

ESKİŞEHİR YÖRESİ BENTONİTLERİNİN YAĞ AÇARTMA
KAPASİTELERİNİN BELİRLENMESİ VE BOYAR MADDE
ADSORPSİYONLARININ İNCELENMESİ

Neriman Kayıkçı /

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yard.Doç.Dr. Oğuz İNEL

Ocak-1989

Nerimen Kayıkçı'nın DOKTORA TEZİ olarak hazırladığı "Eskişehir Yöresi Bentonitlerinin Yağ Ağartma Kapasitelerinin Belirlenmesi ve Boyar Madde Adsorpsiyonlarının İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce Lisansüstü Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

/ /1988

Üye : Doç.Dr. A. TUNCER ERCİYES

Üye : Doç.Dr. ERSAN PÜTÜN

Üye : Yrd.Doc.Dr. OĞUZ İNEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **31. OCAK** 1989
ve **201/7.** sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr. Rüstem KAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ sa-
nayıinde ağartma toprağı olarak kullanılabilirliğı araştı-
rılmıştır. Bu amaçla H_2SO_4 kullanılarak yağ ve kuru akti-
vasyon olmak üzere iki farklı yöntemle aktive edilen kil
örneklerinin ham pamuk çekirdeğı yağı, soya yağı ve ayçiçek
yağını ağartma kapasiteleri belirlenmeye çalışılmıştır.
Aktivasyon sıcaklık ve süresi optimum değerlerde sabit tu-
tularak aktivasyondaki (Asit/kil) oranları değiştirilmiştir.
Spektrofotometrik yöntemle her bir kil cinsi için optimum
(asit/kil) oranları genellikle 0.4 olarak bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci kısmında ağartma mekanizmasını araş-
tırmak amacıyla, yağa renk veren büyük moleküllu organik
bileşiklere benzeyen "metilen mavisi"nin ham killer üzerin-
de adsorpsiyonu incelenmiştir. Deney sonuçlarının Freundlich
ve özellikle Langmuir izotermine uyduğı saptanarak bu izo-
termlerin sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermle-
ri yardımıyla kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonların toplam
adsorpsiyona katkıları belirlenmiştir. Ayrıca işlenen kil-
lerin iki farklı yöntemle "kasyon değışim kapasiteleri" bu-
lunmuş ve sonuçların killere göre büyüklük sıralarının uydu-
ğı gözlenmiştir.

SUMMARY

In this work, utility of the bentonites obtained from Eskişehir district was investigated as a bleaching agent in the oil industry. For this purpose, clay samples were activated with sulphuric acid applying both wet and dry activation methods. The bleaching capacity of the activated clay on the cotton seed oil, soya bean oil and sun-flower oil was tried to be determined. Keeping the activation temperature and period constant at their optimum values, acid to clay ratios (acid/clay) were changed. The optimum value of the acid to clay ratio was generally found to be 0.4 for different type of clays.

In the second part of the work, the adsorption of methylene blue which is similar to large organic molecules giving colour to oil by crude clay was investigated so that bleaching mechanism can be explained. The results of experiment were found to be in good agreement with Freundlich and particularly Langmuir isotherms. The constants for this isotherms were calculated. The contributions of chemical and physical adsorptions to the total adsorption was determined with the aid of the adsorption isotherms. Additionally, "cation exchange capacities" of the treated clay were determined applying two different methods. It was observed that the results obtained from both methods are in good agreement with each other.

