

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BENTONİTİK KİLLER ÜZERİNDE ETİLEN GLİKOL MONOETİL ETER
ADSORPSİYONU**

Esra YALÇIN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2010**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BENTONİTİK KİLLER ÜZERİNDE ETİLEN GLİKOL MONOETİL ETER ADSORPSİYONU

Esra YALÇIN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

Daha önceden ısıtılarak işlenmiş ve asitle aktiflenmiş bentonitik kil örneklerinin toplam yüzey alanını etilen glikol monoetil eter (EGME) ile belirlemek bu tezin amacıdır. Tüm örnekler önceden belirlenen en uygun koşullarda EGME ile doyurulmuştur. Adsorpsiyondan önce ve sonraki tüm örnekler; tartım, element analizi (EA), termal analiz (TGA/DTA), X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopi yöntemleri ile incelenmiştir. Bu FTIR spektrumları örnekler üzerinde EGME'nin adsorplandığını göstermiştir. En uygun adsorpsiyon kapasiteleri tartım, TGA ve EA verilerinden hesaplanmıştır. Bu değerler, monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi olarak alınmıştır. Her örnek için EGME yüzey alanı hesaplanmıştır. EGME yüzey alanı değerinin, ısıtılma sıcaklığı ve aktivasyondaki asit yüzdesi arttıkça düştüğü belirlenmiştir. EGME yüzey alanı değerlerinin daha önceden 77 K'deki azot adsorpsiyonundan Brunauer, Emmett ve Teller yöntemiyle belirlenen yüzey alanı değerlerinden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu farklılığın polar EGME moleküllerinin smektit tipi kil minerallerinin tabakaları arasına girebilmesi yanında apolar N₂ moleküllerinin girememesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Smektit minerallerine ilişkin 001 yüzeylerinden parıldayan XRD ışınlarının konum ve şiddetinin ısıtılma sıcaklığı ile kısmen arttığı belirlenmiştir. Bunun yanında, aynı parıldamanın konumu sabit kalırken şiddetinin aktivasyondaki asit yüzdesi yükseldikçe düştüğü anlaşılmıştır.

Eylül 2010, 111 sayfa

Anahtar Kelimeler : Adsorpsiyon, bentonit, etilen glikol monoetileter, kil, smektit, yüzey alanı

ABSTRACT

Master Thesis

ADSORPTION OF ETHYLENE GLYCOL MONOETHYLETHER ON BENTONITIC CLAYS

Esra YALÇIN

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

The aim of this thesis is the use of ethylene glycol monethyl ether (EGME) for determining the total surface area of the previously thermal treated and acid activated bentonitic clay samples. The samples were saturated with EGME at the presently determine optimum conditions. All samples before and after EGME adsorption were examined by weighing, elemental analysis (EA), thermal analysis (TGA/DTA), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy techniques. The FTIR spectra showed that the EGME adsorbed on the sample. The optimum adsorption capacities were calculated from the data of weighing, TGA, and EA. These values were taken as monomolecular adsorption capacities and EGME specific surface area was calculated for each sample. It was observed that the EGME specific surface area value decreased by the increasing temperature of the thermal treatment and increasing of acid percent of the activation EGME specific surface area values were found higher than the values obtained previously from the nitrogen adsorption at 77 K used Brunauer, Emmett, and Teller (BET) method. This difference showed that the polar EGME molecules can penetrate the interlayer of smectite type clay minerals but apolar N₂ molecules can not penetrate the interlayer of smectite. The position and intensity of the most characteristic XRD-reflection from the 001 surfaces of the smectite minerals increased partly by the thermal treatment temperature. Also, the intensity of the same reflection decreased with the increasing of acid percent in the activation whereas the position stayed constant.

September 2010, 111 pages

Key Words: Adsorption, bentonite, ethylene glycol monoethylether, clay, simektit, surface area

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı hazırlamamda emeği geçen, yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, gerek okul hayatımda gerek tüm yaşantımda karşılaçağım durumlara ilişkin çok faydalı ve öğretici bilgiler veren, her zaman sıcaklığını ve iyimserliğini hissettiğim danışman hocam sayın Prof. Dr. Müşerref ÖNAL'a teşekkür ederim.

Öğrencisi olmaktan ve onu tanımaktan gurur duyduğum, değerli bilgileriyle çalışmalarına ışık tutan, yaşamım boyunca sözlerini hep hatırlayacağım değerli hocam Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA'ya teşekkür ederim.

Üniversiteye başladığım ilk günden bu yana her zaman yanımda olan ve de hep olacak olan, iyi ki onu tanımışım dediğim canım arkadaşım, değerli dostum Nihal ESER'e, lisans hayatımın ilk yılından beri hayatımda olan, her koşulda yardımlarını esirgemeyen diğer dostlarım Betül CEYLAN, Seda ÖZBAY, Taylan TURĞUT ve Tülay AKSUN'a teşekkür ederim.

Sevgili annem Ayşe YALÇIN, babam Hakkı YALÇIN, ağabeyim Osman YALÇIN maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca ağabeyimin eşi Aysun YALÇIN'a varlığı, beni anladığı ve hep yanımda olduğu için teşekkür ederim.

Esra YALÇIN

Ankara, Eylül 2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1 Killer ve Kil Mineralleri.....	5
2.1.1 Serpentin-kaolin grubu.....	12
2.1.2 Talk-profillit grubu.....	12
2.1.3 Simektit grubu.....	12
2.1.4 Vermikülit grubu	14
2.1.5 İllit-mika grubu	15
2.1.6 Klorit grubu.....	15
2.1.7 Sepiolit-paligorskit grubu.....	16
2.2 Bentonitlerin Özellikleri	16
2.2.1 Bentonitlerin kullanım alanları	17
2.2.2 Bentonitlerin mineralojisi.....	18
2.2.3 Türkiye’de ve dünyada bentonit üretimi	21
2.3 Bentonitler ve Diğer Killerin İncelenmesi.....	23
2.4 Adsorplama Özellikleri.....	25
2.5 Yüzey Asitliği.....	28
2.6 Katyon Değiştirme Kapasitesi (KDK).....	29
2.7 Isıl İşlemler	31
2.8 EGME ve Polar Organik Sıvıların Adsorpsiyonu.....	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	41
3.1 Seçilen Materyal.....	41
3.1.1 Isıl işlem yöntemi.....	41
3.1.2 Asit akyivasyonu yöntemi.....	41

3.2 Kullanılan Kimyasallar.....	41
3.3 Etilen glikol monoeti leter (EGME) Adsorpsiyonu.....	41
3.4 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler.....	42
3.4.1 XRD analizi.....	42
3.4.2 Termal analiz.....	43
3.4.3 FTIR analizi.....	43
3.4.4 Elementel analiz.....	43
3.4.5 Kimyasal Analiz	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	44
4.1. Doğal ve İşlenmiş Bentonitlerin Karakterizasyonu.....	44
4.1.1 Kimyasal analiz	44
4.1.2 Mineralojik analiz: XRD desenleri.....	44
4.1.3 FTIR spektrumları.....	46
4.1.4 Termal analiz eğrileri	48
4.2 Isıl İşlenmiş Bentonit Örneklerinde EGME Adsorpsiyon.....	48
4.2.1 XRD desenleri.....	48
4.2.2 FTIR spektrumları.....	56
4.2.3 Termal analiz eğrileri.....	61
4.2.4 EGME adsorpsiyonu ve özgül yüzey alanları	67
4.2.5 Yüzey alanlarının karşılaştırılması.....	72
4.3 Asitle Aktiflenmiş Bentonit Örneklerinde EGME Adsorpsiyonu.....	76
4.3.1 XRD desenleri.....	76
4.3.2 FTIR spektrumları.....	80
4.3.3 Termal analiz sonuçları	84
4.3.4. EGME adsorpsiyonu ve özgül yüzey alanları.....	92
5. SONUÇLAR.....	95
KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	

SİMGELER DİZİNİ

A	Özgöl yüzey alanı
BET	Brunauer-Emmet-Teller
c	BET denkleminde bir sabit
CaS	Kalsiyum Simektit
d(001)	Tabaka kalınlığı
DTA	Diferansiyel termal analiz
EA	Elementel analiz
EGME	Etilen glikol monoetil eter
FTIR	Fourier transform infrared
KA	Kimyasal analiz
KDK	Kasyon değıştirme kapasitesi
n	Adsorpsiyon kapasitesi
n _m	Monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi
p	Denge basıncı
p ⁰	Doygun buhar basıncı
p /p ⁰	Değeri sıfır ile bir arasında değışen bağıl denge basıncı
r	Ortalama mezogözenek yarıçapı
S _s	Spesific surface area (Özgöl yüzey alanı)
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik analiz
V	Özgöl mikro-mezogözenek hacmi
V _s	Azotun molar hacmi
V _{mik}	Özgöl mikrogözenek hacmi
V _{mez}	Özgöl mezogözenek hacmi
XRD	X-ışını difraksiyonu
z	Kasyon değerliğı
Δ	CaS ile organokil arasındaki tabaka kalınlığı değışimi
A (TGA)	Termal analiz eğrilerinden bulunan özgöl yüzey alanı
A (EA)	Elemental analiz yönteminden bulunan özgöl yüzey alanı
A (Tartım)	Tartım farkı yönteminden bulunan özgöl yüzey alanı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 a. Tetrahedral birim b. Silikat tabakası.....	5
Şekil 2.2 Tetrahedron katmanının üstten görünümü.....	5
Şekil 2.3 a. Oktahedral birim b. Alümina tabakası	6
Şekil 2.4 Dioktahedral ve trioktahedral yapılar.....	7
Şekil 2.5 a. İki katmanlı TO (1:1), b. Üç katmanlı TOT (2:1) kil tabakaları.....	7
Şekil 2.6 Kil minerallerinin tabakalarının arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi.....	8
Şekil 2.7 Montmorillonit mineralinin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.8 Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiklerinde yapılarında oluşan değişim.....	21
Şekil 2.9 Türkiye’de bentonit yataklarının dağılımı.....	22
Şekil 2.10 Tane büyüklüğü ile özgül yüzey alanı ilişkisi.....	26
Şekil 2.11 Kil mineralleri, katyonlar ve anyonların hareketlerinin şematik olarak gösterilmesi.....	29
Şekil 4.1 Doğal bentonitinin XRD deseni	45
Şekil 4.2 Doğal bentonit ve EGME ile doyurulmuş bentonitin XRD desenleri.....	46
Şekil 4.3 Doğal bentonitin, EGME’nin ve EGME adsorpsiyonu sonrasındaki bentonitin FTIR spektrumları.....	47
Şekil 4.4 Doğal bentonitin ve EGME’li bentonitinin DTA ve TGA eğrileri	48
Şekil 4.5 200 °C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRDdesenleri.....	49
Şekil 4.6 400 °C da ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri.....	50
Şekil 4.7 500 °C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri.....	51
Şekil 4.8 700 °C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRDdesenleri.....	52
Şekil 4.9 800 °C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri.....	52
Şekil 4.10 1000 °C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonrakiXRDdesenleri.....	53

Şekil 4.11 1200 °C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri.....	53
Şekil 4.12 Isıtıl işlem sıcaklığı ile d_{001} 'in değişimi	55
Şekil 4.13 Isıtıl işlem sıcaklığı ile I / I_0 değerinin değişimi	55
Şekil 4.14 200°C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları.....	56
Şekil 4.15 400°C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları.....	57
Şekil 4.16 500°C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları.....	58
Şekil 4.17 800°C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları.....	59
Şekil 4.18 1200°C de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları.....	60
Şekil 4.19 200°C'de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri.....	61
Şekil 4.20 400°C'de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri.....	62
Şekil 4.21 600°C'de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri.....	63
Şekil 4.22 800°C'de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri.....	64
Şekil 4.23 1000°C'de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri.....	65
Şekil 4.24 1200°C'de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri.....	66
Şekil 4.25 Isıtıl işlem örnekler için BET yöntemiyle belirlenen özgül yüzey alanının element analiz, termal analiz ve tartım farkı yöntemiyle belirlenen değişimi.....	71
Şekil 4.26 Isıtıl işlem sıcaklığı ile tartım farkından bulunan özgül yüzey alanlarının değişimi.....	72
Şekil 4.27 Isıtıl işlem sıcaklığı ile TGA'dan bulunan alanlarının değişimi	72

Şekil 4.28 Isıl işlem sıcaklığı ile elementel analizden bulunan özgül yüzey alanlarının değişimi	73
Şekil 4.29 TGA'dan ve tartım farkından bulunan özgül yüzey alanlarının karşılaştırılması.....	74
Şekil 4.30 Element analizinden ve tartım farkından bulunan özgül yüzey alanlarının karşılaştırılması.....	75
Şekil 4.31 Element analizinden ve termal analizden bulunan özgül yüzey alanlarının karşılaştırılması.....	75
Şekil 4.32 Doğal ve EGME'li E10 örneklerinin XRD desenleri.....	76
Şekil 4.33 Doğal ve EGME'li E20 örneklerinin XRD desenleri.....	77
Şekil 4.34 Doğal ve EGME'li E30 örneklerinin XRD desenleri.....	77
Şekil 4.35 Doğal ve EGME'li E40 örneklerinin XRD desenleri	78
Şekil 4.36 Doğal ve EGME'li E50 örneklerinin XRD desenleri	78
Şekil 4.37 Doğal ve EGME'li E60 örneklerinin XRD desenleri	79
Şekil 4.38 Doğal ve EGME'li E70 örneklerinin XRD desenleri	79
Şekil 4.39 Asit aktivasyonundaki asit yüzdesi ile I / I_0 oranının değişimi.....	80
Şekil 4.40 B10 örneğinin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki spektrumları.....	81
Şekil 4.41 B30 örneğinin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki FTIR spektrumlar.....	82
Şekil 4.42 B50 örneğinin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki FTIR spektrumları.....	83
Şekil 4.43 B70 örneğinin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki FTIR spektrumları.....	84
Şekil 4.44 B10 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri.	85
Şekil 4.45 B20 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri.....	86
Şekil 4.46 B30 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri.....	87
Şekil 4.47 B40 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri	88

Şekil 4.48 B50 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri	89
Şekil 4.49 B60 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri	90
Şekil 4.50 B70 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri	95
Şekil 4.51 Asit aktivasyonuyapılmış örnekler için BET yöntemiyle belirlenen özgül yüzey alanının element analiz, termal analiz ve tartım farkı yöntemiyle belirlenen değişimi	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Çeşitli kil minerallerinde katyonların konumları.....	10
Çizelge 2.2 Bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler.....	19
Çizelge 2.3 Dünya bentonit rezervleri.....	23
Çizelge 2.4 Bazı önemli kil minerallerinin pH=7’de belirlenmiş katyon değiştirme kapasitesi (KDK) değerleri.....	31
Çizelge 4.1 Doğal bentonitin kimyasal analizi.....	44
Çizelge 4.2 Isıl olarak işlenmiş bentonitik killerin tabakalar arası uzaklıkları.....	54
Çizelge 4.3 Isıl olarak işlenmiş killerin EGME adsorpsiyonuyla belirlenen özgül yüzey alanları ve % EGME miktarları.....	67
Çizelge 4.4 EGME adsorpsiyonu yapılan ısıl olarak işlenmiş killerin termal analiz grafiklerinden bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları.....	68
Çizelge 4.5 EGME adsorpsiyonu yapılmış olan ısıl işlem görmüş killerin element analizi sonuçları.....	69
Çizelge 4.6 EGME adsorpsiyonu yapılmış olan ısıl işlem görmüş killerin element analiz sonuçlarından yararlanılarak bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları.....	70
Çizelge 4.7 EGME’li örneklerin analizi, tartım farkı ve element analizi sonuçlarından bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları, killerin BET adsorpsiyonuyla bulunan alanları.....	70
Çizelge 4.8 Örneklerin termal analiz grafiklerinden bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları.....	92
Çizelge 4.9 Örneklerin element analizi sonuçlarından yararlanılarak bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları.....	93
Çizelge 4.10 Örneklerin element analizi sonuçları.....	94
Çizelge 4.11 Örneklerin element analizi ,tartım farkı ve element analizi sonuçlarından bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları, killerin BET adsorpsiyonuyla bulunan alanlar.....	94
Çizelge 4.12 Örneklerin element analizi ,tartım farkı ve element analizi sonuçlarından bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları, killerin BET adsorpsiyonuyla bulunan alanları.....	94

1. GİRİŞ

Killer, ilk insanlardan bu yana kullanıldığı bilinen en eski endüstriyel ham maddelerdir. Tarih öncesi çağlardan, cilalı taş devri Mezopotamya (neolithic) olarak adlandırılan dönemde Mısır'daki Nil nehri çevresindeki, Fırat ve Dicle nehirleri arasındaki Çatalhöyük yerleşkesinde karşımıza çıkması, kilin çok eski zamanlardan beri insanların ana malzemesi olduğunu doğrulamaktadır. Killer yaklaşık olarak dokuz bin yıldan beri inşaat malzemesi olarak kullanılmaktadır. İlk yazılar kil levhalar üzerine yazılmıştır. Sabun yerine hala kullanılagelen ilk temizlik maddesinin de kil olduğu sanılmaktadır.

Volkanik kayaçların, güçlü hava akımları ile aşınmasından oluşan kil mineralleri ya bulundukları yerde ya da rüzgar ve su ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar şeklinde depolanmıştır (Loughnan 1969, Sarıkaya 1987). Kil mineralleri, sert görünümlerine rağmen kesilebilecek kadar yumuşak, su ile ıslatıldığında kolayca şekillendirilebilen, ısıtıldıklarında ise kalıcı bir şekilde sertleşebilen hidratlaşmış alüminyum ya da magnezyum silikatlarıdır. Kil minerallerinin bir tanımı da şöyledir: Su tutma ve iyon değiştirme gücü yüksek olan, partikülleri su içinde kendiliğinden 2µm'nin altında dağılabilen tabakalı ya da lifli yapıdaki alüminyum, magnezyum ya da demir silikatlara genel olarak kil denir. Killerin içinde, ana kil minerali yanında diğer kil dışı mineralleri ve eser miktarda organik maddeler bulunmaktadır. Kil minerallerinden biri ya da birkaçını ağırlıklı olarak içeren kayaçlara kil denir.

Killer içinde kaolinit, simektit, illit, klorit, paligorskit ve sepiolit gibi kil mineralleri yanında zeolit, feldispat, karbonat, silika polimorfları gibi çok sayıda kil dışı mineral farklı miktarlarda bulunabilmektedir. Kil minerallerinin türü yanında çokluğu ve kil dışı minerallerin azlığı killerin ekonomik değerini değiştirmektedir. Doğada saf bir kil minerali bulmak oldukça güçtür. Mineral içerikleri ve minerallerinin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilmektedir (Grim 1962, Kingery vd. 1976, Sarıkaya 1987).

Volkanik tüflerin aşınması ile oluşan killer, hidrofilik yüzeylere sahip gözenekli minerallerdir (Loughnan 1969). Killerin tabakaları arasına organik veya inorganik

moleküllerin sokulması yanında, iyon değişimi ile kullanım amacına uygun farklı fizikokimyasal özelliklere sahip teknolojik ürünler elde edilmektedir. Özellikle montmorillonit, nontronit, saponit, bidellit ve hektorit gibi simektit grubu kil mineralleri yük yoğunlukları ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle inorganik ve organik katyonlar ile yer değiştirmektedir (Murray 1991). Gözenekli yapılarından dolayı killerin kullanım alanı, seramik ve çimento üretiminden; kağıt, petrokimya ve inşaat endüstrisine; bitkisel yağ, bira, şarap ve meyve sularının ağartılmasına; radyoaktif atıkların ve atık suların temizlenmesine; ilaç, sabun, deterjan, diyafram, elektrot, katalizör, lastik ve plastik üretimine kadar uzanan geniş bir yelpazeyle sıralanabilir. 100'ü aşkın alanda kullanılmakta olan killere ilişkin ayrıntılı çalışmalar sürdürülmektedir (Murray 1991). Asit aktivasyonu, termal işlem, hidrotermal işlem ve iyon değişimi ile killerin minerolojik, kimyasal, reolojik ve adsorplama özellikleri istenilen yönde değiştirilerek daha da gelişmiş ileri teknoloji malzemeleri üretilmektedir (Murray 1999, 2000).

Killerin kullanımından önce mineralojisi, kimyasal bileşimi, gözenekli yapısı yanında termal davranışlarının belirlenmesi büyük önem arz etmektedir (Adams 1978, Gregg ve Sing 1982, Reichle 1985, Murray 1991, Paradas vd. 1993, Breen vd. 1999, Chitnis ve Sharma 1997). Kullanım alanlarını genişletilebilmek için killere ısıl işlem, hidrotermal işlem, asit aktivasyonu, baz aktivasyonu uygulanmakta ve bazı inorganik ve organik maddelerle işlenmektedir. Bu işlemler sırasında killerin kimyasal ve mineralojik yapılarında değişim meydana gelirken; aynı zamanda yüzey asitliği, yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı, katyon değiştirme kapasitesi, partikül boyut dağılımı, ağartma ve katalitik etkinlik gibi fizikokimyasal özellikleri de değişmektedir (Parfitt ve Sign 1976, Barrer 1978, Sarıkaya vd. 2000, Önal vd. 2002, Pinnavaia 1983, Laszlo 1987). Bu işlemlerle killerin ekonomik değerleri büyük ölçüde artmaktadır. Bu durum, ayrıntılı bilimsel çalışmaların yapılması gerektiği gerçeğini göz önüne sermekte ve bu çalışmaların önemini ortaya koymaktadır. Söz konusu çalışmalar içerisinde kil yataklarının detaylı bir şekilde incelenmesi, mineralojisinin ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi, ısıl işlem uygulanarak kullanım alanlarına göre killerin zenginleştirilmesi kısacası yüzey özelliklerinin istenilen yönde değiştirilip, geliştirilebilmesi ve termal dehidratasyon-dehidroksilasyon kinetiğinin incelenmesi

büyük önem taşımaktadır. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda ısıtma işlemi uygulanmış kil örneklerinin fizikokimyasal özellikleri belirlenmiş ve bu özelliklerin birbirleriyle ve de ısıtma işlem sıcaklığı ile değişimleri, termal işlemin fizikokimyasal özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir (Sarıkaya vd. 2000, Noyan vd. 2006). Ayrıca doğal, ısıtma işlemi uygulanmış ve asitle aktiflenmiş kil örneklerinin termal bozunma kinetiklerini inceleyen çalışmalar da yapılmıştır (Güler ve Sarier 1990, Tonbul ve Yurdakoç 1997, Sarıkaya vd. 2000, Tonbul ve Yurdakoç 2001, Sarıkaya ve Önal 2007).

Seramik ve döküm endüstrilerinde ayrıca katalizör üretiminde yüksek sıcaklıklar söz konusu olduğundan ısıtma işlemi önemli bir yer tutmaktadır (Ambroise vd. 1987). Isıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak bentonitlerin kimyasal ve mineralojik yapısının yanı sıra dayanımı, şişme, plastiklik, kohezyon, bastırılabilirlik, partikül boyutu, gözenek yapısı, yüzey asitliği, özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve katyon değiştirme kapasitesi gibi bazı fizikokimyasal özellikleri de büyük ölçüde değişmektedir (Brandley ve Grim 1951, Brindley 1978, Mozas vd. 1980, Reicle 1985, Ceylan vd. 1993, Joshi vd. 1994, Sarıkaya vd. 2000).

Bir kil mineralinin, yapısına su aldıkça genişlemesine şişme adı verilir. Kil mineralinin fiziksel hali su içeriği arttıkça susuz katı halden sırayla hidratlaşmış, yarı-katı plastik, jel ve süspansiyon hallerine dönüşür (Low 1979, 1980 Luckham ve Rossi 1999, Önal 2007). Simektit-su sistemleri tarımsal, endüstriyel, çevresel ve teknolojik alanlarda büyük öneme sahiptir. Baraj inşaatı, nükleer atıkların tutulması, sızdırmazlık problemlerinin giderilmesi, seramik üretimi, döküm kalıbı hazırlanması ve petrol aranmasında kullanılan sondaj sıvılarının hazırlanması gibi mühendislik işleri simektit-su sistemlerinin özelliklerinden biri ya da birkaçından yararlanılarak yürütülmektedir .

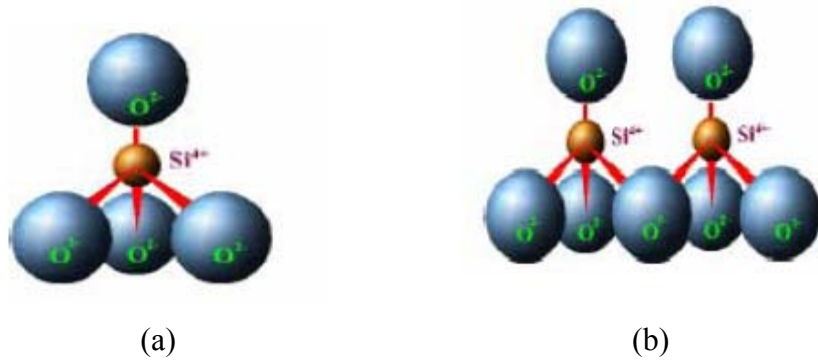
Killer ve kil minerallerinin özgül yüzey alanları değişik yöntemlerle belirlenmektedir. Düşük sıcaklıktaki (77 K) azot adsorpsiyonu ile yalnızca mikro ve mezogözeneklerin duvarlarının alanı ölçülebilmektedir. Azot molekülleri üç katmanlı tabakalar arasına giremediğinden bu tabakaların yüzeylerinden kaynaklanan alan azot adsorpsiyonu ile belirlenen değerin dışında kalmaktadır. Metilen mavisi adsorpsiyonu ile ölçülen özgül yüzey alanı ise katyon değişimi ile tutunma (kimyasal) ve yüzeyde tutunma (fiziksel)

miktarların tam olarak ayırt edilemediğinden hatalı olmaktadır. Bu nedenle hem mikro- ve mezogözenek duvarlarında ve hem de tabakalar arasında fiziksel olarak adsorplanabilen etilen glikol monoetil eter ve etilen glikol gibi polar moleküller adsorplanan olarak kullanılmaktadır. Bu yoldan, hem gözeneklerin hem de üç katmanlı tabakalar arasındaki alanların toplamının ölçülmesi bu çalışmanın önemini ortaya koymaktadır. Tabakalar arasındaki yüzeylerin azalması simektit mineralinin kristal yapısındaki değişikliklere ilişkin bilgiler vereceğinden çalışma ayrıca büyük önem taşımaktadır.

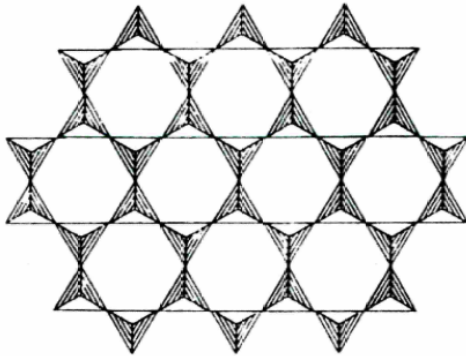
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Killer ve Kil Mineralleri

Kimyasal analiz, X-ışınları difraksiyonu, elektron mikroskopi ve benzeri teknikler kullanılarak kil minerallerinin kristal yapıları aydınlatılmıştır. Kil minerallerinin kristallerinde iki tür yapı taşının bulunduğu belirlenmiştir (Grim 1968, Moore ve Reynolds 1997, Bergaya ve Lagaly 2006, Karakaya 2006, Önal 2006). Geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise eşit uzaklıkta oksijenin yer almasıyla oluşan birim (Tetrahedron, T) olan birinci yapı taşının kimyasal formülü SiO_4^{-4} şeklinde verilir. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde olmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek oluşturdukları yapıya tetrahedron katmanı (T) ya da silika katmanı denir. Tetrahedral birim ve silika tabakası Şekil 2.1’de, tetrahedral birimin üstten görünüşü ise Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

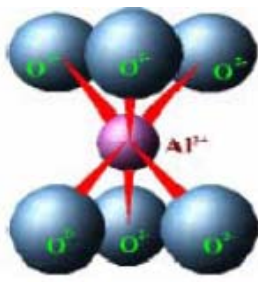


Şekil 2.1. a. Tetrahedral birim, b. Silika tabakası

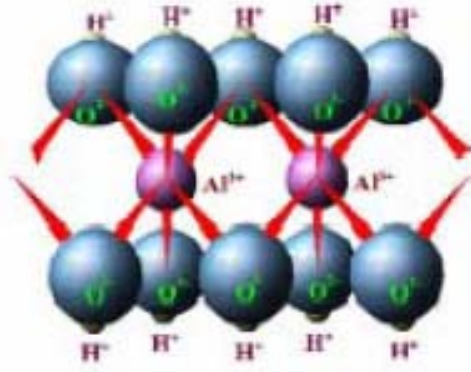


Şekil 2.2 Tetrahedral katmanın üstten görünümü

Geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü, merkezde alüminyum iyonları köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan yapı birimi (Oktahedron, O) olan ikinci yapı taşının kimyasal formülü $\text{AlO}_3(\text{OH})_3^{6-}$ şeklinde gösterilebilir. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden birleşerek oluşturdukları yapıya oktahedron katmanı (O) ya da alumina (gibsit) katmanı denir. Oktahedron birimi ve alümina tabakası Şekil 2.3’de, oktahedron birim kesiti ise Şekil 2.5’te görülmektedir.



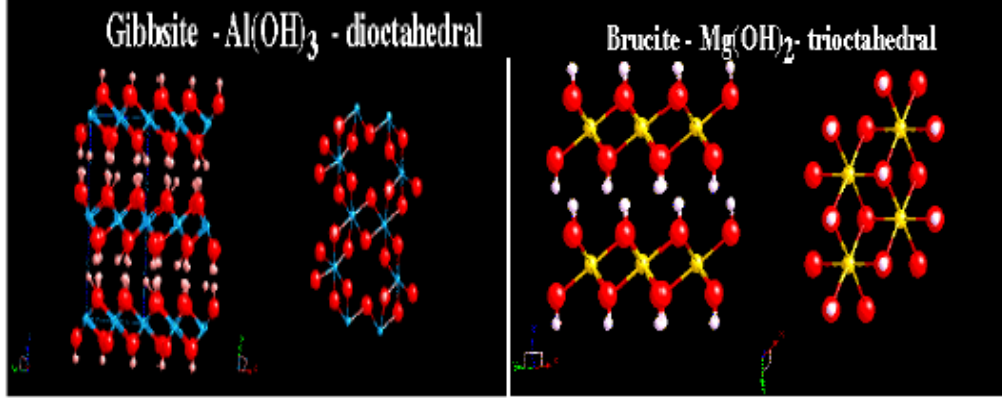
(a)



(b)

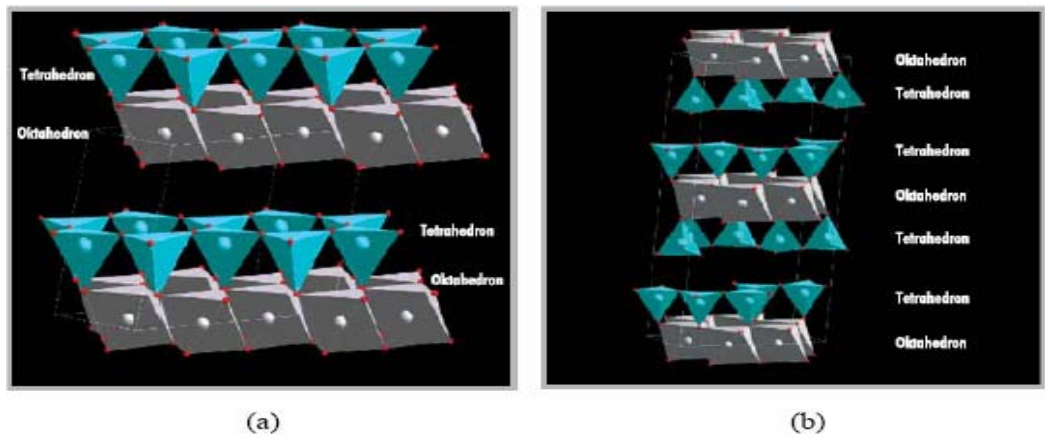
Şekil 2.3. a. Oktahedral birim, b. Alümina tabakası

Oktahedral katman, oktahedronların hepsinde veya üçte ikisinde katyon bulunmasına göre trioktahedral ve dioktahedral olmak üzere iki şekilde bulunur (Bailey 1980a). Şekil 2.4’te dioktahedral ve trioktahedral yapılar şematik olarak gösterilmiştir. Yük denkliğinin sağlanabilmesi için alümina katmanındaki oktahedronlardan yalnızca 2/3’ünün merkezinde alüminyum (Al^{3+}) atomu bulunmakta, geri kalan 1/3’ü ise boş kalmaktadır. Bu şekilde olduğunda dioktahedral (ikili düzgün sekizyüzlü) yapı oluşmaktadır. Alüminyum (Al^{3+}) yerine merkez iyonu olarak magnezyum (Mg^{2+}) geçtiğinde her oktahedronun merkezi tamamıyla dolu olan brusit katmanı ya da diğer bir adıyla magnezya katmanı meydana gelir (Grim 1968, Sarıkaya 1987, Sarıkaya vd. 1993, Chitnis ve Sharma 1997). Bu düzenlemeyle de trioktahedral yapı (üçlü düzgün sekizyüzlü) oluşmaktadır.



Şekil 2.4 Dioktahedral ve trioktahedral yapılar (<https://www.gly.uga.edu>)

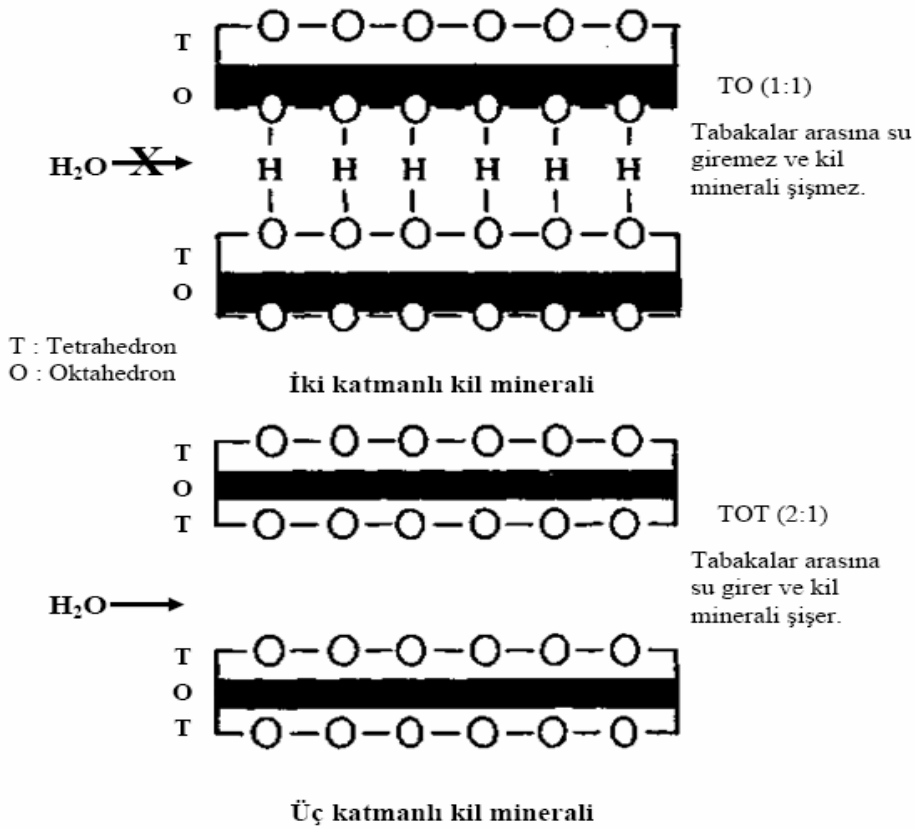
Tetrahedron ve oktahedron katmanlarının üst üste ve yan yana paket şeklinde bir araya gelmesi ve ortak konumda bulunan oksijen iyonlarıyla birbirine bağlanması ile kil tabakaları oluşur. Bir tetrahedron katman ile bir oktahedron katmanının bağlanmasıyla kalınlığı 0,72 nm olan iki katmanlı kil tabakası (1:1 tabakası), bir oktahedron katmanının iki tarafına birer tetrahedron katmanının bağlanmasıyla kalınlığı 1,0 nm olan üç katmanlı kil tabakası (2:1 tabakası) oluşur. Aynı atomların bulunduğu yüzeylere düzlem, birim yapı taşlarının birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılara katman, 2 (TO), 3 (TOT) ve 4 (TOT-O) gibi katmanların birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılara ise tabaka adı verilir. Bunlardan iki katmanlı 1:1 (TO) ve üç katmanlı 2:1 (TOT) kil minerallerinin oluşumu Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Kil mineralleri için verilen katman ve tabaka tanımlarının birbiri ile karıştırılmaması iyi bir anlatım için büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.5.a. İki katmanlı TO (1:1), b. Üç katmanlı TOT (2:1) kil tabakaları (Ustaoglu 2007)

İki katmanlı (TO, 1:1) kil minerallerinde yer alan tetrahedronların oksijenleri, katmanın üst yüzeyinde bir oksijen düzlemi oluştururken, oktahedronların alt yüzeyindeki oksijenlerin açıkta kalan eksi yükleri hidrojen iyonu (H^+) ile OH-düzlemi oluşturmaktadır. İki katmanlı iki tabaka üst üste geldiğinde tetrahedronların oksijenleri ile oktahedronların hidroksitleri arasında hidrojen bağları (O-H-O) oluşur. Bu nedenle, katmanlar arasına su ve benzeri moleküllerin girmesi zorlaşır ve katmanlar arası istenilen ölçüde açılmaz, bu olay Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Üç katmanlı (TOT, 2:1) simektit tabakasının ortasında bir oktahedron katmanı, alt ve üstte ise birer tetrahedron katmanı bulunmaktadır. Tetrahedronlardan dolayı katmanın iki yüzeyinde de oksijen düzlemleri yer alır. Kil katmanlarının üst üste gelmesi ile oksijen düzlemleri de karşı karşıya gelmiş olurlar. Eksi yüklü oksijen iyonlarını birbirine bağlayan katyon olmadığı için tabakalar birbirini elektriksel olarak çekmez. Bu nedenle, üç tabakalı (2:1) simektit minerallerinde tabakalar arası açıklık çekilen su miktarı arttıkça artarak 1,8 nm'ye dek yükselebilir.



Şekil 2.6 Kil minerallerinin tabakalarının arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi (<https://w3.balikesir.edu.tr>)

TO (1:1) veya TOT (2:1) tabakalarının elektrik yükü bakımından nötr olduğu durumlarda, tabakalar arası ya boş kalmakta ya da su ile dolmaktadır. Tabakaların elektrik yükü bakımından nötr olmadığı yapılarda ise yük dengesi, tabakalar arasına giren katyonlarla sağlanır. İzomorfik iyon değişimi ile doğal olarak oktahedral katmandaki Al^{3+} iyonları yerine kısmen Mg^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının, tetrahedral katmandaki Si^{4+} iyonları yerine ise kısmen Al^{3+} iyonlarının geçmesi ile 2:1 tabakalarında negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu negatif yük fazlalığı 2:1 tabakaları arasında ve köşelerinde doğal olarak bulunan Na^+ ve Ca^{2+} gibi hidratize katyonlarla dengelenerek simektit mineralinin elektronötrallığı sağlanmaktadır. Çeşitli kil minerallerinde katyonların konumları Çizelge 2.1’de görülmektedir. Her türden inorganik ve organik katyonlarla yer değiştirebilen bu 2:1 tabakaları arasındaki Na^+ ve Ca^{2+} katyonlarına değişebilen katyonlar denir. Kil mineralleri ya da killerin bir kilogramı içinde bulunan değişebilen katyonların eşmol (equivalent) miktarı katyon değiştirme kapasitesi (KDK) olarak tanımlanmıştır. Değişebilen katyonu Na^+ ağırlıklı olanlara sodyum simektit (NaS), Ca^{2+} ağırlıklı olanlara kalsiyum simektit (CaS) adı verilir. Bu simektitleri içeren bentonitlere ise sırayla sodyum bentonit (NaB), kalsiyum bentonit (CaB) denir. Endüstriyel öneme sahip olanlar genellikle NaB ve CaB’lerdir. Diğer simektit mineralleri olan bidellit, saponit, nontronit ve hektorite bentonitler içinde daha az rastlanır. Tabakalar arasındaki bağlar, kovalent ve iyonik yapıda bulunan katmanlar arası bağlara göre zayıftır. Bu nedenle, her türden organik ve inorganik katyonla çözeltide yer değiştirebilirler.

