

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI YÖRESEL KİLLERİN ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN

İNCELENMESİ

BİLGEN GÜZEL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2005, 85 sayfa

Azot, gözenekli maddelerin adsorpsiyonunda kullanılan en uygun gazlardan biridir. Doğal bentonit ve modifiye formlarının bazı özellikleri azot adsorpsiyonu ile belirlenmektedir. Bentonitin alındığı yataktan kaynaklanan safsızlıklar da aktivasyon yöntemi ile giderilmektedir.

Bentonitin çok çeşitli tarımsal ve endüstriyel alanlarda çok geniş uygulamaları vardır. Yapısının yüzde seksenini montmorillonit oluşturmaktadır. Montmorillonit çok fazla şişme özelliği gösteren bir kil çeşididir. Bu özelliği muhtemel kullanım alanlarını kısıtlamaktadır.

Bu çalışmada, Eskişehir-Mihalıççık yörelerine ait doğal bentonit numunelerinin geri soğutmalı sistemde 0,1N; 0,2N; 0,5N ve 1N HCl çözeltileri ile aktive edilerek, aynı sistemde 0,1; 0,2; 0,5; 1 N Na⁺ formları hazırlanmıştır. Bu bentonit numuneleri kurutulduktan sonra gaz adsorpsiyon cihazında azot adsorpsiyonuna tabi tutulmuştur. Bu çalışma sonucunda; yüzey alanları, yoğunlukları ve BET izoterm eğrileri elde belirlenmiştir. Ayrıca, doğal bentonitin su ile şişme özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Azot, Adsorpsiyon, BET, Bentonit, Adsorpsiyon İzotermi

ABSTRACT**Master of Science Thesis****INVESTIGATION OF THE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF
SOME REGIONAL CLAYS****BİLGEN GÜZEL****Anadolu University****Graduate School of Sciences****Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI****2005, 85 pages**

The nitrogen is one of the most suitable gas used in the adsorption of the porous materials. The characteristic of the natural bentonit and its modified forms is determined by the nitrogen adsorption. The impurities of bentonit which comes from its bed are removed by the method of activation.

Bentonit has wide range of applications in various agricultural and industrial areas. Montmorillonit constructs its 80 percent. Montmorillonit has a high swelling capacity. This property restricts probable field of uses of the bentonit.

In this study, natural bentonit from Eskişehir- Mihalıççık region, was activated with 0,1; 0,2; 0,5; 1 N HCl solutions and 0,1; 0,2; 0,5; 1 N Na⁺ ionic forms were prepared by the heated batch method. These bentonit samples dried and then they subjected to nitrogen adsorption in gas adsorption apparatus. At the end of this study, surface area, density and BET isotherms were determined. In addition, swelling property with water was investigated.

Keywords: Nitrogen, Adsorption, BET, Bentonit, Adsorption Isotherms

TEŞEKKÜR

Her alanda örnek alınabilecek bir insan olan ve benden yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof.Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na teşekkürlerimi sunarım.

Deney aşamasında yardımcı olan Arş. Gör. Sedef DİKMEN ve Arş.Gör. G.Senem ATALAN'a teşekkür ederim. Yüksek Lisans öğrenimin sırasında her zaman yardımcı olan Hediye APAYDIN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, yaşamım boyunca yanımda olan ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan aileme ve eşime teşekkür eder saygı ve sevgilerimi sunarım.

Bilgen GÜZEL

Şubat 2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KİLLER	3
2.1. Killer Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.2. Killerin Yapısı.....	5
2.3. Killerin Sınıflandırılması.....	8
2.3.1. Kaolinit Grubu.....	12
2.3.2. Montmorillonit Grubu.....	12
2.3.3. İllit Grubu.....	13
2.3.4. Klorit Grubu.....	13
2.3.5. Atapulgit.....	14
2.4. Killerin Oluşumu.....	14
2.5. Killerin Özellikleri.....	14
2.5.1. Kolloidal Özellikleri.....	14
2.5.2. İyon Değişirme Özelliği.....	15
2.5.3. Yüzey Asitliği.....	15
2.5.4. Adsorplama Özelliği.....	15
2.5.5. Absorpsiyon ve Plastiklik.....	16
2.6. Killerde Özelliklerle Yapının İlgisi.....	17
2.7. Killeri Tanıma Yolları.....	19
2.8. Kil-Su Sistemi.....	20
2.9. Türkiye’de Kil Yatakları.....	22

3. BENTONİT.....	25
3.1. Bentonit Hakkında Genel Bilgi.....	25
3.2. Montmorillonit.....	26
3.3. Bentonitin Sınıflandırılması.....	28
3.4. Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	28
3.5. Bentonitin Yapısı.....	29
3.6. Türkiye’de Bentonit.....	31
3.6.1. Rezervler.....	31
3.6.2. Tüketim Alanları.....	31
3.7. Bentonitin Kullanım Alanları	32
3.7.1. Döküm Sanayii.....	32
3.7.2. Petrol Endüstrisi.....	32
3.7.3. Gıda Endüstrisi.....	33
3.7.4. Seramik Sanayii.....	34
3.7.5. Çimento Sanayii.....	34
3.7.6. Kağıt Sanayii.....	34
3.7.7. Boya ve Mürekkep Üretimi.....	35
3.7.8. İlaç Farmasotik ve Kozmetik Endüstrisi.....	35
3.7.9. Sabun, Temizleyici ve Parlatıcı Bileşikler Üretimi.....	36
3.7.10. Lastik ve Kauçuk Üretimi.....	36
3.7.11. Yangın Söndürücü Olarak Bentonit.....	37
3.7.12. Yapıştırıcılarda Bentonit.....	37
3.7.13. Su Arıtımında Bentonit.....	37
3.7.14. Smektit-Organik Kompleksleri.....	37
3.7.15. Tarım ve Hayvancılıkta Bentonitin Kullanımı.....	38
3.7.16. Radyoaktif Atıkların Arıtımı.....	39
4. ADSORPSİYON.....	41
4.1. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgi.....	41
4.2. Adsorpsiyon İzotermleri.....	46
4.2.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermleri.....	46
4.2.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	47

4.2.3. BET Adsorpsiyon İzotermi.....	48
4.2.4. Harkins-Jura Adsorpsiyon İzotermi.....	51
4.3. Killerde Adsorpsiyon.....	51
4.3.1. Gaz ve Buhar Adsorpsiyonu.....	51
4.3.2. Çözültiden Adsorpsiyon.....	55
4.4. Adsorpsiyon Uygulamaları.....	55
5. AZOT.....	57
5.1. Doğada Bulunuşu.....	57
5.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	58
5.3. Elementer Azot Eldesi ve Kullanım Alanları.....	59
5.4. Azot Gazının Çevreye Etkileri.....	60
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	62
6.1. Bentonit ve İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	62
6.2. Bentonitin İyon Değiştirilmiş Formlarının Yoğunluk Tayini.....	63
6.3. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analiz Cihazı.....	63
6.4. Bentonit ve İyon Değiştirmiş Formlarının Tekli ve Çoklu BET Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması	66
6.5. Bentonitin Şişme Özellikleri.....	69
6.6. Doğal Bentonitin Su İle Şişme Deneyi.....	69
7. DENEY SONUÇLARI.....	70
7.1. Bentonit ve İyon Değiştirmiş Formlarının Yoğunlukları.....	70
7.2. Tekli ve Çoklu BET Özgül Yüzey Alanları ve İzoterm Eğrileri.....	70
7.3. Bentonit Üzerinde Şişme Deneyi.....	71
8. SONUÇLAR.....	72
KAYNAKLAR.....	73
EKLER.....	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Tetrahedral yapılar.....	5
2.2. Oktahedral yapılar.....	6
2.3. (a) Tetrahedral tabakalar (b) Oktahehral tabakalar.....	7
2.4. Türkiye’de kil yatakları.....	24
3.1. Bentonitin yapısı.....	29
4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji değerleri.....	43
4.2. BET adsorpsiyon izotermi.....	49
5.1. Doğada azot çevrimi.....	57
6.1. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcılı ve ısıtmalı iyon değişim sistemi..	63
6.2. Nova 2200 yüksek hızlı sorpsiyon analiz cihazı.....	64
7.1. Doğal bentonitin şişme grafiği.....	71
E.1. Doğal Bentonit’in izoterm eğrisi.....	77
E.2. 0,1 N Na ⁺ Bentonit’in izoterm eğrisi.....	78
E.3. 0,2 N Na ⁺ Bentonit’in izoterm eğrisi.....	79
E.4. 0,5 N Na ⁺ Bentonit’in izoterm eğrisi.....	80
E.5. 1 N Na ⁺ Bentoni’tin izoterm eğrisi.....	81
E.6. 0,1 N H ⁺ Bentonit’in izoterm eğrisi.....	82
E.7. 0,2 N H ⁺ Bentonit’in izoterm eğrisi.....	83
E.8. 0,5 N H ⁺ Bentonit’in izoterm eğrisi.....	84
E.9. 1 N H ⁺ Bentonit’in izoterm eğrisi.....	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi.....	11
2.2. Degens'e göre kil minerallerinin kristalografik olarak sınıflandırılması.....	11
2.3. Kil mineralleri.....	18
3.1. Türkiye'de bentonit rezervleri	31
5.1. Azotun fiziksel özellikleri.....	58
7.1. Bentonit ve iyon değiştirilmiş formlarının yoğunlukları.....	70
7.2. Bentonit ve iyon değiştirilmiş formlarının yüzey alanları.....	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

BET	: Brunaer, Emmet ve Teller
NO _x	: Azotoksitler
Eş.	: Eşitlik
P	: Adsorplananın kısmi basıncı
m	: Adsorbe edilen kütle/ adsorbent kütlesi
V	: Hacim
θ	:Yüzeyin adsorplanan molekülleri ile kaplanan kesri
E ₁	: İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı
E ₂	: Adsorplananın yoğunlaşma ısısı
E _L	: Yoğunlaşma ısısına
V _m	: Tek tabaka kapasitesi
P ₀	: Adsorplananın denge sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı
NH ₃	: Amonyak
N ₂	: Azot
ΔH	: Adsorpsiyon ısısı

1.GİRİŞ

Gözenekli katuların doğadaki canlı cansız bütün varlıklar üzerinde ve endüstrideki işlevi çok büyüktür. Başta toprak olmak üzere doğadaki kayaların çoğu, kömürler, killer, zeolitler ve çoğu metal filizleri gözenekli yapıdadır. Endüstriyel hammaddeler yanında, endüstriyel ürünlerin de çoğu gözeneklidir. Yapılan araştırmalar sonucu bu tür minerallerin günümüzde oldukça geniş kullanım alanına sahip olduğu görülmektedir.

Bentonit, büyük ölçüde montmorillonit veya montmorillonitin izomorfik değişimleri ile türemiş olan beidelit, saponit, hektorit ve notronit gibi kil minerallerini içerir. Bentonit içinde safsızlık olarak kaolinit ve illit gibi diğer kil mineralleri ile; jips, kuars, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi kil minerali olmayan maddeler de bulunmaktadır. Bentonitler içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok şişerler. Şişen bentonitler kuru iken yeşil, gri, koyu gri ve krem rengindedir. Şişmeyen bentonitler ise gri, mavi, yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında olabilirler [1].

Gaz adsorpsiyonu gözenekli malzemelerin geniş bir aralıktaki karakterizasyonu için çok önemlidir. Yapılan bir çalışmada gözenekli maddelerin karakterizasyonu için azot adsorpsiyonu kullanılmış ve diğer adsorplayıcıların hiç birinin gözenekli katının karakterizasyonu için azot kadar uygun olamadığı sonucuna varılmıştır[2].

Bentonitler, petrol sondajlarında, baraj inşaatlarında, döküm kalıbı hazırlanmasında ve demir filizlerinin paketlenmesinde doğrudan kullanılmaktadır. Asit, baz ve tuzlarla işlenerek bentonitlerin kullanım alanları yaygınlaştırılmaktadır. Asit ile aktiflenen şişmeyen bentonitler yemeklik yağ ve makine yağlarının ağartılması yanında, sabun, ilaç, kozmetik, boya ve katalizör üretiminde kullanılmaktadır. Batı dünyasının, her geçen gün artan bentonit ihtiyacı, Kuzey Amerika, Avrupa ve Japonya tarafından karşılanmaktadır [1].

Ülkemiz yağ endüstrisinde ağartma işleminde genel olarak Almanya'dan ithal edilen ağartma toprağı kullanılmaktadır. Oysaki, ülkemizin

çeşitli yörelerinde bulunan bentonitler de uygun şartlarda yapılacak basit bir aktivasyon sonucu ithal edilen ağartma toprağı yerine kullanılabilir.

Bentonitlerin yapısal özellikleri ile kullanım alanları arasındaki ilişkiler üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Ayrıca kil ve toprakta az miktarda bulunan bentonit bileşeninin varlığı malzemenin özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğı görülmüştür.

Bu çalışmada Eskişehir-Mihalıççık yöresine ait doğal bentonitin su ile temasında şişme özelliğı gösterdiği, adsorplama özelliğinin ve yüzey alanının ısı işlem ve çeşitli normalitelerdeki asitle aktivasyonu yapıldığında nasıl değiştiğı gözlenmiştir.

2. KİLLER

2.1. Killer Hakkında Genel Bilgi

Kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve attapulgit gibi kil minerallerinden biri veya birkaçı yanında, kuars, kristobalit, amfibol, feldespat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korendum gibi kil dışı minerallerden biri veya birkaçını içeren doğal maddelere genel olarak “kil” adı verilir. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi; beyaz, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir [3].

Kil deyimini bir kayaç terimi olarak, sedimanter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922’de tane büyüklüğü 4 mikrondan (1/256mm) daha küçük taneciklere kil denmesi teklif edilmiştir [4].

Killer gerçekte bir mineralin veya maddenin son derece küçük mineral grubunun üyelerinden meydana gelirler. Bir kil kümesinin bir kristal maddeye benzememesine rağmen, yine de X-Ray difraksiyon ve elektron mikroskobu onun basitçe mineral olduğunu ortaya koyar. Muhtemelen birkaç nadir kil minerali dışında olanların tümü monoklinik veya triklinik kristal sistemlerine aittirler. Onların büyümesi ise ya saç örgüsü gibi ya da çubuğumsudur. Kil mineralleri atomların katları veya tabakalarından meydana gelmiştir ve bir yumurta sandığındaki yumurtalar gibi paketlenmiştir [5].

Killer belirli oranda su ile karıştırıldıklarında plastikleşebilen maddelerdir. Plastisite özelliği adsorplanan suyun kilden uzaklaşması ile kaybolur. Kilin tane boyutu; adsorbe edilen iyonlar, kilin türü, içerdiği organik maddeler, kil yatağının oluşumu kilin bu özelliğini etkileyen faktörlerdir.

Killerin çok farklı türleri vardır. Kil formasyonu içerisinde gerçekleşen farklı jeolojik koşullar değişik kimyasal bileşimde ve fiziksel karakterde killerin ortaya çıkmasına neden olurlar. Bu değişik kil türleri tabakadan tabakaya farklı özellikler sunarlar.

Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde ya da rüzgar gücü ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır [6].

Son zamanda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil mineralleri olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından müteşekkil olduğu anlaşılmıştır.

Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı minerallerde alüminyumun yerinin tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımıdır.

Killer içinde kil minerallerine ilaveten kuars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunurlar. Bir çok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları içerirler.

Killerin teşekkül tarzını ve hangi şartlar altında meydana geldiklerini öğrenmek için bazı sentezler yapılmıştır. Bu sentezlerden bazıları şunlardır:

- a) Yüksek ısı ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler,
- b) Kristalin mineraller ve kimyasal ayıraçlarla yapılan sentezler,
- c) Normal sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan sentezler.

Düşük ısı ve basınç altında ve asidik ortamda kaolinit tipi mineral içermekte, halbuki alkali iyonu olarak potasyum mevcutsa ve bunun konsantrasyonu muayyen bir miktarın üzerinde ise montmorillonit veya mika meydana gelmektedir. Mg'nin varlığı montmorillonitin teşekkülüne yol açar. 350⁰C'nin üstündeki sıcaklıkta ve orta dereceli basınç altında kaolinit yerine pirofillit teşekkül eder. AlO oranı biraz artarsa, böhmit meydana gelir. Daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda diğer alüminyum fazları gelişir. Metalik cevherlerin civarında hidrotermal faaliyet sonucu kilimsi ayrışma ürünleri de teşekkül eder. Böyle ayrışma mahsulleri aynı zamanda sıcak kaynaklar ve geyzerlerle ilgili olarak da bulunabilir.

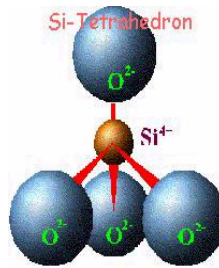
A.Bateman, epitermal damarlardaki ayrışma zonunun dar olduğunu, halbuki mesotermal damarlarda geniş ve ayrışmanın şiddetli olduğunu söyler. Hipotermel damarlarda ayrışma mahsulleri genel olarak kilimsi değildir.

Killer kimyasal bileşim bakımından çok değişkendir. Saf kaolinit ile fazla miktarda yabancı maddeleri içerenler arasında değişik bir sıralama gösterirler. Killerin kimyevi analizleri nadiren kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmede kullanılırlar, fakat X ışını difraksiyonu ve diferansiyel termik analizler gibi tanıma metotları için iyi bir yardımcı usuldür.

Kaolin tipi mineraller genellikle montmorillonit, illit ve klorit tipi minerallerden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranıyla aynıdır. Bu oran iyi kaolin veya kaolinit killlerinde takriben 2/1 olup, diğerlerinde 3/1'dir. Kimyasal analizler, mesela seramiğin muhtelif kullanma sahalarında demir muhtevasının çok düşük olması veya bazı refrakterlerde alüminyum muhtevasının muayyen bir yüzdenin üstünde olması icap ettiği hallerde önem kazanmaktadır [4].

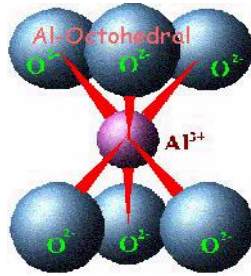
2.2. Killerin Yapısı

İlk kez Pauling tarafından başlatılan çalışmalarda X ışınları difraksiyonu, elektron mikroskobu ve kimyasal analiz teknikleri birleştirilerek kil minerallerinin yapısı aydınlatılmıştır. Tüm kil minerallerinin farklı iki yapı taşından oluştuğu belirlenmiştir. Merkezinde silisyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur. **Şekil 2.1.**'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Tetrahedral yapılar [7]

Merkezinde alüminyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan ikincil yapı taşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleştirmek suretiyle oktahedron tabakası (O) yani alümina tabakası oluşur. Alümina tabakasına gipsit tabakası da denilmektedir. Yük denkleğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedronlardan yalnızca 2/3'ünün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her bir oktahedronun merkezi dolu olan magnezya veya brusit tabakası oluşur. **Şekil 2.2.**'de gösterilmiştir.

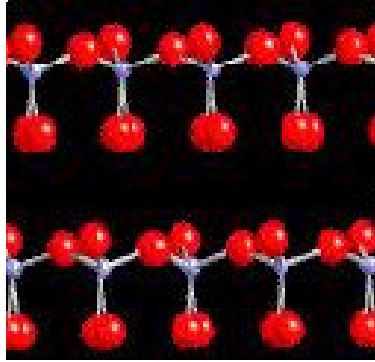


Şekil 2.2. Oktahedral yapılar [7]

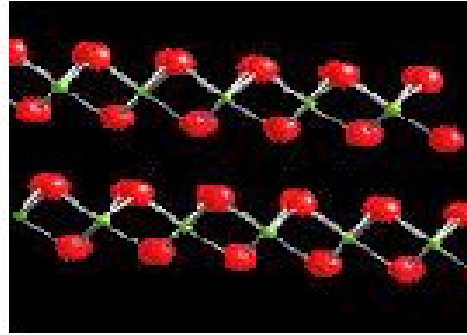
Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzündeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin (TO) şeklinde simgelenen ve kalınlığı 0,72 nm olan birim katmanı oluşmuştur. Çok sayıda örneğin yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri gelişigüzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşmuştur. İki silika tabakası arasına bir alümina tabakasının girmesiyle montmorillonit mineralinin (TOT) şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Çok sayıda (TOT) birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri oluşmuştur. Bu partiküllerin katmanlar arasında su ve değişebilen kanyonlar bulunmaktadır. Silika tabakasındaki terahedronların bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi, alümina tabakasındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+1} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonların geçmesi

nedeniyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu fazlalık katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içindeki elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasında bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirdiklerinden dolayı “değişebilen katyonlar” olarak adlandırılmaktadırlar.

Montmorillonit minerali için tanımlanan (TOT) katmanlarındaki Si^{+4} iyonlarının bir kısmı yerine daha küçük yükseltgenme basamağındaki iyonların geçmesi ile illit veya hidrolize mika adı verilen kil minerali oluşmuştur. Mikanınkine benzer (TOT) birim katmanı ile bir tabakasının üst üste gelmesiyle klorit mineralinin (TOT-O) şeklindeki birim katmanı oluşur. Tetrahedronların altıgen halkalarından oluşan zincirler şeklinde uzaması ve bu zincirlerin merkezinde Mg^{+2} iyonları bulunan oktahedronlarla birbirine bağlanması sonucu sepiyolit ve atapulgit gibi lifli kil mineralleri oluşmuştur. **Şekil 2.3. (a)** ve **Şekil 2.3. (b)**’ de bu tabakalar gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.3. (a) Tetrahedral tabakalar, (b) Oktahedral tabakalar [7]

Saf kil minerallerine doğada çok az rastlanır. Saf olarak bulunan minerallerin başında beyaz renkli sepiyolit gelmektedir. Diğer kil mineralleri az çok miktarda safsızlık içermektedir. Bu safsızlıklar diğer kil mineralleri yanında magnezit, dolomit, kuars gibi kil dışı mineraller ve organik maddelerden oluşmaktadır. Bir kil içinde kütleli olarak en yüksek oranda bulunan mineral ana mineraldir. Ana minerali kaolinit olan killere “kaolin” adı verildiği halde ana

minerali montmorillonit veya montmorillonit izomorf iyon değişimleri ile oluşan diğer smektitler olan killere “bentonit” adı verilir [6].

Genellikle beyaz renkte olan kaolinler başlıca kağıt ve seramik endüstrilerinde kullanıldığı halde beyaz yanında başka renklerde de olabilen bentonitler daha çok diğer alanlarda kullanılmaktadır. İçerdiği smektit grubu mineralinin özelliklerine bağlı olarak şişen bentonit (Na-B) ve şişmeyen bentonit (Ca-B) yanında ara bentonit (Na-B + Ca-B), meta bentonit (smektit + illit) ve çamaşırıcı toprağı (smektit + attapulgit) gibi bentonit türlerine doğada büyük ölçüde rastlanmaktadır. Tüm killer içinde az da olsa bazı organik maddelere rastlanmaktadır [3].

2.3. Killerin Sınıflandırılması

Sınıflama konusunda adı geçecek olan bazı kil mineralleri hakkında kısaca bir bilgi verelim. Allofan-amorf, çok değişebilir biçimde alümino silikat jeli hidrattır. Genellikle halloyistle beraber bulunur ve camsı görünüştedir. Saf malzeme temiz ve renksiz olmakla beraber, mineral mavi-soluk yeşil kahverengi veya sarı olabilir. X ışınları bilgilerine göre tamamen amorf değildir, camdan daha düzenli bir yapısı vardır.

Kaolin grubu mineralleri sulu alüminyum silikatlardır. Yaklaşık olarak $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ şeklinde ifade edilebilir. Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir. Dikit ve nakrit bazı hidrotermal çökeltiler hariç, nadiren bulunur.

Halloyisit kimyasal bileşimi $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Halloysit 60°C de suyunu kaybetmekle metahalloysite dönüşür. Kaolinit 1000°C civarında ısıtılırsa, mullit kristalleri oluşur.

Montmorillonit, teorik olarak $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dur. Fakat teorik formülden, şebeke yapısına giren ilavelerle değişebilir. Alüminyum, çinko ile yer değiştirdiği zaman sosonit, demir ile yer değiştirdiği zaman nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman hektorit meydana gelir. Hektorit aynı zamanda lityum da içerir.

Vermikülit, eş boyutlu, genişleyebilen bir mineraldir. Montmorillonitten, onun kadar genişlememesi ve tabakaların istifinde daha az düzenlilik görülmesi bakımından ayrılır.

İllit, mikaya benzer kil minerallerine verilen genel bir isimdir. Potasyum iyonlarının birim tabaka arasında köprü görevi görmesi ve bunları bağlamalarından dolayı genişlemezler. Kloritlerin yapısını münavebeli mika ve brusit tabakaları sağlar. Sepiyolit bir sulu magnezyum silikatıdır. Yapı bakımından atapuljitten ayrılır.

Poligorsikit, sepiyolitteki Mg iyonlarının kısmen Al iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucunda oluşan ve sepiyolit ile atapuljit arasındaki mineral grubuna verilen isimdir.

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşenlerine, buldukları ortamlarına göre muhtelif yazarlar tarafından sınıflandırılmıştır.