TEŞEKKÜR

Laboratuvarlarında çalışma imkânı sağlayan Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr.Musa ŞENEL'e, Kimya Mühendisliği öğretim elemanlarına ve Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Doç.Dr.Rıfat BOZKURT ve Öğretim Üyesi Doç.Dr.Hüseyin ÖZDAĞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca doktora çalışmamda tez danışmanlığımı kabul edip çalışmalarına yön veren Sayın Hocam Yard.Doç.Dr.Oğuz İNEL'e, çalışmalarında gerekli yardımı esirgemiyen Kütahya Meslek Yüksek Okulu Müdürü Sayın Âdil ÖZKAN'a, tez içerisinde şekillerin çizimini büyük bir titizlikle gerçekleştiren Kütahya Meslek Yüksek Okulunda görevli Mimar Cevat AKPINAR'a teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışmada kullanılan ham yağların teminini sağlayan İZMİR-TURYAĞ yetkililerine ve Eskişehir yöresi killerini tedarik eden Mikron Madencilik yetkililerine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GÖZENEKLI KATILAR	2
2.1. Killer Hakkında Genel Bilgi	3
2.1.1. Kil minerallerinin özellikleri	10
2.1.2. Killerin sınıflandırılması	11
2.1.3. Bentonitin şişme özelliği	13
2.1.4. Bentonitin kullanım alanları	14
2.1.5. Türkiye'deki bentonit yatakları	16
2.2. Killerde İyon Değişimi	17
2.3. Adsorpsiyon	21
2.3.1. Langmuir izotermi	25
2.3.2. Brünauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. izotermi	27
2.3.3. Freundlich izotermi	29
2.4. Çözeltilerin katı tarafından adsorpsiyonu ...	30
2.4.1. Killerde boyar madde adsorpsiyonu ...	32
2.5. Yağlar ve Teknolojisi	34
2.5.1. Yağların elde edilmesi	35
2.5.2. Yağların rafinasyonu	37
2.5.3. Sıvı yağların hidrojenasyonu	38
2.6. Yağların Ağartılması	38
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
3.1. Kullanılan Ham Killerin Özellikleri	45
3.2. Asit İle Aktivasyon Deneyleri	46
3.2.1. Yağ yönünde aktivasyon	46
3.2.2. Kuru yönünde aktivasyon	48
3.3. Ağartma Deneyleri	48

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3.1. Pamuk yağının ağartılması	49
3.3.2. Soya yağının ağartılması	55
3.3.3. Ayçiçek yağının ağartılması	62
3.4. Killerde Boyar Madde Adsorpsiyonu	69
3.4.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu ile KDK nin belirlenmesi	78
3.4.2. Metilen mavisi adsorpsiyonuna Langmuir izoterminin uygulanması	82
3.4.3. Metilen mavisi adsorpsiyonuna Freundlich izoterminin uygulanması	90
3.5. Killerde Amonyum Asetat Ekstraksiyon Yöntemi İle KDK Belirlenmesi	93
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	95
KAYNAKLAR DİZİNİ	98

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. $(Si_2O_5)_n^{-2n}$ dörtyüzlü silika tabakası	6
2.2. Düzgün sekizyüzlü Gibbsite tabakası	7
2.3. Kaolin mineralinin yapısı	7
2.4. Kaolin tabakası	8
2.5. Montmorillonit yapısı	9
2.6. Kaolinitte olabilecek kırık bağ adsorpsiyon noktaları	19
3.1. Killerin DTA eğrileri	47
3.2. E.Demirliköy kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	52
3.3. E.Ahiler kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	52
3.4. E.Kalabak kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	53
3.5. E.Mihalıççık kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	53
3.6. Madak kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	54
3.7. A.Karakaya kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	54
3.8. E.Demirliköy kili ile ağartılmış soya yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	59
3.9. E.Ahiler kili ile ağartılmış soya yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	59
3.10. E.Kalabak kili ile ağartılmış soya yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	60
3.11. E.Mihalıççık kili ile ağartılmış soya yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	60
3.12. Madak kili ile ağartılmış soya yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.13. A.Karakaya kili ile ağartılmış soya yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	61
3.14. E.Demirliköy kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	66
3.15. E.Ahiler kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	66
3.16. E.Ka.amak kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	67
3.17. E.Mihalıççık kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	67
3.18. Madak kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	68
3.19. A.Karakaya kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı	68
3.20. E.Demirliköy kili için C; κ/m grafiği	79
3.21. E.Ahiler kili için C; κ/m grafiği	79
3.22. E.Kalabak kili için C; κ/m grafiği	80
3.23. E.Mihalıççık kili için C; κ/m grafiği	80
3.24. Madak kili için C; κ/m grafiği ,	81
3.25. A.Karakaya kili için C; κ/m grafiği	81
3.26. E.Demirliköy kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	84
3.27. E.Ahiler kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	84
3.28. E.Kalabak kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	85
3.29. E.Mihalıççık kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	85
3.30. Madak kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	86
3.31. A.Karakaya kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi	86

