

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİL KARAKTERİZASYONUNDA ÖN İŞLEMLERİN ETKİSİ VE UYGULAMALARI

TÜLAY ARASAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2015

ONAY SAYFASI

Tezin Başlığı: Kil Karakterizasyonunda Ön işlemlerin Etkisi ve Uygulamaları

Tezi Hazırlayan: Tülay ARASAN

Sınav Tarihi: 24.06.2015

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Asım KÜNKÜL (Başkan)

İnönü Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nurdan BAHAR

Tunceli Üniversitesi

Doç.Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR(Danışman)

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

“Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kil Karakterizasyonunda Ön İşlemlerin Etkisi ve Uygulamaları” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.”

Tülay ARASAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİL KARAKTERİZASYONUNDA ÖN İŞLEMLERİN ETKİSİ VE UYGULAMALARI

Tülay ARASAN

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

xi + 76 sayfa

2015

Danışman: Doç. Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

Bu çalışmanın amacı; doğal adsorban olarak kullanılan kilin ön işlemlere tabi tutularak karakterizasyonunun belirlenmesidir. Kil, asit, baz, tuz, nötr ortamlara farklı süre, konsantrasyon ve sıcaklıklarda tabi tutularak kil numuneleri sentezlenmiştir. Elde edilen kil numunelerinin yapı ve yüzey özellikleri XRF, FT-IR, XRD, SEM, TGA-DTA, Boehm titrasyonu, metilen mavisi ve iyot adsorpsiyonu ile incelenmiştir.

Kilin adsorpsiyon özellikleri yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, mikrogözenekliliği ve yüzey fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır. Yüzey analizleri sonuçlarına göre seçilen sentezlenmiş kil numuneleri ile sulu çözeltiden bakır adsorpsiyonu yapılarak herhangi bir ön işleme tabi tutulmamış kil numunesi ile adsorpsiyon etkinlikleri karşılaştırılmıştır. En iyi sonuç K16 numunesinden alınmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Kil, riyolit, karakterizasyon, adsorpsiyon.

ABSTRACT

M.S. Thesis

EFFECT OF PRETREATMENT AND APPLICATIONS AT CLAY CHARACTERIZATION

Tülay ARASAN

INONU University

Graduate School of Naturel and Applied Science

Department of Chemical Engineering

xi + 76 pages

2015

Supervisor: Associate Prof. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

The purpose of this study the characterization is performed by subjecting the pretreated clay that used as natural adsorbent. The clay samples were synthesized by subjecting clay with acid, base, salt, neutral media at different time, concentration and temperatures. The structure and surface properties of clay were examined by XRF, FT-IR, XRD, SEM, TGA- DTA, Boehm titration, and adsorption of methylene blue and iodine.

Adsorption properties of clay are due to wide surface area, surface functional groups and microporosity. Adsorption from aqueous solutions of copper is done with synthesized that selected according to surface analysis results were compared with samples of clay have not undergone any pre-treatment. The best results were taken from sample K16.

KEY WORDS: Clay, rhyolite, characterization, adsorption.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren bilgilerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR' e, Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında çalışma imkanı sunan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığına,

Ve her zaman sevgisi ve ilgisiyle yanımda olan canım annem Derman ARASAN ve canım babam Haydar ARASAN ' a

Teşekkür ederim.

2014-31 No'lu proje kapsamında desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Kıl Mineralleri	4
2.1.1. Serpentin-kaolin grubu.....	10
2.1.2. Talk-profillit grubu	11
2.1.3. Simektit	12
2.1.4. Vermikülit grubu.....	14
2.1.5. İllit-mika grubu	14
2.1.6. Klorit grubu.....	15
2.1.7. Sepiolit-paligorskit grubu	16
2.2. Volkanik Kayaçların Tanımlamaları	16
2.2.1. Riyolit	17
2.3. Adsorpsiyon.....	20
2.3.1. Adsorpsiyon türleri	22

2.3.2. Adsorpsiyon termodinamiği.....	23
2.3.3. Adsorpsiyon izotermi.....	24
2.3.4. Adsorpsiyon izoterm denklemleri.....	25
2.4. Killerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler.....	29
2.4.1. FT-IR (Fourier transform infrared spektroskopisi) tekniği	29
2.4.2. XRD (X- ışınları difraktometresi) tekniği.....	29
2.4.3. Termal analiz yöntemleri	30
2.4.4. SEM veya taramalı elektron mikroskobu.....	30
2.4.5. XRF X-ışınları floresan spektrometresi	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1. Materyal.....	33
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	33
3.1.2. Kullanılan alet ve düzenekler.....	36
3.2. Yöntem	37
3.2.1. Boehm titrasyonu	37
3.2.2. Sulu çözeltiden iyot adsorpsiyonu	38
3.2.3. Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu.....	38
3.2.4. Adsorpsiyon çalışmaları.....	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	40
4.1. Elde Edilen Numunelerin Yapı ve Yüzey Analizleri	40
4.1.1. Elementel ve XRF analizi	40
4.1.2. Boehm titrasyonu	41
4.1.3. Sulu çözeltiden iyot ve metilen mavisi adsorpsiyonu	43
4.1.4. SEM analiz sonuçları	45
4.1.5. XRD analiz sonuçları	50
4.1.6. FT -IR analiz sonuçları	54

4.1.7. DTA- TGA analiz sonuçları.....	58
4.2. Adsorpsiyon Sonuçları	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	65
5.1. Sonuçlar	65
5.2. Öneriler	66
KAYNAKLAR.....	66
EKLER	73
ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG_o	Adsorpsiyon serbest entalpisi
ΔS_o	Adsorpsiyon entropisi
ΔH_o	Adsorpsiyon entalpisi
μ_a	Kimyasal potansiyel
R	İdeal gaz sabiti
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
SEM	Scanning Electron Microscope
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
XRD	X-Işınları Difraktometresi
XRF	X-Işınları Floresans Spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 a. Tetrahedron yapıtaşı, b. Oktahedron yapıtaşı	5
Şekil 2.2 a. Tetrahedron yapıtaşı, b. Tetrahedronların hekzagonal yapıda düzenlenmesi ile oluşturulan tetrahedron tabakası, c. Oktahedron yapıtaşı, d. Oktahedron yapıtaşlarının oluşturduğu oktahedron tabakası.	5
Şekil 2.3. Dioktahedral ve trioktahedral yapılar.	6
Şekil 2.4 a. İki katmanlı TO (1:1), b. Üç katmanlı TOT (2:1) kil tabakaları.	7
Şekil 2.5 a. TO (1:1) (kaolin, halloysit), b. TOT (2:1) kil tabakaları (montmorillonit, illit).	7
Şekil 2.6. Tetrahedral ve oktahedral katmanlardan oluşan 2:1 tabakası (Simektit)	8
Şekil 2.7. Kaolinit mineralinin şematik gösterimi.....	11
Şekil 2.8. Talk minerali	12
Şekil 2.9. Montmorillonit mineralinin şematik gösterimi.	13
Şekil 2.10. İllit mineralinin şematik gösterimi.	15
Şekil 2.11. Adsorpsiyon izoterm tipleri.	25
Şekil 2. 12. Atom enerji seviyeleri ve karakteristik emisyonlar.....	32
Şekil 4. 1. İşlem görmemiş kilin SEM görüntüsü.....	45
Şekil 4. 2. Asitlerle muameleme edilmiş kilin SEM görüntüsü	46
Şekil 4. 3. Bazlarla muameleme edilmiş kilin SEM görüntüsü	47
Şekil 4. 4. Çözücü ve tuz ve nötr ortamlarla muamele edilmiş kilin SEM görüntüsü	48
Şekil 4. 5. NaOH ile farklı sıcaklıklarda muamele edilmiş kilin SEM görüntüsü	49
Şekil 4. 6. H ₃ PO ₄ ile farklı konsantrasyonlarda muamele edilmiş kilin SEM görüntüsü	50
Şekil 4. 7. İşlem görmemiş kilin XRD spektrumları.....	51

Şekil 4. 8. Asitlerle muamele edilmiş kilin XRD spektrumları	51
Şekil 4. 9. Bazlarla muamele edilmiş kilin XRD spektrumları	52
Şekil 4. 10. Çözücü, nötr ve tuz ortamlarla muamele edilmiş kilin XRD spektrumları.....	52
Şekil 4. 11. NaOH ile farklı sıcaklıklarda muamele edilmiş kilin XRD spektrumları.....	53
Şekil 4. 12. H ₃ PO ₄ ile farklı konsantrasyonlarda muamele edilmiş kilin XRD spektrumları..	53
Şekil 4. 13. İşlem görmemiş kilin FT-IR spektrumları	54
Şekil 4. 14. Asitlerle muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları	55
Şekil 4. 15. Bazlarla muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları	56
Şekil 4. 16. Çözücü tuz ve nötr ortamlarla muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 4. 17. NaOH ile farklı sıcaklıklarda muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları	57
Şekil 4. 18. H ₃ PO ₄ ile farklı konsantrasyonlarda 500 °C muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 4. 19. K13 örneğinin DTA - TGA spektrumları.....	58
Şekil 4. 20. K14 örneğinin DTA - TGA spektrumları.....	59
Şekil 4. 21. K15 örneğinin DTA - TGA spektrumları.....	59
Şekil 4. 22. K16 örneğinin DTA - TGA spektrumları.....	60
Şekil 4. 23. K17 örneğinin DTA - TGA spektrumları.....	60
Şekil 4. 24. K18 örneğinin DTA - TGA spektrumları.....	61
Şekil 4. 25. K19 örneğinin DTA - TGA spektrumları.....	61
Şekil 4. 26. K20 örneğinin DTA - TGA spektrumları.....	62
Şekil 4. 27. K, K3, K6, K16, K20 numunelerinin adsorpsiyon değişimleri.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Fillosilikatların (kil minerallerinin) sınıflandırılması	10
Çizelge 3.1. Elde edilen kil numunelerinin kodları.....	35
Çizelge 3.2. Kullanılan kimyasal maddeler.	36
Çizelge 4.1. Ham örneğin XRF ve elementel analiz sonuçları	40
Çizelge 4.2. Kil numunelerinin Boehm titrasyon değerleri ve pH ölçümleri.....	42
Çizelge 4.3. Metilen mavisi ve iyot adsorpsiyonu sonuçları.....	44
Çizelge 4.4. Freundlich İzoterm sabitleri ve düzeltme faktörleri	64

1. GİRİŞ

Kil, ilk insanlardan bu yana kullanıldığı bilinen en eski endüstriyel ham maddedir. Tarih öncesi çağlardan, cilalı tas devri Mezopotamya (neolithic) olarak adlandırılan dönemde, Mısır'daki Nil nehri çevresinde, Fırat ve Dicle nehirleri arasındaki Çatalhöyük yerleşkesinde karsımıza çıkması, kilin çok eski zamanlardan beri insanların ana malzemesi olduğunu doğrulamaktadır [1]. Killer yaklaşık olarak dokuz bin yıldan beri inşaat malzemesi olarak kullanılmaktadır. İlk yazılar kil levhalar üzerine yazılmıştır. Sabun yerine kullanılagelen ilk temizlik maddesinin de kil olduğu sanılmaktadır.

Volkanik kayaçların, güçlü hava akımlarının etkisiyle aşınması sonucu oluşan kil mineralleri, ya bulundukları yerde ya da rüzgar ve su ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır [2,3]. Kendiliğinden 2 μm 'nin altındaki partiküllere dağılabilen kil mineralleri, hidratlanmış alüminyum, magnezyum ve demir silikatlarıdır. Killer içinde kaolinit, simektit, illit, klorit, paligorskit ve sepiolit gibi kil mineralleri yanında zeolit, feldispat, karbonat, silika polimorfları gibi çok sayıda kil dışı mineral az ya da çok miktarda bulunabilmektedir. Kil minerallerinin türü yanında çokluğu ve kil dışı minerallerin azlığı killerin ekonomik değerini yükseltmektedir. Doğada saf kil mineraline ender olarak rastlanmaktadır. Mineral içerikleri ve minerallerinin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilmektedir [2,4].

Killer ve kil mineralleri, birçok bilim dalının, sanatın ortak çalışma alanlarından biri olmuştur. Seramik ve heykel sanatının da temel malzemelerinden olan kil, su ile ıslatıldığında plastik çamur haline getirilebilmesi ve bu sayede işlenerek kolaylıkla şekillendirilebilmesi yani kısacası, biçimlendirmeye uygunluğu açısından her dönem tercih edilmiştir. Günümüzde, killer plastiklik, nem tutma ve mukavemetleri yanında organik ya da inorganik her türlü iyonla yer değiştirmesi, yüksek adsorplama özeliği ve katalitik etkinlikleri gibi diğer teknolojik özellikleri nedeniyle 100'ü aşkın alanda endüstriyel ham madde olarak kullanılmaktadır.

Killerin kullanım alanlarına bakıldığında; seramik ve çimento üretiminden; kâğıt, 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 [3-11].

Killerin farklı amaçlarla farklı alanlarda kullanılmalarına olanak sağlayan, doğada yaygın olarak bulunuşları ile kil minerallerinin sahip oldukları üstün kimyasal ve fiziksel özellikleridir [12]. Killerin kullanımından önce mineralojisi ve kimyasal bileşimi yanında termal davranışlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Kil mineralleri volkanik tüflerin değişiminden ya da tabakalı silikatların hidratlanması ile oluşur. Hava koşulları, pH ve ortamdaki katyonlar kil minerallerinin oluşumunda etken olmaktadır. Ortamda yüksek miktarda K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} bulunuşu öncelikle montmorillonit ve illit gibi üç katmanlı kil minerallerinin oluşmasına neden olur. Eğer K^+ iyonları fazla ise illit mineralleri, Mg^{2+} iyonları fazla ise montmorillonit mineralleri, çok fazla Mg^{2+} iyonunun varlığı halinde de klorit minerali oluşur. Asidik ortamda iki katmanlı kaolinit minerali oluşmaktadır. Mikalar küçük partiküllere ayrıldıkça K^+ iyonu değiştirme kapasiteleri artar ve illite dönüşürler. İlitin K^+ kaybı ve de tabakaları aralanmaya devam ederse K^+ yerine eğer ortamda varsa Ca^{2+} ve Mg^{2+} geçer. Bu gelişme ile illit, vermikülite veya montmorillonite dönüşür.

Killerin tanımlanması için birbirinden farklı birçok yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerden sadece birini kullanarak kayaçlar hakkında karar vermek son derece güçtür. Bu nedenle, birkaç yöntem uygulanarak sonuçların birleştirilmesiyle kayaçlar 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 [13].

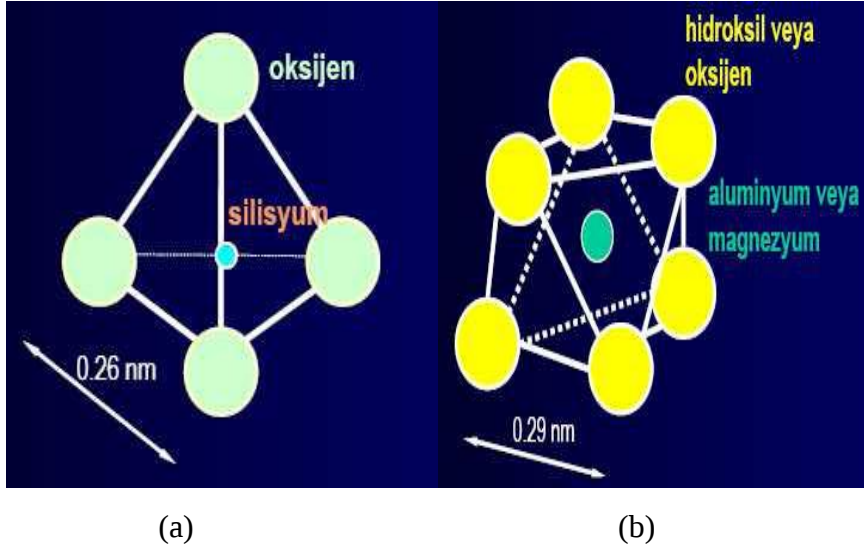
Bu alışmada, Battalgazi/ Malatya yöresinden alınan riyolit tipi kayaç numunesinin elek analizi yapıldıktan sonra asit, baz, tuz ve nötr ortamlarda davranışları XRF, XRD, SEM, FTIR gibi çeşitli enstrümental analiz yöntemleriyle incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

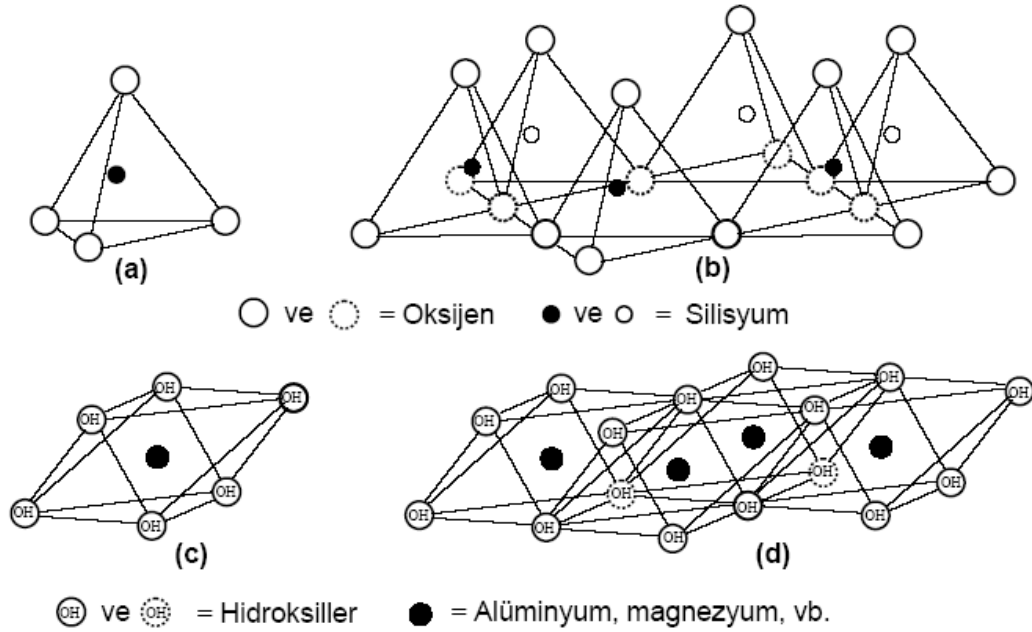
2.1. Kil Mineralleri

Su içinde uzun süre tutulduğunda partikülleri kendiliğinden büyük ölçüde 2µm altında dağılabilen tabakalı veya lifli yapıdaki alüminyum-magnezyum-demir silikatlar kil mineralleridir. Kil minerallerinden en az birini büyük ölçüde içeren kayalara kil adı verilir. Güçlü hava akımlarının etkisi altında magmatik tüflerin aşınması ile oluşan killer ya bulundukları yerlerde ya da su ve rüzgar ile taşınarak başka yerde büyük yataklar halinde depolanmaktadır.

Kil minerallerinin tetrahedron (düzgün dört yüzlü) ve oktahedron (düzgün sekiz yüzlü) olmak üzere farklı iki yapıtaşından oluştuğu ilk olarak Pauling (1930) tarafından X ışınları difraksiyonu ile belirlenmiştir [14]. Killerin yapıtaşları Şekil 2.1’de şematik olarak verilmiştir. Tetrahedronlarda, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise dört adet oksijen atomu bulunacak şekilde atom grupları bir araya gelmiştir. Tetrahedronların tabanları aynı düzlemde kalmak koşuluyla köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden oluşan yapıya tetrahedron katmanı (T) ya da silika katmanı denir. Oktahedronlarda, merkezinde alüminyum atomu, köşelerinde ise altı adet oksijen atomu/hidroksil bulunur. Bu oktahedronların birer yüzeyleri aynı düzlemde kalmak koşuluyla köşelerinden oksijen köprüleri ile birleşmesinden oluşan yapıya oktahedron katmanı (O), gibsit katmanı ya da alümina katmanı adı verilir. Tetrahedron ve oktahedron katmanlarının oluşumu Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



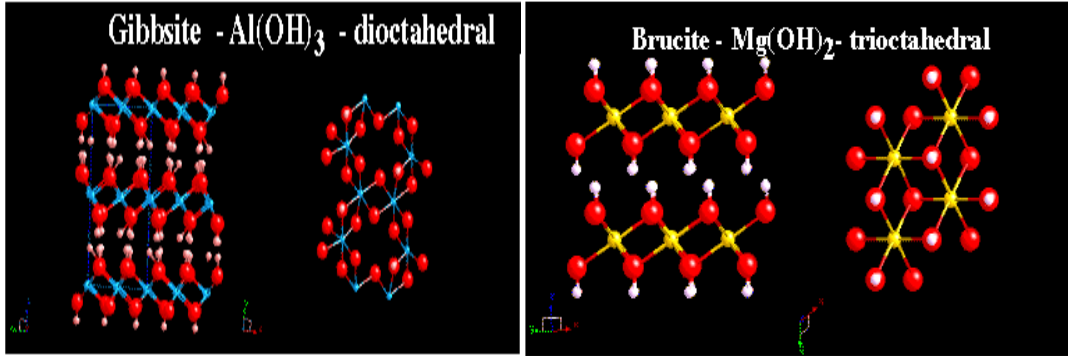
Şekil 2.1 a. Tetrahedron yapıtaşı, **b.** Oktahedron yapıtaşı [15]



Şekil 2.2 a. Tetrahedron yapıtaşı, **b.** Tetrahedronların hegzagonal düzende birleşimi ile oluşturulan tetrahedron tabakası, **c.** Oktahedron yapıtaşı, **d.** Oktahedron yapıtaşlarının oluşturduğu oktahedron tabakası [16].