R.E.Grim, çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıda verilmiştir:

1) Amorf olanlar:

Allofon grubu

2) Kristalin Olanlar:

A) İki tabakalı tipler (Levhavi yapılar bir adet silis tetra ederi tabakası ile bir adet alüminyum okta ederi tabakasından ibarettir.)

1.Eş boyutlu olanlar:

Kaolin Grubu: Kaolinit, dikit, nakrit.

2.Uzamış olanlar:

Halloysit Grubu

B) Üç Tabakalı Tipler (levhavi yapılar 2 silis tetra ederi tabakası ile 1 adet merkezi di oktahedral veya tri oktahedral tabakadan ibarettir.)

1.Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

a)Eş boyutlu olanlar:

Montmorillonit Grubu: Montmorillonit, sasonit, vb.

b)Uzamış olanlar:

Montmorillonit Grubu: Montronit, saponit, hektorit.

2.Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar:

İllit grubu

C) Düzenli karışık tabakalı tipler (farklı tiplerin münavebeli tabakalarının düzenli istifleri)

Klorit Grubu:

D)Zincir yapılı tipler (Homblende benzer silis tetra ederi zincirleri birbiriyle Al ve Mg atomlarını içeren hidroksiler ve oktahedral oksijen grupları ile bağlanır.)

Atapulgit, sepiyolit, paligorsikit

Th.F.Bates , killeri dört grupta toplamıştır.

Kaolinit grubu: kaolinit, halloysit, allofan, dikit.

Serpatin grubu: krizotil, antigorit, piklorit, Yu Yem stone

İllit Grubu: illit, glokonit

Montmorillonit Grubu: montmorillonit, hektorit, atapulgit, sepiyolit

H.Ries, killeri aşağıdaki şekilde sınıflandırmıştır:

A) Kalıntı Killeri:

1) Kolinler:

a)Damarlar, damarların ayrışması ile;

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

c)Replasman (ornatma) yatakları;

d)Tabakalı yataklar, feldspatik kumtaşlarından türerler.

2)Kırmızı pişen killer, çeşitli kayaçlardan türerler.

B) Kollaidal killer, heyelan kitleleridir.

C) Taşınma sonucu meydana gelen killer.

1)Sedimanter olanlar

a) Denizel,

b) Görsel,

c) Alüvyon ovaları,

d) Haliç,

e) Delta

2)Buzul killeri

3)Rüzgar sürüklenmesinin meydana getirdiği killer, lös killeri.

Yukarıda sayılanlardan A grubunda olanlar bulunduğu yerde teşekkül ettiği için primer killerdir. B ve C grubundaki killer sekonder killerdir. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi **Çizelge 2.1.**'de verilmiştir [4].

Çizelge 2.1. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimi [5]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	TOPLAM
Kolinit	46,90	37,40	0,66	0,27	0,29	0,84	0,44	0,18	12,95	99,92
Nakrit	44,75	39,48	0,53	0,19	0,13	0,34	0,22	-	14,40	100,94
Dikit	46,86	37,12	1,43	0,09	0,22	0,60	0,07	0,51	12,99	99,89
Halloysit	44,75	36,94	0,31	-	0,11	0,60	-	-	17,42	100,01
Anauxit	54,32	29,96	2,00	0,14	0,32	-	0,37	-	12,64	99,75
Nontronit	40,54	5,19	31,63	0,06	1,92	0,24	0,14	-	20,75	100,47
Klorit	31,44	17,62	-	37,64	-	-	-	-	13,19	99,89
Atapulgit	57,85	7,89	2,82	13,44	0,30	0,08	0,53	-	16,95	99,86

Kil mineralleri mikalar ile çok yakın ilişkilidirler. Kil mineral yapılarının determinasyonu muskovit, biyovit ve vermikülit ile yapılan karşılaştırmalar sonucunda başarılıdır. Kristal yapısı ve bileşim esasları üzerinde bir düzineden daha fazla kil mineralleri tanımlanmıştır. Bu kil mineralleri dört grup altında toplanmıştır. **Çizelge 2.2.**'de bu gruplar gösterilmektedir [5].

Çizelge 2.2. Degens'e göre killerin kristalografik olarak sınıflandırılması [8]

YAPI	GRUP	CİNS
2 tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu	Kaolinit
	a- Eş boyutlu olanlar	Dikit
	b- Bir yönde uzamış olanlar	Halloysit
3 tabakalı olanlar	Smektit Grubu	Montmorillonit
	İllit Grubu	Beidelit
	Vermikülit Grubu	İllit
		Vermikülit
4 tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit
		Atapulgit
		Paligorskit

2.3.1. Kaolinit grubu

Bu grubun birkaç minerali içerisinde kaolinitin kendisi başlıca ekonomik öneme sahiptir. Onun temel yapısı, gibssit tabakasını ve silis tetrahedral tabakasını kapsayan, a ve b düzlemlerine paralel sayısız kafes şekilli iki tabakadan meydana gelir.

Kolinit artan su kapsamı ile genişlemez ve diğer metaller tarafından alüminanın izomorf ornatılması da gözlenmez. Kaolinitin formülü; $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$ 'dir. Elektron mikroskobu kaolinit mevcudiyetinin ketenimsi partiküller gibi veya hegzagonal hatlar ile çevrili öz şekilli yassı kristaller olarak gösterilir. Şeyl ve kil içerisindeki egemen mineral olmamasına rağmen, yaygındır. Ender olarak ayrışma, hidrotermal ve sedimenter prosesler ile oluşturulan sahip beyaz kaolinit derişimleri kağıt, seramik ve refrakter için yüksek derecede kil (kaolen) kaynağıdır.

Kaolinit grubunun bir üyesi olarak halloysit tüpümsü uzanımlı olarak elektron mikroskobunda açığa çıkar. Bunlar gerçekte tüp olabileceği gibi, onların pul şekilli olduğu ve kıvrılıp yuvarlandığı konusunda da deliller vardır. Halloysit beyazlatıcı kil ve katalizör olarak kullanılır [5].

2.3.2. Montmorillonit grubu

Montmorillonit grubu mineralleri kaolinite benzemezler ve düzensiz şekilli veya çubuğumsu şekilli veya çubuğumsu şekilli partiküller halinde bulunmaya eğilimlidirler. Kolinitten birkaç diğer özellikle de ayrılırlar.

- 1) Üçüncü gibssit tabakası bir sandviç gibi silis tabakalarınca kuşatıldığında temel yapısı iki tabaka kapsamaz.
- 2) Magnezyum, gibssit tabakalarında alüminyumun yerini alabilir.
- 3) Her üç tabaka birimi komşusuna C yönünde su ile gevşek bir biçimde bağlanmışlardır ve bu suyun miktarı önemli ölçüde değişebilir. Sonuçta C boyutu sabit değildir ve montmorillonitin genişleyen kafes yapısına sahip olduğu söylenir.

- 4) Birimler arasında, suya ilave olarak kalsiyum, sodyum veya potasyum iyonları olabilir; montmorillonitin herhangi bir kil mineralinden daha çok iyon değişimi gösterdiği bilinir. Montmorillonitin genel formülü $Al_4Si_8O_{20}O_n H_2O(OH)_4$ 'dür.
- 5) Montmorillonit paleozoyik kil ve şeyllerinde yoktur, fakat Mesozoyik ve daha genç sedimanlar da bulunur. Başlıca bileşeni bentonitin kabaran tipidir ve belirgin adsorban kildir. Bu iki materyal ekonomik öneme sahiptirler [5].

2.3.3. İllit grubu

İllit, mika gibi olan kil mineralleri için genel bir terimdir. Elektron mikroskobunda küçük, zayıfça belirgin pullar, ince parçalar bazen de düzensiz gruplar halindeki agregatlar gibi görünürler. Onun temel yapısı montmorillonitinkine benzeyen ve silis tetrahedral tabakalarında silis yerine alüminyum geçmesi ile ve aradaki tabakada demir ve magnezyumun üçlü tabaka paketidir. Birim sıkıca K atomları ile bağlanmıştır ve kafes yapısı genleşmez illitin genel formülü $(Al_4Fe_4Mg_4Mg_6)O_{20} (OH)_4Ky (Si_8-yAl_y)$. İllitte, y; 1,0 ile 1,5'dur, halbuki muskovitte y; 2,0'dır. Bu durumda illitin biraz daha az potasyum kapsadığı açıktır. İllit killer içerisinde çok fazla bulunan mineraldir ve şeyilde egemen olan kil çeşididir.

İllit potasyumun çoğunu kristal paketinden kaybettiği zaman kafese su girebilir ve kafes genişleme kapasitesi kazanabilir [5].

2.3.4. Klorit grubu

Yapı bakımından kloritler illite benzerler, fakat üç tabaka arasındaki bağlar magnezyum atomlarının levhaları ve hidroksitleri $[Mg(OH)_2]$ tarafından desteklenir. Killerin klorit bileşenini belirlemek çok güçtür ve diğer gruplar kadar da geniş biçimde araştırılmamıştır. Kil materyallerinde oldukça fazla bulunan bir mineral olduğu da açıktır [5].

2.3.5. Atapulgit

Plakamsı yaygın kil minerallerine ek olarak atapulgit az kristalize iyi belirlenmiş lifli şekillerdedir. Killer içinde ekonomik öneme sahip olanlardan birisidir. Onun kristal yapısı tabakalı tipin yerine amfibol ve pirokseninkine benzeyen zincir tipidir. Atapulgit bir sulu magnezyum silikatıdır ve onun başlıca bileşeni bazı adsorban killerdir [5].

2.4. Killerin Oluşumu

Killer jeolojik sınıflandırmadan da görüleceği üzere, çeşitli ortamlarda oluşabilirler. Fakat bunların başlıca birkaç tanesi ekonomik olarak işletmeye uygun yataklar teşkil ederler.

Killer, genellikle daykların, asit intrüziyonların veya volkaniklerin feldspatlarının ayrışması ile, yerinde teşekkül olarak veya ayrışma sonucu magmatik kayalarda ana kitleden ayrılmış bulunan feldspatların mevzi havzalara sularla taşınması sonucu, sekonder teşekküller halinde bulunur.

Feldspat grubunda ortoklazlar diğer feldspatlar gibi süratle ayrışmaya müsaittirler. Bu ayrışma yüzeye yakın hava, su ve diğer amiller etkisi ile olduğu gibi, pümmatolis ve termal etkileriyle de olur. Ortoklazların değişmesinden başlıca kaolin, muskovit ve seresit husule gelir [4].

2.5. Killerin Özellikleri

2.5.1. Kolloidal özellikleri

Killerin partikül çeşitleri, partikül boyutları, partikül boyut dağılımları, partiküllerin yüzey yük yoğunlukları, jelleştirmeleri, şişmeleri, süspansiyonlaşabilmeleri; süspansiyonların bulanıklığı, zeta potansiyeli ve dayanıklılığı yanında viskoze ve çamurlaşabilmenin bir ölçüsü olan akma gerilimi gibi reolojik nicelikler kolloidal özellikler içinde yer almaktadır. Bingham türünde akışkan niteliği taşıyan iki süspansiyonlarından Na-B ile hazırlananların ömrü sonsuzdur. Bu süspansiyonlar petrol sondajlarında kullanılır [3].

2.5.2. İyon değiştirme zellikleri

Kil minerallerinin kimyasal formülleri incelendiğinde görülecektir ki; silika tabakalarındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezine Si^{+4} yerine Al^{+3} gibi, alümina tabakalarındaki oktahedronlardan bazılarının merkezine ise Fe^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} ve Li^{+2} gibi yükseltgenme basamağı daha düşük iyonların geçmesi ile mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu negatif yük fazlalığı katmanları arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içinde elektrontrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasına giren Na^+ , K^+ , Ca^{++} , ve Mg^{++} gibi katyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı “değişebilen katyonlar” olarak adlandırılmıştır. Bir kil ya da kil mineralinin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eşdeğer kütle sayısı “ katyon değiştirme kapasitesi (KDK) ” olarak tanımlanmıştır. KDK değiştirilen inorganik iyon miktarı ve özellikle metilen mavisinin kimyasal adsorpsiyonu llerek belirlenir. İzomorfik iyon değiştirmeleri ile Na-B ve Ca-B arasında tersinir dönüşümler sağlanabilmektedir [3].

2.5.3. Yüzey asitliği

Smektitler başta olmak üzere çoğu kil mineralleri birer katı asit gibi davranmaktadırlar. Değişebilen katyonlar ya da kristalden ayrılan iyonlar yerine geçen hidrojen iyonları Brensted asitliğinin, kristal yapıdaki oktet boşlukları ise Lewis asitliğinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Hammett indikatörleri adı verilen organik maddelerden biri yanında zayıf bir baz olan n-butil aminin adsorpsiyonu spektrofotometrik yoldan llerek yüzey asitliği belirlenmektedir. Sulu ve susuz ortamlarda killerin tetra metilamonyum hidroksit ile potansiyometrik titrasyonunda yüzey asitliğine geçilebilmektedir. Bronsted ve Lewis asitliklerinin toplam yüzey asitliğine katkısı infrared spektroskopisi yardımıyla belirlenebilmektedir [10].

2.5.4. Adsorplama zellikleri

İnorganik ve organik her türden molekül ve iyonu adsorplama gücüne sahip olmaları killerin bilimsel ve teknolojik önemini daha da arttırmaktadır. Gaz veya buhar fazından, iki bileşenli veya çok bileşenli sıvı karışımlarından ve iyonik

çözümlerden seçimli adsorpsiyon yapabilen killere en önemli adsorplayıcı maddeler arasında yer almaktadır [11].

Killerin ya da kil minerallerinin mikrogözenek hacmi ve mikrogözenek boyut dağılımı, mezogözenek hacmi ve makrogözenek boyut dağılımı ile makrogözenek hacmi ve makrogözenek boyut dağılımının yanında yüzey alanı adsorplama özellikleri içinde yer almaktadır. Adsorplama özellikleri azotun 77K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinin ölçümü yanında cıva porozimetresi ve helyum-cıva porozimetresi sonuçlarının değerlendirilmesiyle belirlenir. İki bileşenli organik sıvı karışımlarından yapılan seçimli Gibbs adsorpsiyonu ölçülerek de killere özgül yüzey alanı belirlenebilmektedir. Doğal yağ içindeki boyar maddeleri adsorbe eden bazı bentonit türü killere doğal ağartma toprağı olarak kullanılabilirler. Polimerleri de adsorbe edebilen bazı killere tarım topraklarının geliştirilmesinde kullanılmaktadırlar [3].

2.5.5. Adsorpsiyon ve plastiklik

Killere çok ince ve yaygın kapiler ağına sahiptirler. Bu durum onların çok yüksek su adsorplama kapasitelerinin sebebidir. Henüz plastik olmadan %20'ye kadar su alabilirler. Killere su adsorbladıklarında hacimleri büyür yani şişerler. Belirli bir su oranında en belirgin özellikleridir. Kile kalıcı bir şekil verebilmek için harcanan kuvvet ne kadar az ise plastikliği o kadar fazladır. Seramik çamurlarının torna veya presleme yöntemleriyle şekillendirilmesi plastiklik özelliğine dayanır. Plastiklik üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Bu özellik partiküllerin etrafında su tabakası boyunca birbirleri üzerinde kopmadan kayabilmeleri esasına dayanır. Bu olayın nedeni; kil tanelerinin boyut ve şekilleri, kimyasal özellikleri, suyun kimyasal ve fiziksel özellikleri ve belirli safsızlıklardır.

Bütün kil mineralleri ince tanelidir. Kaolinit ve montmorillonit için karakteristik olan plaka şeklindeki yapılarıdır. Elektron mikroskopunda açıkça altı köşeli plakalar teşhis edilebilmektedir. Bu plakaların boyutları yataklara ve zenginleştirme şekillerine bağlıdır. Plakalar çok incedir. Çapları 1-2 mikron, kalınlıkları ise 0,01 mikrondur. Plakalar ne kadar küçük ve ince ise, killere plastikliği o kadar fazladır. Kil partiküllerinin yüzeylerinde bir jel tabakası oluşur.

Deneysel olarak su yerine başka sıvılarında kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Örneğin H^+ veya OH^- grubu içeren alkoller ya da asitler de killeri plastik hale getirmektedirler [9].

2.6. Killerde Özellikler ile Yapının İlgisi

Genelde killerin özellikleri tanecik boyutuna bağlıdır. Kil parçacıkları tamamen veya kısmen kolloidal aralıkta boyutlara sahip olduğunda su içinde uzun periyotlar boyunca süspansiyon halinde kalabilirler. Elektrolitler tarafından floküle edilebilirler, çözeltiden iyonları adsorplayabilirler ve adsorplanan iyonlar çözelti derişiminde bir değişiklik olduğunda diğerleri ile yer değiştirebilir. Aynı zamanda küçük boyutların etkisi ile, kil partikülleri su ve organik maddeleri adsorplama yetenekleri sebebiyle plastik olurlar, diğer bir deyişle ıslandığında biçimlendirilebilir. Tüm killer belirli derecede bu özelliklere sahip olmasına rağmen kil mineralleri birbirinden önemli ölçüde farklıdır.

Kaolinit mineral grupları yapıdaki katmanların karşılıklı O^{2-} ve OH^- ile sıkıca tutulması, Al^{+3} ve Si^{+4} ile diğer katyonların az yer değiştirmesi sebebiyle diğer killere göre su ve adsorplanabilecek iyonlar için daha düşük kapasite gösterirler. Montmorillonit katmanları daha kolay ayrılabilir ve daha fazla yer değiştirme ile çok miktarda adsorplanmış iyonla sahiptir. Su adsorplama kapasitesi de daha çok olduğundan montmorillonit kaolinitten daha plastiktir ve plastisitesi adsorplanan iyonların türüne bağlıdır. Sodyum ve hidrojen montmorillonitlerinin plastisitesi kalsiyum montmorillonitlerinden daha büyüktür. İllit killeri ve kloritlerin yapısal katmanları, kısmen değişmez katyonlarla bağlıdır, orta değerde plastisite ve iyon değişim kapasitesi gösterirler. Vermikülit, montmorillonit kadar iyon adsorplama yeteneğine sahiptir, fakat suyun adsorpsiyonu ile şişme kapasitesi daha sınırlıdır.

Doğada birçok killer iki veya daha çok kil mineralinin karışımıdır ve özellikleri ekstremler arasındadır. Bununla birlikte küçük miktardaki bir bileşen tarafından kilin özellikleri büyük ölçüde etkilenebilir. Özellikle bir kilde az bir montmorillonit yüzdesi onun plastisitesini önemli ölçüde değiştirebilir. **Çizelge 2.3.**'de bazı kil minerallerinin bileşimi, kökeni ve oluşum yerleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Kil mineralleri [5]

Grup	Bileşim	Kökeni	Oluşum Yeri
A.Kaolinit			
1.Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H,A	Çin kilinde, topraklarda, yan kayaçlarda ve alt kilerde
2.Dikit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan kayaçlarda YD
3.Nakrit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H	Yan kayaçlarda YD
4.Anoksit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	A	Topraklarda YD
5.Halloysit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	H,A	Topraklarda
6.Endellit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4.2H_2O$	A	Topraklarda
B.Montmorillonit			
1.Montmorillonit	$[Na_2Ca]Mg_2Al_{10}Si_{24}(OH)_{12}$	H,A	Topraklarda, bentonitlerde
2.Nantronit	$[Na_2Ca]Fe^{III}Si_{22}Al_{20}O(OH)_{12}$	H	Yan kayaçlarda
3.Saponit	$[Na_2]Mg_{18}Si_{22}Al_2O_{60}(OH)_{12}$	H	Damarlarda
4.Baydellit	$[Na_2]Al_{13}Si_{19}Al_5O_{60}(OH)_{12}$	H	Damarlarda
5.Hektorit	$[Na_2]Li_2Mg_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_{12}$	A	Salbantta
C.Hidromikalar			
İllit	$(OH)_4K_2(Si_6Al_2)Al_4O_{20}$	A	Topraklarda, denizel kilerde ve alt kilerde
D.Diğerleri			
1.Palangorit (Atapulgit)	$Mg_5Si_8(OH_2)_4.H_2O$	A	Lekeci kil
2.Sepiyolit	$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_4NH_2O$	-	
3.Allofan	$Al+SiO_2+H_2O$	A	Kilerde, topraklarda
A=Kimyasal ve fiziksel ayrışma	H=Hidrotermal	YD=Yaygın değil	

Killerin davranışı hakkındaki bilgilerin çoğu özellikle farklı kil minerallerinin karışımı hakkındadır. Çok açık özellikler genel terimlerle kristal yapıya bağlanabilir, fakat bileşim ve yapı ile özellikler arasında ayrıntılı bir korelasyon kurulması henüz mümkün değildir [1].

2.7. Killeri Tanıma Yolları

Killerin tanınmasında son yıllarda geliştirilen yeni metot ve tekniklerin yanında başlıca tanıma yolları şunlardır:

- X ışını difraksiyonu: Çabuk sonuç veren hassas bir metot olduğundan en çok başvurulan yoldur. Bu metotla kil içindeki kil mineralleri ve kuars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddeler de tespit edilir.
- Diferansiyel termik analiz (DTA): Bir madde içinde bulunan termik değişimlerin tespiti esasına dayanır. Kil malzemesi 1000 dereceye kadar düzenli olarak artan bir ısıyla ısıtılır. Isınma sırasında meydana gelen buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon değişimi, bozulma ve erime gibi dehidratasyon, oksidasyon reaksiyonları veya şebeke yapısının sebep olduğu termal reaksiyonlar ve malzemede bulunan diğer elemanlara bağlı reaksiyonlar kaydedilir.
- Elektron mikrografları: Elektron mikroskopları ile yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin çoğunun bunların tayinine yardımcı olacak morfolojik şekillere sahip olduğu tespit edilmiştir. Mesela; kaolinitlerin hegzagonal şekli, alfa sepiyolitlerin lifli şekilleri gibi. Elektron mikrograflarından bu şekillerin yardımı ile kil minerallerinin cinsi tayin edilmektedir.
- Petrografik mikroskop:Çok fazla başvurulmaz fakat kıymetli bir yardımcı alettir.
- Boyama deneyleri: Kaolinit gibi bazı kil minerallerinin düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve bu sebeple boyama deneylerinde az veya hiç renk vermedikleri tespit edilmiştir. Bunun yanında montmorillonit gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip minerallerin benzidin ile güzel renk reaksiyonları verdiği ispatlanmıştır [4].

2.8. Kil – Su Sistemi

Kimyasal analizlerde montmorillonitlerdeki su yüzdesi %20 dolayında bulunmuştur. Kaolinitte ise %5'i geçmez. Killerde bulunan su kabaca, adsorplanmış su ve kristal örgü suyu (kristalleşme) olarak ikiye ayrılabilir. Adsorplanmış su 100-150⁰C dolaylarında, örgü suyu ise 400-450⁰C dolaylarındaki sıcaklıklarda uzaklaştırılabilir. Her iki tür suyun toplamına “toplam su” adı verilir. Kaolinitte kristal örgü suyu yüzdesi, bentonitte ise adsorplanmış su yüzdesi daha fazladır. Bentonitteki adsorplanmış suyun tutulması tersinirdir. Bu su kurutulmakla çıkarılabileceği gibi, ıslatılarak tekrar sokulabilir. Kaolinit minerali ise, genişleyebilen bir örgü yapısında olmadığından, havada kurutulduktan sonra suyu yeniden alması çok yavaş olur. 400-450⁰C yakınında kristal örgü suyunun uzaklaştırılması mineralin yapısını bozar. Adsorplanmış su ise “kırık bağ suyu” ve “yüzeysel su” olarak iki gruba ayrılır. Bazı killerdeki Si-O-Si veya Al-O-Al bağları bir tür adsorpsiyon kuvveti oluşturarak suyu adsorplarlar. Bu tür adsorplanmış suya “kritik bağ suyu” denir. Bazı yapılarda, Si-O-Si düzlemleri (oksijen düzlemleri) ve OH-Al-OH düzlemleri (hidroksil düzlemleri) bulunur. Bu düzlemlerin alanları çok büyüktür. Bunlar su moleküllerini çekebilecek zayıf, rastlantısal elektrik alanları oluşturabilirler. Bu düzlemlerde adsorplanan suya da “yüzey su” denir.

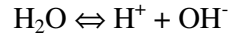
Bentonitte adsorplanmış suyun %90 kadarı yüzeysel su, kaolinitte ise her iki türden adsorplanmış su bulunur.

Kil yüzeyi normal olarak negatif yüklüdür. Yüzeyde tutulan ilk su tabakası, pozitif ucu kil yüzeyini, negatif ucu ise dışarı doğru yönelecek biçimde yerleşir. Yüzeyden belirli bir uzaklığa kadar su molekülleri tutulduğunda, yüzeyden uzaklaştıkça, düzgün yönlenme özelliği gitgide kaybolur ve sıcaklık etkisi ile kolayca uzaklaşabilir duruma gelir. Kilden yapılmış eşya ısıtılırsa, önce adsorpsiyon suyunu sonra kristal yapı suyunu kaybeder. Bu su kaybı geride gözenekli bir yapı bırakır ve malzeme büzülür. Kilin daha fazla büzülmesi, yüksek erime sıcaklığı gösteren yüksek silis kapsamlı minerallerin malzemeye katılmasıyla önlenir.

