıvı ayrımı için 5 dakika boyunca 4000 rpm hızında santrifüj ile susuzlaştırılmıştır. Son olarak numune petri kabına konularak etüvde $150^{\circ}C$ 'de 48 saat kurutulmuş ve böylelikle ilk modifiye kil elde edilmiştir (Mumcu, 2006).

Modifiye kil: Kaolinit- H_2SO_4

3.4.1.2. Kaolinit kilinin kalsine edilmesi

50 gram kaolinit kili alınarak porselen kroze içerisine konulmuş ve kül fırınında $500^{\circ}C$ sıcaklıkta 4 saat boyunca yakılarak kalsine edilmiştir. Kalsine edilen numune saf su ile 2 kez yıkanarak magnezyum tuzları ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Son olarak numune petri kabına konularak etüvde $150^{\circ}C$ 'de 48 saat kurutulmuş ve böylelikle ikinci modifiye kil elde edilmiştir (Thakre ve ark, 2010).

Modifiye kil: Kaolinit- 500

3.4.1.3. Kaolinit kilinin magnezyum ile zenginleştirilmesi

10 gram kaolinit kil numunesi alınarak, 1.25 M Magnezyum klorür ($MgCl_2$) çözeltisi üzerine eklenmiş ve homojenliğin sağlanabilmesi için 3 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ardından, aşırı magnezyumun giderilmesi için saf su ile 2 kere yıkanmıştır. Elde edilen karışım katı-sıvı ayrımı için 5 dakika boyunca 4000 rpm hızında santrifüj ile susuzlaştırılmıştır. Son olarak numune petri kabına konularak etüvde $150^{\circ}C$ 'de 48 saat kurutulmuş ve böylelikle Mg ile modifiye kil elde edilmiştir (Mumcu, 2006).

Modifiye kil: KKaolinit- $MgCl_2$

4. ARASTIRMA BULGULARI VE TARTISMA

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasında kaolinit kili öğütölüp modifiye edildikten sonra ham kil ile yüzey özellikleri karşılaştırılmış ve adsorban kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan yüzey alanı ve yüzey gözeneklerindeki fiziksel ve kimyasal değişim araştırılmıştır. Laboratuvar ortamında ham kaolinit kili üç farklı yöntemle modifiye edilerek, SEM, XRD, EDX analizleri yapılmıştır. Ham kaolinit kili ile modifiye edilmiş kaolinit kil numuneleri; adsorpsiyonu önemli biçimde etkileyen yüzey özellikleri ve karakterizasyonları açısından değerlendirilmiştir.

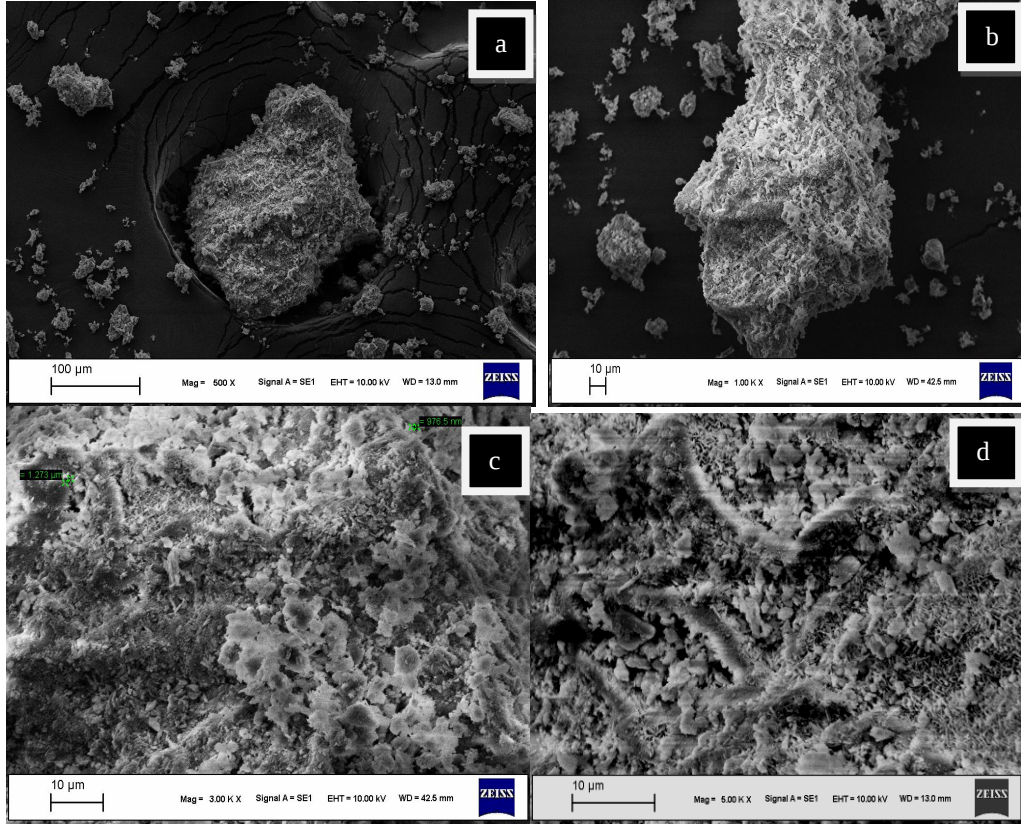
4.1. SEM ve EDX Analiz Sonuçları

4.1.1. Ham kil

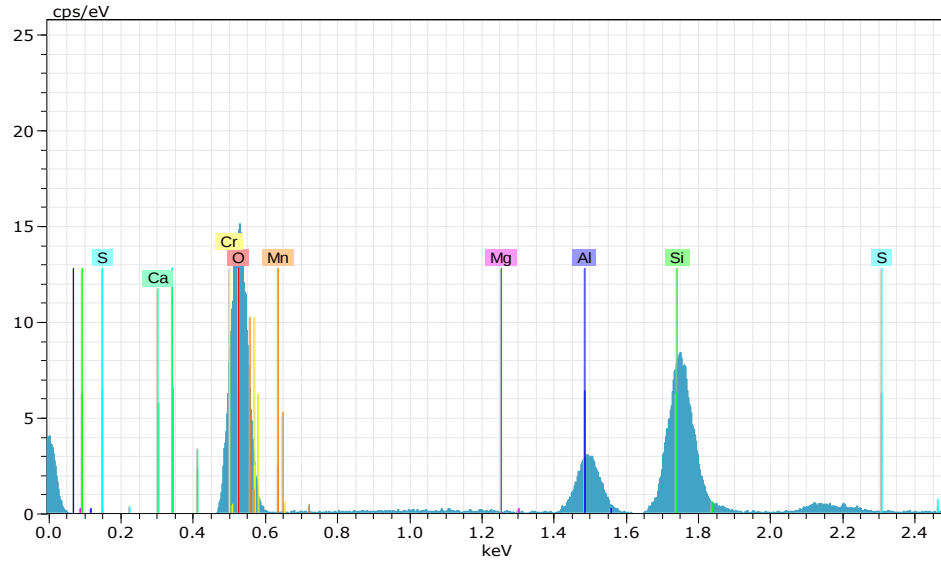
Ham kaolinit kil numunesi kurutulup soğutulduktan sonra numune yüzeyi, yüzeyde iletkenliğin sağlanması için altın elementi ile ince bir tabaka halinde kaplanmıştır. Ham numuneye bu haliyle X ışını Difraktometre cihazında SEM ve EDX analizleri yapılarak kilin şekli ve yapısı incelenmiştir.

Kil numunesinin yüzey morfolojisi sırasıyla Mag=500 KX, Mag=1000 KX, Mag=3000 KX ve Mag=5000 KX olarak dört farklı büyütme oranlarında Şekil 11. a-d’de gösterilmiştir. Gözenek ölçümü Mag=3000 KX’de 1.273 μm ve 976.5 nm olarak ölçülmüştür.

Ham kaolinit kil numunesinin EDX analizi sonucuna göre numunedeki elementler Şekil 12’de gösterilmiştir. Numunedeki elementlerin varlığı ve miktarı Çizelge 2’de, numune üzerindeki görünümleri ise Şekil 13’de gösterilmiştir.



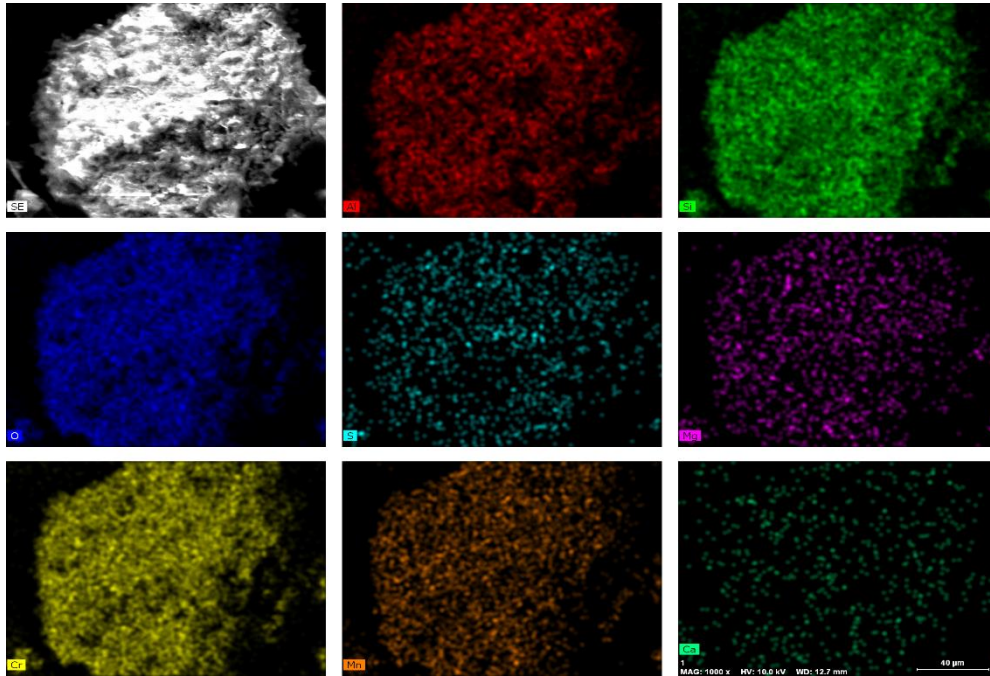
Şekil 12. Ham kil numunesinin SEM Analiz Sonuçları



Şekil 13. Ham Kil EDX Analiz Sonuçları

Çizelge 2. EDX Analizine Göre Ham Kaolinit Kilindeki Elementlerin Varlığı Ve Miktarları

Spectrum: Map				
Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.
		[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]
Alüminyum	K-seri	9,82	8.78	6.50
Silisyum	K-seri	36.12	28.25	19.82
Sülfür	K-seri	2.95	2.30	1.42
Magnezyum	K-seri	0.11	0.09	0.07
Krom	K-seri	1.10	0.90	0.35
Mangan	K-seri	2.40	1.88	0.67
Kalsiyum	K-seri	1.03	0.81	0.40
Klor	K-seri	0.37	0.30	0.17
Oksijen	K-seri	74.89	58.57	72.12
Total: 127.86 100.00 100.00				



Şekil 14. EDX analizine göre ham kaolinit kilindeki elementlerin görünüşleri

Ham kilin EDX analizinden elde edilen bulgular neticesinde silisyum (Si) oksijen (O) ve alüminyum (Al) elementlerinin yüksek oranda var olduğu gözlemlenmiştir.