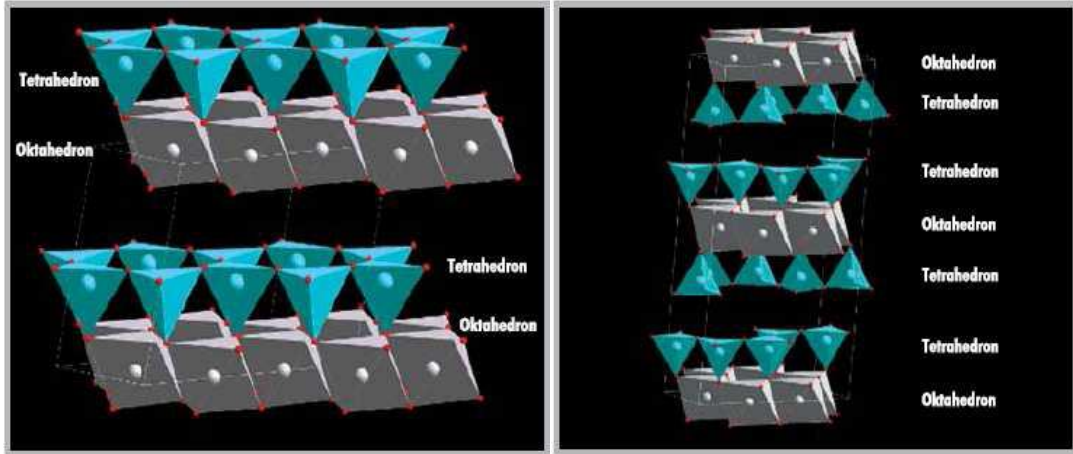
Oktahedral katman, oktahedronların hepsinde veya üçte ikisinde katyon bulunmasına göre trioktahedral ve dioktahedral olmak üzere iki şekilde bulunur [17]. Şekil 2.3'te dioktahedral ve trioktahedral yapılar şematik olarak gösterilmiştir. Yük

denkliğinin sağlanabilmesi için alümina katmanındaki oktahedronlardan yalnızca 2/3'sinin merkezinde alüminyum (Al^{3+}) atomu bulunmakta, geri kalan 1/3'i 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 [3,16,18,19]. Bu düzenlemeyle de trioktahedral yapı (üçlü düzgün sekizyüzlü) oluşmaktadır.



Şekil 2.3. Dioktahedral ve trioktahedral yapılar [20].

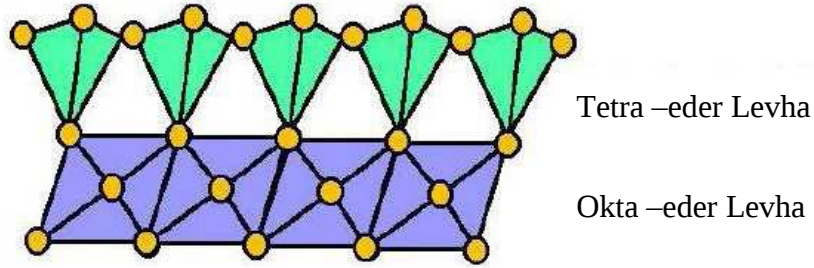
Tetrahedron ve oktahedron katmanlarının üst üste ve yan yana paket şeklinde bir araya getirilmesi ve ortak konumda bulunan oksijen iyonlarıyla birbirine bağlanması ile kil tabakaları oluşur. Bir tetrahedron katman ile bir oktahedron katmanının bağlanmasıyla kalınlığı 0,72 nm olan iki katmanlı kil tabakası (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 taslarının 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 2.4 ve Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Kil mineralleri için verilen katman ve tabaka tanımlarının birbiri ile karıştırılmaması iyi bir anlatım için büyük önem taşımaktadır.



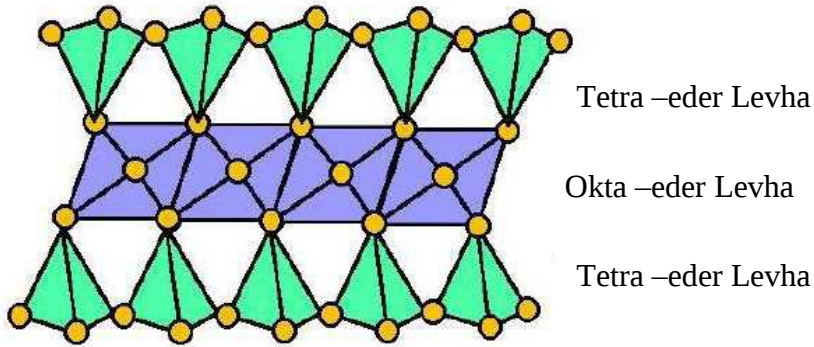
(a)

(b)

Şekil 2.4 a. İki katmanlı TO (1:1), b. Üç katmanlı TOT (2:1) kil tabakaları [21].



(a)



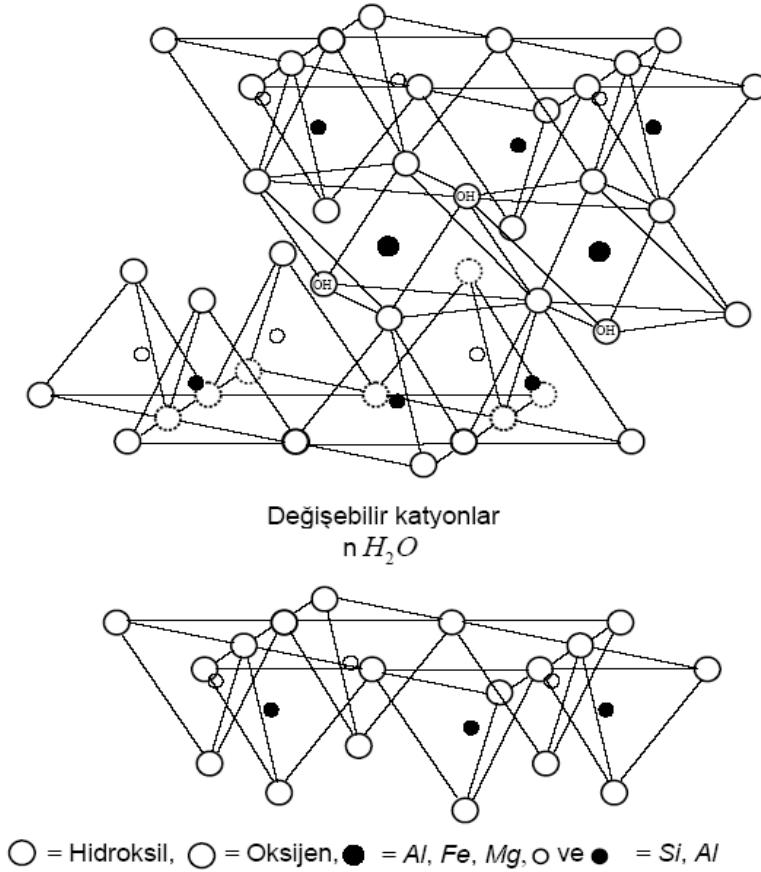
(b)

Şekil 2.5 a. TO (1:1) (kaolin, halloysit), b. TOT (2:1) kil tabakaları (montmorillonit, illit) [15].

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.

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. Tetrahedral ve oktahedral katmanlardan oluşan 2:1 tabakası (Simektit)

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. Tabakalar arasındaki bağlar kovalent ve iyonik yapıda bulunan katmanlar arası bağlara göre zayıftır. Bu nedenle, her türden organik ve inorganik katyonla çözeltide yer değiştirebilirler.

Kil mineralleri silikatlar bünyesinde bulunan fillosilikat grubuna aittirler [17]. Fillosilikatlar tabaka türüne (2:1 ya da 1:1), tabaka yüküne ve tabakalar arasına giren birimlere göre sınıflandırılır [22]. 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.

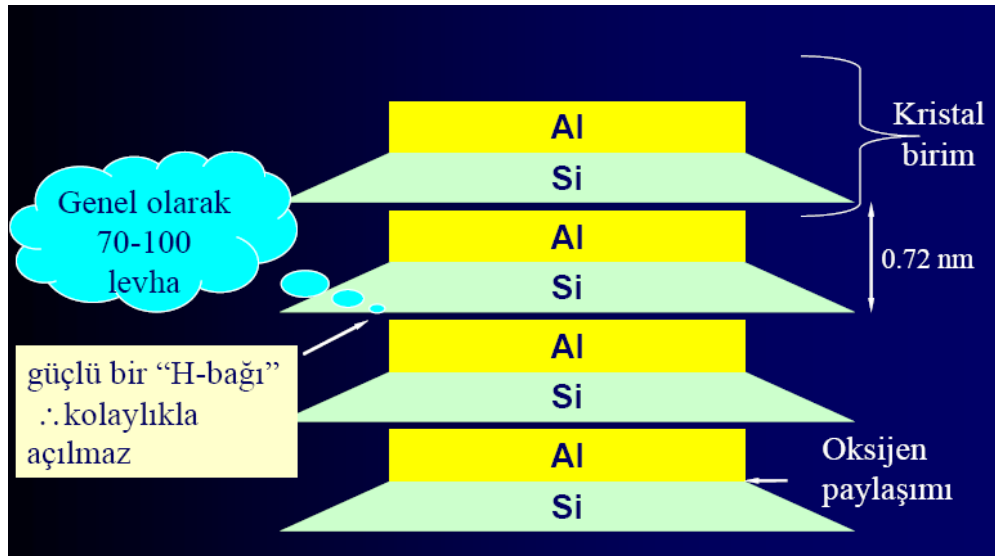
Çizelge 2. 1. Fillosilikatların (kil minerallerinin) sınıflandırılması [23,24].

Tabak a türü	Tabaka yükü	Grup Adı	Alt grup adı (Oktahedral durum)	Türler
1:1	z~0	Serpentin Kaolin	Serpentinler (tO) Kaolinler (dO)	Krizotil, antigorit, lizardit Kaolinit, dikit, nakrit, halloysit
2:1	z~0	Talk- Profillit	Talk (tO) Profillit (dO)	Talk Profillit
	z~0,2-0,6	Simektit	Simektit (tO) Simektit (dO)	Saponit, hektorit Montmorillonit, bidellit, Nontronit
	z~0,2-0,6	Vermikülit	Vermikülit (tO) Vermikülit (dO)	Vermikülit Vermikülit
	0,6<z<0,9	İllit	İllit (tO) İllit (dO)	- İllit, glokonit
	z~1,0 z~2,0	Mika Kırılğan Mika	Mika (tO) Mika (dO) Kırılğan Mika (dO)	Biyotit, flogopit, lepidolit Muskovit, paragonit Margarit
	z~ değişken	Klorit	Klorit (tO-tO) Klorit (dO-dO) Klorit (dO-tO) Klorit (tO-dO)	Fe ²⁺ , Mg, Mn, Ni bileşimliler Donbasit Sudoyit, kokeyit (Li) Tür bilinmiyor
	z~ değişken	Sepiolit- Paligorskit	Sepiolit (tO) Paligorskit (dO)	Sepiolit Paligorskit

2.1.1. Serpentin-kaolin grubu

TO (1:1) tipi fillosilikatlardan serpentin-kaolin grubu minerallerin dioktahedral alt grubu olan kaolin; kaolinit, halloysit, dikit ve nakrit minerallerinden oluşur. Kaolin grubu kil mineralleri, elektrik yükü bakımından nötr 1:1 katmanlarından meydana gelmektedir [21]. İki tabakalı olan kaolinitte

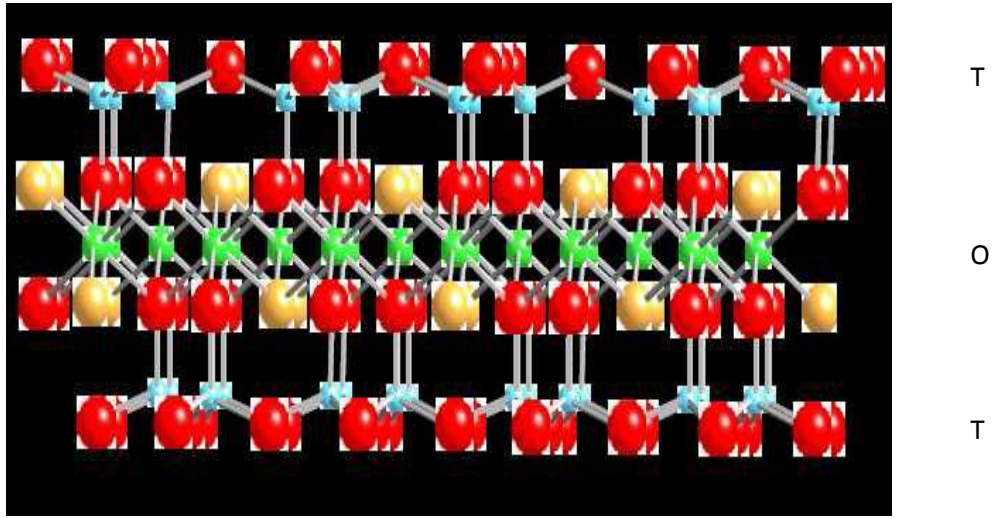
tetrahedronların bulunduğu yüzeyi oksijen tabakası, oktahedronların bulunduğu yüzeyi ise hidroksit tabakası ile kaplıdır. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi bu iki tabaka arasında elektriksel bir çekim gücü meydana gelir ve bu yüzden kaolinit su alıp şişme özelliği göstermez. Halloysitte, kaolinitin aksine tabakalar arasında su molekülleri yer almaktadır. Su alıp kolayca şişebildiğinden toprakta suyun tutulmasında oldukça faydalı bir kil mineralidir. Trioktahedral bir yapıya sahip olan serpentin alt grubu mineralleri ise kil minerallerinden daha küçük tane boyutuna sahip olup nadir olarak bulunurlar.



Şekil 2.7. Kaolinit mineralinin sematik gösterimi [15].

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, kimyasal formülü: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ olan sulu bir magnezyum silikattır. Profillit ise kimyasal formülü: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ olan bir alüminyum silikattır. Her ikisinin de tabakalar arası van der Waals bağları çok zayıftır. Tetrahedronlardaki Si^{4+} yerine çok az ölçüde Al^{3+} iyonunun girmesi ile bir katyon değişimi olmaktadır. Bunun dışında başka bir iyon değişimi yoktur. Talk mineralinin sematik gösterimi Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. Talk minerali [15].

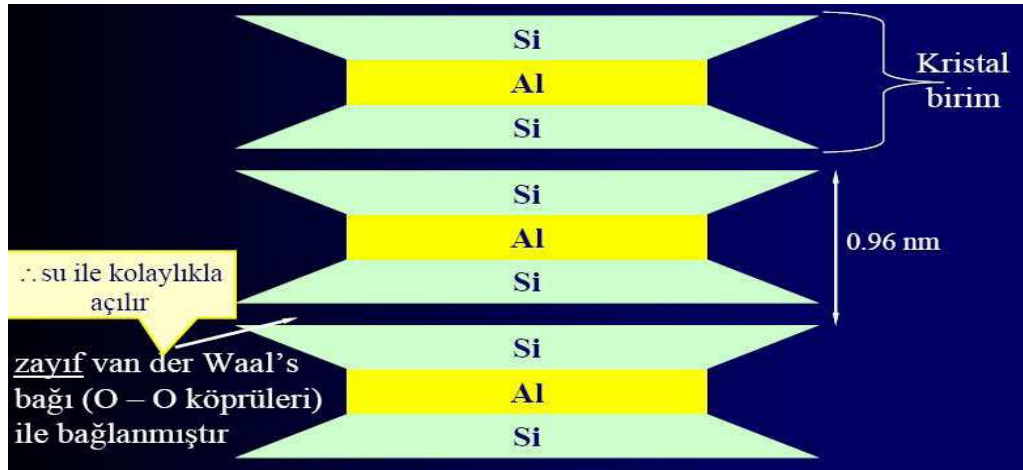
2.1.3. Simektit

Simektitler iki tetrahedral tabakası arasında oksijen iyonlarının paylaşıldığı bir oktahedral tabakasından 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 [16].

Montmorillonit dioktahedral yapıda bir mineral olup genel formülü: $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Montmorillonitlerde oktahedral tabakada katman yükü oluşurken, genel formülleri sırasıyla: $\text{Na}_{0,33}\text{Al}_2(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{0,33}\text{Fe}_2(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 [25]. Simektit grubunun trioktahedral yapıda bulunan hektorit ve saponit kil mineralleri ise sırasıyla; $\text{Na}_{0,33}(\text{Mg}_{2,67}\text{Li}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{0,33}(\text{Mg}_{2,67}\text{R}_{0,33}^{3+})(\text{Si}_{3,34}\text{Al}_{0,66})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ genel

formüleriyle gösterilmektedir [26]. Hektorit mineralinde oktahedral boşluklardan kaynaklı yüksek oranda Mg^{2+} iyonu bulunmakta ve Li^+ oktahedral 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 değiştirimi olduğu belirlenmiştir.

Montmorillonit mineralinin birim katmanı TOT (2:1) şeklindedir [27]. 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 2.9. Montmorillonit mineralinin şematik gösterimi [15].

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.

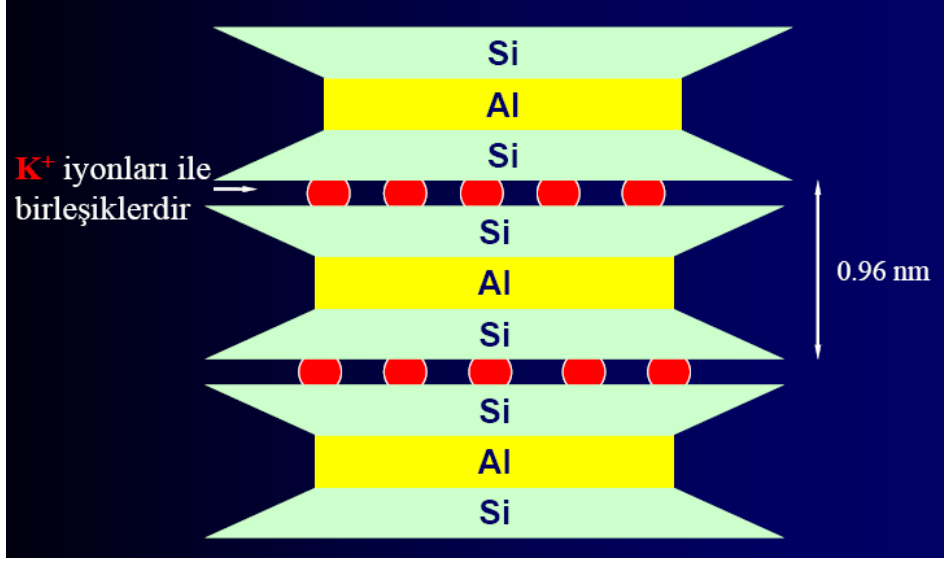
2.1.4. Vermikülit grubu

Fillosilikatların bir başka grubunu oluşturan vermikülit montmorillonite oranla daha fazla tabaka yüküne sahiptir. Bu tabaka yükü de tetrahedronda Si^{4+} yerine 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 ($2\text{H}_2\text{O}$) katmanı bulunur. Tabakaları arasında sulu katyonların bulunması diğer minerallerden ayırt edilmelerinde önemli bir ölçüttür [24].

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. Tabakalar arasında bulunan katyonlar kuvvetli iyonik bağlarla yapıya bağlanmışlardır. Kristallerinin daha küçük olması, az kristalleşmiş olmaları ve daha az potasyum (K^+) içermeleri (%4-6) yanında daha fazla kristal suyuna sahip olmaları nedeniyle illitler mikalardan ayırt edilebilirler. Buna karşılık, diğer kil minerallerinden daha fazla potasyum (K^+) içerdikleri ve mikalara çok benzedikleri için illitler mikamsı kil mineralleri olarak tanınırlar. 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 [24].

Bu mineralinin genel kimyasal formülü: $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_4, \text{Fe}_4, \text{Mg}_4, \text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_x$ şeklinde olup x değeri 1,0 ve 1,5 arasında değişmektedir. Doğal katman kalınlığı ise $d(001)=1,0$ nm civarındadır [28,29]. İllit mineralindeki yük denkliği katmanlar arasında bulunan ve bir başka iyonla kolayca yer değiştiremeyen K^+ iyonları ile sağlanmaktadır [29].



Şekil 2.10. İllit mineralinin şematik gösterimi [15].

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 hidratlanmış magnezyumlu alüminyum silikatlar olarak nitelenebilir [24].

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 [30]. 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 [31]. Oldukça yüksek gözenekliliklere sahip olan sepiolit ve paligorskitler en yüksek adsorplama kapasitesine sahip kil mineralleridir [32]. 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 [24,33]. 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; $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_9)\text{O}_{30}(\text{OH}_6)(\text{OH}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklinde belirlenmiştir. Bu mineraller, yapıları, kimyasal bileşimleri ve jeolojik oluşumları bakımından birbirlerine benzemektedir. X-ışını kırınımı, bu iki mineral için iki belirgin desen verir.

2.2. Volkanik Kayaçların Tanımlamaları

Volkanik kayaçlar magmanın yeryüzünde veya yeryüzüne oldukça yakın derinliklerinde katılaşması ile oluşurlar. Bu kayaçlar modal mineralojik yapılarına göre sınıflandırılır ve adlandırılırlar. Ancak genellikle porfirik dokulu volkanik kayaçların hamurunun mikrokristalin veya kriptokristalin özellik taşıması, bazen kısmen veya tamamen volkancamından ibaret olması nedeniyle modal bileşimlerinin tam olarak saptanması mümkün olmayabilir. Bu nedenle bazı araştırmacılar volkanik kayaçlarda kimyasal analiz sonuçlarını dikkate almakta ve kayaçları kimyasal bileşimine göre sınıflandırmakta ve adlandırmaktadır.

Volkanik kayaçların çoğunlukla volkancamı içermeleri veya modal mineralojik bileşimleri tayin edilemeyecek kadar küçük taneli (kriptokristalin) olmaları nedeniyle adlandırılmalarında genellikle kimyasal bileşimleri dikkate alınmaktadır. Volkancamının varlığı, minerallerin çok küçük taneli olmaları adlandırmada kayaç renginin veya renk indisinin kullanımını da kısıtlamaktadır. Böylece rneğin kristalli doku gösteren riyolit veya trakit krem rengi veya açık renkler gösterirken bol miktarda volkancamı içeren türlerin siyah olduğu saptanır.

Volkanik kayaçların bazıları geniş lde bozunmuş olabilirler. Bunları mineralojik bileşim ve kayaç dokusunda kendini gösteren değişiklikler ile bozunmamış, taze volkanik kayaçlardan ayırt etmek mümkündür. Bozunmuş kayaçlarda feldispatlar genellikle serisitleşmiş veya sosuritleşmiş, koyu renkli mineraller çoğunlukla klorit, uralit, serpantin, kalsit v.b. minerallerle dönüşmüş, manyetit mineralleri kayacın kırmızımsı bir renk göstermesine neden olacak şekilde oksitlenmiş, volkancamı devitrifiye olmuş, gaz boşlukları değişik minerallerle doldurulmuş şekilde bulunabilir. Bu şekilde bir bozunmanın meydana gelmesinde değişik süreçler etkin olabilir; örneğin kayaçlar postmagmatik evrede meydana gelen değişiklerle veya zayıf epizomal metamorfizma nedeni ile bir değişime uğrayabilirler.

2.2.1. Riyolit

Volkanik kayaçların bozunma ürünlerinden biri olan riyolit kayaçlar pltonik kayaçlardan granit ve granodiyorit- tonalitin volkanik karşıtlarıdır. Kuvars- alkali feldispat- plajiyakloz üçgeninde kuvars miktarının %20 üzerinde bulunduğu kayaçlardır. Kayaçlarda bazen %50 üzerinde bulunabilecek kuvars içeriğini birincil magmatik kökene bağlamak olası değildir.