Kuruma büzülmesi kil örneğindeki adsorplanmış suyun uzaklaştırıldıktan sonraki uzunluk kısılmasıdır. Uzun ve lif halindeki kil mineralleri oldukça büyük kuruma büzülmesi gösterir.

Bentonitler suyla kolloitsel çözelti vererek şişerler. şişme olayı tersinirdir. Kurutulup suyla karıştırılırsa tekrar şişerler. Bir süre sonra kil tanecikleri aralarında su moleküllerini hapsederek viskozluğu arttırılır ve jel oluştururlar. Bu jel karıştırılırsa yeniden çözelti (sol) oluşur. Bu tersinir sol-jel dönüşümü tikroskopi (dokunma ile değişme) şeklinde adlandırılır. %1 veya daha düşük derişimli bentonit-solu tikroskopi özelliği gösterir. Yeni hazırlanan %1'lik bentonit-solunun viskozluğu 10 cp dolaylarındadır. 1 gün bekletilirse tikroskopi nedeniyle viskozluğu 15 cp'ye yükselir.

Su içinde katı asıltı (süspansiyon) halindeki kil tanecikleri negatif elektrik yükü taşırlar ve elektrotlar arasına konulduğunda pozitif elektrota doğru göç ederler. Böylece elektroforez yoluyla suyun kili giderilebilir. Su molekülleri; kil taneciklerinin arasında;



bilişiminde hidroliz olmaya eğilimlidir. Kil taneciklerinin yüzeyi doymamış değerlik bağlarına sahip olup, istemli olarak OH⁻ iyonlarını adsorplar ve negatif elektrikle yüklenir. Böyle bir kil- su sistemi kendini eviren H⁺ iyonlarını eker. Böylece hidratlaşmış kil yüzeyinde difüz-çift tabaka oluşur. Bu yapı "kil miseli" olarak adlandırılır. Misel oluşumu ve dolayısıyla bağlanma yeteneği kilin yüzey alanının bir fonksiyonudur. Tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artacağından misel oluşumu artar. Bentonitler bu konuda üstünlüğe sahiptirler. Bentonitin kolloitsel çözeltisi büyük anyon yapılı misel ve küçük değişebilir katyonlardan oluşmuş bir elektrolit olarak düşünülebilir. Kolloitsel bentonit çözeltisinin yüksek kararlılığı, ince taneli oluşuyla ve negatif yüklerin bağlılığı ile ilgilidir. Negatif yükler nedeni ile birbirini iterek kararlılık sağlarlar. Alkol, aseton, benzen gibi bazı organik sıvılarda hidratlaşma olanaklı olmadığından ve elektrik yükleri bulunmadığından, bentonit bu sıvılarda şişmez ve katı asıltı vermez. Kolloitsel kil çözeltileri negatif yüklü olduklarından çeşitli katyonlarla pıhtılaşır (flokülasyon). Pıhtılaşma yeteneği katyon değerliği arttıkça artar. Kolloitsel kil çözeltisinde genellikle pH = 9-11 olduğundan pıhtılaşma pH = 4,5-5 de sağlanır. 110⁰C de

kurutulmuş kil bir elektrolit çözeltilisinde suyu şiddetle çekerek elektrolit derişiminde bir artma sağlar ve bu durum negatif adsorpsiyon gibi gözlenir.

Seramikçilikte su ile karıştırılınca yoğrulabilme, şekillendirilebilme özelliklerine sahip olan maddelere “plastik maddeler” denir. Bir malzemenin kırılma olmaksızın, gerilim altında şekil değiştirmesi ve gerilim kalktıktan sonra yeni şeklini korumasına plastiklik denir. Killerde ince tabakalar arasına giren su, taneciklerin bağlanma kuvvetlerini zayıflatan bir kaydırıcı görevi yapar. Plastik şekil değiştirme ince tabakaların su içindeki hareketlerinin toplamı olup su molekülleri belirli bir kalınlığa kadar hareketsizdirler.

Bu özellikli killerin plastiklik ve bağlanma özelliklerini belirleyen birinci iletkenidir. En uygun plastiklik özelliğini kazandıran su miktarına “plastiklik suyu” denir. Düşük sıcaklık işlemlerinde plastiklik özelliği tersinirdir ve kuruttuktan sonra su eklenirse yeniden plastiklik özelliği kazanır. Yüksek sıcaklık işlemlerinde ise kristal iskelet yapısı çöktüğünden yüzeylere suyun yeniden geçişmesi güçleşir ve plastiklik azalır. Plastiklik suyu fazla ise kuruma büzülmesi fazla olur. Bentonitte, plastiklik suyu büyük olduğundan seramik yapımında elverişli değildir. Seramikçilikte gerekli plastikliği sağlamak üzere kaoline katılar kullanılır. 110 °C de kurutulmuş kil örneği su içine atıldığında ısı açığa çıkar buna ıslanma ısısı denir. Kaolinitte tanecik küçüldüğünde yüzey arttığından ıslanma ısısı artar. Montmorillonitte ise bütün yüzey kullanışlı olduğundan ıslanma ısısı tanecik boyutun bağlı değildir. Islanma ısısını iki nedene bağlanmaktadır. Adsorplayıcı yüzeye bitişik suyun durumundaki bir değişme veya adsorplanmış sudaki su moleküllerinin yönelmesindeki gelişme. İkinci bir nokta; daha önemli neden ise adsorplanmış iyonların hidrasyon olanağıdır. Islanma ısısı yalnızca yüzey alanı büyüklüğüne bağlı değildir. Bundan daha çok yüzeyin türüne ve kimyasal bileşimine bağlıdır [12].

2.9. Türkiye’de Kil Yatakları

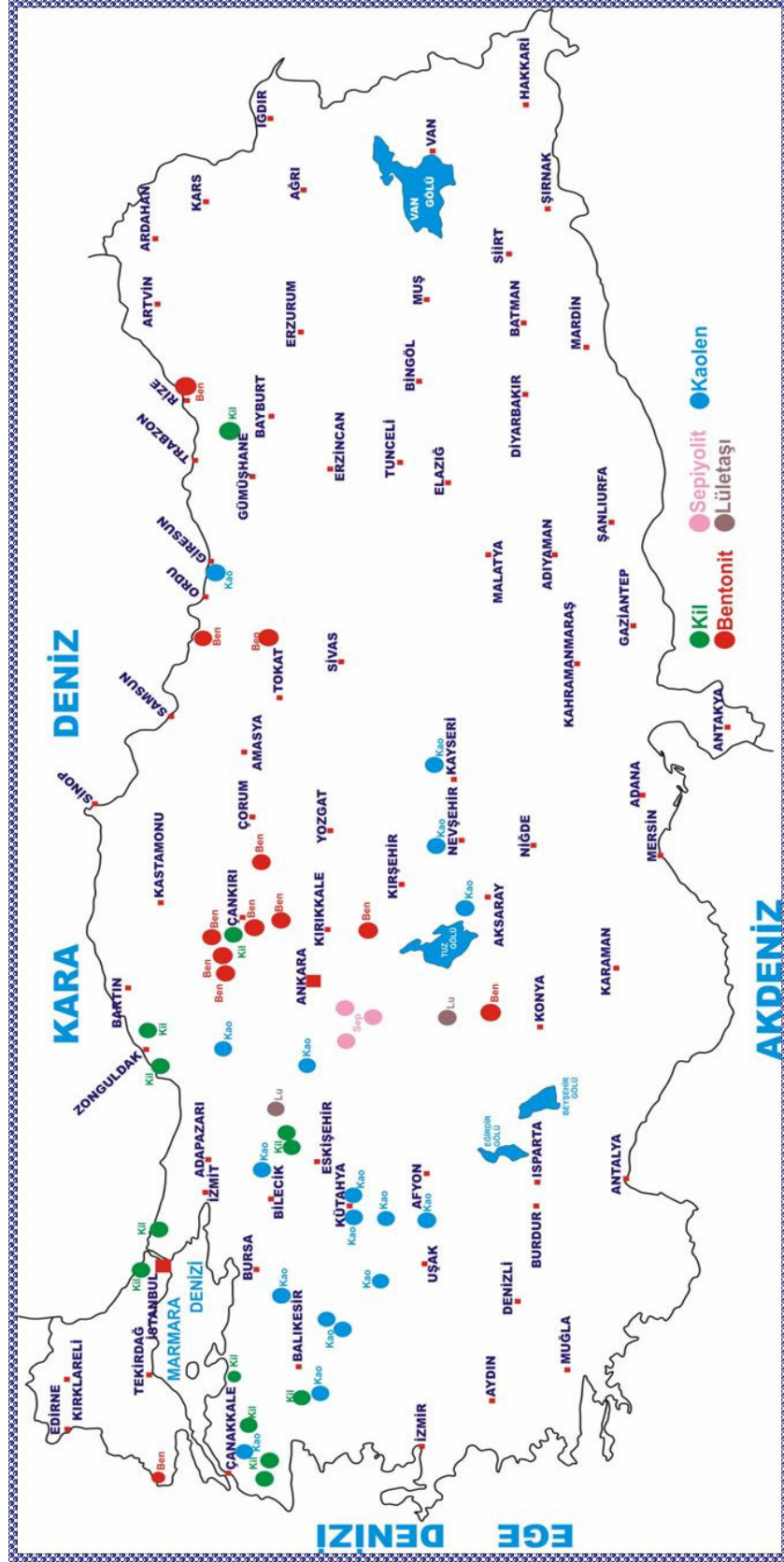
Yurdumuz kil yatakları bakımından oldukça zengindir. İstanbul, Bilecik, Zonguldak, Ankara ve Amasya’da dağınık biçimde ve karışık yapıda bulunan kil yataklarının toplam rezervi 225 milyon ton dolaylarındadır. Marmara Bölgesinde; İstanbul, Çanakkale, Balıkesir ve Bursa’da önemli kaolin yatakları bulunmaktadır.

En değerli kaolin yatakları Çanakkale’de Can ve Dumanköy yakınlarında olup rezervi 6 yüz bin ton kadardır. İstanbul’daki kaolin rezervler ise 1 milyon ton civarındadır. Seramik sanayimizde bu bölgelerde yoğunlaşmıştır. Balıkesir’in Bayramiç ve İvrindi ilçelerinde yüksek arılıhta ancak düşük rezervde kaolin yatakları mevcuttur. Bursa Kemalpaşa’da bulunan alünitli kaolin beyaz imento fabrikalarında kullanılmaktadır. Eskişehir’in Mihaliççık ilçesinde çıkarılan kaolin porselen sanayiinde kullanılmaktadır.

Önemli bentonit yataklarımız Tokat, Ordu, Çankırı, Edirne, Zonguldak, Nevşehir, Ankara, Amasya, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Elazığ ve Diyarbakır’dadır. En büyük bentonit yatağı Tokat Reşadiye’dir. Yurdumuzdaki toplam bentonit rezervi 100 milyon ton dolaylarındadır.

Doğu Karadeniz Bölgesi’nde Ordu, Giresun, Trabzon, Gümüshane’de Bursa Gemlik’te geniş illit yatakları vardır. Balıkesir’in Bigadiç ilçesindeki kolemanit yatakları yanında hektorit oluşumları da bulunmaktadır. Eskişehir’in Mihaliççık ilçesinde bulunan saponitli killer plastik özellikte olup çanak çömlek yapımında kullanılır.

Eskişehir ve yakınlarında dünyanın en önemli sepiyolit yatakları bulunmaktadır. Lületaşının çıkarıldığı tek bölge yine Eskişehir’dedir. Türkiye’de sepiyolit Eskişehir ilinden başka Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Konya illerinde de bulunmaktadır [1]. **Şekil 2.4.**’de yurdumuzdaki kil yatakları gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Türkiye'de kil yatakları [8]

3. BENTONİT

3.1. Bentonit Hakkında Genel Bilgi

Büyük ölçüde montmorillonit veya montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile türemiş olan beidelit, saponit, hektorit ve montronit gibi kil minerallerini içeren maddelere “bentonit” adı verilir [1].

Bentonit, smektit grubu kil minerallerinden olup %80’den fazla montmorillonit içerir ve üç tabakalı (tetrahedral silika - oktahedral alümina-tetrahedral silika) bir kristal yapısına sahip olup şişme özelliğine sahiptir. Volkanik kül veya tuf gibi volkanik malzemelerin kimyasal ayrışması ve bozuşması ile ortaya çıkan yaklaşık 2 mikron gibi oldukça küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (başlıca montmorillonit) oluşan ve büyük oranda kolloidal silisten meydana gelen bentonit yumuşak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli bir kildir. Feldspatların asidik ortamda bozuşmasından kaolinit minerali, bazik ortamda bozuşmasından ise bentonitin ana minerali montmorillonit oluşmaktadır [13].

Bentonitler içinde safsızlık olarak; kaolin ve illit gibi diğer kil mineralleri ile; jips, kuars, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi kil minerali olmayan maddeler de bulunmaktadır [1].

Başlangıçta Wyoming’de (USA) Ford–Benton yakınlarında bulunmuştur. Koloidal özellik gösteren, plastisitesi yüksek olan bir kil çeşididir. Amerika’da Bentonit adı altında tanınmıştır. Daha sonra Fransa’nın Montmorillon bölgesinde de aynı kil bulunduğundan bu kil mineraline “montmorillonit” adı verilmiştir [14].

Bentonitler içerdikleri değişebilir nitelikteki sodyum ve kalsiyum iyonlarına göre; yüksek şişme özelliğine sahip Sodyum Bentonit, Karışık Bentonit (sodyum ve kalsiyumlu) ve düşük şişme kapasiteli Kalsiyum Bentonit olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır [13].

Sodyum bentonitleri kalsiyum bentonitlerine oranla daha fazla şişme özelliği gösterir. Şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarında pH değeri 8,5-9,5, şişmeyen bentonitlerde ise 4 ile 7 arasındadır. Şişen bentonitler kuru iken yeşil, gri, koyu gri ve krem renginde; ıslak halde ise tan ışığı tonundadır. Şişmeyenler

ise gri, mavi, yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında renkler almaktadır. Saf beyaz bentonitlere çok az rastlanmaktadır [1].

Sodyum bentoniti; genelde ağırlık olarak sondaj bentoniti ve döküm bentoniti şeklinde işlenir ve kullanılır.

Kalsiyum bentoniti; özellikle ağartma toprağı olarak işlenir ve kullanılır. Kalsiyum bentoniti su ile temasta kendi hacminin 2-3 katı kadar şişer ancak bu oran sodyum bentonitinde 8-10 kata ulaşabilmektedir. Yoğunluğu $2,6 \text{ g/cm}^3$ 'dür. İyonlaşma kapasitesi yüksektir [14].

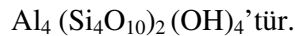
Sahip oldukları doğal özelliklere bağlı olarak yukarıdaki gibi sınıflandırılan bentonitler niteliklerini arttırmak için asit, soda, organik ve inorganik bileşikler gibi katkı maddeleri ile iyon değiştirme reaksiyonlarına sokularak "Katkılı Bentonit" veya "Aktif Bentonit" olarak adlandırılır [13].

3.2. Montmorillonit

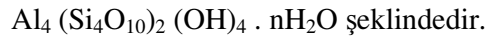
Montmorillonit mineralinin birim katmanında iki silika tabakası ve bir alümina tabakası vardır. Oktahedral yapıdaki alümina tabakası, tetrahedral yapıdaki iki silika tabakası arasında yer alır. Bu şekilde tetrahedronların tepeleri ile bağlanmasından oluşan katmanın yüzlercesinin üst üste yığılmasıyla partikül boyutu $2\mu\text{m}$ den küçük olan mineral partikülleri ve bu partiküllerin gelişigüzel istiflenmesi ile kil mineralleri oluşmuştur.

Montmorillonitte bir oktahedral tabaka iki tetrahedral tabaka arasında yer almıştır, böylece teorik Si/Al oranı kaolindeki oranın iki katıdır. Montmorillonit modelinde bir kil üç katmanlı bir yapıya sahiptir.

Montmorillonit için geleneksel formül;

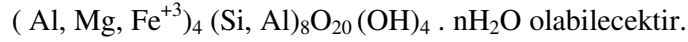


Ancak daima adsorplanan suyun olması nedeniyle daha doğru bir form\u00fcl;



Kil minerallerinin yapılarında teorik olarak birçok izomorfik yer değıştirme olabilir, \u00e7\u00fcnk\u00fc Si^{+4} ve Al^{+3} g\u00f6r\u00fcn\u00fc\u015fte, koordinasyon sayıları 4ve 6 olan diğ'er iyonlarla yer değıştirebilmektedir. Bu d\u00fc\u015f\u00fcnce montmorillonit killerinde tam olarak doğru değıldir. Montmorillonit a\u015fırı yer değıştirme sebebiyle asla $\text{Al}_4 (\text{Si}_4\text{O}_{10})_2 (\text{OH})_4$ olan bir bile\u015fime sahip değıldir. Genel yer değıştirme

montmorillonitin tetrahedral tabakalarındaki Si^{+4} yerine Al^{+3} 'ün geçmesidir ve yer değiştirme miktarı yaklaşık %15 ile sınırlıdır. Oktahedral tabakalarda daha fazla yer değiştirme mümkündür ve herhangi bir yerde yer değiştirme miktarı çok küçükken %100'e kadar olabilir. En genel yer değiştirmeler Mg^{+2} , Fe^{+3} ve daha nadir olanlar Zn^{+2} , Ni^{+2} , Li^{+} ve Cr^{+3} 'dür. Montmorillonit için idealden daha gerçekçi bir formül;



Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Al^{+3} yerine Mg^{+2} 'nin geçmesi montmorillonit katmanlarında bir pozitif yük eksikliğine neden olur. Bu eksiklik çeşitli yollarla dengelenebilir; OH^- ile O^{-2} 'nin yer değiştirmesi ile, oktahedral katmanlar içine fazla katyonların girişiyle ve bireysel katmanların yüzeyi üzerine katyonların adsorpsiyonu ile. Dengeleme çoğu zaman ikinci yol ile gerçekleşir, bu yüzden montmorillonit killerinin sabit bir karakteristiği çok sayıda adsorplanmış iyonun varlığıdır. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutunmuşlardır ve diğerleriyle hemen yer değiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kili tipik olarak iyon değişimi için yüksek bir kapasiteye sahiptir.

Montmorillonit tarafından çok kuvvetli tutulan iyonlardan biri de potasyumdur. K^+ , kil yapısının katmanları arasında sıkıca tutunabilecek, büyük bir iyonudur. Killerde bir pozitif yükün eksikliği nedeniyle tetrahedral tabakalara özellikle K^+ sıkıca tutunur, bu sebeple bunun yalnızca bir kısmı diğer iyonlarla yer değiştirebilir. Bu killer ardıl katmanlar ile K^+ iyonlarını tuttuklarından montmorillonitten farklı özelliklere sahiptir ve bunlara "illit" ismi verilmiştir. (Avrupa literatüründe kullanılan "hidromika" terimi ile eş anlamlıdır.) İllit yapısı muskovite geçiştir. Muskovitin K^+ miktarı daha fazladır, Si ve Al'un miktarı sabit bir ilişkiye dayanır. Montmorillonit, illit ve muskovit arasında yapı farklılığı aşağıdaki ideal formüllerle sembolize edilebilir;



Bundan dolayı "illit" terimi belirli bir mineral için kullanılan bir isimden çok, montmorillonit ve muskovit arasında orta bileşimlerdeki bir maddeler grubunun adıdır. Gerçekte son çalışmalarda, ya ince tanecikli montmorillonit ve

muskovitin mekanik bir karışımı ya da montmorillonitin ve muskovit yapısını içeren adlandırılması önerilmiştir. Bununla birlikte mika formülüne göre daha az potasyum içeren kil minerallerini belirtmek için genel bir terim olarak uygundur [1].

3.3. Bentonitin Sınıflandırılması

Bentonit, volkanik külün yerinde ayrışmasıyla oluşan ve büyük ölçüde montmorillonit kil mineralinden oluşan su emip şişen, ticari, olarak sondaj çamurunda, katalist, boya, plastik dolgu işlerinde kullanılan toprağımsı bir madendir. Mineralojik-kimyasal bileşimine, sanayi ve mühendislik uygulamalarıyla ilişkili kullanım alanlarına göre çeşitli sınıflandırmalar vardır. Sanayi ve mühendislik uygulamalarındaki kullanım alanlarına göre yapılan sınıflandırmaya göre;

1. Döküme uygun Wyoming ürünü %85'i 200 mesh bentonit,
2. Soda külüyle işleme sokulmuş, döküme uygun ağartma toprağı olarak isimlendirilen fuller toprağı,
3. Soda külüyle işleme sokulmuş, mühendislik işlerine uygun ağartma toprağı,
4. OCMA özel ürünü,
5. API özel ürünü olarak gruplandırmak mümkündür.

Ayrıca son yıllarda “kedi kumu” olarak kullanılan bir bentonit ürünü ile “beyaz bentonit” de bu sınıflamalarda yer almıştır [8].

3.4. Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Yoğunluğu kuru bazda 2,7-2,8 g/cm³ arasında değişen bentonitlerin öğütülmüş hali sıkıştırılmış yığın yoğunlukları 0,8-1,1 g/cm³'e kadar inmekte, hafif sarı, bej, yeşilimtrak veya beyaz renkte olabilmektedirler. Bentonitin su içerisine konduğunda şişmesi ve jelleşme göstermesi suyu absorbe etmesinden kaynaklanmakta olup, bentonitler şişen bentonit (Na-bentonit), şişmeyen bentonit (Ca-bentonit) ve karışık bentonit olarak üçe ayrılmaktadır.

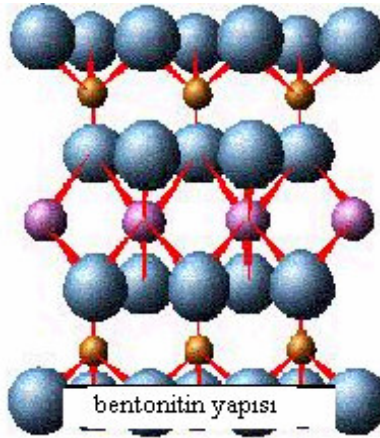
Birim kristal yapıda meydana gelen bazı yer almalar nedeni ile montmorillonit içerisindeki farklı değerli atomlar yer değiştirmektedir.

Tetrahedral katmandaki silisyum alüminyum tarafından yer değiştirebilir. Yer değiştirme artı yük eksikliğine neden olur ki bu eksiklik birimler arasına girmiş değişebilir iyonlarla giderilmektedir.

Birim tabakalar arasındaki bağların zayıf olması nedeni ile tabaka aralarına değişik iyonlar organik moleküller ve su girerek bentonitlere adsorpsiyon, absorpsiyon özelliği kazandırır [13].

3.5. Bentonitin Yapısı

Bentonitler, içerisinde bol camsı malzeme bulunan volkanik kül, tuf ve lavların kimyasal yollarla ayrışması sonucu meydana gelirler. Bentonit içerisinde montmorillonit minerali hakim olup camsı malzemenin duraysız oluşu onun hidroliz yoluyla montmorillonite dönüşmesine neden olmaktadır. Dönüşüm aşamaları kalan silis-alüminyum yapısının ayrışması, yapının montmorillonit minerali halinde yeniden oluşması, katyonca zengin eriyiklerin gözeneklerde zeolit oluşturması ve fazla silisin atılması ya da çökertilmesidir. Bentonitin yapısı **Şekil 3.1.**'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Bentonitin yapısı [7]

Bentoniti oluşturan montmorillonit iki tetrahedral tabaka arasında yer alan oktahedral tabakadan meydana gelmektedir. Si-O tetrahedral yapığında oksijen atomları aralarında bir silis atomu bulunan düzgün dörtyüzlünün dört köşesine yerleşmişlerdir. Her terahedral dizilişte dört oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral tarafından paylaşılır. Dördüncü oksijen atomu aşağıya ve

yukarıya doğru yönelmiştir. Bir yapraktaki tetrahedrallerin tabanları aynı yöne yönelmiştir. Tetrahedraller üstten bakıldığında, hegzagonal bir ağ oluşturarak şekilde birbirine bağlanmışlardır. Al-O-OH (gibsit) oktahedral yapraklarında, Al merkezde olmak üzere düzgün bir sekizyüzlünün köşelerinde oksijen atomları veya OH grupları vardır.

Silika ve alümina tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın birim tabakalar birbirine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Aralarında su molekülü ve yapraklarında pozitif yük noksanlığını karşılayan değişebilen katyonlar bulunur. Su ve organik maddeler bu birim tabakalar arasına girerek yapının C-ekseni yönünde genişlemesine neden olur.

Montmorillonitin kristal yapısına göre smektit grubundaki killerin teorik formülü; $[Al_4Si_8O_{20}(OH)_4].n H_2O$ şeklindedir. Jeolojik zaman içerisinde smektit grubu killerin yapısında bulunan Si ve Al iyonları diğer iyonlarla yer değiştirir. Tetrahedral yapıdaki Si yerine Al ve oktahedral yapıdaki Al yerine Mg, Fe, Zn veya Li iyonları gelebilir. İyon değişimleri yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve pozitif yük noksanlığına neden olmaktadır ki bu pozitif yük noksanlığı birim tabakalar arasına alkali veya toprak alkali iyonların girmesi ile giderilmektedir.