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.32. E.Demirliköy kili için Langmuir izotermi	87
3.33. E.Ahiler kili için Langmuir izotermi	87
3.34. E.Kalabak kili için Langmuir izotermi	88
3.35. E.Mihalıççık kili için Langmuir izotermi	88
3.36. Madak kili için Langmuir izotermi	89
3.37. A.Karakaya kili için Langmuir izotermi	89
3.38. E.Demirliköy kili için Freundlich izotermi	91
3.39. E.Ahiler kili için Freundlich izotermi	91
3.40. E.Kalabak kili için Freundlich izotermi	92
3.51. E.Mihalıççık kili için Freundlich izotermi	92

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. .Killerin kimyasal analiz sonuçları	46
3.2. Pamuk yağının aktif killerle ağartılmasından sonra ağartılmış yağın 408 nm deki absorbands değerleri	49
3.3. Soya yağının aktif killerle ağartılmasından sonra ağartılmış yağın 453 nm deki Absorbans değerleri	55
3.4. Ayçiçek yağının aktif killerle ağartılmasından sonra ağartılmış yağın 456 nm deki Absorbans değerleri	62
3.5. Eskişehir Demirliköy kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri	72
3.6. Eskişehir Ahiler kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri	73
3.7. Eskişehir Kalabak kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri	74
3.8. Eskişehir Mihaliççık kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri	75
3.9. Madak kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri	76
3.10. A.Karakaya kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri	77
3.11. Metilen mavisi adsorpsiyonu ile bulunan katyon değişim kapasiteleri	78
3.12. Killerin ölçülen kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon miktarları	82
3.13. Killerde metilen mavisi adsorpsiyonu ile bulunan Langmuir sabitleri	83
3.14. Freundlich sabitleri	90
3.15. Amonyum asetat yöntemi ile bulunan Katyon değişim kapasitesi değerleri	94

SİMGELELER DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklamalar</u>
KDK	Katyon değişim kapasitesi
ADK	Anyon değişim kapasitesi
m	Adsorplayıcı madde miktarı (Numunenin kütlesi)
x	m gr adsorplayan tarafından adsorplanan madde miktarı
P_0	Adsorplanan gaz doygunluk basıncı
p	Adsorplanan gaz denge basıncı
F	Fonksiyon
T	Mutlak sıcaklık
ΔH	Adsorpsiyon ısısı
R	İdeal gaz sabiti
ΔG	Serbest enerji değişimi
ΔS	Entropi değişimi
θ_A	Adsorplanan (A) maddesi tarafından örtülen yüzey kesri
r_{ad}	Adsorpsiyon hızı
r_{des}	Desorpsiyon hızı
k	Adsorpsiyon süreci için hız sabiti
k'	Desorpsiyon süreci için hız sabiti
K	Denge sabiti
V	Adsorplanmış gazın normal şartlardaki hacmi
V_m	Yüzeyin tek tabaka olarak kaplandığı hacmin normal şartlardaki değeri
N_0	Avagadro sayısı
S_0	Bir molekül tarafından kaplanan yüzey
c	B.E.T. izo termal sabiti

SİMGELELER DİZİNİ (devam)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
E_1	Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı (Bet izoterminde)
E_ℓ	Gazın yoğunlaşma ısısı (BET izoterminde)
k,n,	Freundlich izoterm sabitleri
C_d	Çözeltilerden adsorpsiyonda, metilen mavisinin adsorpsiyon sonrası denge derişimi (meg/100 g kil)
π/m	Birim adsorplayan başına adsorplanan madde miktarı
y	Adsorbanın birim kütesinin alanı tarafından adsorplanan gaz miktarı
a,b,	Langmuir izotermi sabitleri
ED	Eskişehir Demirliköy kili
EA	Eskişehir Ahiler kili
EK	Eskişehir Kalabak kili
EM	Eskişehir Mihaliççık kili
M	Madak kili
AK	Ankara Karakaya kili
A	Absorbans
C	Adsorpsiyon öncesi çözeltideki metilen mavisini derişimi (meg/100 g kil)
M.T.A.	Maden Tetkik Araştırma Enstitüsü
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
C_o	Stok metilen mavisini derişimi (ppm)

1. GİRİŞ

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı hammaddelerden elde edilen doğal yağlar, değişik nicelik ve nitelikte renk maddeleri içerirler. Yemeklik yağ teknolojisinde tüketilebilir nitelik kazandırmak için ham yağların rafinasyonu zorunlu bir işlemdir. Yağların rafinasyonunda "ağartma" işlemi ile yağ kalitesini olumsuz yönde etkileyen doğal renk maddeleri ve bozunma tepkimeleri sonucu oluşan ürünler yağdan uzaklaştırılır.