2.2.1.1. Alkali feldispat- riyolit

Tüm feldispatlara göre %90- 100 arasında değişen miktarda alkali feldispat içeriğine sahiptir.

2.2.1.2. Riyolit

Tüm feldispatlara göre %35- 90 arasında değişen miktarda alkali feldispat içeriğine sahiptir. Bazı ülkelerde bu kayaca liparit adı da verilmektedir. Tüm feldispatlara göre alkali feldispat içeriği %35- 65 arasında olan riyolitler bazı araştırmacılar tarafından riyodasit şeklinde adlandırılmaktadır.

Renk: Beyaza yakın renkler gösteren kayalardır. Ancak kırmızımsı, kahverengimsi, morumsu, yeşilimsi, grimsi gibi değişik renk tonlarına da sahip olabilirler. Bu renkler kayada çok ince dağılmış hematit, goetit, klorit v.b, gibi minerallerin varlığından gelir. Hidrotermal alterasyona veya bozunmaya uğramış bu kayalar tamamen beyaz bir renk de gösterebilirler.

Dokusal Özellikleri: Tipik porfirik doku gösterirler. Fenokristalleri genellikle idiomorf veya hipidiyomorf şekilli ve kısmen korrode (kemirilmiş) durumdadır. Bunlar çoğunlukla tamamen volkancamından ibaret olan ve ayrıca kristalit denilen ve embriyonik kristaller olduğu kabul edilen çok küçük tanecikler de içeren bir hamur içinde bulunurlar. Bu kristalitlerin ne olduğunu optik yolla saptamak mümkün değildir. Bunlar volkancamı içinde tamamen dağılmış durumda bulunurlar veya birbirleri ile birleşmeleri sonucu ince- uzun iplik gibi şekiller gösterirler. Biraz daha büyük olanlarına mikrolit adı verilir. Uçları fırça gibi şekle sahip olan veya çatalı bir durumda gösterebilen mikrolitlerin hangi minerallere ait oldukları ise kısmen optik yolla saptanabilir.

Riyolitik magmanın nispeten yavaş soğuması ile volkancamı oluşmayabilir ve kayacın tamamen holokristalin (kriptokristalin – mikrofelsitik) bir doku kazanabilir. Bu doku daha çok subvolkanik karakter taşıyan kayalar için tipiktir. Burada hamur kriptokristalin kuvars ve feldispat karışımından ibaret bir agregat şeklinde bulunur. Ancak volkancamının zamanla devitrifiye olması ile de kayalarda benzer dokusal özellik çıkabilir. Bu her iki oluşum şeklinin birbirinden ayırt edilmesi oldukça zordur. Volkancamı kalıntılarının görülmemesi, mineral sınırlarının belirgin olması magmanın katılaşması esnasında kazanılan holokristalin dokuya işaret edebilir.

Bu kayaçların mikroskop altında sferülitik bir doku gösterdikleri de gözlenebilir. Sferülitler ışınal bir şekilde büyüme gösteren genellikle kristobalit, kuvars ve feldispat liflerinden oluşurlar. Mikroskop altında incelendiklerinde liflerin sönme durumuna bağlı olarak ortaya çıkan ve mikroskop lambası çevrildiğinde sabit kalan siyah bir harcın varlığını gösterir.

Bu kayaçlar litofis veya taştopu adı verilen oluşuklarda içerebilirler. Kayaçta fenokristal ve hamuru teşkil eden küçük kristallerin akma esnasında birbirine paralel veya yarı paralel dizilimi sonucu ortaya çıkan bir akma ordusunun varlığı da gözlenebilir. Tamamen volkancamından ibaret olan kısımlarda ise bu akma dokusu farklı renkte ve kimyasal bileşimdeki seviyelerin/bantların varlığı ile belirginleşebilir.

Kalın riyolit lav akıntılarının akma yüzeyine az çok dikey konumda gelişmiş çatlak sistemleri içerdiği ve bunlarla ilişkili olarak sütun şeklinde bölünmeler gösterdiği de gözlenebilir.

Mineralojik Bileşimi: Bu kayaçların mineralojik bileşimi granitik kayaçların mineralojik bileşimine benzer. Kayaçlardaki fenokristal miktarının % 0-45 arasında değiştiği gözlenir. Riyolitler genellikle az miktarda fenokristal içerirler. Hamur çok ince telli ve tıkız görünümlüdür; bazen gaz boşluklu ve boşlukları güzel gelişmiş minerallerle veya agat dokusunda silis v.b. minerallerle yoğun olarak doldurulmuş durumdadır. Normal kristalleşme sırası dikkate alınırsa hamurun fenokristallerden daha asidik karakter taşıdığı kabul edilir.

Bazı riyolitlerin hamurunda veya gaz boşluklarında bol miktarda tridimit küçük, hegzagonal levhalar halinde bulunur ve çoğunlukla kiremitvari dizilim gösteren agregatlar oluşturur. Amfibol minerallerine fenokristaller halinde bazen rastlanabilir. Özellikle alkali riyolitlerde ribekit, hastingsit, mineralleri bulunabilir. Riyolitlerde piroksen minerallerinden ojit, ender olarak pijeyonit, ayrıca hiperstene rastlanabilir. Alkali riyolitlerde ise egirinojit-egirin bulunabilir.

Bu kayaçlar tali mineral olarak manyetit veya hematit (yaygın çok küçük taneli opak mineraller halinde), ayrıca apatit, zirkon ve titanit, flüorit de içerebilirler.

Türleri: ‘Alkali feldispat-riyolit’, alkali feldispat granitlerin volkanik karşıtıdır. ‘Pantellerit’, yeşilimsi- siyahımsı renkli ve egirinojit veya diyopsit içeren alkali feldispat-riyolite; ‘komendit’ ise açık renkli ve alkali amfibol içeren alkali feldispat-riyolitlere verilen özel isimlerdir.

Riyolit normal granitin ‘riyadasit’ (veya kuvars-latit de denilmektedir), yine normal granitin karşıtı olan volkanik kayalara verilen isimlerdir.

‘Kuarsporfir’ geniş ölçüde bozunma geçirmiş bir riyolit şeklinde tanımlanabilir. Mineralojik bileşimi riyolite benzer; ancak bazı farklı özelliklere sahiptir. Alkali feldispatlar ortoklaz şeklindedir. Feldispatlar geniş ölçüde serisitleşmiş ve kaolinleşmişlerdir. Bu nedenle feldispatları kuvars minerallerinden ayırt etmek riyolitlerin aksine kolay olur. Camsı veya felsitik hamur rekristalize olarak mikrokristalin bir durum almıştır. Ferromagnezan mineraller klorit, epidot, serisit ve kalsite dönüşmüş olabilirler. Çoğunlukla bulunan demir minerallerinin oksidasyonuna bağlı olarak kayacın kırmızımsı veya kahverengimsi bir renk almış olduğu gözlenir.

Bulunışları: Riyolitler doğada yayılımı az, fakat kalın, kenar zonları oldukça dik olan lav akıntıları şeklinde bulunabilirler. Ayrıca birkaç km çapa sahip, kubbeleşmiş görünümlü baca dolguları gibi kütleler, subvolkanik koşullar altında oluşmuş dayk ve siller şeklinde de bulunabilirler [24].

2.3. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katı maddeye adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Adsorpsiyon olayı, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. Bu nedenle adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani, adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretli olmaktadır. Herhangi şartlarda ΔG değişimi;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

2.3.1.a

Standart şartlar için;

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

2.3.1.b

şeklinde verilmektedir.

Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi, ΔS ve adsorpsiyon entalpi değeri ΔH 2.3.1.a eşitliği ile sıcaklığa bağlı olarak farklı değişimler göstermektedir. Adsorplayıcının kütlesindeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarı bulunmaktadır. Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında çözeltinin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasındaki sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın hacminden, gazın basıncıdaki azalma yolu ile adsorplanan madde miktarına geçilebilir [34].

Adsorpsiyon olayında, katı yüzeyinde adsorbe edilen miktar, sıcaklığa, basınca ve adsorbe edilecek madde ile yüzey arasındaki enerjiye bağlıdır. Bundan dolayı adsorbe edilen madde miktarı;

$$w = f(T, P, E)$$

2.3.2

şeklinde verilir.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında sıcaklık sabit tutulursa, enerjide sabit olduğundan gaz fazından adsorpsiyon işleminde yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyonda ise yalnızca derişime bağlı olarak değişmektedir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren diagramlara adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulursa adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir. Bir

gram adsorplayıcı yığınının bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanması için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşittir.

2.3.1. Adsorpsiyon türleri

2.3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon işleminde, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında bir van der Waals etkileşimi vardır (bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Vander Waals kuvvetleri, uzaktan etkili olması ile birlikte zayıf etkileşimlidir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji yoğunlaşma enerjisi ile aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareketler şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyonlar çok tabakalı olup, çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinirdir [34,35].

2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon işleminde ise; moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumu ile yüzeye yapışırlar ve katı yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Yüzey ile en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kimyasal adsorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış elektronlarını karşılamak için parçalanabilir ve kimyasal adsorpsiyonun bir sonucu olarak, yüzeyde bu moleküllerde oluşan parçaların var olması katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesine neden olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonlar tek tabakalı olup, tersinmezdir [34,35].

2.3.2. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabitini belirlemek için adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi;

katı + gaz $\rightleftharpoons$ katı adsorplanmış faz
şeklindedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli(kısmi molar serbest entalpi);

$$\mu_a = \mu_o + RT \ln[p/p_o] \quad 2.3.3$$

$$\ln[p/p_o] = [\mu_a - \mu_o] / RT = \Delta G^0 / RT \quad 2.3.4$$

$$\Delta G^0 = RT \ln[p/p_o] = -RT \ln K \quad 2.3.5$$

şeklinde olacaktır.

Adsorpsiyon sırasındaki standart entalpi değişimi ΔH^0_{ads} değeri ve standart entropi değişimi ΔS^0 değerleri Van't Hoff denklemi ile hesaplanmaktadır. Van't Hoff eşitliği;

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad 2.3.6$$

şeklinde verilmektedir.

2.3.3. Adsorpsiyon izotermi.

Gaz-katı dengesi için, adsorpsiyon izotermi için yapılan ilk sistematik sınıflandırma 1940'da Brunauer, Deming, Denning ve Teller tarafından ortaya atılmıştır. Bu izotermi oluşumunu etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar;

- Adsorban tipi
- Adsorplanan tipi
- Gaz ve katı yüzey arasındaki moleküllerin etkileşimidir.

Şekil. 2.11 da 6 tip adsorpsiyon izotermi şematik olarak verilmektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için bazı özellikleri tespit etmek üzere düzenlenen bu izotermi bazıları, çözeltiden adsorpsiyon içinde geçerlidir. Şekildeki p/p_0 bağıl denge basıncını, c/c_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p_0 doymuş buhar basıncını, c_0 ise doymuş çözeltinin derişimini göstermektedir. Bu izoterm tiplerini açıklayacak olursak;

Tip I. Bu izoterm ile mikrogözenekli katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Bu mikrogözeneklerin dolması, kısmen düşük basınçlarda ($<0.1p/p_0$) meydana gelmektedir. Adsorpsiyon $\sim 0,5 p/p_0$ 'da tamamlanmaya başlamaktadır.

Tip II. Bu izoterm tipi gözenekli olmayan ya da gözenek şekilleri farklı olan, katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Tip II izotermi mikrogözeneklilik ve mezogözenekliliğin karışımı olan karbonlarda gözlenmektedir.

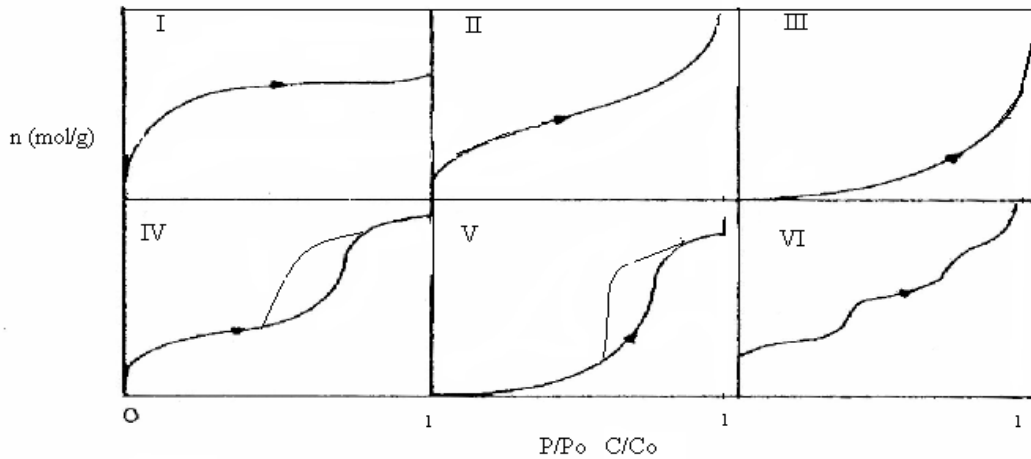
Tip III. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip IV. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.

Şekil incelendiğinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerizisi denir. Bu durumda dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması için açıklanır. Genellikle mikro ve mezogözenekler içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip V. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü düşük olan mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

Tip VI. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [34,36,37,38].



Şekil 2.11. Adsorpsiyon izoterm tipleri [37].

2.3.4. Adsorpsiyon izoterm denklemleri

Adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan bu denklemlerden bazıları aşağıda özetlenmiştir.

2.3.4.1. Langmuir denklemi

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir [39]. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli bir denklemdir. Bu denklem üç varsayıma dayanmaktadır;

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir, yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belirli bir yörede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin boş ya da dolu olmasından bağımsızdır.

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad 2.3.7$$

q_e : Denge de adsorplanan madde miktarı (mg/g).

Q_0 : Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesi için gerekli miktar (mg/g).

b : Langmuir sabiti (L/mg).

C_e : Adsorbant denge konsantrasyonu (mg/L).

$$q_e + b q_e C_e = Q_0 b C_e \quad 2.3.8$$

$$1 + b C_e = \frac{Q_0 b C_e}{q_e} \quad 2.3.9$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad 2.3.10$$

C_e değerine karşılık C_e/q_e değeri grafiğe geçirilerek b ve Q_0 değerleri bulunur. Langmuir tipi adsorpsiyon prosesleri aşağıda denklemi verilen R_L boyutsuz ayırma faktörüne göre sınıflandırılabilir [39].

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad 2.3.11$$

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

R_L Değerleri İzoterm Tipi

$R_L > 1$ Elverişli Olmayan

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli

$R_L \sim 0$ Tersinmez

2.3.4.2. BET denklemi

BET denklemi ilk defa Brunauer ve arkadaşları tarafından 1938 yılında düz yüzeylerde sınırsız sayıda tabakalarda adsorpsiyon için türetilmiştir. Bu teoriye göre yüzey enerjisi açısından homojendir ve adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim söz konusu değildir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem;

$$\frac{p/P_0}{n(1-p/P_0)} = \frac{1}{nm_c} + \frac{c-1}{nm_c} \frac{p}{p_0} \quad 2.3.12$$

şeklindedir [33,34]. Burada;

p/p_0 : Bağıl denge basıncı

n_m : Tek tabaka kapasitesi (mg/g)

c : Adsorplama gücüne bağlı bir sabit

Bağıl denge basıncı p/p_0 yerine c/c_0 alınarak çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verilerinin BET denklemi doğrultusunda grafiğe geçirilmesi ile $0,05 < p/p_0 < 0,35$ aralığında bir doğru elde edilmektedir. Grafikten bulunan n_m tek tabaka kapasitesi yardımıyla yüzey alanı,

$$A = n_m \cdot L \cdot a_M \quad 2.3.13$$

şeklindedir. Burada;

L: Avagadro sayısı

a_M : Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan (m^2) olarak verilmektedir.

2.3.4.3. Freundlich denklemi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeyindeki adsorpsiyonlar için Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich (1880-1941) tarafından denklem;

$$q_e = k_f \times C_e^{1/n} \quad 2.3.14$$

şeklinde ifade edilir. Burada k_f ve n değerleri her sıcaklık için bir sabittir. Denklemin grafiğe edilmesi için logaritmik ifadesi yazılacak olursa denklem;

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad 2.3.15$$

halini almaktadır. $\ln q_e - \ln C_e$ grafiğe geçirildiğinde eğimden n ve kesim noktasından k_f değerleri bulunur [40].

Langmuir, BET ve Freundlich denklemlerinden başka adsorpsiyon izoterm denklemleri arasında Dubinin-Radushkevich, Temkin ve Frumkin denklemleri gibi oldukça fazla denklem de bulunmaktadır [37-38].

2.4. Killerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

2.4.1. FT-IR (Frourier transform infrared spektroskopisi) tekniği

Frouier transform spektroskopisi, elektromanyetik radyasyon ya da diğer tip radyasyonlar kullanılarak, radyoaktif kaynakların ısısal farklılıklarını temel alarak, ölçüm yapılan bir yöntemdir. Optik spektroskopisi, infrared spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans ve elektron dönme rezonans spektroskopisi gibi, çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılabilmektedir. Bu yöntemde örneğe gönderilen ışık ile adsorbe edilen radyasyon, spektrumlar halinde ekrana yansımaktadır. Killerin yüzey yapısının belirlenmesi ve fonksiyonel grupların incelenmesinde, FT-IR tekniği oldukça fazla kullanılmaktadır. Killerin adsorpsiyon kapasitesinde önemli olan fonksiyonel gruplar karbonil, karboksil ve hidroksil gruplar olmaktadır. FT-IR spektroskopisinde gözlenen pikler yardımı ile dalga boyu aralıkları dikkate alınarak hangi fonksiyonel grupların etkin olduğu belirlenebilmektedir [38].

2.4.2. XRD (X- ışınları difraktometresi) tekniği

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen, X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere, X-ışını denilen ultraviyole ışıktan daha kuvvetli, fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili, ışın kullanılarak yapılan analiz tekniğidir. X-Ray Diffractometer sistemi ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması temel alınmaktadır. Killerin kristal yapısının ve kül bileşiminin belirlenmesinde XRD tekniği önemli bir yer tutmaktadır. Bu analiz sonucunda kilin amorf, kristalin ya da yarı kristalin formların hangisinde olduğu belirlenebilmektedir [38].

2.4.3. Termal analiz yöntemleri

Termal analiz yöntemleri numunenin fiziksel özelliklerindeki bazı değişimlerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Bu fiziksel işlemlerden bazıları erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası, izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler ısıtma hızı ve belirli bir sıcaklıkta tutma süresi olmaktadır. Isıtma hızı farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilmektedir. Tarama sıcaklığı 20-1200 °C arasındadır [41]. Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizinde, safsızlıkların kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.3.1. DTA (Diferansiyel termal analiz) tekniği

DTA yönteminde madde inert bir kapta ve yalıtılmış bir hücrede referans bir madde (alumina veya cam boncuk) belirli bir sıcaklık programına göre ısıtılmaktadır. Maddenin soğurduğu veya dışarı verdiği enerji aynı ısıtma programındaki referans madde ile karşılaştırılır, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık zamana göre çizilerek DTA termogramı elde edilmektedir [41].

2.4.3.2. TGA (Termogravimetrik analiz) tekniği

TGA tekniğine göre madde platin bir kap içerisine konulup ve teraziye destek olan quartz bir çubukla fırına sarkıtılmaktadır. Numune belirli bir sıcaklık programında ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir [41].

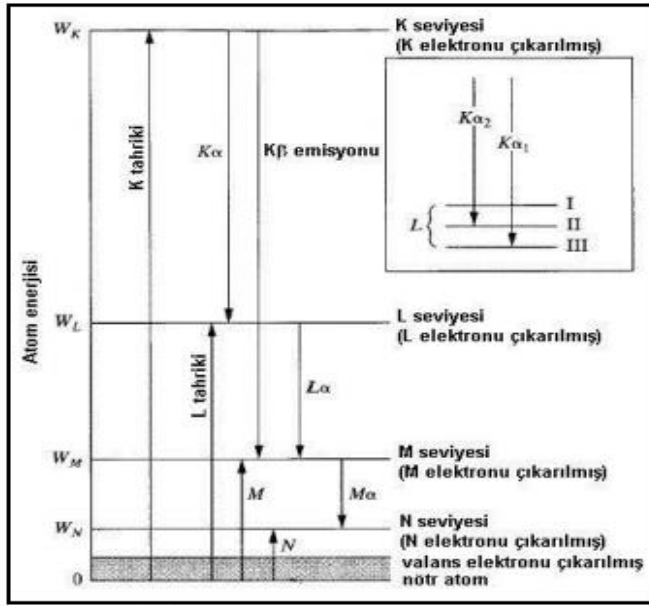
2.4.4. SEM veya taramalı elektron mikroskobu

(Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil (secondary) elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. Yüksek enerjili demet

elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (seconder electrons) olarak tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.

2.4.5. XRF X-ışınları floresan spektrometresi

X-ışınları görünür ışık gibi elektromanyetik spektrumun bir parçasıdır. Ancak görünür ışığın dalga boyu $8 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$ m aralığında iken, X-ışınlarının dalga boyu çok daha kısadır ve $10^{-8} - 10^{-12}$ m aralığındadır. Bir X-ışınları Floresan Spektrometresinde, X-ışınları kaynağından çıkan ışınlar (fotonlar) kimyasal analizi yapılacak olan örnek üzerine gönderilir. Örneğin atomları ile etkileşen fotonlar, yeterli kinetik enerjiye sahip olmaları halinde, atomun iç kabuğundan bir elektronu yerinden çıkartıp, atomu temel durumdan yüksek enerji seviyesine getirir. Üst kabuklardan bir elektronun bu boşluğu doldurması ile enerji açığa çıkar ve atom tekrar temel haline döner. Açığa çıkan enerji karakteristik floresan ışıdır. $K\alpha$ emisyonu, K kabuğundaki bir boşluğun bir L elektronu ile doldurulması sonucu, $K\beta$ emisyonu K kabuğundaki bir boşluğun bir M elektronu ile doldurulması sonucu, $L\alpha$ emisyonu L kabuğundaki bir boşluğun bir M elektronu ile doldurulması sonucu ortaya çıkar (Şekil 2.12). Karakteristik ışınların dalga boyları sabittir ve elementin karakteristiğidir ve bu durum örneğin kimyasal analizinin yapılmasına olanak tanır.