Negatif yüklü durumda olan bentonitik kil mineralleri, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla adsorplarlar. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları; H^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{+3} olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunurlar, zayıf elektriksel kuvvetlerle tutulurlar ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilirler. Bentoniti oluşturan montmorillonit minerali katyon değiştirme işlemlerine en elverişli kil minerali olması nedeni ile bir çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Değişebilir katyonlar bentonitin su ile karıştırıldığında kolloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastisiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir [13].

3.6. Türkiye’de Bentonit

3.6.1. Rezervler

Yurdumuzdaki bentonit rezervleri **Çizelge 3.1.**’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Türkiye’de bentonit rezervleri [8]

YERİ	REZERV, ton
Ankara-Kalecik-Hançili	19 milyon
Ankara-Keskin-Besler	240 bin
Artvin-Derinköy	800 bin
Çankırı-Çerkes-Bayındır	43 bin
Çankırı-Eldivan-Küçük Hacıbey Köyü	300 bin
Çankırı-Eldivan-Büyük Hacıbey Köyü	100 bin
Çankırı-Ilgaz-Kızılibrik	200 bin
Çankırı-Eskipazar-Başpınar	800 bin
Çorum-Sungurlu- Mecitözü	400 bin
Edirne-Enez	50 milyon
Giresun-Tirebolu	4 milyon
İstanbul-Şile-Kızılcaaköy-Çamaşırdere	180 bin
Konya-Sağlık	2 400 bin
Konya-Sille	24 bin
Ordu-Fatsa-Ünye	2 564 bin
Tokat-Reşadiye-Akdoğan-Kaşpınar	200 milyon
Trabzon-Araklı-Arşin-Yolüstü	60 bin
Toplam Bentonit Rezervi	79 milyon
Potansiyel Rezerv	800 bin
Kaynak	200 milyon
Toplam	280 800 bin

3.6.2. Tüketim alanları

Bentonitin en çok tüketildiği alanlar sondaj, peletleme ve döküm sanayileridir. Ayrıca yağların ağartılmasında kullanıldığı gibi temizlik maddeleri yapımında ve kağıt sanayiinde de kullanılmaktadır. Bentonit ham, öğütülmüş yığın ve torbalanmış ve aktifleştirilmiş halde satılmaktadır. Ülkemizde özellikle 1960’lardan itibaren bentonit tüketimi giderek artmıştır.

Türkiye’de faaliyet gösteren bentonit firmalarının yaklaşık yılda 300 bin ton bir öğütme kapasiteleri vardır. Yıllık bentonit üretimimiz 600 bin ton civarındadır.

Ayrıca yağ ağartma standardı olarak 1 gr tonsilin ağartma gücü eş değer alınıp hazırlanan TS 2583’ü de sayabiliriz [8].

3.7. Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonitler birçok farklı endüstride çeşitli kullanım alanları bulmuştur ve birçok ticari ürünün bileşenidir. Ayrıca kil ve topraklarda az miktarda bentonit bileşeninin varlığı malzemenin özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Bu nedenle gıda, tarım, yapı mühendisliği, seramik ve daha birçok alanda önemli olan bentonitlerin kullanımını onların özelliklerine bağlı olduğu için aşağıda kısaca kullanım alanları ve istenilen özellikler birlikte açıklanmıştır [1].

3.7.1. Döküm Sanayii

Bentonitin en çok kullanıldığı yerlerden birisidir. Bentonit kolloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeni ile katıldığı döküm kumuna bağlayıcı özellik kazandırır. Döküm kumuna % 2-50 oranında katılan bentonitte aranan özellikler minimum miktarda kil ile, yüksek bağlama dayanımı ve kum kalıplarında yüksek gaz geçirgenliğini sağlamasıdır [1].

3.7.2. Petrol Endüstrisi

Bentonitin en çok kullanıldığı endüstrilerden biridir. Bu alanda bentonit başlıca, sondaj çamuru, katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır.

Belirli bir viskozite elde edilene kadar su ile karıştırılan bentonit sondaj sırasında matkap uçlarını ve boruları soğutma ve yağlama görevini yaptığı gibi sondajdan çıkan parçalanmış artık maddelerin yeryüzüne çıkmasını sağlar.

Petrol rafinasyonunda ağır petrol fraksiyonlarının katalitik parçalanmasında kil katalizlerin önemli bir yeri vardır. Aktifleştirilmiş bentonitler, alkilasyon ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda kataliz olarak kullanılır [1].

Petrol ürünlerinden kükürtün, katalizör zehri olabilecek zararlı elementlerin, istenmeyen asfaltiklerin ve reçinemsı maddelerin uzaklaştırılması,

asitle muamele edilmiş petrol stoklarında kalan asidin nötrale edilmesi için ve rafinasyon işleminde su giderici madde olarak yine bentonitler kullanılmaktadır.

Bu işlemlerde kullanılan bentonitlerin aktivasyonu yağ endüstrisindeki benzer olarak mineral asitlerle yapılır. Kil asitle kaynatıldıktan sonra yıkanır ve uygun boyutlarda öğütülür. Sertliğini ve ısıya dayanıklılığını geliştirmek için 500-600⁰ C de kalsine edilir. Demirin uzaklaştırılması için kataliz oda sıcaklığında seyreltik HCl ile yıkanarak demir % 0,15'e kadar indirilebilir.

Yakın geçmişte killerden kreaking katalizörü olarak yararlanmada yeni yollar araştırılmaya başlanmıştır. Bu amaçla kil yapısına güçlü katyonlar sokularak zeolite benzer özellikli "pillaret" killer (PILC), geliştirilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin katalitik dönüşümünde böyle moleküller zeolitlerin ince gözenek yapısı içine girmeye elverişli olmadığından, bu amaçla onların yerine daha geniş gözenek yapısına sahip olan PILC'lerin daha uygun olduğu anlaşılmıştır. Moleküler elek özelliğindeki bir madde olan PILC'ler, yapısı yapay olarak genişletilmiş kil mineralleridir [1].

3.7.3. Gıda Endüstrisi

Şarap, likör, bira, meyve suları ve sirkede bulunan bazı yabancı maddeler bunlara bulanıklık verirler. Bazı bentonitler bu bulanıklığı gidermede oldukça etkindir. Ayrıca bentonitler şarapta buluna demir içeriğini de düşürür. Negatif yüklü kil tanecikleri bulanıklık veren kil tanecikleri ile birleşerek çöker ve çözelti berraklaşır. Şarap endüstrisinde kullanılan bentonitin sodyum bentoniti olması ve bünyesinde demirin çok az olması gerekir.

Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprakları, aktifleştirilmiş bentonitlerdir. Ağartma işlemi yağa renk veren maddelerin bentonitler tarafından adsorplanması esasına dayanır. Bentonitler yağlarda renk giderme yanında; nötralizasyon, su ve koku giderme işlemi de yapar. Pamuk çekirdeği, soya, palm, domuz yağı ve hidrokarbonlar gibi bitkisel, hayvansal ve mineral yağların ağartılması için kullanılan bentonitik killerin renk giderme etkinlikleri yüksek, yağ tutma miktarı düşük, filtrasyon karakteristikleri iyi olmalı ve kil, yağın karakterini bozmamalıdır [1].

3.7.4. Seramik Sanayii

Bentonit seramik sanayiinde, seramik hamurunun plastisitesini geliştirerek, çalışma kolaylığı sağlar. Yaklaşık %1 oranında kullanılan bentonit seramik çamurunun homojen karışmasını sağlar, kuruma çatlamlarını ve piştikten sonraki kırılabilirliği azaltır.

Seramik sanayiinde kullanılan bentonitlerde aranan özellikler şunlardır:

- a. Bağlayıcı özelliğinin fazla olması,
- b. Rengini beyaz olması,
- c. pH değerinin en az 10 olması,
- ç. Al_2O_3 miktarının yaklaşık % 15 olması,
- d. Fe_2O_3 içeriğinin %1'den az olması,
- e. %5 MgO ve hacimce 25 misli su ile karıştırılıp 24 saat bekletildiğinde yapışkan bir jel meydana gelmesi,
- f. 1000^0 C'daki kızdırma kaybının % 6'dan az olması,
- g. 1300^0 C'da piştikten sonra beyaz veya kirli beyaz renk alması,
- h. 1300^0 C'deki boy çekmesinin % 25'ten az olması gereklidir [1].

3.7.5. Çimento Üretimi

Protland çimentosuna % 1-2 oranında bentonit ilavesinin beton ve çimento harçlarının çalışılabilirlik özelliğini arttırdığı, homojenliği sağladığı, ayrıca hava ve su geçirme özelliğini arttırdığı ve donma zamanını azalttığı görülmüştür [1].

3.7.6. Kağıt Endüstrisi

Genel olarak bentonitlerin tiksotropi ve viskoze karakteristikleri kağıt üretiminde istenmeyen niteliklerdir. Bu alanda dolgu maddesi olarak kaolinit kullanılmakla birlikte, kağıt endüstrisinde bentonitin özel kullanımları vardır. Kağıt hamuru harcına yaklaşık % 1 bentonit katılması zift, katran, yağlar ve reçinemsiz maddelerin bir araya toplanmasını önleyici etkisiyle yararlıdır. Aynı zamanda kağıt hamurundaki (pulp), bentonit kağıt stoğundaki pigmentlerin tutulmasını ve pigmentin kağıdın her tarafına tekdüze dağılmasını sağlar.

Bentonitten eski gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde de adsorban olarak yararlanılır [1].

3.7.7. Boya ve Mürekkep Üretimi

Boyalarda killerin kullanılması zorunlu olmakla birlikte, bentonitler inert olarak boyaya değerli özellikler kazandırabilir.

Bentonitler hem yağ esaslı hem de su esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Su esaslı boyalarda bentonit süspansiyon yapıcı ve koyulaştırıcı rolü oynar. Aynı zamanda hem yağ hem de su esaslı boyalarda emülsiyon yapıcı olarak kullanılır.

Boyalara yaklaşık % 5 oranında katılan bentonit ayrıca boyanın fırça ile uygulama ve sprey olarak kullanılma karakteristiklerini düzelttiği gibi gözenekli yüzeylere penetrasyon kontrolünü sağlar.

Bazı mürekkeplerde kıvam, penetrasyon ve yazma işlemi boyunca buharlaşmanın kontrolü için organik kaplı smektitler kullanılmaktadır [1].

3.7.8. İlaç Farmasotik ve Kozmetik Endüstrisi

Bu alanla ilgili olarak özellikle patent literatürü bentonit içeren birçok formülasyon bulundurur. Fakat bu maddelerde bentonitin kesin olarak nasıl ve hangi miktarda kullanıldığı bilinmemektedir.

Son zamanlarda bentonitin tıbbi kullanımı artmıştır. Morfin, kokain, nikotin ve strychnine toksisitesinde bentonitler antidotal etki gösterir; radyolojik muayeneler için de kullanılan baryum sülfat süspansiyonlarını iyileştirir; ve vitamin konsantrasyonlarının hazırlanmasında saflaştırmada kullanılır. Bazı antibiyotiklerin kararlılığının bentonit ilavesi ile arttığı rapor edilmiştir. Alkali bentonitler bazı merhemlerde dolgu maddesi olarak kullanılır. Formülasyonunda bentonit yer alan birçok diş macunu patenti vardır.

Bentonitler nikotin sülfat, pyretrum, rotenon gibi zehirli maddelerin sulu ortamda püskürtülmesi için hazırlanan ilaçların süspansiyon özelliğini geliştirir. Bentonitte kükürtün koloidal karışımı mantarlara karşı kullanılan; Kolofog, Koloform, Kolodust, Kolotex, ve Kolodip gibi ticari isimler altında çeşitli ticari isimler altında bilinen ilaçlardır.

Pestisid hazırlanmasında çeşitli tipte killer taşıyıcı ve sulandırıcı olarak kullanılmaktadır. Kil bitkiler tarafından pestisidin tutulmasında, toksik maddenin tekdüze dispersiyon kazanmasında ve pestisidin toksisitesini korumasında önemlidir. Patent literatüründe, bentonitler birçok pestisid formülasyonunun bir bileşenidir.

İlaç endüstrisinde kullanılan bentonitler; suda çözünmemeli, pH değeri 9,5-10,5; nemi % 5-8 arasında olmalı, 2 g bentonit 100 ml suda en az 24 ml'lik yer kaplamalı ve 6 g bentonit 300 mg MgO ile 100 ml suda 98 ml'lik hacim işgal etmelidir [1].

3.7.9. Sabun, Temizleyici ve Parlatici Bileşikler Üretimi

Bentonitler karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadır. Asit ile işlem görmüş bentonitin deterjan etkisi artmaktadır. Bentonitin deterjan etkisine ilave olarak dispersiyon yapıcı olması da sabunların etkinliğini arttırmaktadır. Bundan başka sodyum bentonitleri su yumuşatma özelliğine de sahiptir. Özellikle patent literatüründe bentonit içeren birçok temizleyici ve parlatici formülasyonu bulunmaktadır.

Bu alanda kullanılacak bentonitin; rengi beyaz olmalı, ağırlığının on katı su ile karıştırıldığında viskoz bir çözelti oluşmalı, 100⁰ C'deki ağırlık kaybı % 15'den az, %24'lük süspansiyonunun pH değeri 8-9 arasında, sıkıştırılmış yoğunluğu 0,85 veya daha büyük olmalı ve 2 g bentonit 10 ml suda şişmelidir [1].

3.7.10. Lastik ve Kauçuk Üretimi

Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla latekse katkı olarak kullanılırlar. Aynı zamanda kauçuk esaslı boyalarda ve kauçuk yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizasyonu için kullanılır.

Bu endüstri için bentonitte aranan özellikler; kumdan arınmış olmalı, nemi % 4 veya daha az, 1000⁰ C'da kızdırma kaybı % 8.5 veya daha az olmalı ve "malachite green" boyasını fazla adsorbe etmemelidir [1].

3.7.11. Yangın Söndürücü Olarak Bentonit

Yangın söndürücülerde, bentonitin yapısında su tutma özelliğinden yararlanır. Orman yangınlarında bentonit iyi bir söndürücüdür. Süspansiyon haline getirilen bentonit püskürtülerek yanan bölgenin ilişkisinin kesilmesini sağlar [1].

3.7.12. Yapıştırıcılarda Bentonit

Bentonitlerin yüksek dispersiyon ve süspansiyon karakteristikleri, onları lateks ve asfaltik maddeler için yapılan bazı yapıştırıcılarda yararlı kılar. Çok sayıda Amerikan patenti nişasta, kazein ve sodyum silikat yapıştırıcıların bentonit içerdiğini gösterir. Bazı organik sıvılarda jelleşme özellikleri nedeni ile, bazı yapıştırıcı tiplerinde organik kaplı smektitlerin kullanıldığı bilinmektedir [1].

3.7.13. Su Arıtımında Bentonit

Bentonitler dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeni ile su arıtımında kullanılmaktadır. Çoğunlukla bentonit suya alum (şap) ile birlikte eklenir. Alum kilin kolloidal halde bir araya gelerek topaklanmasını sağlar, aksi halde çökme olmaz. Pis su ve endüstriyel atık suların bentonit ile muamelesi tatmin edici bir arıtma sağlayabilir [1].

3.7.14. Smektit-Organik Kompleksleri

Uzun zamanlardan beri bilinen smektit-organik kompleksleri iyon değişim reaksiyonları yardımıyla elde edilebilmektedir. Organik katyonun doğasına ve büyüklüğüne bağlı olarak, bentonitin smektit partikülleri tamamen bir veya daha fazla moleküler katman kalınlığında organik moleküller ile kaplanabilir. Böyle organik kaplı partiküller hidrofobik ve oleofiliktir. Bunlar çeşitli organik bileşiklerle polimerize olabilir.

Yine smektit-organik kompleksleri polar organik moleküller ile smektitlerin tepkimesi yardımıyla elde edilebilmektedir. Organik molekülün polaritesi ile tepkimenin asiditesi artar ve adsorplanmış suyun yer değiştirmesi için yeterli olabilir. Polar moleküllerin hidrojen bağları sayesinde tutulduğu

düşünülmektedir. Oldukça polar moleküllerin bulunduğu durumda smektitin bazal yüzeyleri üzerinde katmanlar birkaç molekül kalınlığında adsorplanabilir.

Son yıllarda bu konuda oldukça fazla sayıda araştırma yapılmaktadır. Organik kaplı bentonitler ticari olarak üretilmekte ve Bentone, Astrotone vb. isimler altında satılmaktadır [1].

3.7.15. Tarım ve Hayvancılıkta Bentonitin Kullanımı

Bitkilerin gelişimi için bir toprakta aranan nitelikler şöyle özetlenebilir: Optimum su tutma kapasitesi olmalı, bir yağmur sonrası toprak hemen kurumamalı ya da çok uzun süre ıslak kalmamalıdır. Toprak, kurduğunda bitki köklerine penetrasyonu zorlaştıracak kadar sertleşmemelidir. Kolayca işlenebilmelidir. Gübreler için önemli tutma kapasitesine sahip olmalı, gübrelemeyi izleyen ilk yağmurdan sonra ilave edilen malzemeler tutulmalı, ancak toprakta sabitleşmemelidir. Organik maddeleri tutma kapasitesi olmalıdır. Böylece bozunma ve oksidasyon elimine edilir. Toprak, bitki büyümesi için gerekli kalsiyum, potasyum gibi kimyasal bileşenleri içermeli, bitki gelişimini geciktiren veya engelleyen sodyum gibi kimyasal elemanları çok miktarda bulundurmamalıdır.

Yukarıda özetlenen nitelikler ile, onların olası korelasyonlarının düşünülməsi yardımıyla bentonitler tarımsal açıdan değerlendirilebilir.

Bentonitler adsorplama ve büyük miktarda su tutma özelliğine sahiptir. Sodyum bentoniti aşırı miktarda su adsorplama eğilimlidir, bu nedenle aşırı derecede ıslak ve plastik olabilir. Kalsiyum bentonitinin su adsorpsiyon kapasitesi daha azdır ve bu karakteristik bitkiler için daha uygundur. Sodyum bentoniti kururken hacmi küçülür ve sertleşir. Bu özellik tarım için uygun değildir. Bentonitler yüksek katyon değişim kapasiteleri sebebiyle bitki tutma bakımından da elverişlidir.

Aynı zamanda bentonitler, organik maddeleri tutma ihtiyacı açısından da tatmin edicidir. Buna rağmen oleofilik olmaları, çeşitli organik molekülleri adsorbe etme kabiliyetleri ve smektit killerinin katalitik özellikleri sebebiyle tarımsal kullanım için bazı şüpheler vardır.

Kalsiyum bentonitleri bitkilerin gelişimi için ihtiyaç duyulan kalsiyumu sağlar. Artık bilinmektedir ki iz miktardaki bazı elementler bazı bitkilerin gelişimi için aşırı derecede elverişli ya da o derecede zararlı olabilmektedir. Örneğin domates için bakır, yumuşak meyveler için mangan yararlıdır. Bazı bentonitler doğal olarak böyle elementleri içermektedir. Ayrıca sorpsiyon özellikleri sebebiyle bentonitik topraklara böyle elementlerin verilmesi bağli olarak kolay olabilmektedir.

Bentonitler peletlenmiş hayvan besinlerinde bağlayıcı ve ıslak lapa tipi hayvan yiyeceklerinde süspansiyon yapıcı madde olarak % 1-5 oranında kullanılmaktadır.

Ekme ve diğer benzer ürünlerde una toplam tahıl içeriğinin % 0.25-1.25'i oranında bentonit katılması ile bayatlamamanın azaldığı iddia edilmiştir.

Özellikle evcil hayvanlar için, hayvan yatağı olarak granüle halde (10-30 mesh) bentonitik killer kullanılmaktadır. Kil oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğundan bir adsorban ve koku giderici olarak görev yapar. Killer 400-1000°C arasında kalsine edilerek adsorpsiyon kapasiteleri geliştirilebilir. Bu kullanım için uygunluğu belirlenen kurutulmuş granüller bentonitlere çeşitli kimyasallar ilavesi ile daha ileri koku kontrolü, dezenfektan ve pestisid özellikleri kazandırabilir [1].

3.7.16. Radyoaktif Atıkların Arıtımı

Atom enerjisindeki gelişmeler ile yüksek sularına deşarjlı çevre açısından önemli bir faktör olmuştur.

Önemli fizyon ürünleri olan sezyum, stronsyum ve baryum gerek nükleer denemeler gerekse nükleer reaktörlerdeki kazalar ve nükleer atıklardaki sızıntılardan dolayı çevreye salındığı ilk 1000 yıl içerisindeki çevredeki radyoaktivitenin en önemli kaynağıdır.

Stronsyum ve sezyum izotopları yarı ömürlerinin uzun olması nedeniyle özellikle önemlidir. ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30.2$ yıl), ^{90}Sr ($t_{1/2} = 28.8$ yıl) ve ^{140}Ba ($t_{1/2} = 12.8$ gün). ^{90}Sr sütü bozması, kemiklerde ve dokularda birikmesi dolayısıyla özel bir öneme sahiptir. ^{137}Cs ise Liçer adı verilen bir deri hastalığına sebep olmaktadır.

Kil minerallerinin radyoaktif atıkların depolanmasında kullanılabilir olması yüzünden, özellikle son yıllarda radyoaktif elementlerin kil mineralleri üzerindeki tutunma özellikleri birçok çalışmaya konu olmaktadır.

Yüksek katyon değişim kapasiteleri nedeniyle bentonitik killere ^{137}Cs ve ^{90}Sr izotoplarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ancak kil tarafından tutulan radyoizotopların sabitleşmesi istenmektedir. Bu nedenle katyon değişim kapasiteleri bağlı olarak düşük olmasına rağmen sabitleşme özellikleri nedeniyle bentonit yerine illitler önerilmektedir [1].

4. ADSORPSİYON

4.1. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki yüzeyde bir gaz veya çözünenin tutunmasıdır. Bir başka deyişle ara yüzeyde derişim değişmesidir. Burada gaz veya çözünen madde “adsorplanan”, bunları adsorplayan katı veya sıvı da “adsorben” olarak isimlendirilir.

Adsorplanan ve adsorbenden oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” adı verilir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde katının sınır yüzeyinde birikir. Çözünen madde veya gaz molekülleri katının içine doğru yayılıyorsa olay “absorpsiyon” dur. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon olaylarının her ikisi de oluşuyorsa süreç “sorpsiyon” olarak adlandırılır.

Kömür üzerinde gazların adsorpsiyonu 18.yy’ın başlarında C.Scheele tarafından ileri sürülmüştür. Bir çözünen maddelerin adsorpsiyon olayı ilk defa 1785’de Rus bilim adamı T.Lowitz tarafından işaret edilmiştir. 1814’de İsveçli bilim adamı N.Saussure tüm gözenekli yapıların, gazları adsorplama kapasitesi olduğunu ve bu durumda genellikle ısı açığa çıktığını bulmuştur. 19.yy’ın sonlarında Amerikan fizikçi G.Gibbs adsorpsiyonun genel termodinamik kuramını çalışmıştır. 20.yy’da adsorpsiyon olayı I.Langmuir, M.Polanyi, J.de Boer, L.Gurvich, N.Shilov, M.Dubin, A.Kiseyev, S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.J.Kipling, C.H. Giles ve diğerleri tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir.

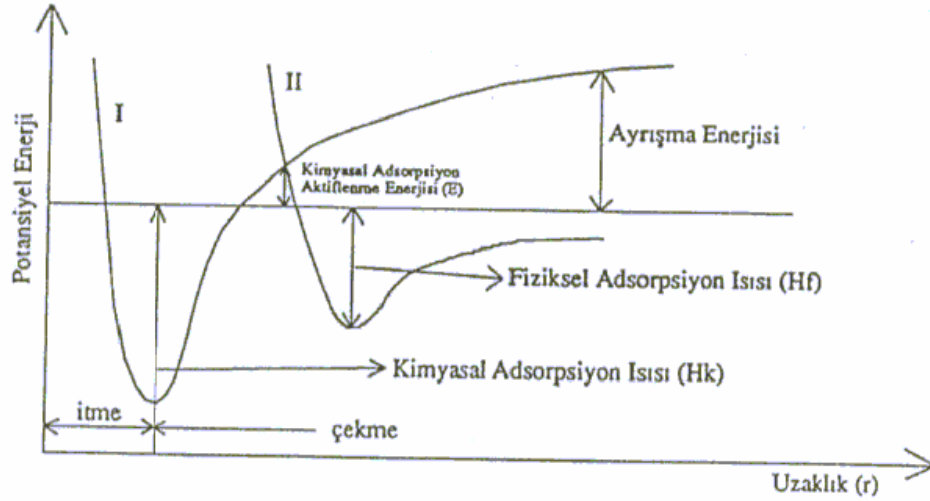
Katı yüzeylerinde adsorpsiyon çok karmaşık bir süreçtir ve henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Buna rağmen katı yüzeylerde gerçekleşen tüm adsorpsiyon olayları iki ana gruba ayrılabilir; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon). Adi sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon, yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok süreli dipol, zorlanmış dipol ve kuadrapol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımı ile oluşur ve Van der Waals veya ikincil valens kuvvetlerini içerir. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorben ve adsorplanan maddeler arasındaki elektron transferinin neden olduğu kimyasal etkileşmeleri içerir.