TOT (2:1) tabakaları arasında yer alan ve içinde doğal olarak hidratize değişebilen katyonların yer aldığı bölgenin kalınlığına tabakalar arası uzaklık denir. Bu uzaklık değişebilen katyonun türüne ve hidratasyon suyunun miktarına göre değişmektedir. Değişebilen katyon Na^+ olduğunda 2:1 tabakaları arasında su moleküllerinden oluşan bir katman, Ca^{2+} olduğunda ise iki katman bulunmaktadır. Buna göre, tabakalar arası uzaklık NaS’ lerde yaklaşık olarak 0,26 nm, CaS’ lerde ise 0,54 nm’dir. Bunlar yanında bir 2:1 tabakasının kalınlığı X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile ölçülür. Bu uzaklık simektitin 001 düzlemleri arasındaki açıklığa eşit olduğundan d_{001} şeklinde simgelenir. Buna göre, havada kurutulmuş doğal NaS ve CaS mineralleri için d_{001} değeri sırayla 1,26 nm ve 1,54 nm civarındadır. Sıcaklık 550°C’ye yükseltilerek değişebilen katyonları

hidratize eden su molekülleri uzaklaştırıldığında bu uzaklığın hem NaS ve hem de CaS'ler için yaklaşık olarak 1,00 değerine düştüğü XRD ile kolaylıkla belirlenebilmektedir.

Çizelge 2.1 Çeşitli kil minerallerinde katyonların konumları

	Tetrahedral Tabaka		Oktahedral Tabaka		Tabakalarası
Tabaka Tipi	Baskın	Diğer	Baskın	Diğer	Baskın
Kaolinler(0.7 nm)					
Kaolin	Si		Al		----
Hallosit	Si		Al		2H ₂ O
Dikit	Si		Al		----
Propilit	Si		Mg		----
Talk	Si		Al		----
Smektitler					
Dioktahedral					
Montmorilonit	Si	Al	Al	Mg, Fe	Ca, Na, K
Beydelit	Si	Al	Al	Fe	Na, Ca
Nontronit	Si		Fe ³⁺ , Mg	Al	Ca, K
Trioktahedral					
Saponit	Si	Al	Mg	Al	Ca, Na
Hektorit	Si	Al	Mg	Li	K
İlit	Si	Al	Al, Fe ³⁺	Fe ²⁺ , Mg	
Vermikülitler					
Dioktahedral	Si	Al	Al	Mg, Fe ³⁺	
Trioktahedral	Si	Al	Mg		
Mikalar					
Dioktahedral					
Muskovit	Si	Al	Al		K
Paragonit	Si	Al	Al		Na
Seladonit	Si	Al	Al	Fe, Mg	K, Ca
Trioktahedral					
Biotit	Si	Al	Mg,Fe,Al		K
Pilogopit	Si	Al	Mg		K
Lepidolit	Si	Al	Al	Fe,Mg	K, Ca, Na

Not: Fe yüksüz, Fe²⁺ ve Fe³⁺ ise ilgili katyonlardır.

Merkezlerinde Si^{4+} iyonları bulunan düzgün dörtyüzlü yapı taşlarının oluşturduğu altılı halka zincirlerin merkezlerinde Mg^{2+} iyonları bulunan düzgün sekizyüzlü yapı taşları ile birbirine bağlanmasından sepiolit ve atapulgit gibi lifli yapıdaki kil mineralleri ortaya çıkmaktadır. Bu mineraller diğer kil minerallerinden farklı olarak kesikli istiflenen oktahedral katmanları içermektedir. Buna karşın tetrahedron katmanların iki yönlü ve sürekli biçimde bağlanmasından dolayı 2:1 tabakalı silikatlardan kabul edilirler. Oldukça yüksek gözenekliliklere sahip olan sepiolit ve paligorskitler en yüksek adsorplama kapasitesine sahip kil mineralleridir. Sepiolit magnezyum hidrosilikat, atapulgit (paligorskit) ise magnezyum-alüminyum hidrosilikat bileşimli kil mineralleridir. Paligorskit ve atapulgit ifadeleri eşdeğer anlamda olmakla birlikte; atapulgit adı daha çok ticari olarak, paligorskit adı ise bilimsel çalışmalarda kullanılmaktadır. İki mineralde de tetrahedral yer değişimi az olmakla birlikte, oktahedral konumlar sepiolitte çoğunlukla Mg ile, paligorskitte ise yaklaşık olarak yarısı Mg yarısı da Al ile doldurulmuştur. Sepiolit trioktahedral, paligorskit ise dioktahedral yapı da olup her iki mineral de lifsi yapıları ile karakterize edilebilmektedir.

Kil mineralleri silikatlar bünyesinde bulunan fillosilikat grubuna aittirler (Bailey 1980a). Fillosilikatlar tabaka türüne (2:1 ya da 1:1), tabaka yüküne ve tabakalar arasına giren birimlere göre sınıflandırılır (Bailey 1980). Tetrahedral ve oktahedral tabakaların farklı kombinasyonları farklı mineral yapılarının oluşmasına neden olur. Sınıflandırmada oktahedral katmanların dioktahedral veya trioktahedral olma durumuna göre de bir alt sınıflandırma yapılmaktadır. Ayrıca, yapı birimlerinin istifleniş şekli ve kimyasal bileşimi de dikkate alınır. Önemli fillosilikat mineraller arasında en yaygın olarak kaolinit, talk, profillit, simektit, vermikülit, klorit ve mika gelmektedir. Bu mineraller çevre koruma işlerinde de oldukça sık kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanları ve tabaka yüklerinin büyük olması bu minerallerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmalarında önemli bir etkidir. Çizelge 2.1’de fillosilikatların sınıflandırılması görülmektedir.

2.1.1 Serpentin-kaolin grubu

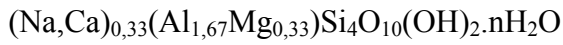
TO (1:1) tipi fillosilikatlardan serpentin-kaolin grubu minerallerin dioktahedral alt grubu olan kaolin; kaolinit, halloysit, dicit ve nakrit minerallerinden oluşur. Kaolin grubu kil mineralleri, elektrik yükü bakımından nötr katmanlarından oluşmaktadır. (Bailey 1980b).

2.1.2 Talk-profillit grubu

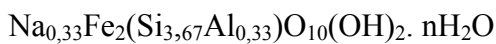
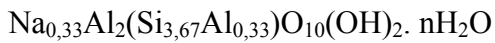
TOT (2:1) tipi fillosilikatların elemanları olan talk ve profillit, sırasıyla en basit trioktahedral ve dioktahedral üç katmanlı minerallerdir. Talk, sulu bir magnezyum silikattır.

2.1.3 Simektit grubu

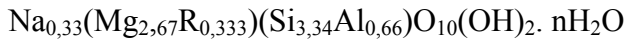
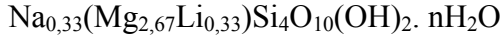
Simektitler iki tetrahedral tabaka arasında oksijen iyonlarının paylaşıldığı diroktahedral tabakadan oluşur. İzomorfik katyon değişimleri simektitlerin farklılaşmasına neden olur. En yaygın olan simektit minerali montmorillonittir. Montmorillonit ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimi ile doğal olarak türeyen bidellit, nontronit, hektorit ve saponit gibi kil minerallerinin oluşturduğu sınıf simektit grubu olarak adlandırılır (Grim 1968, Pinnavaia 1983). Montmorillonit dioktahedral yapıda bir mineral olup genel formülü



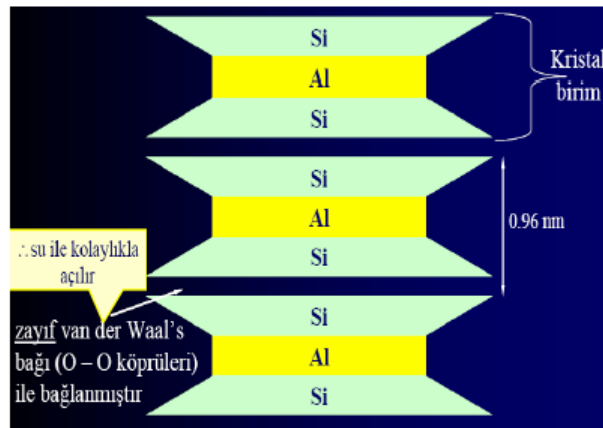
şeklindedir. Montmorillonitlerde oktahedral tabakada katman yükü oluşurken, genel formülleri sırasıyla



şeklinde olan ve dioktahedral yapıda bulunan bidellit ve nontronitte ise tetrahedral tabakada yer değişimleriyle katman yükü oluşur. Fe^{3+} ün Al^{3+} ile yer değiştirmesiyle oluşan nontronit, bidellite çok benzemektedir. Nontronit, bazik kayaların ilk ayrışma ürünleri hariç, topraklarda çok az bulunur (Sherman vd. 1962). Simektit grubunun trioktahedral yapıda bulunan hektorit ve saponit kil mineralleri ise sırasıyla



genel formülleriyle gösterilmektedir (Moore ve Reynolds 1997). Hektorit mineralinde oktahedral boşluklardan kaynaklı yüksek oranda Mg^{2+} iyonu bulunmakta ve dioktahedral yer değişimleri önemli ölçüde gözlenmektedir. Saponit minerali ise hektoritte olduğu gibi yüksek oranda Mg^{2+} iyonu içermesinin yanı sıra kimyasal analizinde oktahedronda Mg^{2+} yerine çok az miktarlarda Al^{3+} ve Fe^{3+} yer değiştirmesi olduğu belirlenmiştir. Montmorillonit mineralinin birim katmanı TOT (2:1) şeklindedir (Berger 1941). Çok sayıda TOT (2:1) birim katmanının paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri, bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de montmorillonit minerali meydana gelir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Montmorillonit mineralinin şematik gösterimi
(<https://www.agri.ankara.edu.tr>)

Silika katmanındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezine Si^{4+} iyonları yerine Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi, alümina katmanındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{3+} iyonları yerine Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Li^+ gibi yükseltgenme basamağı daha düşük

olan iyonlar geçer. İyonların değerliklerindeki bu farklılık sebebiyle yapıda negatif yük fazlalığı ya da pozitif yük eksikliği meydana gelir. Oluşan negatif yük fazlalığı da katmanlar arasına giren Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonların kil minerallerine bağlanması ile yani bir diğer deyişle katyonların adsorpsiyonu ile dengelenir. Bu şekilde örgü içinde birbirine yaklaşık çapta (aynı koordinasyon sayısına sahip katyonlar) fakat farklı pozitif elektrik yüküne sahip katyonların yer değiştirmesi izomorfik yer değiştirme olarak adlandırılır. İzomorfik yer değiştirmeler özellikle montmorillonit minerallerinde önemlidir. İzomorfik yer değiştirmelerin montmorillonitlerde fazla olması nedeniyle de yüklerin dengelenmesi için bağl olarak adsorplanan katyonların miktarının fazla olması gerekir ve bu nedenle montmorillonitlerin KDK değerleri yüksektir (Yalçın 2000). İnorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebilen Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonlar, katmanlar arasında doğal olarak yer alan suyun içinde bulunmaktadır. Bu katyonlardan Na^+ iyonu, katmanlar arasına girdiğinde sodyum montmorillonit (Na-M), Ca^{2+} iyonu girdiğinde ise kalsiyum montmorillonit (Ca-M) oluşmaktadır. Na^+ iyonu Ca^{2+} iyonuna göre tabakalar arasına oldukça fazla miktarda suyun girmesine ve mineralin çok şişmesine neden olmaktadır (Parker vd. 1980). Bu nedenle de Na-M, Ca-M'e göre çok daha uzun ömürlü süspansiyonlar verir. Na-M'in katman kalınlığı $d_{001}=1,2$ nm iken Ca-M'in katman kalınlığı $d_{001}=1,5$ nm'dir. Katman kalınlıkları farkı yardımıyla X-ışınları difraksiyonu izlerinden kil içindeki mineralin Na-M ya da Ca-M olduğu kolaylıkla belirlenebilir. İyon değişimi ile Na-M ve Ca-M birbirine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir.

2.1.4 Vermikülit grubu

Filloilikatların bir başka grubunu oluşturan vermikülit, montmorillonite oranla daha fazla tabaka yüküne sahiptir. Bu tabaka yükü de tetrahedronda Si^{4+} yerine kısmen Al^{3+} yer değişimlerinden oluşmaktadır. Vermikülitler dioktahedral ya da trioktahedral yapıda olabilirler. Tabakaları arasında Mg^{2+} veya Ca^{2+} gibi katyonlar ile iki moleküler su katmanı bulunur. Tabakaları arasında sulu katyonların bulunması diğer minerallerden ayırt edilmelerinde önemli bir ölçüttür.

2.1.5 İllit-mika grubu

İllit grubu veya mika grubu kil minerallerinin simektit grubundan farkı, potasyum (K^+) içermeleridir. TOT (2:1) tabaka yapısında olmalarının yanı sıra tabakaları negatif yüklüdür. Montmorillonit mineralinin TOT katmanlarındaki Si^{4+} iyonlarının %15-25'i yerine Al^{3+} , Al^{3+} iyonlarının bir kısmı yerine ise Fe^{3+} ve Mg^{2+} iyonlarının geçmesiyle illit minerali oluşmaktadır. Bu mineralinin genel kimyasal formülü



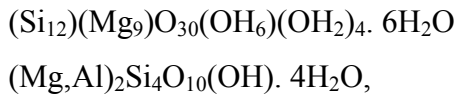
şeklinde olup x değeri 1,0 ve 1,5 arasında değişmektedir. Doğal katman kalınlığı ise $d(001)=1,0$ nm civarındadır (Wentworth 1970, Eberl ve Hower 1976). İllit mineralindeki yük dengliği katmanlar arasında bulunan ve bir başka iyonla kolayca yer değiştiremeyen K^+ iyonları ile sağlanmaktadır (Wentworth 1970).

2.1.6 Klorit grubu

Tetrahedronların merkezindeki Si^{4+} yerine kısmen Al^{3+} geçmesiyle eksi yüklenen 2:1 tabakaları ile Mg^{2+} yerine kısmen Al^{3+} geçmesiyle artı yüklenen burisit tabakası arasındaki iyonik çekim kuvveti nedeniyle dört katmanlı klorit (TOT-O) tabakası oluşur. Kloritlerin dört tabakalı yapısında oluşan katmanların alt yüzünde tetrahedronlara ait oksijen tabakası, üst yüzünde de oktahedronlara ait hidroksilli tabaka bulunur. Bir katmanın oksijen düzlemi ile diğer katmanın hidroksilli düzlemi arasında oluşan hidrojen bağları nedeniyle yüzeyler ve dolayısıyla TOT-O tabakaları birbirine bağlanarak klorit partiküllerini oluşturur. Bu nedenle, klorit grubu killerin aynı kaolinit grubunda olduğu gibi şişmeleri ve tabakalar arası katyonları azdır. Klorit grubu kil mineralleri hidratlaşmış magnezyumlu alüminyum silikatlar olarak nitelenebilir.

2.1.7 Sepiolit-paligorskit grubu

Tabakalı yapıdaki diğer kil mineralleri gibi lifli yapıdaki sepiolit ve paligorskit mineralleri de fillosilikat grubu içinde yer almaktadır. Bu mineraller diğer kil minerallerinden farklı olarak kesikli istiflenen oktahedral katmanları içermektedir. Buna karşın tetrahedron katmanların iki yönlü ve sürekli biçimde bağlanmasından dolayı 2:1 tabakalı silikatlardan kabul edilirler (Brindley ve Pedro 1972). Oktahedron (silika) katmanların süreksizliğinden dolayı oluşan lifli silikatların dış yüzeylerinde silanol grupları (Si-OH) yer almıştır. Bu gruplar bazı organik ve inorganik kimyasallarla etkileşerek bu minerallerin kimyasal etkinliğini artırmaktadır (Ruitz-Hitzky 2001). Oldukça yüksek gözenekliliklere sahip olan sepiolit ve paligorskitler en yüksek adsorplama kapasitesine sahip kil mineralleridir (Sabah ve Çelik 2006). Sepiolit magnezyum hidrosilikat, paligorskit (atapulgit) ise magnezyum-alüminyum hidrosilikat bileşimli kil mineralleridir. İki mineralde de tetrahedral yer değişimi az olmakla birlikte, oktahedral konumlar sepiolitte çoğunlukla Mg ile, paligorskitte ise yaklaşık olarak yarısı Mg yarısı da Al ile doldurulmuştur (Weaver ve Pollard 1973, Karakaya 2006). Sepiolit trioktahedral, paligorskit ise dioktahedral yapı da olup her iki mineral de lifsi yapıları ile karakterize edilebilmektedir. Nagy ve Bradley (1955) modeline göre izomorfik iyon değişiminin olmadığı durumlardaki kimyasal formülleri sırasıyla



şeklinde belirlenmiştir. Bu mineraller, yapıları, kimyasal bileşimleri ve jeolojik oluşumları bakımından birbirlerine benzemektedir.

2.2 Bentonitlerin Özellikleri

Killerin mineralojisi, içerikleri kil ve kil dışı minerallerin yanında kil minerallerindeki değişebilen katyon türü ve katyon değiştirme kapasitesine bağlı olarak değişmektedir. Killerin mineralojisi fiziksel ve kimyasal özellikleri yanında kullanım özellikleri için büyük önem taşımaktadır. Kili oluşturan kil minerallerinin türü, bileşimi ve oranı

kalitesini büyük oranda belirler. Kilin kalitesi ve kullanım alanları açısından kil dışı mineraller de son derece önemlidir. Örneğin, seramik killerde pirit gibi demirli ve alunit gibi kükürtlü minerallerin bulunması istenmez. Killer içerisinde az miktarda bulunan organik maddeler arasında kömür, bitki ve hayvan artıkları yer alır. Organik maddeler boya etkisi yaparak killerin renklenmesine neden olur. Yer değiştirebilen iyonlar ve çözünebilen tuzların killer içerisinde bulunuşu ise killerin kullanım alanlarında son derece önemlidir. Örneğin bazı tuzlar kil taneciklerinin birbirlerine yapışmasına neden olur ve bu durum da endüstriyel alanda kullanımını olumsuz etkiler. Yer değiştirebilen iyonlar killerin plastiklik, kuruma ve pışme gibi özelliklerini etkilemektedirler. Killerin morfolojisi tanelerin tanelerle ilişkisi şeklinde belirtilebilir. Tane iriliğinin dağılışı, şekli ve taneciklerin yönelmesi olarak düşünülür. Bunlar da killerin özelliklerini ve kullanım alanlarını etkilemektedir. Örneğin, tane iriliği seramikte ve kaplamada son derece önemlidir.

2.2.1 Bentonitlerin kullanım alanları

Ülkemizin yer üstü ve yer altı kaynaklarının önemli bir bölümünü teşkil eden kil ve kil minerallerinin yeterince işlenmemesi ülkemiz için ciddi ekonomik kayıplar doğuran önemli bir konudur. Kullanım alanlarının bir kısmı da aşağıda sıralanmıştır (Anonim 2001).

- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600°C'ye kadar dayanmaktadır)
- Demir çelik sanayisinde demir tozlarının peletlenmesinde
- İnşaat mühendisliğinde temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede
- Yemeklik sıvı yağların ağartılmasında
- Gıda sanayisinde hayvan yemine katkı olarak
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında
- İlaç, kağıt, lastik sanayisinde dolgu maddesi olarak
- Çimento ve seramik sanayisinde katkı maddesi olarak
- Evcil hayvanların altlarına yayılacak atıkların kolay temizlenmesinde

- Petrol rafinasyonunda
- Atık suların temizlenmesinde
- Gübre yapımı ve toprak ıslahında
- Kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya, camcı macunu ve tutkal yapımında dolgu veya ara madde olarak
- Nem çekici olarak
- Eczacılık ve kozmetikte
- Tarımsal ilaç adsorbanı
- Boya sanayisinde, yangın söndürücülerde ve birçok kimya sanayisinde katalizör olarak kullanılabilir.
- Bentonit sondaj sektöründe % 40, döküm sanayisinde % 20, yağ sanayisinde %20 ve diğer sektörlerde %15 oranında kullanılmaktadır.

2.2.2 Bentonitlerin mineralojisi

Volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal ayrışması veya bozulmasıyla oluşan, alüminyum ve magnezyumca zengin ve de içerisinde büyük oranda montmorillonit minerali bulunan killere bentonit denilmektedir. İlk defa 1888 yılında ABD'nin Wyoming eyaletinde Fort Benton yakınlarında bulunmuş olan bentonit, Knight (1898) tarafından da bu isimle adlandırılmıştır (Grim 1962). Bentonit,



genel formülü ile tanımlanmakta olan, kuvvetli kolloidal özellik gösteren, plastikliği yüksek, yumuşak ve kolaylıkla şekil verilebilen bir çeşit kildir (Gillson 1960, Grim 1988, Murray 1991). Ticari anlamda ise suyla temas geçince şişebilen, asitle aktiflendirilmiş, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir kil mineralidir (Grim 1968, İpekoğlu vd. 1997). Bentonit içerisinde doğal katkı maddesi olarak kaolin ve illit gibi kil mineralleri ile jips, kuars, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi kil dışı mineraller de yer almaktadır (Grim ve Güven 1978). Bentonitler doğada beyaz, gri, yeşil, sarı ve pembe olmak üzere çeşitli renklerde bulunmaktadır. Ayrıca bentonit yerine volkanik kil, sabun kil, ağartma kili, ağartma toprağı, adsorplayıcı kil ve

adsorplayıcı toprak gibi isimler de kullanılmaktadır (Clarke 1989). Bentonitler su ile temas ettiklerinde az ya da çok şişme özeliği gösterirler. Hem şişme özelliklerine göre hem de değişebilen iyonlara göre bentonitler üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar; sodyum bentonit (Na-B), sodyum-kalsiyum bentonit ve kalsiyum bentonit (Ca-B) şeklinde sıralanabilir. Sodyum bentonitler su ile fazla şişerken, sodyum-kalsiyum bentonitler orta derece şişmekte, kalsiyum bentonitler ise oldukça az şişmektedirler. Na-B ve Ca-B karışımı olan sodyum-kalsiyum bentonitlerine ara veya karma bentonitler de denir. Su ile çok şişen Na-B'lerin süspansiyonları uzun ömürlü olurken, su ile az şişen Ca-B'lerin süspansiyonları kısa ömürlüdür (Mingelgrin vd. 1978, Law ve Morgheim 1979). Ham bentonit su ile temasa geçtiğinde en az beş misli şişebiliyorsa ticari bakımdan iyi bir bentonit olarak kabul edilir. Çok daha iyi bentonitler 10-20 kat kadar şişebilmektedir. Su ile şişme özeliği belli bir sıcaklıktan sonra kaybolan bentonitin kuru haldeki yoğunluğu $2,7-2,8 \text{ g/cm}^3$ olup iyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir. Bentonit toz haline getirildiğinde, yoğunluğu hızlı bir düşüş göstererek $1,6-1,8 \text{ g/cm}^3$ kadar olur. Bentonitlerin kimyasal bileşimleri ile kesin olarak hangi tip bentonit oldukları söylenememekle birlikte tahmin yürütülebilmektedir. Bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler (Yüce 1999, Yaylalı vd. 2001)

Bileşen (%)	Na Bentoniti	Ca Bentoniti	Ara Bentoniti
SiO ₂	64,0	59,0	62,0
Al ₂ O ₃	21,0	19,7	15,9
Fe ₂ O ₃	3,5	5,9	3,0
MgO	2,3	5,5	2,6
CaO	0,5	1,7	4,5
Na ₂ O	2,6	0,2	2,0
K ₂ O	0,4	0,2	1,0

Çizelgeye baktığımızda $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{CaO} + \text{MgO}$ değeri 1 ve 1'den büyük olanlar Na-B, 1'den küçük ve $1/3$ 'e kadar olanlar ara bentonit, $1/3$ 'ten küçük olanlar ise Ca-B olarak kabul edilir. Yukarıdaki doğal sınıflandırmanın yanı sıra bentonitler sülfürik asite (H_2SO_4) karşı gösterdikleri reaksiyonlara göre de sınıflandırılırlar. Bu şekilde

bentonitlerin alkali veya toprak alkali bentonit olup olmadıkları da anlaşılabilmektedir (Yaylalı vd. 2001). Bu reaksiyonlara göre bentonitler dört gruba ayrılırlar:

a) Alkali Bentonitler: Asitle reaksiyona girdiklerinde özelliklerini koruyan ve kolaylıkla yer değiştirebilen alkali gruplar içeren bentonitlerdir.

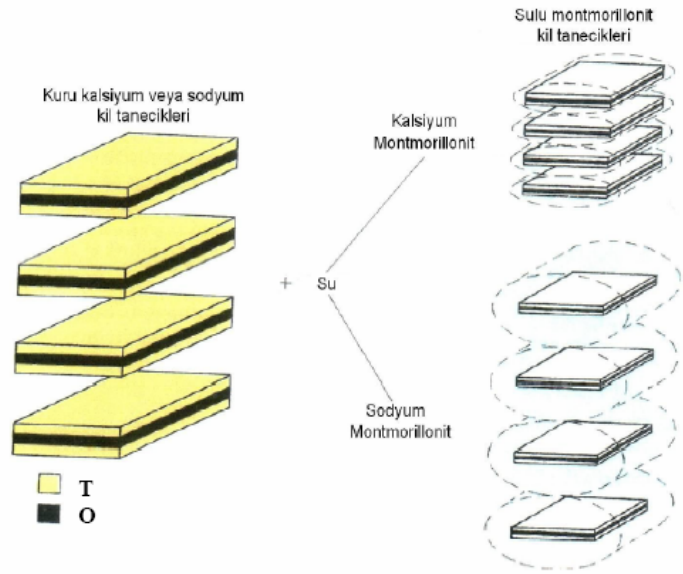
b) Alkali Ara Bentonitler: Kolayca yer değiştirebilen alkali gruplar içeren bentonitlerdir. Ancak asitle reaksiyona girdiklerinde özelliklerini kaybederler.

c) Toprak Alkali Bentonitler: Kolayca yer değiştiren alkali gruplar içerirler. Asitle reaksiyona girmeden önce veya sonra bir alkali tuzun eklenmesi sonucunda meydana gelen reaksiyonla alkali bentonit haline dönüşebilirler.

d) Toprak Alkali Ara Bentonitler: Kolayca yer değiştirebilen alkali gruplar içerirler, ama asitle reaksiyona girdiklerinde alkali bentonit özelliklerini kaybederler.

Bentonitler asit, baz, tuz ve çeşitli organik maddelerle işlenerek özellikleri daha da geliştirilebilmekte; adsorplama, ağartma ve katalitik etkinlikleri yükseltilebilmektedir (Bayram 1991, Noyan 2001).

Bentonitler için en önemli ayırt edici özellik bünyelerinde su tutabilmeleridir. Bentonitin bünyesine fiziksel su alması ve kristal yapısının genişlemesine şişme denmektedir. Bentonitlerin şişmesi 2:1 tabakaları arasındaki katyonların türü ve miktarı ile yakından ilgilidir (Suquet vd. 1975, Slade vd. 1991, Sato vd. 1992). 2:1 tabakaları arasında doğal olarak genellikle Na^+ ve Ca^{2+} katyonları bulunmakta olup $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ eş molar oranı arttıkça şişme de artmaktadır (Laird ve Shang 1997)



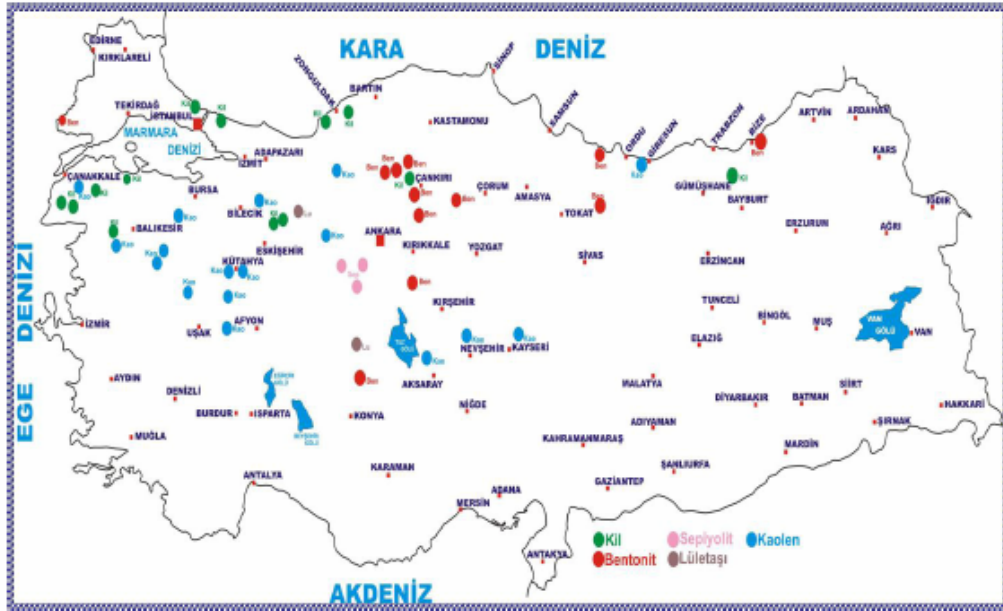
Şekil 2.8 Çeşitli bentonitlerin su ile temas ettiklerinde yapılarında oluşan değişim (Özdemir ve Özcan 2007)

Bentonitlerin partikül şekli, partikül boyutu, partikül boyut dağılımı, yüzey yük yoğunluğu, jelleştirme gücü, şişmesi, süspansiyonlaşabilmesi, süspansiyon bulanıklığı, zeta potansiyeli, süspansiyonların çamurlaşabilmesinin birer ölçüsü olan viskozluk ve akma gerilimi gibi reolojik nicelikler koloidal özellikler arasında yer almaktadır (Van Olphen 1963, Dalgada vd. 1986, Bozdoğan 1990). Bu koloidal özellikler de bentonitin ne tip bir bentonit olduğu oldukça önemlidir (Brandenburg ve Lagaly 1988). Bentonitler montmorillonit mineralinden gelen değişken plastisite özeliğine sahiptir. Bu özeliği gösteren bentonitler su içeriği sabit kaldığı halde, basınç ve sarsıntı gibi etkenlerle plastisitelerini değiştirirler ve hatta fazla basınç altında akıcı hale de gelebilirler.

2.2.3 Türkiye’de ve Dünya’da bentonit üretimi

Bentonit Türkiye’de magmatik kayalar, volkanik ara katkılı çökel ve salt çökel birimlerinin içinde bulunmaktadır. Türkiye oldukça geniş bentonit yataklarına sahip bir ülkedir. Yataklar ağırlıklı olarak Marmara, Orta Karadeniz ve Orta Anadolu bölgelerinde bulunur (Anonim 2001). Bu yatakların küçük bir bölümü sondaj bentoniti, büyük bir bölümü ise paletleme ve döküm bentoniti özeliğindedir. Kütahya, Ünye-Fatsa, Tirebolu-Giresun gibi yataklar ise son yıllarda önemi giderek artmakta olan beyaz bentonit özeliğinde olup kağıt ve deterjan sanayisinde ve de ayrıca yağların

ağartılmasında kullanım alanı bulmaktadır (İpekoğlu vd. 1997, Anonim 2001). Türkiye bentonit rezervleri yaklaşık 281.000 milyon tondur (İpekoğlu vd. 1997). Ülkemizde 1960'lı yıllardan bu yana bentonit tüketimi giderek artış göstermiştir (Anonim 2001). Türkiye'nin en önemli bentonit yatakları Enez (Edirne), Kütahya, Eskişehir, Kalecik (Ankara), Eldivan-Kurşunlu-Ilgaz (Çankırı), Reşadiye (Tokat), Ünye-Fatsa (Ordu) bentonit yataklarıdır. Bunlara ilaveten Balıkesir, Konya, Trabzon, Giresun, Malatya ve Elazığ bölgelerinde de yataklar bulunmaktadır (İpekoğlu vd. 1997, Yaylalı vd. 2001). Ülkemizdeki başlıca bentonit yataklarının dağılımı Şekil 2.9'da verilen haritada görülmektedir.



Şekil 2.9 Türkiye’de bentonit yataklarının dağılımı (<http://www.maden.org.tr>)

Dünya bentonit rezervi yaklaşık olarak 1870 milyon ton civarındadır. Dünyanın en önemli bentonit rezervleri ABD, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere’de bulunmaktadır. Çizelge 2.3’te ülkelere göre bentonit rezervi dağılımları verilmiştir.

Çizelge 2.3 Dünya bentonit rezervleri (VI Beş Yıllık Kalkınma Planı, OİK Raporu)

Ülke	Rezerv (milyon ton)
AMERİKA	950
Kuzey Amerika	900
Güney Amerika	50
AVRUPA	720
SSCB	250
Türkiye	370
Diğer	100
AFRİKA	-
ASYA	-
AVUSTRALYA	50
DİĞER	150
TOPLAM	1870

Endüstriyel ve teknolojik önemi gitgide artan bentonitin % 40'ı ABD tarafından üretilmektedir. Türkiye'de % 2 civarında olan bentonit rezervleri daha çok Kuzey Anadolu bölgesinde bulunmaktadır. Ancak bu rezervlerin henüz yeterince değerlendirilemediği bilinmektedir. Ülkemizin daha çok ham olarak ihraç edilen bentonitleri son zamanlarda önem kazanmaya başlamıştır. Bentonit rezervlerinin daha ayrıntılı araştırılması ve doğal bentonitlerden istenilen özelliklere sahip işlenmiş ürünler üzerinde yapılan araştırmalar hızlanmıştır.

2.3 Bentonitler ve Diğer Killerin İncelenmesi

Killerin tanımlanması için birbirinden farklı birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerden sadece birini kullanarak bu kayalar hakkında karar vermek son derece güçtür. Bu nedenle, birkaç yöntem uygulanarak sonuçların birleştirilmesiyle bentonitler içinde bulunan kil ve kil dışı mineraller belirlenebilmektedir. Uygulanmakta olan bu yöntemlerden başlıcaları kimyasal analiz (KA), X-ışınları difraksiyonu (XRD), termal analizler (DTA-TGA) şeklinde sıralanabilir. Daha ayrıntılı araştırmalar için taramalı elektron mikroskopi (SEM), infrared spektroskopisi (IR), petrografik mikroskopi, boya adsorpsiyonu ve diğer bazı optik yöntemler kullanılmaktadır (Sailey ve Karichoff

1973). Kimyasal analiz yöntemi en eski ve en fazla bilinen yöntemlerden olup bentonitlerin incelenmesinde gerekli, fakat yeterli değildir. Kimyasal analiz sonuçlarının diğer uygulanan yöntemlerin sonuçları ile birleştirilmesi neticesinde bentonitler kesin olarak tanımlanabilmektedir.

Bentonitler içindeki kil ve kil dışı minerallerin belirlenmesinde X-ışınları difraksiyonu (XRD) kullanılan en önemli ve en yaygın yöntemdir. Çok az miktarda maddeye gereksinim duyan bu yöntem bentonit içindeki minerallerin kristal yapılarını etkilemez. Bentonit içinde yer alan minerallerin nitel ve bazen yarı-nicel analizleri XRD ile yapılır. Bu yöntem uyarınca kil içerisindeki ana mineral yanında az miktarda bulunan diğer kil mineralleri ve kuars, kalsit, pirit, feldispat gibi kil dışı mineraller de kolaylıkla belirlenebilir. Minerallerin XRD diyagramları parmak izi olarak adlandırılmıştır (Grim 1968). Elde edilen XRD diyagramları her bir mineral için karakteristik olan referans XRD diyagramları ile kıyaslanarak kilin nitel ve nicel analizleri yapılabilir (Thomson vd. 1972). Kil örneği üzerine dalga boyu belli X-ışınları düşürüldüğünde parılayan ışınların kristal düzlemi ile yaptıkları θ açısı ölçülerek $2d\sin\theta = n\lambda$ şeklindeki Bragg denklemi yardımıyla kristal katı içinde yer alan atom düzlemleri arasındaki d uzaklığı hesaplanır. Her bir mineral için karakteristik olan bu uzaklık yardımıyla kil mineralleri birbirinden ayırt edilebilmektedir (Tettenhorst ve Doberson 1973). Termal analiz yöntemlerinin temeli, bir maddenin kontrollü olarak ısıtılması ve soğutulması sırasında oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak standart bir malzemeye göre belirlenmesine dayanır. Termal analiz metotlarından en çok kullanılanlarından başlıcaları termogravimetik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemleridir. DTA’de ölçülen fiziksel büyüklük, örnek ile standart madde arasındaki sıcaklık farkı ΔT iken, TGA’de ölçülen büyüklük malzemenin kütlesidir. Sıcaklığa karşı kütle kaybı değerleri grafiğe geçirildiğinde TGA eğrileri, sıcaklığa karşı ısı alış verişleri hızları grafiğe geçirildiğinde ise DTA eğrileri elde edilir. Termal analiz yöntemleri polimerlerin, alaşımların, killerin, diğer minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının ve ilaçların incelenmesinde kullanılır. FTIR ise görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya kimyasal gruplar tarafından absorplanmasının ölçümünü esas alan bir yöntemdir. Her molekülün titreşim ve dönme hareketi farklı olduğundan infrared spektrumundan bir

molekölün hangi molekül olduğu ya da moleküldeki hangi bağın titreşimi veya dönmesi olduğu anlaşılabilir (Küçükçelebi 1997, Taşer 1998, Yılmaz 2004). Bu yöntem daha çok organik bileşiklerde kullanılmakla birlikte mineraloji ve kil minerallerinin yapısını aydınlatmada da kullanılmaktadır. Kil minerallerinde frekans olarak 4000-400 cm^{-1} aralığı geçerli alınmaktadır. -OH grupları 3500-3750 cm^{-1} 'de absorpsiyon yaparken, adsorbe su 3400 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} 'de absorpsiyon yapmaktadır. 1100-900 cm^{-1} 'de silikat minerallerinde görölen absorpsiyon bantı ise minerallere göre değişim göstermekte ve mineralin tanınmasında yardımcı olmaktadır (Stubican ve Rustum 1961).

2.4 Adsorplama Özellikleri

Bentonitlerin adsorplama kapasitesi, partiküllerin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır (Sarıkaya 1987). Moleküler elek olarak adlandırılan yapay zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakın olmasına karşın çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptir. Katıların içinde ve görönen yüzeylerinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin şekil ve boyutları büyük farklılık göstermektedir. Silindirik, küresel, silindir-küre bağlantılı, düzlemsel tabaka, mürekkep şişesi vb. şekilde olan gözenekler katı içinde tümüyle kapalı olarak veya birbirleriyle bağlantılı şekilde bulunmaktadır. Bazı gözeneklerin bir ucu kapalı bir ucu açık, bazılarının ise iki ucu da açık olabilmektedir (Everett ve Stone 1958, Ulusoy 1987). IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmada gözenekler üç grupta toplanmıştır. Genişliği 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilir (Gregg ve Sing 1982). Yalnızca mikro-, mezo- veya makrogözenekli katılar bulunabildiği gibi mezo- ve makrogözenekleri birlikte içeren katılar da bulunmaktadır. Mikrogözenek boyutları katının oluşumuna bağlı olduğundan dış fiziksel işlemlerle değiştirilememekte, sadece kimyasal işlemlerle değiştirilebilmektedir. Mezogözenekler ise kimyasal işlem ve sıcaklıkla önemli ölçüde değişir (Ulusoy 1987). Killer içinde her türlü gözenek bulunmaktadır. Bir gram katının içediği gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi denir. Özgül gözenek hacmi mikro- ve mezogözeneklerin yanı sıra büyük ölçüde makrogözeneklerden de

kaynaklanmaktadır (Sarıkaya 1987). Yine bir gram katı içerisindeki gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyi de özgül yüzey alanı olarak tanımlanır. Özgül yüzey alanı ise önemli ölçüde mikro- ve mezogözenek duvarlarından kaynaklanmakta, makrogözenek duvarlarının özgül yüzey alanına katkısı ihmal edilecek kadar az olmaktadır. Tane büyüklüğü ne kadar küçülürse, dış özgül yüzey alanı da o ölçüde artmaktadır yani tane büyüklüğü ile dış özgül yüzey alanı arasında ters bir orantı vardır (Şekil 2.10). Buna rağmen, gözenekli katılardaki dış yüzey alanı gözeneklilikten kaynaklanan yüzey alanı yanında ihmal edilebilecek ölçüde küçüktür.



$$1 \times 1 \times 1 \text{ cm küp, } \rho = 2.65 \text{ g/cm}^3$$

$$S_g = \frac{6 \cdot 1 \text{ cm}^2}{1 \text{ cm}^3 \cdot 2.65 \text{ g/cm}^3} = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{g}$$

$$1 \times 1 \times 1 \text{ } \mu\text{m küp, } \rho = 2.65 \text{ g/cm}^3$$

$$S_g = \frac{6 \cdot 1 \text{ } \mu\text{m}^2}{1 \text{ } \mu\text{m}^3 \cdot 2.65 \text{ g/cm}^3} = 2.3 \text{ m}^2/\text{g}$$

Şekil 2.10 Tane büyüklüğü ile özgül yüzey alanı ilişkisi

Gözeneklerin yarıçaplarının dağılımına ise gözenek boyut dağılımı denir. Gözenek hacminin gözenek yarıçapına bağlı olarak değişimini veren gözenek boyut dağılımı eğrilerinin dönüm noktalarından ortalama gözenek yarıçapı $\langle r \rangle$ bulunabilmektedir. Bunun yanı sıra silindirik olduğu varsayılan mikro- ve mezogözenekler için toplam özgül gözenek hacmi (V) ve özgül yüzey alanına bağlı olarak ortalama gözenek yarıçapı

$$\langle r \rangle = 2V/A \quad (2.1)$$

eşitliğinden hesaplanabilir (Gregg ve Sing 1982). Özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri, azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi ile civa ve helyum-civa porozimetreleri sonuçları değerlendirilerek belirlenir (Dandy ve Tabbiruka 1975, Almore 1977, Sarıkaya ve Aybar 1978, Ceylan ve Sarıkaya 1988, Sarıkaya ve Ceylan 1989). Özgül

yüzey alanının belirlenmesi için Langmuir (L), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Harkins-Jura (HJ), de Boer-Lippens (BL), Dubinin-Raduskevich-Kaganer (DRK) yöntemlerinden biri kullanılabilir (Linsen 1970, Sarıkaya 1981). Bu yöntemler arasında standart olarak kabul edilmiş ve en çok kullanılan yöntem BET yöntemidir (Sarıkaya 1981). İki bileşenli organik sıvı karışımlarından seçimli Gibbs adsorpsiyonu ölçülerek de killerin özgül yüzey alanı belirlenebilmektedir (Kipling 1965, Dekany vd. 1975, 1985, 1986).