Şekil 2. 22. Atom enerji seviyeleri ve karakteristik emisyonlar

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu çalışmada Battalgazi/Malatya yöresine ait bir kil örneği materyal olarak seçilmiş ve seçilen örnek uygun kırıcı ve öğütücüler yardımıyla kırıldıktan sonra moleküler elek yardımıyla 200 mesh altına elenerek kil mineralleri elde edilmiştir.

Kil numunesi 105°C de 24 saat etüvde kurutulduktan sonra, modifikasyonu için farklı yöntemlere tabii tutulmuştur. Bu yöntemler;

- **Asit etkisi:** Bu yöntemde numune 0,1 N HCl; 0,1 N HNO₃; 0,1 N H₃PO₄; 0,1 N H₂SO₄; 0,1 N CH₃COOH ile kil:asit oranı 1:3 olacak şekilde 600 dev/dk hızda 6 saat karıştırılmıştır.
- **Baz etkisi:** 0,1 M KOH; 0,1 M NaOH; 0,1 M NH₃ ile kil:baz oranı 1:3 olacak şekilde 600 dev/dk hızda 6 saat karıştırılmıştır.
- **Çözücü etkisi:** 0,1 M C₆H₅CH₃; 0,1 M C₆H₆ ile kil:çözücü oranı 1:3 olacak şekilde 600 dev/dk hızda 6 saat karıştırılmıştır.
- **Tuz etkisi:** 0,1 M NaCl ile kil:NaCl oranı 1:3 olacak şekilde 600 dev/dk hızda 6 saat karıştırılmıştır.
- **Su etkisi:** Su:kil oranı 1:3 olacak şekilde 600 dev/dk hızda 6 saat karıştırılmıştır.

- **Konsantrasyon ve karıştırma süresinin etkisi:** Asit gruplarından seçilen H_3PO_4 ile farklı konsantrasyonlarda (0.05N, 0.1 N, 0.2 N) ve farklı çalışma sürelerinde (6,12 ve 24 saat) karıştırma yapılmıştır. Baz gruplarından seçilen NaOH ve KOH ile farklı konsantrasyonlarda (0.5M, 1M, 2M) ve farklı sürelerde (6,12 ve 24 saat) karıştırma işlemi yapılmıştır.
- **Sıcaklık etkisi** 0.1 N NaOH 1:1 oranında numune ile karıştırılmış ve farklı sıcaklıklarda (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600°C, 700 °C) kül fırınında 1 saat işleme tabii tutulmuştur.

Sıcaklığın etkisi asit ile incelenerek, H_3PO_4 farklı konsantrasyonda (0.5N, 1N, 2N) 1:3 oranında numune ile 100 °C de 2 saat karıştırılmış 500 °C kül fırınında 1 saat işleme tabii tutulmuştur.

Yukarıda anlatılan yöntemlerin her birinin sonrasında elde edilen karışım 60°C damıtık su ile yıkanıp süzülerek pH ölçümleri alınmış ve numuneler 105 °C de 24 saat kurutulduktan sonra kütle ölçümleri yapılmıştır [42,43,44]

Elde edilen bu killerin tez içerisinde kullanılacak olan kodları Çizelge 3.1 de verilmektedir.

Çizelge 3. 1. Elde edilen kil numunelerinin kodları.

Kil Numunesi	Kodu
İşlem görmemiş kil	K
Kil + HCl [1:3]	K1
Kil + HNO ₃ [1:3]	K2
Kil + H ₃ PO ₄ [1:3]	K3
Kil + H ₂ SO ₄ [1:3]	K4
Kil + CH ₃ COOH [1:3]	K5
Kil + NaOH [1:3]	K6
Kil + KOH [1:3]	K7
Kil + NH ₃ [1:3]	K8
Kil + C ₆ H ₆ [1:3]	K9
Kil + C ₆ H ₅ CH ₃ [1:3]	K10
Kil + H ₂ O [1:3]	K11
Kil + NaCl [1:3]	K12
Kil + NaOH 300 °C [1:1]	K13
Kil + NaOH 400 °C [1:1]	K14
Kil + NaOH 500 °C [1:1]	K15
Kil + NaOH 600 °C [1:1]	K16
Kil + NaOH 700 °C [1:1]	K17
Kil + 0,5 N H ₃ PO ₄ [1:3]	K18
Kil + 1 N H ₃ PO ₄ [1:3]	K19
Kil + 2 N H ₃ PO ₄ [1:3]	K20

Çizelge 3.2’de bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve tedarik edildikleri firmalar verilmiştir.

Çizelge 3. 2. Kullanılan kimyasal maddeler.

Kullanılan maddenin adı	Kimyasal Formülü	Firma ismi
Potasyum hidroksit	KOH	Sigma Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	Sigma Aldrich
Amonyak	NH ₃	Merck
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Nitrik Asit	HNO ₃	Merck
Fosforik Asit	H ₃ PO ₄	Scharlau
Sülfürik asit	H ₂ SO ₄	Merck
Asetik ASİT	CH ₃ COOH	Merck
Benzen	C ₆ H ₆	Riedel-de Halen
Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	Sigma Aldrich
Sodyum Klorür	NaCl	Merck
Sodyum tiyo sülfat	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Sigma Aldrich
İyot	I ₂	Sigma Aldrich
Sodyum karbonat	Na ₂ CO ₃	Merck
Potasyum iyodür	KI	Sigma Aldrich
Metilen Mavisi	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	Merck

3.1.2. Kullanılan alet ve düzenekler

Numunelerin hazırlanması işleminde Tunceli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliğinden temin edilen öğütücü ve kırıcılar kullanılmıştır. Elek analizi için Retsch marka moleküler elek kullanılmıştır. Numunelerin kurutulmasında Nüve PN500 tipi sirkülasyonlu etüv kullanılmıştır. Ayrıca İnönü Üniversitesi İBTAM'a ait olan; XRF analizi için Benchtop XRF Spektrofotometre marka cihaz, XRD analizi için Rigaku Geigerflex D/MaxB marka cihaz, FT-IR analizi için Mattson 1000 FT-IR Spektrofotometre marka cihaz, elementel analiz işlemleri için LECO CHNS-932 model cihazlar kullanılmıştır. Karıştırma işlemleri için IKA- WERKE marka

karıştırıcı, numune miktarları ölçümünde Denver Instrument tipi analitik terazi ve pH ölçümlerinde Hanna Instruments HI221 Calibration Check Microprocessor pH metre kullanılmıştır. Konsantrasyon ölçüm işlemlerinde Shimadzu marka 2100 S model UV spektrofotometresi kullanılmıştır. DTA- TGA ölçümleri için Shimadzu marka DTG-60 model cihaz kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Boehm titrasyonu

Bu çalışmada elde edilen numunelerin fonksiyonel grupları incelenmiştir. Elde edilen numuneler içerisinde laktonik, fenolik, karboksilik grupların miktarını belirlemek için 1 g adsorbanlar 50 mL 0.1 N NaOH çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Adsorbanlar içerisindeki laktonik ve karboksilik grupların belirlenmesi işleminde 1 g adsorban 50 mL 0.1 N Na₂CO₃ çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. adsorbanların içerisindeki karboksilik grupların belirlenmesi işleminde ise; 1 g adsorbanlar 50 mL 0.1 N NaHCO₃ çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzülüş, 0.1 N HCl ile titrasyon işlemi yapılmıştır [45,46].

Boehm titrasyonunda fonksiyonel grupların belirlenmesinde aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$SAFG = (0.1 * f * (Tb - T) * 2,5) / W \quad 3.2.1$$

Burada;

SAFG: Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol/g)

Tb: 0.1 mol/L HCl blank deneylerde titrasyon miktarı (mL)

T: Farklı çözeltilerde 0.1 N HCl titrasyonu ile harcanan miktar (mL)

W: Adsorban miktarı (g)

3.2.2. Sulu çözeltiden iyot adsorpsiyonu

Bu çalışmada elde edilen numuneler kullanılarak sulu çözeltiden iyot adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Kil örneği tarafından adsorbe edilen iyot miktarını bulmak amacı ile 0.05 g numune tartılarak, 10 mL 0.1 N iyot çözeltisi ile karıştırılmış ve sonrasında süzölmüştür. Elde edilen süzöntü kullanılarak 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. Titrasyon sonrasında adsorbe edilen iyot miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır [47].

$$I = F * \frac{(12,69 \times 10) - \frac{(12,69 \times S \times 10)}{V}}{w} \quad 3.2.2$$

Burada;

I: Adsorplanan iyot sayısı (mg/g)

F: İyot sayısı için düzeltme faktörü

S: Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (mL)

V: Kullanılan süzöntü miktarı (mL)

W: Kullanılan kil miktarı (g)'dır.

3.2.3. Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu

Bu çalışmada çözücülerle muamele edilen kil numunelerinin sulu çözeltiden metilen mavisi adsorplama özellikleri incelenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonunda, 1 g kil 1200 mg/L konsantrasyonundaki 25 mL metilen mavisi çözeltisi ile 4 saat karıştırılmış, sonrasında süzölüp UV spektrofotometresinde 625 nm de yapılan ölçümler kaydedilmiştir. Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile belirlenmiştir [48].

$$q = \frac{C_0 - C}{w} V \quad 3.2.3$$

Burada;

q: Adsorbe edilen metilen mavisi miktarı (mg/g)

C_0 : Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C: Ölçülen metilen mavisi miktarı (mg/L)

w: Kil miktarı (g)

V: Çözelti hacmi (L)' dir.

3.2.4. Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında Cu adsorpsiyonu incelenmiştir. 500 ppm $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stok çözeltisi hazırlanarak, 0.1 gram örnek 100, 200, 300, 400, 500 ppm konsantrasyonlardaki çözeltiler ile 1 saat 25°C de karıştırılmıştır. 1 saat sonrasında elde edilen süzüntülerdeki Cu miktarları ölçülerek kaydedilmiştir [49,50].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Elde Edilen Numunelerin Yapı ve Yüzey Analizleri

Elde edilen numunelerin, elementel analiz XRF analizi, SEM analiz sonuçları, FT-IR karakterizasyonları, XRD karakterizasyonları, Boehm titrasyonu, metilen mavisi ve iyot adsorpsiyonu sonuçları bu başlık altında verilmektedir.

4.1.1. Elementel ve XRF analizi

Ham kil örneğimize ait elementel analiz ve XRF analiz sonuçları Çizelge 4.1 de verilmektedir. XRF sonuçlarına göre ham örneğimizde; % 72,58 oranında SiO_2 , %10,95 oranında Al_2O_3 , %7,56 oranında CaO , %3,85 oranında MgO , %3,10 oranında K_2O , %1,1 oranında Fe_2O_3 ve %0,85 oranında Na_2O bileşiklerine rastlanmaktadır. Yapı içerisindeki K^+ değerine bağlı olarak örneğimizin montmorlonit olduğu ortaya çıkmaktadır. Almeida ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada XRF analizi sonrasında kil örneklerinin montmorlonit olduğunu ortaya çıkarmaktadır [51].

Çizelge 4.1. Ham örneğin XRF ve elementel analiz sonuçları

Bileşik ve element adı	Miktar (%w)
SiO_2	72,58
Al_2O_3	10,96
CaO	7,56
MgO	3,85
K_2O	3,10
Fe_2O_3	1,10
Na_2O	0,85
C	1,22
H	0,63
O	0,98

4.1.2. Boehm titrasyonu

Karbonlu materyallerin organik yapısal fonksiyoneliğinin nicel belirlenmesinde en çok kullanılan metotlardan biri de Boehm titrasyonudur. NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ bileşikleri ile çeşitli yüzey fonksiyonel gruplar birbirinden ayırt edilebilirler. Yapı içerisindeki karboksilik gruplar NaHCO₃ etkileşimi ile, laktonik gruplar Na₂CO₃ etkileşimi ile fenolik gruplar ise NaOH etkileşimi ile nicel olarak saptanabilmektedir [45,46]. Bohem titrasyonu özellikle adsorpsiyon çalışmalarında yapı içerisindeki fonksiyonel grupların belirlenmesinde etkin olmaktadır. Aydın ve arkadaşları Cu adsorpsiyonu için adsorban olarak kullandıkları pirinç kabuğunun fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde Bohem titrasyonu kullanmıştır [52]. Bohem titrasyonu ile fonksiyonel grupların belirlendiği diğer bir çalışma ise Lafi ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada portakal kabuğunun boya adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin incelenmesi için yapı karakterizasyonunda laktonik ve fenolik grupların varlığı tesbit edilmiştir [53]. Çizelge 4.2 'de elde edilen örneklerin Boehm titrasyonları verilmektedir. Ham örneğin Bohem titrasyonU sonucu karboksilik miktarı 0.700, laktonik miktarı 1.250 ve fenolik miktarı 0.200 olarak bulunmuştur. Tüm örnekler incelendiğinde ham örneğe kıyasla daha yüksek karboksilik ve fenolik gruplar elde edilirken, laktonik gruplarda değişim gözlenmiştir. Toplam asitliğin 3-4 aralığında değişirken, pH daki değişimin 5.87-12.90 aralığında olduğu Çizelge 4.2 den görülmektedir. Bazlarla yapılan işlemlerde pH değerleri bazik bölgede, asitlerde ise asidik bölge de yer almaktadır. K2 örneğinde karboksilik ve laktonik gruplarda daha belirginlik göze çarpmaktadır. Tuz, baz ve nötr ortamda yapılan karışırtmalarda fenolik grupların varlığı çok az etkindir. K13-17 arasındaki örneklerde fonksiyonel gruplar deney sonucu hesaplanmamıştır. Bu durum NaOH'in kil içerisindeki sıcaklıkla meydana gelen etkileşimi sonucu grupların perdelenmesine bağlı olarak yorumlanabilir.

Çizelge 4. 2. Kil numunelerinin Boehm titrasyon değerleri ve pH ölçümleri.

Örnek	Toplam asidik grup (mmol/g)	Karboksilik (mmol/g)	Laktonik (mmol/g)	Fenolik (mmol/g)	pH
K	2,150	0,700	1,250	0,200	9,20
K1	3,225	1,375	0,925	0,925	6,55
K2	4,025	1,675	1,675	0,675	6,84
K3	4,325	1,350	1,450	1,525	6,42
K4	3,425	1,300	1,150	0,975	5,87
K5	3,525	1,450	1,125	0,950	6,36
K6	3,275	1,350	1,050	0,875	12,30
K7	3,125	1,125	1,125	0,875	12,23
K8	2,875	1,150	0,975	0,750	10,52
K9	3,325	1,425	1,100	0,800	9,44
K10	2,675	1,425	1,100	0,150	9,19
K11	2,675	1,225	1,250	0,200	9,21
K12	3,075	1,450	1,325	0,300	8,44
K13	-	-	-	-	12,86
K14	-	-	-	-	12,90
K15	-	-	-	-	12,27
K16	-	-	-	-	12,28
K17	-	-	-	-	12,43
K18	3,150	1,750	1,150	0,250	6,28
K19	2,275	0,750	1,100	0,425	6,15
K20	3,125	1,650	1,200	0,275	6,08

4.1.3. Sulu çözeltilerden iyot ve metilen mavisi adsorpsiyonu

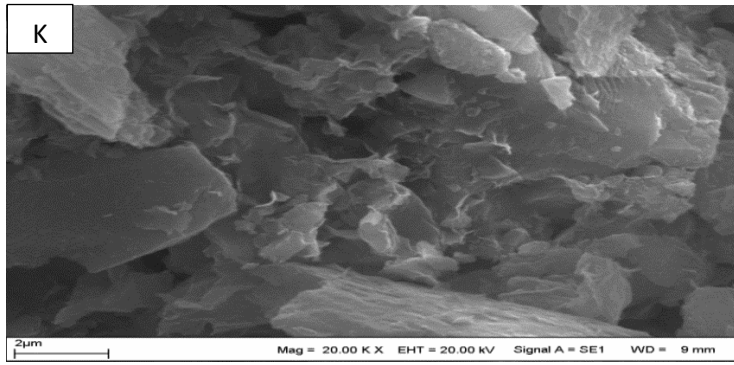
Kil numuneleri tarafından adsorplanan iyot ve metilen mavisi miktarı Çizelge 4.3. de verilmektedir. Çizelge incelendiğinde metilen mavisi değişimi 34-59 mg/g aralığında değişim gösterir. İyot adsorpsiyonun da ise mg/g olarak daha büyük sonuçlar elde edilmektedir. Sonuçlardaki bu farklılık iyot ile metilen mavisi molekül çaplarının farklı olmasına bağlı olarak, kil örneklerinin gözenek yapısının değişimi ile ilişkilendirilebilir. Yapı daha çok makrogözeneğe sahip ise küçük moleküllerin adsorpsiyon içerisinde dengeyi yakalamaları oldukça güçleşebilmektedir. Gözeneklere giriş ve çıkışlar sürekli olduğundan denge tam olarak ortaya çıkmayabilir. Çizelge incelendiğinde metilen mavisi adsorpsiyonuna bağlı olarak en yüksek sonucu 58,39 mg/g değeri ile K6 örneği verirken, en yüksek iyot adsorpsiyonu miktarını 1209,32 mg/g değeri ile K4 örneği vermektedir. Çizelge genel olarak incelendiğinde K6 örneğinin uygun bir adsorban olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 3. Metilen mavisi ve iyot adsorpsiyonu sonuçları.

Adsorbanlar	Metilen mavisi (mg/g)	İyot (mg/g)
K1	34,37	932,43
K2	48,68	1047,80
K3	44,05	1140,10
K4	43,36	1209,32
K5	43,74	1093,95
K6	58,39	1163,17
K7	40,74	1186,24
K8	43,36	1140,10
K9	41,39	1117,02
K10	41,03	1093,95
K11	41,53	1140,10
K12	41,64	1117,02
K13	40,27	1024,73
K14	40,33	1024,73
K15	39,99	1024,73
K16	39,93	1047,80
K17	39,7	1140,10
K18	39,99	1117,02
K19	40,59	1047,80
K20	40,26	978,58

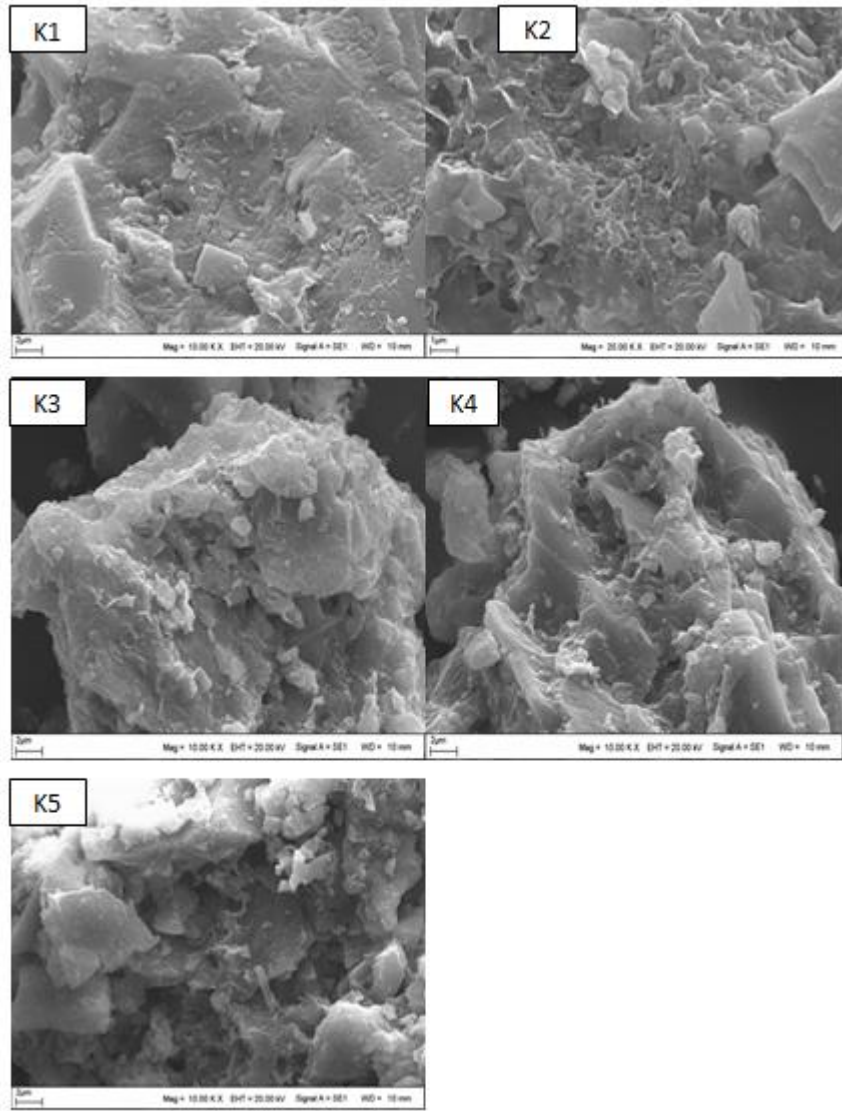
4.1.4. SEM analiz sonuçları

Şekil 4.1. de işlem görmemiş kil numunesinin SEM görüntüsü verilmektedir. Şekil incelendiğinde yapı içerisinde gözenekliliğin tam olarak gelişmediği görülmektedir. Kil içerisinde bulunan tabakalaşma kısmen de olsa SEM görüntüsüne yansımaktadır [54].



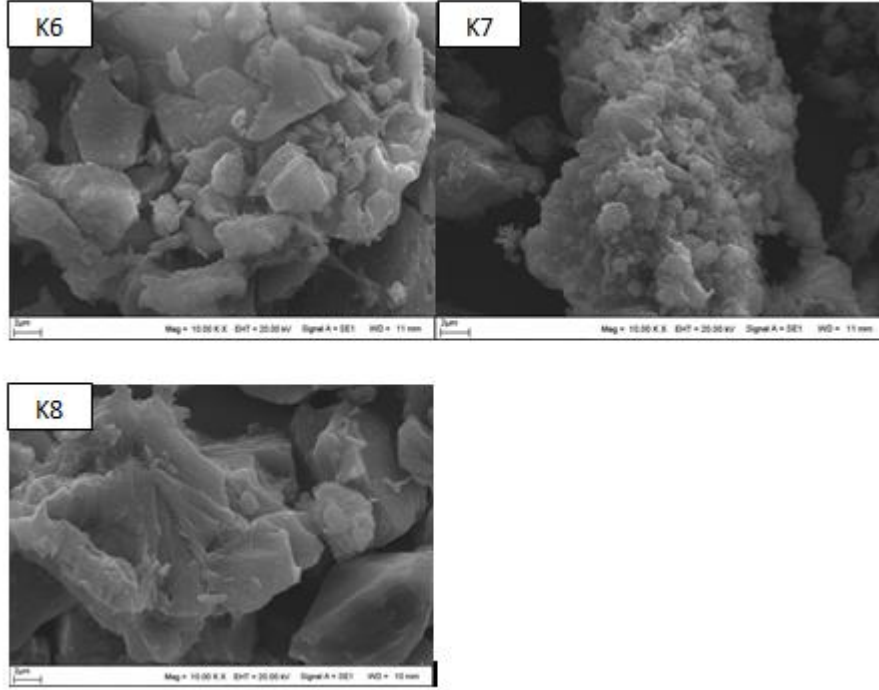
Şekil 4. 1 İşlem görmemiş kilin SEM görüntüsü

Kil örneğinin zayıf ve kuvvetli asitlerle etkileşimi sonucu oluşan örneklerin SEM görüntüleri(Şekil 4.2) incelendiğinde; ana numunedeki tabakaların ortadan kalktığı ve gözenekli bir yapının oluşmaya başladığı gözlenmektedir. Bu gözeneklilik H_3PO_4 ile işlem gören K3 örneğinde daha belirgin olarak görülmektedir. K2 örneğinde daha homojen bir yapı ortaya çıkarken bu homojenlik diğer örneklerde daha az olmaktadır. Ogundiran ve Kumar yapmış oldukları çalışmada Nijerya kilinin karakterizasyonunu incelenmiştir. Bu çalışmada da yapılan modifikasyon sonrasında kilin homojenliğinin bozulduğu SEM görüntüleri ile belirlenmiştir [55].