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon ısı -20kJ/mol civarında olan etkileşimler sonucu olan tutunmalara, kimyasal adsorpsiyon, -200kJ/mol civarında olan etkileşimler sonucu olan tutunmalara denir [15].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon şöyle karşılaştırılabilir:

- 1) Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelere etkin olan kuvvetlere benzer. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyon “yüzey yoğunlaşması”, kimyasal adsorpsiyon ise “yüzey tepkimesi” olarak isimlendirilir.
- 2) Adsorpsiyon ısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesindedir.
- 3) Yeterli derece düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon, herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
- 4) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
- 5) Kimyasal adsorpsiyon tek fazda tek moleküllü tabaka biçiminde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.
- 6) Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon artar.
- 7) Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir. Adsorplanmış bir gaz sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Desorplama, adsorplama işleminin tersidir. Oysa kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkimenim ürünü de olabilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark **Şekil 4.1.**'deki potansiyel enerjisi-uzaklık eğrisi ile gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji değerleri [12]

Yatay ekseninde adsorplayıcı ile yüzeyde adsorplanan molekülün arasındaki uzaklık gösterilmektedir. I eğrisi kimyasal bağ etkileşmesini, II eğrisi ise Van der Waals etkileşmesini, I ve II eğrilerinin kesim noktası kemisorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan ötekine, enerjide değişme olmaksızın geçebilir. I ve II eğrileri durumunda aktiflenme enerjisi E'dir ve bu kemisorpsiyon yüksek sıcaklıklarda olabilir. Gaz, belki önce fiziksel olarak adsorplanmakta ve sonrada katı ile kimyasal bağ etkileşmesine girerek kemisorplanmaktadır.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda ilk tabakadaki adsorpsiyon iki faktöre bağlıdır. Yüzey alanının büyüklüğü ve katı-gaz arası etkileşme enerjisi. Verilen bir gaz ile farklı adsorplayıcılar arasındaki etkileşme enerjileri fiziksel adsorpsiyonda çok farklı değildir. Bu nedenle yüzey büyüklüğü faktörü enerji faktöründen daha önemlidir.

Adsorpsiyonda adsorplanan ile adsorplayıcı arasında çeşitli kuvvetler bulunur. İyonik kristallerde elektrostatik kuvvetler, atomik örgülerde ise homopolar bağlanma kuvvetleri önemlidir. Kuvvetlerin öz yapısı ne olursa olsun iç taraftaki bir katı atomu bütün yönlerden eşit kuvvetlerin etkisindedir. Oysa yüzeyindeki bir katı atomu içeriye doğru dışarıya olandan daha büyük kuvvetle

çekildiğinden dengelenmemiş kuvvetlerin etkisindedir. Bu yüzden katı, yüzeyini küçültme eğilimindedir ve tıpkı sıvıda olduğu gibi bir yüzey gerilimine sahiptir. Katılardaki yüzey gerilimi değerleri sıvılara kıyasla oldukça büyüktür. Örneğin; benzende 28,8 dyn/cm, suda 72,8 dyn/cm iken baryum sülfatta 310 dyn/cm' dir. Adsorpsiyon sonucu yüzey geriliminin azalması aynı zamanda yüzey serbest enerjisindeki azalmaya karşılık gelir ve yüzeydeki dengelenmemiş kuvvetlerin bir kısmı doyar.

Bir gazın ve buharın bir katı üzerindeki adsorpsiyonu, sistemin serbest enerjisindeki azalmanın eşliğinde olur. Adsorplanan gaz molekülleri ya tamamen tutulurlar, ya da yüzey üzerinde serbestçe iki boyutlu hareket edebilirler. Adsorpsiyondan önce gaz molekülleri üç boyutlu serbest hareket ettiklerinden, adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalır. Adsorplanmış gaz daha düzenli bir duruma geldiği için entropide bir azalma olur ve;

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad \text{veya} \quad \Delta H = \Delta G + T.\Delta S \quad (4.1)$$

bağıntısına göre adsorpsiyon olayı daima ekzotermik (ısı veren) bir olay olacaktır. Bir gazın adsorplanmasında olduğu gibi adsorplanan madde molekülleri birbirlerini pek az çekerse yüzey bir molekül kalınlığında bir tabaka ile kaplanınca adsorpsiyon durur.

Moleküller arası kuvvetler merkezler arası uzaklığın altıncı kuvveti ile ters orantılıdır. Uzaklık iki kat olduğunda moleküller arası kuvvetler başlangıçtaki değerlerin %1'ine düşer. Bu yüzden ilk adsorplanan moleküllü tabaka alttaki katı yüzeyin öteki gaz molekülleri üzerindeki çekme kuvvetinin etkisini azaltır.

Kaynama sıcaklığı yüksek olan sıvı buharı molekülleri, kaynama sıcaklığı düşük olanından daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahiptir. O halde adsorplanacak maddenin kaynama sıcaklığı yükseldikçe de adsorpsiyon artar. Bunun gibi kritik sıcaklık yükseldikçe de adsorpsiyon artar. Mutlak sıcaklık ölçeğinde kaynama sıcaklıkları yaklaşık olarak kritik sıcaklıkların 2/3'si kadardır. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyon derecesine etkir. Örneğin silikajel suyu, aktif kömür de (karbon) benzeni daha çabuk adsorplar. Adsorplananın adsorplanmış haliyle yalın halinin yoğunluklarının karşılaştırılmasından, adsorplanmış halin çok yüksek basınca

kadar sıkıştırılmış sıvıya benzediği görülmüştür. Aynı sonuca her iki halin ısınma ısılarının karşılaştırılmasıyla da varılmıştır.

Adsorplanmış halin yoğunluğu ve ısınma ısısı yalın halinkinden büyük bulunmuştur [12].

Uygulamada fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilebilmesi için deneysel çalışma gerekir. Bu ayırım yapılırken göz önünde bulundurulması gereken kriterler aşağıda belirtilmiştir:

En önemli kriter adsorpsiyon sürecine eşlik eden entalpi değişiminin büyüklüğüdür. Fiziksel adsorpsiyonda genellikle adsorplanan gazın molü başına 2-6 kcal.mol⁻¹ ısı açığa çıkar. Fiziksel adsorpsiyon ısısı bazen 20 kcal.mol⁻¹ değerine ulaşabilir. Örneğin; grafit halindeki karbon siyahı üzerinde argon ve kriptonun fiziksel adsorpsiyon ısıları sırasıyla 2,70 ve 3,90 kcal.mol⁻¹ dir. Aynı sıcaklıkta sıvılaştırma ısıları 1,55 ve 2,31 kcal.mol⁻¹ dir. Yani, fiziksel adsorpsiyon sonucu açığa çıkan enerji genellikle gazların sıvılaştırma ısıları kadardır. Bu ısı buharlaşma ısısı ve süblimleşme ısısı arasındadır. Kemisorpsiyona eşlik eden entalpi değişimi fiziksel adsorpsiyonunkinden oldukça büyüktür ve genellikle 20-50 kcal.mol⁻¹ arasında değişir. Çok nadir 20 kcal.mol⁻¹'in altında, bazı hallerde ise 100 kcal.mol⁻¹ değerinden fazla olur. Örneğin bazı metaller üzerinde oksijenin kemisorpsiyon ısısı birkaç yüz kcal.mol⁻¹ dir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayrılması için ikinci kriter sürecin oluşma hızıdır. Genellikle fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona göre çok daha hızlı gerçekleşir. Desorpsiyon hızı da adsorpsiyon tipine karar verilmesine yol gösterir.

Üçüncü bir kriter sıcaklık aralığı veya adsorplanan miktara sıcaklığın etkisidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanana madde miktarı sıcaklık artışı ile daima düzenli olarak azalır. İşlem basıncında normal kaynama noktasının ve hatta maddenin kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda önemli derecede kemisorpsiyon olabilir.

Adsorpsiyon tipleri arasında ayırım yapabilmek için diğer bir karakteristik, gaz-katı etkileşmesindeki spesifiklik derecesidir. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir. Adsorplanan maddenin basıncının doygunluk buhar basıncına oranının yeterince büyük olmaması sağlanmışsa, verilen bir gaz için

tüm yüzeylerde fiziksel adsorpsiyon olacaktır. Kemisorpsiyon katının yüzeyinde oluşan bir kimyasal tepkime olduğuna göre ve tepkime olasılığı maddelerin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesifiktir ve kemisorpsiyon yalnızca, adsorplanan adsorban ile bir kimyasal bağ oluşturabilecek durumda ise gerçekleşir [1].

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleştirilmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz ve katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir [16].

4.2. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit bir sıcaklıkta denge basıncı veya denge derişimine karşı, adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının grafiği adsorpsiyon izotermi olarak bilinir. Adsorpsiyon dengesi verileri izoterm, izobarlar, izosterler cinsinden çizilebilir. Bir adsorpsiyon süreci iyi biçimde izoterm yardımı ile anlaşılabilir [1].

4.2.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

1907 yılında Freundlich tarafından verilmiştir. Buna göre düşük basınçlarda adsorplanmış hacim basıncının birinci kuvvetiyle orantılı olup Henry yasasıyla özdeşleşir.

En basit adsorpsiyon izotermi Henry kanunu

$$m = kp \quad (4.2)$$

p: adsorplananın kısmi basıncı

m: adsorbe edilen kütle/ adsorbent kütlesi

Bu lineer izoterm, çok düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyonu ifade etmek için bulunmuştur.

$$V = k_1.p \quad (4.3)$$

Yüksek basınçlarda adsorplanmış hacim basınçtan bağımsızdır.

$$V = k_2 \quad (4.4)$$

Orta basınçlarda ise adsorpsiyon, basıncın sıfır ile 1 arasındaki bir kuvveti ile orantılıdır. $\infty \geq n \geq 1$ olmak koşulu ile;

$$V = k \cdot p^{1/n} \quad (4.5)$$

olup, Freundlich izoterm denklemdir. Denklemin çizgisel biçimi;

$$\log V = \log k + 1/n \log p \quad (4.6)$$

olup, eğimden ve ordinatı kesim noktasından n ve k bulunabilir. Freundlich denklemini orta basınç aralığında kullanılır [1].

4.2.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

1915'de Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağlantı olan izoterm denklemini her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Fowler tarafından istatistik olarak türetilmiştir. Langmuir bir gazın bir katı yüzeyi tarafından adsorpsiyonunun tek tabakadan öteye gidemeyeceğini öne sürmektedir. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki tasarlanabilir.

1) Gazın yüzeye tutunması

2) Yüzeyde tutunan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması.

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi korunur.

Yüzeyin adsorplanan molekülleri ile kaplanan kesri θ ise;

adsorpsiyon hızı;

$$k_1 (1 - \theta) P \quad (4.7)$$

desorpsiyon hızı;

$$k_2 \theta \quad (4.8)$$

denge hızı;

$$k_1 (1 - \theta) P = k_2 \theta \quad (4.9)$$

eğer k_1/k_2 oranına b dersek;

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \text{ olur.} \quad (4.10)$$

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi;

$$V = V_m \theta = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (4.11)$$

olarak bulunur.

Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi ihmal edilir ve bu denklem;

$$V = V_m bP \quad (4.12)$$

$$V = (V_m b)P \quad (4.13)$$

biçimini yani Henry yasasına indirilir.

Yüksek basınçlarda ise paydadaki 1 terimi atılır ve denklem;

$$V = V_m = k_2 \quad (4.14)$$

biçimine indirilir.

Bu durumda adsorplayıcının tek tabaka ile örtülmesine karşılık gelmektedir. Langmuir denklemi orta basınçlarda çizgisel biçime dönüştürülebilir.

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (4.15)$$

P değerine karşılık olan (P/V) değerleri bir grafikte çizildiğinde düz bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi P/V_m , kayması ise $1/b.V_m$ ' ye eşit olur.

Bu iki değerden V_m ve b sabitleri bulunabilir. V_m sıcaklığa bağlı değildir. b ise sıcaklığın bir fonksiyonudur.

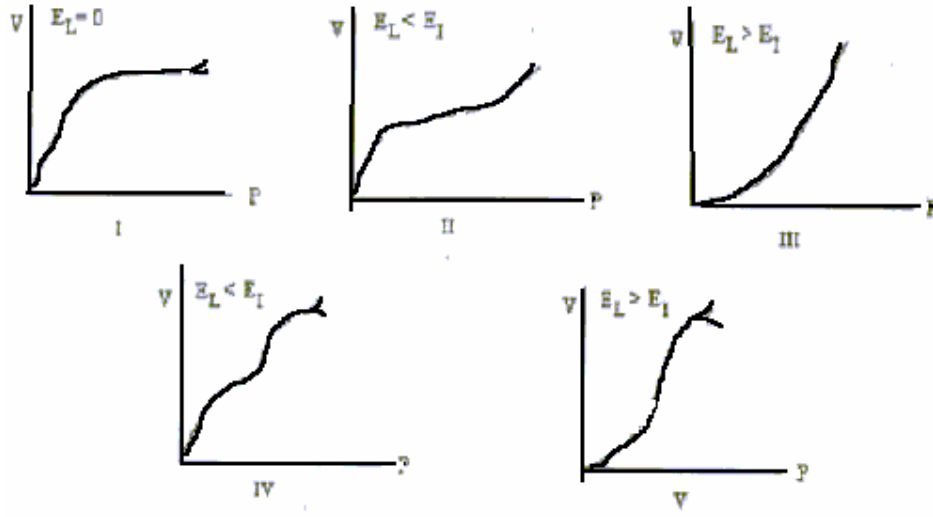
Langmuir denklemlerindeki b sabitinin değeri büyükse adsorpsiyon düşük basınçlarda tamamlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin bir köşe yapar. V_m büyükse adsorplayıcının adsorplama yeteneği büyüktür.

Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyükse b büyüktür ve adsorplayıcı geniş bir yüzey alanına sahipse V_m en büyüktür. Benzer durumlar Freundlich izotermindeki k ve n sabitleri için de geçerlidir. Langmuir denklemindeki $V_m \rightarrow k$ ya, $b \rightarrow n$ ye karşılık gelmektedir.

Langmuir izotermi adsorpsiyonun keskin olarak tek tabaka olduğu haller için geçerlidir. Yüksek basınç ve derişimlerde adsorplanan bir maksimuma erişmektedir. Halbuki Freundlich izoterm denklemleri; adsorpsiyonun, basınç ve derişimin ile sürekli olarak artması gerektiğini belirtir [1].

4.2.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

Braunauer bilinen örnekler göre 5 tür adsorpsiyon ayırt etmiştir. Bu adsorpsiyon izotermi Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. BET adsorpsiyon izotermi [17]

Şekilde;

P_0 : Adsorplanan maddenin doymuş buhar basıncı,

E_1 : İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı

E_2 : Adsorplananın yoğunlaşma ısısı

Tip I: Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonu gösterir. Öteki izoterm çok tabaka adsorpsiyonu göstermektedir.

Tip II: S biçiminde (Sigmoid) izotermidir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu gösterir. İlk tabakanın adsorpsiyon ısısı E_1 olsun. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları iyi bir yaklaşımla E_L yoğunlaşma ısısına eşittirler ($E_2 = E_3 = \dots = E_L$). Braunauer, Emmet ve Teller tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabaka için genişletmiştir. BET izotermi tip II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktar aynıdır.

Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm kapasitesinden hesaplanabilir. B noktası tek tabaka kapasitesine karşılık gelir.

Tip III: Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir izotermdir. Çok tabakalı adsorpsiyon diferansiyel adsorpsiyon ısısının pozitif veya negatif oluşuna bağlı olarak sıra ile Tip II veya Tip III izotermini verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon, yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl sıcaklıklarda ($P/P_0=0,05-0,30$) aralığında güvenilir bir kuramdır.

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model bazı önemli varsayımlarla daha sonra Hill tarafından düzenlenmiş biçimi ile şöyle verilmiştir.

- 1) Katı adsorplayıcının yüzeyi tek düzdedir (homojendir) ve ilk tabakadaki gaz molekülleri birbirleriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanır.
- 2) İlk tabakada adsorplanmış moleküller yerleşmişlerdir ve yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.
- 3) Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlar.
- 4) Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.
- 5) İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşmede bulunan 1.tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir.

Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. 16 molekül kalınlığında çok tabakalı adsorpsiyon gözlenmiştir. BET izotermi genellikle;

$$\frac{P}{V (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (4.16)$$

çizgisel biçimiyle kullanılır.

burada;

P_0 : Adsorplananın denge sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı

V_m : Tek tabaka kapasitesidir.

C : $E_1 - E_L = RT \ln C$ bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir.

P/P_0 : Bağıl basınç değerlerine karşı $P/V(P_0-P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $(C-1)/V_m.C$ kayması ise $1/V_m.C'$ dir.

Çok tabakalı adsorpsiyon kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır. Gazlara uygulanmaz. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon meydana gelir.

Tip IV ve Tip V: İzoterm eğrileri adsorplanan maddenin P_0 doymuş buhar basıncına doğru asimtotik biçimde yaklaştığından bu durum kılcal yoğunlaşmanın meydana geldiğini gösterir [1].

4.2.4. Harkins-Jura (HJ) Adsorpsiyon İzotermi

$$\log (p_0/p) = B +A/V^2 \quad (4.17)$$

bağıntısıyla verilir.

Tip II izotermi veren sistemler (0,2- 0,8) bağıl basınç aralığında ($1/V^2$) değerlerinde düz bir doğru verirler. Grafik çizgisel değilse adsorplanmış film yoğunlaşmamış demektir. Bu durumda deney yoğunlaşmış bir fazın elde edilebileceği daha düşük bir sıcaklıkta yapılmalıdır [1].

4.3. Killerde Adsorpsiyon

4.3.1 Gaz ve buhar adsorpsiyonu

Adsorplanan gaz veya buhar ise, kritik sıcaklığa yakın sıcaklıklardaki adsorpsiyonda büyük olasılıkla “kılcal yoğunlaşma” olur. Oysa azot gibi (kritik sıcaklığı -146^0C) kritik sıcaklığı çok düşük olan gazların oda sıcaklığındaki adsorpsiyonu çok azdır. Bu adsorplayıcı tarafından H^+ iyonları sağlandığı takdirde hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon meydana gelebilir. Fakat ilkin daha büyük tepkime enerjisinden dolayı kimyasal adsorpsiyon olur. Adsorpsiyon entalpisinin büyük olması, yüzeyle olan etkileşme kuvvetlerinin büyük olduğunu gösterir.

Bazen adsorplanan molekül için, adsorplayıcının kanalları o kadar dardır ki adsorplanan molekülün bükülmesi gerekebilir. Bu olay ısı alıcı (endotermik) özelliktedir. Oysa adsorpsiyon ısı verici (ekzotermik) bir etkileşmedir. Bu

durumda ΔG 'nin toplam değeri negatif ise adsorpsiyon cereyan eder. Polar adsorplananlarda ısı verici etkileşme küçük olduğundan, bunlarda ΔG pozitif olup adsorpsiyon cereyan etmez.

Adsorpsiyon olayının başında, etkin adsorpsiyon bölgeleri (aktif bölge) etrafında adsorplanan madde molekülleri kümelenir. Sonra bu bölge etrafında büyür ve “tek tabaka örtülmesi” sağlayacak biçimde birleşir.

Kaolinit, genellikle histerezis vermez, verse de alanı çok küçük olur ve histerezis ilmeği yüksek basınç bölgesinde düğümlenir.

Montmorillonit ise, büyük alanlı histerezis verir ve histerezis ilmeği düşük bağıl basınç noktasında düğümlenir. Bu durum onun gözenekli yapısına yorumlanarak “gözenek histerezisi” diye adlandırılır.

Montmorillonitte tabakalar arası çekim kuvvetleri ilkin sorplananın ince tabakalara geçmesini önler. Fakat belirli bir eşik basıncında geçişmeye yönelik kuvvetler bu çekim kuvvetlerinin üstesinden gelir ve tabakalar ayrılarak, bir tabaka sorplanan madde içeri alınır. Bu genişleme nedeni ile, tabakalar arası çekim azaldığından daha sonraki sorplama işlemi daha kolaylaşır.

N_2 gibi polar olmayan moleküller montmorillonitin ara tabakalarına giremez. NH_3 gibi polar moleküller ise girer. Böylece yapı şişer ve doyumluk basıncına ulaşıncaya sorplama miktar sınırsız olarak artar.

Montmorillonitte adsorpsiyon eğrileri tekrarlanabilirler. Adsorpsiyon eğrilerinin tekrarlanamaz olması, desorpsiyondan sonra adsorplayıcı üzerinde kalan sorplanmış maddenin ikinci adsorpsiyonunda etkili olmasıyla açıklanır. İlk adsorpsiyondan sonraki adsorpsiyon izotermi tekrarlanabilir. Desorpsiyonda, önce kılcal yoğunlaşmış madde sonra da kristal içinden sorplanmış madde uzaklaşır. BET analiziyle, desorpsiyon kolundan hesaplanan yüzey alanı histerezis nedeniyle adsorpsiyon kolundakinden daha büyüktür.

Histerezis ilmekleri, polar olmayan N_2 gibi adsorplananlarda yüksek bağıl basınçlarda, polar olan NH_3 gibi moleküllerde ise düşük bağıl basınçlarda düğümlenir. Polar moleküllerdeki aşılmamış histerezis ise, şişmemiş örgü içine adsorplananın geçişi için veya adsorplanınca zengin bir fazın çekirdeklenmesi için gerekli olan yüzey enerjisine yorumlanır ve bağıl basıncın belirli bir eşik değerine ulaşınca değin yarı kararlı (metostable) fazda bulunur.

Kaolinit ve montmorillonitte N_2 ve NH_3 adsorpsiyonları Tip II biçimindedir. (Sigmoid biçiminde) Her türden adsorplanan madde için kaolinitte elverişli olan adsorpsiyon yüzeyi dış yüzeydir.

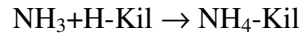
Tabaka yapısında olan montmorillonitte ise polar moleküller, hem dış hem de ara tabaka yüzeylerinde adsorplanabildikleri halde N_2 gibi polar olmayan adsorplananlar yalnızca dış yüzey üzerinde adsorplanabilirler. Bunlarda dış yüzey alanı ara tabaka yüzey alanının çok küçük bir kesri kadardır.

N_2 için yoğunlaşma ısı $E_1=1240$ cal/mol'dür. Çeşitli adsorplayıcılarda $C=e^{(E_1-E_2)/RT}$ denkleminde bulunan E_1 (cal/mol N_2) değerleri aynı bulunmuştur. Bu sonuç; tek moleküllü tabakada, birim alan başına adsorpsiyon ısısının bütün adsorplayıcılar için yaklaşık aynı olduğunu göstermektedir.

Buna karşın E_1 (cal/g adsorplayıcı) olarak hesaplanan adsorpsiyon ısıları adsorplayıcıya göre değişmektedir. Bu durum ise, adsorplayıcıların yüzey alanlarının farklı olmalarının bir sonucudur.

Amonyak ve su gibi polar moleküller ise tabakalar arasına girebilir ve adsorpsiyon bakımından yüzeyin tümü için uygundur. Bu kanıya, amonyak ve su adsorpsiyonunun montmorillonit c-ekseni açıklığının artması olgusuyla varılmıştır. Amonyakın kil minerallerindeki adsorpsiyonu için birkaç mekanizma önerilmiştir.

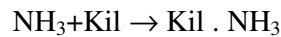
- 1) Amonyakın, değişebilir hidrojenle tepkimesi;



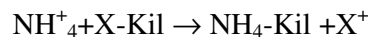
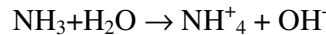
- 2) Amonyakın, kil örgülerinin yüzey hidroksitleri ile tepkimesi;



- 3) Hidrat oluşumuna benzer biçimde amonyağın amonat oluşturması;

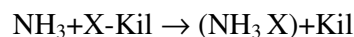


- 4) Amonyakın su ile tepkimeye girmesi ve ardından NH_4^+ iyonları ile değişebilir katyonlar arasındaki iyon değişimi;



- 5) Amonyakın fiziksel olarak tutulması.

- 6) Amonyakın tuz oluşturması;



Amonyak ile kil arasındaki etkileşme zayıf ise fiziksel adsorpsiyon, kuvvetli ise kimyasal adsorpsiyon cereyan eder. Kil üzerinde fiziksel ve kimyasal olarak adsorplanan amonyakların ayrımı şöyle yapılabilir:

Adsorpsiyon işlemlerinden sonra özel bir sıcaklığa kadar kil ısıtılarak desorpsiyon yapılır. Bu sırada fiziksel adsorplanmış amonyak uzaklaşacağından desorpsiyon sonundaki “sıfır basınç sorpsiyonu” değeri, kimyasal olarak adsorplanmış amonyak değerini verir. Bu değer, desorpsiyondan sonra kil üzerinde kalan amonyağı Mikro-Kjeldahl yöntemiyle belirlenerek de bulunabilir.

Hidrojen killerde katyon değişim bölgeleri, amonyak adsorpsiyonunda da birer kimyasal adsorpsiyon bölgeleri olarak işlev gördüklerinden, bunlarda kemisorpsiyon değerleri katyon değişim kapasite (KDK) değerleriyle uyudur.