Özgül mikrogözenek hacmi azotun 77 K'deki adsorpsiyon verileri kullanılarak Dubinin'in hacim dolma kuramı yardımıyla bulunmaktadır (Gregg ve Sing 1982). Mikro- ve mezogözeneklerin toplam hacmi olan özgül gözenek hacmi azotun 77 K'deki desorpsiyon izoterminden $p/p^0 = 0,96$ bağıl denge basıncına karşılık gelen azot miktarı hesaplanarak bulunur. Bu bağıl denge basıncında mikrogözeneklerin tamamıyla dolu olması yanında kılcal yoğunlaşma ile mezogözeneklerin de tümüyle sıvı dolduğu varsayılır. Sıvı azotun hacmi, gözenek hacmine eşit alınarak mikro- ve mezogözeneklerin toplam özgül hacmine geçilmektedir. Bulunan toplam özgül gözenek hacminden mikrogözenek hacmi çıkartıldığında özgül mezogözenek hacmi hesaplanır (Sarıkaya vd. 1989). Bağıl denge basıncı $0,35 < p/p^0 < 1$ aralığında iken belirlenen desorpsiyon kolundan da Kelvin denklemi yardımıyla mezogözenek boyut dağılımına ulaşılmaktadır (Gregg ve Sing 1982). Makrogözenek hacmi ve makrogözenek boyut dağılımı civa porozimetresi ile bulunmaktadır (Diamond 1970, Sarıkaya 1981). Gözeneklilik bentonitlerin birtakım mekanik ve termik özelliklerini etkilemektedir (Beziat vd. 1988).

Organik ve inorganik molekül ve iyonların tümü az ya da çok killere üzerinde adsorplanmaktadır. Gaz veya buhar fazından, iki bileşenli ya da çok bileşenli sıvı karışımlarından ve iyonik çözeltilerden seçimli adsorpsiyon yapabilen killere en önemli adsorplayıcılar arasında yer alır (Barrer 1978). Bu durum killerin bilimsel ve teknolojik önemini de arttırmaktadır (Nutting 1943, Barrer 1978). Doğal ve bitkisel yağlardaki boyar maddeleri adsorbe ederek uzaklaştıran bazı bentonitler de doğal ağartma toprağı olarak kullanılmaktadırlar (Mounts 1981). Kil mineralleri, çözeltilerden polimer moleküllerini adsorplayabildikleri gibi adsorbe ettikleri monomerleri de

polimerleştirebilmektedirler (Parfitt ve Greenland 1970, Levy ve Francis 1975, Francis 1977). Polimer adsorpsiyonu sonucunda da oldukça dayanıklı yapay topraklar üretilebilmekte ve bu sayede tarım topraklarının geliştirilmesi de sağlanmaktadır.

2.5 Yüzey Asitliği

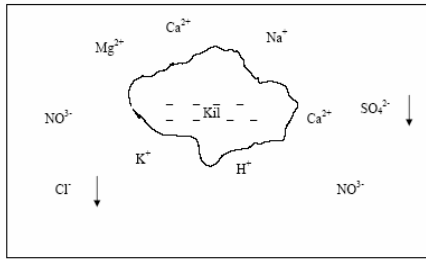
Kil mineralleri birer katı asit gibi davranmakta ve birçoğunda yüzey asitliğine yol açan Brönsted ve Lewis asit merkezleri bulunmaktadır (Barrer 1984). Brönsted asitliği ya tabakalar arasındaki protonlanmış su moleküllerinin (H_3O^+) ya da hidroksil hidrojenlerinin salınmasından, Lewis asitliği ise kristal yapıdaki oktet boşluklarından kaynaklanmaktadır (Mortland ve Raman 1968, Frenkel 1974, Henmi ve Wada 1974, Cavallaro ve Mc Bride 1984, Corma vd. 1984, Breen vd. 1987, Chitnis ve Sarma 1997). Yüzey asitliği, hammet indikatörleri adı verilen organik maddeler ile titrasyon yanında n-bütülamın, piridin ve amonyak gibi zayıf bazların adsorpsiyonunun gravimetrik, volumetrik, mikrokalorimetrik yöntemlerle (Graham 1955, Kumar vd. 1995, Brown ve Rhodes 1997a, b), IR (Parry 1963, Basila vd. 1964, Mortland ve Raman 1968, Morimoto vd. 1974, Miyata et vd. 1983, Corma vd. 1984, Blanco vd. 1988, Miyata vd. 1988, Brown ve Rhodes 1997a, Mishra ve Parida 1997, Morterra ve Cerrato 1999), Raman ve NMR (Blumenfeld ve Fripiat 1997) spektroskopileriyle izlenerek belirlenmektedir. Kontrollü bir şekilde yükseltile sıcaklıkla, adsorplanan bazik moleküllerin desorpsiyonları izlenerek yine yüzey asitliğine geçilebilmektedir (Brown ve Rhodes 1997b, Richter vd. 1997). Bunların yanı sıra, titrasyon yöntemleri (Johnson 1955, Benesi 1957, Kapoor 1972, Henmi ve Wada 1974, Loeppert vd. 1977), katalitik test reaksiyonlarında aktiflik ölçümleri (Brown ve Rhodes 1997a) de yüzey asitliğinin belirlenmesi için geniş çapta kullanılan yöntemler arasındadır. Brönsted ve Lewis asitliklerinin tüm yüzey asitliğine olan katkıları infrared spektroskopisi ile ayırt edilebilmektedir (Adams 1978).

Kapasite özeliğine sahip olan yüzey asitliği yanında şiddet özeliğine sahip asitlik gücü de bentonitlerin katalitik etkinliğinde büyük önem taşımaktadır. Bir yüzeyin asitlik gücü zayıf bir bazla verdiği tepkimenin denge sabiti ile karakterize edilir. Asitlik gücü

Hammett indikatörleri ile titrasyon, FTIR spektroskopisi, sikloheksandaki çözeltisinden amin adsorpsiyonu ve buhar fazından amonyak adsorpsiyonu yöntemleri ile belirlenir.

2.6 Katyon Değişirme Kapasitesi (KDK)

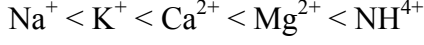
Killerin fiziksel özelliklerinin genellikle değişebilen katyonlara bağlı olması nedeniyle katyon değişirme kapasitesi, kil minerallerinin endüstriyel kullanımları ile ilgili en önemli parametrelerden biridir. Kil mineralleri, tabakaları arasına giren birtakım inorganik ya da organik anyon ve katyonları adsorplama ve değişebilir konumda tutma özeliğine sahiptir. Bu iyonlar sulu çözeltideki iyonlarla muamele edilerek değiştirilebilir. İyon değişimi katyon ve anyon değişimi olmak üzere iki grupta incelenebilmektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Kil mineralleri, katyonlar ve anyonların hareketlerinin şematik olarak gösterilmesi

Kil minerallerinin tabakaları arasında bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı değişebilen katyonlar olarak adlandırılır. Kil minerallerinin değişebilen katyonlarının miktarı, negatif yük miktarının yanında iç ve dış yüzey alanlarının genişliğine, ortamın şartlarına, iyon değiştiricilerin cinsine, değerlik ve tutunma güçleri gibi faktörlere bağlıdır (Yalçın 2000). Killer ve kil minerallerinin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eş molar kütle sayısı katyon değişirme kapasitesi (KDK) olarak tanımlanmaktadır (Adams ve Evans 1979). Değişebilen katyon olarak Na^+ içeren bir kil CaCl_2 çözeltisi ile karıştırıldığında çözeltideki her bir Ca^{2+} iyonu, Na^+ iyonunun yerini alır ve bu işleme katyon değişirme denir. Katyon değişirmede katyon değeriği önemli bir faktör olup büyük değeriği katyonların yer değiştirme gücü daha yüksektir. Örneğin Ca^{2+} iyonu kolayca Na^+ iyonunun yerine geçebilirken, Na^+ iyonu aynı ölçüde

kolayca Ca^{2+} iyonunun yerine geçemez. Katyon cinsine göre iyon değişim hızları aşağıda verilmektedir.



Her ne kadar böyle bir sıralama yapılmış olsa da deney koşullarına ve kilin cinsine bağlı olarak da sıralama değişebilir (Yong ve Warkentin 1975). Killerin katyon değiştirme kapasiteleri ve hızları, iyon değiştirme ortamının koşullarına (sıcaklık, basınç, konsantrasyon, karışım vb.), kilin cinsine ve tane boyutuna bağlıdır. İyonun değeri arttıkça yer değiştirme gücü de artmaktadır. Atomlar aynı değerde olduklarında ise iyon çapı büyüdükçe yer değiştirme kolaylaşmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile de KDK'de artış gözlenir. Sıcaklık artışı ise genel olarak KDK'ni düşürür. KDK'nde temas süresi uzun tutulmamalıdır. Süre arttıkça desorpsiyon olayı gözlenir. Katyon değiştirme kapasitesi, kildeki negatif yükü nötralleştiren değişebilen katyonların bir ölçüsü olarak da tanımlanabilir. Bazı önemli kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş olan katyon değiştirme kapasitesi (KDK) değerleri Çizelge 2.4'te verilmiştir. Kil minerallerinde katyon değişiminin nedenleri aşağıdaki şekilde üç başlık altında sıralanabilir (Grim 1968):

1. Silika ve alümina tabakalarının kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilen katyonlarla dengelenebilen doymamış yükler oluşturur. Tane boyu küçüldükçe kırık bağ sayısı artmakta ve buna bağlı olarak katyon değiştirme kapasitesi de artmaktadır. Kaolinit kilinde kırık bağlar katyon değişimi için en önemli etken olurken, montmorillonit kilinde ise bu etken % 20 oranında olmakta, % 80 ise örgü içi yer değiştirmelerden kaynaklanmaktadır.
2. Düşük değerlikli iyonların ve tetrahedron tabakalarındaki Si^{4+} ün Al^{3+} ile ve oktahedron tabakalarındaki Al^{3+} ün Mg^{2+} ile yer değiştirmesi sonucu örgü içinde dengelenmemiş yükler oluşur ve bu yüklerin çoğu adsorplanan katyonlar ile dengelenir.
3. Açıkta kalan korumasız hidroksillerin hidrojeni değişebilen katyonlarla yer değiştirebilir.

Çizelge 2.4 Bazı önemli kil minerallerinin pH=7’de belirlenmiş katyon değişirme kapasitesi (KDK) değerleri (Breck 1974, Çokça 1993, Sabah ve Çelik 1999)

KİL MİNERALLERİ	KDK (meg/100g)
Montmorillonit (Simektit)	80-150
Vermikülit	100-150
Sepiolit-Atapulgit	20-30
Halloysit	5-10
İllit	20-50
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

Çizelge 2.5’te görüldüğü üzere kil minerallerinin katyon değişirme kapasiteleri yapı ve özelliklerine göre değişmektedir. Kaolonitte katyon değişimi esas olarak yanıl yüzeylerindeki OH gruplarıyla gerçekleşmektedir. Montmorillonit ve vermikülitte ise hem iyonik değişim ile sağlanan yük fazladır hem de tabakaların genişleme özellikleri vardır. Bu nedenle katyon değişirme kapasitesi değerleri daha fazladır. İllitin daimi yükünün fazla olmasına karşılık tabakaları genişlemediği için diğer üç tabakalı killere oranla katyon değişirme kapasitesi düşüktür. Kloritte de bu durum aynıdır. Ancak tabakaları arasında gipsit bulunan sekonder kloritte katyon değişirme kapasitesi biraz daha yüksektir. Killerin katyon değişirme kapasiteleri metilen mavisinin kimyasal adsorpsiyonu volümetrik ya da spektroskopik yoldan ölçülerek belirlenir (Chiu vd. 1990). Bunun yanı sıra benzer başka yollardan da belirlenebilmektedir (Plesch ve Dobertson 1948, Fraser ve Russell 1969, Roth vd. 1969).

2.7 Isıl İşlemler

Geçmişten günümüze kadar bentonitlerle ilgili yapılan çalışmalar genel olarak incelendiğinde; asit aktivasyonu, soda aktivasyonu, ısııl işlem ve değişebilen katyonların etkilerinin farklı bentonit örnekleri için incelenmiş olduğu görülmektedir. Bu ve benzeri konulardaki çalışmalar halen devam etmekte olup uygulanan ısııl işlem sıcaklığının kil minerallerinin birtakım fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi ve kinetik inceleme ile ilgili yapılan birtakım çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Bradley ve Grim (1951), bir dizi kil mineralini farklı termal etkilerin önemini ortaya koymak amacıyla termal, optik ve X-ışını difraksiyonu yöntemlerinden faydalanarak incelemişlerdir. Termal eğrilerin ısınma aralığı 1300°C'ye kadar çıkmakta ve ısıtılmış numunelerle ilgili çalışma, bazı orta sıcaklıklarda ısıtılan çeşitli materyallerle ilgili inceleme ile desteklenmiştir. Sıcaklığın artışı ile yeni fazlar ortaya çıkarken, bir takım yapısal değişikliklerin mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı hipotezler ortaya konulmuş ve söz konusu yapı türlerinin bu tür değişikliklerin niteliği ve hızı üzerindeki etkisi ele alınmıştır.

Tsuzuki ve Nagasawa (1969), kaolin mineralleri için sıcaklığın etkisini DTA ile incelemişlerdir. DTA eğrilerinden kaolinin 980°C'da karakteristik ekzotermik pik verdiği ve bu ekzotermik pikin metakaolinden yüksek sıcaklık fazlarına dönüşmesiyle oluştuğu düşünülmüştür. 980°C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise oluşan yeni fazların türleri belirlenmeye çalışılmıştır. Yaklaşık 1000°C'da mullit ve γ -Al₂O₃ varlığı XRD ve DTA verilerinden anlaşılmıştır. Ayrıca bu sıcaklıkta alüminyumun koordinasyon sayısı belirlenmiştir.

Brindley (1975), kil mineralleri ve silikat tabakalarının yüksek sıcaklığa çıkıldığında kristalize olduğunu, 1000°C sıcaklıkta ise tamamen kristallenerek yeni fazların oluştuğunu gözlemlemiştir. TG ve DTA teknikleri ile tepkimeyi kinetik olarak incelemiş ve yükselen sıcaklık ile faz dönüşümlerini belirlemeye çalışmıştır.

Keller (1986), bentonitlerin ısı aktivasyon ile değişimini incelemiş ve 200-700°C arası sıcaklıklarda bentonitlerin iyon ve molekül halinde parçacıklar saldıgını belirlemiştir.

Sarıkaya vd. (1987), içerisinde atapulgit, klorit, magnezit, dolomit ve korendum mineralleri bulunan bir kilin 100-1000°C arasındaki ısı aktivasyonunu araştırmışlardır. Tüm örnekler XRD, DTA, IR ve N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu teknikleri ile incelenmiştir. Yüzey alanı ve mezogözenek hacminin ısı aktivasyon sıcaklığı ile değişimi belirlenmiş, kilin kalsinasyon mekanizması tartışılmıştır. Orijinal örneğin özgül yüzey alanının büyük olması nedeniyle lifli ve tabakalı yapıdaki minerallerin karışımı ile daha gözenekli bir kilin oluştuğu düşünülmüştür. Sıcaklığa bağlı olarak bazı

minerallerin bozunması ve yeni minerallerin oluşması adsorplama özelliklerini önemli ölçüde etkilediğinden ısı işlem sıcaklığı değiştirilerek istenilen gözeneklilikte bir ürün elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Tonbul ve Yurdakoç (1997), Reşadiye bentoniti yanında montmorillonit KSF ve montmorillonit K10 örneklerinin termogravimetrik analizlerini 25-800°C sıcaklık bölgesinde dört ayrı ısıtma hızında, N₂ gazı atmosferinde yapmışlardır. Termogramlarda 25-300°C sıcaklık bölgesini dehidratasyon, 300-800°C sıcaklık bölgesini dehidroksilasyon olarak değerlendirmişlerdir.

Sarikaya vd. (2000), kalsiyum bentonit örneğine 100-1300°C sıcaklıkları arasında ısı işlem uygulamışlardır. Orijinal bentonitin termal analiz (TG, DTG, DTA) eğrileri elde edilmiştir. Tüm örneklerin X-ışınları difraksiyonu desenleri, katyon değiştirme kapasiteleri (KDK) ve sıvı N₂ sıcaklığında N₂'un adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri belirlenmiştir. TG verilerinden dehidratasyon ve dehidroksilasyon olaylarının hızlarını veren eşitlikler türetilmiştir. KDK değerlerinden CaM-İllit tabakalarının sırasıyla fiziksel ve kimyasal dönüşümleri için entalpi değişimlerinin hesaplanmasına ilişkin bir yöntem ileri sürülmüştür. Artan sıcaklıkla birlikte meydana gelen dehidratasyon ve dehidroksilasyonla da özgül yüzey alanı (A) ve özgül gözenek hacmi (V) değerlerinin zikzaklı olarak yükseldiği, sıcaklık daha da arttıkça kimyasal değişme, kristal çatının çökmesi ve sinterleşme sebebiyle A ve V değerlerinde hızlı bir düşüşün olduğu gözlenmiştir.

Noyan vd. (2006), Hançılı bentonitine 100-900°C arasındaki sıcaklıklarda ısı işlem uygulamışlar ve ısı işlemin bentonitin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır. Örneklerin özgül yüzey alanı (A) ve özgül gözenek hacmi (V) değerleri azot adsorpsiyonu-desorpsiyonu, yüzey asitliği (n_m) ise n-bütülin adsorpsiyonu yöntemi uyarınca belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge sabiti olan K değeri ise asit gücünün bir ölçüsü olarak alınmıştır. A, V, n_m ve K değerlerinin artan ısı işlem sıcaklığı ile birlikte önemli ölçüde değiştikleri belirlenmiştir. Brönsted ve Lewis asit gücünün dehidratasyon ve dehidroksilasyon sırasında maksimuma ulaştığı gözlenmiştir. Bu

nedenle 150-600°C arasında ısıtılan simektitlerin sırasıyla Brönsted ve Lewis asit katalizörleri olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Önal ve Sarıkaya (2007), Kütahya bentonitinin mineralojik bileşimini; kimyasal analiz (KA), X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve termal analiz (TG-DTA) yöntemlerini kullanmak suretiyle belirlemişler ve %60 oranında kalsiyum içeriği olarak zengin bir simektit (CaS), %30 oranında opal-CT, az miktarda illit ve bazı kil dışı safsızlıkların olduğunu belirlemişlerdir. 2 saat süresince 25-1300°C arasında ısıtılan örneklerin kristalleşmesi, gözenekliliği ve yüzey alanı; XRD, TG, DTA ve N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu yöntemleri uyarınca incelenmiştir. Ana kil minerali olarak bentonitlerde bulunan simektitlerin kristalleşme ve gözenekliliğinin, ısıtılma işlemi ile büyük oranda azaldığı belirlenmiştir. 400°C'a kadar yapıda meydana gelen değişikliğin tersinir, 600°C'ın üzerinde ise tersinmez olduğu ve simektitin kristal yapısının 900°C'ta bozulduğu anlaşılmıştır. Simektit topraklar üzerinde köprü ve binaların inşaa edilmesinden önce, temelin altındaki zemin, kilin sertleştirilmesi için 600°C'a kadar ısıtılmaktadır. Kil dışı mineral olarak bentonitte bulunan opal CT'nin kristal yapısının 900°C'a kadar olan ısıtılma işleminden etkilenmediği de anlaşılmıştır.

Killere 500°C'a kadar ısıtılma işlemi uygulandığında sırasıyla şişme suyu, gözenek suyu, adsorplanmış su ve eğer varsa yapıya bağlı olan kristal suyu tümüyle uzaklaşmakta ve bu duruma dehidratasyon denilmektedir. Dehidratasyonun tamamlanmasının ardından sıcaklık 900°C'a ulaşana dek kristal yapıya bağlı olan hidroksil grupları da uzaklaşmaktadır. Bu duruma da dehidroksilasyon adı verilir. Sıcaklık artışı devam ettikçe killerin kristal yapısı bozulmakta ve giderek çökmektedir. Bunun sonucunda metal oksitleri karışımından ibaret olan yeni inorganik fazlar oluşur ve bu olaya sinterleşme denir. Sinterleşme sonucu elde edilen ürünlere ise seramik adı verilir (Von Gross ve Guggenheim 1989).

Killerin diferansiyel termal analiz sonuçları incelendiğinde, dehidratasyon ve dehidroksilasyon piklerinin endotermik, kristal yapının çökmesine ilişkin piklerin ekzotermik olduğu görülmektedir. Kristal yapının çökmesi sonucunda gözlenen bu ekzotermik pikler, kil minerallerinin kristal yapılarında enerji depoladıklarını

göstermektedir. Isıtma sırasında kil içerisinde bulunan kil dışı mineraller bağımsız olarak parçalanabilmelerinin yanı sıra kil mineralleri ile etkileşmeye de girerler (Heller-Kallai ve Mackenzie 1989).

Termal analiz (TG, DTG, DTA) ile kil minerallerinin dehidratasyon ve dehidroksilasyonu kinetik olarak incelenmektedir (Coats ve Redfern 1964, Güler ve Sarier 1990, Sarıkaya vd. 2000). Artan ısı işlem sıcaklığı ile birlikte katyon değiştirme kapasitesinin değişiminden bentonitin termal bozunmasına ilişkin farklı sıcaklık aralıklarında farklı entalpiler hesaplanmıştır (Grim ve Güven 1978, Sarıkaya vd. 2000, Noyan vd. 2008). Sonuçlar yardımıyla dehidratasyon ve dehidroksilasyon olaylarının yanı sıra simektitlerin deformasyonu termodinamik olarak incelenmiştir.

Killere ısı işlem uygulanması sonucunda killerin kimyasal ve mineralojik yapılarında birtakım değişimler meydana gelmekte ve bu değişimlere bağlı olarak özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri de değişmektedir (Sarıkaya 1981, 1987).

2.8 EGME ve Polar Organik Sıvıların Adsorpsiyonu

Carter (1965), farklı killeri üzerinde hem EGME hem de EG adsorpsiyonu yapmış ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Kaolinit, illit ve monmorillonit kil mineralleri üzerine EGME ve EG ile yapılan adsorpsiyonlar sonucunda hesaplanan yüzey alanları grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen bu grafikten EGME ve EG ile yapılan deneyler sonucunda aynı yüzey alanı elde edildiği görülmüştür. Ölçülen yüzey alanlarının ve adsorplanan polar organik sıvı miktarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. EGME ve EG ile kil minerallerinde yapılan adsorpsiyon işlemi sonucunda hesaplanan yüzey alanları eşit kabul edilmiştir. Etilen glikolün (EG) kilin tabakaları arasına uzun sürede girip uzun sürede çıktığı; etilen glikol monoetileterin (EGME) ise tabakalar arasına kolayca girip çıktığı düşünülmüştür. Montmorillonit üzerine farklı miktarlarda EGME adsorbe edilmiş ve zamana bağlı olarak montmorillonit tarafından tutulan EGME miktarı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikten bir gram montmorillonit başına tutulan EGME miktarının sabit olduğu belirlenmiştir. EGME'nin, minerallerin silikat tabakalarının yüzey alanını

belirlemek için kullanışlı bir adsorban olduğu düşünülmüştür. Bu madde ile, kuru montmorillonitin yüzey alanı bir günden daha kısa bir sürede belirlenirken, EG ile 20 günden daha uzun sürede belirlendiği görülmüştür. Bu iki bileşikle de aynı yüzey alanı ölçülür, ikisinin de katyon doyurmasından benzer şekilde etkilendiklerinin muhtemel olduğu da düşünülmüştür.

Carter (1965), farklı killer üzerinde kontrollü buhar basıncıyla hem EGME hem de EG adsorpsiyonu yapmış ve sonuçları karşılaştırmışlardır. EG ve EGME yöntemiyle belirlenen kil yüzey alanı ölçümleri aynıdır. EGME yöntemi, EG yöntemine göre hem elverişli hem de çok daha hızlı bir yöntemdir.

Anton ve Rouxhet (1977), farklı killer üzerinde önce dimetil sülfoksit (DMSO) adsorpsiyonu yapılmış, sonra ağır su ile yıkanan killerdeki değişimleri incelemiştir. Örneklerin XRD piklerinden kilin yapısına DMSO ve D₂O'nun katıldığı görülmüştür. D₂O'nun kil yüzeyine tutunmuş olan DMSO'yu ortamdan uzaklaştırdığı anlaşılmıştır. DMSO adsorpsiyonu yapılan killerin D₂O ile yıkanmasıyla adsorpsiyondan önceki haline döndüğü görülmüştür.

Ankara Üniversitesi BAP (2002), atık sulardaki organik kirleticilerin doğal bentonitlerle nasıl adsorplandığı araştırılmıştır. Doğal bentonitlerin yapısındaki değişebilir inorganik katyonların su ile güçlü hidrasyonu sonucu, bentonitlerin yüzeyi hidrofilik (su sever) özellik gösterir. Bu nedenle doğal bentonitler, atık sulardaki organik kirleticilerin (fenol, nitrofenol(o-, m-, p-nitrofenol) ve polietilen glikol (PEG) gibi polar organik) gideriminde etkili değildirler. Bentonitlerin adsorplama kapasitelerini artırmak amacıyla organobentonitler sentezlenmektedir. Doğal bentonitin yapısındaki değişebilir inorganik katyonlar basit iyon değişim tepkimeleri ile birçok organik katyon ile yer değiştirebilir. Bunun sonucunda yüzey, hidrofilikten organofiliğe dönüşür. Bu işlemde alkil amonyum tuzları kullanılmaktadır. HDTMA-B üzerine o-nitrofenol, m-nitrofenol ve p-nitrofenol organik kirleticilerinin en iyi adsorplanma kapasiteleri 40°C sıcaklıkta sırasıyla; 246 mg/g, 129 mg/g ve 230 mg/g olarak belirlenmiştir(Ankara Üniversitesi BAP, 2002).

Dougan vd. (2007), araştırmalarında kil üzerindeki suyun 200  C nin stneki TGA sı, su miktarından toplam kil gözenekliliğini ölçmek için gerekli bir basamak olan, geleneksel EGME lmnden daha iyi ya da doğru bir karşılaştırma ile örneğin toplam yüzey alanı ölçmek için bir imkan sunduğunu görmüşlerdir.

Zhao vd. (1989), polietilen glikolün (PEG) adsorpsiyon oranı ve adsorpsiyon kapasitesi beş montmorillonit üzerinde araştırılmıştır. Bütün montmorillonit killeri için PEG'in adsorpsiyonu hızlıdır ve dengeye 30 dakikada ulaşmıştır. Bütün montmorillonit için PEG'in adsorpsiyon izotermi Freundlich eşitliğine uydurulmuştır. Kil rneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri molekül kütlesi 2000 g/mol'n zerindeki PEG için sabite yaklaşır fakat molekül kütlesi 2000 g/mol' n altında olan PEG için kil örneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri artar. Farklı ara tabaka katyonlarına sahip olan monmorillonit killeri çok farklı adsorpsiyon kapasiteleri gösterir. Kalsiyum bentonit, asitli kil ve ısıtılarak aktive edilmiş killerin büyük adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği belirlenmiştir.

Chiou ve Rutherford (1997), montmorillonit kaynak killeri üzerinde EGME ve su buharı sorpsiyonuna tabaka yükü ve katyon değişiminin etkilerini araştırmışlardır. Her değim sırasıyla Ca, Na, K, Cl ve tetrametil amonyum (TMA) katyonlarıyla yapılmıştır. Tabaka genişlemesine neden olanlar belirlenmiştir ve N₂ adsorpsiyon verilerine karşılık gelen veriler için karşılaştırma yapılmıştır. Hidrat gücü düşük katyonlarla yapılan değişim, killer için düşük bağlı basınçta N₂'nin yaptığından daha az tutunma göstermiştir. Bunun tersine EGME bütün basınçlarda katyon değişimi yapılmış killer üzerinde N₂'den daha fazla tutunmuştur. Katyon değişirmiş killer için yüzey adsorpsiyonu ve ara tabaka genişlemesindeki farklılıklardan ötürü EGME ve suyun izotermi aralarında ne genel bir benzerlik ne de ne de basit bir ilişki grlmştir.

Cicel ve Machajdik (1981), her zaman  çeşit tabaka(genişlemeyen, bir kısmı genişleyen ve tamamı genişleyebilen tabakalar) içeren tek iyonlu K⁺ ve NH₄⁺ simektitleri etilen glikol ve su ile ayrı ayrı doyurulmuştur. EGME ile doyurulmuş K⁺ ve NH₄⁺ simektitlerinin yapıların, su ile doyurulmuş özdeş yapılardan daha fazla genişlediği grlmştir. Bu EG'nin dipol momentinin suyun dipol momentinden daha büyük olduğunun kanıtı olarak dşnlmştir. Bazı ara tabakalar su ile doyurulduğunda

genişlemezken; EG ile doyurulduğunda genişler. Bu olgu tabaka yapısı üzerinde yük dağılımının heterojenliğini işaret etmiştir .

Yükselen ve Kaya (2006), dört farklı metodun karşılaştırılmasına dayanan bir çalışma yapmışlardır ; özellikle N₂ adsorpsiyonu, metilen mavisi titrasyonu, metilen mavisi spot testi ve EGME metodlarını 16 farklı kilin özgül yüzey alanlarını hesaplamak için kullanmışlardır. Bu çalışma N₂ adsorpsiyon metodunun killerin özellikle simektitlerin özgül yüzey alanlarını tahmin ettiğini göstermiştir. Kaolinitik killer için N₂ adsorpsiyonu, metilenmavisi titrasyonu veya metilenmavisi spot testi metodları arasında önemli farklılıklar gözlenmemiştir. Metilen mavisi titrasyonu ve metilenmavisi spot testi metodlarından özgül yüzey alanlarının kullanılan tüm killer için oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. EGME metodu metilen mavisi metodlarından çok daha farklı bir işleve sahiptir, buna karşın metilenmavisi metodlarıyla oldukça uyumlu sonuçlar vermiştir. N₂ adsorpsiyon yöntemi diğer metodlarla benzerlik göstermemiştir. Test edilen killerin katyon değiştirme kapasiteleri özgül yüzey alanları ile oldukça uyum göstermiştir. Kil parçaları ve özgül yüzey alanı arasında bir ilişki belirlenmemiştir.

Kaya vd. (2006), yaptıkları çalışmada kaolinitin karakteristik çökeltisini araştırmışlardır. NaCl, CaCl₂ ve AlCl₃'ün farklı iyonik güçleri çeşitli toprak konsantrasyonlarının sulu çevrelerdeki pH ın bir fonksiyonu olarak düşünülmüştür.. Kaolinitik parçacıkların yapısı ve çökeltme karakterlerini etkileyen faktörler belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda hem akışkan hem de dağılan kaolinit çökeltilerinin şekillerinin pH'ye ve iyon konsantrasyonuna bağlı olduğu açığa çıkmıştır. Flocculated settlingin asidik pH'de gerçekleştiği gözlenmiştir. Çalışmanın sonuçları, toprak konsantrasyonları artarken buoyancy etkisiyle çökelti oranının düştüğünü göstermiştir. Kaolinitin zeta potansiyeli, son çökelti kalınlığı veya pH'nin bir fonksiyonu olarak kaolinitin gözenek oranıyla benzerlik göstermiştir. Bu benzerlik zeta potansiyel ve son çökelti kalınlığı ya da gözenek oranı arasında, özellikle toprak dağılmış bir formda iken, iyi bir uyum olduğunu göstermiştir.

Blum ve Eberl (2004), sulu çözelti içinde dağılmış simektit partikülü üzerinde polivinilpirolidon(PVP) sorpsiyonuyla simektit bolluğunun miktarının belirlenmesi için

yeni bir yöntem geliştirilmekte ve bununla ilgili araştırmalar yapmaktadırlar. Simektitler üzerindeki PVP sorpsiyonu tabaka yükünden ve çözelti pH'den bağımsız olduğu görülmüştür.. SiO₂, Fe₂O₃ ve ZnO üzerindeki PVP sorpsiyonu BET yüzey alanına göre normalleştirilen simektit üzerindeki sorpsiyon yoğunluklarına benzer olduğu, α -Al₂O₃, amorf Al(OH)₃ ve gipsit PVP geniş pH aralığında sorpsiyonuna sahip olmadığı ve organikler tarafından PVP sorpsiyonun çok az olduğu belirlenmiştir. Simektit miktarının doğrudan PVP sorpsiyonu ile doğrudan orantılı olduğu belirlenmiştir.

Beall (2003), Groisman vd. (2004), artık suların temizlenmesinde organokillerin kullanılması oldukça ilgi gören çalışmalardan biridir. Su içerisindeki organik atığın, su ve organokil ile etkileşmesi çözünürlük farkına benzer bir etkileşme ile açıklanmış ve organokil-organik safsızlık arasındaki etkileşmenin gücünün artmasının bu safsızlığın organokil tabakaları arasına girmesine, böylece sudan uzaklaştırılmasına neden olduğu belirlenmiştir.

Her simektit mineralinin yapısına ve oluşumuna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi farklıdır. Lairad (1992), on üç farklı CaS kullanarak, atrazinlerin sulu çözeltisinden sorpsiyonu üzerinde çalışmış ve bunların hepsinin de CaS olmasına rağmen farklı miktarda atrazin adsorbe ettiğini göstermiştir. Araştırmacı bunun, kullanılan simektitlerin farklı yük yoğunluklarına sahip olmalarından kaynaklandığını ve düşük yük yoğunluklu olan CaS'lerin daha çok organik madde adsorbe ettiğini ortaya koymuştur. Tabaka yükü düşük olan bir simektitte su molekülleri siloksan yüzeyleri tarafından itileceğinden ve organik madenin bu yüzeylere ulaşabilirliği artacağından, adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır.

Literatürde, organik maddelerin simektit yüzeylerine adsorpsiyonuna ilişkin pek çok çalışma yapılmıştır (Xu vd. 2000, Bergaya vd. 2006). Bu çalışmalara göre polar organik maddeler ve enzimler, eğer ulaşabilirlerse, siloksan yüzeyleri ile sudan daha fazla etkileşirler. Bu ulaşılabilirlik yük yoğunluğu ile sınırlanır ve kontrol edilir. Yük yoğunluğu fazla ise değişebilen katyon miktarı daha fazla olacağından kilin hidrofobik özeliği azalacak, hidrofilik karakteri baskın olacaktır. Başka bir deyişle tabaka yükünün

artması kilin hidrofilik özellik kazanmasına neden olacaktır (Jaynes ve Boyd 1991, Boyd ve Jaynes 1994).

Qirk ve Murray (1999), 18 monmorillonitle EGME tutulması çalışmış, her kilin toplam kimyasal bileşimi ve yüzey alanlarını karşılaştırmışlardır. $p/p_0 = 0,19$ da adsorplanan su buharı miktarının yüzeydeki yükün yoğunluğundan önemli ölçüde etkilenmediği görülmüş ve ara tabaka bölgelerindeki adsorplanan su miktarının sadece yüzeydeki yük yoğunluğuna bağlı olduğunu gözlemişlerdir.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Seçilen Materyal

Bu çalışmada doğal, ısı olarak işlenmiş ve sülfürik asitle aktiflenmiş Kütahya bentoniti örnekleri materyal olarak seçilmiştir.

3.1.1 Isıl işlem yöntemi

Toz halindeki doğal bentonitten alınan örnekler sırayla 200, 300, ..., 1300 °C sıcaklıklarda 2 saat süreyle tutularak termal olarak işlenmiştir (Önal 1991). Yapılan termal işlem sonucu ele geçen örnekler sırasıyla B200, ..., B1300 şeklinde kodlanmıştır.

3.1.2 Asit aktivasyonu yöntemi

Asit yüzdesi sırasıyla 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 olacak şekilde hazırlanan H₂SO₄ çözeltisi içinde hazırlanan 600 mL’lik süspansiyonlar, 97°C sıcaklıkta 6 saat ısıtılarak aktiflenmiştir (Önal 1991). Daha sonra sıcaklığı 100°C’a ayarlanmış etüvde kurutulan örnekler sırasıyla B10, B20, B30, ..., B70 şeklinde, yalnızca doğal örnek ise B00 şeklinde kodlanmıştır.

3.2 Kullanılan Kimyasallar

Formülü C₄H₁₀O₂ olan etilen glikol monoetil eterin (EGME), kaynama noktası: 135°C, donma noktası: -70°C, yoğunluğu 0,930 g/cm³ ve mol kütlesi 90,12 g/ mol’dür.

3.3 Etilen glikol monoetil eter (EGME) Adsorpsiyonu

Olabildiğince ince partiküllere dağıtılmış doğal, ısı olarak işlenmiş ve asit aktivasyonuna tabi tutulmuş bentonit örnekleri özel olarak yaptırılmış olan silindirik alüminyum kaplara ayrı ayrı konularak üzerlerine aşırı ölçüde etilen glikol monoetil eter

eklenmiştir. Bu işlemlerden önce örnekler vakumlu bir etüvde içlerindeki nemin kaybolması için 200°C’de 4 saat ısıtılmıştır. Örneklerdeki EGME fazlası vakumda sabit tartıma gelene dek ısıtılarak uzaklaştırılmıştır. İlk ve son tartımlar arasındaki fark adsorplanmamış maksimum miktar olarak alınmıştır. Kütlesel adsorpsiyon kapasitesinden molar adsorpsiyon kapasitesine (n_m) geçilmiştir. EGME ile belirlenen özgül yüzey alanı

$$A(EGME) = n_m L a_m \quad (3.1)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada, $L = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Avogadro sabitini, $a_m = 40 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ bir EGME molekülün kaplandığı alanı göstermektedir. EGME ile doyurulan doğal , ısıtılarak işlenmiş ve asit aktivasyonu yapılmış örnekler sırasıyla; Edoğal, E100, E200..., E1300 ve E10, E20,...,E70 şeklinde kodlanmıştır.

3.4 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

3.4.1 XRD analizi

Dalga boyu 0,179030 nm olan CoK_α X-ışınları kullanılarak bir Inel Equinox 1000 XRD-difraktometresi ile doğal, ısıtılarak işlenmiş ve asit aktivasyonu yapılmış örnekler yanında EGME adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında elde edilen örneklerin tümünün XRD desenleri belirlenmiştir. XRD desenindeki piklerin maksimumlarına karşılık gelen θ açıları ve $n=1$, olmak üzere

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.2)$$

şeklindeki Bragg denkleminde yerine konularak simektit mineralinin 001 yüzeyleri arasındaki d_{001} değerlerine ulaşılmıştır.

3.4.2 Termal analiz

Doğal, ısı olarak işlenmiş ve asit aktivasyonu yapılmış örnekler yanında EGME adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında hazırlanan örneklerin tümü DTG-60H SHIMADZU, cihazı kullanılarak termal analiz (DTA/TGA) eğrileri elde edilmiştir. İnert madde olarak α -alümina kullanılmıştır. Platin panlar içine konulan örneklerin 100 mL dk⁻¹ akış hızındaki azot gazı eşliğinde, 10°C dk⁻¹ ısıtma hızı ile 30-1000°C sıcaklık aralığındaki DTA/TGA eğrileri belirlenmiştir.

3.4.3 FTIR analizi

Doğal bentonit ve hazırlanan örneklerin tümü KBr ile ince pellet haline getirilmiştir. Genel olarak 1 mg'dan daha az miktardaki örnek KBr ile homojen olarak karıştırılmış 10 ton cm⁻² basınç altında pelletler hazırlanmıştır. Yüksek basınç altında KBr camlaşarak diskler yarı saydam bir hal almıştır. Hazırlanan pelletlerin FTIR spektrumları Mattson 1000 FTIR spektrometresi çekilmiştir. Dalga sayısı aralığı 40-4000 cm⁻¹ olarak alınmıştır.