Günümüzde yemeklik yağ tüketiminde ağartma işlemi doğal veya aktifleştirilmiş ağartma toprakları kullanılarak yapılmaktadır. Ülkemizde bu amaçla en çok ithal "Tonsil Optimum FF" toprağı kullanılmaktadır.

Bu çalışmada Eskişehir yöresi ağırlıklı olmak üzere alınan toplam altı ayrı kil örneğı kimyasal analizleri yapıldıktan sonra, yağ ve kuru yöntem uyarınca sülfat asiti ile aktive edilmiştir.

Hazırlanan aktif killerin ham pamuk, soya ve ayçiçek yağlarını ağartma kapasiteleri spektrofotometre ile belirlenmiştir. Her bir kil ve yağ cinsi için aktivasyondaki optimum (asit/kil) oranı saptanmış ve ağartma güçleri, Tonsil toprağının ağartma gücü ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında killer üzerinde boyar madde adsorpsiyon mekanizmasını araştırmak üzere her bir kil örneğı üzerinde "metilen mavisi" adsorpsiyonu incelenmiş, Langmuir ve Freundlich izotermeleri çizilerek, fiziksel ve kimyasal olarak tutunan metilen mavisi miktarları belirlenmeye çalışılmıştır.

Ayrıca çalışılan killerin "katyon değişim kapasiteleri" iki ayrı yöntemle belirlenmiş ve sonuçlar irdelenmiştir.

2. GÖZENEKLİ KATILAR

Doğa ve endüstride gözenekli katıların yeri çok önemlidir. Bitki ve hayvanların yaşamında önemli olan doğal sıvıların dolaşımı ve solunumu ancak kılcal yapı ile olanaklıdır. Ayrıca hayvanların kürkleri ve kuşların tüyleri gözenekli yapıda olup, onları dış ortamda ısı alışverişine karşı yalıtırlar.

Toprak ve doğal kayaların çoğu değişen ölçülerde gözeneklidirler. Kömürler, zeolitler, killer ve diğer metal filizleri doğal olarak gözenekli yapıdadırlar. Toprağın hava ve suyu tutması yanında topraktan bitkilere madde aktarılmasında gözenekli yapının önemi büyüktür.

Gözenekli maddeler endüstride adsorplayıcı ve filtre olarak kullanılmaktadır. Gözenekli yapıdaki heterogen katalizörler ise kimyasal reaksiyonların en az % 70 inde yer alırlar.

Gözenekli maddelerin tipleri ve orjinleri kadar içerdikleri gözenekler ve bu gözeneklerin boyutu da önemlidir. Doğadaki maddelerin içerdiği gözeneklerin boyutları, bir mağara büyüklüğü ile yalnızca bir molekülün girebileceği büyüklükler arasında bir dağılım göstermektedir. Gözenekler silindirik, küresel, konik ve tabaka şeklinde olabilir. Gözenek şekil ve boyutları, katının oluşum koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Gözenekler katı içinde birbirleriyle bağlı veya bağımsız olabilirler. Bazı gözenekler katının içinde kapalı bir hacim teşkil ederler. Bunlara tam kapalı gözenekler denir. Bazıları ise bir ucu açık diğer ucu kapalı şekilde boşluklardır, bunlara da yarı kapalı gözenekler denir. Bazı gözenekler birbirlerine bağlı olarak bulunurlar ki, bunlar içten bağlı gözenekleri oluştururlar. Maddelerin fiziksel özellikleri gözeneklerin sayısına, boyutuna ve şekline bağlı olması yanında gözenekler arasındaki bağlantıların derecesine de bağlıdır. Katıların serbest mekanik sağlamlığı, görünen

yoğunluğu, iç yüzey alanı gözenekliliğe bağlı özelliklerdir (Erdik, Sarıkaya, 1984).