Gaz ve buharların adsorpsiyonunda genellikle, adsorplanan miktar arttıkça Clasius-Clapeyron denkleminde hesaplanan ΔH adsorpsiyon ısısı gitgide azalır. ΔH adsorpsiyonu ısısı termodinamik kuramının bir uygulaması olup; en aktif adsorpsiyon bölgelerinden en az aktif bölgelere kadar geniş bir aralıktaki ortalama değeri gösterir. BET denkleminde bulunan E_1 adsorpsiyon ısısı kinetik kuramdan türetilmiştir ve tek tabaka örtülmesi tamamlamadan önce, adsorplayıcı yüzeyin en az aktif bölgelerindeki ortalama değeri gösterir. Bu nedenle ΔH değeri E_1 'den deha büyüktür. Doygunluğa yaklaşıldıkça ΔH değeri E_1 'e yaklaşır.

Kaolinitte amonyak adsorpsiyonu, azot adsorpsiyonunda olduğu gibi yalnızca dış yüzeylerde, oysa montmorillonitte amonyak molekülleri genişleyen örgü içindeki tabakalara girebilir. Bu nedenle özgül yüzey alanı montmorillonitte daha büyük vakumda ısıtılarak aktifleme işlemi, montmorillonitte yalnızca dış yüzey üzerinde aktif bölgeler oluşturmakla kalmaz. İnce tabakalar arasında da aktif bölgeler oluşturur. İç yüzeydeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin, değişim bölgelerindeki hidrat halindeki suyun uzaklaştırılması olduğu sanılmaktadır. Montmorillonitin dış yüzeyi iç yüzey alanının yaklaşık %10'u kadardır [12].

4.3.2. Çözümlenenden Adsorpsiyon

Katıların yüzey alanını saptamada veya belirlemede gaz adsorpsiyonu dışında başvurulan yöntemlerden biri de çözümlenenden adsorpsiyondur. Yüzey alanı saptamı bunda da yine, tek tabakayı oluşturan molekül sayısı ile tek bir molekülün yüzeyde kapladığı alanın çarpımıyla bulunur. Burada üç önemli sakınca vardır.

1) Çözünenin yanında çözücü de adsorplanır. Özellikle polar katı yüzeylerde, çözücünün su olması durumunda bu etki önemlidir. Bu durumda çok kuvvetli adsorplanan bir çözümlenenden seçilerek çözücünün üstünlüğü azaltılırsa, bu sakıncanın üstesinden gelinmiş olur. Bu amaçla genellikle, büyük bir iyon olan metilen mavisi kullanılır. Metilen mavisinin öteki yararı da renk ölçümüyle (kolorimetrik) saptanabilmesidir.

2) İkinci bir sakınca da; büyük moleküllerin adsorpsiyonunda da yüzey üzerinde farklı yönelme durumları olanaklıdır. Bu nedenle tek bir metilen mavisi, molekülün yüzeyleri kapladığı saptanan alan oldukça belirsizdir.

3) Üçüncü bir sakınca olarak; katyonların kil üzerindeki adsorpsiyonun katyon değişimi tepkimelerinin üst üste binmesi nedeniyle karmaşıklaşmasıdır [12].

4.4. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonundan gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde vb. işlemlerde yararlanıldığı gibi bunun dışında katı-sıvı, sıvı-gaz ve sıvı-sıvı adsorpsiyonları da çeşitli uygulama alanları bulmaktadır. Bazı çöktürme işlemlerinde iyon seçiciliği nedeniyle adsorpsiyonun önemi büyüktür. Birçok çözümlenenden renklerinin giderimi ve suların arıtılmasının esası çözümlenenden adsorpsiyondur. Adsorpsiyonun uygulamalarının biri de kromatografik analizdir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin bir adsorban tarafından farklı hızla adsorpsiyonuna dayanır. Aşağıda kısaca adsorpsiyonun çeşitli uygulamaları özetlenmiştir:

Gaz evre adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları şunlardır:

- a) Gazların kurutulması,
- b) Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi,

- c) Bir buharlaştırıcıyı terk eden havadan çözücünün geri kazanımı,
- d) Gazların fraksinasyonu.

Sıvı evre adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları ise şunlardır:

- a) Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması,
- b) Fermantasyon ürünleri ve bitki özütlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanılması,
- c) İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması,
- d) Ham şeker şuruplarının renginin giderimi,
- e) Kirlilik kontrolü için süreç atıklarının saflaştırılması,
- f) Koku, lezzet ve renk iyileştirme için su-sağlama önışlemi,
- g) İzomerik aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması [1].

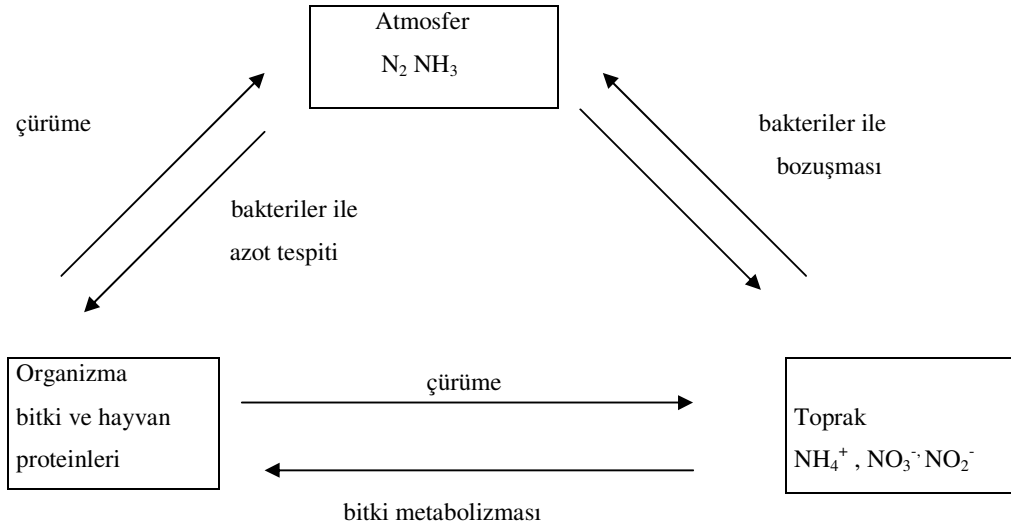
5.AZOT

5.1. Doğada Bulunuşu

Azot havada %8 hacim ve %75,5 ağırlık yüzdesi oranında bulunur. Azot, her ne kadar havanın yaklaşık beşte dördü kadar olsa da mineral halinde yer kabuğunun ancak % 0,03' ü kadardır. Yegane azot ihtiva eden mineral, Kuzey Şili' de bulunan ve Şili Güherçilesi adı verilen NaNO_3 yataklarıdır.

Herhangi bir topraktaki azot bileşiklerinin varlığı, gübre görevi görmesi bakımından çok önemlidir. Bitkiler topraktan azotu alarak kompleks azot bileşiklerini meydana getirirler. Bu kompleks azot bileşiklerine “Bitki Proteinleri” denir.

Bitki proteinleri, hayvanlar tarafından gıda amacı ile kullanıldığında, birçok biyokimyasal olaylar sonucu hayvan organizmasının sürekliliği için çok faydalı olan “Hayvan Proteinlerine” dönüşürler [18]. Doğada azot çevrimi Şekil 5.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Doğada azot çevrimi [19]

Bir çok bitkiler bileşik halinde bulunmayan azottan faydalanamadıklarından topraktaki bu azot bileşiklerinin önemi daha da

artmaktadır. Topraktaki azot bileşiklerinin meydana gelişi aşağıda belirtilen şekillerde olur;

- Bitkisel ve hayvansal organik maddelerin çürümeleri sonucu,
- Bitki köklerinde yaşayan bakterilerin atmosfer azotunu nitratlara çevirmeleri ile, (serbest azotun bileşikleri haline dönüştüren olaya “Azot Tespiti” adı verilir),
- Şimşek çakması ile hava oksijeninin atmosfer azotuna etkimesi sonucu meydana gelen bileşiklerin yağmur yolu ile toprağa karışması,
- İnsanlar tarafından toprağa ilave edilen gübre halindeki azotlu bileşikler [18].

5.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Azot renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Bazı fiziksel özellikleri

Çizelge 5.1 de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Azotun fiziksel özellikleri [18]

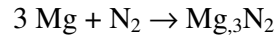
Atom ağırlığı	14,0067 g mol ⁻¹
Atom numarası	7
Donma noktası	-209,86 ⁰ C
Kaynama noktası	-195,8 ⁰ C
Yoğunluğu (sıvı, 1 atm)	0,808 Kg l ⁻¹
Yoğunluğu (gaz, 15 ⁰ C, 1 atm)	1,185 kg m ⁻³
Kritik sıcaklık	-147,1 ⁰ C
Kritik basınç	33,5 atm

Azot yanmayan ve yanmayı sağlamayan bir gazdır. Azot atmosferinde hayat olanağı yoktur ve azot ismi de buradan gelmektedir. Adi sıcaklıkta azot inert bir gazdır. Bunun nedeni, azot molekülündeki atomların üç bağ ile birbirine bağlı olmasıdır.

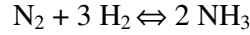
Azot molekülü diatomik olup, her ne kadar yapı formülü tamamen tespit edilmemiş ise de, çoğunlukla üçlü kovalent bağ ile aşağıdaki şekilde ifade edilir. N₂ :N::N: veya – N ≡ N –

Serbest haldeki azotun en önemli kimyasal özelliklerinden biri de bu elementin kimyasal reaksiyonlara çok isteksiz girme eğilimi göstermesidir. Bunun başlıca sebebi ise, N₂ molekülleri arasında bulunana çok kuvvetli kovalent bağların molekülün atomlarına ayrışmasını önlemektir.

Molekül halindeki azotun atomlarına ayrışma ısı mol başına 169300 kalori olup, bu değer diğer bilinen diatomik moleküllerin ayrışma ısısından çok yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda (kızıl kor halinde) azot bir çok metallerde reaksiyona girerek, Li₃N, Ca₃N₂, AlN ve CrN gibi nitrürlerini meydana getirir. Bu reaksiyonlara örnek olarak, Mg, azotla nitrür verir;



Hidrojenle amonyak verir;

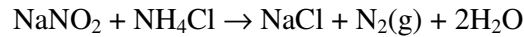


Ve O₂ ile bir seri oksit verir. Bunlar, N₂O, NO, N₂O₃, N₂O₅. N₂O₃ ve N₂O₅ nitrik asidi ve nitrat asidini anhidritleridir. Sulu çözeltide NO₂⁻ ve NO₃⁻ anyonlarını verirler.

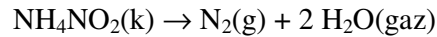
Azot molekülü 2500-3000⁰C'in üstünde dahi azot atomlarına ayrışmayan inert bir gazdır. Azot molekülündeki iki azot atomunun reaksiyonuna girebilmesini sağlayan gerekli enerji (aktivasyon enerjisi) çok yüksektir [18].

5.3. Elementer Azot (N₂) Eldesi ve Kullanım Alanları

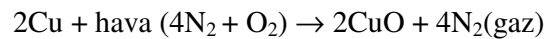
Endüstride çok kullanılan azot gazı, ticari amaçlarla sıvı havanın damıtılmasıyla elde edilir. Saf azotun elde edilişi kimyasal reaksiyonlarla da sağlanabilir. Örneğin, laboratuarlarda saf azot, doymuş sodyum nitrit çözeltisinin ağı ağır sıcak halde bulunan doymuş amonyum klorür çözeltisine ilave edilmesiyle elde edilir,



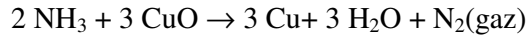
Çok saf halde azot, amonyum nitrit gibi bazı azotlu bileşiklerin termal bozunmasından elde edilir,



Laboratuarda azot, kızgın bir bakır metali üzerinden hava geçirilerek de elde edilir,



Azotun diğ er bir şekli ise kızgın bakır oksit üzerinden amonyak gazının geçirilmesi dir,



Azot, iki temel özelliği ile birçok endüstride yoğun olarak kullanılan bir gazdır. Azot birçok malzemeye karşı inert olup, sıvı haldeyken oldukça soğuktur. Bu özelliği azotu vazgeçilmez ve emniyetli bir dondurucu ve soğutucu yapar. Normal şartlar altında kimyasal olarak reaksiyona girmez. Azot atmosferi altında yanma reaksiyonları yanı sıra birçok kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi engellenebilir. Azot genel itibariyle;

- Kimyasalların depolanmasında, yanma ve patlamaların önlenmesinde,
- Tanker, tank ve boru hatlarının süpürülmesinde,
- Elektronik, kimya, cam, çelik ve demir dışı metal üretim işlemlerinde,
- Gıda dondurma, soğutma ve taşınmasında,
- Doku dondurma ve saklanmasında,
- Metallerin sıkı geçme işlemlerinde,
- Proses solventlerin geri kazanımında,
- Kimyasal ayıraç ve ayıraç taşıyıcı olarak,
- Malzeme gevrekleştiricisi olarak çapak giderme ve öğütmede,
- Meyve suyu ve meşrubat paketlemede,
- Malzemelerin ısıl işlemleri, silo atmosferleri ve gıda paketlemede kontrollü atmosfer oluşturmak amacıyla kullanılır [18].

5.4. Azot Gazının Çevreye Etkileri

Atmosfer kirleticileri; azot oksitleri (NO_x), hidrokarbonlar (HC) ve halokarbonlar (XC), karbonmonoksit (CO), kükürtdioksit (SO_2) ve partiküllerdir.

Atmosferdeki azot oksitleri N_2O , NO ve NO_2 'dir. Ancak bunlardan N_2O bazı kirleticiler arasında sayılmaz. Çünkü toksik değildir. NO ve NO_2 toksiktir. N_2O gazının yaklaşık tümü, azotlu maddelerin mikrobiyal bozunmaları sonucu meydana gelir. NO_2 gazının asıl kaynağı NO gazıdır. NO gazını bir kısmı hava

oksijeni ile yükseltgenerek NO_2 haline dönüşür. Ancak NO_2 yüksek sıcaklıklara dayanıklı değildir ve hemen parçalanarak oksijen ve NO gazı verir.

Motorlu taşıtların motorlarında (yüksek sıcaklıkta) NO gazı meydana gelir. NO'nun egzoz gazları içindeki yoğunluğu motor içindeki sıcaklığa bağlı olarak değişir. Oksijenin büyük bir yüzdesi yakıt için harcanır ve yaklaşık %3'lük bir kısmı motor içinde kalır. Bu da motor içindeki N_2 ile NO verir. Bu şekilde meydana gelen NO ve N_2 egzoz gazları ile atmosfere verilir. Canlılar için çok zararlı olan NO_2 gazının atmosferden uzaklaşması, ancak nitrik aside dönüşme ve yağışlarla yeryüzüne dönmesi suretiyle olur [20].

Türkiye'de enerji üretiminden kaynaklanan SO_2 , NO_x , CO_2 , parçacık ve diğer emisyonlar şehir ve bölge bazında önemli çevre problemlerine sebep olmanın yanında uluslar arası boyutta tartışılır seviyelere ulaşmıştır. NO_x emisyonları açısından önemli iki sektör konut ve ulaşımdır. 1985 yılında konut sektörü enerji üretiminden oluşan 95 bin ton NO_x emisyonunun, 43 bin tonu sadece linyit tüketiminden kaynaklanmaktadır. Tarım sektöründe 1985 yılında 28 bin ton, ulaştırma sektöründe 173 bin ton dolayında olan NO_x emisyonlarının, 2010 yılında sırasıyla 107 bin ton ve 600 bin ton dolayında gerçekleşmesi beklenmektedir. Sanayi sektöründen kaynaklanan enerji kökenli NO_x emisyonları, 1985 yılında 36 bin ton ve 2010 yılı için 146 bin ton olarak tahmin edilmektedir. Bu emisyonların temel kaynakları linyit ve petrol ürünleri tüketimidir [21,22].

NO ve NO_2 'nin her ikisi de insan sağlığına zararlıdır. NO_2 gazı, NO gazından yaklaşık 4 defa daha toksiktir [20].

NO'nun hemoglobinle birleşme meyli yüksektir. Bu nedenle kandaki oranı çok çabuk artarak zehirlenmeye yol açar. NO_2 , solunum yolu hastalıklarına, akciğer dokusunda hasara ve felce neden olur. NO_2 atmosferde nitrik aside dönüşerek, asit yağmurlarını oluşturur [23].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Prof.Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI tarafından,Eskişehir Minersan Madencilik Firması'ndan sağlanan Eskişehir-Mihalıççık yöresine ait bentonit üzerinde yapılan deneyler üç aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, yığın yöntemiyle bentonitin farklı iyon değiştirilmiş formları hazırlanmıştır. İkinci aşamada, bu numunelerin yoğunlukları Nova 2200 marka “Yüksek Hızlı Sopsiyon Analizatörü” ile tespit edilmiştir. Üçüncü aşamada azot gaz adsorpsiyonu sonucu tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları belirlenmiş, izoterm eğrileri elde edilmiştir.

6.1. Bentonitin İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

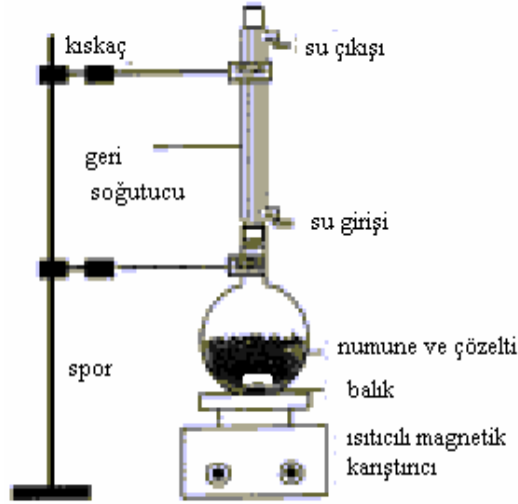
Bentonit numunelerinin iyon değiştirilmiş formlarının hazırlanması için, dört farklı normalitede 100ml lik (0,1, 0,2, 0,5, 1N'lik) Merck marka HCl ve NaCl çözeltileri kullanılmıştır.

Çözeltideki madde miktarı;

$$m = \frac{NeV}{1000} \quad (6.1)$$

ile hesaplanmıştır. Burada m; gram cinsinden çözünen madde miktarı, N; çözeltilinin normalitesi, V; cm³ cinsinden çözeltilinin hacmi, e; çözünen maddenin eşdeğer gramıdır.

Bentonit numunelerinin iyon değiştirilmiş formları Merck marka HCl ve NaCl kullanılarak ısıtmalı yığın yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu asit ve tuzlardan 0,1N, 0,2N, 0,5N, 1N lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin her birine 10 ar gram bentonit ilave edilmiş ve **Şekil 6.1.** de görülen ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda 100⁰C de 2 saat kaynatma işlemi yapılmıştır.



Şekil 6.1. Geri soğutmalı, magnetik karıştırıcılı ve ısıtmalı iyon değişim sistemi [18]

Bu işlem sonunda çözelti süzülerek elde edilen numune, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 6 defa yıkanmıştır. Yıkanan numuneler süzülerek etüvde 110⁰C de 16 saat boyunca aktiflenmiştir.

6.2. Bentonitlerin İyon Değiştirilmiş Formlarının Yoğunluk Tayini

Yoğunluk; birim hacim başına düşen kütle miktarı olarak tanımlanır.

$$d = \frac{m}{V} \quad (6.2)$$

Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analizatöründe yoğunluğu belirtmek için, numune mutlaka aktiflenmektedir. Aktiflenen numuneden bir miktarının kütlesi ölçülerek hücre içerisinde cihazın istasyonlarından birine yerleştirilir. Yoğunluk tayininin başlaması için komut verildiğinde, iç hacmi önceden bilinene hücreye gaz gönderilerek örneğin hacmi bulunur. Kütlesi bilinen örneğin yoğunluğu Eş.(6.2) den hesaplanır.

6.3. Yüksek Hızlı Gaz Sorpsiyon Analiz Cihazı

Nova 2200 yüksek hızlı gaz sorpsiyon cihazı Şekil 6.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Nova 2200 Yüksek Hızlı Sorpsiyon Cihazı [23]

Nova 2200 marka hızlı gaz sorpsiyon analiz cihazının çalışma teorisi kısaca şu şekilde açıklanabilir.

Sıvı azotun içine kısmen dalmış boş bir numune hücresinin, T_a sıcaklığında bir manifoldtan transfer olan V_M hacminde azot gazının mol sayısı n olmak üzere;

$$n = n_C + n_W \quad (6.3)$$

Burada, n_C ; hücrenin soğuk bölgesinde transfer olan gazın mol sayısı, n_W ; hücrenin sıcak bölgesine transfer olan gazın mol sayısıdır.

Eş.(6.3)ü basınç sıcaklık ve hacim cinsinden yazarsak;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P_C V_C}{RT_C} = \frac{\Delta P_W V_W}{RT_W} \quad (6.4)$$

şekline dönüşür. Burada, ΔP_M hücreye gaz transferi olduğunda manifold basıncındaki değişimdir. Numune hücresinin soğuk ve sıcak bölgeye ait olan basınçtaki değişimi $\Delta P_M = \Delta P_C = \Delta P$ olursa Eş.(6.4) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_C}{T_C} + \frac{V_W}{T_W} \right) \quad (6.5)$$

Numune hücreninin soğuk ve sıcak bölgeleri arasındaki bir sıcaklık gradyanı olduğundan dolayı hücre içindeki gazın hacmi sanki soğuk ve sıcak bölge tarafından paylaşılırak bölgeler arasında sonsuz bir gradyant varmış gibi davranır, yani ara sıcaklıkların olmayışı hesaplamaların hatasız olduğunu gösterir.

Eş.(6.5) soğuk bölgedeki ideal olmayan gaz faktörü için yeniden düzenlenirse;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_M}{T_M} + \frac{V_C (1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (6.6)$$

Elde edilir. Burada, P hücre içindeki basınç, α ise ideal olmayan gaz faktörüdür. Örneğin azot gazı için bu değer $6,6 \times 10^{-5} \text{ torr}^{-1}$ dir.

Soğuk bölgenin hacmi V_C ; hücre içine numune konduğunda azalacaktır. Burada V_S yerine $M_S \rho_S^{-1}$ yazıldığında, (M_S ve ρ_S sırasıyla numunenin kütlesi ve yoğunluğudur.) Eş.(6.6) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{(V_C - M\rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (6.7)$$

Manifoltta bulunan gazın mol sayısı n_A Eş.(6.8) e eşit olacaktır.

$$n_A = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C (1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (6.8)$$

Aynı şekilde numune hücrelerinde numunenin bulunduğu fakat adsorpsiyonun olmadığı zaman aynı hücre basıncının oluşması için manifoldtaki gazın mol sayısı;

$$n_B = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{(V_C - M\rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (6.9)$$

olacaktır. Eş.(6.9) dan Eş.(6.7) çıkarılırsa;

$$n_B = n_A - \frac{\Delta P (M\rho^{-1})(1 + \alpha P)}{R T_C} \quad (6.10)$$

Standart sıcaklık ve basınçtaki (STP) gaz hacimlerine uyması için Eş.(6.10) yeniden düzenlenirse;

$$V_B = V_A - \frac{\Delta P M \rho^{-1} (1 + \alpha P) 273,16}{760 T_C} \quad (6.11)$$

şekline dönüşür.

Kullanıcı, numunenin hacmini veya kütle ve yoğunluğunu girdiğinde Nova 2200 ün destekleyici programı “ Nova Data Reduction Package” ile bu temel bantlar kullanılarak tekli ve çoklu nokta BET ile Langmuir özgül yüzey alanı, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi, Langmuir izotermi, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk tayini belirlenebilir [24].

6.4. Bentonit ve İyon Değiştirilmiş Formların Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri

Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu genellikle katı materyallerin yüzey alanlarının bulunmasında oldukça kullanışlıdır. Aşağıda verilen BET denkleminde;

$$\frac{1}{W[(P/P_0) - 1]} = \frac{1}{W_M C} + \frac{C-1}{W_M C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (6.12)$$

W; bir P/P₀ bağıl basıncında adsorplanmış gazın ağırlığı, W_M ise çok tabakalı yüzeyi örten gazın ağırlığıdır. C sabiti birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi ile adsorplanan maddenin yoğunlaşması enerji arasında exponansiyel bir bağıntıya karşılık gelir. BETC sabiti olarak da nitelendirilir.

BET denkleminde göre azot gazının bir çok katı üzerinde adsorpsiyonu sonucunda P/P₀ değerine karşı 1/ [W(P/P₀) -1] değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi;

$$s = \frac{C-1}{W_M C} \quad (6.13)$$

$$i = \frac{1}{W_M C} \quad (6.14)$$

ise doğrunun kayma miktarıdır. Eş.(6.13) ve Eş.(6.14) den W_M şu şekilde yazılabilir.

$$W_M = \frac{1}{s + i} \quad (6.15)$$

W_M bulunduğundan sonra ikinci adım, BET metoduna göre yüzey alanının hesaplanmasıdır. Adsorplanan molekülün kesit yüzey alanı A_{CS} , Nova 2200 ün hafızasına önceden girilmiştir. Numunenin toplam yüzey alanı;

$$S_t = \frac{W_M N A_{CS}}{M} \quad (6.16)$$

denklemleri ile bulunur. Bu denklemde N avagadro sayısı ($6,023 \times 10^{23}$ molekül mol^{-1}) ve M ise adsorplanan gazın molekül ağırlığıdır.

Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının numunenin ağırlığına bölünmesi ile elde edilir.