Şekil 4. 2. Asitlerle muameleme edilmiş kilin SEM görüntüsü

Şekil 4.3 de NaOH, KOH ve NH_3 ile etkileşime giren kil numunelerine ait SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülerden bazılarla yapılan modifikasyon işleminin asitlerden daha etkin olduğu anlaşılmaktadır. Oluşan ikincil yapılar, tamamı ile yok olan tabakalaşma ve ortaya çıkan mikro gözeneklilik bu durumu doğrulamaktadır. Ayrıca bu örneklerde yapı içerisindeki homojenlik ortadan kalkmaktadır. Musyoka ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada Güney Afrika killeri NaOH ile modifiye etmişlerdir. Elde edilen sentez ürünlerinin SEM görüntüsünden ham örneğe nazaran daha gözenekli bir yapı oluştuğunu belirtmişlerdir [56].

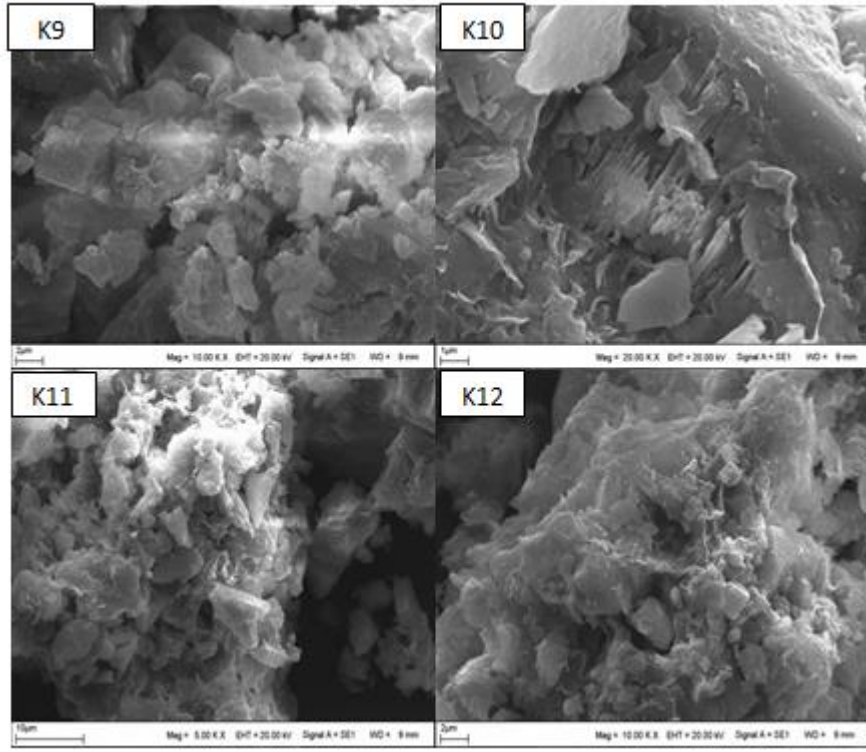


Şekil 4. 3. Bazlarla muameleme edilmiş kilin SEM görüntüsü

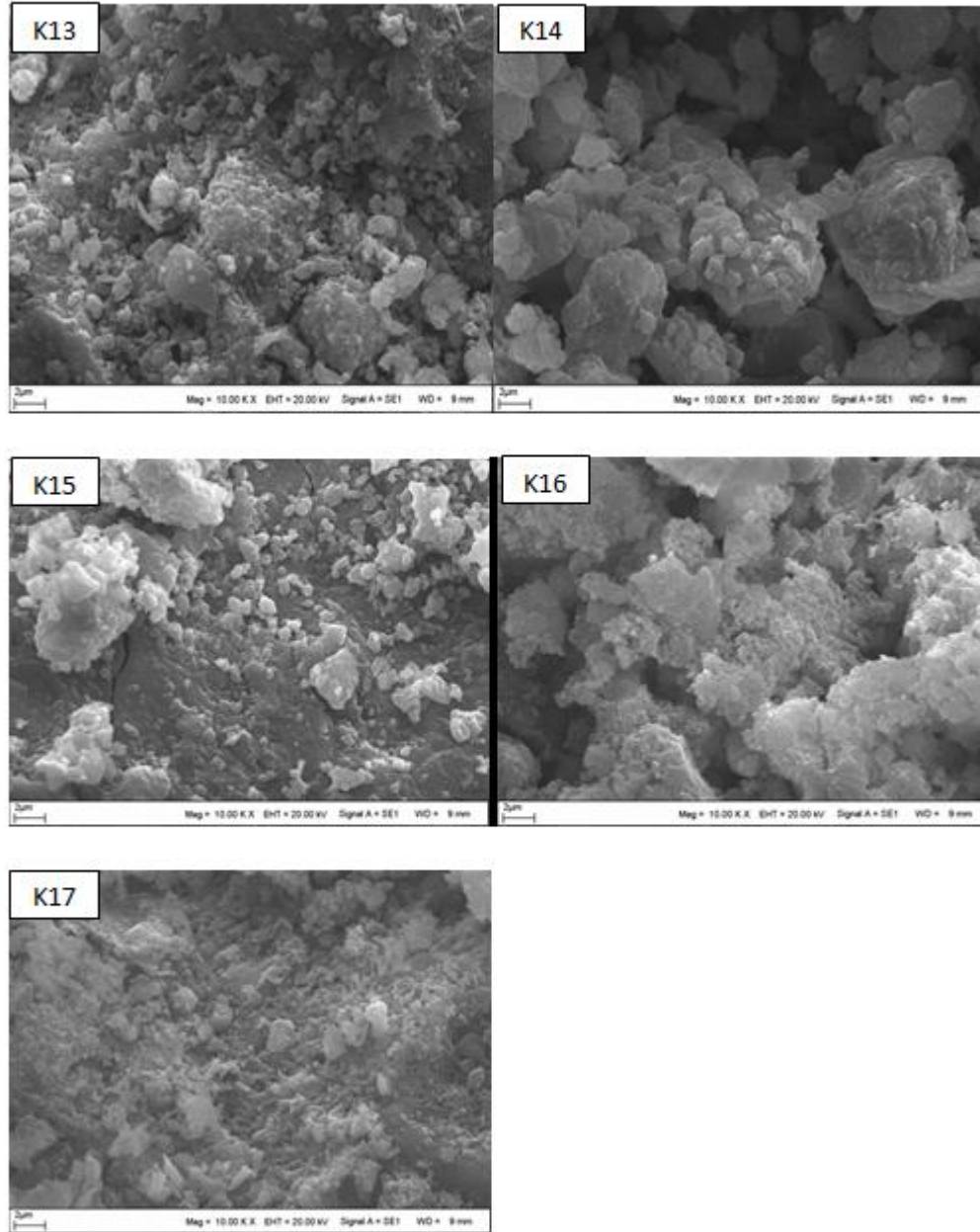
Farklı çözücülerin killerin modifikasyonunda etkisinin incelenmesi amacı ile yapılan kimyasal işlemler sonucu elde edilen örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4.4. de verilmektedir. Benzen, toluen, sodyum klorür ve demineralize suyun kullanıldığı bu işlemlerde, suyun aktif bir rol oynadığı diğer maddelerin etkisinin zayıf kaldığı; yapıdaki çok az bir değişimle kendini göstermektedir.

Sıcaklığın modifikasyon üzerine etkisi Şekil 4.5 de NaOH farklı sıcaklıklar için yapılan kimyasal işlemler sonrası çekilen SEM görüntülerinde verilmektedir. Değişen sıcaklıkla beraber yapı içerisinde gözeneklilik dağılımının farklılaştığı görülmektedir.

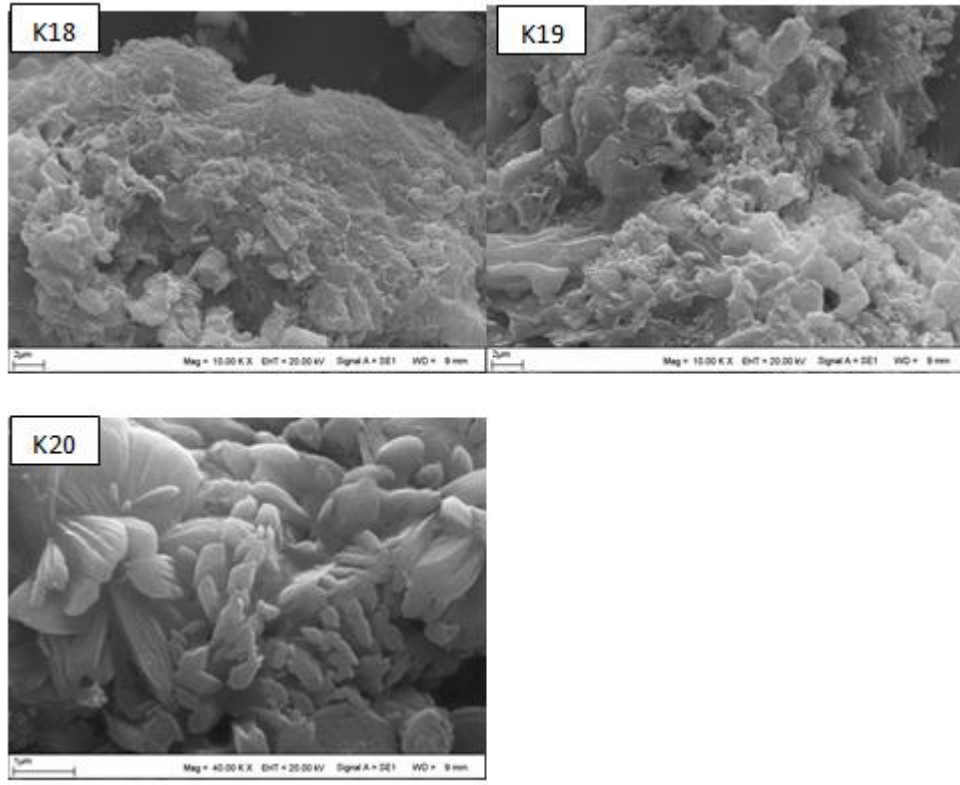
Sıcaklıkla başka bir işlem H_3PO_4 'ün farklı konsantrasyonları kullanılarak araştırılmış ve Şekil 4.6 daki SEM görüntüleri elde edilmiştir. Şekilden konsantrasyon miktarının yapı içerisinde oluşturabileceği farklı yapılar görülebilmektedir. Asit normalitesi değiştikçe kil numunesinde yapının değiştiğini belirgin ikincil yapıların ortaya çıktığı görülmektedir. Bu örneklerde homojenlik yavaş yavaş ortadan kalkmaktadır.



Şekil 4. 4. Çözücü ve tuz ve nötr ortamlarla muamele edilmiş kilin SEM görüntüsü



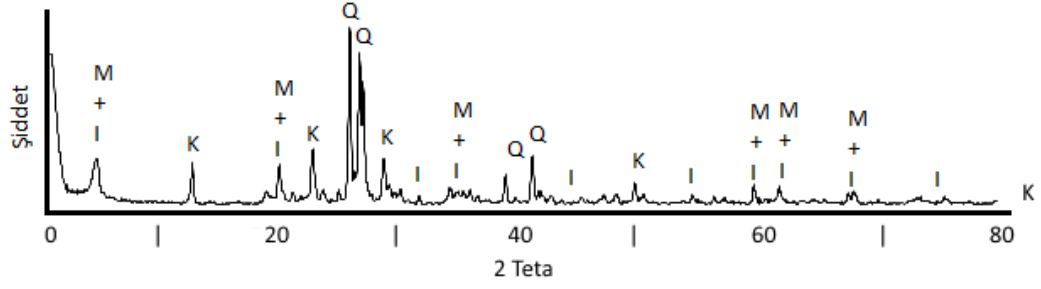
Şekil 4. 5. NaOH ile farklı sıcaklıklarda muamele edilmiş kilit SEM görüntüsü



Şekil 4. 6. H_3PO_4 ile farklı konsantrasyonlarda muamele edilmiş kilin SEM görüntüsü

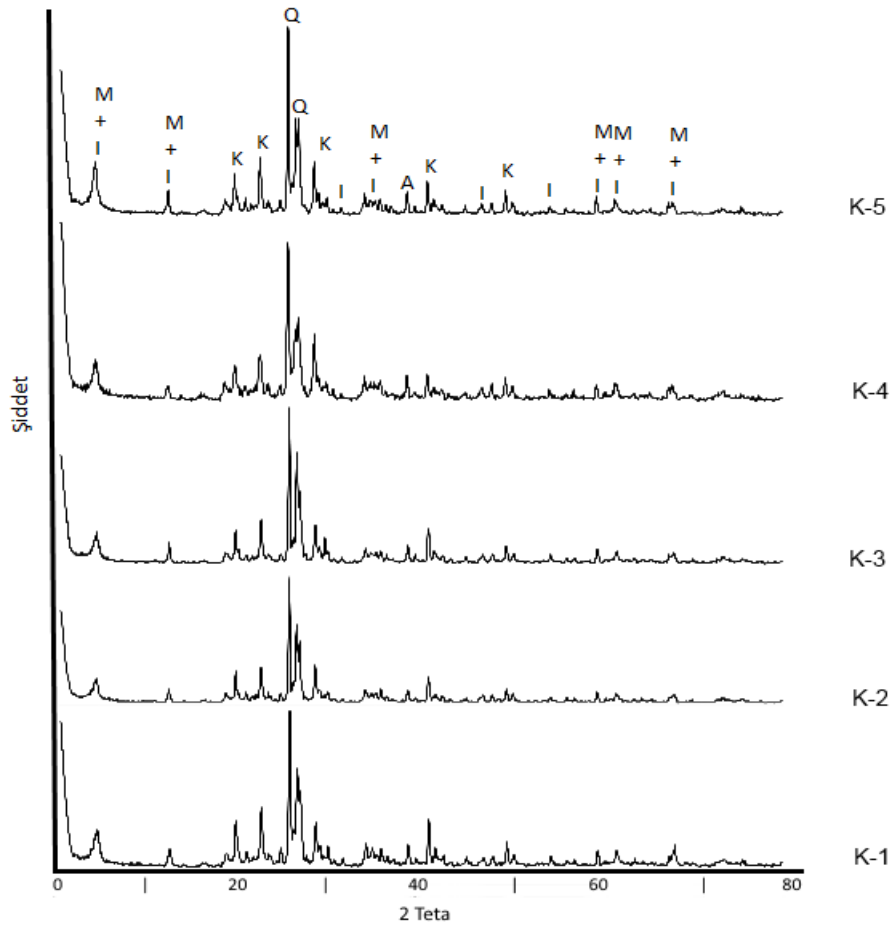
4.1.5. XRD analiz sonuçları

Yapı içerisindeki kristal ve amorf değişimlerinin belirlenmesinde XRD tekniği önemli yer tutmaktadır. Bu teknik ile yapıda yer alan kristaller hakkında yorumlamalar yapılabilmektedir. Şekil 4.7 de ham kil örneğine ait XRD difraktogramı görülmektedir. Şekil incelendiğinde $2\theta \approx 30$ etrafında kaolin grubuna ait Al ve Si yapılarından oluşan kristaller görülmektedir [57]. Şekil. 4.8-12 farklı kimyasal işlemler sonucu elde edilen örneklerin XRD difraktogramlarıdır. Bu şekiller incelendiğinde yapılan etkileşimlerin kristallikte belirgin bir değişime sebep olmadığı gözlenmektedir. Fakat NaOH ile yapılan ısıtma işlemi neticesinde artan sıcaklıkla beraber yapı içerisinde kristallikte azalma gözlenmektedir. SEM görüntüleride bu durumu desteklemektedir.

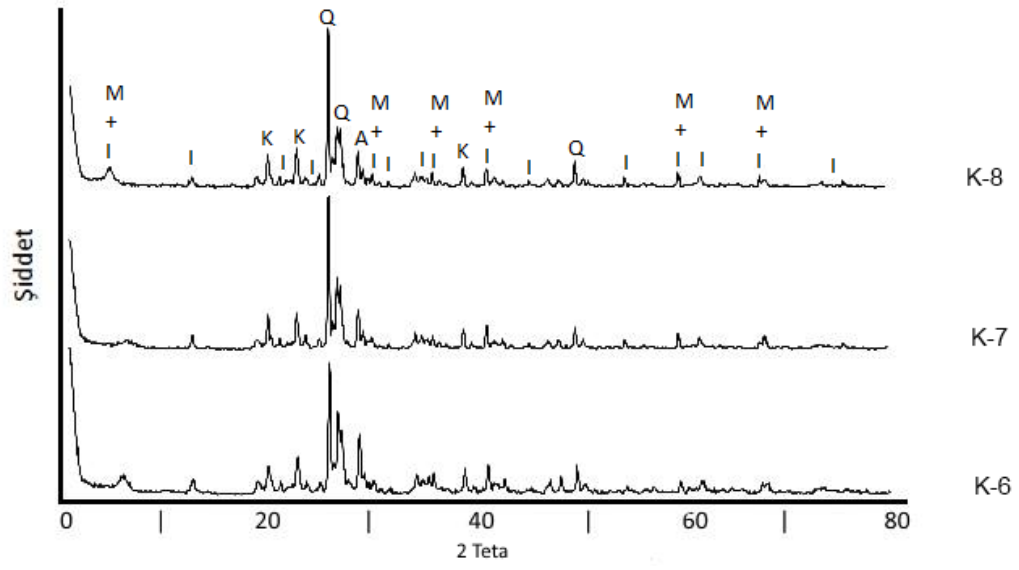


Şekil 4.7. İşlem görmemiş kilin XRD spektrumları

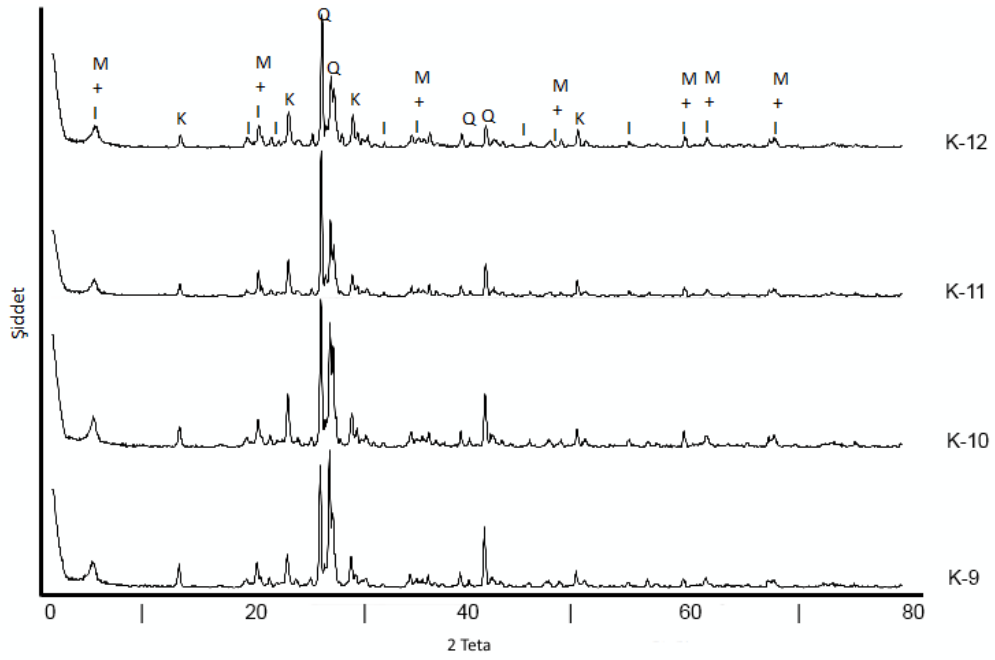
K: kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Q: quartz SiO_2 , I: illit $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$, M: mika ($\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, A: anatase TiO_2 [58].