Kaolinit kilinin adsorpsiyon kapasitesinin araştırıldığı bir çalışmada, Cr³⁺ iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kaolinitin etkili bir adsorban olduğu ve krom iyonlarının gideriminde yüksek verimler elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır (Abbou ve ark., 2024). Kaolinit kilinin adsorban olarak atık suların arıtımında kullanımının etkili bir çözüm olabileceği gösterilmiştir (Turan ve ark., 2007).

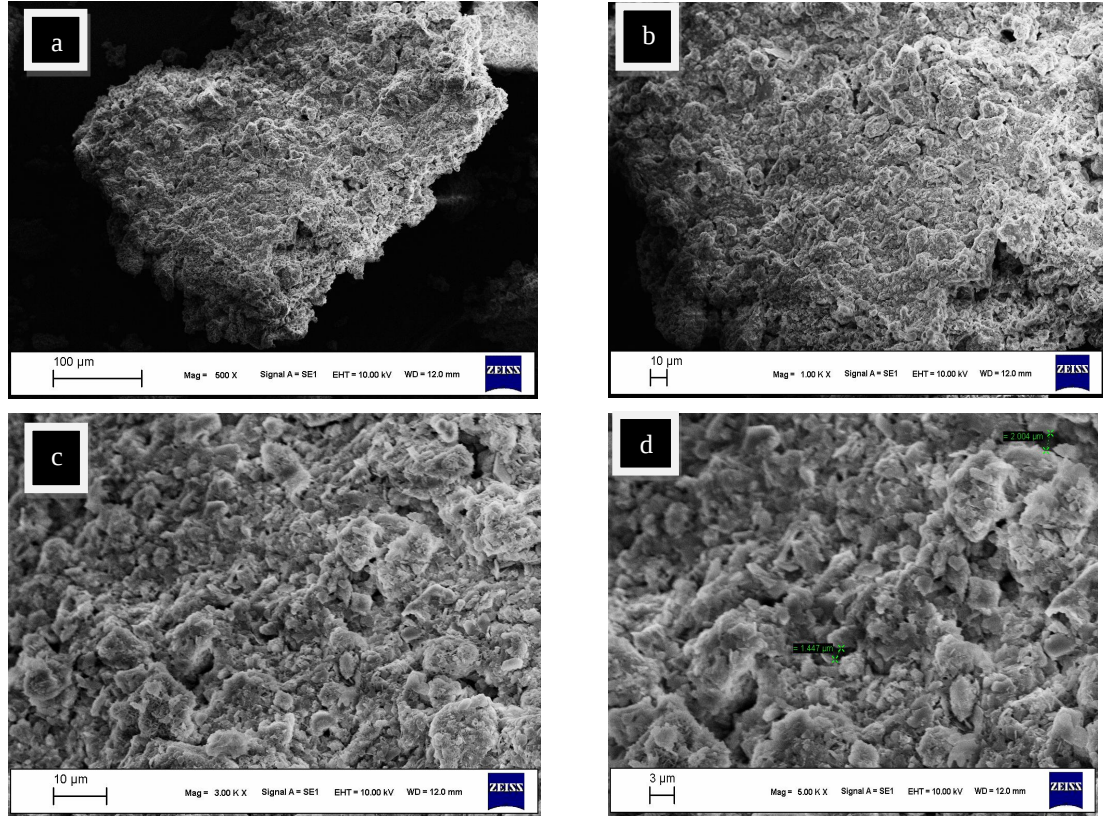
4.1.2. Asit ile aktive edilmiş Kaolinit (Kaolinit-H₂SO₄)

Ham kaolinit kil numunesi kurutulup soğutulduktan sonra sülfirik asit (H₂SO₄) ile muamele edilerek modifiye kil numunesi (Kaolinit-H₂SO₄) elde edilmiştir. Kaolinit-H₂SO₄ modifiye kil numune yüzeyi, yüzeyde iletkenliğin sağlanması amacıyla altın elementi ile ince bir tabaka halinde kaplanmıştır. Modifiye kil Kaolinit-H₂SO₄ numunesinin şekli ve yapısı, X ışını Difraktometre cihazında SEM ve EDX analizleri yaptırılarak incelenmiştir.

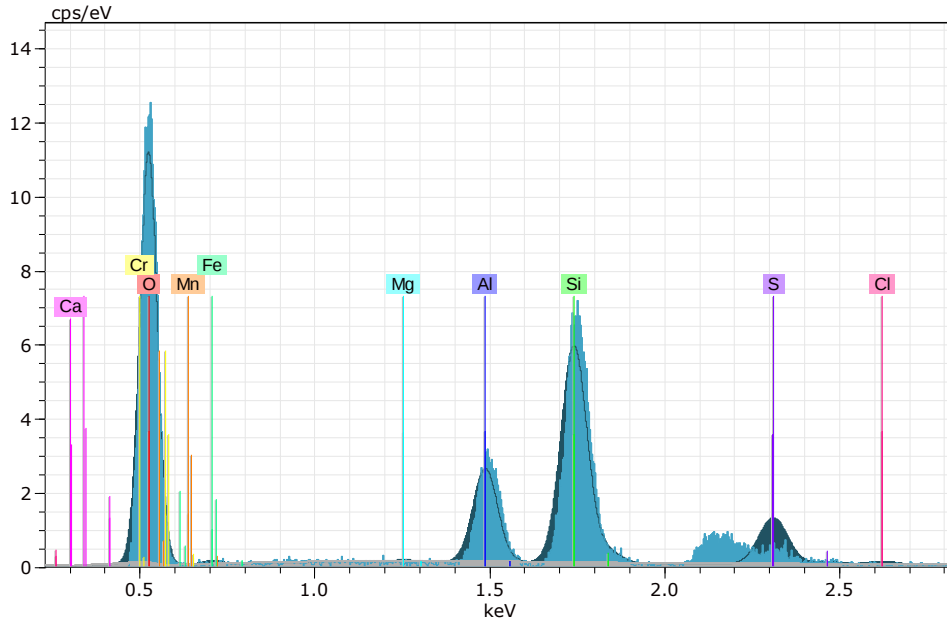
Modifiye kil Kaolinit-H₂SO₄ numunesinin yüzey morfolojisi sırasıyla Mag=500 KX, Mag=1000 KX, Mag=3000 KX ve Mag=5000 KX olarak dört farklı büyütme oranlarında Şekil 14. a-d'de gösterilmiştir. Gözenek ölçümü Mag=5000 KX'de 1.447 µm ve 2.004 µm olarak ölçülmüştür. Kaolinit-H₂SO₄ numunesinin SEM görüntülemeleri dikkate alındığında Mag= 5.000 KX görüntüsü ile gözeneklerdeki artış ve açıklığın arttığı tespit edilmiştir.

Asit kullanımı genellikle yüzey modifikasyonu ve yabancı maddelerin kil minerallerinden arıtılması içindir. Asit ile aktivasyon sonucu kil minerallerindeki gözenek ve boşlukların ve kenarlarının açılarak kilin adsorplama kapasitesini arttığı ve böylece adsorpsiyon veriminin yükseldiği gösterilmiştir (Espana ve ark., 2019).

Modifiye kil Kaolinit-H₂SO₄ numunesinin EDX analizi sonucu numunedeki elementler Şekil 15'te gösterilmiştir. Numunedeki elementlerin varlığı ve miktarı Çizelge 3'de, numune üzerindeki görünüşleri ise Şekil 16'da verilmektedir. Kaolinit, asit ile aktive edildiğinde fizikokimyasal ve yapısal özellikleri önemli ölçüde iyileşti görülmüştür (Mustapha, 2023).



Şekil 15. Modifiye Kil Kaolinit-H₂SO₄ Numunesinin SEM Analiz Sonuçları



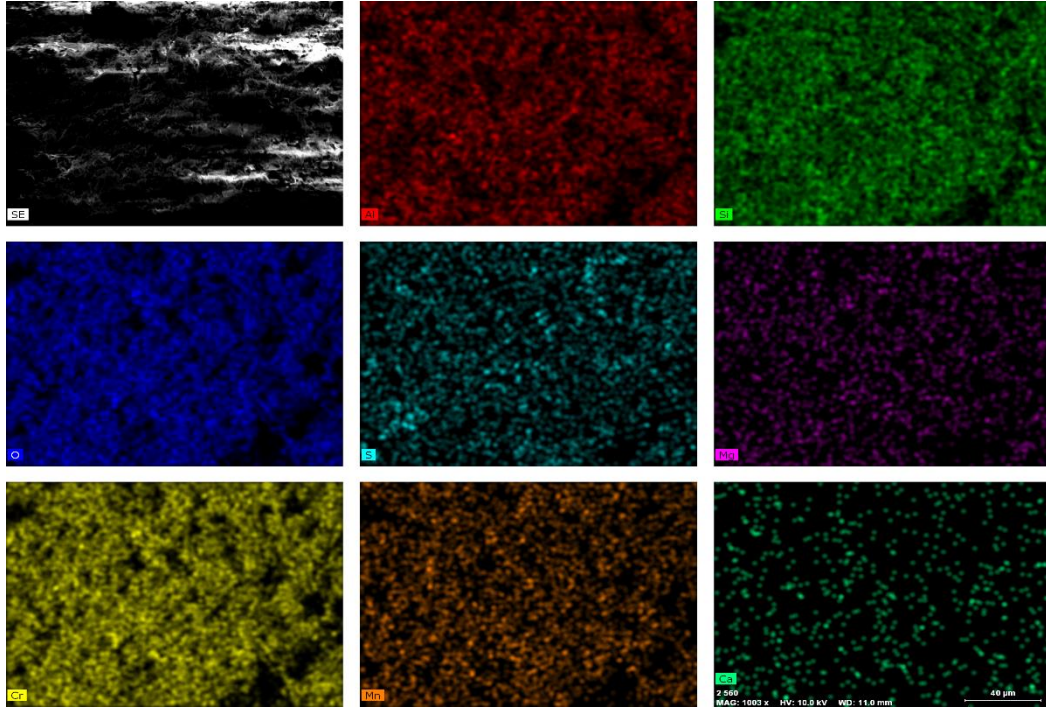
Şekil 16. Modifiye Kil Kaolinit-H₂SO₄ numunesinin EDX analiz sonuçları

Yapılan EDX analizinin sonuçlarına göre ham kaolinit kiline nazaran Kaolinit-H₂SO₄ modifiye kildeki elementlerin kütlece konsantrasyon miktarlarının daha az olduğu gözlemlenmiştir.