3.4.4 Elementel analiz

Örneklerin içindeki karbon, hidrojen, kükürt ve azotun kütle yüzdeleri atomik bir LECO CHNS 932 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

3.4.5 Kimyasal analiz

Deneylerde kullanılan bentonitin analizi silikatlara uygulanan yöntem uyarınca bir Hitachi Z-8200 atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir (Ewing 1975, Kahraman vd. 2005).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Doğal Kütahya Bentonitin Karakterizasyonu

Doğal Kütahya bentoniti; kimyasal analiz (KA), X-ışınları difraksiyonu (XRD), diferansiyel termal analiz (DTA), termal gravimetrik analiz (TGA), Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon (N₂-AD) teknikleri ile incelenmiş bulunan sonuçlar aşağıda sırayla verilmiştir.

4.1.1 Kimyasal analiz

Doğal Kütahya bentonitinin kimyasal bileşimi metal oksitler olarak Çizelge 4.1’de verilmektedir. Buradaki KK, 1000°C’de 1 saat ısıtma sırasındaki kütle kaybını göstermektedir. Sonuçlara göre, CaO’nun Na₂O’ye göre daha yüksek oranda bulunması örneğin ağırlıklı olarak kalsiyum bentonit (CaB) olduğunu göstermektedir. Su ile kalıcı süspansiyonlar vermemesi, yani hazırlanan süspansiyonların kısa sürede çökmesi yanında suda önemli ölçüde şişmemesi de örneğin CaB olduğunu kanıtlamaktadır (Önal 1991). Bunun yanında, SiO₂ oranının oldukça yüksek olması CaB kayacı içinde kuars ve opal gibi serbest silikalar bulunduğunu göstermektedir.

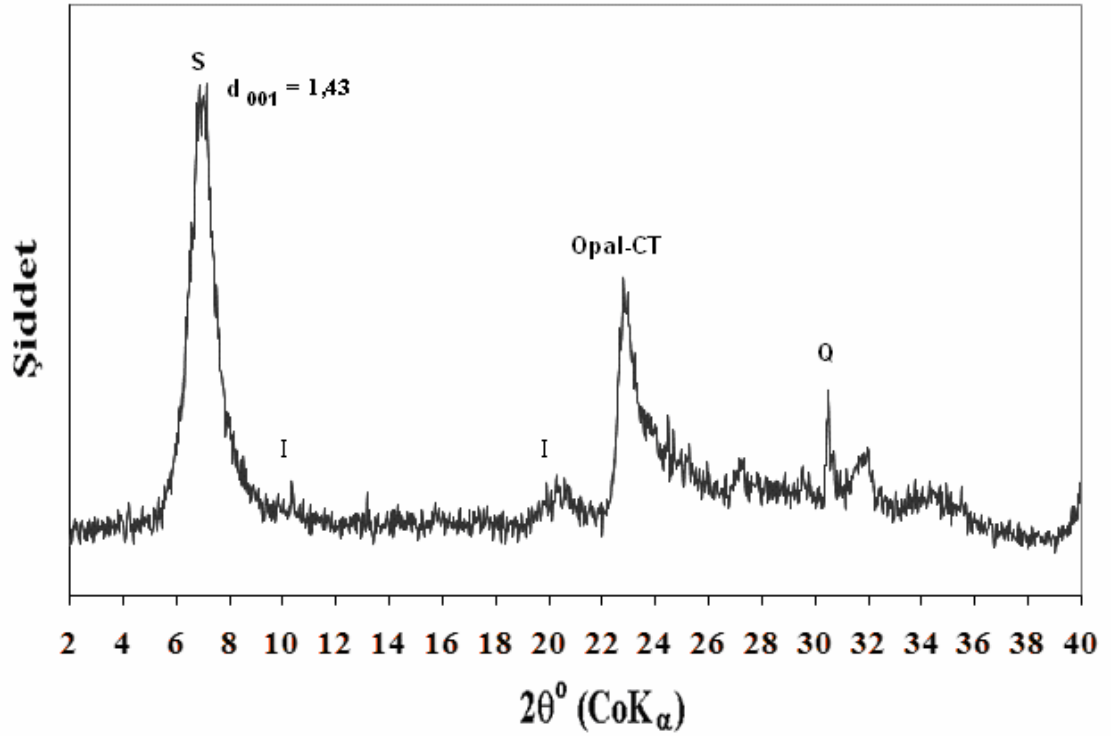
Çizelge 4.1 Doğal bentonitin kimyasal analizi (Önal 1991)

Bileşen :	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	KK
Kütlesel yüzde % :	72,08	14,77	0,80	0,08	2,15	1,63	0,43	1,05	6,71

4.1.2 Mineralojik analiz: XRD desenleri

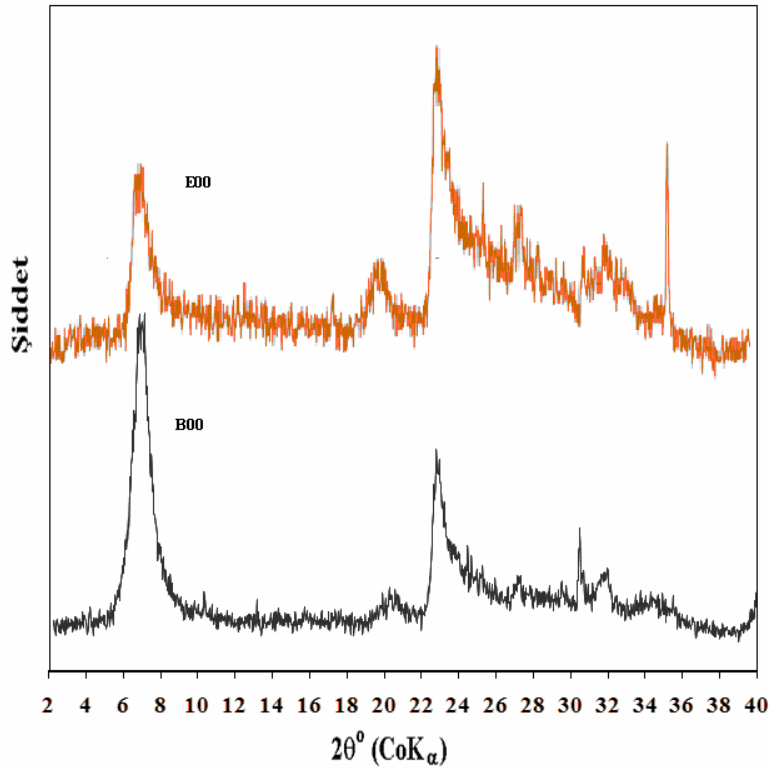
Doğal bentonitinin XRD deseni Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu XRD deseni incelendiğinde 2θ=7,16° de görülen maksimum şiddetteki pikin simektit minerallerinin en karakteristik piki olduğu anlaşılmıştır. Simektitlerin 2:1 (TOT) tabakalarının 001 yüzeyinden parıldayan bu pikin maksimumuna karşılık gelen θ açısı Bragg denkleminde yerine

konulduğunda $d_{001} = 1,43$ nm bulunmaktadır. Bu değer simektit mineralinin ağırlıklı olarak CaS olduğunu göstermektedir. Çünkü sodyum simektitler için $d_{001} = 1,22$ nm civarındadır. Benzer şekilde değerlendirmeler yapılarak bentonit içindeki ana kil minerali CaS yanında az ölçüde ikinci bir kil minerali olan illit (I), kil dışı mineral olarak da büyük ölçüde opal-CT, az ölçüde kuars (Q) ve eser ölçüde dolomit(D) bulunduğu görülmüştür.



Şekil 4.1 Doğal bentonitinin XRD deseni

Şekil 4.2’de doğal örneğin (B00) tabaka kalınlığının $d_{001}=1,43$ nm iken EGME adsorpsiyonundan sonra örneğin (E00) tabaka kalınlığı $d_{001}= 1,46$ nm olduğu görülmektedir. Bu artış, CaS mineralinin 2:1 (TOT) tabakaları arasına EGME moleküllerinin girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.2 Doğal bentonit ve EGME ile doyurulmuş bentonitin XRD desenleri

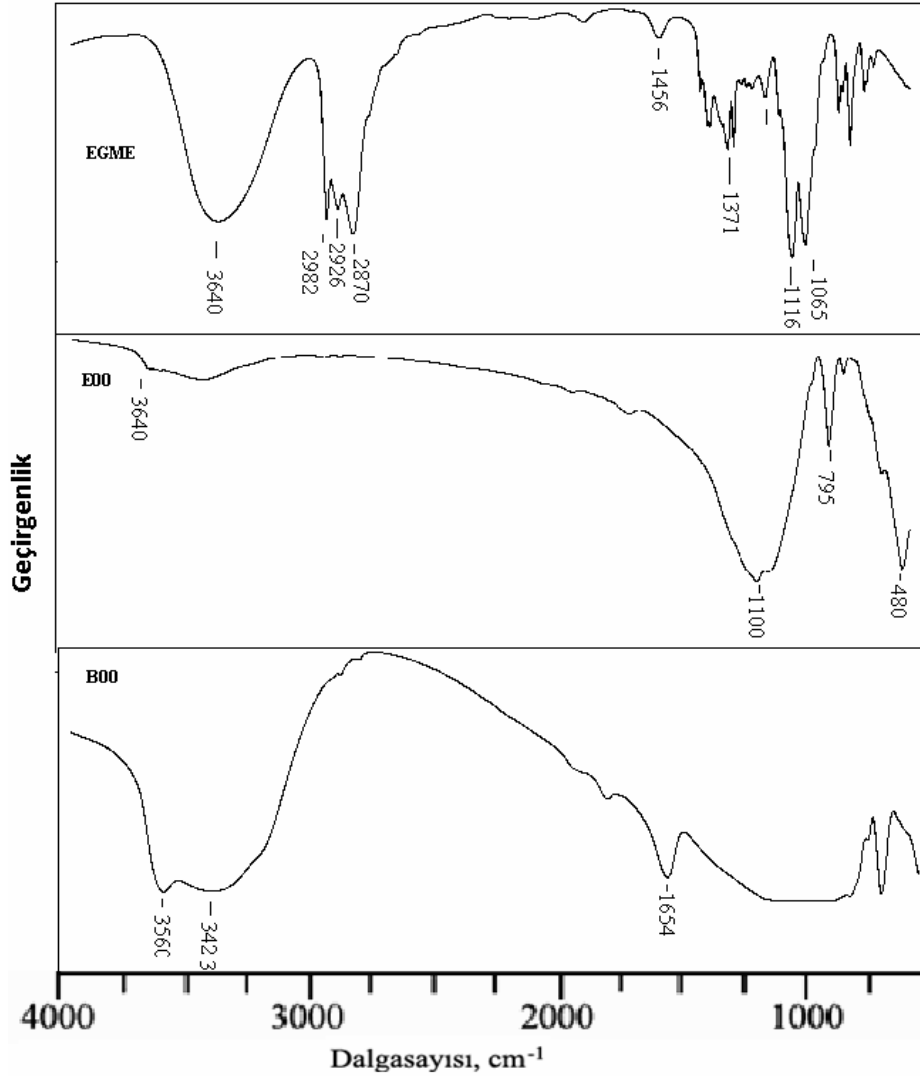
4.1.3 FTIR spektrumları

Doğal bentonit, EGME ve doğal bentonitin EGME adsorpsiyonu sonrasındaki FTIR spektrumları Şekil 4.3'te görülmektedir.

EGME'nin FTIR analizinde görülen 3640 cm^{-1} 'deki yayvan pik alkole ait O-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 2982 ve 2926 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 2870 cm^{-1} 'de O-CH₂ gerilmesi gözlenir. 1456 cm^{-1} 'de görülen pik O-H gerilme titreşiminden, 1371 cm^{-1} 'de görülen pik -CH₃ eğilme titreşiminden, 1116 cm^{-1} 'de görülen pik C-O-C asimetrik gerilme titreşiminden, 1065 cm^{-1} 'de görülen pik ise C-O eter gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Gözlenen bu pikler etilen glikol monoetil eterin (2-etoksi etanol) yapısında eter ve alkol olduğunu kanıtlamaktadır.

Doğal örnekte yalnızca bentonite ait pikler görülmektedir. 3560 cm^{-1} 'de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının -OH gerilme titreşiminden, 3423 ve 1654

cm^{-1} 'de görülen pikler tabakalar arası suyun –OH gerilme ve eğilme titreşiminden, 796 cm^{-1} 'de gözlenen pik kuars ya da silika Si-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

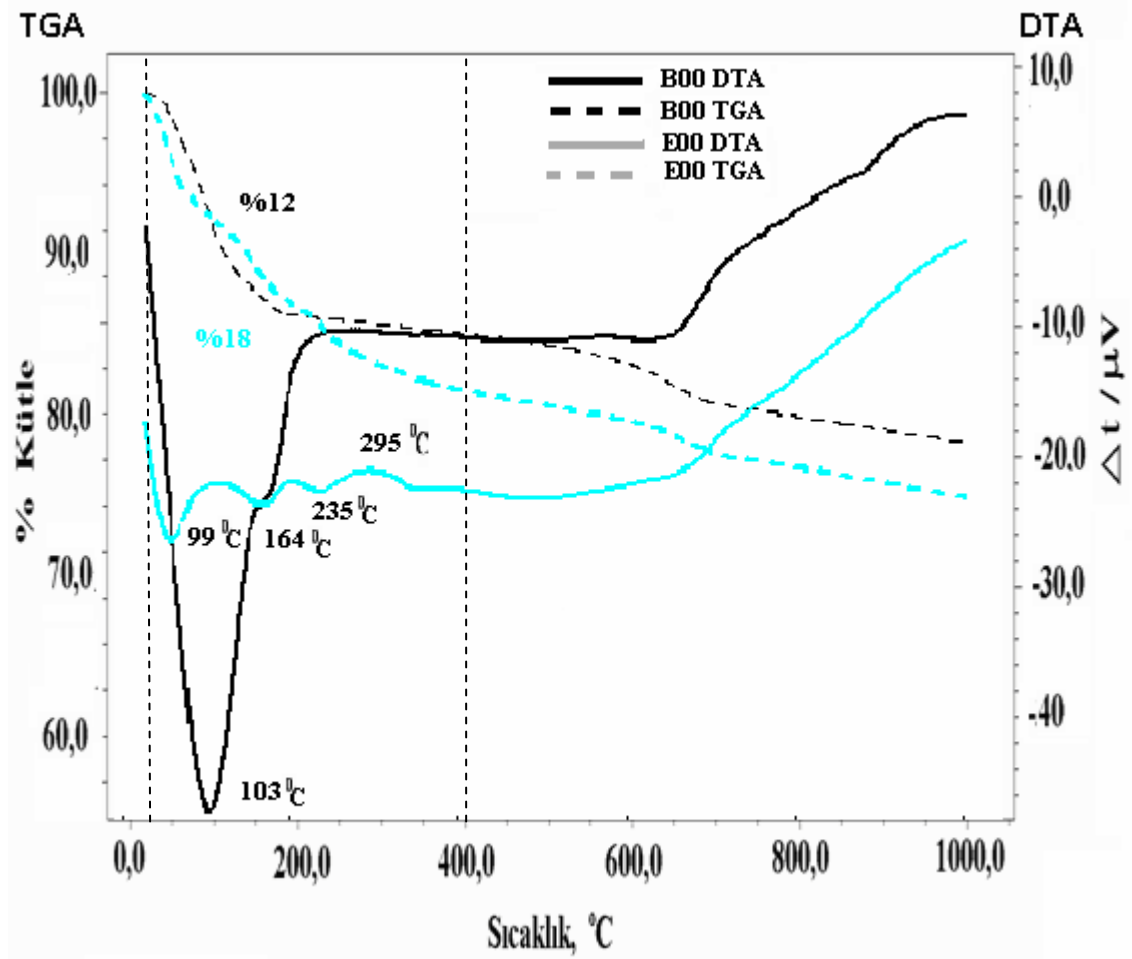


Şekil 4.3 Doğal bentonitin, EGME'nin ve EGME adsorpsiyonu sonrasındaki bentonitin FTIR spektrumları

EGME adsorpsiyonu yapılmış örnekte hem EGME'in kendisinin hem de orijinal kilin pikleri görülmektedir. Spektrumlara bakıldığında, $3423 \text{ ve } 1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de tabakalar arası suyun –OH gerilme ve eğilme titreşimini gösteren piklerin kaybolduğu ve 3640 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik ile 1100 cm^{-1} bölgesinde görülen eter pikinin geldiği görülmüştür. 795 cm^{-1} de gözlenen primer alkol piki Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden, 480 cm^{-1} de yer alan pik ise Si-O-Si gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Bu pikler EGME'in kil tarafından adsorplandığını kanıtlamaktadır.

4.1.4 Termal analiz eğrileri

Doğal bentonit (B00) ve EGME ile doyurulan örnek (E00) için termal analiz eğrileri Şekil 4.4’de verilmiştir. Sürekli çizgiler DTA eğrisini gösterirken; aynı renkteki kesikli çizgiler aynı örneğin TGA eğrisini göstermektedir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde 103°C’de gözlenen endotermik pik partiküller arası suyun yani örneğin içerdiği suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. B00 örneğinde 25-400°C aralığında tabakalar arasındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanan kütle azalması %12 iken E00 örneğinde bu azalma %18’dir ve bu azalma tabakalar arasına giren EGME moleküllerinin ve örnek içinde az miktarda bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca E00 örneğinin DTA eğrisinde 295°C’deki ekzotermik pikten ve E00 örneğindeki toplam kütle kaybının B00 örneğinkinden fazla olmasından 2:1 tabakaları arasındaki suyun yerine EGME’nin geçtiği anlaşılmaktadır.

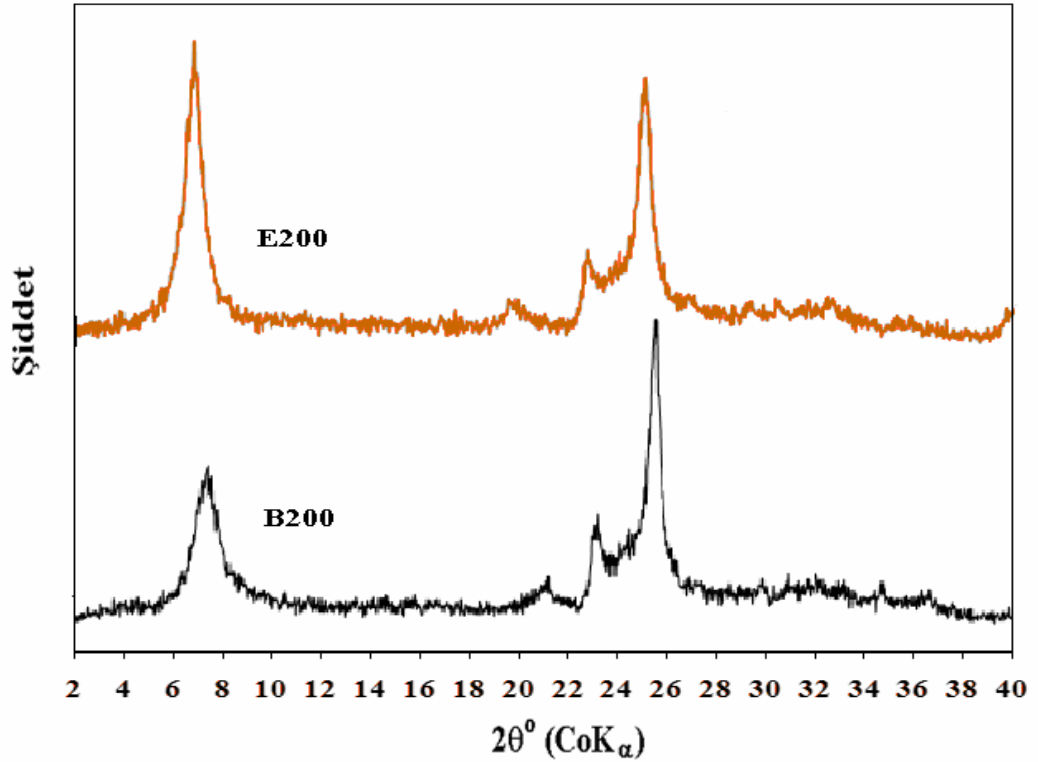


Şekil 4.4 Doğal bentonitin ve EGME’li bentonitin DTA ve TGA eğrileri

4.2 Isıl İşlenmiş Bentonit Örneklerinde EGME Adsorpsiyonu

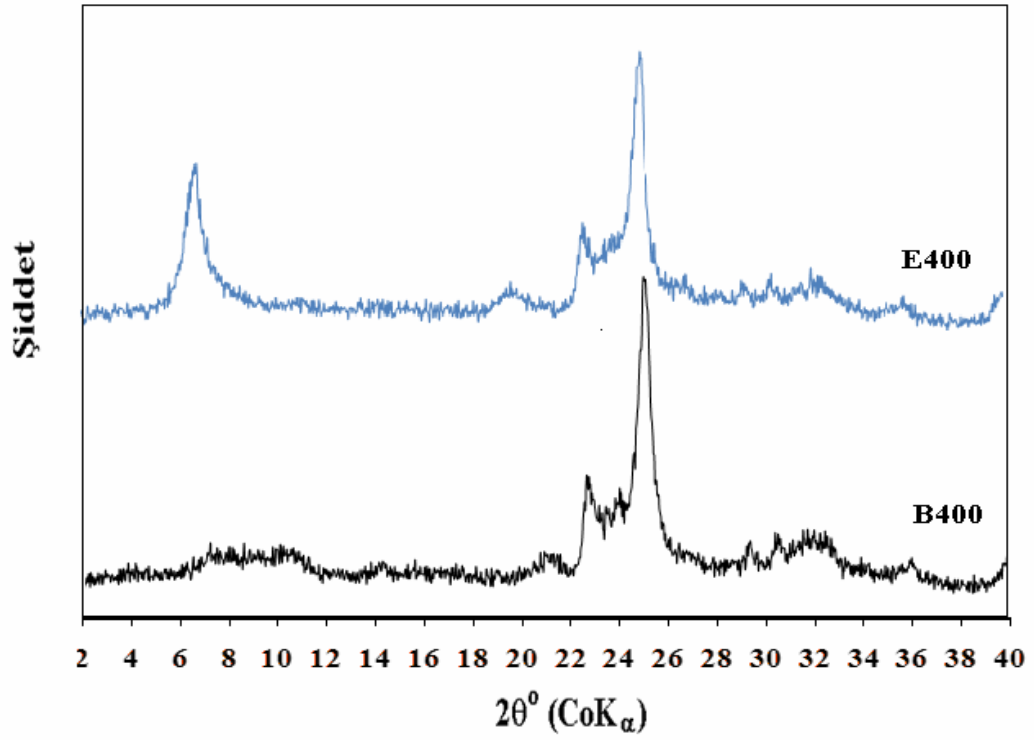
4.2.1 XRD desenleri

Farklı sıcaklıklarda işlenmiş olan bentonit örnekleri üzerine EGME adsorpsiyonu yapılmıştır. Bu örneklerin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki XRD desenleri Şekil 4.5-4.11’de görülmektedir. Şekil 4.5’de verilen XRD deseni incelendiğinde 200°C’de ısıtılmış örneğe ait karakteristik pikin tabaka kalınlığının $d_{001}=1,49$ nm iken EGME adsorpsiyonundan sonra tabaka kalınlığının $d_{001}= 1,53$ nm’ye yükseldiği görülmektedir. Bu veriler 200°C’de ısıtılma tabi tutulmuş Kütahya bentonitinin etilen glikol monoetil eteri adsorpladığını göstermektedir



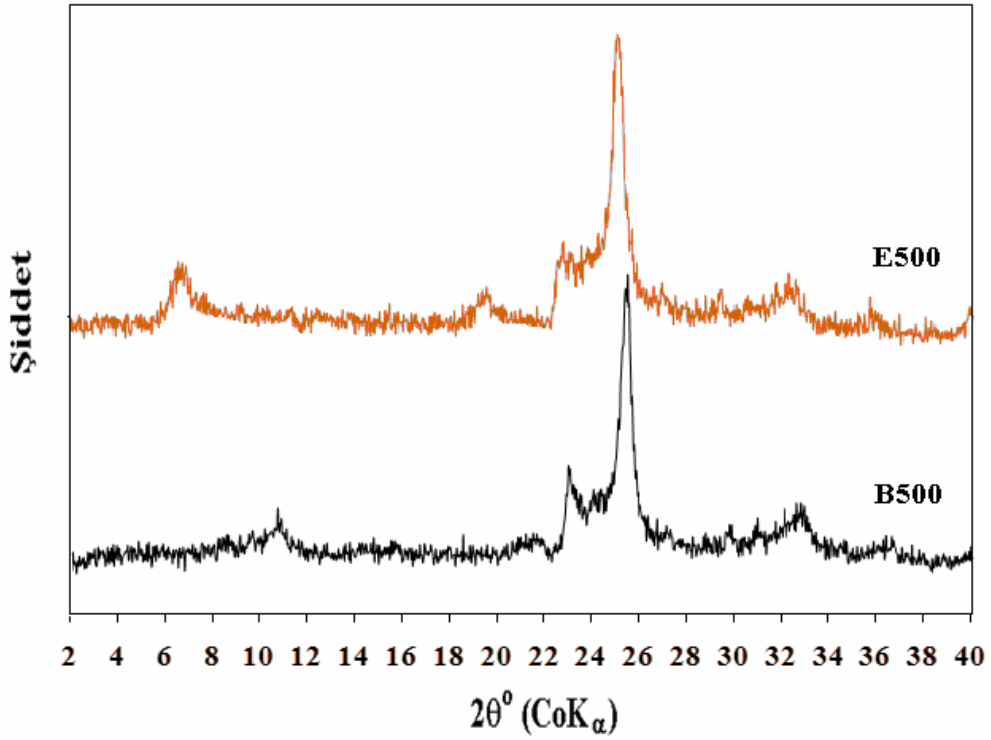
Şekil 4.5 200 °C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri

Şekil 4.6’da verilen XRD desenleri incelendiğinde 400°C’da ısıtılmış örneğin karakteristik simektit pikinin şiddeti sıcaklığın yükselmesiyle ve tabaka kalınlığının $d_{100}=1,37$ nm, EGME adsorpsiyonundan sonra ise $d_{100}= 1,50$ olduğu bulunmuştur. Bu durum 400°C’de ısıtılma tabi tutulmuş Kütahya bentonitinin etilen glikol monoetil eteri adsorpladığını gösterir.



Şekil 4.6 400 °C’da ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri

Şekil 4.6’da verilen XRD desenleri incelendiğinde 400°C’da ısıtılmış örneğin karakteristik simektit pikinden adsorpsiyon öncesinde yüksek olan şiddetin sıcaklığın artmasıyla düştüğü ve tabaka kalınlığının $d_{100}=1,37$ nm, EGME adsorpsiyonundan sonra ise $d_{100}= 1,50$ olduğu bulunmuştur. Bu durum 400°C’de ısıtılma tabi tutulmuş Kütahya bentonitinin etilen glikol monoetil eteri adsorpladığını gösterir.

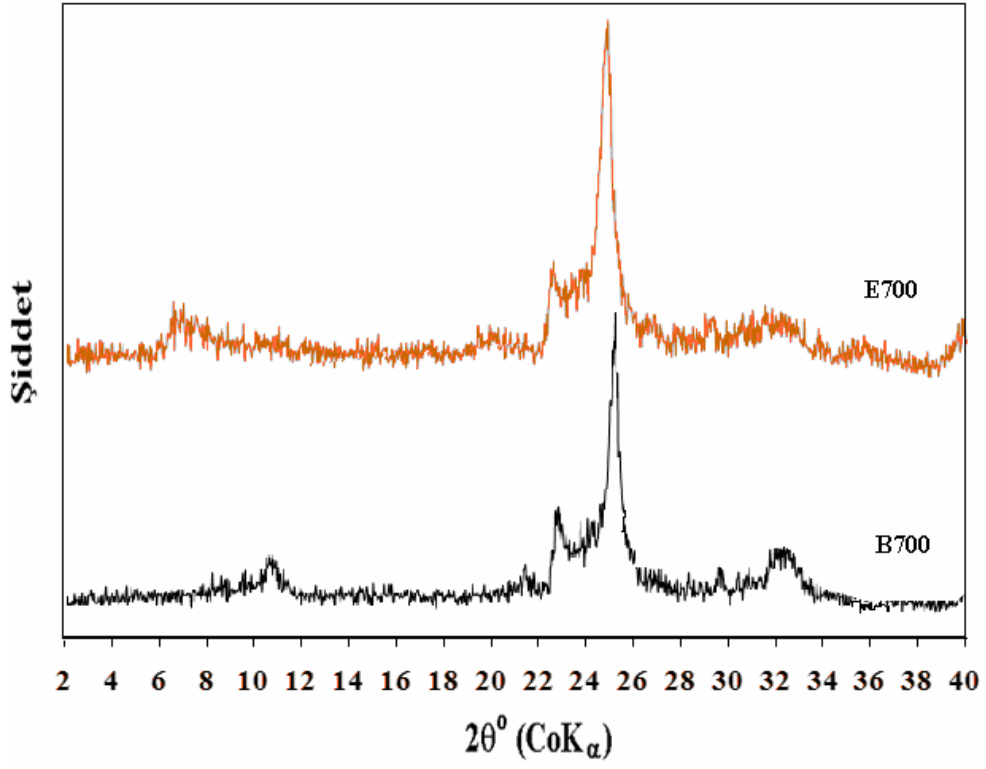


Şekil 4.7 500 °C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri

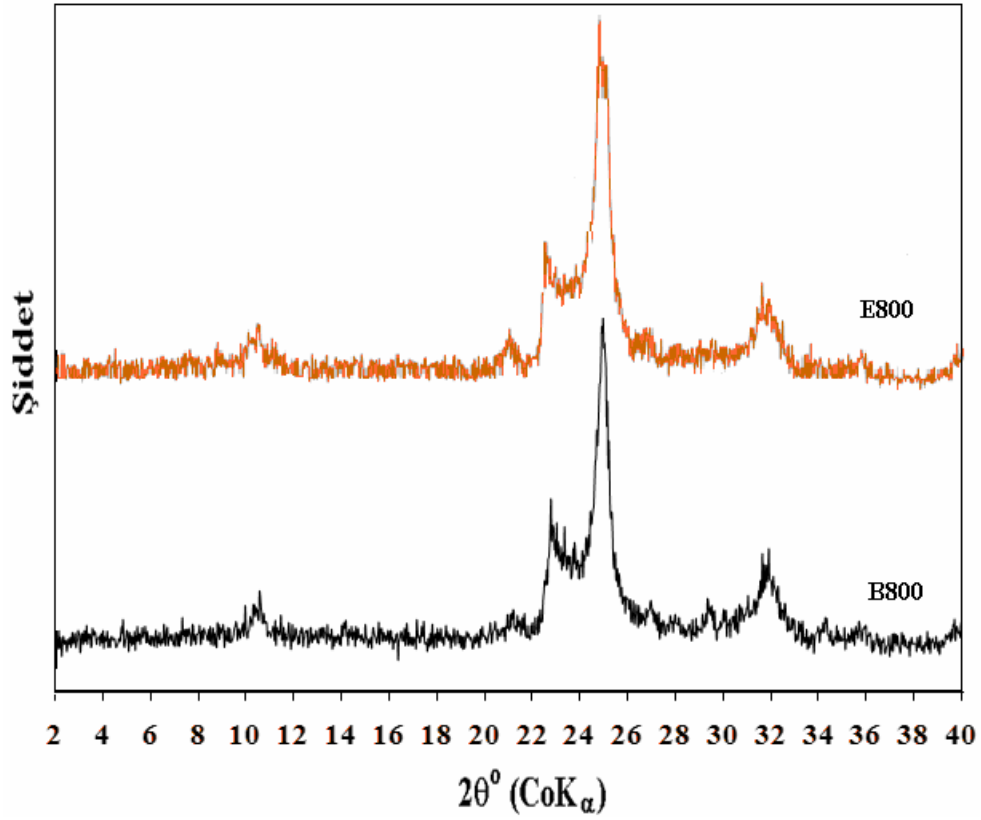
Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de 500°C ve 700°C’de ısıtılmış örneklerin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki XRD desenleri görülmektedir. 500°C’de ısıtılmış örneği tabaka kalınlığının $d_{100}=1,37$ nm iken EGME adsorpsiyonundan sonra tabaka kalınlığının $d_{100}= 1,50$ nm olduğu belirlenmiştir.

Benzer şekilde, 700°C’de ısıtılmış örneğin tabaka kalınlığı adsorpsiyon öncesi $d_{100}=0,95$ nm iken EGME adsorpsiyonundan sonra tabaka kalınlığının $d_{100}= 1,46$ nm’ye yükseldiği görülmüştür. Bu B veriler de ısıtılarak işlenmiş her iki örneğinde etilen glikol monoetil eteri adsorpladığını göstermektedir.

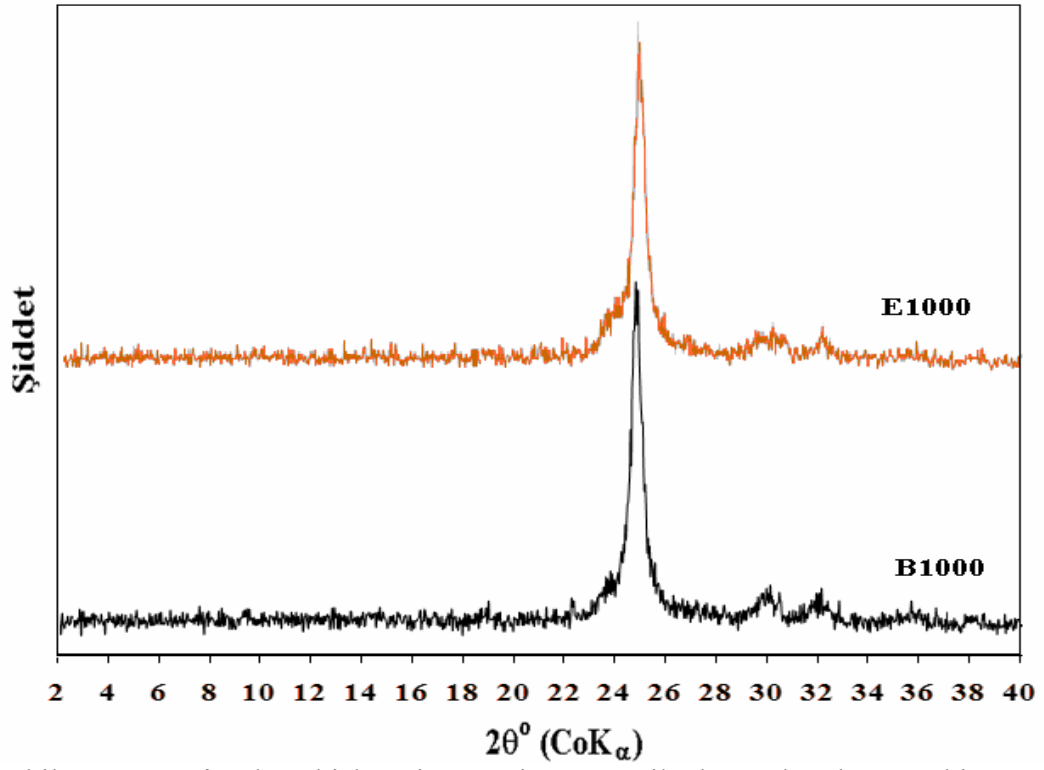
Şekil 4.9’da 800°C’de ısıtılmış örneğin XRD deseninde, tabaka kalınlığının değişmediği görülmektedir. Kilin kristal yapısının bozulmaya başlaması ve tabakalar arası boşluğun ortadan kalkması nedeniyle bu örnek EGME’yi hemen hemen adsorplamamıştır.



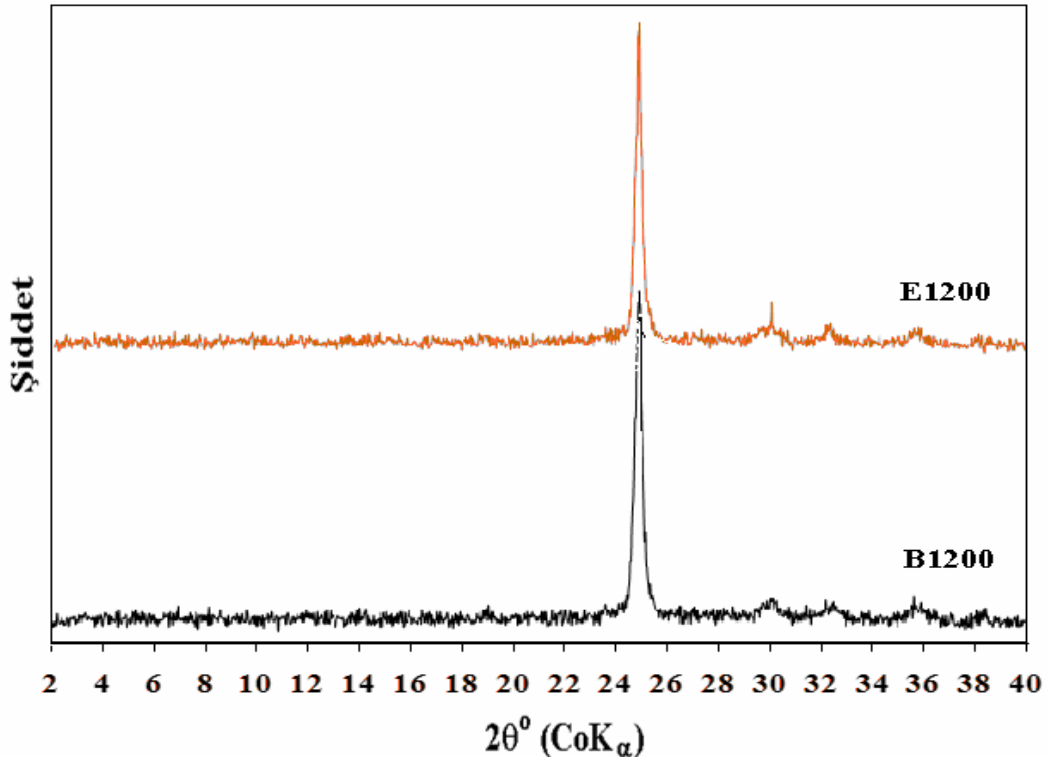
Şekil 4.8 700 °C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri



Şekil 4.9 800 °C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri



Şekil 4.10 1000 °C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri



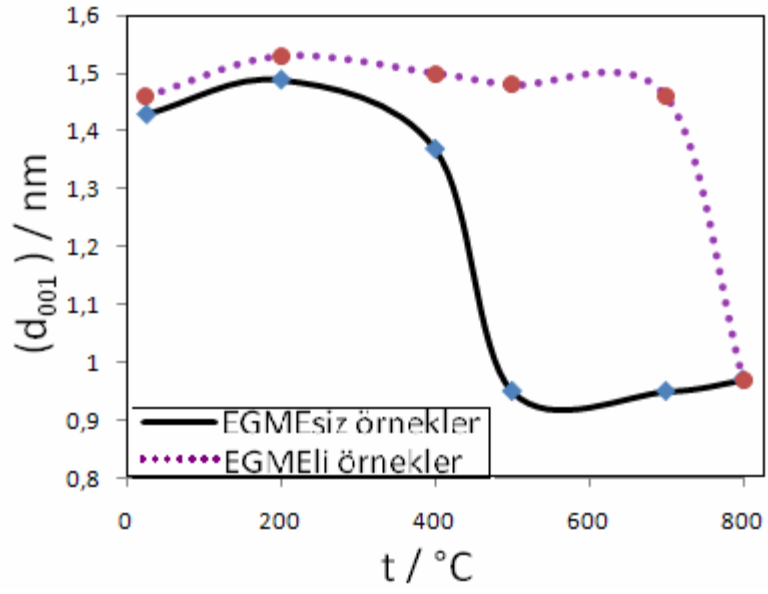
Şekil 4.11 1200 °C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki XRD desenleri

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de verilen 1000°C ve 1200°C’de ısıtılmış örneklerin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki XRD desenlerinde kuars mineralinden başka bir pik görülmemektedir ve simektite özgü ana pik de kaybolmuştur. Bu da bize kilin kristal yapısının 800°C’den sonra çökmeye(bozulmaya) başladığını göstermektedir. 1000°C ve 1200°C’de ısıtılmış killerin EGME’yi adsorplamadıkları görülmüştür. Bu durum kilin kristalliğinin bozulması yanında kilin 1000 °C sıcaklıkta sinterleşmeye başlamasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.2 Isıtılarak işlenmiş bentonitik killerin tabakalar arası uzaklıkları

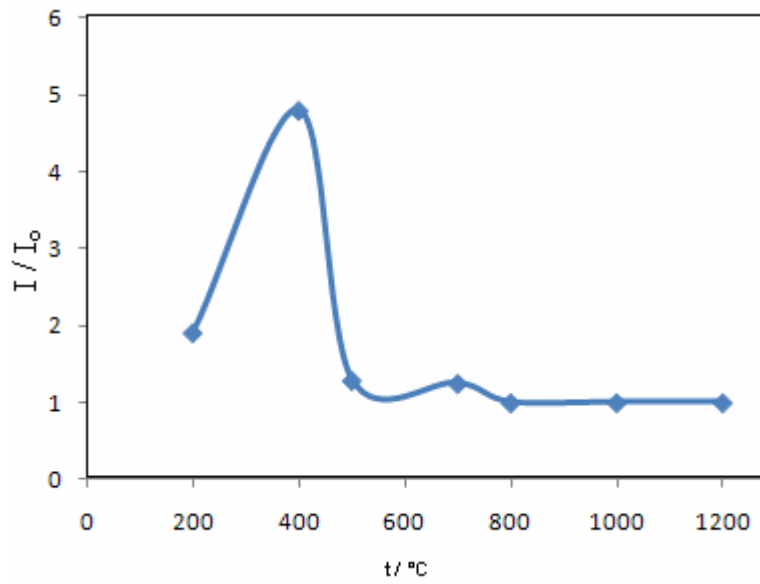
Isıtıl işlem sıcaklığı t/ °C	Isıtılarak işlenmiş d ₀₀₁ / nm	EGME ile işlenmiş d ₀₀₁ / nm
25	1,43	1,46
200	1,49	1,53
400	1,37	1,50
500	0,95	1,48
700	0,95	1,46
800	0,97	0,97

Isıtıl işlem sıcaklığı ile d₀₀₁’in değişimi Çizelge 4.2’de verilmiştir ve bu değişim garfîge geçirilmiştir (Şekil 4.12). Belli bir sıcaklık aralığında d₀₀₁’in azaldığı görülmektedir. Bu simektit mineralinin yapısından suyun uzaklaşmış olmasından ve bazı sıcaklıklarda kristal yapının çökmeye başlamasından kaynaklanmaktadır.