Gözeneklilik, katının özelliklerini etkilediği gibi, bu gözenekler içinde veya yüzeyinde yürüyen fiziksel veya kimyasal olayları etkiler. Gaz, buhar veya sıvılar katı yüzeyinde veya içinde tutunurlar.

Gaz/katı, buhar/katı, sıvı/katı ve çözelti/katı ara yüzeylerinde, gaz, buhar, sıvı ve çözünenin derişiminin artmasına adsorpsiyon adı verilir.

Adsorpsiyon esnasında birbirlerine değen gaz ve katı molekülleri bir ortak yüzey meydana getirirler. Bu yüzeyde katı ile gaz molekülleri birbirlerini elektrostatik kuvvetler, kovalent bağ kuvvetleri veya Van der Waals kuvvetleri sebebiyle çeker veya iterler. Bir çok katılarda bu kuvvetlerin biri diğerine karşılık akseni daha etkindir.

Killer doğal gözenekli katılardır ve yüzeylerinde adsorpsiyon olayı ile gaz, buhar, sıvı ve çözeltileri tutarlar (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

2.1. Killer Hakkında Genel Bilgi

Kil deyimi bir kayaç terimi olarak sedimanter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır.

Genel olarak kil, belirli bir kristal bünyeye sahip, tabii, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikiği artan bir malzemedir.

Kil minerali esas itibariyle hidratlaşmış alüminyum silikatlarıdır. Feldspatlı volkanik kayaçların kimyasal ve mekanik bozunmaları sonucu oluşmuşlardır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen demir veya magnezyum alır. Düşük ısı ve basınç altında feldspatları oluşturan kompleks silikatların asitli ortamda bozunmasıyla kaolin türü kil mineralleri oluşur. Volkanik küllerin sağladıkları

bazlı çözeltilerde volkanik kayaların bozunması ise bentonit türü kil mineralleri oluşturur.

Killer içinde kil minerallerine ilaveten kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller kil olmayan malzeme olarak bulunurlar. Bir çok kil mineralleri de organik maddeleri ve sudâ çözünebilen tuzları ihtiva ederler (Akıncı, 1968).

Kaolin grubu mineralleri sulu alüminyum silikatlarıdır. Yaklaşık olarak $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklinde ifade edilebilir. Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir.

Bentonit, ilk defa ABD'de Ford-Benton yakınlarında görülmüş ve kolloidal özelliği kuvvetli, plastikliği fazla olan bu kile daha sonra 1847'de Fransa'nın Montmorillon bölgesinde rastlanmıştır. Montmorillonit ismini buradan alır. Daha sonra 1932 yılında Kerr, Semetit diye bilinen bir kil mineralinin montmorillonit olduğunu göstermiştir. Genelde bu tip killere semetit adı verilir (Özkan ve Erkalfa, 1977).

Montmorillonit teorik olarak $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$ dur. Fakat teorik formülden şebeke yapısına giren ilavelerle değişebilir. Alüminyum çinko ile yer değiştirdiği zaman sonorit, demir ile yer değiştirdiği zaman nontronit, magnezyum ile yer değiştirdiği zaman hektorit meydana gelir. Hektorit aynı zamanda lityumda ihtiva eder.

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

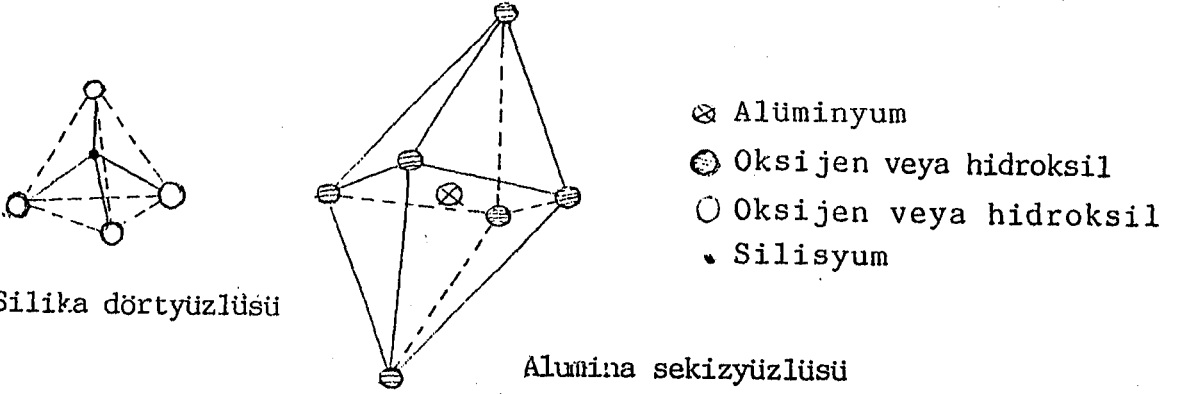
İllit mikaya benzer kil minerallerine verilen genel bir isimdir. Potasyum iyonlarının birim tabakalar arasında köprü vazifesi görmesi ve bunları bağlamalarından dolayı genişlemezler. Sepiolit, sulu magnezyum silikatlarıdır. Yapı bakımından Atapuljitten ayrılırlar.