Sonuçlardan görüldüğü gibi, ham kaolinit kilin spesifik yüzey alanının, asit ile aktive edilmiş kilin spesifik yüzey alanından daha az olduğu açıktır; bu, kaolinit kilinin asit modifikasyonunun, yüzey özelliklerinde bir iyileşmeye yol açtığını gösterir. Bu bulgular Kooli ve ekibi ile Mustapha ve arkadaşları tarafından bildirilen benzer çalışmalarla uyumludur (Kooli ve ark., 2015., Mustapha ve ark., 2023).

Çizelge 3. EDX analizine göre Kaolinit-H₂SO₄ modifiye kildeki elementlerin varlığı ve miktarları

Spectrum: 2					
Element	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	
		[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	
Silisyum	K-seri	29.18	24.20	17.54	
Alüminyum	K-seri	8.48	7.04	5.31	
Magnezyum	K-seri	0.15	0.13	0.11	
Kalsiyum	K-seri	0.79	0.65	0.33	
Krom	K-seri	2.23	1.85	0.72	
Mangan	K-seri	1.55	1.29	0.48	
Sülfür	K-seri	7.12	5.91	3.75	
Klor	K-seri	0.69	0.57	0.33	
Oksijen	K-seri	66.64	55.26	70.31	
Total:		120.60	100.00	100.00	

Şekil 17. EDX Analizine Göre Kaolinit-H₂SO₄ Modifiye Kildeki Elementlerin Görünümleri

Farklı yapıdaki kil minerallerinin asit aktivasyonu ile modifikasyonu, adsorpsiyon gibi uygulamalar için her kil minerali için farklı verim değerleri sağlamaktadır (Tarlan ve ark., 2006).

Kil mineralleri, doğaları gereği farklı yapı ve kimyasal bileşime sahiptirler. Bu durum, asit aktivasyonu sonucu gösterdikleri tepkileri ve yapılarında meydana gelen değişiklikleri farklılaştırır. Örneğin, kaolinit ile montmorillonit arasında yapılan karşılaştırmada, kaolinit yapısında herhangi bir değişiklik gözlenmezken, montmorillonit yapısında önemli farklılıklar meydana gelmektedir (Espana ve ark., 2016).

Asit ile aktive edilmiş benzer çalışmalarda da yüzey alanında artış görülmektedir (Amari ve ark., 2010; Tomic' ve ark., 2011; Pawar R.R., ve ark., 2016; Darmawan ve ark., 2020).

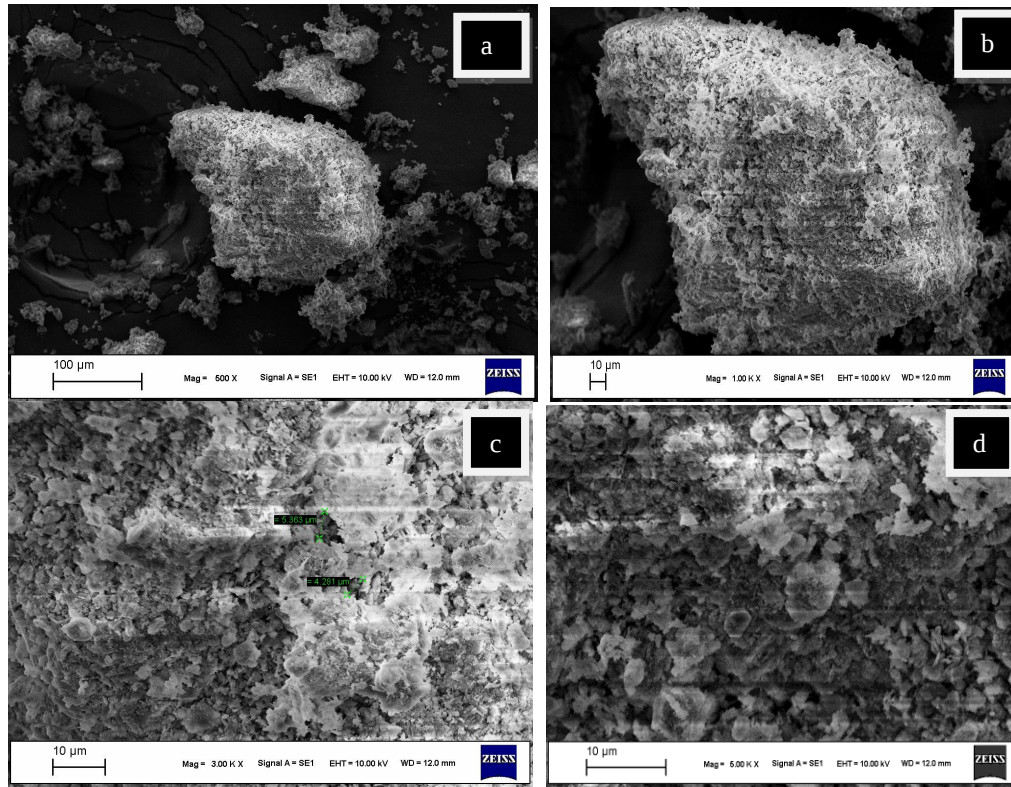
4.1.2. Isıyla kalsine edilmiş Kaolinit (Kaolinit-500)

Ham kaolinit kil numunesi kurutulup soğutulduktan sonra 500 °C'de kalsine edilerek modifiye kil numunesi (Kaolinit-500) elde edilmiştir. Kaolinit-500 modifiye kil numune yüzeyi, yüzeyde iletkenliğin sağlanması amacıyla altın elementi ile ince bir tabaka halinde kaplanmıştır. Modifiye kil Kaolinit-500 numunesinin şekli ve yapısı, X ışını Difraktometre cihazında SEM ve EDX analizleri yaptırılarak incelenmiştir.

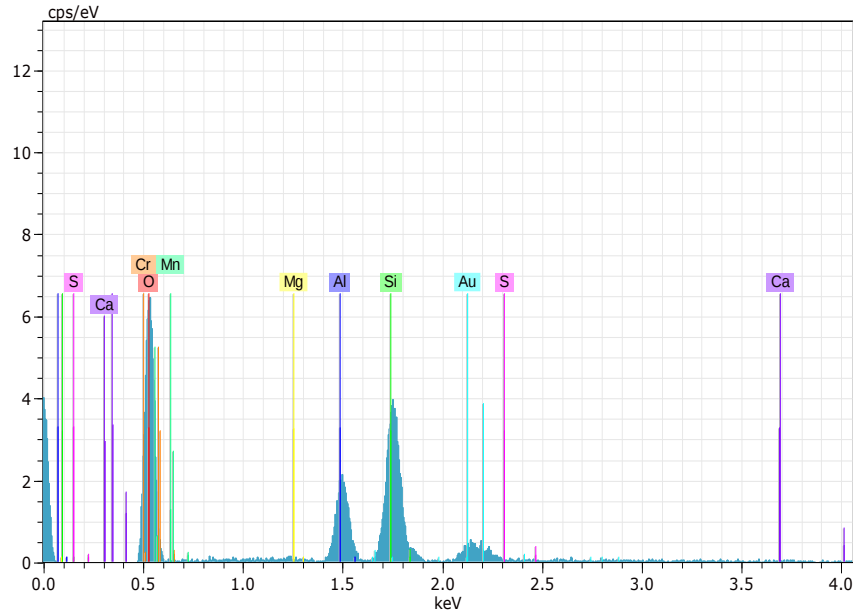
Modifiye kil Kaolinit-500 numunesinin yüzey morfolojisi sırasıyla Mag=500 KX, Mag=1000 KX, Mag=3000 KX ve Mag=5000 KX olarak dört farklı büyütme oranlarında Şekil 17. a-d'de gösterilmiştir. Gözenek ölçümü Mag=5000 KX'de 4.281 µm ve 5.363 µm olarak ölçülmüştür. -Kaolinit-500 numunesinin SEM görüntülemeleri dikkate alındığında Mag= 3000 KX görüntüsü ile gözeneklerdeki artış ve açıklığın arttığı tespit edilmiştir. Kaolinitin kalsine edilmesi, kristal yapıdaki su moleküllerinin çıkarılmasına ve dolayısıyla mineralin yapısında değişikliklere neden olabilir. Bu değişiklikler, mineralin yüzey özelliklerinde gözeneklerin oluşması veya büyümesi gibi değişikliklere yol açabilir. Genellikle, su moleküllerinin çıkarılması kilin hidrofilik özelliğini, adsorplama kapasitesini ve yüzey gözenekliliğini artırır (Bergaya ve ark., 2013).

Bu durumda, Kaolinit-500 numunesinin yüzeyinde daha fazla gözenek ve açıklık oluştuğu yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir.

Modifiye kil Kaolinit-500 numunesinin EDX analizi sonucu numunedeki elementler Şekil 18’te gösterilmiştir. Numunedeki elementlerin varlığı ve miktarı Çizelge 4’de, numune üzerindeki görünümü ise Şekil 19’da verilmektedir.