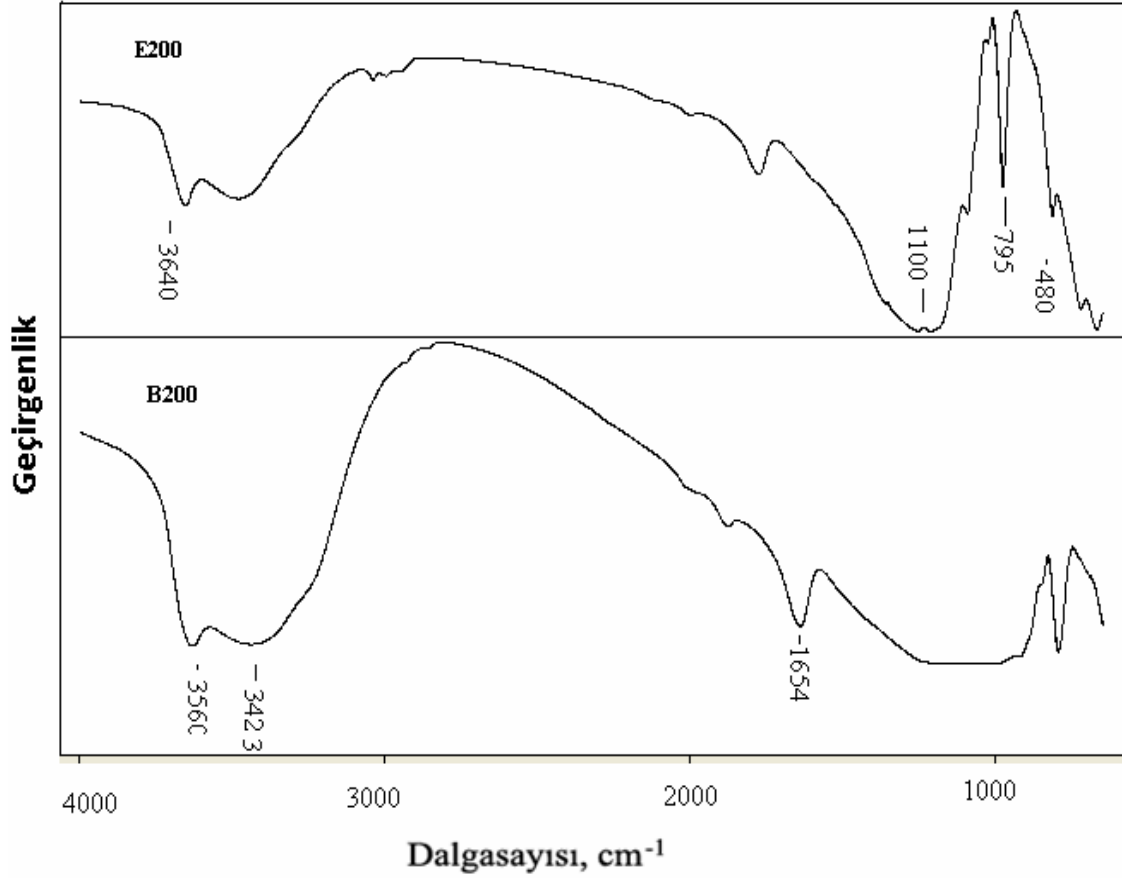
Şekil 4.12 Isıl işlem sıcaklığı ile d_{001} 'in değişimi

Isıl işlenmiş örneklerin karakteristik pikinin şiddeti EGME adsorpsiyonu öncesi I_0 , adsorpsiyon sonrası I olmak üzere I / I_0 oranları belirlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığıyla I / I_0 değerinin değişimi Şekil 4.13'de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça bu değer azalmakta ve 800°C'dan sonra sabit kalmaktadır. Bu belli bir sıcaklıktan sonra tabakalar arası uzaklığın değişmediğini göstermektedir. Tabakalar arası uzaklıktaki artış 400°C'de maksimum olmuştur. Sonra bu uzaklık azalmaya başlamış ve yüksek sıcaklıklarda sabit kalmıştır.



Şekil 4.13 Isıl işlem sıcaklığı ile I / I_0 değerinin değişimi

4.2.2 FTIR spektrumları

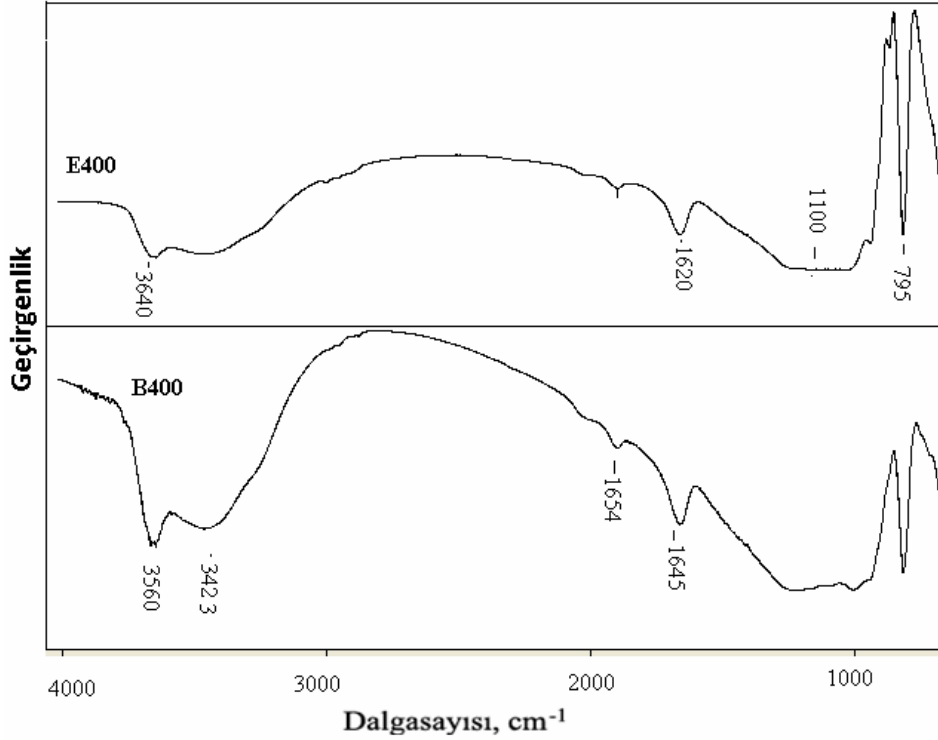


Şekil 4.14 200°C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları

200°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (B200) yalnızca saf kile ait pikler görülmektedir. 3560 cm⁻¹’de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının –OH gerilme titreşiminden, 3423 ve 1654 cm⁻¹’de görülen pikler tabakalar arası suyun –OH gerilme ve eğilme titreşiminden, 798 cm⁻¹’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır.

EGME adsorpsiyonu yapılmış 200°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (E200) 3640 cm⁻¹’de primer alkole ait yayvan pik, 1100 cm⁻¹’de eter piki gözlenmiştir. 795 cm⁻¹’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden, 480 cm⁻¹’de yer

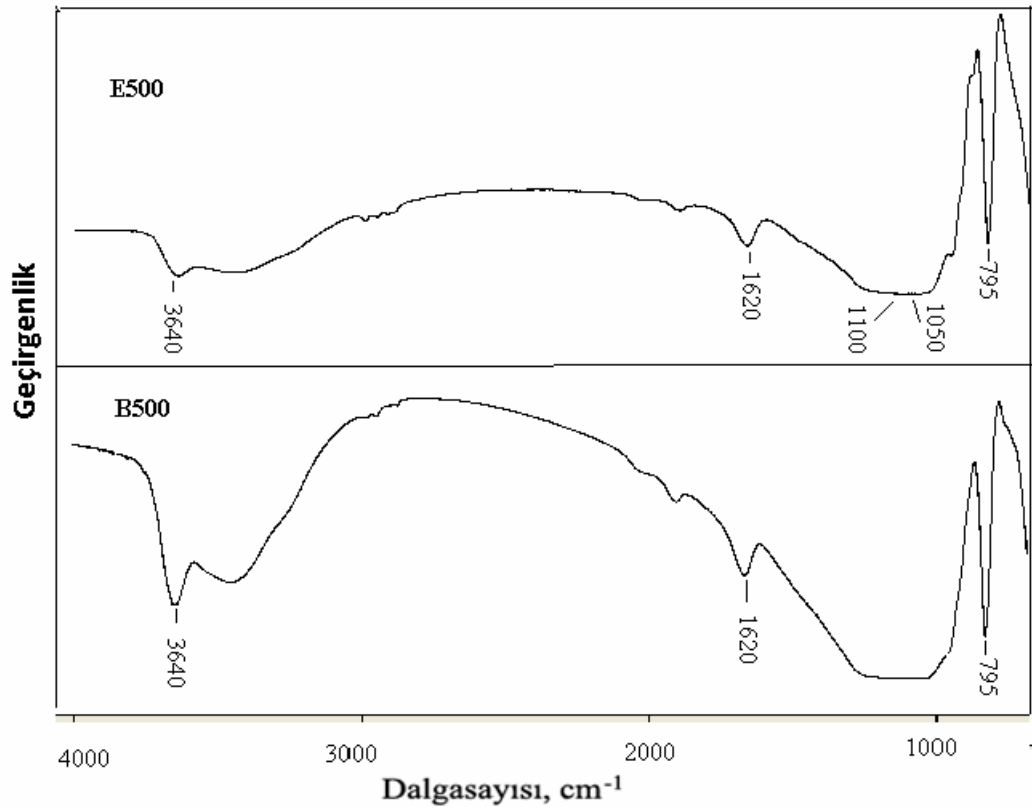
alan pik ise Si-O-Si gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Alkol pikinin ve eter pikinin görülmesi EGME'in kil tarafından adsorplandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.15 400°C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları

400°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (B400) yalnızca kile ait pikler görülmektedir. 3560 cm⁻¹’de görülen pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının –OH gerilme titreşiminden, 3423 cm⁻¹’de tabakalar arası suyun –OH gerilme titreşiminden, 1645 cm⁻¹’de sudaki –OH gerilme titreşiminden, 795 cm⁻¹’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır.

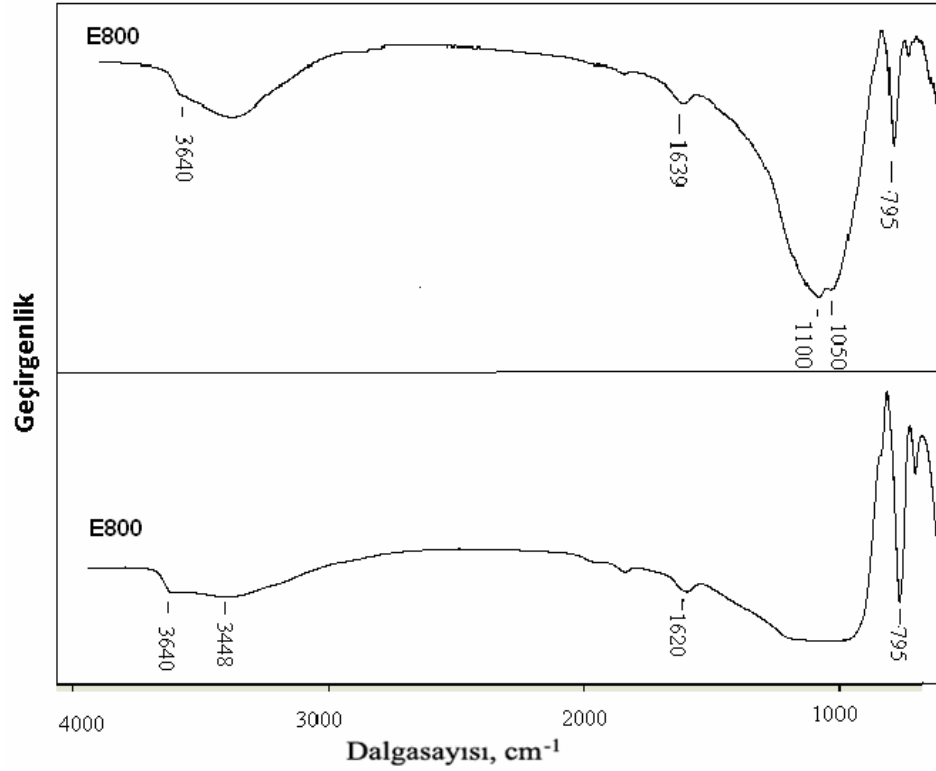
EGME adsorpsiyonu yapılmış 400°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (E400) 3640 cm⁻¹’de primer alkol piki, 1620 cm⁻¹’deki geniş band C-OH gerilme titreşimleri, 1100 ve 1050 cm⁻¹’de eter piki gözlenmiştir. 795 cm⁻¹’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden, 470 cm⁻¹’de yer alan pik ise Si-O-Si gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Alkol pikinin ve eter pikinin görülmesi EGME’nin kil tarafından adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 4.16 500°C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları

500°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (B500) yalnızca kile ait pikler görülmektedir. 3640 cm^{-1} ’de görülen pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının –OH gerilme titreşiminden, 3448 cm^{-1} ’de tabakalar arası suyun –OH gerilme titreşiminden, 1620 cm^{-1} ’de sudaki –OH gerilme titreşiminden, 795 cm^{-1} ’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden ya da kuars ya da silika Si-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.

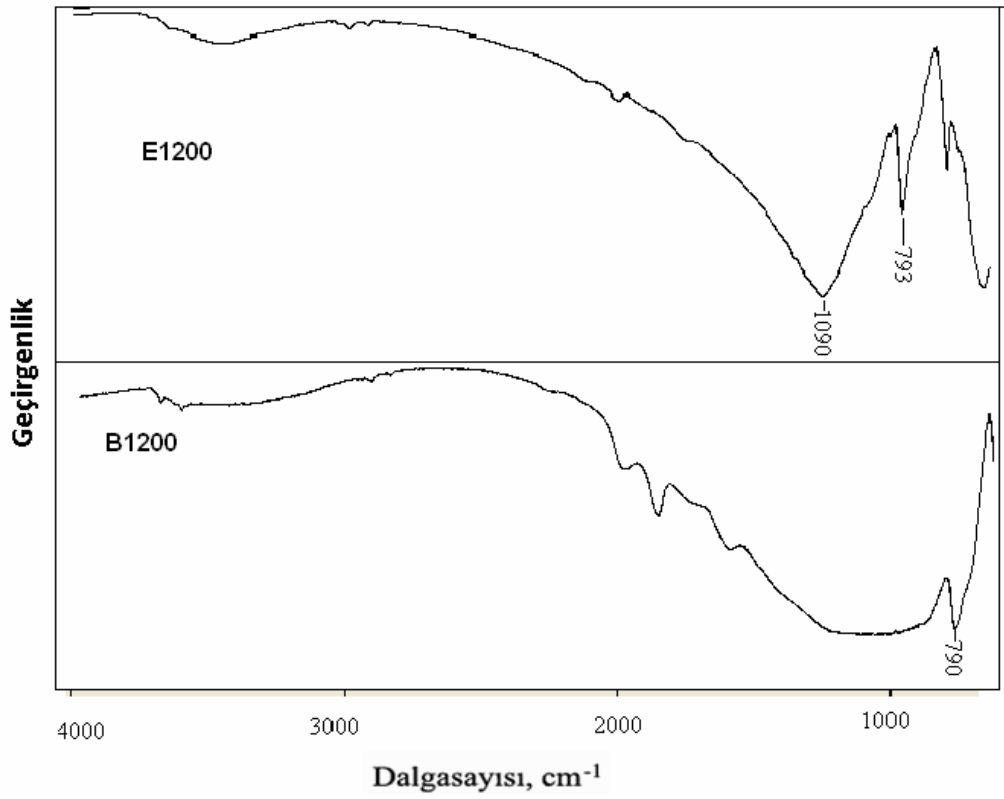
EGME adsorpsiyonu yapılmış 500°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (E500) 3640 cm^{-1} ’de primer alkol piki, 1620 cm^{-1} ’deki geniş band C-OH gerilme titreşimleri, 1100 ve 1050 cm^{-1} arasındaki yayvan pik yapıda eter olduğunu göstermektedir. 795 cm^{-1} ’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden ya da kuars ya da silika Si-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Alkol pikinin ve eter pikinin görülmesi EGME’in kil tarafından adsorplandığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.17 800°C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları

800°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (B800) yalnızca kile ait pikler görülmektedir. 800°C’den düşük sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuş killerde 3640 cm^{-1} ’de simektitin yapısal hidroksil gruplarının –OH gerilme titreşiminden kaynaklanan pik, 800°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte yayvanlaşmıştır ve belli belirsiz bir pik haline gelmiştir. Bunun sebebi sıcaklık 800°C’ye yükselirken dehidroksilasyon olmasıdır. 3448 cm^{-1} ’de tabakalar arası suyun –OH gerilme titreşiminden, 1620 cm^{-1} ’de sudaki –OH gerilme titreşiminden, 795 cm^{-1} ’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden ya da kuars ya da silika Si-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.17).

EGME adsorpsiyonu yapılmış 800°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (E800) 3640 cm^{-1} ’de primer alkol piki, 1639 cm^{-1} ’deki geniş band C-OH gerilme titreşimleri, 1100 ve 1050 cm^{-1} arasındaki yayvan pikler yapıda eter olduğunu göstermektedir. 795 cm^{-1} ’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden ya da kuars ya da silika Si-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.17). Alkol pikinin ve eter pikinin görülmesi EGME’nin kil tarafından çok az adsorplandığını göstermektedir.



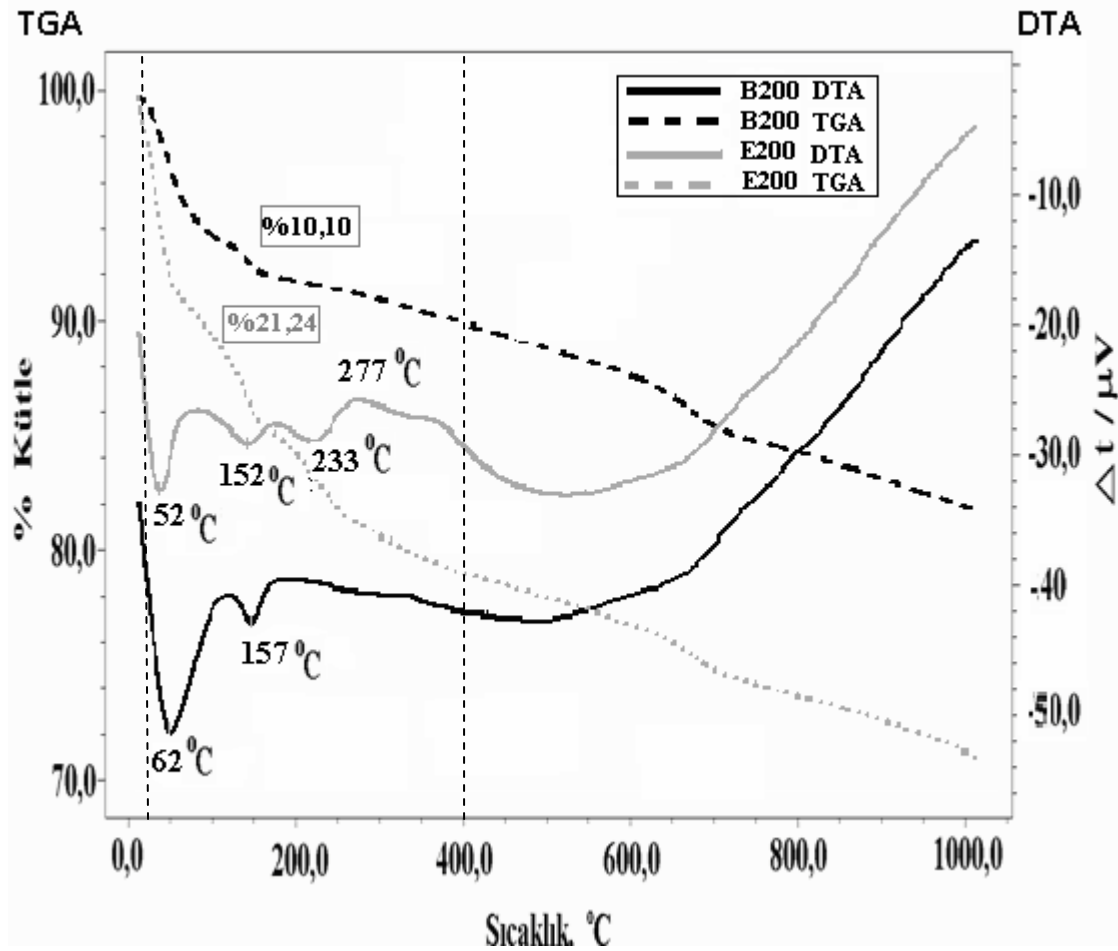
Şekil 4.18 1200°C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki FTIR spektrumları

1200°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (B1200) yalnızca kile ait pikler görülmektedir. 3640 cm^{-1} ’de simektitin yapısal hidroksil gruplarının –OH gerilme titreşiminden kaynaklanan pik, 800°C ve dahayüksek sıcaklıkta işlenmiş örneklerde belli belirsiz bir pik haline gelmiştir. Bu durum, tabakalar arası suyun –OH gerilme titreşiminden kaynaklanan 3640 ve 1640 cm^{-1} ’de gözlenen piklerin 1200°C’de yapıda su kalmadığından kaybolmasından ileri gelmektedir. Normalde 795 cm^{-1} ’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanan pik 1200°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte sola kayarak 790 cm^{-1} ’de görülmektedir (Şekil 4.18).

EGME adsorpsiyonu yapılmış 1200°C’de ısıtılma tabi tutulmuş örnekte (E1200) 3640 cm^{-1} ’de primer alkolü gösteren pik, 1620 cm^{-1} ’de C-OH gerilme titreşimlerine ait geniş band kaybolmuştur. 1090 cm^{-1} ’de yapıda eter olduğunu gösteren bir pik görülmektedir. Bu yapıya çok az miktarda EGME girdiğini kanıtlamaktadır. 793 cm^{-1} ’de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.18).

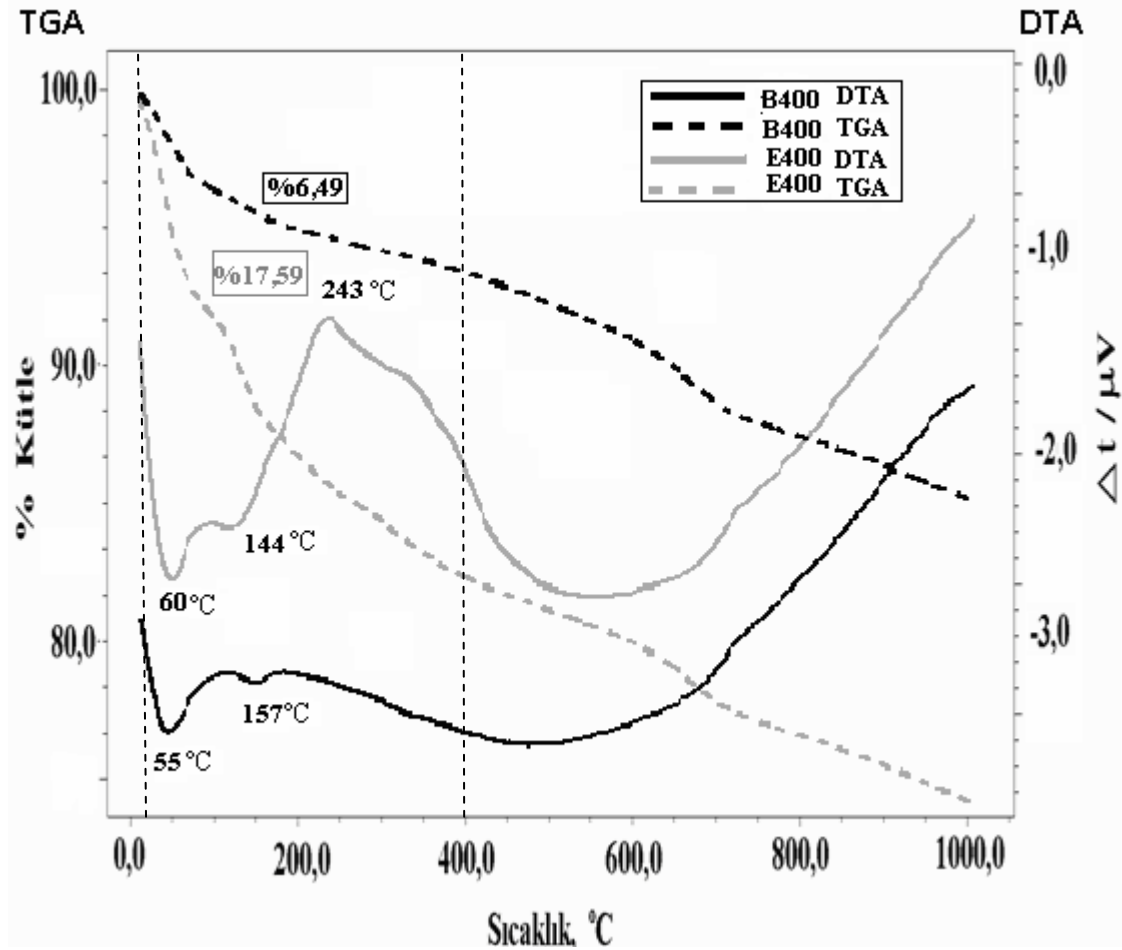
4.2.3 Termal analiz eğrileri

B200 ve E200 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.19’da verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200°C’a yükselirken gözlenen ardışık endotermik piklerin sırasıyla partiküller arası ve tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’a yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B00 örneğinde 400°C’a kadar olan %10,10’luk kütle kaybının E00 örneğinde %21,24’e çıkması ve 277°C’de görülen ekzotermik pikler yapıya EGME’nin girdiğini gösterir. TGA eğrilerine bakıldığında E200 örneğindeki toplam kütle kaybının B200’inkinden daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



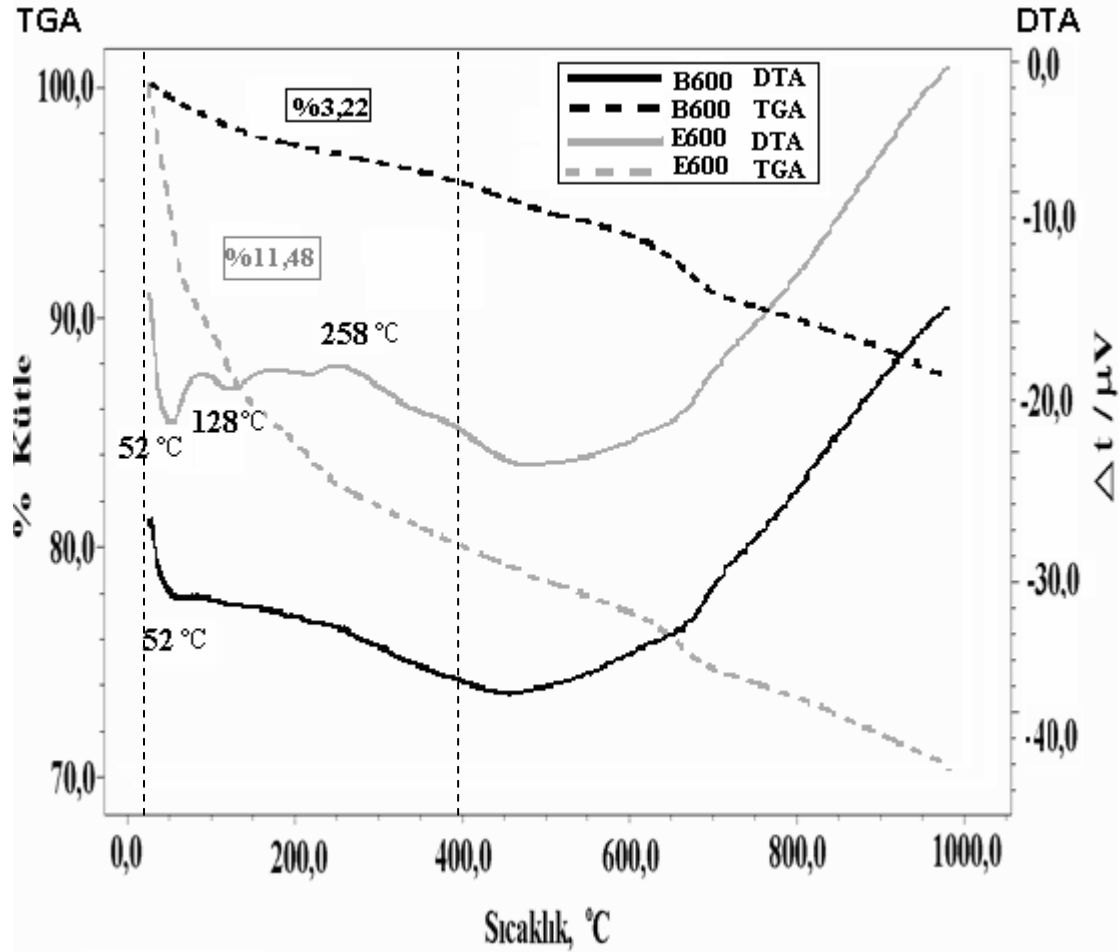
Şekil 4.19 200°C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

B400 ve E400 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.20’de verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200°C’ye yükselirken gözlenen ardışık iki endotermik pikin sırasıyla partiküller arası suyun, tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’ye yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun uzaklaşmasından ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B400 örneğinde 400°C’a kadar olan % 6,49’luk kütle kaybının E200 örneğinde %17,59’a çıkması ve 243°C’de görülen ekzotermik pikler yapıya EGME’nin girdiğini gösterir. TGA eğrilerine bakıldığında E400 örneğindeki toplam kütle kaybının B400’inkinden daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



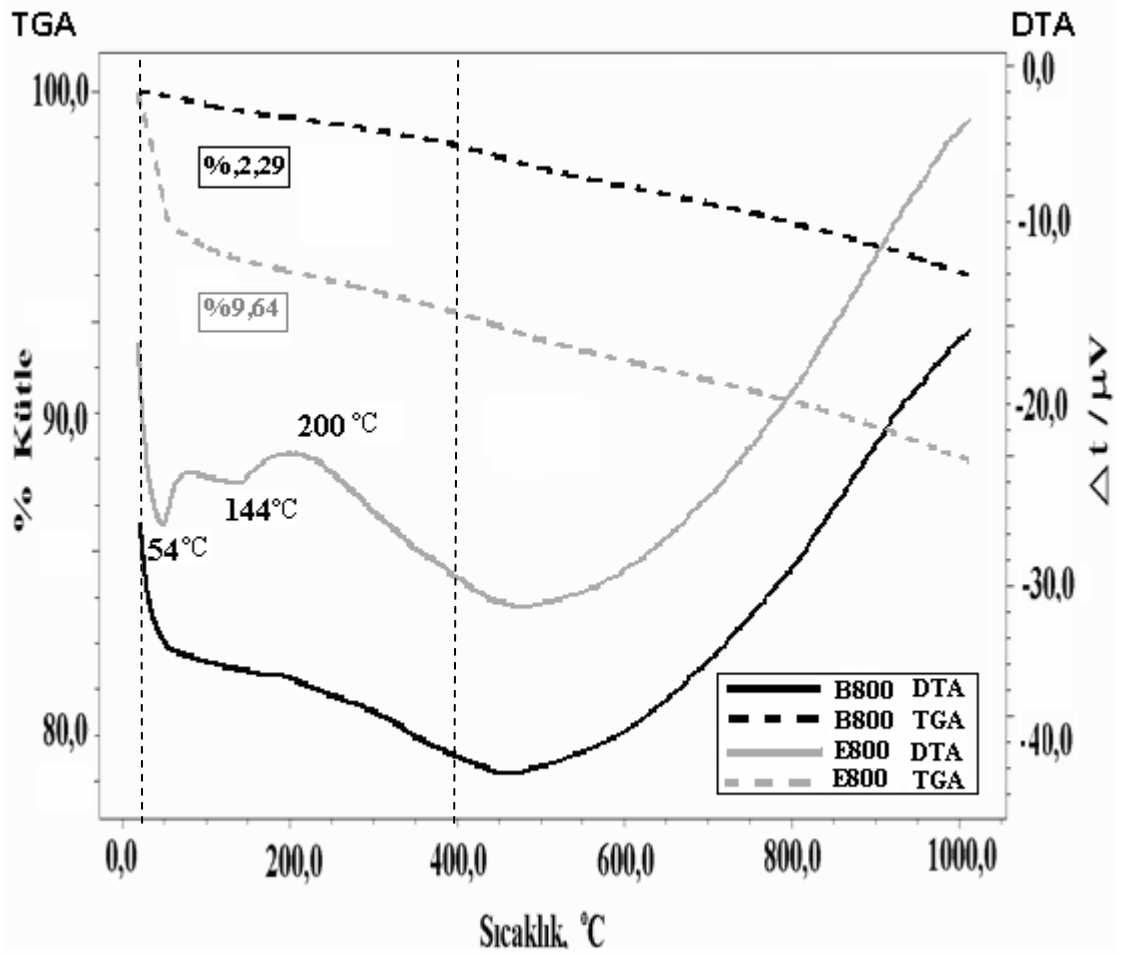
Şekil 4.20 400°C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

B600 ve E600 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.21’de verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200°C’a yükselirken gözlenen ardışık iki endotermik pikin sırasıyla partiküller arası ve tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’ye yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun uzaklaşmasından ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 400°C’a kadar olan % 3,22’lik kütle kaybının %11,48’e çıkması ve 258 °C de görülen ekzotermik pikler yapıya EGME’nin girdiğini gösterir. TGA eğrilerine bakıldığında E600 örneğindeki toplam kütle kaybının B600’inkinden daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 4.21 600°C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

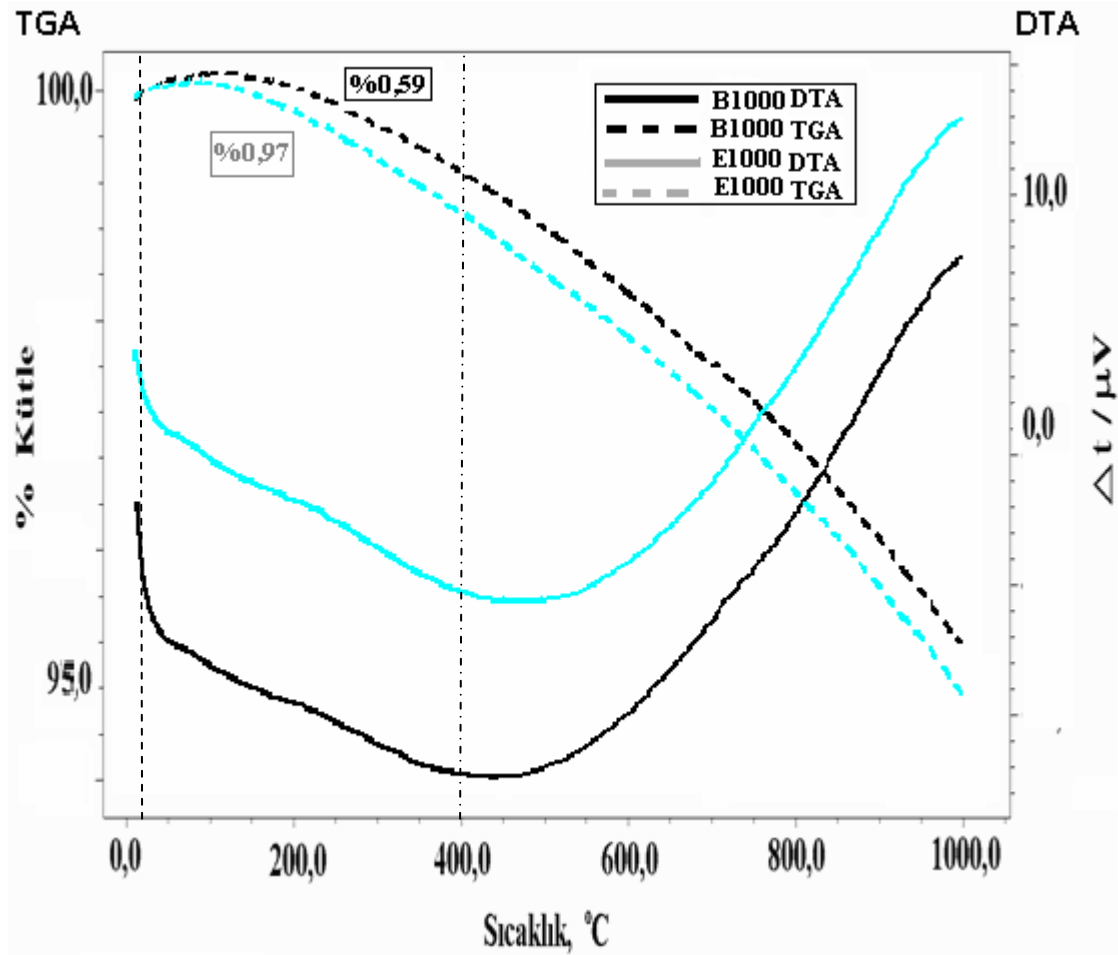
B800 ve E800 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.22’de verilmiştir. E800 kodlu örneğin DTA eğrisinde görülen 144°C’deki endotermik pik tabakalar arasına girmiş EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B800’de 400°C’a kadar olan % 2,29’lık kütle kaybının E800’de %9,64’e çıkması ve 200 °C de görülen ekzotermik pikler yapıya EGME’nin girdiğini gösterir. TGA eğrilerine bakıldığında E800 örneğindeki toplam kütle kaybının B800’inkinden daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 4.22 800 °C ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

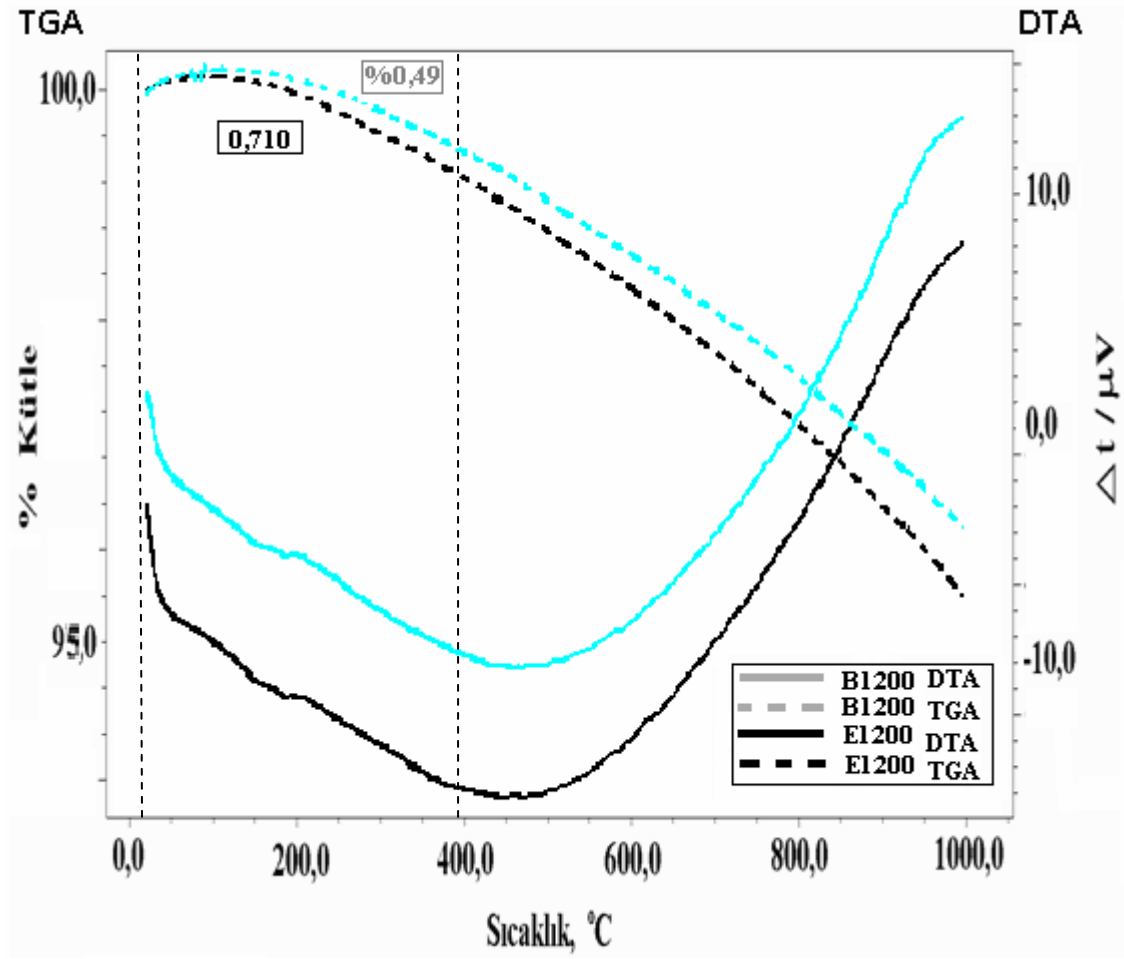
B1000 ve E1000 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.23’te verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce ve sonraki TGA eğrilerinden 400°C’ye kadar olan kütle kaybı adsorpsiyon yapılmadan önce % 0,59 iken adsorpsiyon yapıldıktan sonra % 0,97 olduğu görülmektedir. Örneklerin TGA eğrilerine bakıldığında toplam kütle kayıplarında gözlenen artış da yapıya az da olsa EGME’nin girdiğini göstermektedir.