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (6.17)$$

Tekli nokta BET metoduyla yüzey alanı ölçümlerinde sadece tek bağıl basınç değeri kullanılır. Genellikle azot adsorpsiyonunda C değeri, BET denkleminde kaymanın sıfır olduğu varsayılırsa, oldukça büyük bir değer alınır. Buna göre BET denklemleri Eş.(6.12) indirgenildiğinde;

$$W_M = W \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (6.18)$$

şekline dönüşür.

Adsorplanmış N_2 gazının miktarı sadece tek bağıl basınç değerinde ölçülerek çok tabaka kapasitesi W_M ; Eş.(6.18) ve ideal gaz denklemi yardımıyla hesaplanır.

$$W_M = \frac{PVM}{RT} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (6.19)$$

Tekli nokta için toplam yüzey alanını ise Eş.(6.16) yardımıyla hesaplamak mümkündür.

$$S_t = \frac{PVNA_{cs} (1 - P/P_0)}{RT} \quad (6.20)$$

Yukarıdaki temel denklemlere ve sistemin bu denklemlere dayalı çalışma teorisine bağlı olarak numunelerin tekli ve çoklu nokta BET yüzey alanları tespit edilir ve izoterm eğrileri çizilir. Bunun için öncelikle yüksek hızlı volümetrik adsorpsiyon cihazının analiz kurgusunun yapılması gerekir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon için dokuz nokta seçilir. Seçilen tüm noktalar adsorpsiyonda artan desorpsiyonda ise azalan sırada olmalıdır. Noktalar arasındaki minimum bağıl basınç 0,025 ile 0,1 arasında bir değer olmalıdır. İkinci aşama ise adsorplanan gaza uygun olarak gaz parametrelerinin girilmesidir. Bu parametreler sırasıyla gazın molekül ağırlığı ($g \text{ mol}^{-1}$), yoğunluğu ($g \text{ cm}^{-3}$), tesir kesiti ($^{\circ}A^2 \text{ molekül}^{-1}$), ideal olamayan düzeltme faktörü (mm-Hg^{-1}) ve P_0 değeri (mm-Hg) ile soğutucunun banyo sıcaklığıdır. Analiz kurgusu tamamlandıktan sonra ağırlığı ve yoğunluğu bilinen numune hücreye konularak cihazın analiz istasyonuna yerleştirilir. Soğutucu olarak kullanılan dewar kabında bulunan $-195,8^{\circ}C$ ($77,4 \text{ K}$) sıcaklığındaki sıvı azotun seviyesi de kontrol edildikten sonra ekrana numunenin yüzey alanı (m^2g^{-1}) gelecektir. Cihazdan “Nova Data Reduction” programının yüklü olduğu bilgisayara veri aktarımı yapılarak analizi yapılan numunenin bu program tarafından tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları ve izoterm eğrileri çizilir.

6.5. Bentonitin Şişme Özellikleri

Suya doymun olmayan killi zeminlerin su ile temas etmesi halinde meydana gelen hacimsel büyüme genel anlamda şişme olarak tanımlanır. Bu tür bir davranışın pratik mühendislik açısından önemi, zemin yüzeyinde kabarmaların meydana gelmesine yol açmasıdır. Bu da tabakalar üzerinde yer alan hafif yapılarda, kanal, yol ve hava alanı kaplamalarında önemli hasarlara neden olabilir. Zeminlerde şişmenin mertebesi, zemin yapısı içinde yer alan kil taneciklerinin mineralojik yapısına, su ile etkileşimine, yerleşimine ve tane boyutuna bağlıdır. Bu etkenler altında oluşacak serbest şişme özelliğine özgül şişme denebilir. Bu konuda yapılan araştırmalar şişmeye yol açan en önemli kil mineralinin montmorillonit olduğunu göstermiştir. Genellikle içerisinde feldspar bulunan metamorfik ve püskürük kayaların kimyasal ayrışması sonucu ortaya çıkan montmorillonit kili üç katlı bir tane yapısına sahip olup adsorbe su tabakası kalınlığı ve özgül tane yüzey alanlarının diğer kil minerallerine göre büyük olması nedeniyle su tutma kapasiteleri oldukça fazladır. Dolayısıyla bir zemin tabakası içinde %10 mertebelerinde montmorillonit kili bulunması bile o zemine görel olarak şişme özellikleri verebilmektedir [25].

Killer ya da kil minerallerinin bazılarının hiç şişmediği, bazılarının az şiştiği, bazılarının ise çok şiştiği bilinmektedir. Özellikle smektitler ve onları ana kil minerali olarak içeren bentonitlerin şişmesi ve dağılması 2:1 tabakaları arasındaki katyonların türü ve miktarı ile yakından ilgilidir. Smektitlerin tabakaları arasında doğal olarak genellikle Na^+ ve Ca^{+2} katyonları bulunmaktadır. $\text{Na}^+/\text{Ca}^{+2}$ eşmolar oranı yükseldikçe smektitlerin şişmesi artmaktadır [26].

6.6. Doğal Bentonitin Su İle Şişme Deneyi

5ml doğal bentonit (3,82g), 50 ml'lik cam mezür içine koyulmuştur. Üzerine 25 ml deiyonize su ilave edilmiştir. Mezürün ağzı parafilm ile hava almayacak şekilde kapatılmıştır.

İlk andaki kil seviyesi gözlemlenmiştir. Yirmi dört saat arayla kil seviyeleri gözlemlenmiş ve not edilmiştir. Bu gözlem 15 gün boyunca devam etmiştir. Bu verilere göre doğal bentonitin günlere göre hacimsel büyüme grafiği çizilmiştir.

7.DENEY SONUÇLARI

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar grafikler ve çizelgeler halinde verilmiştir.

7.1. Bentonit ve İyon Değiştirilmiş Formların Yoğunlukları

Eskişehir- Mihaliççık yöresine ait bentonit ve iyon değiştirilmiş formlarının yoğunluk değerleri **Çizelge 7.1** de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Bentonit ve iyon değiştirilmiş formlarının yoğunlukları

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm ³)
Doğal Bentonit	1,45
0,1 N Na ⁺ Bentonit	1,46
0,2 N Na ⁺ Bentonit	1,42
0,5 N Na ⁺ Bentonit	1,51
1 N Na ⁺ Bentonit	1,43
0,1 N H ⁺ Bentonit	1,47
0,2 N H ⁺ Bentonit	1,51
0,5 N H ⁺ Bentonit	1,49
1 N H ⁺ Bentonit	1,52

7.2. Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgül Yüzey Alanları ve İzoterm Eğrileri

Eskişehir- Mihaliççık yöresine ait olan doğal bentonit ve iyon değiştirilmiş formların tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları **Çizelge 7.2** de verilmiştir.

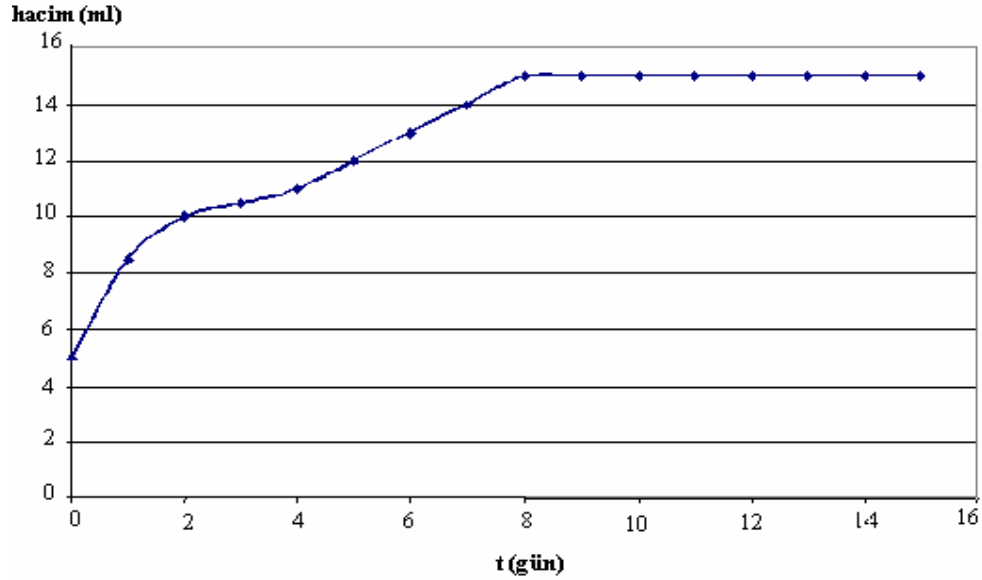
Çizelge 7.2. Bentonit ve iyon değiştirilmiş formlarının yüzey alanları

Numune Adı	Çoklu Nokta BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BET Korelasyon Katsayısı
Doğal Bentonit	66,986	0,999541
0,1 N Na ⁺ Bentonit	98,336	0,999592
0,2 N Na ⁺ Bentonit	102,489	0,999060
0,5 N Na ⁺ Bentonit	83,010	0,999996
1 N Na ⁺ Bentonit	106,178	0,999743
0,1 N H ⁺ Bentonit	85,288	0,999529
0,2 N H ⁺ Bentonit	103,483	0,999522
0,5 N H ⁺ Bentonit	101,047	0,999642
1 N H ⁺ Bentonit	100,992	0,999630

Bentonit ve iyon değiştirilmiş formlarının izoterm grafikleri (P/P₀, V) **Ek.1** de verilmiştir.

7.3. Bentonit Üzerinde Şişme Deneyi

Eskişehir-Mihalıççık yöresine ait bentonitin günlere göre hacim değişimi **Şekil 7.1.**'de verilmiştir.



Şekil 7.1 Doğal bentonitin şişme grafiği

8. SONUÇLAR

En önemli endüstriyel hammaddeler arasında yer alan bentonitler yirmi beşi aşkın alanda kullanılmaktadır. Asit aktivasyonu sırasında bentonitlerin kimyasal bileşimleri , mineralojisi ve çoğu fiziksel özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Asit ile aktive edilmiş bentonitler yemeklik yağların ağartılması, sütunlaşmış killerin hazırlanması, anorganik killerin hazırlanması , heterojen katalizör hazırlanması, ilaç üretimi ve benzeri alanlarda kullanılır [26].

Çok sayıda kullanım alanına sahip olan bentonitler hakkında yapılan bu çalışmada; bentonitin şişme özellikleri ve aktiflenmiş bentonitin azot gazı ile adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalar doğrultusunda şu sonuçlara varılmıştır;

Bentonit yapı itibari ile %80 oranında montmorillonit içerir. Montmorillonit şişmeye yol açan bir kil mineralidir. Bu deneyler sonucunda, doğal bentonit %300 oranında şişme göstermiştir. Bu nedenle bentonitin yapılarda, kanal, yol ve hava alanı kaplamalarında kullanılmaması gerekmektedir.

Doğal ve modifiye bentonitlerin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için, dört farklı normalitede (0,1, 0,2, 0,5, 1 N) NaCl ve HCl çözeltileri kullanılmış ve bentonit numunelerinin modifiye formları hazırlanmıştır. Doğal bentonitin ve bu formların yoğunlukları incelendiğinde 1 N H⁺ Bentonit en büyük yoğunluğa (1,52 g/cm³), 0,2 N Na⁺ Bentonit en küçük yoğunluğa (1,42 g/cm³) sahip oldukları görülmüştür. Aynı modifiye formlar karşılaştırıldıklarında, normalitenin artması ile yoğunluk arasında bir orantı olmadığı görülmüştür. Doğal bentonitin yoğunluğu ise 1,45 g/cm³ olarak bulunmuştur.

Doğal bentonit ve modifiyelerinin yüzey alanları incelenmiş ve 1 N H⁺ Bentonitin yüzey alanının en büyük (106,178 m²/g), 0,5 N Na⁺ Bentonitin yüzey alanının en küçük (83,010 m²/g) olduğu görülmüştür. Doğal bentonitin yüzey alanı ise 66,986 m²/g dir. Bu durum doğal bentonitin asitle aktivasyonu sonucunda yüzey alanının büyüdüğünü gösterir. Aynı form içerisinde yüzey alanları karşılaştırıldığında, NaCl formları için normalitenin artması ile yüzey alanının arttığı görülmüştür. HCl formları için 0,2 N HCl den daha fazla normalitelere aktive edilmediği görülmüştür.

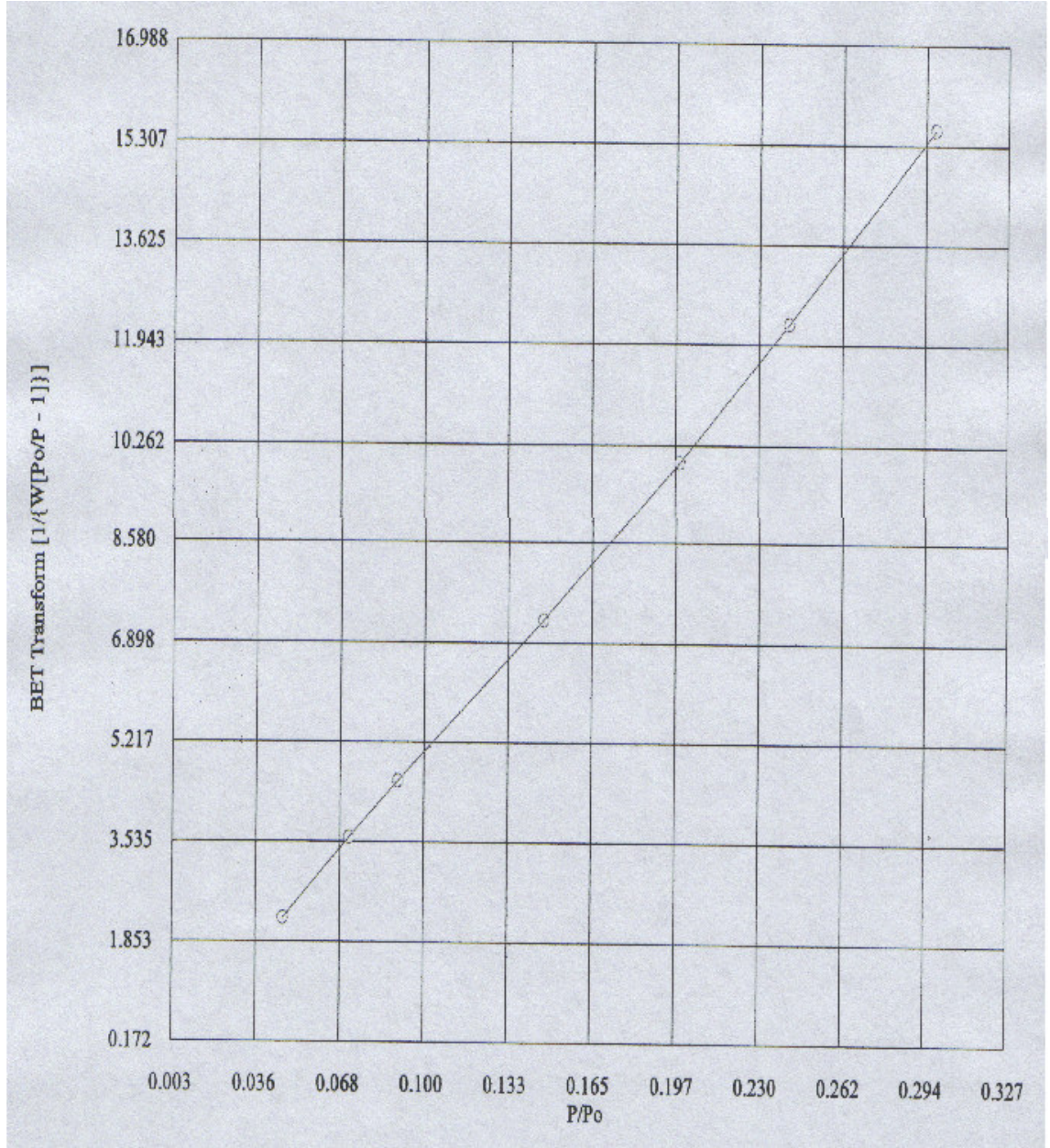
KAYNAKLAR

- [1]. ALBAYRAK, F., *Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanlarının Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1990)
- [2]. TETİK, Ş., *Killer Üzerinde Asit Boyalarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2001)
- [3]. SARIKAYA, Y., *Killerin Fizikokimyasal İncelenmesi*, Mahmut SAYIN Kil Mineralleri Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Adana, 178-184 (1991)
- [4]. AKINCI, Ö., *Seramik Killeri ve Jeolojisi*, Maden Tetkik Arama Enstitüsü, Kimya Bölümü, Ankara (1968)
- [5]. KUŞÇU, M., *Endüstriyel Kayaçlar ve Mineraller*, Süleyman Demirel Üniversitesi Yayınları, No: 10, Isparta, 123-128 (2001)
- [6]. ÇETİNTAŞ, E., *Sorkun Köyü Çömlekçi Killerinin Döküm Çamurlarında Kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1999)
- [7]. <http://www.pubs.usq.gov>
- [8]. <http://www.maden.org.tr>
- [9]. TANIŞAN, H. ve METE, A., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, İstanbul (1989)
- [10]. SARIKAYA, Y., *Killerde Gözenekliliğin Belirlenmesi*, I. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Ankara, 121-131 (1984)
- [11]. BARRER, R.M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieve*, Academic PRESS, London (1978)
- [12]. YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyonun Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:988, Eskişehir, 58 (1997)
- [13]. ÇİNKU, K. ve BİLGE, Y., *Bentonit ve Aktivasyon Yöntemleri*, X. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Konya, 1-10 (2001)
- [14]. <http://www.Tulumenmadencilik.com/bentonit.htm>

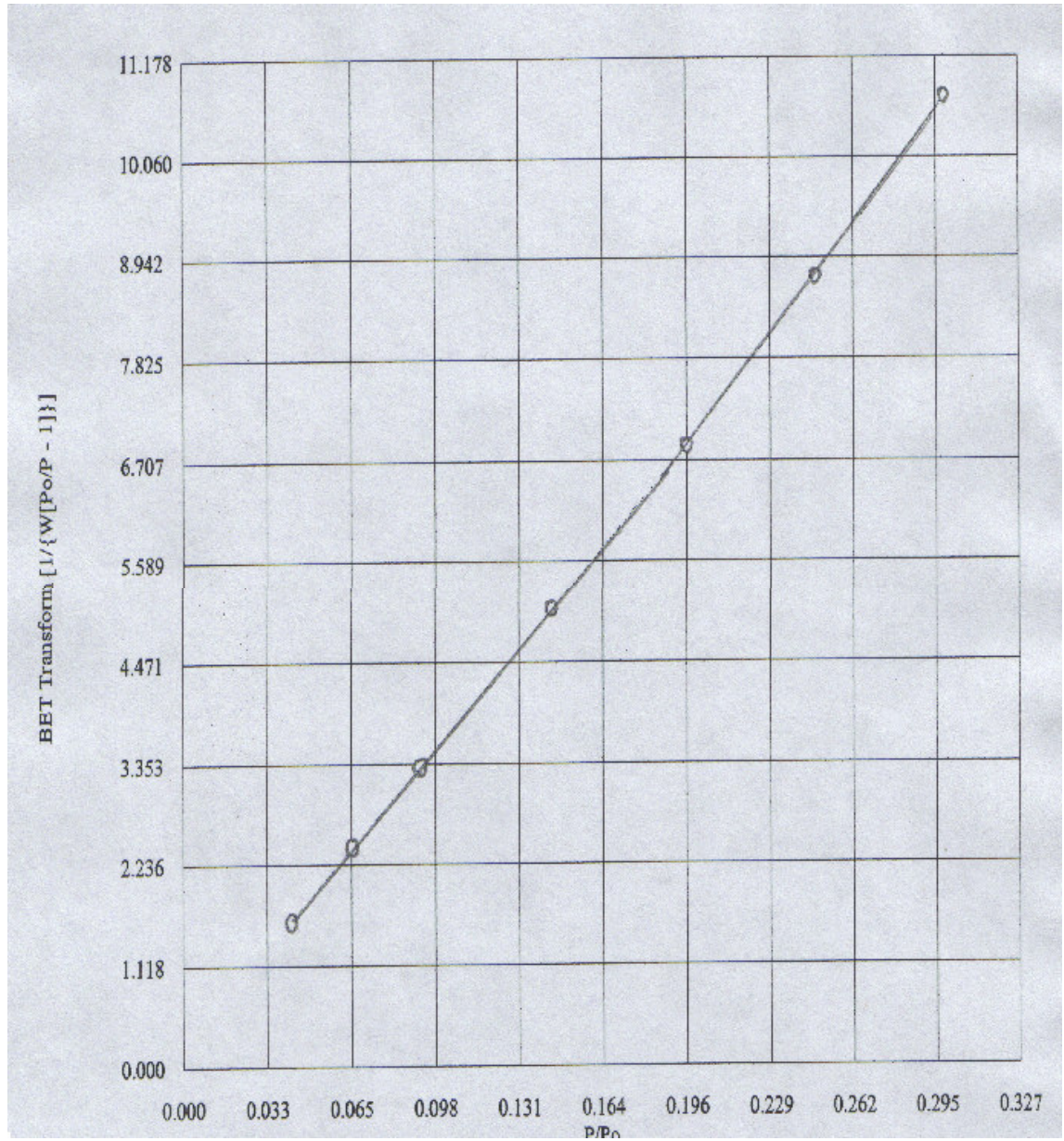
- [15]. SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara, 633-653 (1993)
- [16]. BERKEN, A. ve BAYKUT, S., *Fizikokimya (2)*, Fatih Matbaası, İstanbul, 787-817 (1980)
- [17]. SARIKAYA, Y. ve COŞAR, Y., *Isıl İşlem ve Asit Aktivasyonunun Eskişehir Sepiyolitinin Özellikleri Üzerine Etkisi*, VIII.Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Kütahya, 147-154 (1997)
- [18]. ÖZKIRIM, İ., *Doğal Zeolitlerde Azot Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2002),
- [19]. ÖZDEMİR, H., *Genel Organik ve Teknik Kimya*, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 711-713 (1981)
- [20]. GÜNDÜZ, T., *Çevre Sorunları*, Bilge Yayıncılık, Ankara, 6-11 (1997)
- [21]. EKİNCİ, E., TİRİS, M. ve TÜRE, E., *Enerji Sektöründen Kaynaklanan Hava Kirliliği*, D.P.T. ISBN 975-19-1693-3, Ankara, 87 (1997)
- [22]. D.P.T. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Raporu, *İklim Değişikliği Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Ankara, 116 (2000)
- [23]. SAKIZCI, M., *Zeolit ve Silikat Üzerinde Egzoz Gazları ile Hidrokarbonların Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1997)
- [24]. Nova 2200 Kullanım Kılavuzu
- [25]. LAV, M. ve ANSAL, A., *Killi Zeminlerde Şişme Basıncının Ampirik Olarak Bulunması*, V. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Eskişehir, 318-319 (1991)
- [26]. SARIKAYA, Y., ÖNAL, M., ALEMDAROĞLU, T. ve NOYAN, H., *Bir Bentonitin Gözenekli Yapısının Asit Aktivasyonu ile Değişimi*, X. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Konya, 32-33 (2001)

EKLER

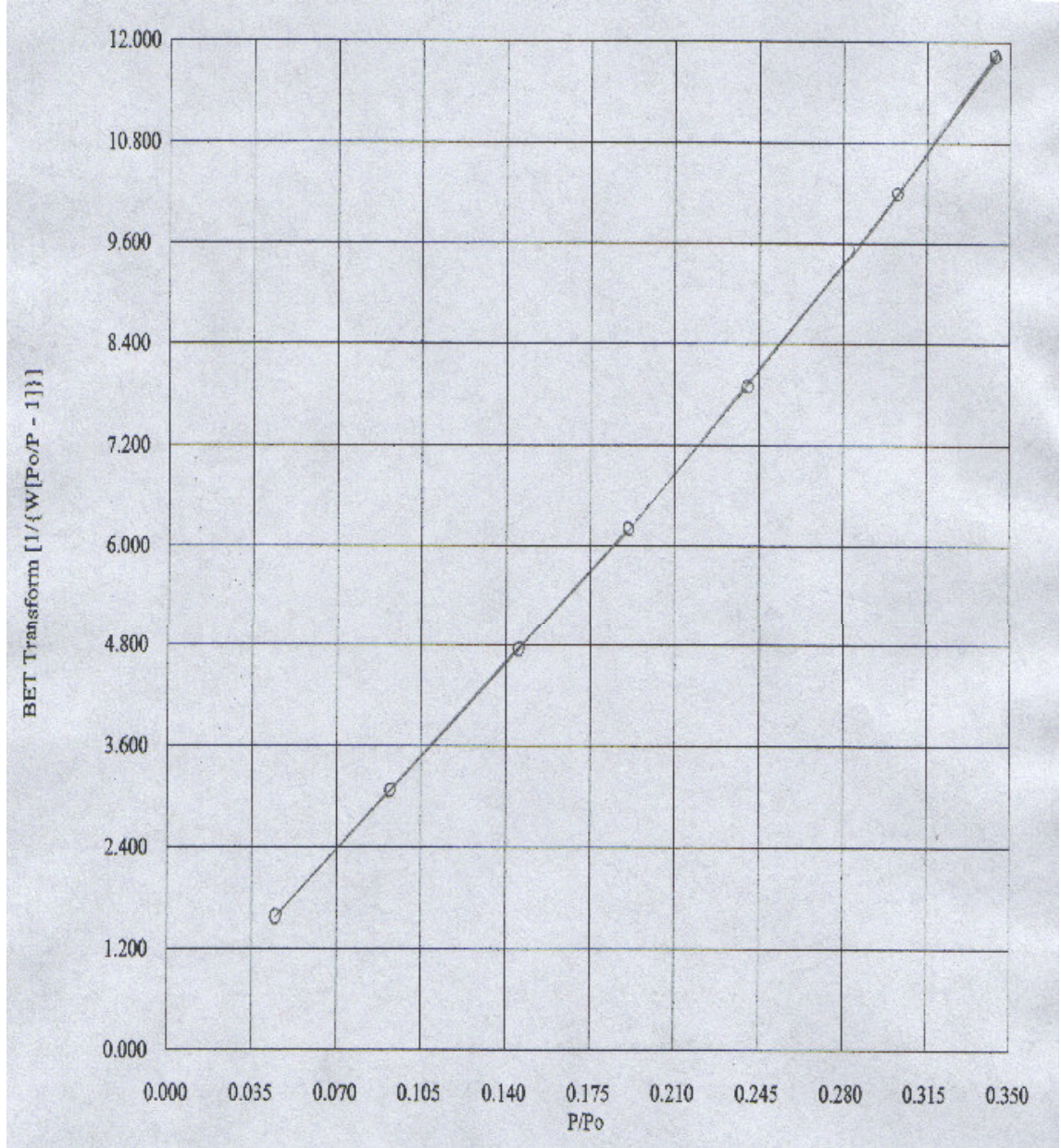
**DOĞAL BENTONİT VE ASİT İLE AKTİVE EDİLMİŞ BENTONİTİN
AZOT ADSORPSİYON İZOTERM EĞRİLERİ**