Şekil 18. Modifiye Kil Kaolinit-500 numunesinin SEM analiz sonuçları

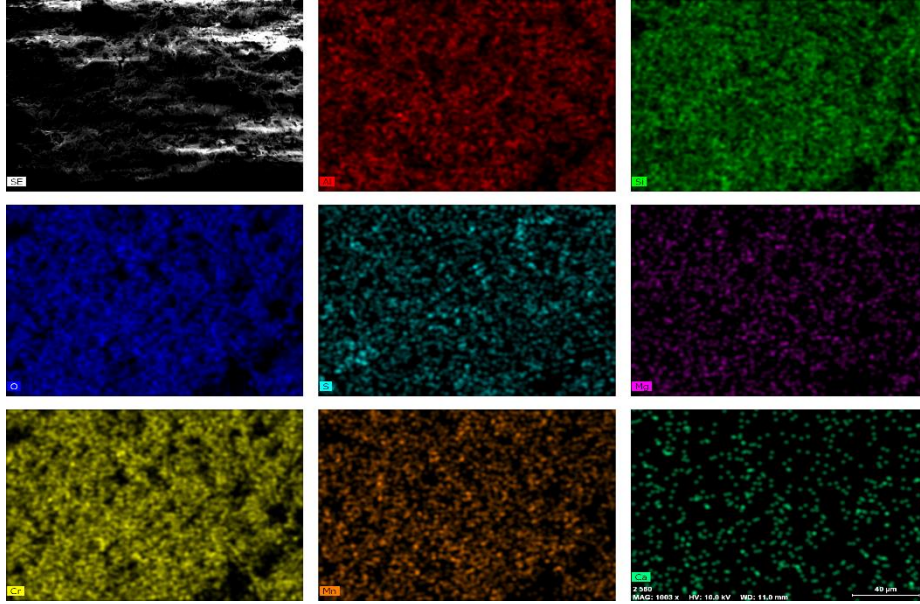


Şekil 19. Modifiye Kil Kaolinit-500 numunesinin EDX analiz sonuçları

Yapılan EDX analizinin sonuçlarına göre Kaolinit-500 modifiye kildeki elementlerin kütlece konsantrasyon miktarlarının ham kaolinit kiline kıyasla daha az olduğu gözlemlenmiştir. Modifikasyon sürecinde, ısı ile kil mineralleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucunda elementlerin kilin yapısından çıkarılması veya yer değiştirmesiyle EDX analizinde element konsantrasyonlarında azalma görülebilir.

Çizelge 4. EDX Analizine Göre Kaolinit-500 Modifiye Kildeki Elementlerin Varlığı Ve Miktarları

Spectrum: 3				
Element	Series	unn.	C norm.	C Atom.
[wt.-%] [wt.-%] [at.-%]				
Silisyum	K-seri	31.95	25.05	19.79
Alüminyum	K-seri	10.96	8.59	7.06
Sülfür	K-seri	0.55	0.43	0.30
Magnezyum	K-seri	0.18	0.14	0.13
Krom	K-seri	2.97	2.33	0.99
Mangan	K-seri	5.01	3.92	1.59
Kalsiyum	K-seri	1.32	1.04	0.57
Oksijen	K-seri	63.05	49.42	68.54
Total:		127.58	100.00	100.00



Şekil 20. EDX analizine göre Kaolinit-500 modifiye kildeki elementlerin görünüşleri

Genellikle su kaybı, hidrofilikliğini, yüzey asitliğini, adsorpsiyon kapasitesini ve gözenekler arası boşlukları artırır (Bergaya ve ark., 2013).

Farklı kil mineralleri ve kil numuneleri için uygulanması gereken sıcaklık değişebilir, ancak hepsinde ortak belirlenen bir sıcaklıkta suyun kil içeriğinden uzaklaştırılması söz konusudur (Toor ve ark., 2015).

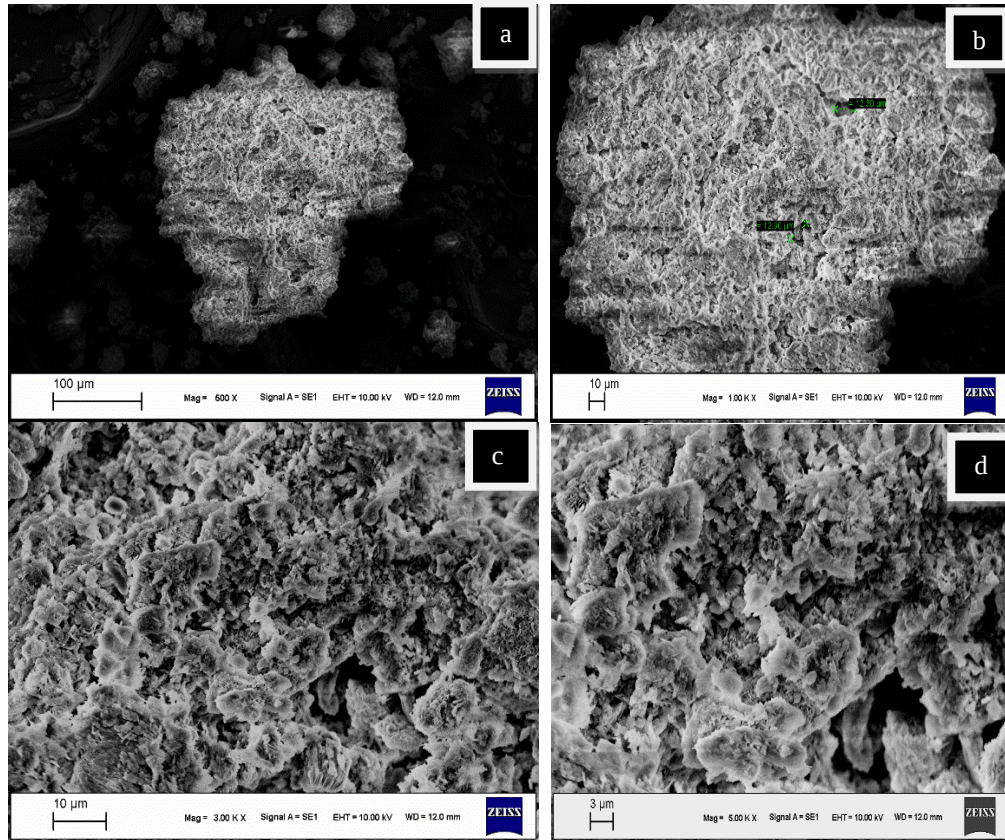
Kaolinitin 600°C’de kalsinasyon işlemi sonucu çeşitli parametrelerin XRD ile incelendiği çalışmada elde edilen sonuçlar tanımlamalarla benzerlik göstermektedir (Alkan M., 2005). Sonuç olarak mevcut çalışma, kalsinasyon işlemi sonucu oluşan değişikliklerle uyumlu olup, literatürde yapılan kaolinitin modifikasyon denemelerini desteklemektedir.

4.1.3. Mg ile doyurulmuş Kaolinit (Kaolinit- $MgCl_2$)

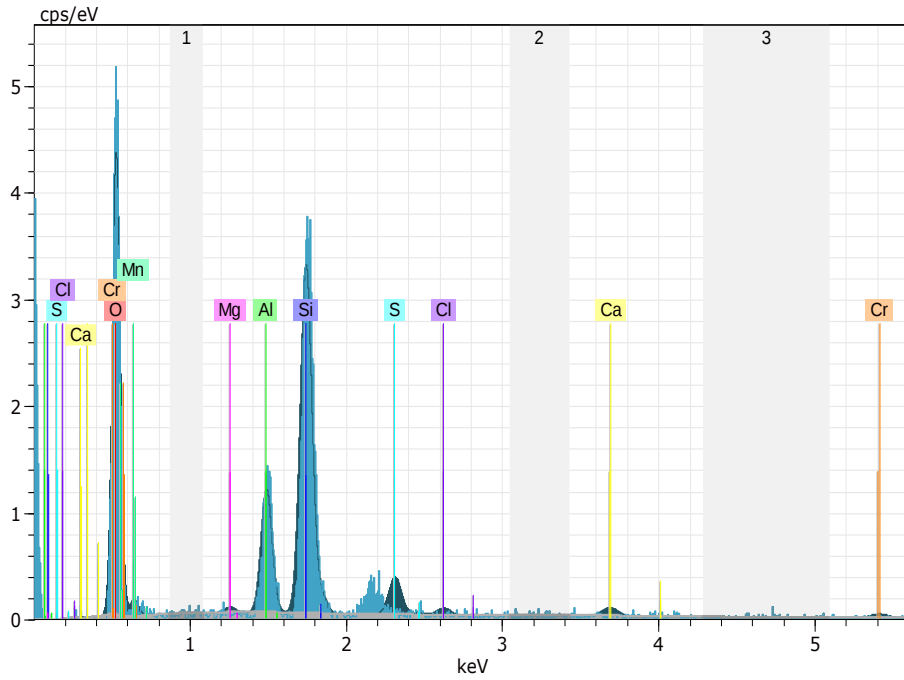
Ham kaolinit kil numunesi kurutulup soğutulduktan sonra magnezyum ile doyurularak modifiye kil numunesi (Kaolinit- $MgCl_2$) elde edilmiştir. Kaolinit- $MgCl_2$ modifiye kil numune yüzeyi, yüzeyde iletkenliğin sağlanması amacıyla altın elementi ile ince bir tabaka halinde kaplanmıştır. Modifiye kil Kaolinit- $MgCl_2$ numunesinin şekli ve yapısı, X ışını Difraktometre cihazında SEM ve EDX analizleri yaptırılarak incelenmiştir.

Modifiye kil Kaolinit- $MgCl_2$ numunesinin yüzey morfolojisi sırasıyla $Mag=500$ KX, $Mag=1000$ KX, $Mag=3000$ KX ve $Mag=5000$ KX olarak dört farklı büyütme oranlarında Şekil 20. a-d’de gösterilmiştir. Gözenek ölçümü $Mag=1000$ KX’de $12.30\ \mu m$ ve $12.90\ \mu m$ olarak ölçülmüştür. Kaolinit- $MgCl_2$ numunesinin SEM görüntülemeleri dikkate alındığında $Mag=1000$ KX görüntüsü ile gözeneklerdeki artış ve açıklığın arttığı tespit edilmiştir.

Modifiye kil Kaolinit- $MgCl_2$ numunesinin EDX analizi sonucu numunedeki elementler Şekil 21’de gösterilmiştir. Numunedeki elementlerin varlığı ve miktarı Çizelge 4.’de, numune üzerindeki görünüşleri ise Şekil 22’de verilmektedir.