Sıcaklık 900°C'un üzerinde iken kilin yapısı çökmeye ve 1000°C'nin üzerinde de kil sinterleşmeye başlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı 1000°C'de ısıtılma işlemi uğramış bir kilde EGME adsorpsiyonu neredeyse gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.23 1000 °C'de ısıtılma işlemi uğramış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

B1200 ve E1200 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.24'te verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce ve sonraki TGA eğrilerinden toplam kütle kaybına bakıldığında adsorpsiyon yapılmadan önce % 3,75 iken adsorpsiyon yapıldıktan sonra % 4,35 olduğu görülmektedir. Toplam kütle kayıplarında gözlenen bu artış yapıya çok az da olsa EGME'nin girdiğini gösterir. Sıcaklık 900°C'un üzerinde iken kilin yapısı çökmeye ve 1000°C'nin üzerinde de kil sinterleşmeye başlamaktadır. Bu sebeplerden dolayı 1200°C'de ısıtılma işlemi uğramış bir kilde EGME adsorpsiyonu neredeyse hiç gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.24 1200 °C’de ısıtılmış örneğin EGME ile doyurulmasından önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

4.2.4 EGME adsorpsiyonu ve özgül yüzey alanları

EGME adsorpsiyonu yapılan olan ısıtılmış örneklerin tartım farkı, termal analiz ve element analizi sonuçlarından EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları bulunmuş ve aşağıda sırayla verilmiştir.

➤ Tartım farkından bulunanlar

Isıtılma tabi tutulmuş örnekler sıcaklığı 200°C’a ayarlanmış bir vakumlu etüvde 4 saat ısıtılmıştır. İçerdikleri suyun tümüyle uzaklaştığı varsayılan örnekler özel olarak yaptırılmış olan alüminyum kaplara alınarak üzerlerine aşırı ölçüde damla damla EGME

eklenmiştir. Bir desikatöre konulan örnekler vakum uygulanarak sabit tartıma gelene kadar tutulmuştur. İlk ve son tartım farkından örneklerin tuttuğu EGME kütleleri belirlenmiştir. Bulunan kütleler kuru örnek kütlelerine oranlanarak bir gram kil başına adsorplanan EGME miktarı olarak tanımlanan adsorpsiyon kapasiteleri, bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi (n_m) olarak alınıp özgül yüzey alanları,

$$A/ m^2g^{-1} = n_m L a_m \quad (4.2)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada $L = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Avagadro sabitini ve $a_m = 40 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ bir EGME molekülünün kapladığı alanı göstermektedir. Bulunan özgül yüzey alanları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça adsorplanan EGME miktarı azalmaktadır, buna bağlı olarak bu EGME miktarlarından hesaplanan özgül yüzey alanı da azalmaktadır

Çizelge 4.3 Isıl olarak işlenmiş killerin EGME adsorpsiyonuyla belirlenen özgül yüzey alanları ve % EGME miktarları

Isıl işlem sıcaklığı $t / ^\circ\text{C}$	EGME miktarı / %	Tartım farkından bulunan toplam özgül yüzey alanı / (m^2g^{-1})
200	27,18	728
300	20,43	599
400	22,9	612
500	24,36	650
600	20,39	544
700	22,36	597
800	12,47	333
900	13,36	150
1000	1,79	47
1100	0,59	16
1200	0,14	4
1300	0,12	3

➤ Termal analizden bulunanlar

EGME adsorpsiyonu yapılan ısıtılarak işlenmiş killerin termal analiz grafiklerinden bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları Çizelge 4.4'te görülmektedir. EGME adsorpsiyonu yapılan ısıtılarak işlenmiş killerin termal analiz eğrilerindeki 25°C'den 400°C'ye kadar olan kütle kaybının EGME'ye ait olduğu düşünülmüştür. Kaybolan kütle miktarı adsorplanan EGME miktarına eşit kabul edilmiştir. Analizi yapılan örneğin miktarı ve adsorplanan EGME miktarından EGME yüzdesi hesaplanmıştır. Yine adsorplanan EGME miktarından özgül yüzey alanı hesaplanmıştır.

Isıl işlem sıcaklığı arttıkça adsorplanan EGME miktarı azalmaktadır, buna bağlı olarak bu EGME miktarlarından hesaplanan özgül yüzey alanı da azalmaktadır. Aynı killer için TGA'dan hesaplanan yüzey alanı ile tartım farkından hesaplanan yüzey alanları karşılaştırılmış ve aralarında bir paralellik bulunduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.4 EGME adsorpsiyonu yapılan ısıtılarak işlenmiş killerin termal analiz grafiklerinden bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları

Isıl işlem sıcaklığı t / °C	TGA'dan bulunan EGME yüzdesi / (%)	A(TGA)/(m ² g ⁻¹)
200	21	720
400	18	570
600	15	477
800	10	285
1000	1	29
1200	1	19

➤ Element analizinden bulunanlar

EGME adsorpsiyonu yapılan ısıtıl işlem görmüş killerin element analizi sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarında verilen karbon yüzdesi, bir mol EGME içindeki karbon miktarına bölünerek karbonun mol sayısı bulunmuştur.

$$\text{EGME \%} = (C\% / 4. M_C) \cdot M_{\text{EGME}} \quad (4.3)$$

Bulunan mol sayısı ile EGME'in mol kütlesi çarpılarak % EGME miktarı bulunmuştur. Bu yüzde miktarı 100 gram adsorplanmış kildeki EGME miktarıdır. Buradan 100 gram kilin ne kadar EGME adsorpladığı bulunarak 4.2 eşitliğinden özgül yüzey alanları hesaplanmıştır.

EGME adsorpsiyonu yapılmış olan ısıtıl işlem görmüş killerin element analizi sonuçlarından yararlanılarak bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 EGME adsorpsiyonu yapılmış olan ısıtıl işlem görmüş killerin element analizi sonuçları

Isıl işlem sıcaklığı t / °C	N [%]	C[%]	H[%]	S[%]
200	0,04	3,86	1,517	0,082
400	0,04	3,95	1,447	0,098
600	0,06	3,04	1,119	0,114
800	0,07	0,78	0,442	0,150
1000	0,06	0,19	0,109	0,171
1200	0,06	0,10	0,099	0,177

Çizelge 4.6 EGME adsorpsiyonu yapılmış olan ısıtılmış örneklerin element analizi sonuçlarından yararlanılarak bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları

Isıl işlem sıcaklığı t/°C	E.A'ndan bulunan EGME yüzdesi / (%)	A(E.A) /(m ² g ⁻¹)
200	7	209
400	7	213
600	6	162
800	1	40
1000	0,4	10
1200	0,2	5

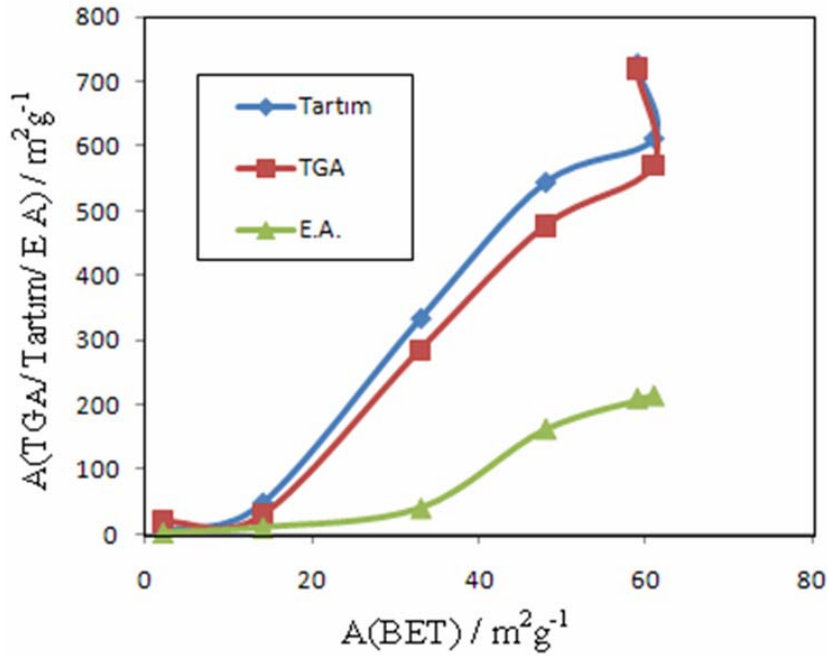
➤ BET sonuçları ile karşılaştırılması

EGME adsorpsiyonu yapılan ısıtılmış örneklerin; tartım farkından, termal analizden ve element analizinden bulunan özgül yüzey alanları daha önceden sıvı azot sıcaklığında yapılan N₂ adsorpsiyonu ile belirlenen BET özgül yüzey alanları ile kıyaslanmış ve Çizelge 4.7'de verilmiştir. Dört farklı yöntemle göre bulunan özgül yüzey alanlarının ısıtılmış örneklerin sıcaklığının artmasıyla azaldığı görülmüştür.

Çizelge 4.7 EGME'li örneklerin analizi, tartım farkı ve element analizi sonuçlarından bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları, örneklerin BET adsorpsiyonuyla bulunan alanları (Önal 1991)

Isıl işlem sıcaklığı t / °C	A(Tartım farkı)/ (m ² g ⁻¹)	A(TGA)/(m ² g ⁻¹)	A(E.A)/(m ² g ⁻¹)	A(BET) /(m ² g ⁻¹)
200	728	720	209	59
400	612	570	213	61
600	544	477	162	48
800	333	285	40	33
1000	47	29	10	14
1200	3,7	19	2	2

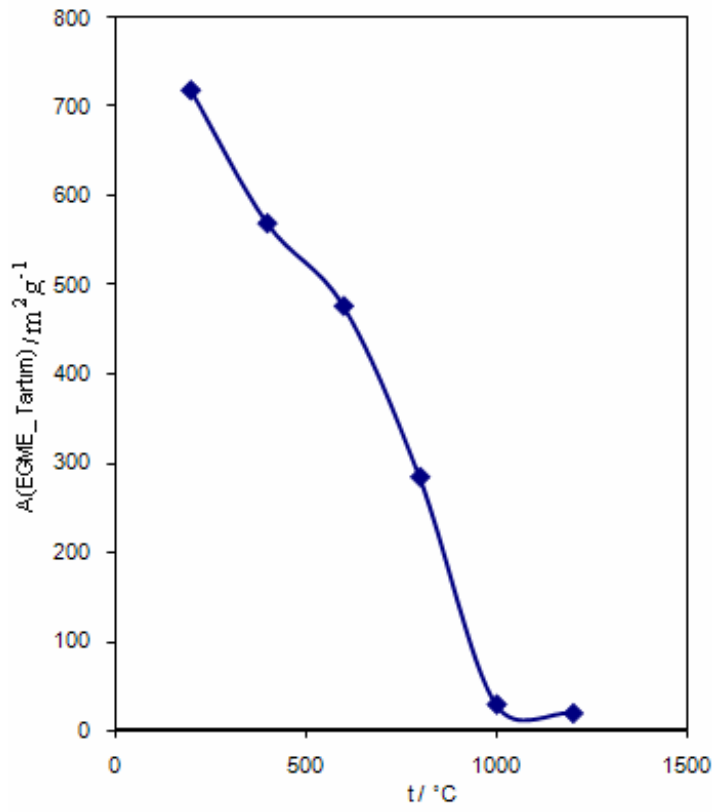
Isıtılmış örnekler için N₂ adsorpsiyonu (BET) yöntemiyle belirlenen özgül yüzey alanlarının, EGME adsorpsiyonundan sonra element analizi, termal analiz ve tartım farkı yöntemiyle belirlenen özgül yüzey alanları arasında iyi bir korelasyon gözlemlendiği Şekil 4.25'de görülmektedir.



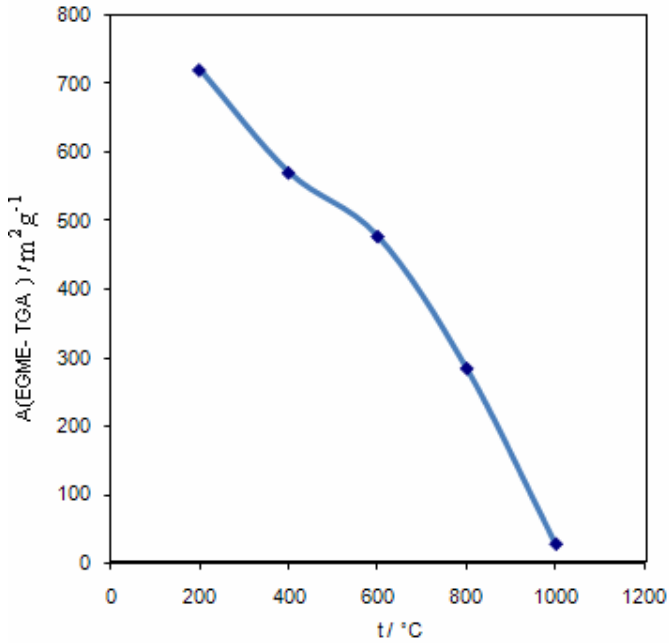
Şekil 4.25 Isıl işlenmiş örnekler için BET yöntemiyle belirlenen özgül yüzey alanının element analiz, termal analiz ve tartım farkı yöntemiyle belirlenen değişimi

4.2.5 Yüzey alanlarının karşılaştırılması

Isıl işlem sıcaklığı arttıkça özgül yüzey alanlarının nasıl değiştiği Şekil 4.26-4.28'de gösterilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça tartım farkından bulunan özgül yüzey alanlarının değişimi Şekil 4.26'da verilmiştir. Tartım farkından bulunan özgül yüzey alanı sıcaklık yükseldiğinde hızla düşmektedir. Sıcaklık 700°C'den 1300°C'ye yükselirken bentonit içerisindeki montmorillonit ve illit gibi kil minerallerinin kristal yapıları hızla çökmektedir. Bu çöküşe paralel olarak da TOT katmanları arasındaki boşluklar ortadan kalktığından EGME tabakalar arasına girememekte ve bu yüzden özgül yüzey alanı hızla düşmektedir. Sıcaklık 1300°C'ye yükselirken sinterleşme ile tüm mikro ve mezogözenekler ortadan kalktığından dolayı özgül yüzey alanı sıfıra yaklaşmaktadır.

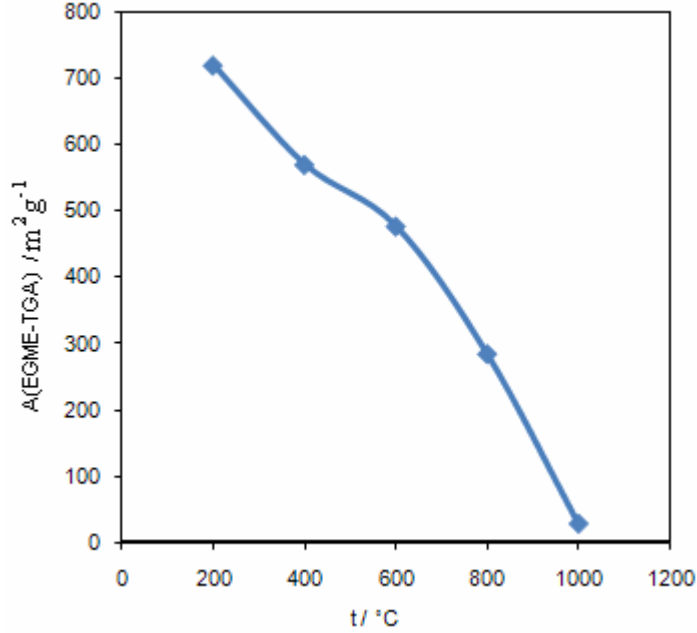


Şekil 4.26 Isıl işlem sıcaklığı ile tartım farkından bulunan özgül yüzey alanlarının değişimi



Şekil 4.27 Isıl işlem sıcaklığı ile TGA'dan bulunan alanlarının değişimi

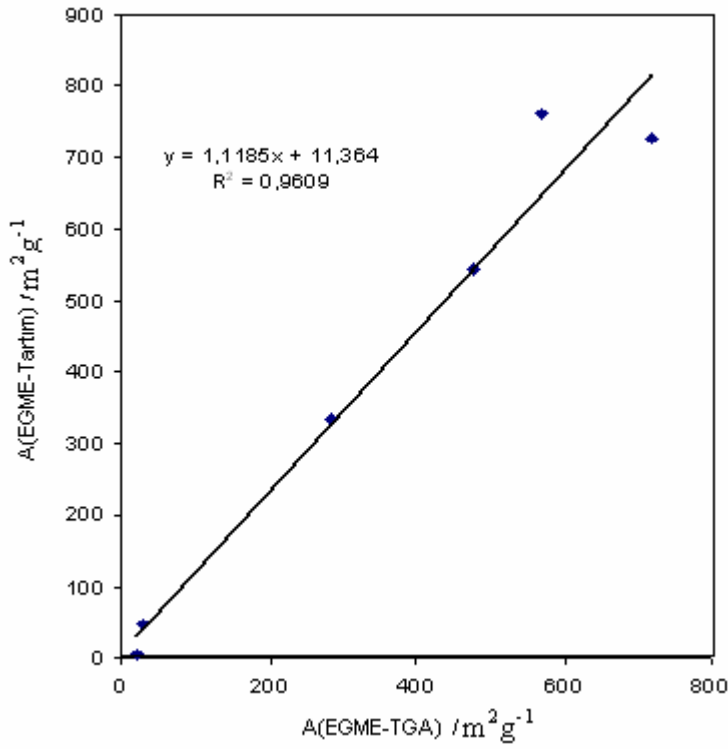
Isıl işlem sıcaklığı ile TGA'dan bulunan özgül yüzey alanlarının değişimi Şekil 4.27'de gösterilmiştir. TGA'dan bulunan özgül yüzey alanlarının ısıtma sıcaklığı arttığında hızla düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.28 Isıl işlem sıcaklığı ile elementel analizden bulunan özgül yüzey alanlarının değişimi

Isıl işlem sıcaklığı ile element analizinden bulunan özgül yüzey alanlarının değişimi Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Element analizinden bulunan özgül yüzey alanlarının ısıtma sıcaklığı arttığında hızla düştüğü görülmektedir.

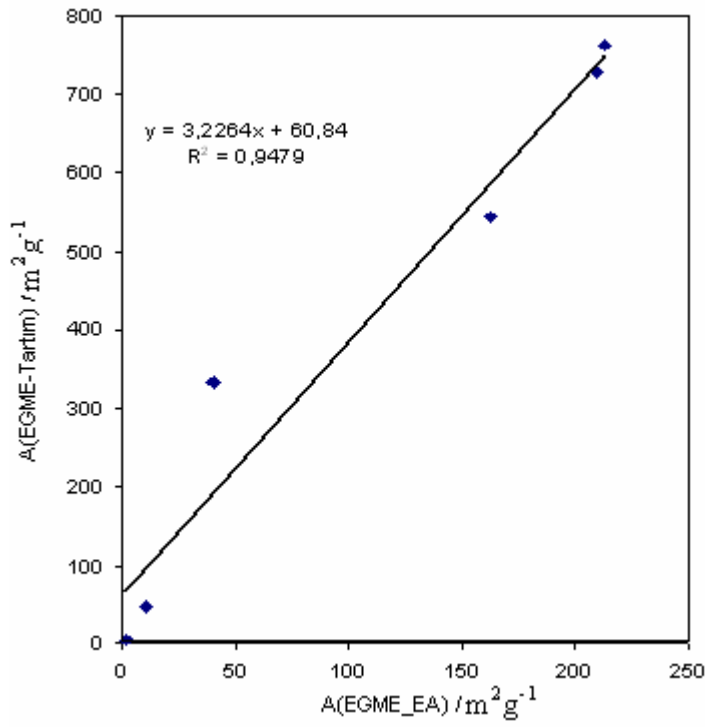
TGA'dan ve tartım farkından bulunan özgül yüzey alanlarının karşılaştırılması Şekil 4.29'de verilmiştir. Bu iki yöntemle bulunan özgül yüzey alanlarının birbirine çok yakın olduğu grafikten görülmektedir.



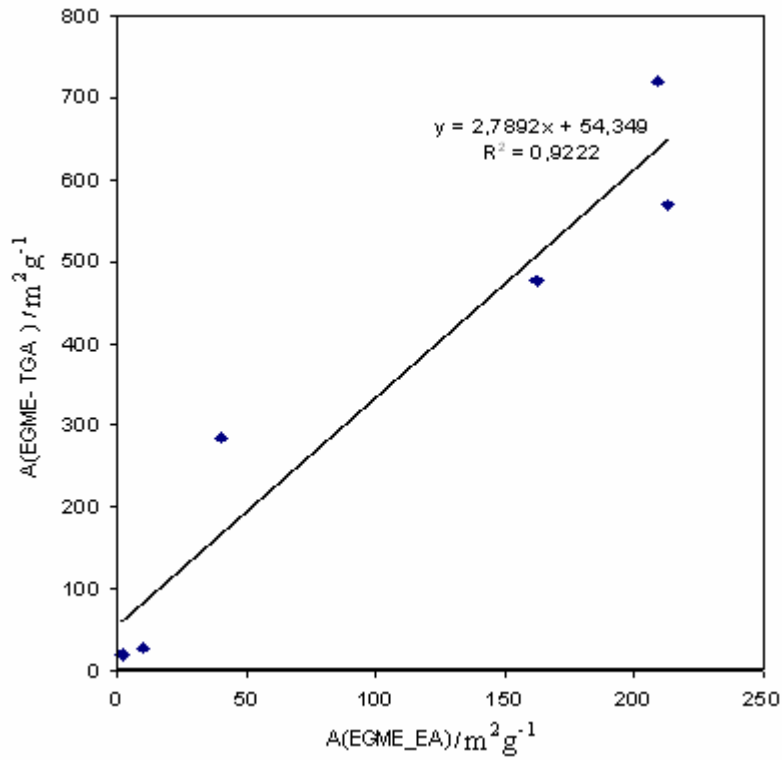
Şekil 4.29 TGA'dan ve tartım farkından bulunan özgül yüzey alanlarının karşılaştırılması

Element analizinden ve tartım farkından bulunan özgül yüzey alanlarının karşılaştırılması Şekil 4.30'da verilmiştir. Bu iki yöntemle bulunan özgül yüzey alanlarının değişiminin birbirine paralel olduğu grafikten görülmektedir.

Element analizinden ve termal analizden bulunan özgül yüzey alanlarının karşılaştırılması Şekil 4.31'da verilmiştir. Bu iki yöntemle bulunan özgül yüzey alanlarının birbirine paralel değiştiği grafikten görülmektedir.



Şekil 4.30 Element analizinden ve tartım farkından bulunan özgül yüzey alanlarının karşılaştırılması

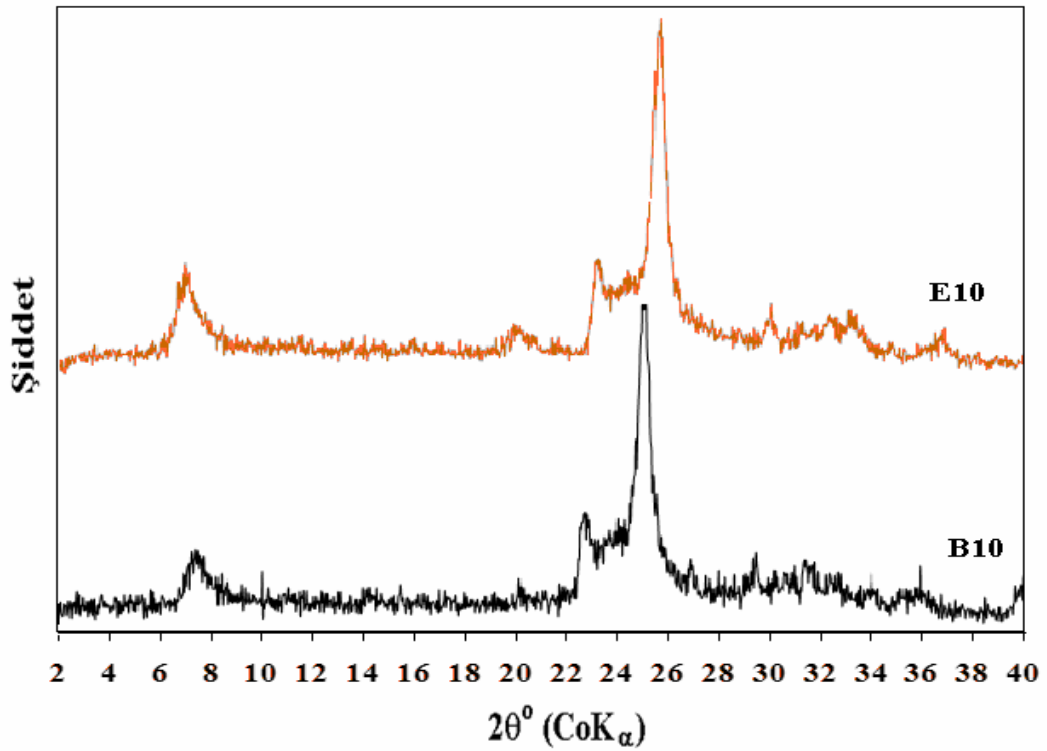


Şekil 4.31 Element analizinden ve termal analizden bulunan özgül yüzey alanlarının karşılaştırılması

4.3 Asitle Aktiflenmiş Bentonit Örneklerinde EGME Adsorpsiyonu

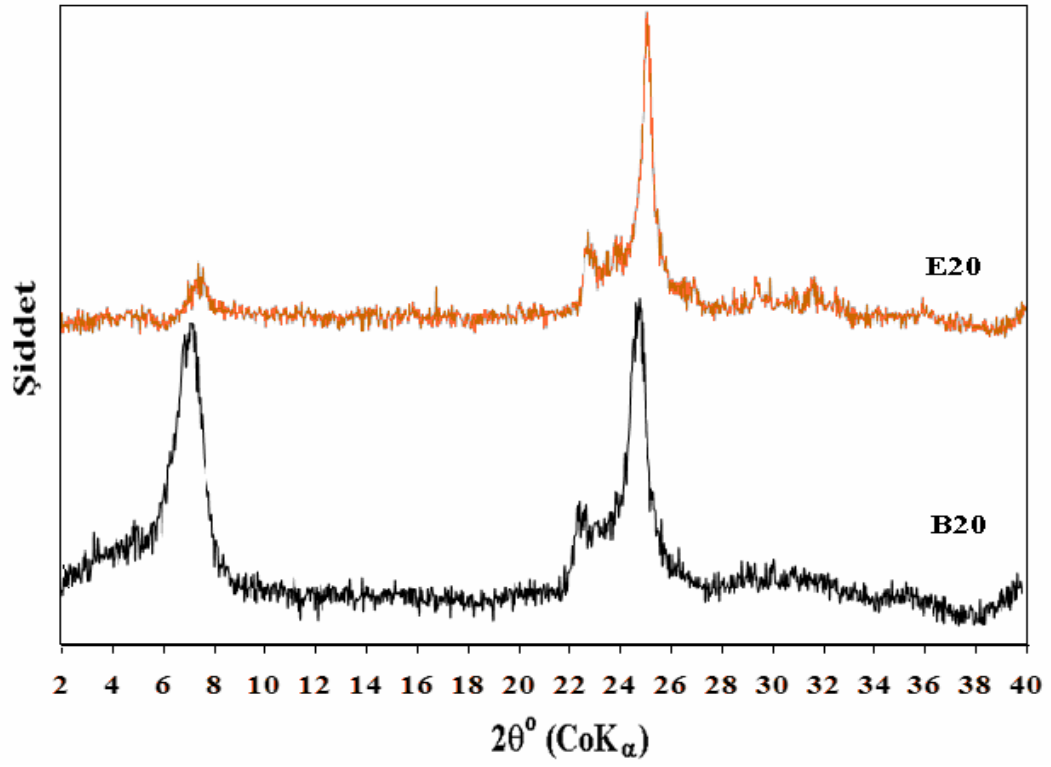
4.3.1 XRD desenleri

Karışımındaki asitin yüzdesi sırayla 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 olacak şekilde asit aktivasyonuna tabi tutulan bentonit örneklerine EGME adsorpsiyonu yapılmıştır. Bu örnekler sırayla E10, E20, E30, E40, E50, E60 ve E70 şeklinde kodlanmıştır. Tüm bu örneklerin EGME adsorpsiyonu yapılmadan önceki ve yapıldıktan sonraki XRD desenleri Şekil 4.32-4.38’de verilmiştir. XRD verilerinden d_{001} uzaklığının EGME adsorpsiyonundan sonra kayda değer bir değişme göstermediği görülmüştür. Bunun yanında karakteristik simektit pikinin şiddeti aktivasyondaki asit oranına bağlı olarak değişmektedir.

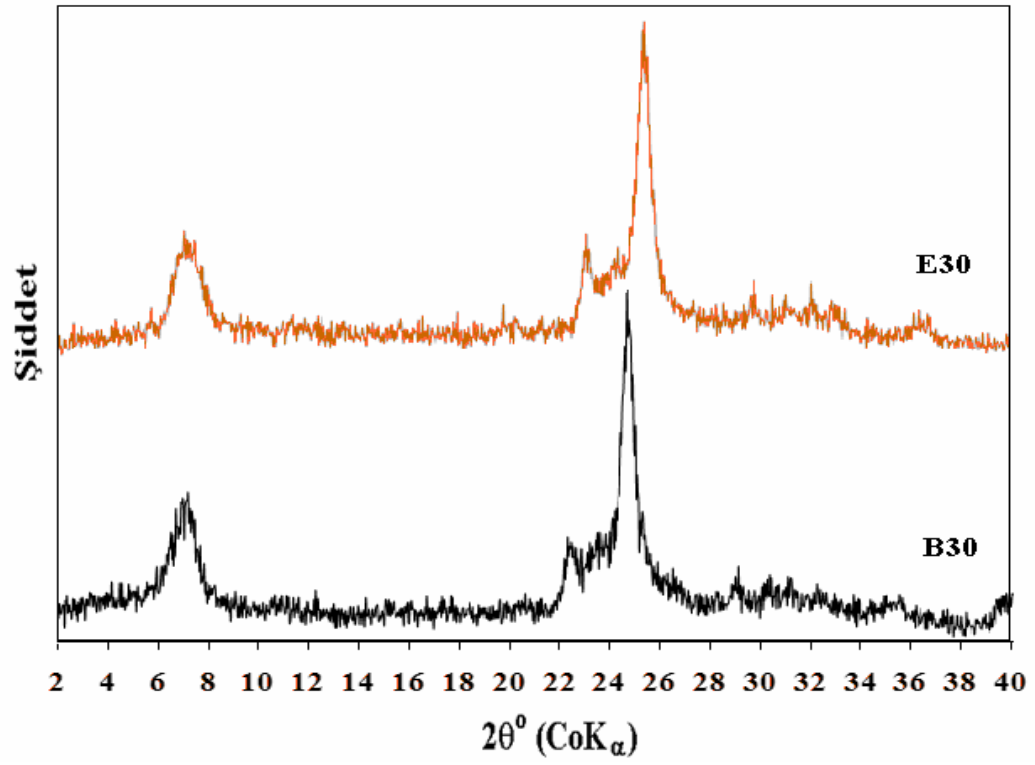


Şekil 4.32 Doğal ve EGME’li E10 örneklerinin XRD desenleri

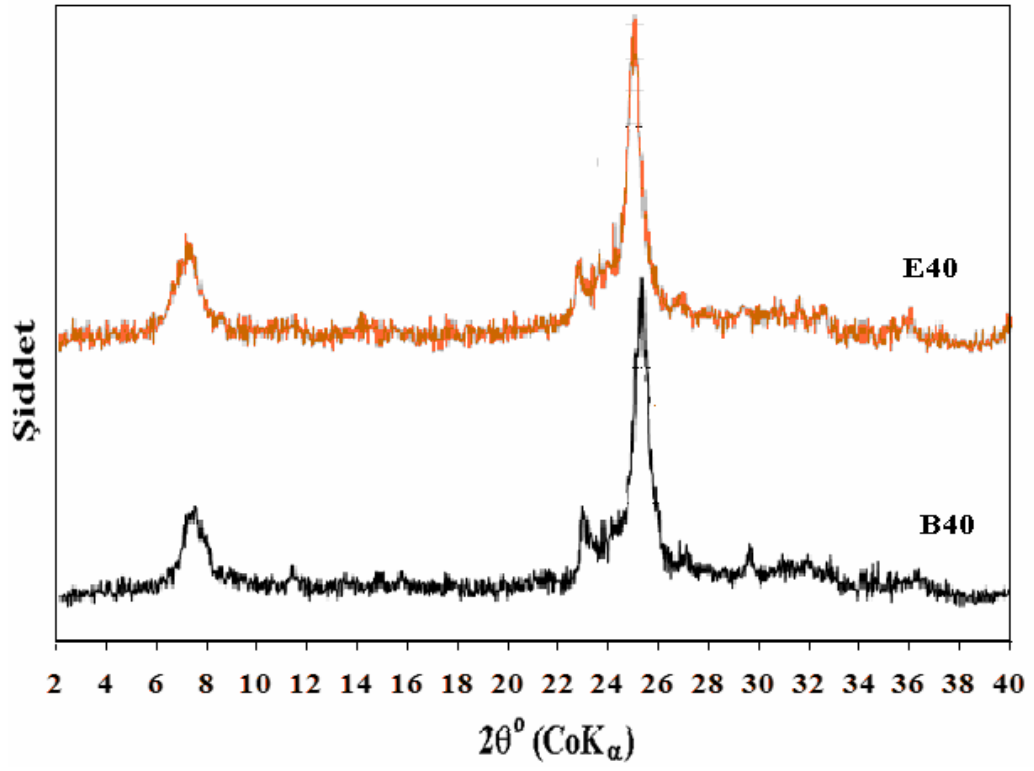
E10 örneğinde tabaka kalınlığı $d_{100}=1,31$ nm iken EGME adsorpsiyonundan sonra $d_{100}=1,45$ nm olmuştur. Şekil 4.32- 4.3’de görülen karakteristik piklerin doğal ve EGME’li örnekler için üst üste gelmesi 2:1 (TOT) tabakaları arasındaki uzaklığın önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir.