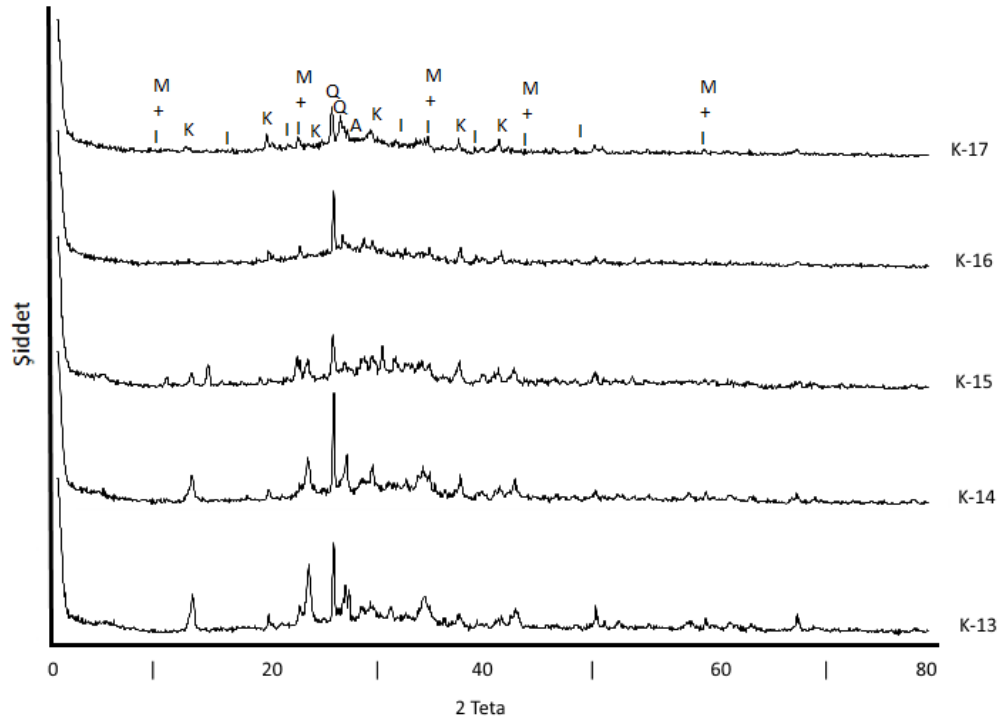
Şekil 4.8. Asitlerle muamele edilmiş kilin XRD spektrumları



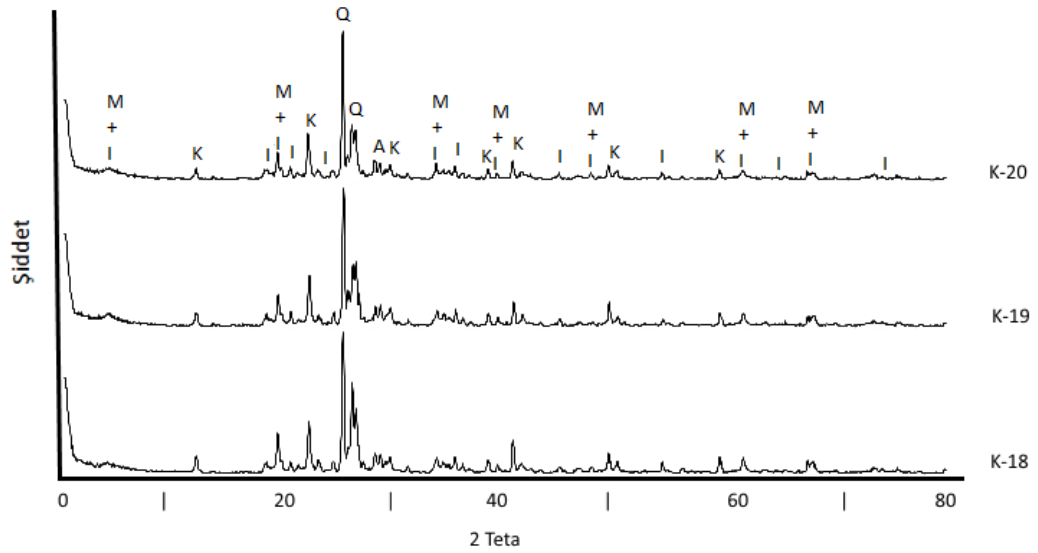
Şekil 4.9. Bazlarla muamele edilmiş kilin XRD spektrumları



Şekil 4.10. Çözücü, nötr ve tuz ortamlarla muamele edilmiş kilin XRD spektrumları



Şekil 4.11. NaOH ile farklı sıcaklıklarda muamele edilmiş kilin XRD spektrumları

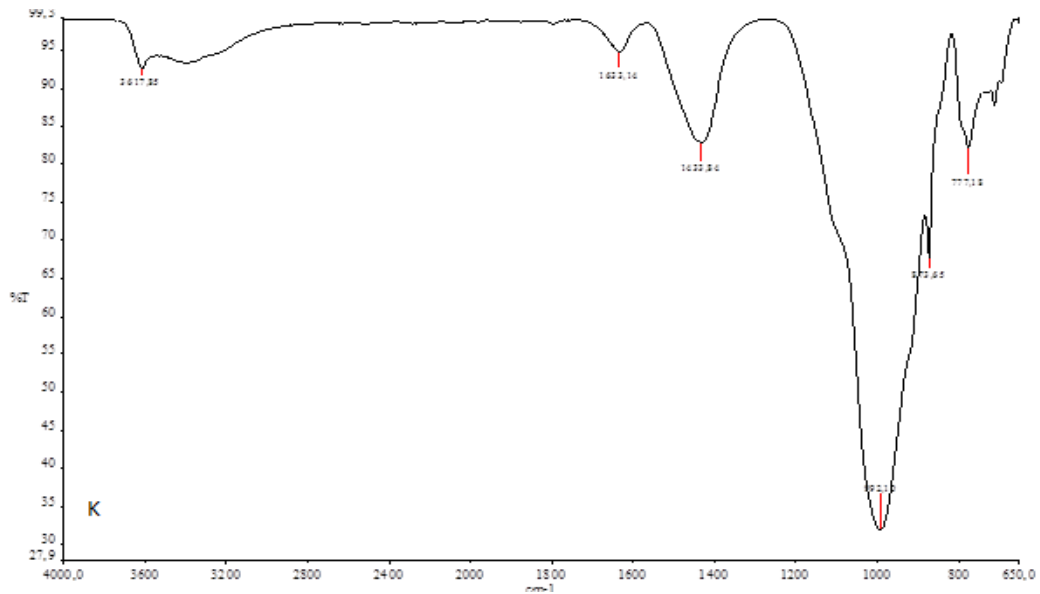


Şekil 4.12. H₃PO₄ ile farklı konsantrasyonlarda muamele edilmiş kilin XRD spektrumları

4.1.6. FT -IR analiz sonuçları

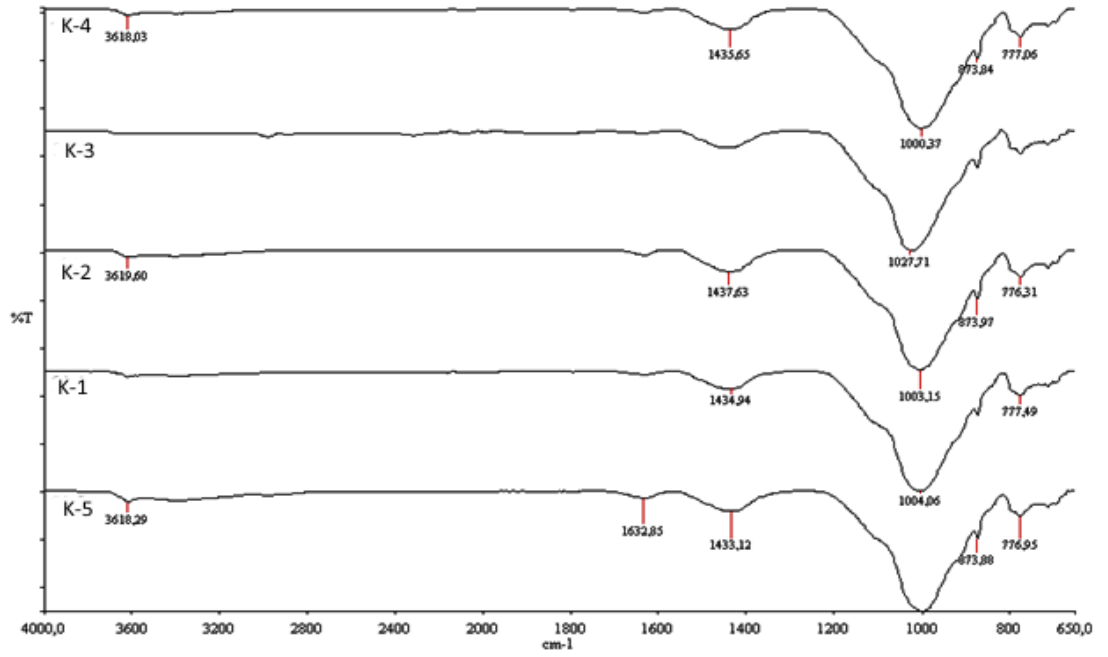
Bir molekülün yapısı, moleküldeki bağlar ve fonksiyonel gruplar açısından materyallerin FTIR analizleri önemli bir yer tutmaktadır. Karmaşık yapıli moleküllede ve farklı maddelerden meydana gelmiş karışımlarda spektrumların incelenmesinde güçlükler yaşanmaktadır. Bu güçlüklerin giderilmesi açısından özellikle organik yapıdaki fonksiyonelliğın kalitatif açıdan incelenmesinde FT-IR grafikleri önemli bir yere sahiptir. Bu teknik, kil gibi yoğun organik yapılarda yapılan işlem ile fonksiyonellikteki değışim hakkında önemli sonuçlar vermektedir. Gerek organik gerekse inorganik yapılar hakkında FT-IR analizleri önemli bir yere sahiptir.

Şekil 4.13 de ham kil örneğine ait FTIR spektrumları verilmektedir. Alifatik bir yapıya sahip kil örneğinde bu durum, 3200 cm^{-1} deki pikde görölmektedir. Yapı içerisinde karbonat grubuna ait pikler 1400 cm^{-1} civarında, 1800 cm^{-1} civarında ise laktonlara ait pikler yer almaktadır. Asimetrik Si-O pikleri ise 800 cm^{-1} de gözlenmektedir. Sun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada benzer pikler elde edilmiştir [59]. 900 cm^{-1} civarındaki pik yapı içerisindeki –OH gruplarına aittir. Yapı içerisindeki oktohedral katyonik yapılar bu piklerle kendini göstermektedir [60].



Şekil 4.13. İşlem görmemiş kilin FT-IR spektrumları

Şekil 4.14 de asitlerle yapılan kimyasal işlemler sonrasında kil numunesi içerisinde bulunan 1400 cm^{-1} civarındaki karbonat piklerinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Karbonat gruplarının bazik karakter taşıdığı düşünülürse bu beklenen bir sonuç olmaktadır. Asitlerle muamele sonrasında boehm titrasyonundan hesaplanan laktonik fenolik gruplardaki değişimde bunu desteklemektedir.



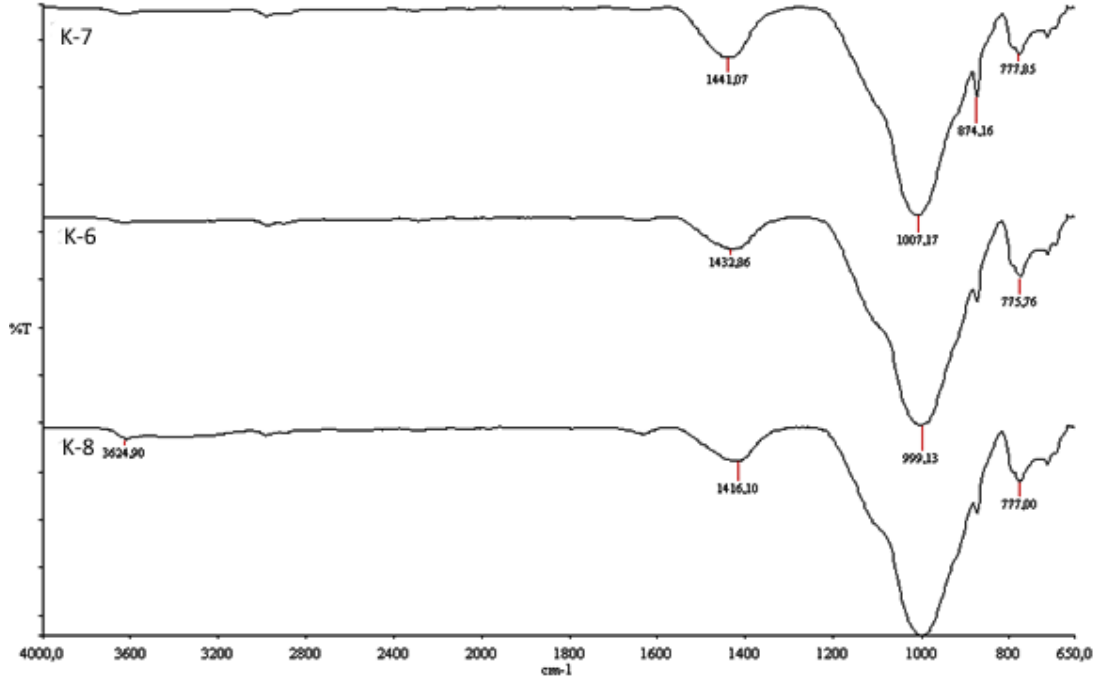
Şekil 4.14. Asitlerle muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları

Şekil 4.15 ve 4.16 işlem görmüş kil numunelerinde fonksiyonel gruplardaki değişimlerin çok etkili olmadığı görülmektedir. Si-O pikleri yapı içerisinde gözlenmektedir. $1000\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen pikler Si-O-Si ve Si-O-Al etkileşiminden kaynaklanmaktadır [61].

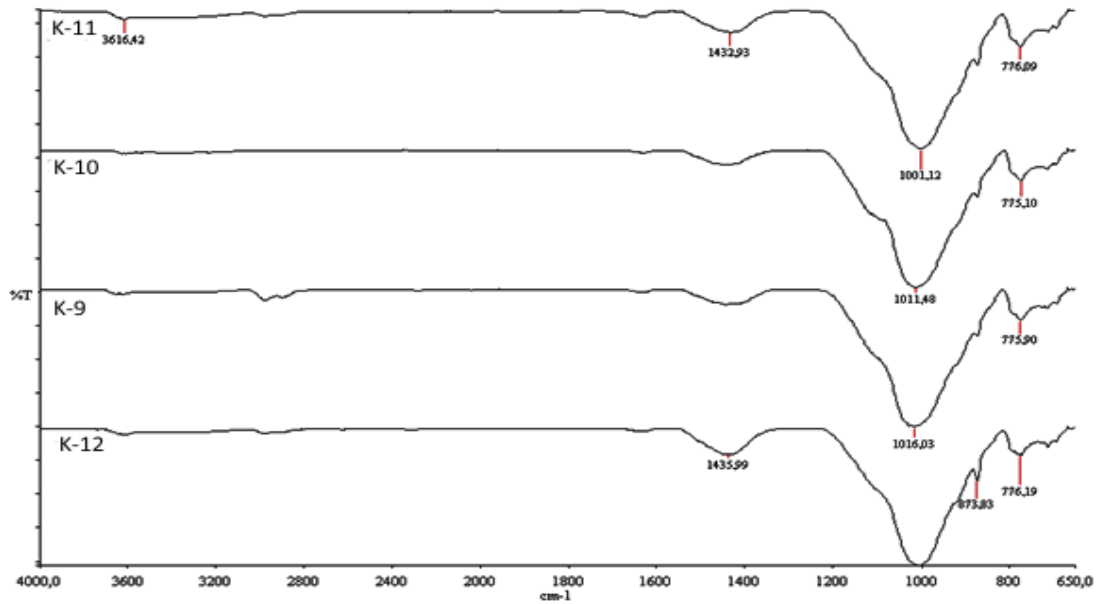
Şekil 4.17 de 2900 cm^{-1} civarında gözlenen pik C-OH yapısına ait olan piktir. Sıcaklığın etkisine bağlı olarak band genişliği değişiklik göstermektedir.

Yapı içerisindeki karbonatların ve OH gruplarının fosforik asit ile yapılan kimyasal işlem sonucunda şiddetinde azalma Şekil 4.18 de ortaya çıkmaktadır. Boehm titrasyonunda fenolik grup sayısındaki azalmada bu değişimi

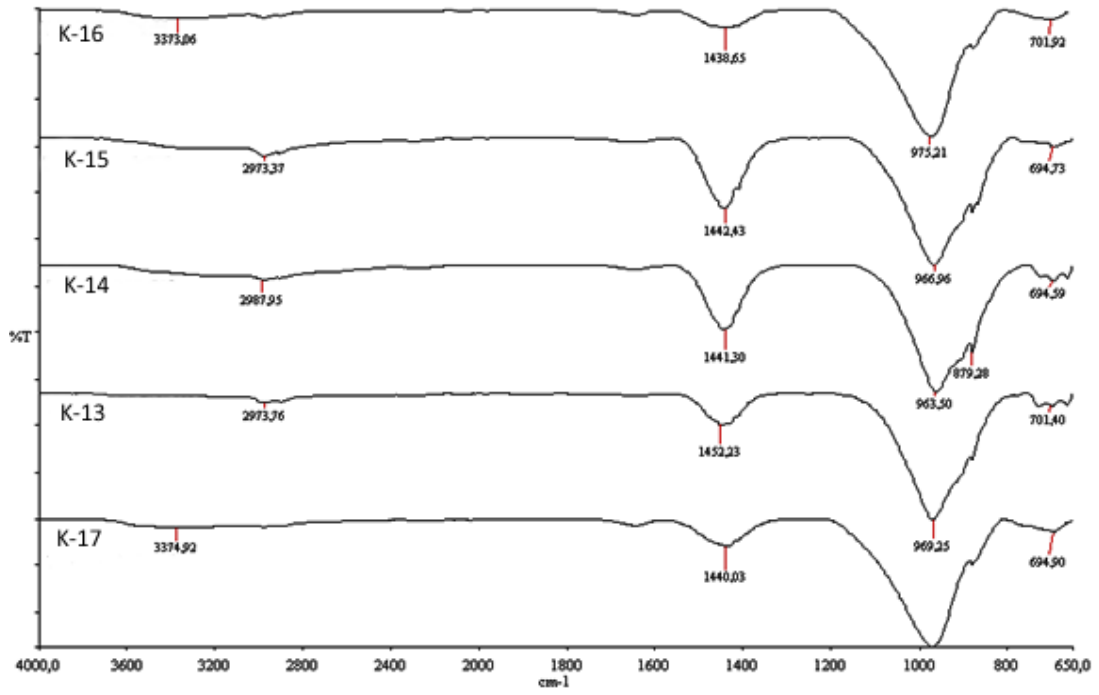
desteklemektedir. .Farmer tarafından yapılan çalışmada $912\text{-}915\text{ cm}^{-1}$ ve $935\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenen piklerde yapılan işlemlere bağlı kalınarak değiştiği belirtilmektedir [62].



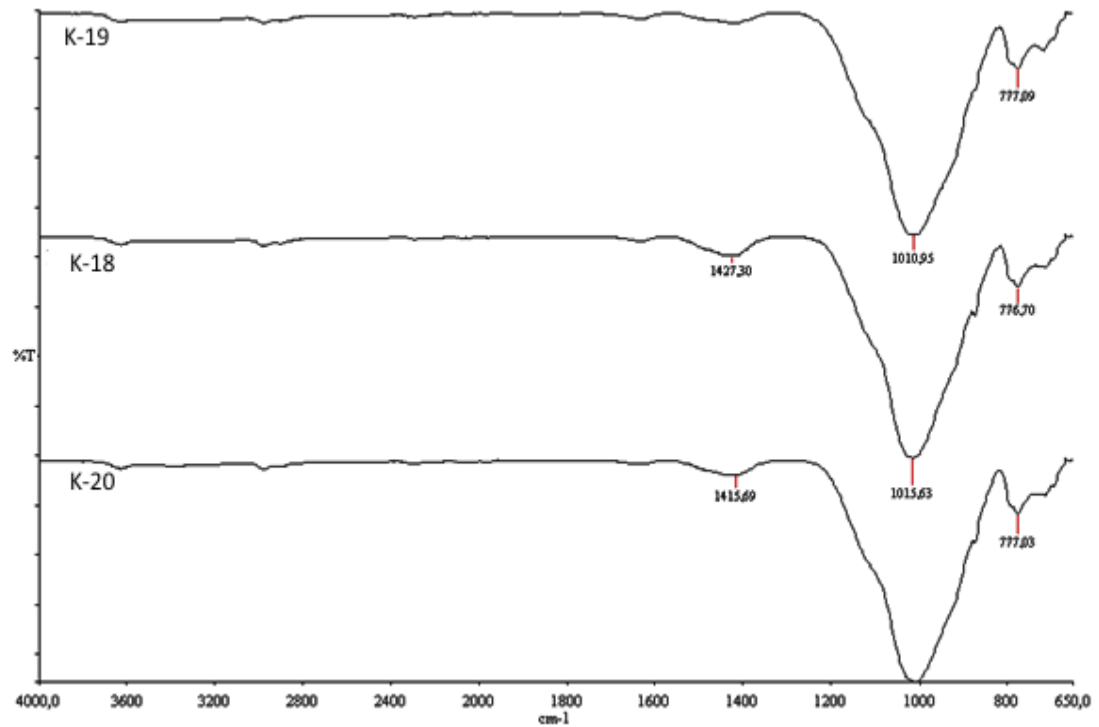
Şekil 4.15. Bazlarla muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları



Şekil 4.16. Çözücü tuz ve nötr ortamlarla muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları



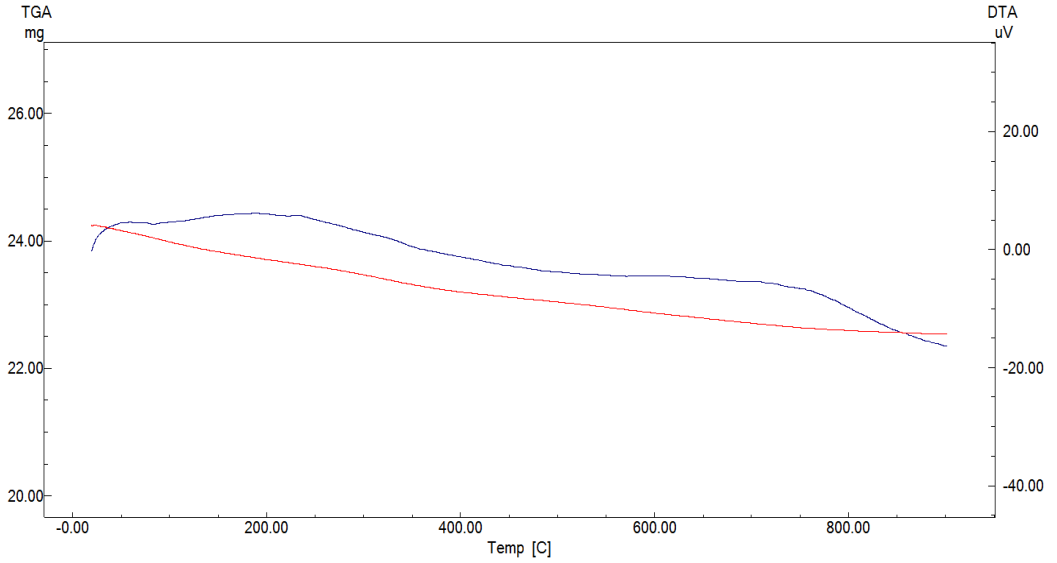
Şekil 4.17. NaOH ile farklı sıcaklıklarda muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları



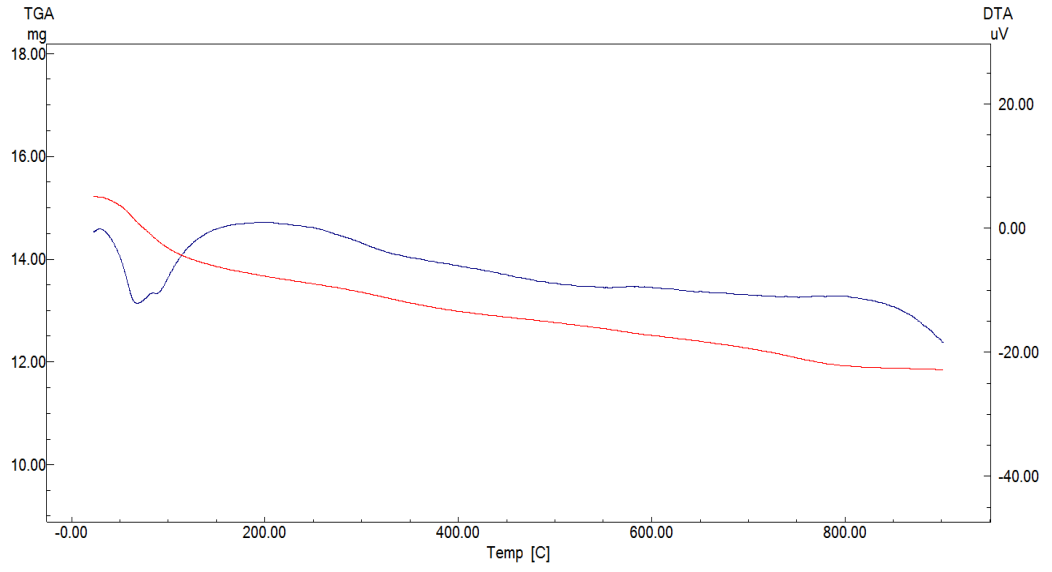
Şekil 4.18. H₃PO₄ ile farklı konsantrasyonlarda 500 °C muamele edilmiş kilin FT-IR spektrumları

4.1.7. DTA- TGA analiz sonuçları

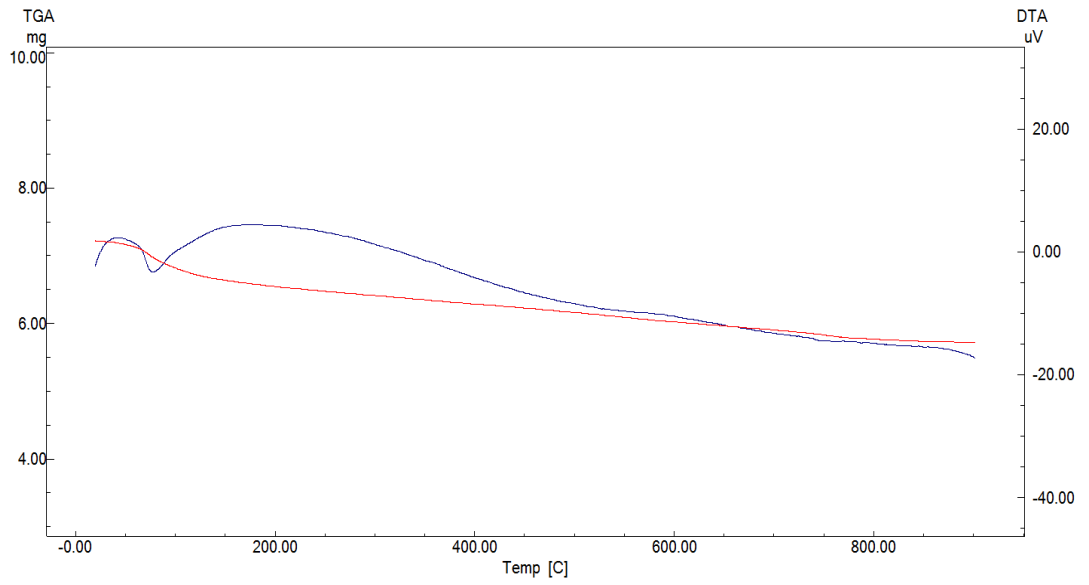
Isının etkisinin incelendiği K13-20 örneklerine ait TGA-DTA grafikleri Şekil 4.19-26 da verilmektedir. Grafikler incelendiğinde TGA analizinde K13-20 örneklerinde %2-4 aralığında bir kütle kayıpları görülmektedir. Örneklerin DTA difragtogramlarından ise, yaklaşık 125°C civarında gözlenen endotermik pik adsorbe edilen suyun uzaklaşmasından kaynaklanan değişimdir. 700 °C civarında gözlenen endotermik pik ise yapı içerisindeki grupların uzaklaşmasına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Benzer olarak, Arab ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bentonit ve kaolinitin DTA ve TGA grafikleri incelenmiştir. Bentonitte 175°C de tabakalar arasındaki suyun uzaklaşmasına bağlı olan pikler gözlenmiştir. 580 ve 610 °C de ise yapısal hidroksitin uzaklaşmasına ait pikler gözlenmektedir. Demir oranı yüksek montmorillonitte ise 700 °C de endotermik bir pik gözlenmektedir [63].



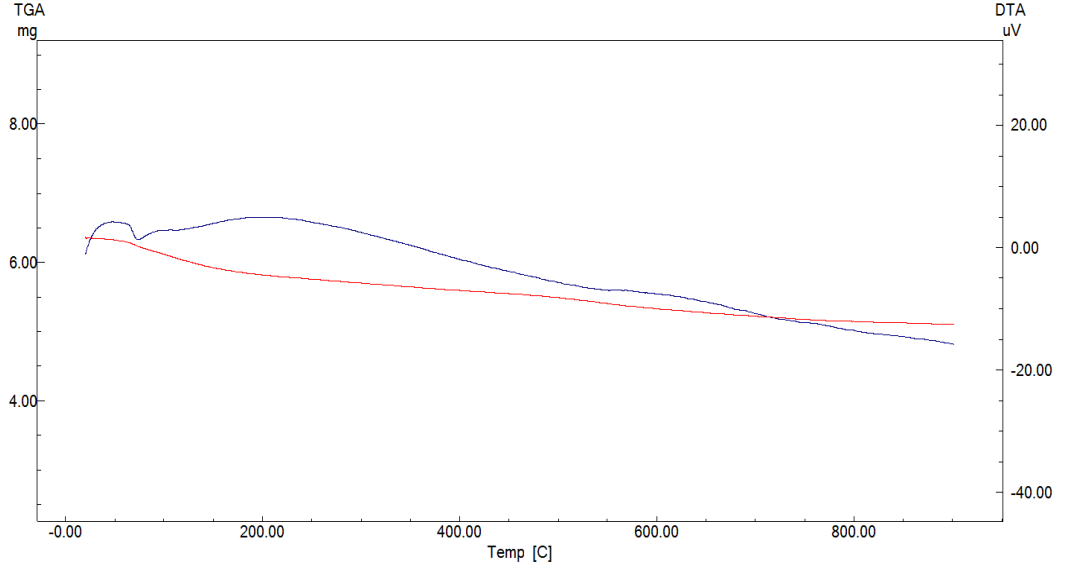
Şekil 4.19. K13 örneğinin DTA - TGA spektrumları



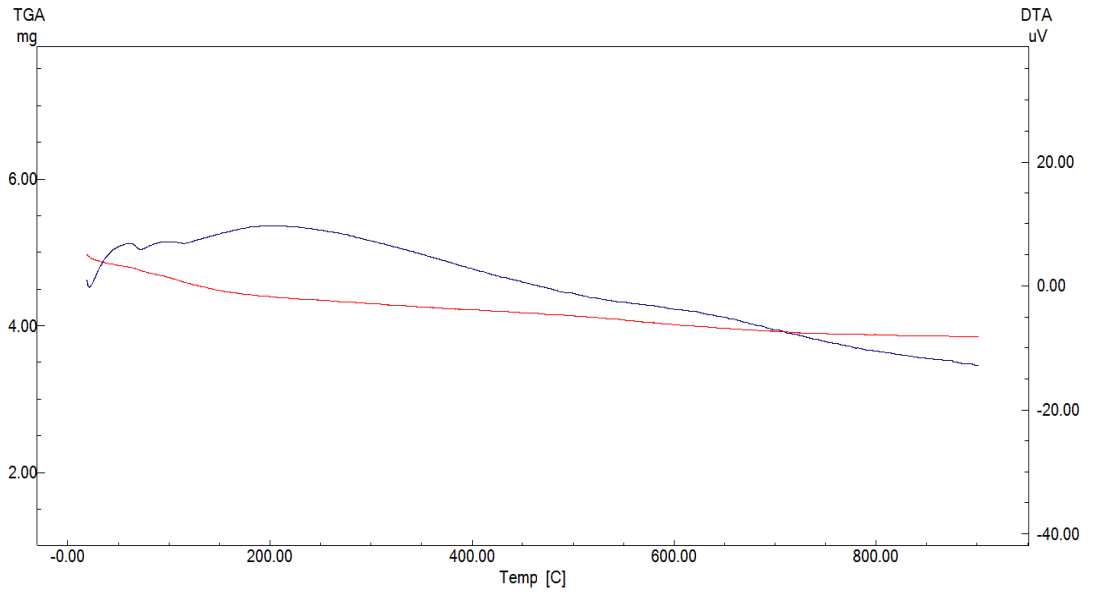
Şekil 4.20. K14 örneğinin DTA - TGA spektumları



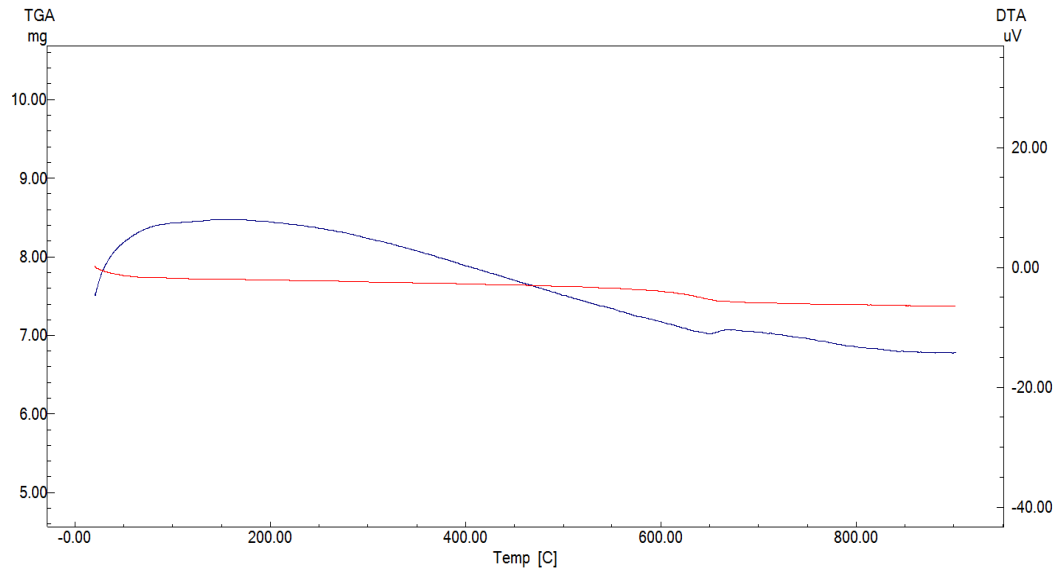
Şekil 4.21. K15 örneğinin DTA - TGA spektumları



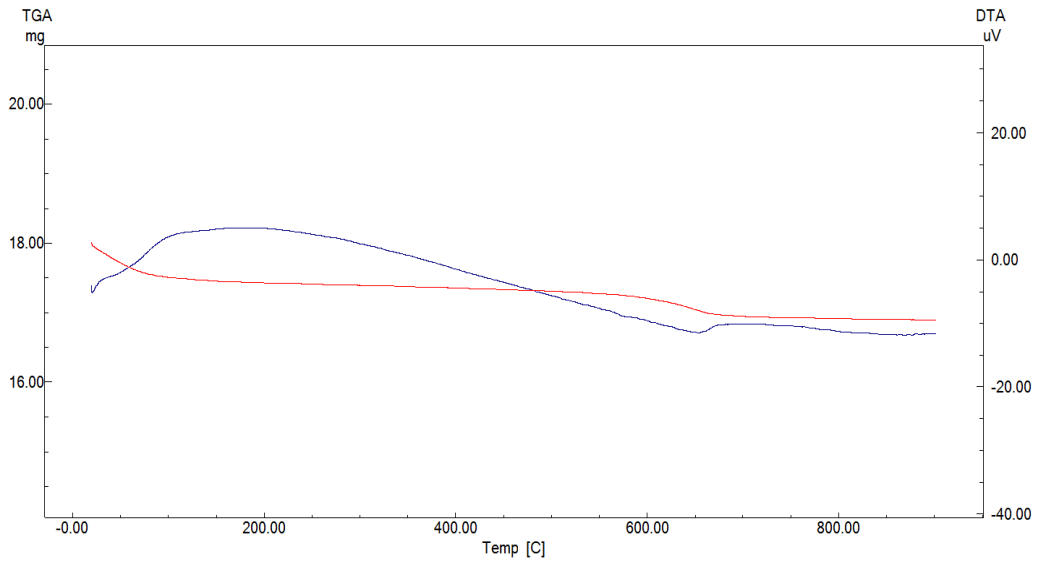
Şekil 4.22. K16 örneğinin DTA - TGA spektrumları



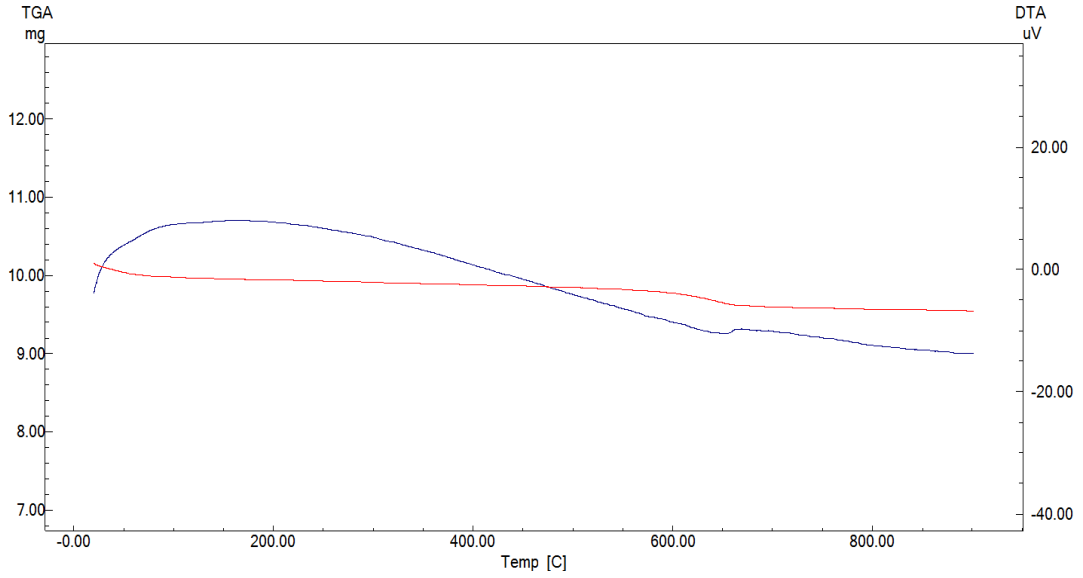
Şekil 4.23. K17 örneğinin DTA - TGA spektrumları



Şekil 4.24. K18 örneğinin DTA - TGA spektrumları



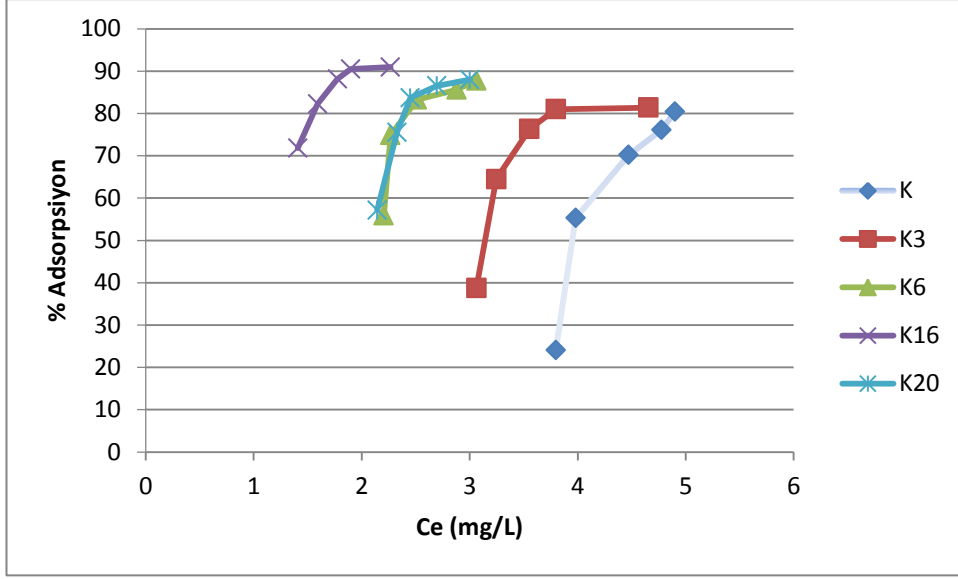
Şekil 4.25. K19 örneğinin DTA - TGA spektrumları



Şekil 4.26. K20 örneğinin DTA - TGA spektrumları

4.2. Adsorpsiyon Sonuçları

İşlem görmemiş ve çeşitli kimyasallar ile modifiye edilmiş kil örneklerden K3, K6, K16 ve K20 ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde Cu adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen verilerle adsorpsiyon değişimi Şekil 4.27 de verilmektedir. Şekil incelendiğinde başlangıç numunesindeki adsorpsiyon miktarı maksimum %80 olarak ölçülmüştür. K3 örneğinde adsorpsiyon daha hızlı bir şekilde ortaya çıkmaktadır. K6 ve K20 örnekleri Cu adsorpsiyonunda aynı değişimi gösterirken en iyi sonucu NaOH ısıt işlemini gösteren K16 örneği vermektedir.



Şekil 4. 27. K, K3, K6, K16, K20 numunelerinin adsorpsiyon değişimleri

Adsorpsiyon denge verileri kullanarak çeşitli izotermier çizilmektedir. Bu izotermierden Langmuir ve Freundlich izotermier ile yapılan çalışmalar daha çok tercih edilmektedir. Langmuir izotermi tek tabakada gerçekleşen homojen bir izoterm olarak ortaya çıkmaktadır. Elde ettiğimiz örnekler ve kil numunesi için yapılan adsorpsiyon çalışması, örneklerin yüzeylerinin tabakalı ve heterojen bir yapı göstermesinden dolayı Langmuir izotermi ile uyum göstermemektedir. Freundlich izoterm eşitliği temel alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.4 de verilmektedir. Elde edilen örneklerden K16 0,618 mg/g adsorpsiyon kapasitesi ve 0.902 korelasyon katsayısı ile en iyi adsorpsiyon sonucunu göstermektedir. Zeng ve Jiang tarafından yapılan çalışmada Freundlich izotermi kullanılarak montmorillonit ve bentonit kullanılarak Cu adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışma sonrasında adsorpsiyon sabitinin 0,21 ile 1,11 aralığında değiştiği görülmektedir [64]. Suciü ve Capri tarafından yapılan başka bir çalışmada modifiye kil numunelerinin adsorbent olarak kullanıldığı denge çalışmaları sonrasında Freundlich izotermine daha çok uyduğu belirlenmiştir [65]. Killerin tabakalı yapısına bağlı olarak adsorpsiyon denge çalışmalarında çok yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilemeyebilir. Neto ve arkadaşları tarafından yapılan kalsine kil numunesi ile Cu adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu çalışma sonrasında kil numunesinin adsorplama

kapasitesi 0,3 mmol/g olarak hesaplanmıştır [66]. Neto verakadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada da adsorpsiyon kapasitesi 0,08 mmol/g olarak belirlenmiştir[67]. Kubilay ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Cu, Zn, Co adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu çalışma sonrasında bentonitin adsorbent olarak kullanıldığı Cu adsorpsiyonunda kapasite 0,461 mmol/g olarak belirlenmiştir[68].

Çizelge 4. 4. Freundlich İzoterm sabitleri ve düzeltme faktörleri.

İZOTERM	K	K3	K6	K16	K20
k_f	0,462	0,008	0,043	0,618	0,025
n	0,108	0,204	0,198	0,26	0,173
R^2	0,854	0,722	0,801	0,902	0,863

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada kil örneği üzerine çeşitli asit, baz, tuz, çözücü, sıcaklık ve konsantrasyon etkisi incelenmiştir. Elde edilen modifiye ürünlerin FT-IR, XRD, SEM, DTA-TGA ve Boehm titrasyonu ile karakterizasyonları yapılmıştır.

Çalışmada elde edilen ve daha sonraki çalışmalar için örnek oluşturabilecek bazı deneysel sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir;

- Ham kil örneğinin XRF analizi sonrasında % 72,58 oranında SiO_2 , %10,95 oranında Al_2O_3 , %7,56 oranında CaO , %3,85 oranında MgO , %3,10 oranında K_2O , %1,1 oranında Fe_2O_3 ve %0,85 oranında Na_2O bileşiklerine rastlanmaktadır.
- Yapı içerisindeki fonksiyonel grupların belirlenmesinde bohem titrasyonu sonucu, toplam asidik grup miktarı en fazla asit ile muamele gören örneklerde hesaplanmıştır. Fosforik asit ile kil numunesinin etkileşimi sonucu ortaya çıkan K3 örneğinde laktonik ve fenolik gruplar daha fazla çıkmaktadır.
- Adsorbanların karakterizasyonun da önemli bir yer alan metilen mavisi ve iyot adsorpsiyonu deneylerinde ise en yüksek değer metilen mavisi adsorpsiyonu için 58,39 mg/g ile K6 örneğinde hesaplanmıştır. İyot adsorpsiyonunda ise 1209, 32 mg/g değeri ile K4 örneğinde belirlenmiştir. Genel olarak bakıldığında K6 örneği hem metilen mavisi hemde iyot adsorpsiyonunda uygulanabilir olmaktadır.
- Elde edilen sentez ürünlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde ham örnekte var olan homojenliğin ortadan kalktığı, ikincil yapıların oluşumunun farklılaştığı söylenebilir. Ayrıca sentezleme işleminde kullanılan farklı yöntemlere bağlı olarak gözenek gelişimininde değiştiği ortaya çıkmaktadır.
- Elde edilen örneklerin XRD analizi sonucu yapı kristallindeki değişimler incelenmiştir. XRF sonucunda elde edilen Si, Al yapılar XRD difraktogramlarında da ortaya çıkmaktadır. NaOH eşliğinde yapılan sıcaklık işlemi sonrasında kristallikte azalma gözlenirken, daha amorf bir durum belirlenmiştir.