Şekil 21. Modifiye Kil Kaolinit- $MgCl_2$ numunesinin SEM analiz sonuçları



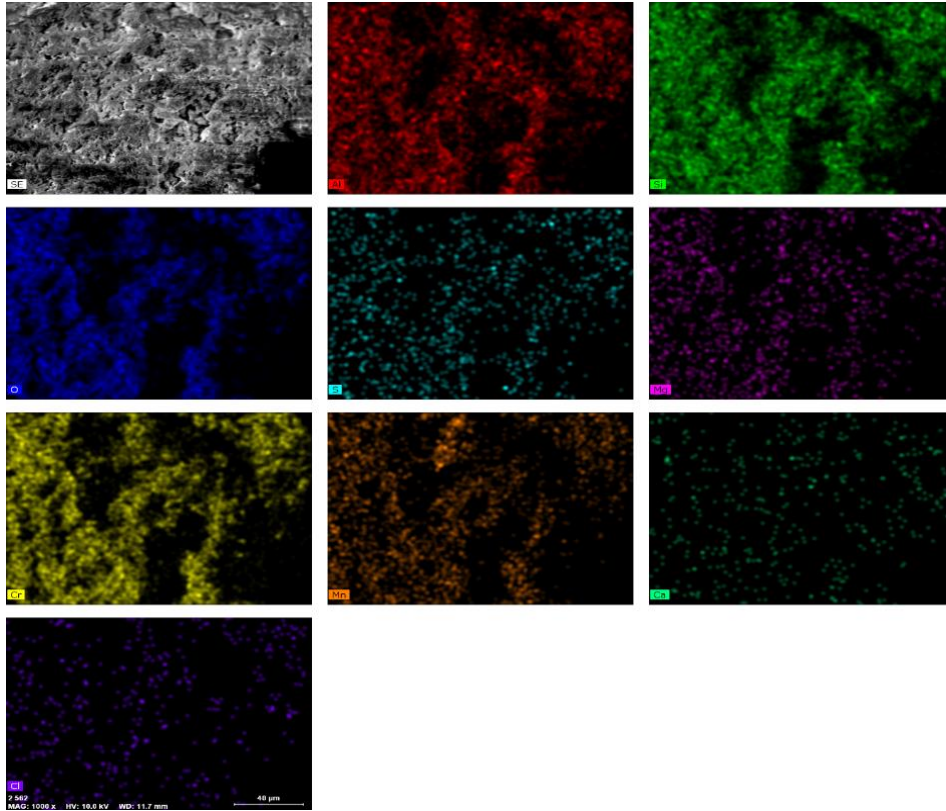
Şekil 22.Modifiye Kil Kaolinit- $MgCl_2$ numunesinin EDX analiz sonuçları

Yapılan EDX analizinin sonuçlarına göre, Kaolinit- $MgCl_2$ modifiye kildeki elementlerin kütlece konsantrasyon miktarları ham kaolinit kildeki element konsantrasyon miktarlarıyla kıyaslandığında daha az oranda olduğu gözlemlenmiştir.

$MgCl_2$ ile modifiye edilmiş kil örneğindeki element miktarlarının, ham kildeki örneğe göre azalması, modifikasyon süreci veya sonrasındaki işlemler sırasında, örnekteki bazı elementlerin kaybolması veya uzaklaştırılmasından kaynaklanabilir. Bu da EDX analizinde element konsantrasyonlarında azalmaya neden olabilir. Ayrıca $MgCl_2$ 'nin kil mineralleriyle reaksiyona girmesi sonucu, kil yapısındaki bazı elementlerin (örneğin, Al, Fe) kil yapılarından çıkarılması veya yer değiştirmesi mümkündür (Güngör, N., 1981).

Çizelge 5. EDX analizine göre Kaolinit- $MgCl_2$ Modifiye kilde elementlerin varlığı ve miktarları

Spectrum: Map					
Element	Seri	unn.	C norm.	C Atom.	
		[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]	
Alüminyum	K-seri	9.38	7.66	5.73	
Silisyum	K-seri	38.72	31.63	22.73	
Sülfür	K-seri	3.89	3.18	2.00	
Magnezyum	K-seri	1.19	1.15	1.13	
Krom	K-seri	1.10	0.90	0.35	
Mangan	K-seri	1.97	1.61	0.59	
Kalsiyum	K-seri	0.91	0.74	0.37	
Klor	K-seri	0.37	0.30	0.17	
Oksijen	K-seri	65.90	53.83	67.92	
Total:		122.43	100.00	100.00	

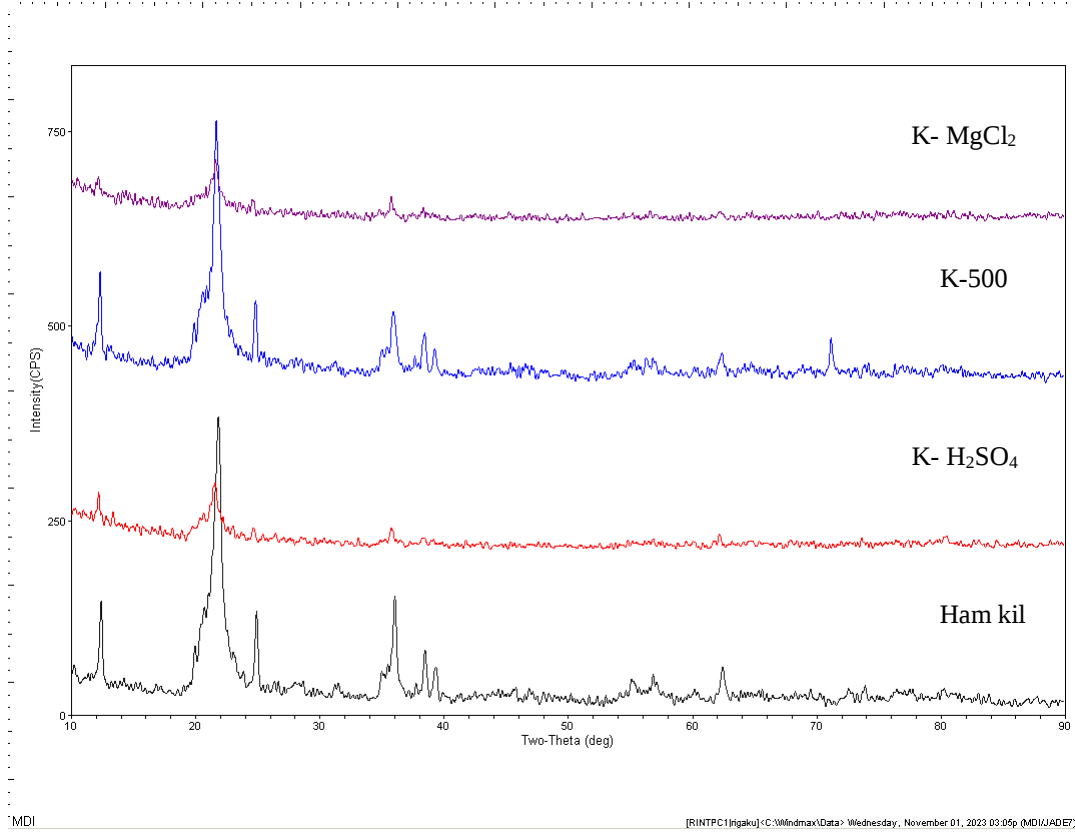
Şekil 23. EDX Analizine Göre Kaolinit- $MgCl_2$ Modifiye Kildeki Elementlerin Görünümleri

4.2. XRD Analizi Sonuçları

Ham kil ve modifiye killere ait XRD analizi sonuçları Şekil 24'te gösterilmiştir. Ham ve modifiye kil numunelerinin (Kaolinit-H₂SO₄, Kaolinit-500, Kaolinit-MgCl₂) XRD spektrumları incelendiğinde, sentezlenen kaolinit numunesinin eksfoliye bir yapıya sahip olduğu, keskin ve kıvrımlı piklerin varlığı gözlenmiştir. Bu spektrumlar, kaolinit kilinin tabakaları arasında düzenli bir dağılım sergilediğini göstermektedir. Kumar ve ark., (2012) elde ettikleri XRD sonuçları ile üzerinde çalıştıkları kil modifiye yüzeyin organofilik olduğu ve kaolinit kil tabakalarının uyumlu bir yapı oluşturduğunu belirlemişlerdir.

Kil ara yüzey etkileşimlerinin yüksek ve polimer matriks içerisinde düzgün tabaka yapısının dağılıp bozularak en fazla dağılım gösterdiği yapısındaki değişim eksfoliye nanokompozit olarak tanımlanmaktadır. eksfoliye yapısı ile karşılaştırılan ve aralarındaki mesafenin düzenli/düzensiz olabilmekte olduğu, silikat tabakaları ile karşılaştırıldığında kil yoğunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermekte olduğu görülmüştür. Ray ve ark., (2003), çoğunlukla eksfoliye olmuş olan nanokompozitlerde kil yoğunluğunun tabakalanmış nanokompozitlere göre daha az olduğunu ifade etmişlerdir.

Kil yüzey etkileşimlerinde eksfoliyenin artması kristallenmede düşüslere neden olmaktadır. Uyumlu bir yapıya sahip olan killerin dağınık tabakaların düzenli bir yapıya sahip olması, adsorpsiyon kapasitesini olumlu bir yönde etkilemesi düşünülebilir.



Şekil 24. XRD analizine göre spektrumların karşılaştırılması

XRD analizleri ile nanometre düzeyindeki tabakalar arası değişimler saptanmaktadır. Modifikasyon işlemlerinde tabakalar tümüyle dağılabilir, bu durum spektrumlarda görülen tabaka ile piklerin değişimi ile anlaşılmaktadır (Ray, S.S., ve ark., 2003).

Kaolinit kilinin modifikasyon işlemlerinde tabakaların tümüyle dağılması durumunda, kil minerallerinin yapısal özellikleri ve kristal yapısı önemli ölçüde bozulabilir. Dağılma süreci sırasında minerallerin kimyasal bileşimi ve yapısının değişmesi, minerallerin reaktivitesini ve adsorpsiyon özelliklerini etkileyebilir. Buna karşın tabakaların dağılmasıyla birlikte, kil mineralleri arasındaki mesafe, gözeneklilik ve yüzey alanı artabilir. Böylelikle minerallerin adsorpsiyon kapasitesi artabilir. Sonuç olarak modifikasyon işlemlerinde tabakaların kontrolü ve istenilen özelliklerin elde edilmesi önemlidir.