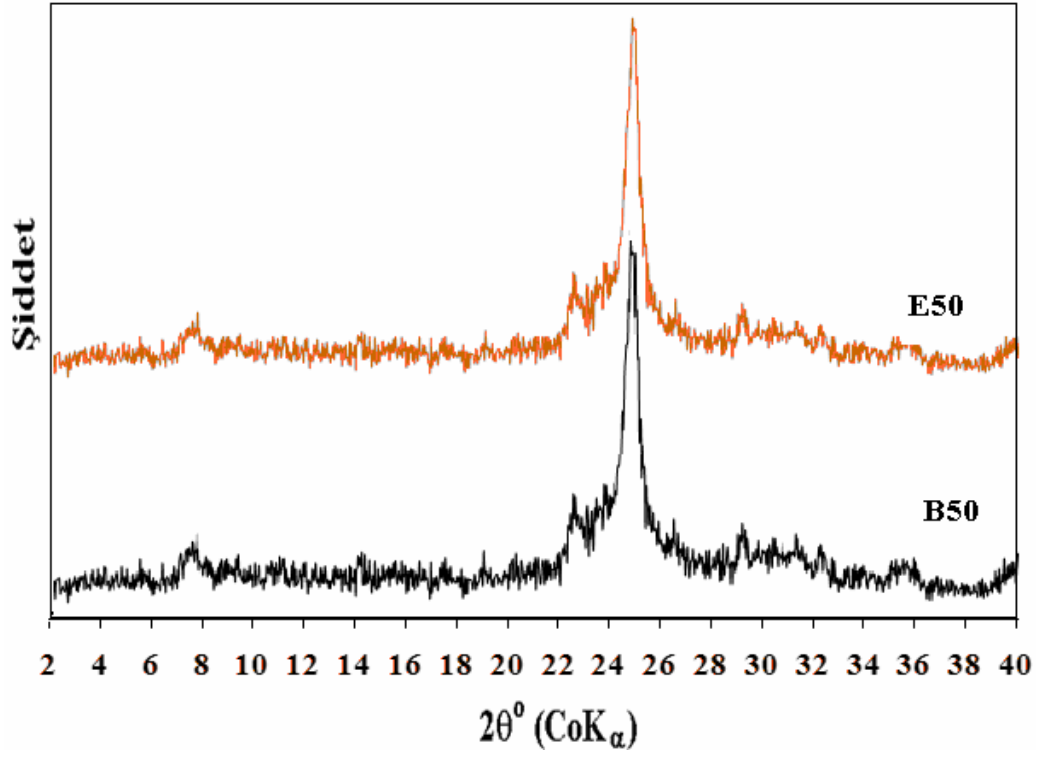
Şekil 4.33 Doğal ve EGME'li E20 örneklerinin XRD desenleri



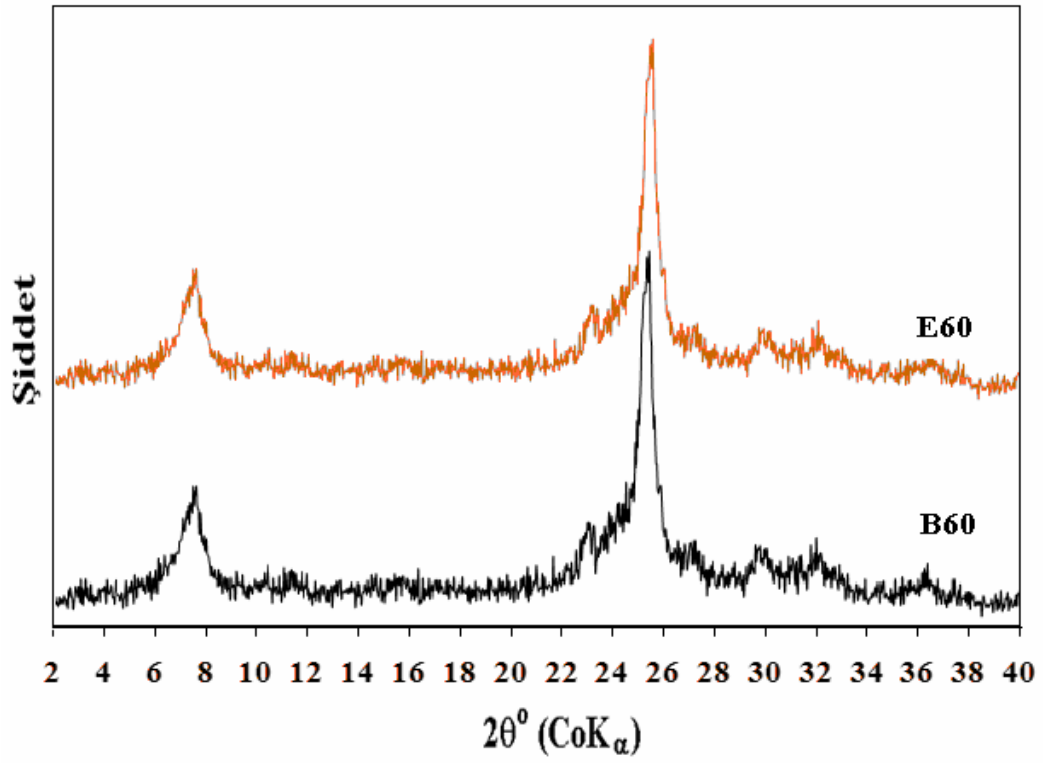
Şekil 4.34 Doğal ve EGME'li E30 örneklerinin XRD desenleri



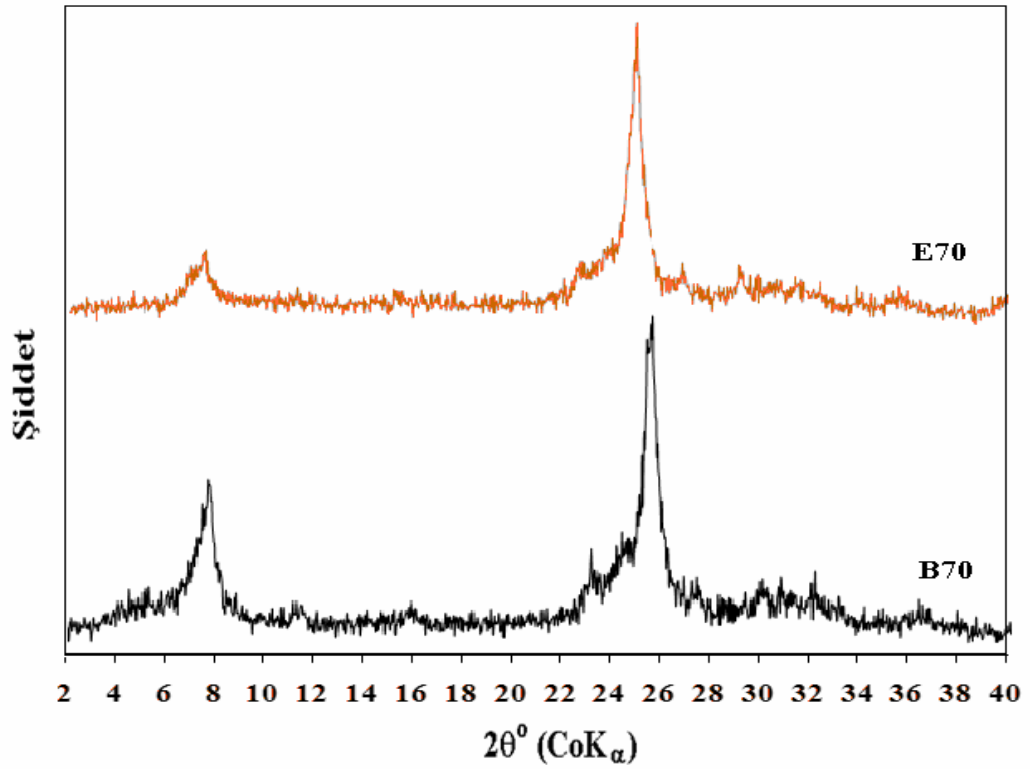
Şekil 4.35 Doğal ve EGME'li E40 örneklerinin XRD desenleri



Şekil 4.36 Doğal ve EGME'li E50 örneklerinin XRD desenleri

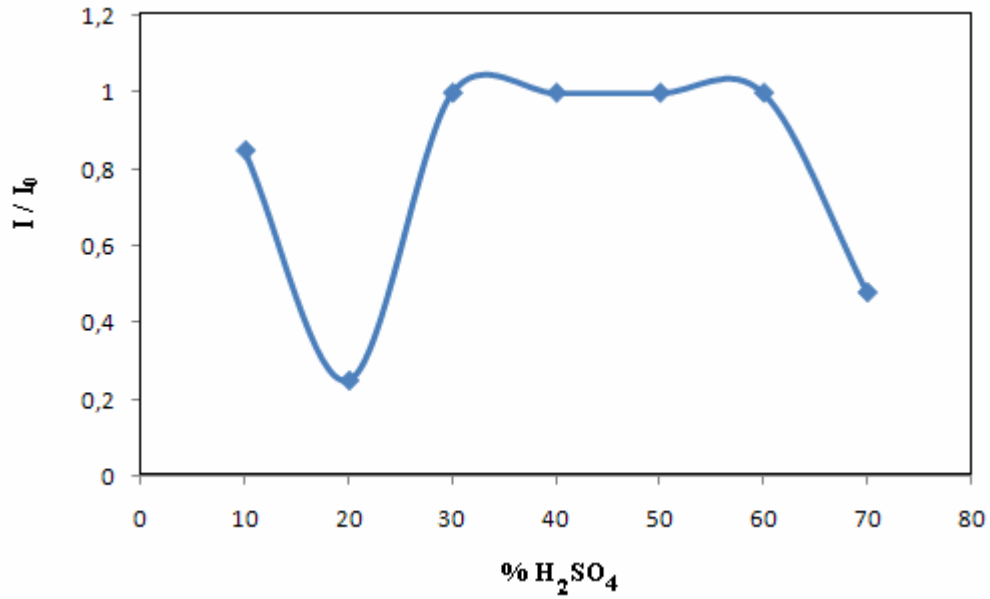


Şekil 4.37 Doğal ve EGME’li E60 örneklerinin XRD desenleri



Şekil 4.38 Doğal ve EGME’li E70 örneklerinin XRD desenleri

Asit aktivasyonuna tabi tutulan örneklerin karakteristik pikinin şiddeti EGME adsorpsiyonu öncesi I_0 , adsorpsiyonu sonrası I olmak üzere I / I_0 oranları belirlenmiştir. Asit aktivasyonundaki asit yüzdesi ile XRD desenlerinden bulunan şiddet oranları olan I / I_0 'ın değişim grafiği Şekil 4.39'da verilmiştir. Asit oranıyla I / I_0 oranları arasında doğru bir orantı görülmemiştir. Aktivasyondaki asit oranı % 30 iken I / I_0 oranı en yüksek, aktivasyondaki asit oranı % 20 iken is en düşüktür. Asit oranı % 40, 50, 60 iken I / I_0 değeri yaklaşık olarak aynıdır. Asit oranı % 70 olduğunda I / I_0 değeri tekrar azalmıştır.



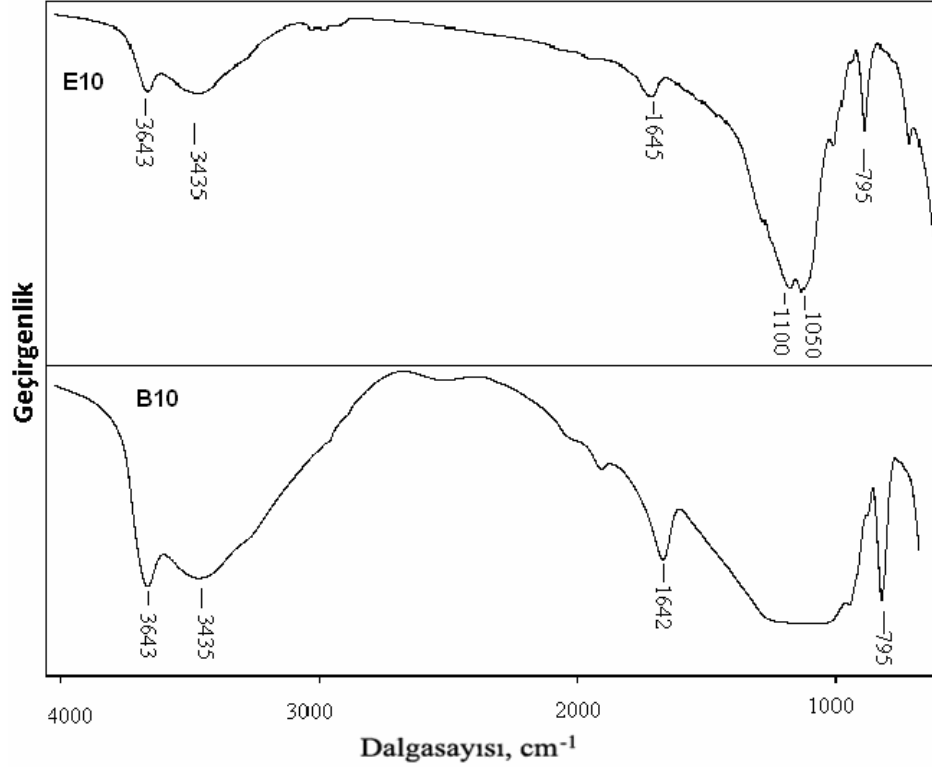
Şekil 4.39 Asit aktivasyonundaki asit yüzdesi ile I / I_0 oranının değişimi

4.3.2 FTIR spektrumları

B10 örneğinde yalnızca kile ait pikler görülmektedir. 3643 ve cm^{-1} 'de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının -OH gerilme titreşiminden, 3435 ve 1642 cm^{-1} 'de görülen pikler tabakalar arası suyun -OH gerilme ve eğilme titreşiminden, 795 cm^{-1} 'de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.40).

EGME adsorpsiyonu yapılmış örnekte (E10) 3643 cm^{-1} 'de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının -OH gerilme titreşiminden, 3435 ve 1645 cm^{-1} 'de görülen pikler tabakalar arası suyun -OH gerilme ve eğilme titreşiminden, $1100\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ 'de

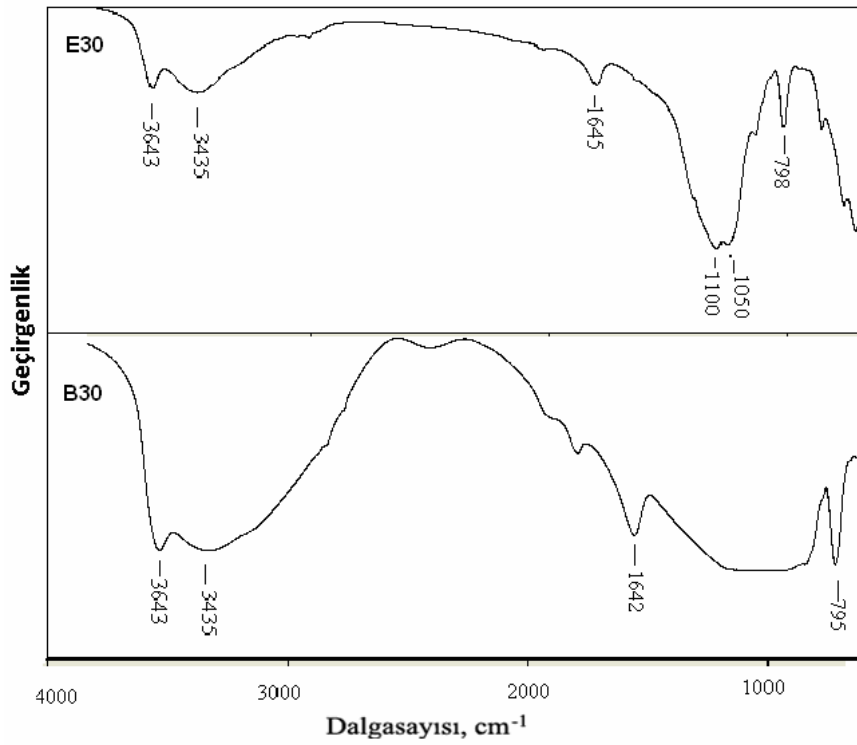
görülen pikler yapıdaki eterden yani C-O-C gerilme titreşimlerinden ve 795 cm^{-1} 'de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır(Şekil 4.40).



Şekil 4.40 EGME ve B10 örneğinin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

B30 örneğinde yalnızca kile ait pikler görülmektedir. $3643\text{ ve }3435\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının –OH gerilme titreşiminden, 1642 cm^{-1} 'de görülen pikler tabakalar arası suyun –OH gerilme ve eğilme titreşiminden, 795 cm^{-1} 'de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.41).

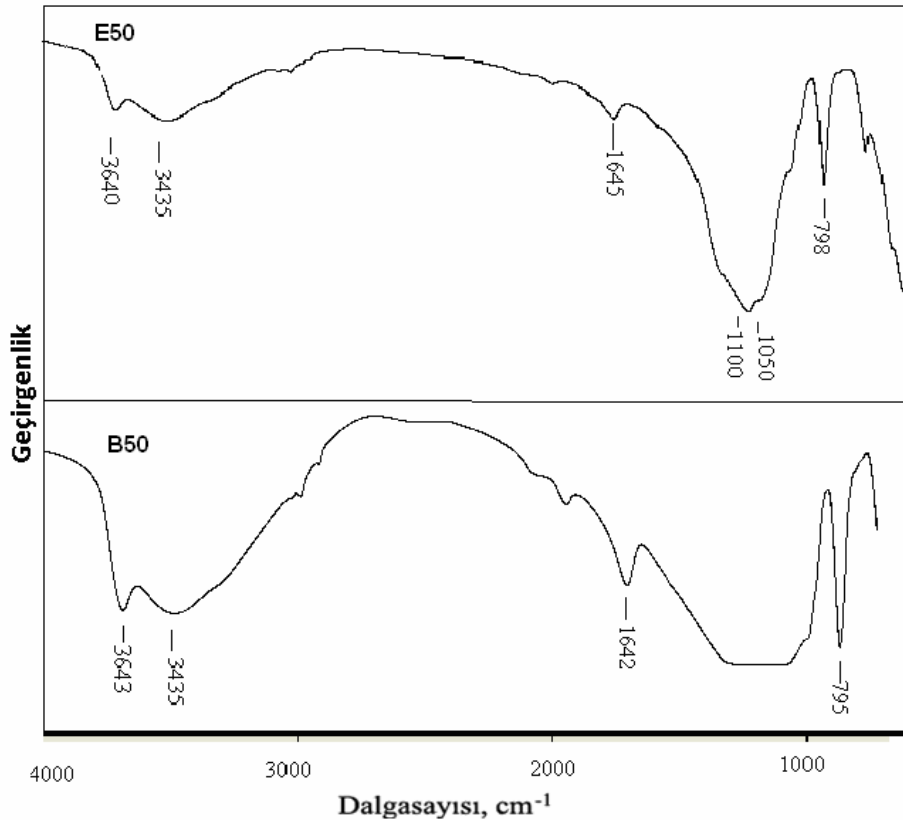
EGME adsorpsiyonu yapılmış örnekte (E30) 3640 cm^{-1} 'de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının –OH gerilme titreşiminden ve alkolün yapısındaki –OH gerilme titreşiminden, $3435\text{ ve }1645\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler tabakalar arası suyun –OH gerilme ve eğilme titreşiminden, $1100-1050\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler yapıdaki eterden yani C-O-C gerilme titreşimlerinden ve 798 cm^{-1} 'de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.41).



Şekil 4.41 B30 örneğinin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

B50 örneğinde yalnızca kile ait pikler görülmektedir. 3643 ve cm^{-1} 'de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının -OH gerilme titreşiminden, 3435 ve 1642 cm^{-1} 'de görülen pikler tabakalar arası suyun -OH gerilme ve eğilme titreşiminden, 795 cm^{-1} 'de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.42).

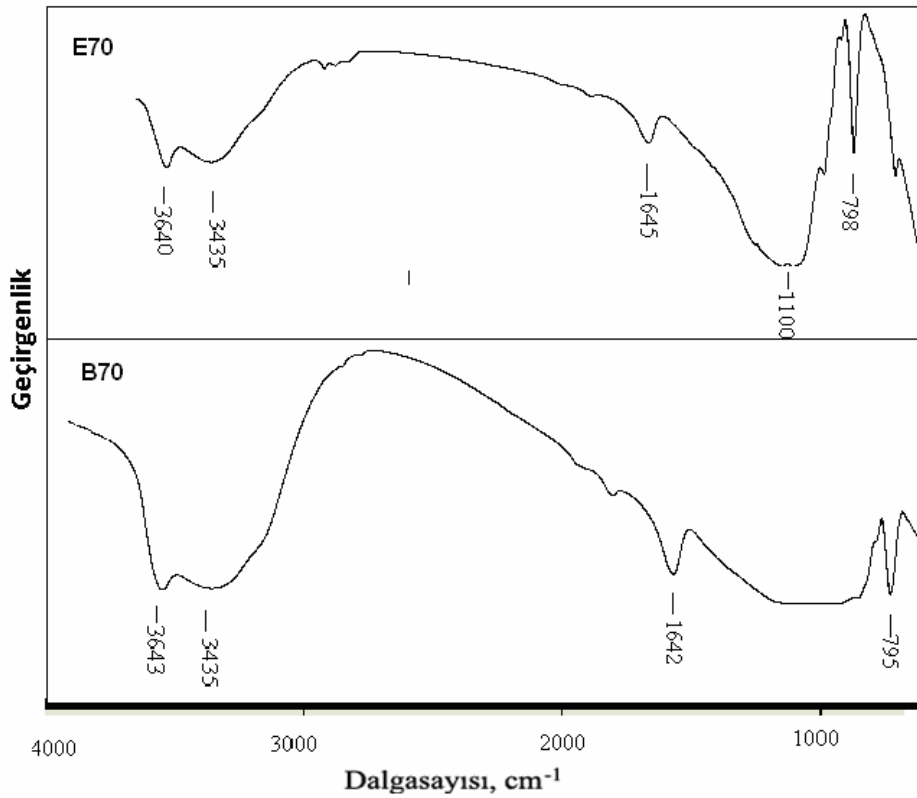
EGME adsorpsiyonu yapılmış örnekte (E50) 3640 cm^{-1} 'de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının -OH gerilme titreşiminden ve alkolün yapısındaki -OH gerilme titreşiminden, 3435 ve 1645 cm^{-1} 'de görülen pikler tabakalar arası suyun -OH gerilme ve eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. $1100\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen eter pikleri 1100 cm^{-1} 'de tek pik olarak görülmektedir, kildeki asit oranının artması buna sebep gösterilebilir. 798 cm^{-1} 'de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.42).



Şekil 4.42 B50 örneğinin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

B70 örneğinde yalnızca kile ait pikler görülmektedir. 3643 ve cm^{-1} 'de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının $-\text{OH}$ gerilme titreşiminden, 3435 ve 1642 cm^{-1} 'de görülen pikler tabakalar arası suyun $-\text{OH}$ gerilme ve eğilme titreşiminden, 795 cm^{-1} 'de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.43).

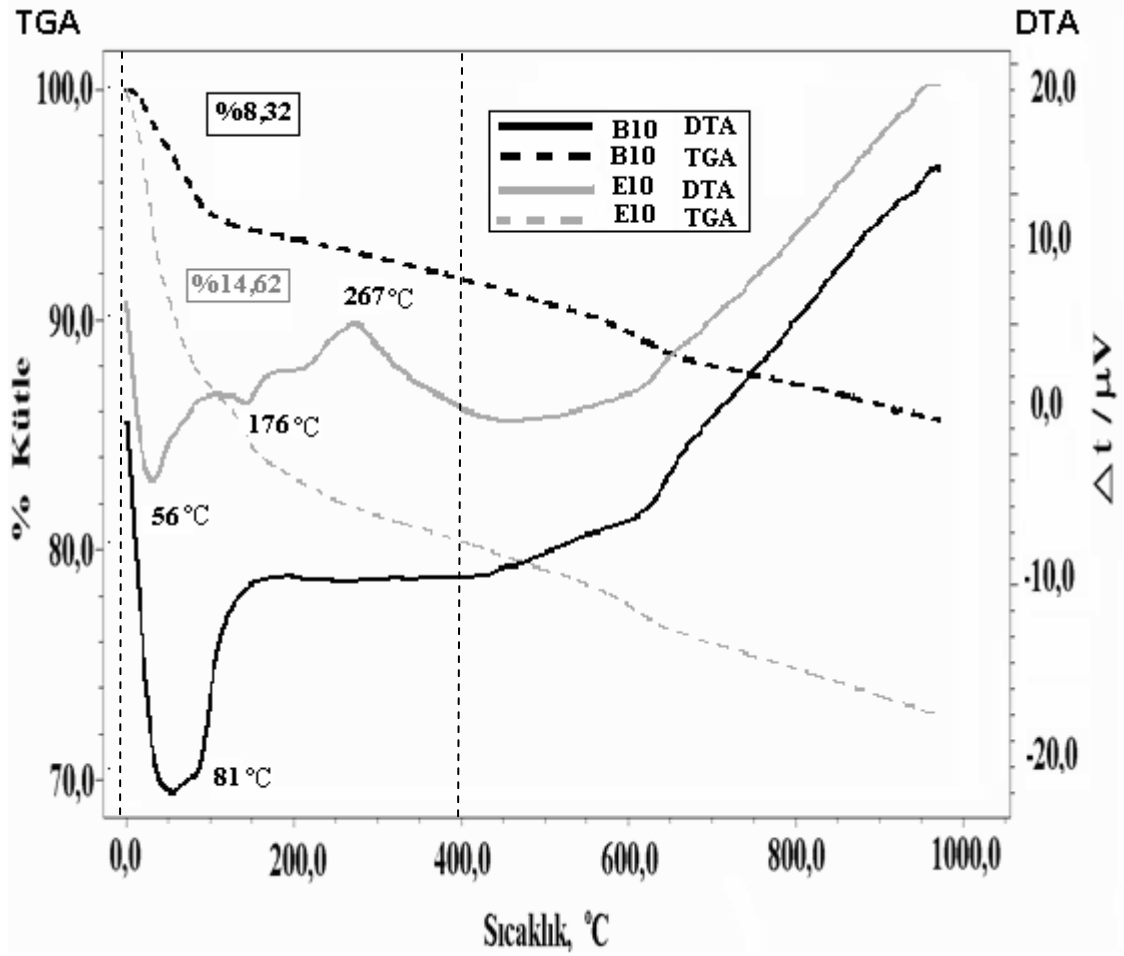
EGME adsorpsiyonu yapılmış örnekte (E70) 3640 cm^{-1} 'de görülen ilk pik simektitin yapısal hidroksil gruplarının $-\text{OH}$ gerilme titreşiminden ve alkolün yapısındaki $-\text{OH}$ gerilme titreşiminden, 3435 ve 1645 cm^{-1} 'de görülen pikler tabakalar arası suyun $-\text{OH}$ gerilme ve eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. $1100\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen eter pikleri 1100 cm^{-1} 'de tek pik olarak görülmektedir, kildeki asit oranının artması buna sebep gösterilebilir. Yani C-O-C gerilme titreşimlerinden ve 798 cm^{-1} 'de gözlenen pik Al-O ve Si-O düzlem dışı eşleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.43)



Şekil 4.43 B70 örneğinin EGME ile doyurulmadan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

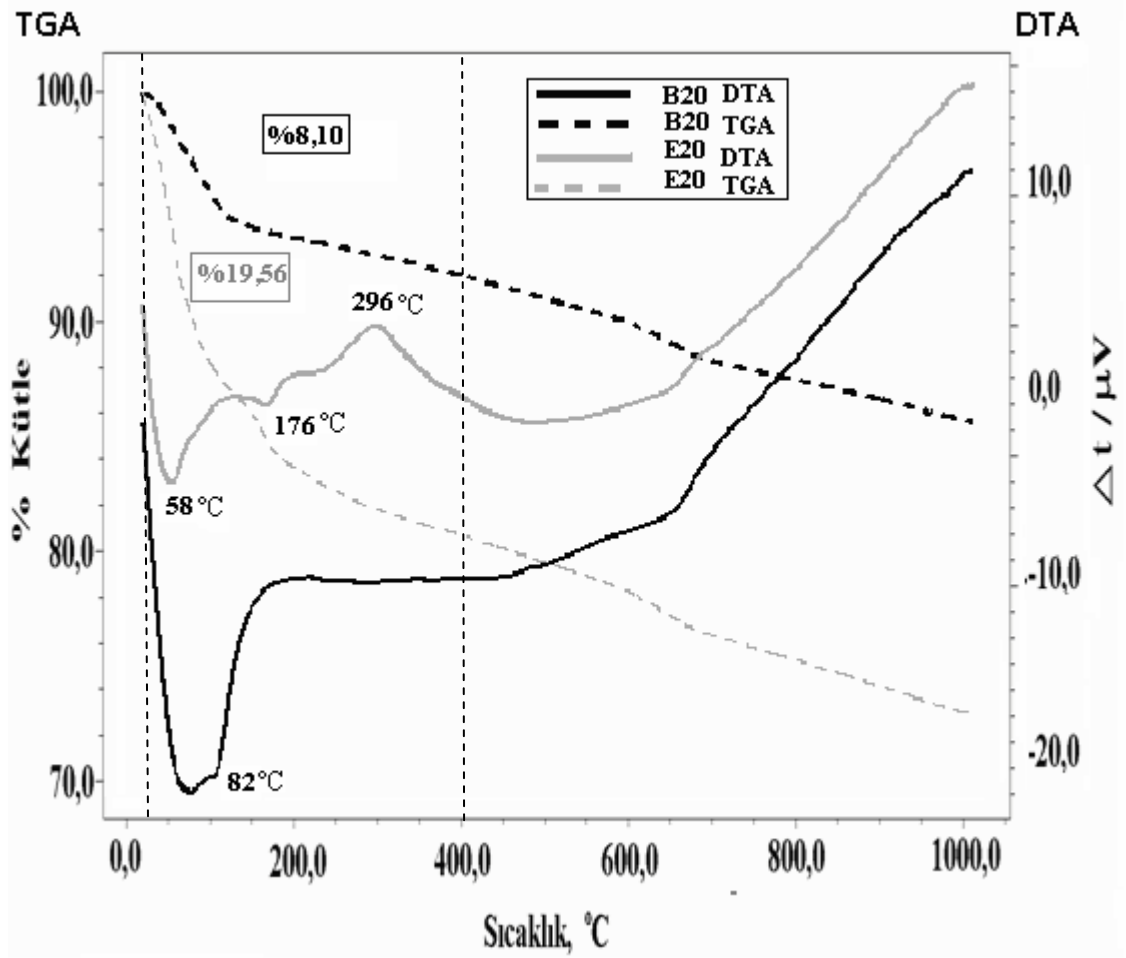
4.3.3 Termal analiz eğrileri

B10 ve E10 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.44’de verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce (B10) DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200°C’ye yükselirken gözlenen ardışık iki endotermik pikin sırasıyla partiküller arası ve tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’a yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B10 örneğinde 400°C’a kadar olan %8,32’lik kütle kaybının E10 örneğinde %14,62’ye çıkması ve 267°C’de görülen ekzotermik pik yapıya EGME’nin girdiğini gösterir. TGA eğrilerine bakıldığında E10 örneğindeki toplam kütle kaybının B10’unkinden daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



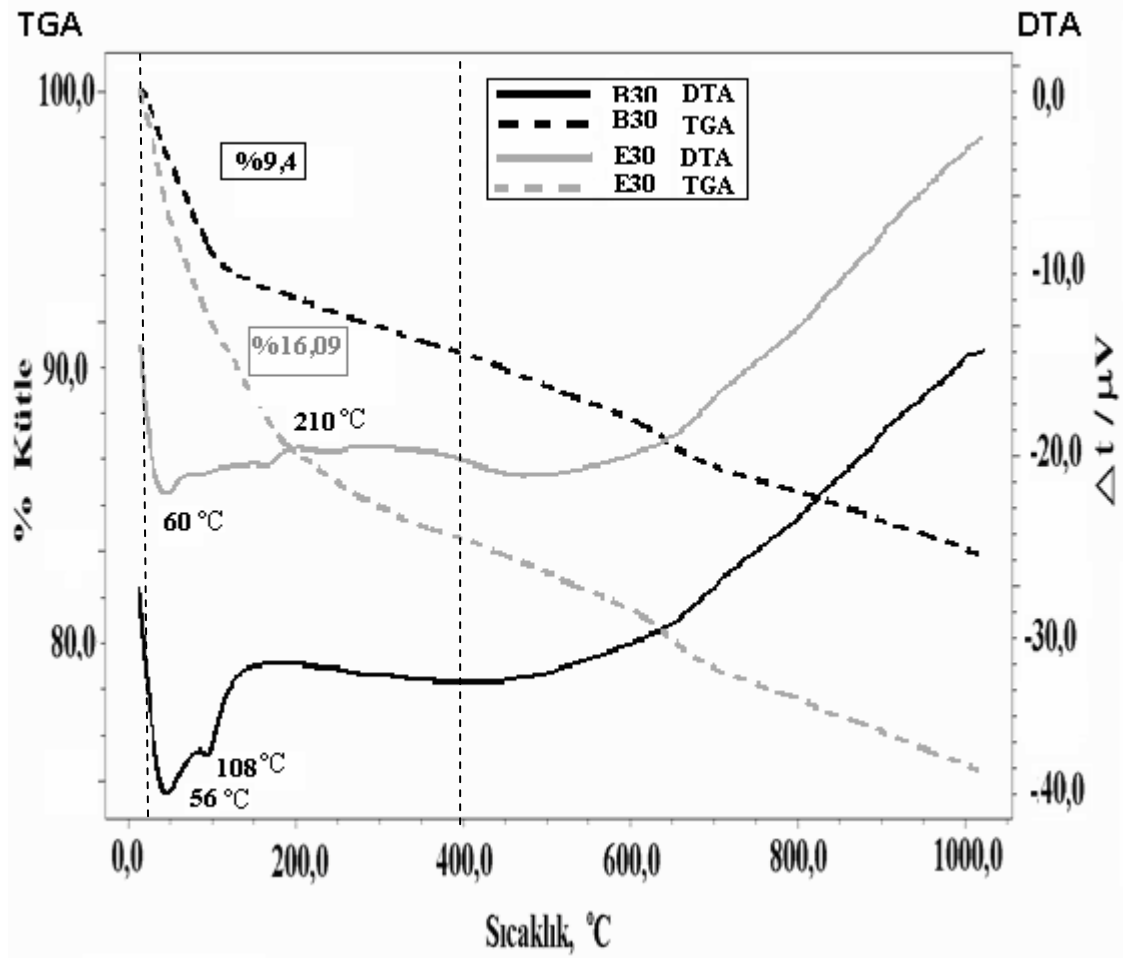
Şekil 4.44 B10 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

B20 ve B20 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.45’de verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200°C’a yükselirken gözlenen endotermik pikin partiküller arası ve tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’a yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B20 örneğinde 400°C’a kadar olan %8,10’luk kütle kaybının E00 örneğinde %19,56’ya çıkması ve 267°C de görülen ekzotermik pik yapıya EGME’nin girdiğini gösterir. TGA eğrilerine bakıldığında E20 örneğindeki toplam kütle kaybının B20’ninkinden daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



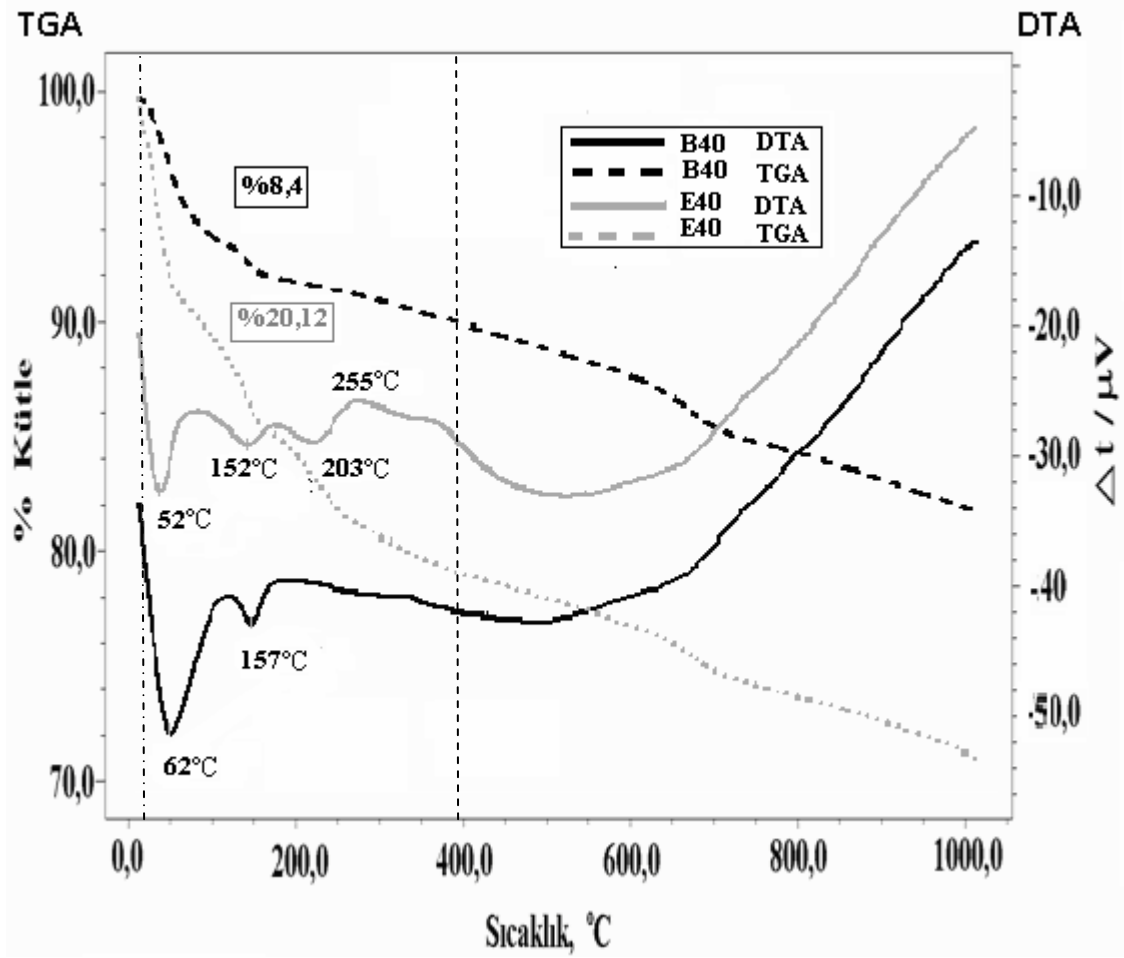
Şekil 4.45 B20 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

K-30 ve E-30 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.46’da verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200°C’a yükselirken gözlenen ardışık iki endotermik pikler partiküller arası ve tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’a yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B30 örneğinde 400°C’a kadar olan %9,40’luk kütle kaybının E30 örneğinde %16,09’e çıkması ve 210°C’da görülen ekzotermik pik yapıya EGME’nin girdiğini gösterir. TGA eğrilerine bakıldığında E30 örneğindeki toplam kütle kaybının B30’unkinden daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



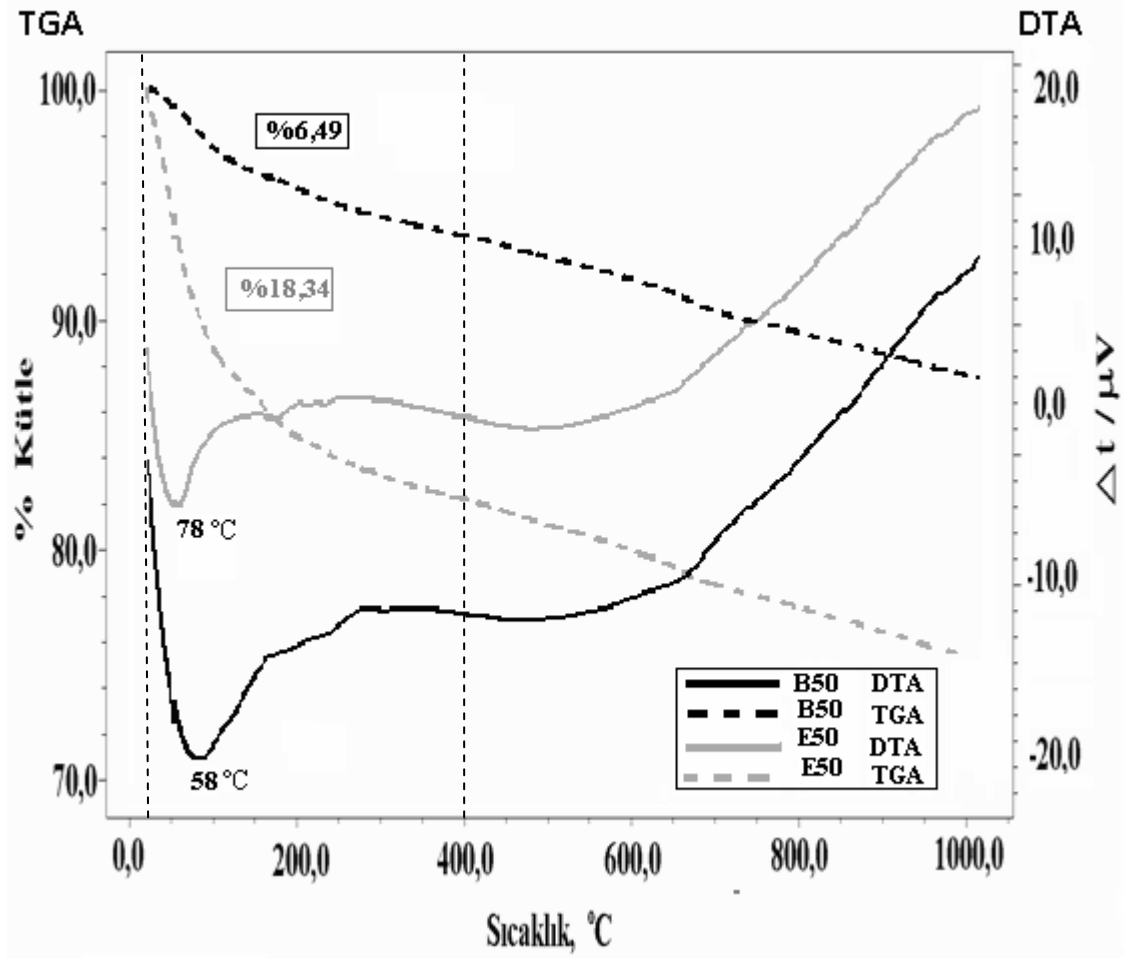
Şekil 4.46 B30 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

B40 ve E40 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.47’de verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200°C’a yükselirken gözlenen ardışık iki endotermik pikler partiküller arası ve tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’a yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B40 örneğinde 400°C’a kadar olan %8,40’luk kütle kaybının E40 örneğinde %20,12’ye çıkması ve 255°C de görülen ekzotermik pik yapıya EGME’nin girdiğini gösterir. TGA eğrilerine bakıldığında E40 örneğindeki toplam kütle kaybının B40’ından daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



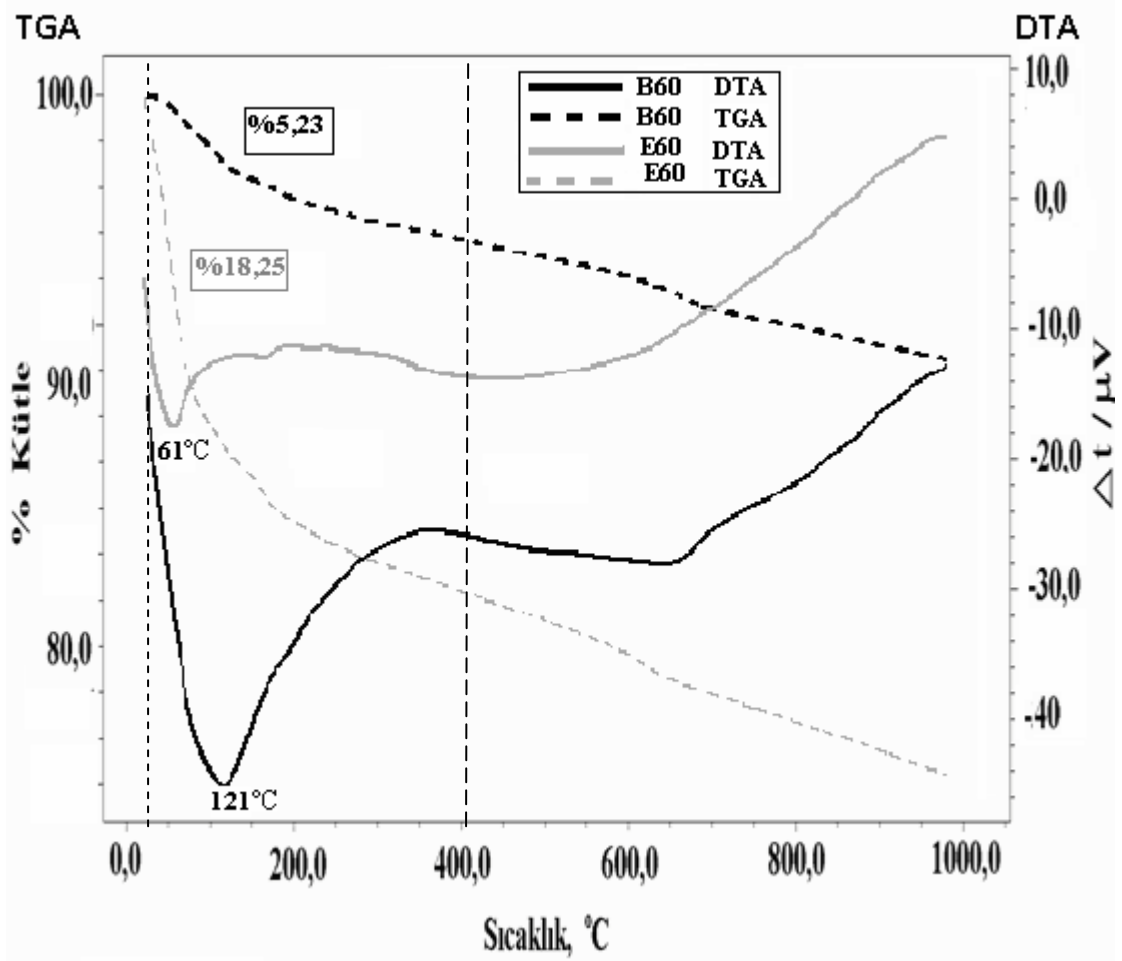
Şekil 4.47 B40 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

K-50 ve E-50 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.48’de verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200 °C’a yükselirken gözlenen iki endotermik pik partiküller arası ve tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’a yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B50 örneğinde 400°C’a kadar olan %6,49’luk kütle kaybının E50 örneğinde %14,34’e çıkması ve TGA eğrilerine bakıldığında E50 örneğindeki toplam kütle kaybının B50’ninkinden daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



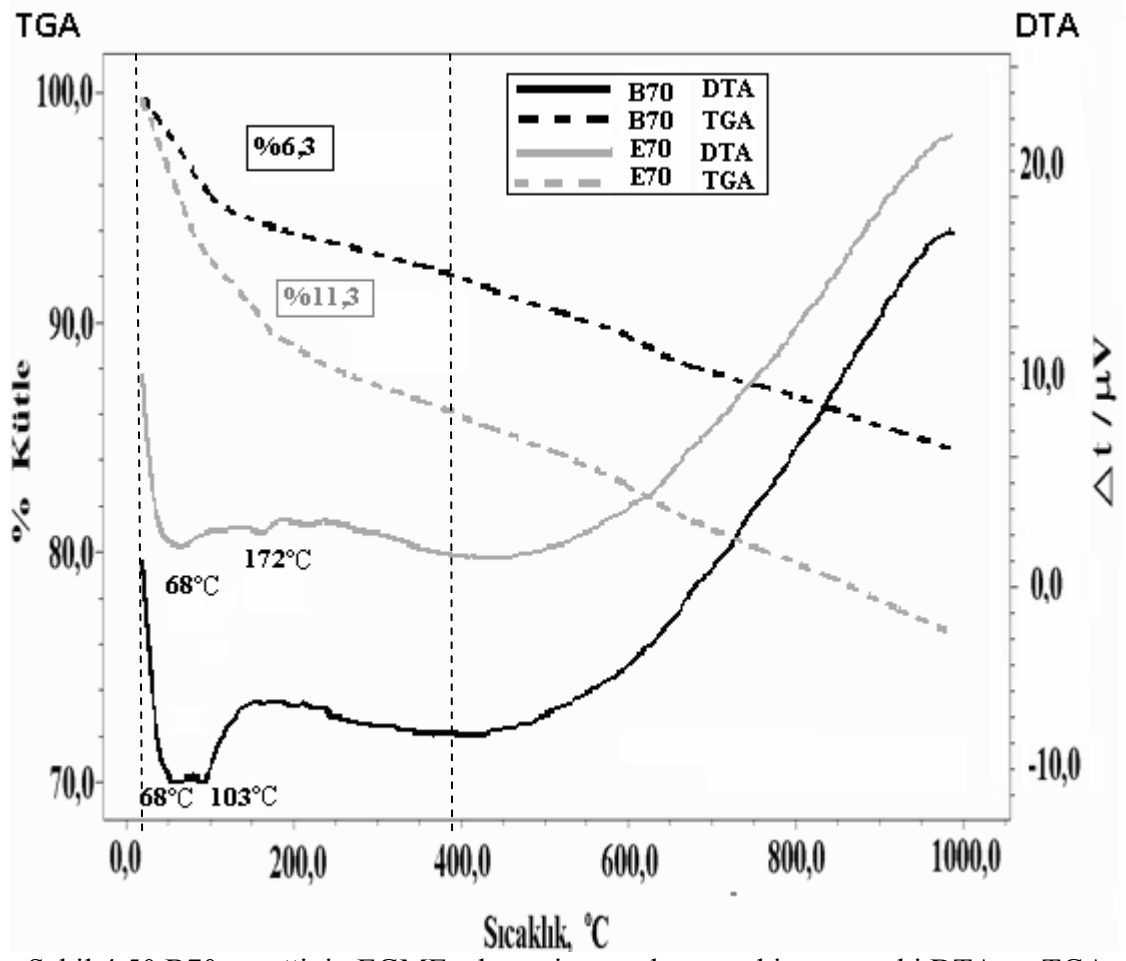
Şekil 4.48 B50 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

B60 ve E60 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.49’da verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200°C’a yükselirken gözlenen iki endotermik pik partiküller arası ve tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’a yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B60 örneğinde 400°C’a kadar olan %5,3’lük kütle kaybının E60 örneğinde %18,25’e çıkması ve TGA eğrilerine bakıldığında E60 örneğindeki toplam kütle kaybının B60’ından daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 4.49 B60 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

B70 ve E70 kodlu örneklerin termal analiz eğrileri Şekil 4.50’de verilmiştir. Adsorpsiyon yapılmadan önce DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 200°C’a yükselirken gözlenen iki endotermik pik partiküller arası ve tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı Sıcaklık 400-950°C aralığında ilerlediğinde bentonitin endotermik dehidroksilasyonu gözlenmiştir. Adsorpsiyon yapıldıktan sonra DTA eğrisi incelendiğinde sıcaklık 400°C’a yükselirken gözlenen endotermik pikler partiküller arası suyun ve adsorplanan EGME’nin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca B40 örneğinde 400°C’a kadar olan %6,3’lük kütle kaybının E40 örneğinde %11,3’e çıkması ve TGA eğrilerine bakıldığında E70 örneğindeki toplam kütle kaybının B70’inkinden daha çok olması EGME’nin adsorplandığını göstermektedir.