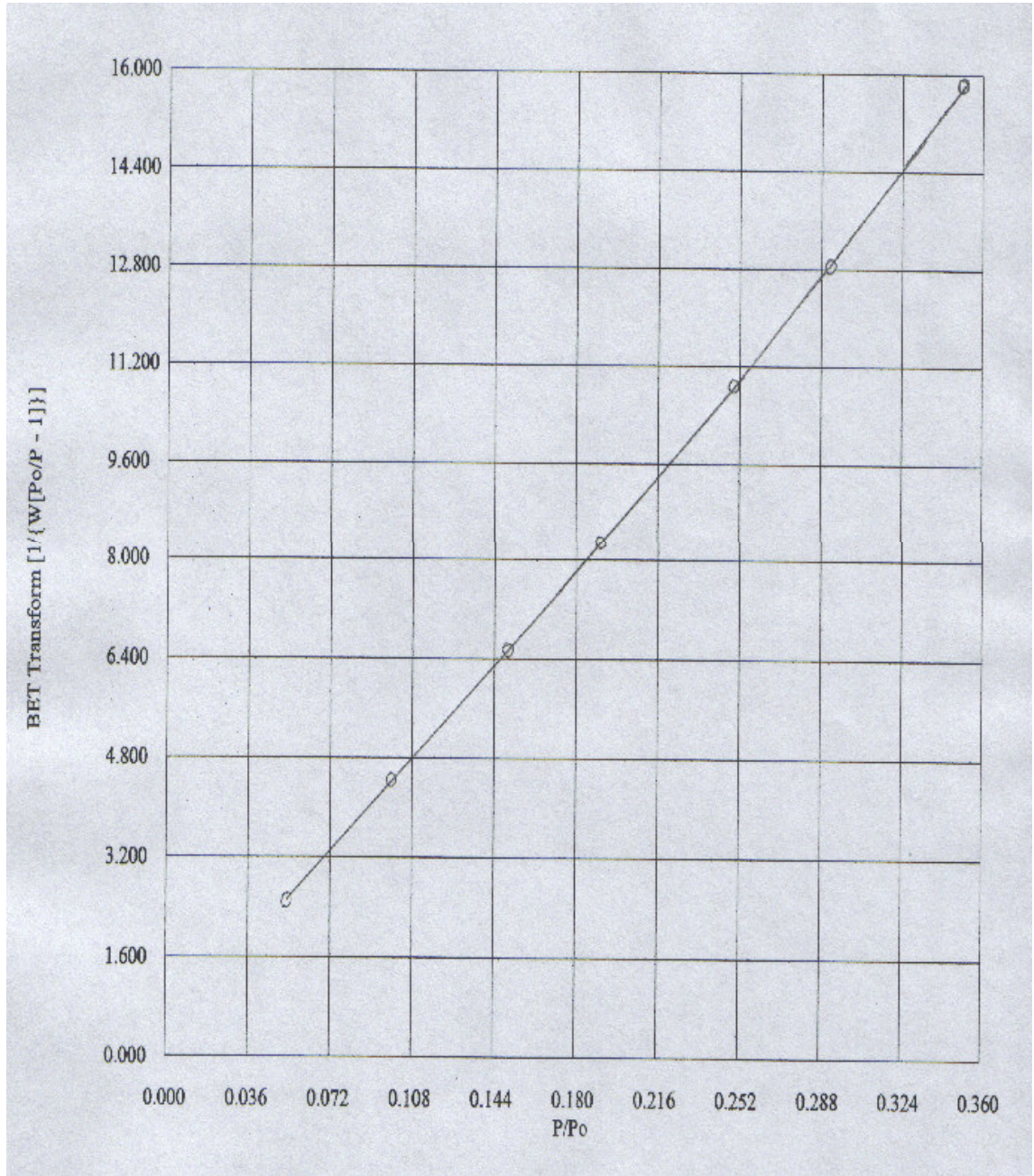
Şekil E.1. Doğal Bentonit'in İzoterm Eğrisi



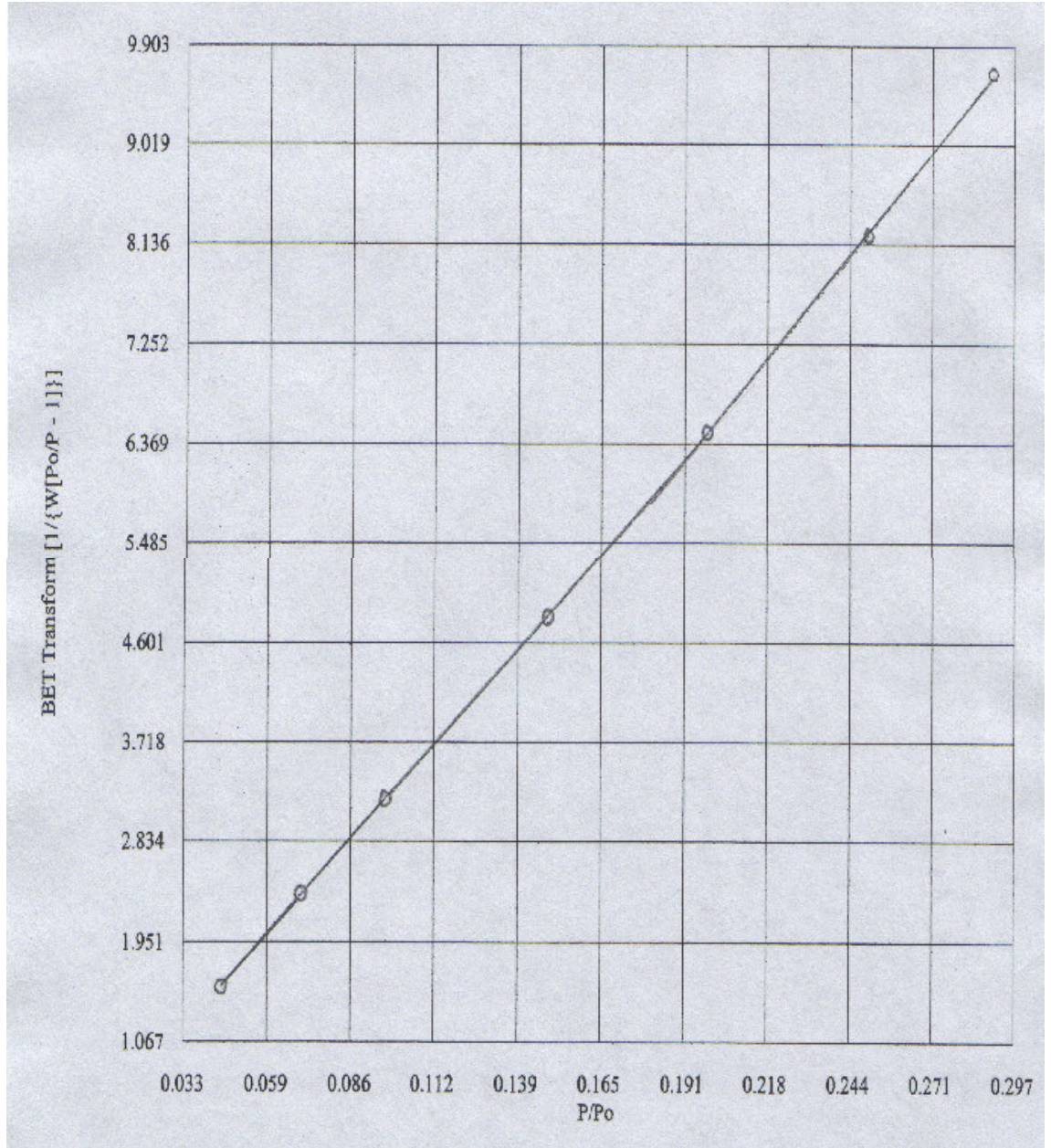
Şekil E.2. 0,1 N Na⁺ Bentonit'in İzoterm Eğrisi



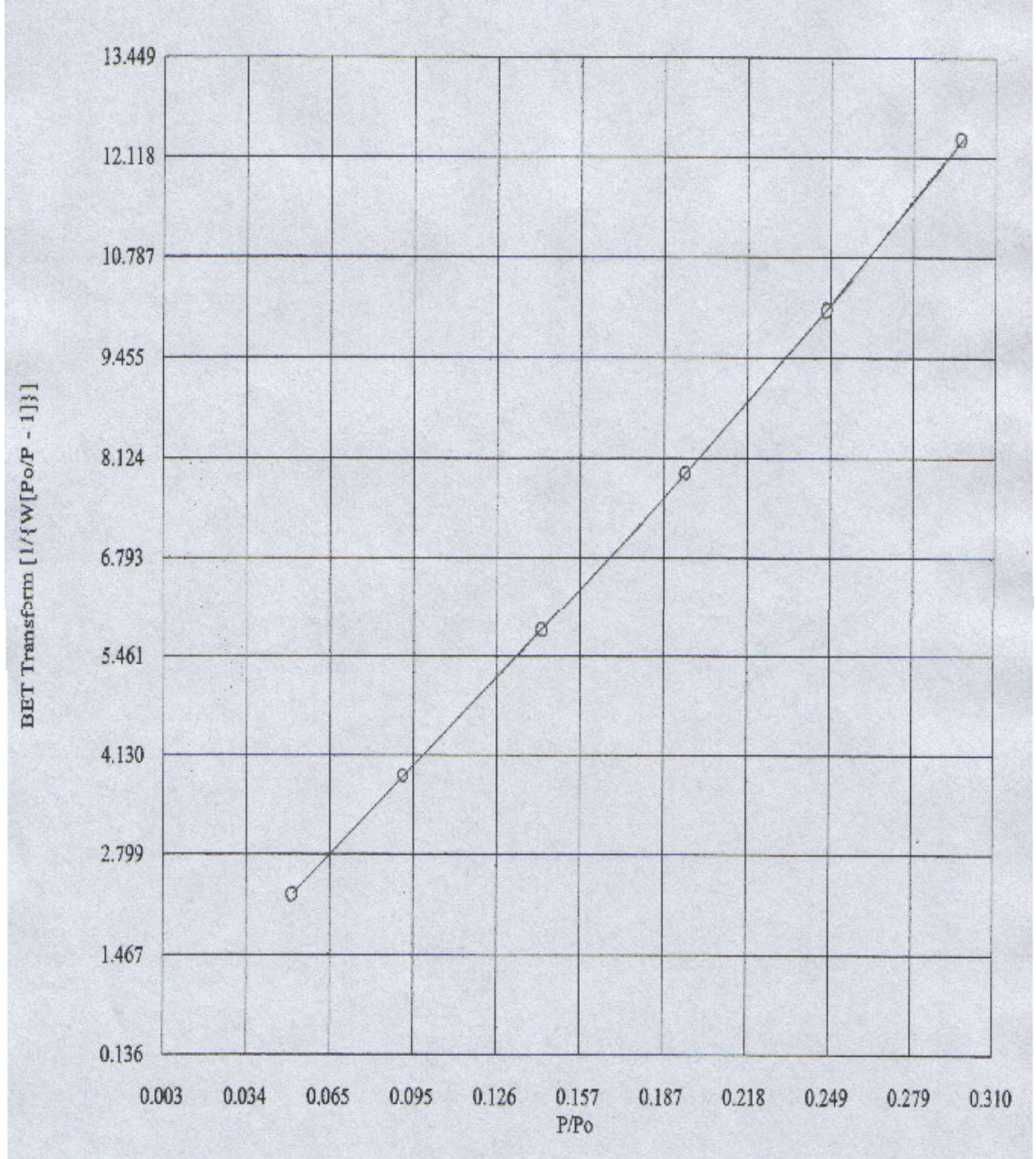
Şekil E.3. 0,2 N Na⁺ Bentonit'in İzoterm Eğrisi



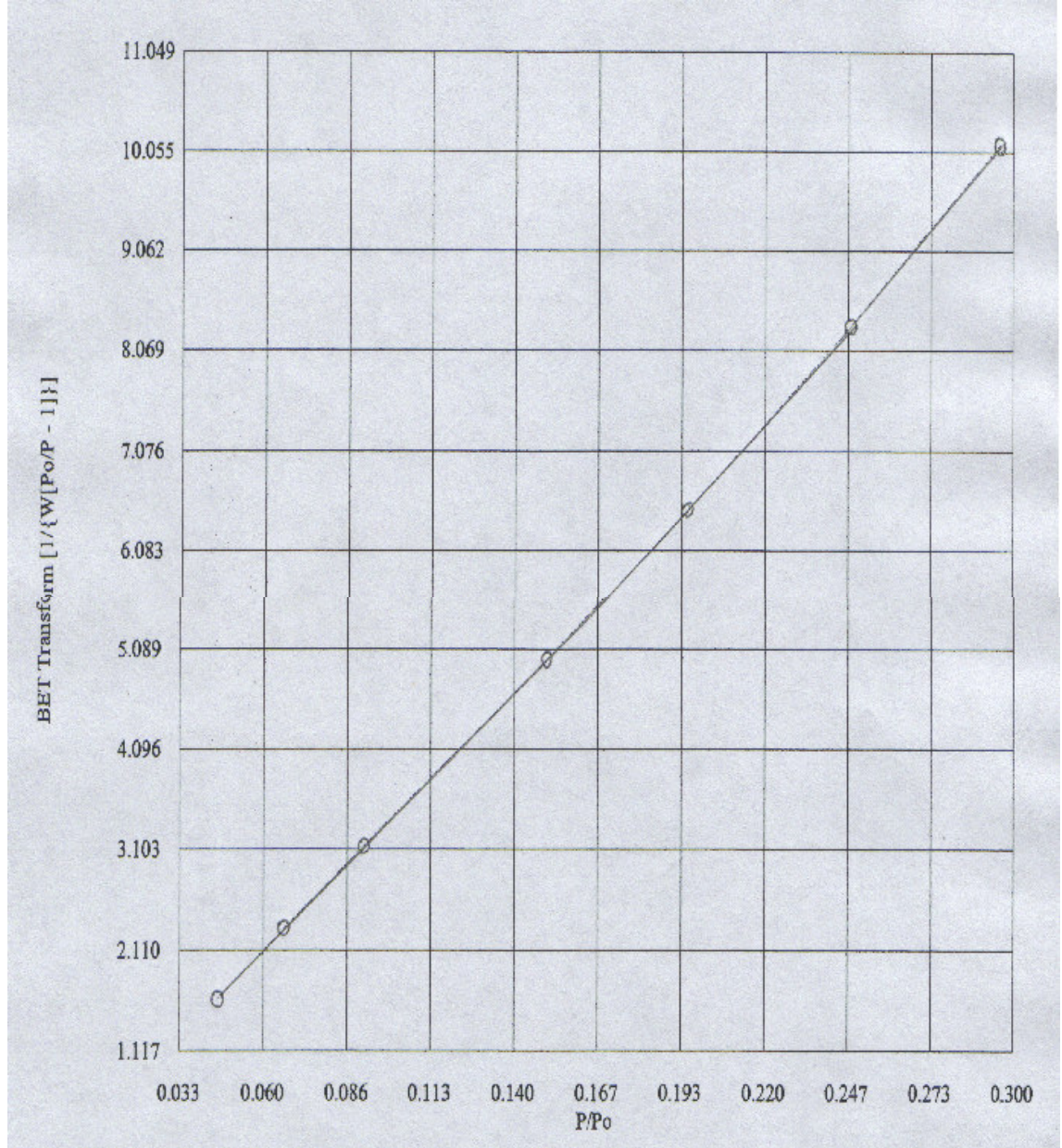
Şekil E.4. 0,5 N Na⁺ Bentonit'in İzoterm Eğrisi



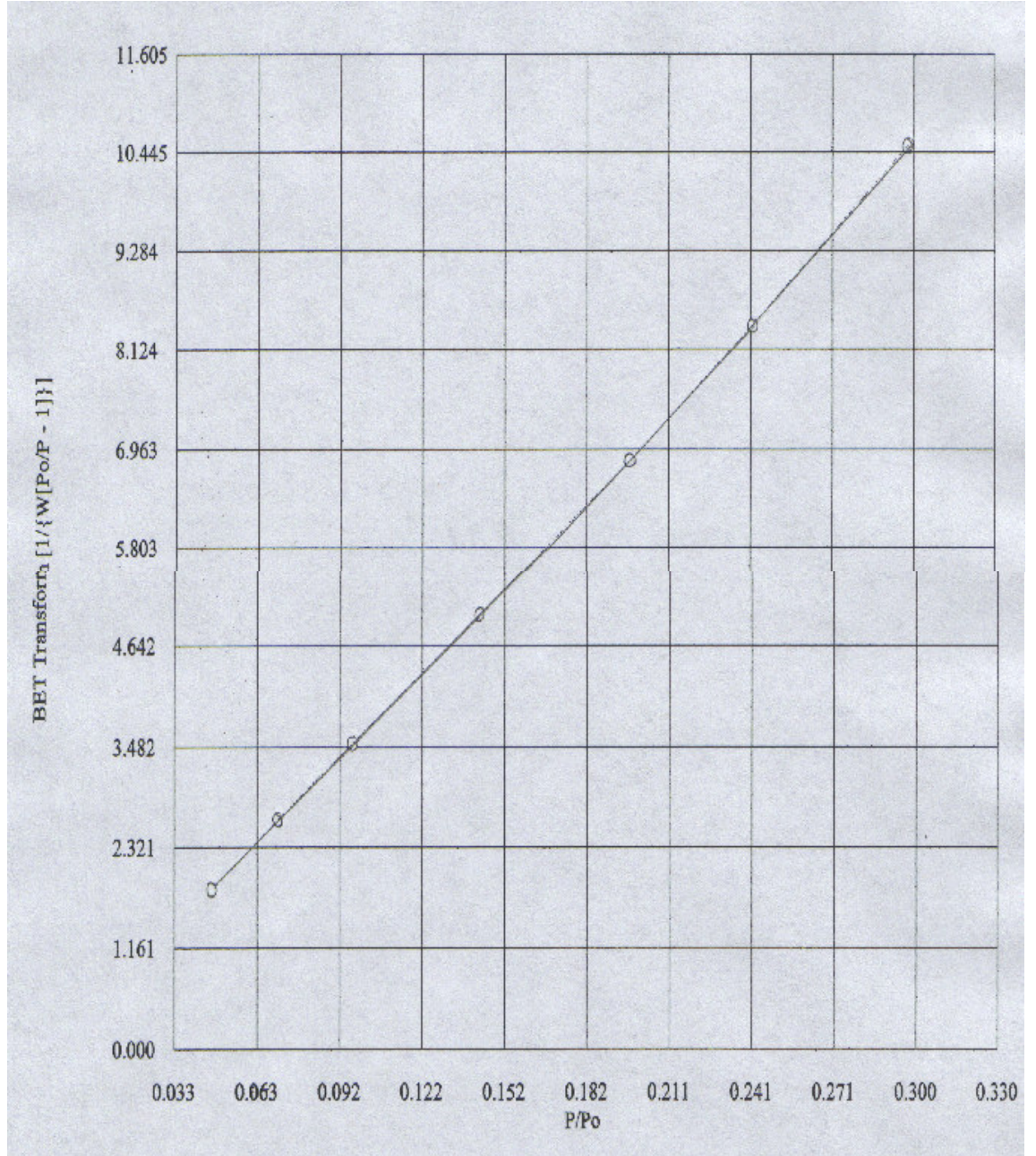
Şekil E.5. 1 N Na⁺ Bentonit'in izoterm eğrisi



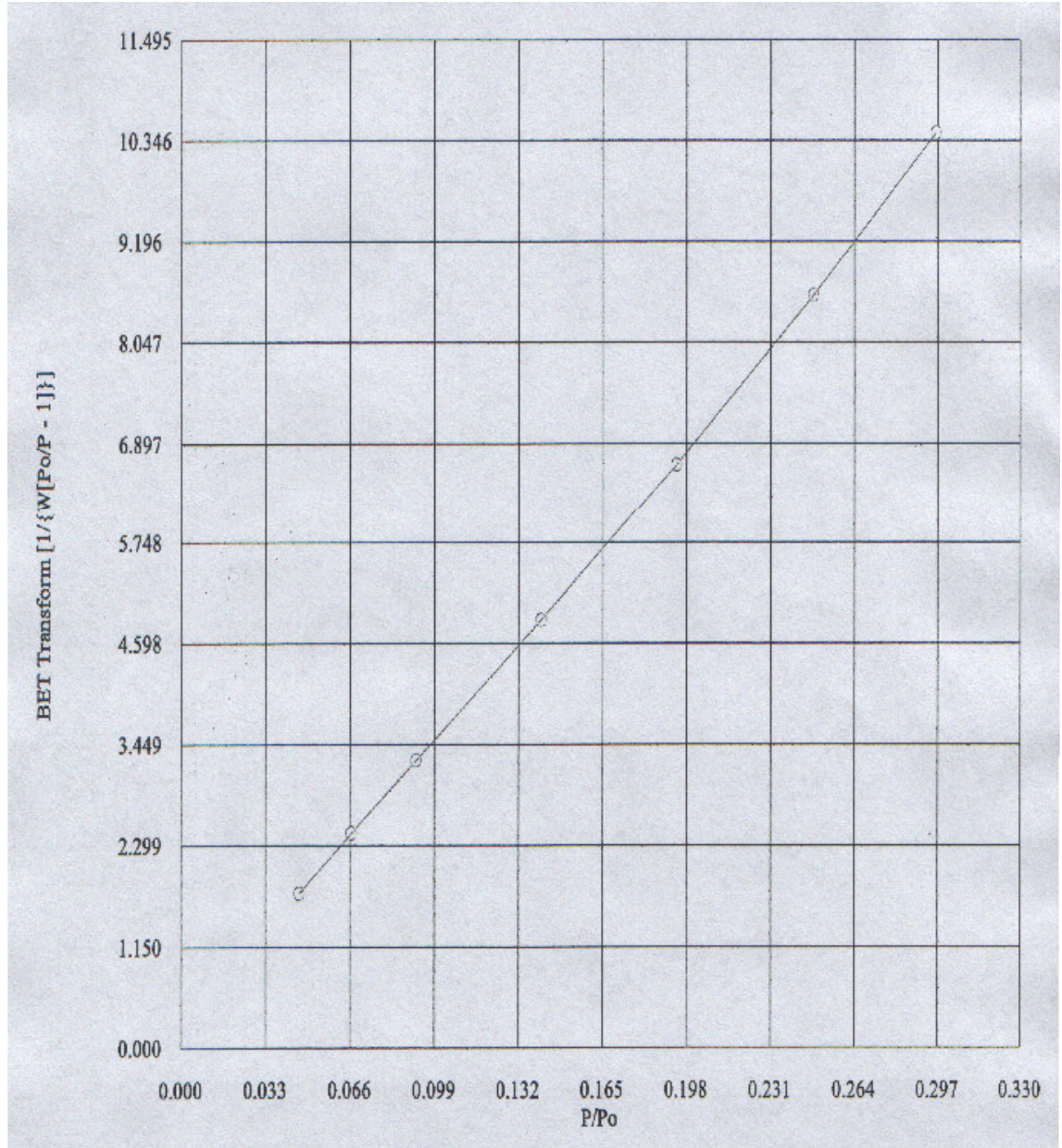
Şekil E.6. 0,1 N H⁺ Bentonit'in İzoterm Eğrisi



Şekil E.7. 0,2 N H⁺ Bentonit'in İzoterm Eğrisi



Şekil E.8. 0,5 N H⁺ Bentonit'in İzoterm Eğrisi



Şekil E.9. 1N H⁺ Bentonit'in İzoterm Eğrisi