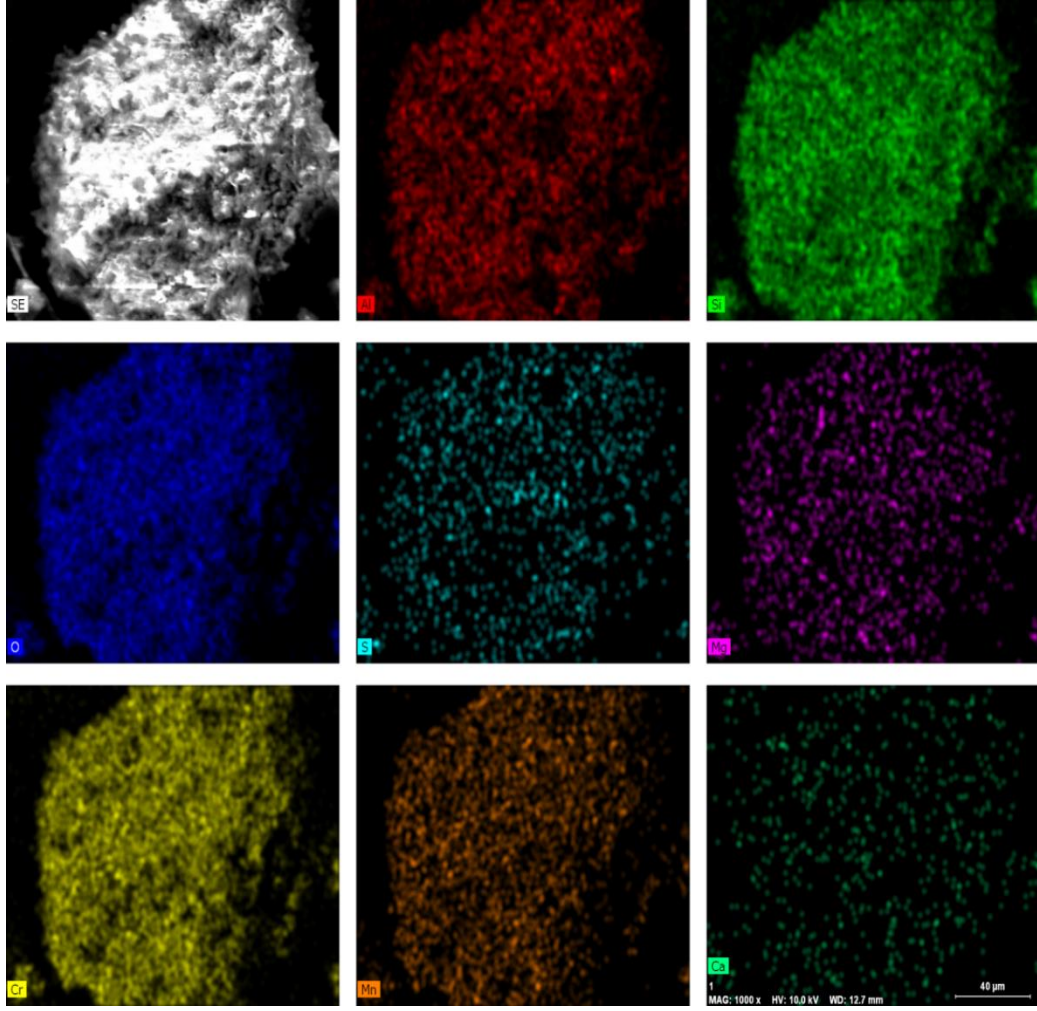
Ham kile asit ile muamele (Kaolinit- H_2SO_4) edilmesinden sonra piklerde azalmalar olduğu, bazı piklerin kaybolduğu gözlemlenirken, Kaolinit-500 spektrumlarında piklerin ham kil ile benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Kaolinit- $MgCl_2$ spektrumunda da piklerde azalmalar olduğu tespit edilmiş ve kaolinit kil tabaka aralıklarının Mg ile doyurulduğu XRD spektrumlarında anlaşılmaktadır. Kaolinit kilinin modifikasyonlarında asit ve Mg ile muamelede kaybolan pikler nedeniyle boşlukların oluşacağı ve kirletici adsorpsiyonu için bu boş alanların kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu durumda ham kil veya Kaolinit-500 örneğine göre Kaolinit- H_2SO_4 ve Kaolinit- $MgCl_2$ için daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi beklenmektedir. Ancak bu hipotez elbette ki kapsamlı bir adsorpsiyon çalışması neticesinde doğruluk kazanacaktır.

4.3. Sonuçların Değerlendirilmesi

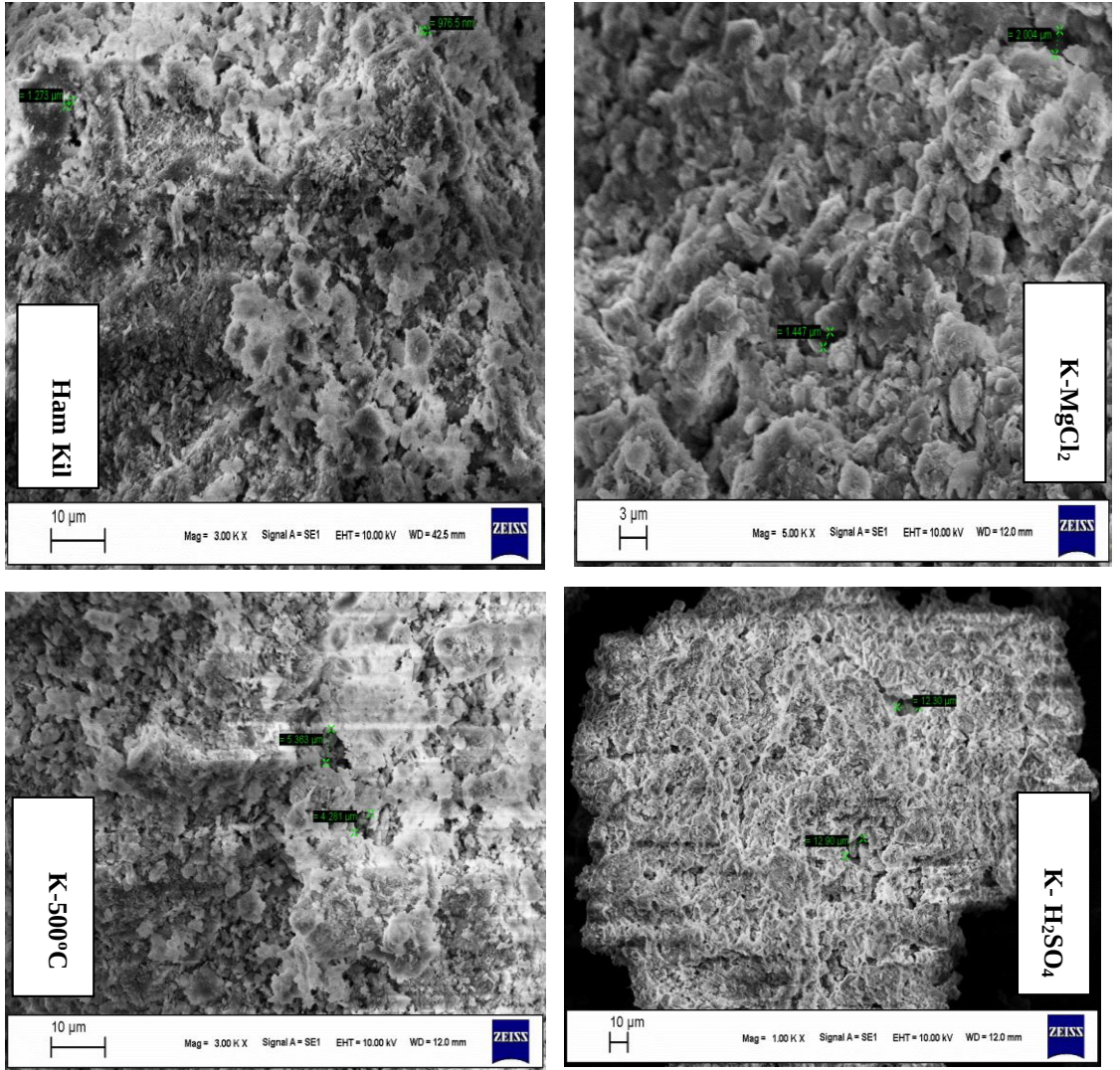
XRD analiz sonuçları, ham ve modifiye edilmiş numunelerin farklı fazlarını belirlemek için kullanılmış ve Şekil 24'te sunulmuştur. Modifiye edilmiş kiler ham kille kıyaslandığında; yalnızca Kaolinit-500 ve ham kil numuneleri sonuçlarının benzer bir seyir izlediği ve piklerdeki artış ve azalışların benzerlik gösterdiği fark edilmektedir. Bu durum, 500 °C kalsinasyon işleminin işlem görmemiş kaolinit ile XRD sonuçlarında önemli bir fark oluşturmadığını göstermiştir. Ancak yüksek ısının kil tabaka yapılarında dağılma oluşturması muhtemeldir. Adsorpsiyon kapasitesi açısından değişik kirleticiler için farklı etkiler beklenir. Kaolinit- H_2SO_4 numunesinin XRD sonuçları incelendiğinde piklerin azaldığını ve boşlukların arttığı görülmüştür. Kaolinit- $MgCl_2$ numunesinde ise piklerde azalma olduğu ve boşluklarda ise artışların olduğu belirlenmiştir. Piklerde azalma genellikle adsorpsiyon açısından artan bir boşluk oluşumuna ve yüzey aktivitesine dolayısıyla artan adsorpsiyon kapasitesine işaret edebilir. Kil yapısında bulunan elementler çözeltiler ile ortamdan uzaklaşmış olabilir. Boşlukların oluşması ve adsorptif bölgelerin artması, yüzeyin gaz veya sıvı moleküllerine karşı afinitesini mümkün kılabilir. Kil mineralleri genellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir çünkü yüzeyleri geniş ve porözdür, bu da moleküllerin yüzeye kolayca bağlanmasına izin verir.

Piklerdeki azalma, yüzeydeki kimyasal grupların azaldığını ve aktif adsorpsiyon bölgelerinin değiştiğini gösterebilir. Bu, asit ve Mg ile modifiye edilmiş kil örneklerinde adsorpsiyon kapasitelerinin artmış olabileceğini düşündürür. Piklerin artışı ve boşluklarda azalma ise, yüzeydeki adsorptif boşluk alanlarda moleküler yapıların arttığını ve buraların dolduğunu ifade eder. Ancak ham ve modifiye edilmiş killerin adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili gerçek ve net bilgiyi kapsamlı bir adsorpsiyon çalışması verecektir.

Ham ve modifiye kaolinit yapılarındaki farklılaşmanın XRD sonuçları ile takip edilmesi ve incelenmesi, kil minerallerinin endüstriyel veya çevresel uygulamalarda adsorpsiyon özelliklerinin nasıl değişebileceğini anlamak için önemlidir. Örneğin, kilin bir kirleticiyi adsorbe etme kapasitesi azaldığında, onun su arıtımı veya toprak ortamların remediasyonunda etkinliği azalabilir. Modifiye killerin bileşenleri için yapılan EDX analizi sonuçları Şekil 25. 'te, SEM analizi sonuçları Şekil 26.'da sunulmuştur. Modifiye edilmiş kil numunelerinin yüzeyleri görüntülendiğinde yapısında ağırlıkça, Alüminyum (Al), Silisyum (Si), Oksijen (O), olmak üzerinde bunların yanı sıra Magnezyum (Mg), Mangan (Mn), Krom (Cr), Kalsiyum (Ca) ve Kükürt (S) elementlerine rastlanmıştır. Analiz sırasında görüntülemenin sağlanabilmesi için yapılan altın kaplama işlemi sebebiyle Altın (Au) elementi yoğun olarak tespit edilmiştir.