Şekil 4.50 B70 örneğinin EGME adsorpsiyonundan önceki ve sonraki DTA ve TGA eğrileri

4.3.4 EGME adsorpsiyonu ve özgül yüzey alanları

EGME adsorpsiyonu yapılan asit aktivasyonuna tabi tutulmuş killerin; tartım farkı, termal analiz ve element analizi sonuçlarından EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları bulunmuş ve aşağıda sırayla verilmiştir.

➤ Tartım farkından bulunanlar

Asit aktivasyonu yapılmış örneklerin EGME adsorpsiyonundan sonra tartım farkından bulunan % EGME miktarları ve özgül yüzey alanları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Asit aktivasyonu arttıkça adsorplanan EGME miktarı E10 ve E30 örneğinde artmış, E50 örneğinde azalmış ve E70 örneğinde tekrar artmıştır. Buna bağlı olarak da EGME miktarlarından hesaplanan özgül yüzey alanı da aynı şekilde artmış ve azalmıştır.

Çizelge 4.8 Örneklerin tartım farkı yönteminden bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları

% H ₂ SO ₄	Tartım farkından bulunan EGME miktarı %	A(Tartım farkı)/(m ² g ⁻¹)
E10	27,84	744
E30	33	906
E50	27	733
E70	29	726

➤ Termal analizden bulunanlar

Asit aktivasyonu yapılmış örneklerin EGME adsorpsiyonundan sonra termal analiz sonuçlarından bulunan % EGME miktarları ve özgül yüzey alanları Çizelge 4.9’de verilmiştir. Asit aktivasyonundaki asit oranı arttıkça adsorplanan EGME miktarı E10 ,E30 ve E50 örneğinde artmış ancak asit yüzdesi E70 örneğinde azalmıştır. Buna bağlı olarak da EGME miktarlarından hesaplanan özgül yüzey alanı da aynı şekilde artmış ve

azalmıştır. Bunun sebebi aktivasyondaki asitin kil içindeki mikro ve mezogözenek sayısını artırmasıdır fakat asit oranı çok arttığında oluşan gözeneklerin duvarlarının yıkılması sonucu özgül yüzey alanını düşürmektedir.

Çizelge 4.9 Örneklerin termal analiz grafiklerinden bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları

% H ₂ SO ₄	TGA'dan bulunan EGME miktarı %	A(TGA) / (m ² g ⁻¹)
E10	14	441
E30	16	512
E50	18	591
E70	11	341

➤ Elementel analizden bulunanlar

EGME adsorpsiyonu yapılmış asit aktivasyonuna sabit tutulmuş killerin element analizi sonuçları Çizelge 4.10'da ve bu sonuçlardan yararlanılarak bulunan EGME miktarları özgül yüzey alanları Çizelge 4.11'de verilmiştir. EGME'yi adsorlamış olan killerde asit oranı arttıkça kilin içerdiği karbon miktarı dolayısıyla EGME miktarı azalmıştır. Bu durum şöyle açıklanabilir: aktivasyondaki asit oranının artmasıyla bentonit kilin kristal yapısından uzaklaşan iyonların boşalan yerlerinde ortaya çıkan mikro ve mezogözeneklerden dolayı özgül yüzey alanı artmaktadır. Asit aktivasyonundaki asit oranı daha da yükseldiğinde açılan gözenekler arasındaki duvarların yıkılması ve yer yer çökmesi sonucu özgül yüzey alanı düşmektedir. Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11'e göre asit aktivasyonundaki oran arttıkça özgül yüzey alanı azalmaktadır.

Çizelge 4.10 Örneklerin element analizi sonuçları

% H ₂ SO ₄	N [%]	C[%]	H[%]	S[%]
10	0,04	5,51	1,697	0,99
30	0,05	5,31	1,734	0,106
50	0,06	3,68	1,339	0,101
70	0,05	2,46	1,088	0,99

Çizelge 4.11 Örneklerin element analizi sonuçlarından yararlanılarak bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları

% H ₂ SO ₄	A(E.A) /(m ² g ⁻¹)	E.A'nden bulunan EGME yüzdesi / (%)
10	10,6	308
30	10,2	296
50	7,0	198
70	5,0	129

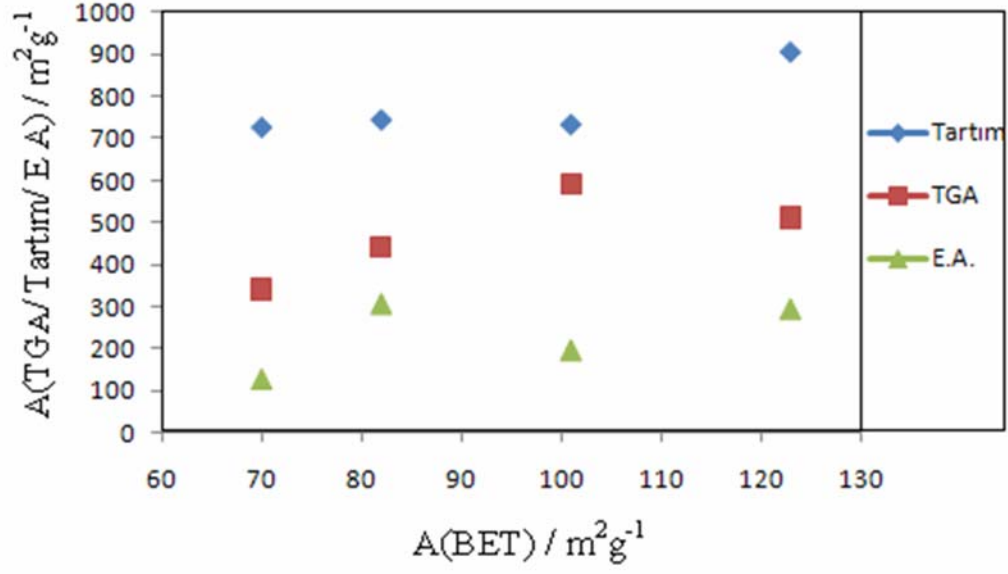
➤ BET sonuçları ile karşılaştırma

Çizelge 4.12 Örneklerin element analizi ,tartım farkı ve element analizi sonuçlarından bulunan EGME yüzdeleri ve özgül yüzey alanları, killerin BET adsorpsiyonuyla bulunan alanları (Önal 1991)

% H ₂ SO ₄	A (Tartım farkı) / (m ² g ⁻¹)	A(TGA)/(m ² g ⁻¹)	A(Elementel analiz) /(m ² g ⁻¹)	A(BET) /(m ² g ⁻¹)
10	744	441	308	82
30	906	512	296	123
50	733	591	198	101
70	726	341	129	70

EGME adsorpsiyonu yapılmış asit aktivasyonuna tabi tutulmuş killerin element analizi ,tartım farkı,termal analiz ve element analizi sonuçlarından bulunan özgül yüzey alanları, killerin BET adsorpsiyonuyla bulunan özgül yüzey alanları birbirleriyle kıyaslanmıştır (Şekil 4.51). Bu kıyaslama sonucunda dört farklı yönteme göre bulunan

özgül yüzey alanları arasında ısıtılmış killerinkine göre daha az bir korelasyon olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.51 Asit aktivasyonu yapılmış örnekler için BET yöntemiyle belirlenen özgül yüzey alanının element analiz, termal analiz ve tartım farkı yöntemiyle belirlenen değişimi

5. SONUÇLAR

1. Ana kil minerali olarak bir kalsiyum simektit, diğer bir kil minerali olarak düşük oranda illit ve kil dışı mineral olarak da düşük oranda kuars ve yüksek oranda opal-CT içeren doğal Kütahya bentoniti örneklerinin ısı olarak işlenmesinden elde edilen örneklerin XRD spektrumları incelendiğinde 800°C'den sonra killerin kristal yapılarının çökmeye başladığı görülmektedir. Bir kristal silika olan kuars ve bir yarı kristal olan opal-CT'nin kristal yapılarında değişiklik gözlenmemiştir.

2. Literatürdeki bilgilere göre farklı orandaki sülfürik asit ile aktiflenmiş bentonit örnekleri için BET özgül yüzey alanının ile özgül gözenek hacminin aktivasyondaki asit oranı ile bir maksimumdan geçerek değiştiği gözlenmiştir. Bu durum yüzey alanının yalnızca mikro ve mezogözeneklerin duvarlarından kaynaklandığı kanısını doğrulamaktadır. Makro gözenek duvarlarının yüzey alanı üzerine katkısı deney hataları içinde kalacak kadar az olmaktadır. Aktivasyondaki asit yüzdesi arttıkça bentonit içindeki kil minerallerinin kristal yapısından uzaklaşan Al^{3+} , Fe^{3+} ve Mg^{2+} gibi iyonların boşalan yerlerinde ortaya çıkan mikro ve mezogözeneklerden dolayı özgül gözenek hacmi bu gözeneklerin duvarlarından dolayı ise özgül yüzey alanı hızla yükselmektedir. Aktivasyondaki asit oranı daha da yükseldiğinde açılan mikro ve mezogözenekler arasındaki duvarların yıkılması ve kristal yapıda yer yer meydana gelen çökmeler nedeniyle özgül gözenek hacmi ve daha çok da özgül yüzey alanı düşmektedir. Asit yüzdesi yüksek tutulan aktivasyonlardan elde edilen örneklerin simektit mineraline ilişkin özellikleri büyük ölçüde ortadan kalkmaktadır.

3. Isıl işlem sıcaklığı 700°C olana dek zikzaklı olarak değişen BET özgül yüzey alanı sıcaklık yükseldiğinde hızla düşmektedir. Diğer taraftan, sıcaklık 700°C'den 1300°C'ye yükselir iken bentonit içerisindeki montmorillonit ve illit gibi kil minerallerinin kristal yapıları hızla çökmektedir. Bu çöküşe paralel olarak da TOT katmanları arasındaki boşluklar ortadan kalktığından EGME tabakalar arasına girememekte ve bu yüzden özgül yüzey alanı da hızla düşmektedir. Sıcaklık 1300°C'ye yükselirken sinterleşme ile tüm mikro ve mezogözenekler ortadan kalktığından dolayı özgül yüzey alanı sıfıra yaklaşmaktadır.

4. Isıl olarak 500°C’da işlenmiş olan örneğin N₂ ve EGME özgül yüzey alanlarının, ısıtılarak işlenen tüm örnekler arasında en büyük olduğu görülmüştür. Bu durum simektit mineralinin tabakaları arasındaki su moleküllerinin kristal yapısı bozulmaksızın 500°C’da tümüyle uzaklaşmasına bağlanmıştır.
5. Simektit mineralinin nanogözenekleri ve TOT-tabakaları arasında bulunan suyun 500°C civarında fiziksel olarak uzaklaşmasına dehidratasyon denir. Sıcaklık 700°C civarına geldiğinde simektit mineralindeki hidroksit (–OH)’ların su vererek bir kimyasal reaksiyon ile uzaklaşmasına dehidroksilasyon denir. Dehidratasyon ve dehidroksilasyon sırasında ayrılan su moleküllerinin yerlerinde yeni nanogözenekler açılacağından küçük apolar bir molekül olan N₂ ile daha büyük polar bir molekül olan EGME’nin adsorpsiyonu farklı biçimlerde artmaktadır.
6. 1000-1200°C’de ısıtılarak işlenmiş killer, her ne kadar kristal yapıları bozulmuş olsa da az miktarda EGME’yi adsorplamıştır. Bu FTIR analizlerinde açıkça görülmektedir.
7. Isıl olarak işlenmiş örneklerin EGME yüzey alanlarının N₂ yüzey alanlarından daha büyük olması polar EGME moleküllerinin TOT tabakaları arasına kolaylıkla girebilmesi, apolar N₂ moleküllerinin ise girememesinden kaynaklanmaktadır.
8. Yaş yöntem uyarınca kuru bentonit ve asit karışımındaki H₂SO₄’ün kütleli yüzdesi 30 alınarak yapılan aktivasyondan elde edilen örneğin özgül yüzey alanı hem N₂ hem de EGME adsorpsiyonu yöntemiyle maksimum olarak bulunmuştur. Bu durum en uygun aktivasyon sırasında simektit mineralinin tabakalı yapısı bozulmadan çok sayıda mezogözenek açıldığını göstermektedir.
9. Farklı sıcaklıklarda ısıtılarak işlenmiş bentonit örnekleri üzerinde yapılan EGME adsorpsiyonuyla bulunan yüzey alanları ile N₂ adsorpsiyonundan bulunan yüzey alanları arasında iyi bir korelasyon gözlenmiştir.
10. Farklı orandaki sülfürik asit ile aktiflenmiş bentonit örnekleri üzerinde yapılan EGME adsorpsiyonuyla bulunan yüzey alanları ile N₂ adsorpsiyonundan bulunan yüzey

alanları arasında ısıt ışlenmiş örneklerde görülen korelasyon kadar iyi olmasa da bir korelasyon gözlenmiştir.

11. Bentonitik killerin polar organik bir sıvı olan EGME'yi iyi adsorpladığı gözlenmiş ve bentonitik killerin polar organik sıvıları adsorplayarak atık suları arındırmada kullanılabileceği dşnlmştir.

KAYNAKLAR

- Adams, J.M. 1978. The reationary character of clay. Spectrum, 158, 8-11.
- Ambroise, J.A., Gniewek, I., Dejean, J. and Pera, J. 1987. American Ceramic Society Bulletin, 66, 1731-1733.
- Anonim. 2002Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Ankara, "Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu"
- Anonim. 2001. 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt IV, Ankara.
- Anton, O. and Rouxhet, P.1977, " Note on the intercalation kaolinit, dicit ve halloysit by dimethyl-sulfoxide", Clays and Clay Minerals, Vol. 25, 259-263
- Aylmore, L.A.G. 1977. Microporosity in montmorillonite from nitrogen and carbon dioxide sorption. Clays and Clay Minerals, 25, 148-154.
- Bailey, S.W. 1980a. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Am. Miner., 65, 1-7.
- Bailey, S.W. 1980b. Structures of layer silicates, In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification (eds. G.W.Brindley and G.Brown), ch.1, Mineralogical Society, London.
- Barrer, R.M. 1978. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic Press, London.
- Barrer, R.M. 1984. Sorption and molecular sieve properties of clays and their importance as catalysts. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 311(1517), 333-352.
- Basila, M.R., Kantner, T.R. and Rhee, K.H. 1964. The Nature of the acidic sites on a silica alumina. Characterization by infrared spectroscopic studies of trimethylamine and pyridine chemisorption. The Journal of Physical Chemistry, 68(2), 3197-3205.
- Bayram, H. 1991. Bentonitik bir kilin fizikokimyasal özelliklerinin asit-ısıt aktivasyon ile değişimi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Beall, G.W. 2003. The use of organo-clays in water treatment. *Applied Clay Science*, 24; 11-20.
- Benesi, H.A. 1957. Acidity of catalyst surfaces. II. Amine titration using Hammett indicators. *The Journal of Physical Chemistry*, 61, 970-973.
- Bergaya, F., Theng, B.G. and Lagaly, G. 2006. *Handbook of Clay Science*, Elsevier.
- Berger, G. 1941. The structure of montmorillonite. *Chem. Weekblad*, 38, 42-43.
- Beziat, A., Dordaine, M. and Gabis, V. 1988. Effect of compaction pressure and water content on the thermal conductivity of some naturel clays. *Clays and Clay Minerals*, 36, 462-466
- Boyd, S.A. and Jaynes, W.F. 1994. Role of layer charge in organic contaminant sorption by organoclays. In Mermut A.R. (Ed), *Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals*. CMS Workshop Lectures, Clay Minerals Society, Boulder, CO, 6; 48-77.
- Bozdoğan, İ. 1990. Bazı bentonitik türü killerin teknolojik karakteristiklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Brandenburg, U. and Lagaly, G. 1988. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*, 3, 263-279.
- Bradley, W.F. and Grim, R.E. 1951. High temperature thermal effects of clay and related materials. *American Mineralogist*, 36, 182-201.
- Breck, D.W. 1974. *Zeolite molecular sieves*. Wiley-Interscience, New York, 771 p.
- Breen, C., Deane, A.T. and Flaynn, J.J. 1987. The acidity of trivalent cation-exchanged montmorillonite: Temperature-programmed desorption and infrared studies of pyridine and n-butylamin. *Clay Minerals*, 22, 169-178.
- Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadel, P. and Klapyta, Z. 1997. Acid activated organoclays: Preparation, characterization and catalytic activity of acid-treated tetraalkylammonium exchanged smectites. *Langmuir*, 13, 6473-6479.
- Brindley, G.W. and Pedro, G. 1972. Report of the AIPEA Nomenclature Committee, *AIPEA Newsletter*, 4, 3-4.
- Brindley, G.W. 1975. Thermal transformations of clays and layer silicates. *Proceedings of the International Clay Conference*. Applied Publishing Ltd. Wilmette, Illinois, USA.

- Brindley, G.W. 1978. Thermal reactions of clay and clay minerals. *Ceremica*, 24, 217-224.
- Brown, D.R. and Rhodes, C.N. 1997a. Bronsted and Lewis acid catalysis with ion exchanged clays. *Catalysis Letters*, 45, 35-40.
- Brown, D.R. and Rhodes, C.N. 1997b. A new technique for measuring surface acidity by ammonia adsorption. *Thermochimica Acta*, 294, 33-37.
- Carter, D.L., Hheilman, M.D. and Gonzalez, C.L. 1965 , "Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate mineral" , *Soils Sci.* 100, 356-360
- Cavallaro, N. and Mc Bridge, M.B. 1984. Effect of selective dissolution on charge and surface properties on acid soil clay. *Clays and Clay Minerals*, 32, 283-290.
- Ceylan, H. ve Sarıkaya, Y. 1988. Isıl olarak işlenmiş bazı silikajellerin özgül yüzey alanlarının tayini. *Doğa Tu. Kim. D.*, 12, 147-156.
- Ceylan, H. ve Sarıkaya, Y. 1989. HNO₃ aktivasyonu ve ısıl işlemin Eskişehir sepiolitinin yüzey asitliği üzerine etkisi. *Doğa Tu. Kim. D.*, 13(2), 130-137.
- Ceylan, H., Yıldız, A. and Sarıkaya, Y. 1993. Investigation of the adsorption of fatty acids on sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 41, 101-107.
- Chitnis, S.R. and Sharma, M.M. 1997. Industrial applications of acid treated clays as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 32, 93-115.
- Chiu, Y.C., Huang, L.N., Uang, C.M. and Huang, J.F. 1990. Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes. *Colloid and Surfaces*, 46, 327-337.
- Chiou C.T. and Rutherford D.W. 1997. "Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 45, No. 6, 867-880
- Clarke, G. (Ed.) 1989. *Industrial Clays: A Special Review*. Industrial Minerals, London.
- Coats, A.W. and Redfern, J.P. 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201, 68-69.
- Corma, A., Pariente, J.P., Vornes, V. and Mifsud, A. 1984. Surface acidity and catalytic activity of a modified sepiolite. *Clay Minerals*, 19, 673-676.
- Çokça, E. 1993. Metilen mavisi deneyi ile killerin katyon değişim kapasitelerinin tespiti, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, 335-344.
- Dalgada, A., Gonzalez Caballero, F. and Bruque, J.M. 1986. On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions.

- Journal of Colloid Interface Science, 113, 202-211.
- Dandy, A.J. and Tabbiruka, M.S.N. 1975. The effect of heating in vacuo on the microporosity of sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 23, 428-430.
- Dekany, I., Szanto, F., Nagy, L.G. and Foti, G. 1975. Adsorption of liquid mixtures on bentonite and organophilic bentonite. *Journal of Colloid Interface Science*, 50, 265-271.
- Demir, E. 2008. Isıl işlemin bir bentonitin katyon değiştirme kapasitesi, adsorpsiyon, gözenekliliği, yüzey alanı ve yüzey asitliği gibi bazı fizikokimyasal özelliklerine etkisi. Doktora tezi. Anlra Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Diamond, S. 1970. Pore size distributions in clay. *Clays and Clay Minerals*, 18, 7-23.
- Eberl, D. and Hower, J. 1976. Kinetics of illite formation. *Geological Society of America Bulletin*, 87, 1326-1330.
- Eslinger, E. and Pevear, D.R. 1988. *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers: SEPM Short Course Notes No. 22*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, Oklahoma.
- Everett, D.H. and Stone, F.S. 1958. *The Structure and Properties of Porous Materials*. Butterworth, London
- Ewing, G.W. 1975. *Instrumental Method of Chemical Analysis*. Mc. Graw Hill, New York.
- Francis, C.W. 1977. Adsorption of polyvinyl pyrrolidone on reference clay minerals. *Soil Science*, 115, 40-54.
- Fraser, A.R. and Russel, J.D. 1969. A spectrophotometric method for determination of cation-exchange capacity of clay minerals. *Clay Minerals*, 8, 229-230.
- Frenkel, M. 1974. Surface acidity of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 22, 435-441.
- Gillson, J.L. 1960. *Industrial Minerals and Rocks*. The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York.
- Graham, D. 1955. Characterization of physical adsorption systems. III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons. *Journal of Physical Chemistry*, 59, 896-900.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. 1982. *Adsorption surface area and porosity*, 2nd ed., Academic Press, London.

- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. 1982. Adsorption surface area and porosity, 2nd ed., Academic Press, London.
- Grim, R.E. 1968. Clay Mineralogy: 2., McGraw-Hill Book Company, New York, 31,125.
- Grim, R.E. 1962. Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York.
- Grim, R.E. and Güven, N. 1978. Bentonites-Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology, 24, Elsevier, New York, p. 256.
- Grim, R.E. 1988. The history of the development of clay mineralogy. Clays and Clay Minerals, 36, 97-101.
- Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z. and Mingelgrin, U. 2004. Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long-and short-chain organoclays. Applied Clay Science, 24; 159-166.
- Güler, Ç. and Sarier, N. 1990. Kinetics of the thermal dehydration of acid-activated montmorillonite by the rising temperature technique. Thermochimica Acta, 159, 29-33.
- Heilman, M.D., Carter, D.L and Gonzalez, C.L.1965, "Ethylene glycol monoethyl ether (EGME) tekniqe for determining soil-surface area", Soils Sci., 100, 409-412
- Heller-Kallai, L. and Mackenzie, R.C. 1989. Interaction of kaolinite with calcite on heating. IV. Rehydrated and recarbonated samples. Thermochimica Acta, 148, 439-444.
- Henmi, T. and Wada, K. 1974. Surface acidity of imogolite and allophane. Clay Minerals, 10, 231-245.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y. ve Barut, A. 1997. Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 51-56, İzmir.
- Jaynes, W.F. and Boyd, S.A. 1991. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. Clay and Clay Minerals, 39; 428-436.
- Johnson, O. 1955. Acidity and Polymerization Activity of Solid Acid Catalysts. Journal of Physical Chemistry, 59, 827-831.
- Joshi, R.C., Achari, G., Horfield, D. and Nagaraj, T.S. 1994. Effect of heat treatment on strength of clays. Journal of Geotechnical Engineering, 120, 1080-1088.

- Karakaya, M. Ç. 2006. Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri. Bizim Büro Basımevi, Ankara.
- Kaya, A., Ören, A.H. and Yükselen, Y. 2006. Marine Georesources and Geotechnology, 24:203-218.
- Keller, W.D. 1986. Compositions of condensates from heated clay minerals and shales. American Mineralogist, 71, 1420-1425.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. 1976. Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley and Sons, p.1032, New York.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. 1976. Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley and Sons, p.1032, New York.
- Kipling J.J. and Wilson R.B. 1960. Adsorption of methylene blue in the determination of surface areas. J. App. Chem., 10, March
- Kipling, J.J. 1965. Adsorption from solutions of nonelectrolytes. Academic Press, London.
- Kapoor, B.S. 1972. Acid character of nontronite: Permanent and pH-dependent charge components of cation exchange capacity. Clay Minerals, 9, 425-437.
- Kumar, P., Jasra, R.V. and Bhat, T.S.G. 1995. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation. Industrial&Engineering Chemistry Research, 34, 1440-1448.
- Küçükçelebi, H. 1997. Katman yapılı kil minerallerinde sorpsiyonun yapıdaki etkisinin kimyasal ve fiziksel yöntemlerle incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Laird, D.A. and Barriuso, E. 1992. Adsorption of atrazine on smectite. Soil Science Society of American Journal 56; 62-67.
- Laird, D.A. and Shang, C. 1997. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 Phyllosilicates. Clays and Clay Minerals, 45, 681-689
- Laszlo, P. 1987. Chemical reactions on clays. Science, 235, 1473-1477.
- Law, P.F. and Morgheim, J.F. 1979. The swelling of clay; I. Basic concepts and empirical equations. Soil Science Society of America Journal, 43, 473-480.
- Levy, R. and Francis, C.W. 1975. Interlayer adsorption of polyvinyl pyrrolidone on montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, 50, 442-450

- Linsen, B.G. 1970. Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts. Academic Press, London
- Luckham, P.F. and Rossi, S. 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advanced colloid and interface science*, 82, 43-92.
- Kipling, J.J. 1965. Adsorption from solutions of nonelectrolytes. Academic Press, London.
- Loeppert, R.H., Zelazny, L.W. and Volk, B.G. 1977. Acidic properties of kaolinite in water and acetonitrile. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 1101-1106.
- Loughnan, F.C. 1969. Chemical weathering on the silica minerals, Elsevier, New York.
- Mingelgrin, U., Kliger, L., Gal, M. and Saltzman, S. 1978. The effect of grinding on the structure and behaviour of bentonites. *Clays and Clay Minerals*, 26, 299-307.
- Mishra, T. and Parida, K. 1997. Transition metal oxide pillared clays. *Journal of Materials Chemistry*, 7(1), 147-152.
- Miyata, H., Mukai, T., Ono, T. and Kubokawa, Y. 1988. Acidic properties of molybdenum oxide highly dispersed on titania. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 84(11), 4137-4143.
- Moore, D.M. and Reynolds, Jr.R.C. 1997. X- ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. 2nd ed., Oxford, pp. 190-193, New York.
- Morimoto, T., Imai, J. and Nagao, M. 1974. Infrared spectra of n-butylamine adsorbed on silica-alumina. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(7), 704-708.
- Morterra, C. and Cerrato, G. 1999. Titrating surface acidity of sulfated zirconia catalysts: is the adsorption of pyridine a suitable probe. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 2825-2831.
- Mortland, M.M. and Raman, K.V. 1968. Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation, and structure. *Clays and Clay Minerals*, 16, 393-398.
- Mounts, T.L. 1981. Chemical and physical effects of processing fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 58, 51A-54A
- Mozas, T., Bruque, S. and Rodriguez, A. 1980. Effect of thermal treatment on lanthanide montmorillonites: Dehydration. *Clay Minerals*, 15, 421-428.

- Murray, H.H. 1991. Overview-clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5, 379-395.
- Murray, H.H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34, 39-49.
- Murray, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. *Applied Clay Science*, 17; 207-221.
- Nagy, B. and Bradley, W.F. 1955. The structural scheme of sepiolite, *American Mineralogists*, 40, 885-892.
- Noyan, H. 2001. Isıl işlem ve asit aktivasyonu ile Çankırı bentonitinin gözenekli yapısının geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Noyan, H., Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2006. The effect of heating on the surface area, porosity and surface acidity of a bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 54(3), 375-381.
- Nutting, P.G. 1943. Adsorbent clays, their distribution, properties, production and uses. U.S., Geological Survey Bulletin, 928-E, 127-221.
- Önal, M., 1991. Bentonitik bir kilin adsorplama özelliklerinin değiştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. and Bozdoğan, İ. 2002. The effect of acid activation on some of the physicochemical properties of bentonite. *Turkish Journal of Chemistry*, 26; 409-416
- Önal, M. and Çelik, M. 2006. Polymethacrylamide/Na-montmorillonite nanocomposites synthesized by free-radical polymerization. *Material Letters*, 60; 48-52.
- Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2007. Thermal behavior of a bentonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 90(1), 167-172.
- Özdemir, A. ve Özcan, E. 2007. Bentonitin sondaj mühendisliği özellikleri. *Jeofizik Bülteni*, Sayı: 54, s. 352-357
- Parker, J.C., Zelazny, J.W. and Amos, D.F. 1980. Swelling components of compacted Ca montmorillonite, *Clays and Clay minerals*, 28, 135-141.
- Pinnavaia, T.J. 1983. Intercalated clay catalysts. *Science*, 220, 365-371.

- Parfitt, G.D. and Greenland, D.J. 1970. The adsorption of poly(ethyleneglycols) on clay minerals. *Clay Minerals*, 8, 305-315.
- Parfitt, G.D. and Sing, K.S.W. 1976. Characterization of powder surface. Academic Press, London.
- Paradas, G.E., Sanchez, V.M. and Campo, C.A. 1993. Influence of physicochemical properties and acid-activated bentonite in bleaching of olive oil. *Journal of Chemical Technology&Biotechnology*, 57-213, 216.
- Parry, E.P. 1963. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*, 2, 371-379.
- Plesch, P.H. and Dobertson, R.H.S. 1948. Adsorption onto inorganic surfaces, *Nature*, 161, 1020-1021.
- Reichle, W.T. 1985. Catalytic reactions by thermally activated synthetic, anionic clay minerals. *Journal of Catalysis*, 94, 547-557.
- Roth, C.B., Jackson, M.L. and Syers, J.K. 1969. Diffraction effect on structural ferrous ferric iron ratio and CEC of vermiculites and soils. *Clays and Clay Minerals*, 17, 253-264.
- Ruitz-Hitzky, E. 2001. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, *Journal of Materials Chemistry*, 11, 86-91.
- Sabah, E. ve Çelik, M.S. 1999. Sepiolit : Özellikleri ve kullanım alanları. 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 132-146, İzmir.
- Sabah, E. ve Çelik, M.S. 2006. Atık sulardaki kirleticilerin sepiolit ile uzaklaştırılması. *Kibited*, 1(1), 55-72.
- Sailey, G.W. and Karichoff, S.W. 1973. "UV-VIS"., Spectroscopy in the characterization of clay mineral surfaces. *Analytical Letters*, 6(1), 43-49.
- Sherman, G., Ikawa, H., Uehara, G. and Okazaki, E. 1962. Types of occurrence of nontronite and nontronite-like minerals in soils. *Pacific Science*, 16, 57-62.
- Sarıkaya, Y. 1987. Killerin önemi ve özellikleri. III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri: 13-32 (eds. A.G. Türkmenoğlu ve O. Akıman) ODTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.

- Sarıkaya, Y., Ulusoy, H. ve Bozdoğan, İ. 1987. Magnezit ve dolomitli bir kilin adsorplama özellikleri üzerine ısı aktivasyonunun etkisi. III. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiriler, 161-167.
- Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B. and Alemdaroğlu, T. 2000. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 48(5), 557-562.
- Sarıkaya, Y. and Aybar, S. 1978. The adsorption of NH₃, N₂O and CO₂ gases on the 5A molecular sieve. *Communications, Fac. Sci. Uni., Ank.* 24B/5, 33-39.
- Sarıkaya, Y. ve Ceylan, H. 1989. Eskişehir sepiolitinin gözenek yapısı, *Doğa Tu Kim. D.*, 13, 174-181.
- Sarıkaya, Y. 1981. Heterojen katalizörlerde yüzey alanı tayini ve porozimetri. *Doğa Tu. Temel Bil. D.*, 5, 203-212.
- Sarıkaya, Y. 1987. Killerin önemi ve özellikleri. III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri: 13-32 (eds. A.G. Türkmenoğlu ve O. Akıman) ODTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara
- Sarıkaya, Y., Önal, M. ve Bozdoğan, İ. 1993. Bentonitle bir kilin adsorplama özelliklerinin değiştirilmesi. VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Boğaziçi Üniversitesi, 491-499, İstanbul
- Slade, P.G., Quirk, J.P. and Norrish, K. 1991. Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge. *Clays and Clay Minerals*. 39, 234-238.
- Stubican, V. and Rustum, R. 1961. Infrared spectra of layer – structure silicates. *Journal of the American Ceramic Society*, 44, 625-627.
- Suquet, H., De la Calle, C. and Pezerat, H. 1975. Swelling and structural organization of saponite. *Clays and Clay Minerals*, 23, 1-9.
- Taşer, M. 1998. Kil Minerallerinde adsorpsiyonun etkisinin kırınım yöntemleriyle incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tettenhorst, R. and Doberson, H.E. 1973. X-ray diffraction aspects of montmorillonites. *American Mineralogists*, 58, 73-80.
- Thomson, A.P., Puthie, D.M. and Wilson, M.J. 1972. Randomly orientated powders for quantitative x-ray determination of clay minerals. *Clay Minerals*, 9, 345-348.

- Tonbul, Y. ve Yurdakoç, M.K. 1997. Killerin dehidrasyonu ve dehidroksilasyon kinetiklerinin termogravimetrik analiz yöntemleriyle incelenmesi. VIII. Ulusal Kil Sempozyumu DPÜ, Kütahya.
- Tonbul, Y. and Yurdakoç, K. 2001. Thermogravimetric investigation of the dehydration kinetics of KSF, K10 and Turkish bentonite. Turkish Journal of Chemistry, 25, 333-339.
- Tsuzuki, Y. and Nagasawa, K. 1969. A transitional stage to the 980 0C exotherm of kaolin minerals. Applied Clay Science, 3, 87-102.
- Ulusoy, H. 1987. Bentonitik bir kilin adsorplama özelliklerinin ısı aktivasyonu ile değişimi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ustaoglu, H.A. 2007. Killerin yapısı ve faydaları. Sızıntı Dergisi, 337, 7-9.
- Van Olphen, H. 1963. Clay Colloid Chemistry. Interscience Pub., New York.
- Van Olphen, H. (1991). An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Reprint edition, Krieger Publishing Company.
- Velde, B. 1992. Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance. Chapman & Hall, London, 198 p.
- Von Gross, A.F.K. and Guggenheim, S. 1989. Dehydroxylation of Ca- and Namontmorillonite. American Mineralogists, 74, 627-636.
- Xu, W., Jhonston, C.T., Parker, P. and Angew, S.F. 2000. Infrared study of water sorption on Na-Li-,Ca- and Mg-exchanged (Swy-1and Saz-1) montmorillonite. Clay And Clay Minerals 48; 120-131.
- Yalçın, D. 2000. Atık sulardaki ağır metallerin bentonitlerle temizlenmesi. master semineri, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yaylalı, G., Değirmenci, S., Şirin, B. ve Akarlar, N. 2001. Türkiye’de döküm bentonitlerinin 2000’lerde iyileştirilmesi. T.M.M.O.B. Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 126, 12-19.
- Yılmaz, H. 2004 Killerin zenginleştirilmesinde zenginleşme oranlarının X-ışını difraksiyon yöntemiyle belirlenmesi ve farklı sektörlerde kullanım olanaklarının araştırılması. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilim Dalı, İzmir.

- Yong, B.N. and Warkentin, B.P. 1975. Soil properties and behaviours. Elsevier Scientific Publishing Company, New York.
- Yüce, E. 1999. Bentonit Envanteri, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği.
- Yülselen Y. and Kaya A. 2006. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Vol. 32, No.7, 931-936
- Yülselen Y. and Kaya A. 2006. Prediction of cation Exchange capacity from soil index properties. Clay and Clay Minerals, 41, 827-837
- Zhao, X, Urano, K and Ogasawara, S. 1989, " Adsorption of polyethylene glycol aqueous solution on montmorillonit clays"Colloid and Polimer Science, Vol. 267, No.10, 888-905.
- Weaver, C.E. and Pollard, L.D. 1973. The Chemistry of Clay Minerals, Elsevier, 213 pp.
- Wentworth, S.A. 1970. Illite, Clay Science, 3, 140-155.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Esra YALÇIN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 11.04.1984

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Aydınlıkevler İnönü Süper Lisesi (1998-2002)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2003-2007)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim
Dalı (Eylül 2007- Eylül 2010)