- FT-IR analizi ile yapıdaki fonksiyonel gruplar belirlenirken, yapı içerisinde yer alan Si-O-Si , Si-O-Al ve C-OH grupları ortaya çıkmaktadır. 900 cm^{-1} civarındaki -OH grupları örneklerde farklı şiddetlerde kendini göstermektedir
- TGA analizi sonrasında örneklerdeki kütle kaybı %2-4 aralığında belirlenmiştir. DTA analizi sonrasında 100°C civarında adsorbe olan suyun uzaklaşmasına bağlı bir endotermik pik ve yapı içerisindeki diğer grupların uzaklaşmasına bağlı 700°C civarında bir endotermik pik gözlenmiştir.
- Elde etmiş olduğumuz modifiye kil örneklerinden her bir grubu temsil edebilmesi açısından asitlerle işlem den K3, bazlarla işlem den K6, sıcaklığın etkisi için K16 ve konsantrasyon etkisi için K20 numuneleri seçilerek Cu adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan deneyler sonrası hesaplamalarda Freundlich izotermine uyum gözlenmiş ve adsorpsiyon kapasitesi en yüksek 0,618 ile K16 örneğinde hesaplanmıştır.
- Yaptığımız çalışma sonrasında literatürde yer almayan Malatya Battalgazi yöresine ait kil örneğinin çeşitli elementel analiz yöntemleri ile incelemesi yapılmış, bu örnekten yola çıkılarak elde edilen sentez örneklerin Cu adsorpsiyonunda kullanılabileceği belirlenmiştir.

5.2. Öneriler

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanarak daha sonraki çalışmalarda kullanılabilecek bazı öneriler aşağıda verilmektedir.

1. Elde edilen örnekler ile diğer adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılabilir.
2. Kil örneklerinin boya gideriminde uygunluğu incelenebilir.
3. Adsorpsiyon çalışmalarında pH çalışmasının deney ortamına bağlı olarak deney öncesinde, anında ve sonrasında ölçülerek daha geniş bir alanda çalışmalar gerçekleştirilebilir.
4. Daha farklı programlar kullanılarak deneylerin istatistiksel yorumları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tahberer, S. 2006. Adana arkeoloji müzesi'ndeki helenistik ve roma dönemleri, terracotta figürinlerin yapım tekniklerinin araştırılması ve uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Seramik Anasanat Dalı, Adana.
- [2] Loughnan, F.C. 1969. Chemical weathering on the silica minerals, Elsevier, New York.
- [3] Sarıkaya, Y. 1987. Killerin önemi ve özellikleri. III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri: 13-32 (eds. A.G. Türkmenoglu ve O. Akıman) ODTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [4] Grim, R.E. 1962. Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York.
- [5] Adams, J.M. 1978. The reationary character of clay. Spectrum, 158, 8-11.
- [6] Grim, R.E. 1988. The history of the development of clay mineralogy. Clays and Clay Minerals, 36, 97-101.
- [7] Clarke, G. (Ed.) 1989. Industrial Clays: A Special Review. Industrial Minerals, London.
- [8] Murray, H.H. 1991. Overview-clay mineral applications. Applied Clay Science, 5, 379- 395.
- [9] Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadel, P. and Klapys, Z. 1997. Acid activated organoclays: Preparation, characterization and catalytic activity of acid-treated tetraalkylammonium exchanged smectites. Langmuir, 13, 6473-6479.
- [10] Falaras P, Lezou F, Seiragakis G, Petrakis D (2000). Bleaching properties of alümina pillared acid-activated montmorillonite. Clays and Clay Minerals. 48(5): 549-556.
- [11] Noyan, H. 2001. Isıl işlem ve asit aktivasyonu ile Çankırı bentonitinin gözenekli yapısının geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [12] Murray, H.H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. Clay Minerals, 34, 39-49.
- [13] Sailey, G.W. and Karichoff, S.W. 1973. "UV-VIS"., Spectroscopy in the characterization of clay mineral surfaces. Analytical Letters, 6(1), 43-49.

- [14] Brown, G., Brindley, G.W., 1980. X-ray difraction procedures for clay mineral identification. In: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, G.W. Brindley and G.Brown (eds.), Mineralogical Society, London, 305-360.
- [15] (www.agri.ankara.edu.tr/soil_sciences/1248_toprak_kolloidleri.pdf, 2008)
- [16] Grim, R.E. 1968. Clay Minerology: 2. McGraw-Hill Book Company, New York, 31,125.
- [17] Bailey, S.W. 1980a. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Am. Miner. 65, 1-7.
- [18] Sarıkaya, Y. , Önal, M. ve bozdoğan, 1993. Bentonitle bir kilin adsorplama özelliklerinin değiştirilmesi. VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Boğaziçi Üniversitesi, (491-499,)İstanbul.
- [19] Chitnis, S.R. and Sharma, M.M. 1997. Industrial applications of acid treated clays as catalysts. Reactive and Functional Polymers, 32, 93-115.
- [20] (www.gly.uga.edu/schroeder/geol6550/CM06.html, 2008)
- [21] Ustaoglu, H.A. 2007. Killerin yapısı ve faydaları. Sızıntı Dergisi, 337, 7-9.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] Karakaya, M. Ç. 2006. Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri. Bizim Büro Basımevi, Ankara., 435-443
- [25] 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.
- [26] Moore, D.M. and Reynolds, Jr.R.C. 1997. X- ray diffraction and identification and anaysis of clay minerals. 2nd ed., Oxford, pp. 190-193, New York.
- [27] Berger, G. 1941. The structure of montmorillonite. Chem. Weekblad, 38, 42-43.
- [28] Wentworth, S.A. 1970.)llite, Clay Science, 3, 140-155.
- [29] Eberl, D. and Hower, J. 1976. Kinetics of illite formation. Geological Society of America Bulletin, 87, 1326-1330.

- [30] Brindley, G.W. and Pedro, G. 1972. Report of the AIPEA Nomenclature Committee, AIPEA Newsletter, 4, 3-4.
- [31] Ruitz-Hitzky, E. 2001. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, Journal of Materials Chemistry, 11, 86-91.
- [32] Sabah, E. ve Çelik, M.S. 2006. Atık sulardaki kirleticilerin sepiolit ile uzaklaştırılması. Kibited, 1(1), 55-72.
- [33] Weaver, C.E. and Pollard, L.D. 1973. The Chemistry of Clay Minerals, Elsevier, 213 pp.
- [34] Y. Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- [35] P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Pres, Oxford Melbourne Tokyo, 1998.
- [36] S. Lowell, J.E. Shields, Powder Surface Area and Porosity, Chapman and Hall, London, 1998.
- [37] J. W. Patrick, Porosity in Carbons, Edward Arnold, London, 1995.
- [38] R. C. Bansal, M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor and Francis, London, 2005.
- [39] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40 (1918), 1361-1368.
- [40] H. M. F. Freundlich, Uber dye adsorption in lusungen, The Journal of Physical Chemistry, 57 (1906), 385-470.
- [41] C. J. Keatch, D. Dollimore, An Introduction to Thermogravimetry, Heyden, London, 1975.
- [42] C. Bertagnolli, S. Jaiana Kleinübing, M. Gurgel Carlos da Silva Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. Applied Clay Science, 53 (2011) 73–79
- [43] M. Eloussaief, M. Benzina Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 178 (2010) 753–757
- [44] A. S. Özcan, Doğal Bentonitin Karakterizasyonu ve Kurşun(II) İyonlarını Adsorpsiyon Yeteneği, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, Cilt 12(2) 85-97 (2010)

- [45] S. Yenisoy-Karakaş, A. Aygün, M. Güneş, E. Tahtasakal, Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics, *Carbon*, 42 (2004) ,477-484.
- [46] Y. Zhang, J. Zheng, X. Qu, H. Chen, Effect of granular activated carbon on degradation of methyl orange when applied in combination with high-voltage pulse discharge, *Journal of Colloid and Interface Science*, 316 (2007), 523-530.
- [47] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1997
- [48] ASTM C 837-81,1992.
- [49] G. Güney, S. Yapar Bakır İyonlarının Organokil Kullanılarak Uzaklaştırılması ,*Ukmk* 11,2014
- [50] B. Karabacakoğlu, F.Tümsek, İ.Demiral, H.Demiral, Bakır Adsorpsiyonunda Doğal Killerin Kullanımı, *Ukmk* 11,2014
- [51] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A. J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of colloid and interface science*, 332, 2009, 46-53.
- [52]. H. Aydın, Ç. Yalıkaya, S. Uzan, equilibrium and kinetic studies copper(II) ion uptake by modified wheat shells, *Desalination and Water Treatment*, 2012, 44, 296-305
- [53] R. Lafi, S. Rezma, A. Hafiane, Removal of toluidine blue from aqueous solution using orange peel waste, *Desalination and Water Treatment*, 2014, 1-12
- [54] Aly Ahmed, Compressive strength and microstructure of soft clay soil stabilized with recycled bassanite, *Applied Clay Science*, Volume 104, 2015, Pages 27-35
- [55] M. Ogundiran, S. Kumar, Synthesis and charecterization of geopolymer from Nigerian clay , *Applied Clay Science*,2015, 108, 173-181
- [56] N. Musyoka, R. Missongue, M. Kuisakana, L. Petrik, Conversion of South African clays into high quality zeolites, *Applied Clay science*, 2014,97, 182-186
- [57] C. Zanelli, C. Iglesias, E. Domínguez, D. Gardini, M. Raimondo, G. Guarini, M. Dondi, Mineralogical composition and particle size distribution as a key to

understand the technological properties of Ukrainian ballclays
Applied Clay Science, Volume 108, May 2015, Pages 102-110

[58] S. Louati , W. Hajjaji, S. Bakloutia, B. Sameta, Structure and properties of new eco-material obtained by phosphoric acid attack of natural Tunisian clay Applied Clay Science 101(2014) 60-67

[59] C. Sun, F. Zhang, A. Wang, S. Li, F. Cheng, Direct synthesis of mesoporous aluminosilicate using natural clay from low-grade potash ores of a salt lake in Qinghai, China, and its use in octadecylamine adsorption, Applied Clay Science, Volume 108, 2015, Pages 123-127

[60] Ioannis K. Oikonomopoulos, Maria Perraki, Nikolaos Tougiannidis, Theodora Perraki, Haino Uwe Kasper, Marcus Gurk, Clays from Neogene Achlada lignite deposits in Florina basin (Western Macedonia, N. Greece): A prospective resource for the ceramics industry Applied Clay Science, Volume 103, 2015, Pages 1-9

[61] C. Ferone, B. Liguori, I. Capasso, F. Colangelo, R. Cioffi, E. Cappelletto, R. Di Maggio, Thermally treated clay sediments as geopolymer source material, Applied Clay Science, Volume 107, 2015, Pages 195-204

[62] V.C. Farmer, Infrared spectroscopy in data handbook, for clay minerals and other non-motolite minerals, H. Van Olphen, Permagan Pres, Oxford, 1979

[63] P.B. Arab, T.P. Arauja, O.J. Pejan, Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analysis and methylenen blue adsorption tests, Applied clay science, 114 (2015) 133-140.

[64] Z. Zeng, J. Jiang, Effect of the type and structure of modified clays on adsorption performance, International Journal of Environmental Studies, 62(2005) 403-414

[65] N. Suci, E. Capri, Adsorption of chlorpyrifos penconazole and metalaxyl from aqueous solution by modified clays, Journal Environmental Science and health (2009) 44, 525-532

[66] A. F. Neto, M.G. Viera, M.G.C. Silva, adsorption and desorption process for copper removal from water using different eluents and calcined clay as adsorbent, Journal of Water Process Engineering, 3 (2014) 90-97.]

[67] F. Neto, M.G. Viera, M.G.C. Silva Adsorption on modified bentonit clays different isotherm behaviours in statio and dynamic system, Mater Res.(2012) 15, 114-124]

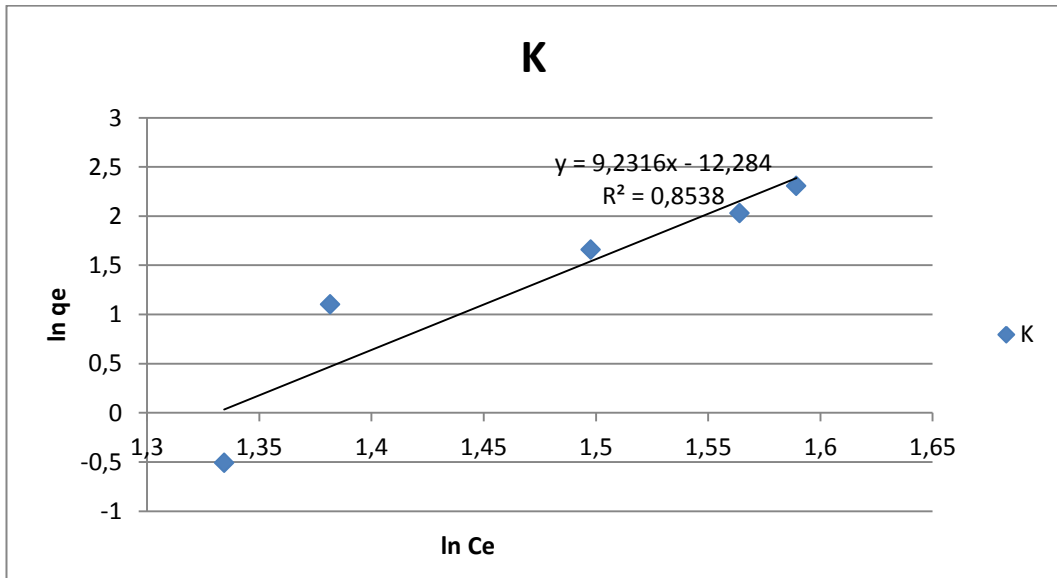
[68] Ş. Kubilay R. Gürkan, A. Savran, T. Şahan, Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorptions onto natural bentonite , Adsorption 13 (2007) 31-41]

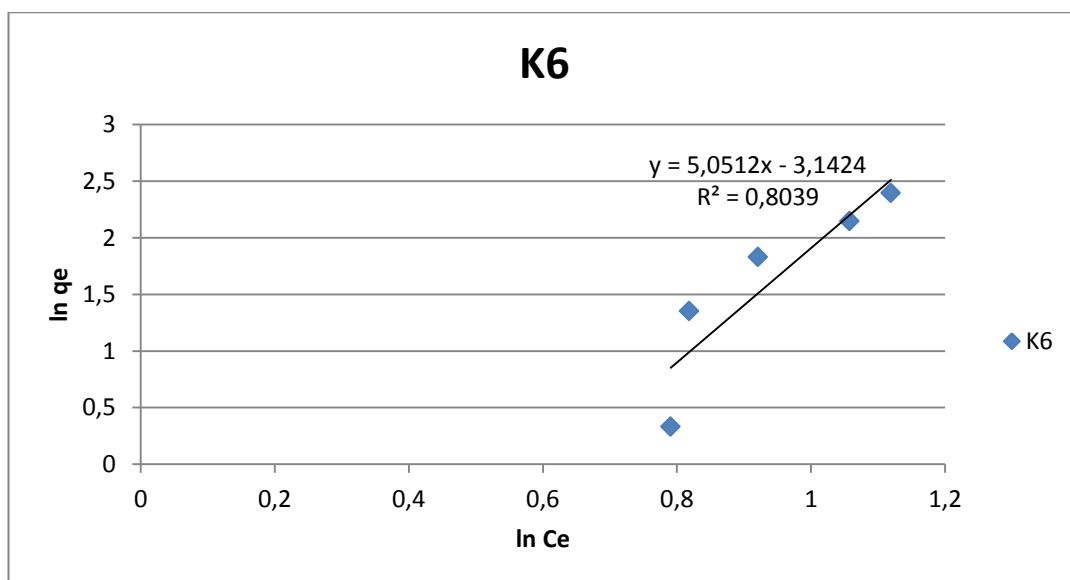
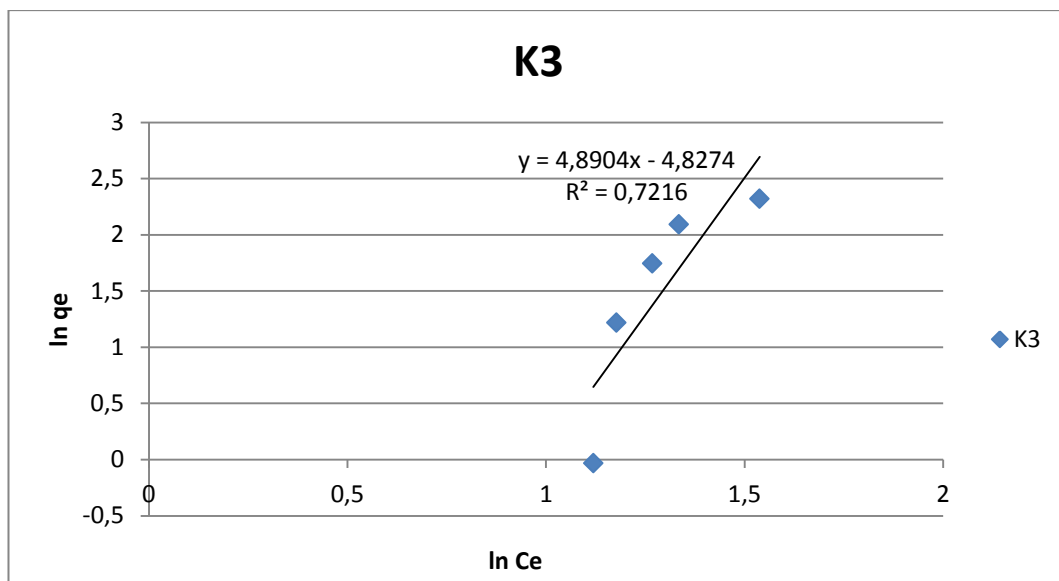
EKLER

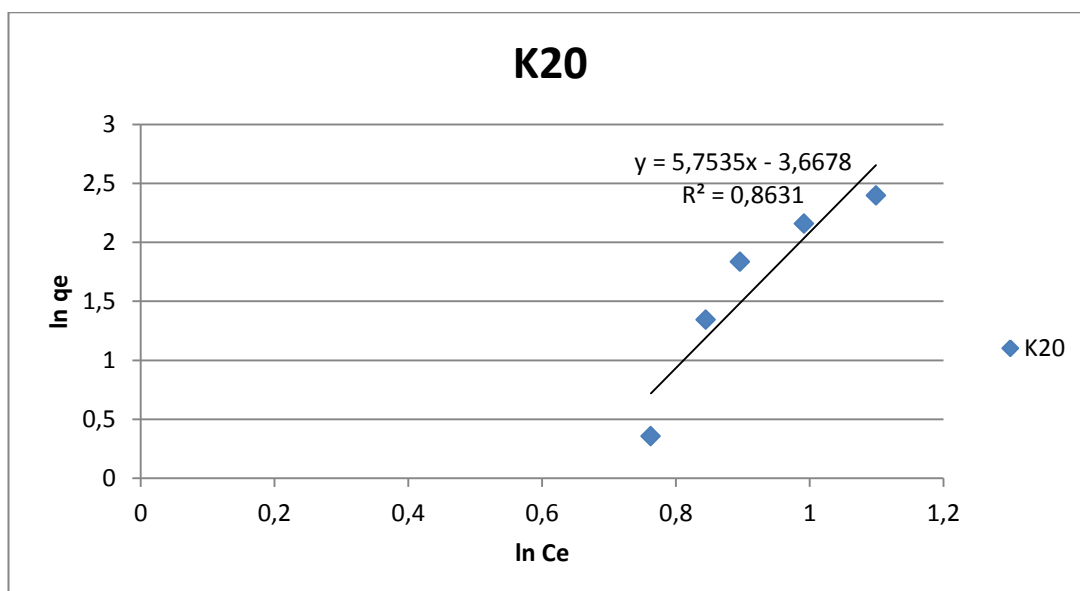
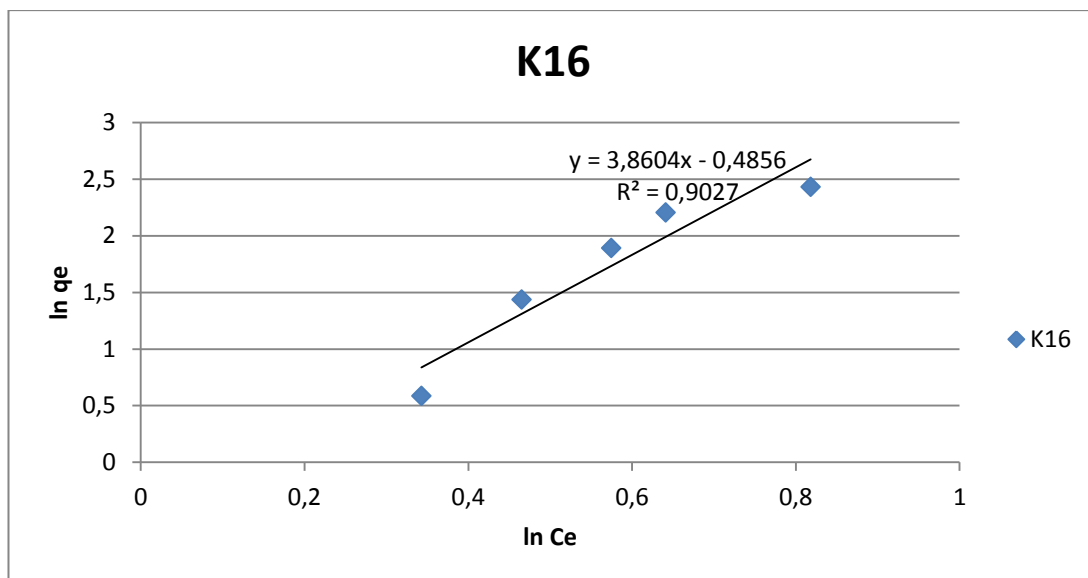
Ek.3.2.3 Adsorpsiyon izoterm sabitlerinin bulunması

25 °C’ deki K, K3, K6, K16, K20 kil örnekleri için;

Freundlich İzotermi için $\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$ doğru denkleminde K örneği için $k_f=4,62$, $n=0,108$; K3 örneği için $k_f= 0,008$, $n= 0,204$; K6 örneği için $k_f=0,043$, $n=0,198$; K16 örneği için $k_f=0,618$, $n=0,26$; K20 örneği için $k_f=0,025$, $n=0,863$ olarak bulunur.







ÖZGEÇMİŞ

20.05.1985 Tunceli doğumlu olan Tülay ARASAN, ilkokul, ortaokul ve lise öğrenimlerini Ankara’da tamamlamıştır. 2003 yılında girdiği Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü 2007 yılında bitirmiştir.. 2012 yılı Ocak ayından bu yana Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmektir.

E-Posta: tarasan@tunceli.edu.tr

Adres: Tunceli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Tunceli