Şekil 25. Modifiye Killerin EDX Analizi



Şekil 26. Ham Kil Ve Modifiye Killerin SEM Analiz Görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

XRD analizi sonuçları, modifiye edilen killerin ham kille kıyaslandığında, Kaolinit-500°C ile ham kil numunesi spektrumlarının benzer bir seyir izlediğini gösterdi. Diğer modifiye edilen killerde ise adsorptif boşlukların arttığı gözlemlendi. Bu durum, asit ve Mg tuzu ile muamele işleminin ham kaolinitin yapısında bulunan grupları ortamdaki uzaklaştırarak adsorptif boşlukların oluşumuna imkân verdiğini göstermektedir. Bununla birlikte, kalsinasyon işlemi sırasında kil minerallerindeki kristal yapıların değiştiği ve tabaka yapıların dağıldığı görülmektedir. Bu durumun kaolinitin adsorpsiyon kapasitesini farklı şekillerde (olumlu veya olumsuz) etkileyeceği düşünülmektedir. Çalışmamızda 500 °C de işlem yapılmasına rağmen farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemlerinin kil yapısında farklı etkiler oluşturacağı da literatüre bakıldığında mümkün görülmektedir. Bu tepkilerin daha detaylı bir şekilde anlaşılabilmesi için ısıyla kalsinasyon işlemi ve adsorpsiyon çalışmaları üzerinde daha ayrıntılı araştırmalar gerekir. XRD ölçümlerinin, kil yapısını belirlemede, ham ve modifiye killerin karşılaştırılmasında ve adsorpsiyon çalışmaları öncesinde önemi büyüktür.

SEM-EDX analizi, modifiye edilmiş kil numunelerinde Alüminyum (Al), Silisyum (Si), Oksijen (O), Magnezyum (Mg), Mangan (Mn), Krom (Cr), Kalsiyum (Ca) ve Kükürt (S) elementlerine ağırlıklı olarak rastlandığını gösterdi. Alüminyum (Al) ve Silisyum (Si), kil minerallerinin temel yapı taşlarıdır ve kil minerallerinin kimyasal bileşiminde önemli rol oynarlar. Oksijen (O) ise bu elementlerle birlikte kil minerallerinin kristal yapısını oluşturur. Magnezyum (Mg), Mangan (Mn), Krom (Cr), Kalsiyum (Ca) ve Kükürt (S) ise kil minerallerinin yapısında bulunabilen diğer elementlerdir ve kil minerallerinin bileşiminde değişikliklere neden olabilirler.

Bu elementlerin SEM-EDX analizi sırasında belirgin bir şekilde tespit edilmesi, modifiye edilmiş killerin bileşiminde bu elementlerin önemli bir rol oynadığını ve modifiye edilmiş killerin bileşimindeki değişiklikleri belirlemek için

SEM-EDX analizinin etkili bir araç olduğunu gösterir. Bu analiz, modifiye edilmiş killerin kimyasal bileşimini anlamak ve yapılan değişiklikleri belirlemek için önemli bir araştırma aracı olarak kullanılabilir.

5.2. ÖNERİLER

SEM analiz görüntülemeleri, yüzey gözeneklerindeki artışın en belirgin şekilde Kaolinit-MgCl₂ modifikasyonu ile gerçekleştiğini ortaya koydu. Bu durum, Mg ile doyurulmuş kaolinitin (Kaolinit-MgCl₂) gözenekli yapısının diğer modifiye edilmiş kil örneklerinden daha belirgin bir şekilde geliştiğini gösteriyor. Mg ile doyurulmuş kaolinit, çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir.

1. **Katalizör:** Mg ile doyurulmuş kaolinit, katalizörlerde kullanılabilir. Yüzeyindeki artan gözenekler, katalitik reaksiyonlar için aktif alan sağlayabilir.
2. **Adsorpsiyon Malzemesi:** Gözenekli yapısı sayesinde Mg ile doyurulmuş kaolinit, çeşitli gazların ve sıvıların adsorpsiyonu için etkili bir malzeme olabilir.
3. **Çevresel Uygulamalar:** Mg ile doyurulmuş kaolinit, çevresel uygulamalarda kullanılabilir. Örneğin, su arıtma sistemlerinde kirleticilerin uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılabilir.
4. **İnşaat Malzemesi:** Mg ile doyurulmuş kaolinit, hafif dolgu malzemesi olarak inşaat sektöründe kullanılabilir. Yüksek gözeneklilik ve düşük yoğunluk, malzemenin hafif olmasını sağlayabilir.
5. **Yüksek Sıcaklık Uygulamaları:** Mg ile doyurulmuş kaolinit, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir. Gözenekli yapısı, termal izolasyon malzemesi olarak potansiyel sağlayabilir.

Bu öneriler, Mg ile doyurulmuş kaolinitin çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğini göstermektedir. Bu malzemenin özellikleri ve avantajları, farklı endüstriyel alanlarda kullanılmasını teşvik edebilir. Kaolinit-500 ve Kaolinit-H₂SO₄ modifikasyonlarında aktif yüzey alanında bir artış gözlemlendi. Bu artış, modifiye edilmiş killerin adsorpsiyon kapasitesini ve reaktivitesini artırabilir, dolayısıyla çeşitli uygulamalarda kullanılmalarını daha etkili hale getirebilir.

Bununla birlikte, artan aktif yüzey alanıyla, Kaolinit-500 ve Kaolinit-H₂SO₄ modifikasyonları ile elde edilen killer, çeşitli gazların ve sıvıların adsorpsiyonu için etkili bir malzeme olabilir. Bu özellikleri ile kirleticilerin uzaklaştırılması veya su arıtma sistemlerinde kullanılabilir. Yüksek yüzey alanına sahip killer, katalitik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilir. Özellikle organik sentezlerde veya kimyasal proseslerde katalitik etki sağlayabilirler. Artan yüzey alanı, killerin yapı malzemesi olarak kullanımını da teşvik edebilir. Özellikle hafif dolgu malzemesi olarak inşaat sektöründe kullanılabilirler. Yüksek yüzey alanı, çevresel uygulamalarda da faydalı olabilir. Kirleticilerin adsorpsiyonu veya atık yönetimi gibi alanlarda kullanılabilirler. Kaolinit-500 ve Kaolinit-H₂SO₄ modifikasyonları ile elde edilen killer, diğer endüstriyel uygulamalarda da kullanılabilir. Örneğin, polimer kompozitlerinde dolgu malzemesi olarak veya boya endüstrisinde reoloji kontrolü için kullanılabilirler, bu öneriler, Kaolinit-500 ve Kaolinit-H₂SO₄ modifikasyonları ile elde edilen killerin çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğini artırabilir. Bu modifiye edilmiş killerin özellikleri, farklı endüstriyel alanlarda kullanılmalarını teşvik edebilir.

Ekonomik ve kolay temin edilebilir olması nedeniyle, kaolinit kilinin atık suların kirleticilerini adsorplamak için kullanılmasına yönelik araştırmalara daha fazla önem verilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu tür çalışmalar, atık su arıtımında etkili, ekonomik ve çevre dostu çözümler sunabilir. Örneğin, kaolinit yüzeyini modifiye etmek veya karışık adsorbanlarla kullanmak adsorpsiyon kapasitesini artırabilir. Kaolinit kilinin atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılması teşvik edilmelidir. Bu, hem endüstriyel tesislerden evsel atıklara kadar geniş bir yelpazede kullanımı kapsar hem de spesifik kirleticiler için en iyi uygulamaların belirlenmesine yardımcı olabilir. Böylelikle, kaolinit kilinin atık suların kirleticilerini adsorplamak için kullanılmasına yönelik araştırmalara daha fazla önem verilmesini teşvik edebilir ve bu alandaki çalışmaların etkinliğini artırabilir. Kaolinit kullanımıyla ilgili çözümlerin sürdürülebilir ve ekonomik olmasına özen gösterilmelidir. Bu, atık su arıtımı için etkili ve uzun vadeli çözümler sağlayabilir.

KAYNAKLAR

- ABBOU B., LEBKİRİ I. ve OUADDARİ H., (2024). Evaluation Of Illitic-Kaolinite Clay As An Adsorbent For Cr³⁺ Removal From Synthetic Aqueous Solutions: Isotherm, Kinetic, And Thermodynamic Analyses. *Chemical Physics Impact*. Vol 8, 100527.
- ADAOTU, A., 1996. Water minimization strategies for best environmental management practices in textile dyeing and finishing industries, Master Thesis, Boğaziçi University, İstanbul
- ALEMDAR, A., 2001. Bentonit ve MMT dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- ALKAN, M., YILMAZ, Z., HOPA, Ç., ve GÜLER, H. Hidrotermal Yöntemlerle Kaolinit'den Elde Edilen Ürünlerin X-Işınları Difraksiyonu İle İncelenmesi. XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 2005 AKP28.
- AMARİ, A., CHLENDİ, M., GANNOUNİ, A. ve BELLAGİ, A. (2010). Optimised activation of bentonite for toluene adsorption. *Applied Clay Science*. 47, 457-461.
- ANTONELLI R., MALPASS G.R.P., SİLVA M.G.C. ve VIEIRA M.G.A. (2020). Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8, 104553.
- BERGAYA, F., AOUAD, A. ve MANDALIA, T. (2006). Pillared clays and clay minerals. In F.
- BERGAYA F. ve LAGALY G. (2013). *Handbook of Clay Science* (2nd ed.). Amsterdam: Elsevier, 393-421
- BARRER, R.M., 1978, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press, London, 497 p.
- BALCI, S. (1999). Effect of heating and acid pore size distribution pre-treatment of sepiolite, *Clay Minerals*, 34, 647-655.
- BAŞOĞLU, F. ve BALCI, S. (2010). Micro-mesopore analysis of Cu²⁺ and Ag⁺ containing Alpillared bentonite. *Applied Clay Science*, 50, 73–80.
- BİNEESH K.V., KİM M.-IL., PARK M.-S., LEE K.-Y. ve PARK D.-W. (2011). Selective catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅-supported Fe-pillared montmorillonite clay *Catalysis Today*, 175, 183–188.
- CHAISENA, A. ve RANGARİWATANANON, K. (2005). Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite. *Mater. Lett.* 59, 1474–1479.
- COOL, P. ve VANSANT, E.F. (1998). Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications. In: *Synthesis. Molecular Sieves (Science and Technology)*. (2). Berlin: Springer, 265-286.
- DANESHVAR, N., OLADEGARAGOZE, A. ve DJAFARZADEH, N., (2006). *Journal of Hazardous materials*, 129, 116-122.
- DARMAWAN, M.A., MUHAMMAD, B.Z., HARAHAP, A.F.P., RAMADHAN, M.Y.A., SAHLAN, M., HARYUNİ, SUPRIYADİ, T., ABD-AZİZ, S. ve GOZAN, M. (2020). Reduction of the acidity and peroxide numbers of tengkawang butter (shorea stenoptera) using thermal and acid activated bentonites. *Heliyon*. 6, e05742.
- DOĞAN, M., KARAOĞLU, M.H. ve ALKAN M., 2009. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, *J. Hazardous*

- Mater., 165, 1142-1151.
- ESPANA, V.A.A., SARKAR, B., BİSWAS, B., RUSMİN, R., & NAİDU, R. (2016). Environmental Applications of Thermally Modified and Acid Activated Clay Minerals: Current Status of the Art. *Environmental Technology and Innovation*. Vol 13. 383-397.
- Fukushima, Y., 1984. *Clays and Clay Minerology*, 32, 320-326.
- GÜNGÖR, N., 1981. Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
- GARCÍA-LODEIRO, I., PALOMO, A. ve FERNANDEZ JIMENEZ, A. (2015). "Crucial Insights on the Mix Design of Alkali-Activated Cement-Based Binders", "Handbook of Alkali- Activated Cements, Mortars and Concretes", Woodhead Publishing, Cambridge, 49-73.
- GİL, A., KORİLİ, S.A., TRUJİLLANO, R. ve VICENTE, M.A. (2011). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*, 53, 97–105.
- GIL A., VICENTE M.A., LAMBERT J.-F., ve GANDIA L.M. (2001). Platinum catalysts supported on l-pillared clays Application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethylketone *Catalysis Today*. 68, 41–51.
- ISSAADI R., GARİN F., CHİTOUR E. ve MAİRE G. (2001). Catalytic behaviour of combined palladium-acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I. eactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*. 207, 323–332.
- JAGTAP N. ve RAMASWAMY V. (2006). Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays *Applied Clay Science* 33, 89–98.
- KAPDAN İ.K. ve KARGI, F., (2000). Atık sulardan tekstil boya maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, 24, 162 – 172.
- KARABULUT, S., KARABAKAN, A., DENİZLİ, A. ve YÜRÜM, Y.,(2000). Batch removal ofcopper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals. *Separation and Purification Technology*, 18: 177-184.
- KARAOĞLU, M.H., DOĞAN, M. ve ALKAN, M., (2010). Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *Desalination*, 256, 154-165.
- KAR P., SAMANTARAY S. ve MİSHRA B.G. (2013). Catalytic application of chromiapillared montmorillonite towards environmentally benign synthesis of octahydroxanthenes *Reac Kinet Mech Cat* 108: 241–251.
- KHALİFA, A.Z., CİZER, Ö., PONTİKES, Y., HEATH, A., PATUREAU, P., BERNAL, S.A. ve MARSH, A. (2020). Advances in alkali-activation of clay minerals, *Cement and Concrete Research*. Elsevier.
- KUMAR, A. S. K., KALİDHASAN, S., RAJESH, V., RAJESH, N. (2012). Application of Cellulose-Clay Composite Biosorbent toward the Effective Adsorption and Removal of Chromium from Industrial Wastewater. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 51, 58-69.
- KOMADEL, P. (2003). Chemically modified smectites, *Clay Minerals*. 38, 127–138.
- KOMADEL, P. (2015). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Appl. Clay Sci*. 131, 84-99
- LAGALY, G., (1993). *Coagulation and Flocculation Theory and Applications*, pp. 427-491, Eds. Bohuslav Dobias, Marcel Dekker Inc., New York.
- MADENCİLİK SEKTÖRÜ (2002), TMMOB Maden Mühendisleri Odası.

- MARSH A., HEATH A., PATUREAU P., EVERNDEN M. VE WALKER P. (2019). Phase formation behaviour in alkali activation of clay mixtures. *Applied Clay Science*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.037>
- MISHRA T. VE PARIDA K. (1997). Transition metal oxide pillared clay: 2. Comparative study of textural and acidic properties of Mn (III) pillared montmorillonite and pillared acid activated montmorillonite. *J Mater Chem* 7, 147-152.
- McMichael Madeni Mindat.org, 24.03. 2024 tarihinde, <https://www.mindat.org/min-2156.html> adresinden erişildi.
- MUMCU A., 2006. Physical Characterization of Modified Vermiculite and Investigation of Adsorptive Properties toward Malachite Green, MS Thesis İnönü University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry, Malatya. 113p.
- MUSTAPHA L.S., YUSUFF A.S. ve DİM P.E. (2023). RSM Optimization Studies For Cadmium İons Adsorption Onto Pristine And Acid-Modified Kaolinite Clay. *Heliyon*. Vol 9, Issue 8, e18634.
- NARAYANAN S. ve DESHPANDE K. (2000). Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation, *Applied Catalysis A: General*. 193, 17–27.
- NANDİ, B.K., GOSWAMİ, A. VE PURKAİT M.K., (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.*, 161, 387-395.
- Nguyen-Thanh D., Block K., & Bandosz T.J. (2005). Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron. *Chemosphere*. 59, 343–353.
- OLPHEN, H., (1979). *Data Handbook for Clay Materials and other non-Metallic Minerals*, Oxford Pergamon Pres.
- ÖZKAN, O.T., ve ERKALFA, H., 1977. Türkiye’ deki Ticari Bentonit Killerinin Özellikleri ve Kullanılış Alanlarının Tespiti, Proje No:04-7652-1, TÜBİTAK, Malzeme Araştırma Ünitesi, Gebze, Kocaeli.
- PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES J. ve JALALI S. (2008). “Alkali-Activated Binders: A Review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products”, *Construction and Building Materials*, Portugal, (22), 1305-1314.
- PERUMAL P., LUUKONEN T., SREENIVASAN H., KINNUNEN P. ve ILLIKAINEN M. (2020). Porous alkali-activated materials. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818961-0.00015-6>
- PAWAR, R.R., LALHMUNSIAMA, BAJAJ, H.C., & LEE, S.M. (2016). Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 34, 213-223.
- PENNER, D. VE LAGALY, G., (2000). *Clays and Clay Minerals*, 2, 246-255.
- RAY, S.S. VE OKAMOTO, M., (2003). Polimer/Katmanlı silikat nanokompozitler: hazırlıktan işlenmeye bir inceleme. *Progress Polymer Science*, 28, 1539-1641.
- RUSMİN, R., SARKAR, B., BİSWAS, B., CHURCHMAN, J., LİU, Y., & NAİDU, R. (2016). Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Appl. Clay Sci.* 134, 95–102.
- SARIKAYA, Y. (1991). Killerin fizikokimyasal incelenmesi. Mahmut Sayın Kil Mineralleri Sempozyumu, Çukurova Üniversitesi, Adana

- <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/> veri tabanından ulaşılmıştır (tez no: 494825). 178-188 s.
- SAYGI, G. (2016). The Interaction Among The Cationic and Anionic Surfactants on the Acid Activated Clay Surface. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/> veri tabanından ulaşılmıştır (tez no: 436549).
- ŞEKER S., İLERİ R. VE ÖZTÜRK M., 2000. Tekstil endüstrisi atık sularındaki renk sorununun biyoteknolojik metod ile giderilmesi, 2000 GAP Çevre Kongresi, T.C. Harran Üniversitesi, Mühendislik ve Ziraat Fakülteleri, Şanlıurfa, 16 – 18 Ekim, 2.Cilt, s.654 – 661.
- TARLAN, E., ÖNEN, V., & YILMAZ, Z. (2006). Ham ve asit aktif killer ile çinko-siyanür kompleksi adsorpsiyonu. Su kirlenmesi kontrolü. itüdergisi/e. Cilt:16, Sayı:1- 3, 35-44.
- TAŞKAYA, B., 2004. Çevre ve Çevre Sorunları, TEAE-Bakış, 5, 1– 6. ve Göknil, H., Toröz, İ., Çimşit, Y., 1984. Endüstriyel atık suların kontrol ve kısıtlama esasları projesi–Tekstil Endüstrisi. İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi, İstanbul.
- THAKRE D., (2010). RAYALU S., KAWADE R., MESHRAH S., SUBRT J., LABHSETWAR N., Magnesium Incorporated Bentonite Clay for Defluoridation of Drinking Water. J. HAZARD. Mater. 180: 122–130.
- TİMOFEEVA M.N., KHANKHASAEVA S.TS., BADMAEVA S.V., CHUVİLİN A.L., BURGİNA E.B., AYUPOV A.B., PANCHENKO V.N. ve KULIKOVA A.V. (2005). Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of ironcontaining clays. Applied Catalysis B: Environmental. 59: 243–248.
- TOMIĆ, Z., LOGAR, V.P., BABIĆ, B.M., ROGAN, J.R. ve MAKRESKI, P. (2011). Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia). Spectrochim. Acta A 82, 389–395.
- Torres- Luna, J. A. ve Carriazo, J. G. (2019). Porous aluminosilicic solids obtained by thermal-acid modification of a commercial kaolinite-type natural clay. Solid State Sciences 88, 29-35.
- TOOR, M., JIN, B., DAI, S., ve VIMONSES, V. (2015). Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater. J. Ind. Eng. Chem. 21, 653–661.
- TURAN P., DOĞAN M. ve ALKAN M. (2007). Uptake Of Trivalent Chromium Ions From Aqueous Solutions Using Kaolinite. Journal of Hazardous Materials. Vol 148, Issues 1-2, P 56-6.
- TSAI, W.T., HSIEN, K.J., ve YANG, J.M. (2004). Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution. J. Colloid Interface Sci. 275, 428–433.
- UNUABONAH, E.I., ADEBOWALE, K.O. ve DAWODU, F.A., 2008. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraboratemodified kaolinite clay adsorbent, J. Hazard. Mater., 157, 397-409.
- VENGRIS, T., BINKIENE, R., ve SVEIKAUŠKAITE, A. (2001). Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. Appl. Clay Sci. 18, 183–190.
- W. CHAI, Y. HUANG, S. SU, G. HAN ve J. LIU, (2017). Adsorption behavior of zn(ii) onto natural minerals in wastewater. A comparative study of bentonite and

kaolinite.

WORRAL, W.E., (1986). Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier, London.

ZHANG, X., HONG, H., LI, Z., GUAN, J. VE SCHULZ, L., (2009). Removal of azobenzene from water by kaolinite, J. Hazardous Mater., 170, 1064-1069