Poligorsikit, sepiolitteki magnezyum iyonlarının kısmen alüminyum iyonları ile yer değiştirmesi ile oluşur ve sepi-

olit ile atapuljit arasındaki mineral grubuna verilen isimdir.

Kaolin tipi mineraller genellikle montmorillonit, illit ve klorit tipi minerallerden $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranıyla ayrılırlar. Bu oran iyi kaolin veya kaolinit killlerinde yaklaşık 2/1 olup, diğerlerinde ise 3/1 dir (Akıncı, 1968).

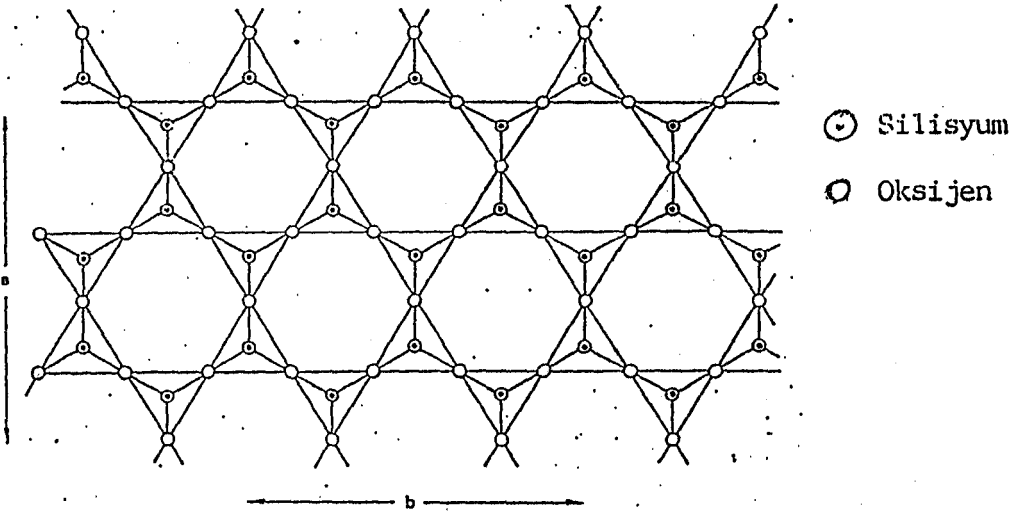
Kil minerallerinin çoğunun atomik örgüleri iki tür yapı birimi içerir. Birincisi silika dörtyüzlüsü (tetrahedra) ikincisi ise, alümina sekizyüzlüsü (oktahedra) dir.



Kil minerallerinin oluştuğu bu yapı taşlarından birincisinin geometrik şekli düzgün dörtyüzlü olup, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksiller yer almaktadır. İkinci yapı, taşının geometrik şekli düzgün sekizyüzlü olup, merkezde alüminyum, demir veya magnezyum atomlarından biri, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen veya hidroksiller bulunmaktadır (Millot, 1970).

Düzgün sekizyüzlü yapı taşları köşelerden birbiri ile birleşerek "Gibbsite veya alümina" adı verilen bir düzgün sekizyüzlüler tabakası oluştururlar. Yük denkliğinin korunması için tabaka içindeki düzgün sekizyüzlü merkezlerinden yalnızca 2/3 ü alüminyum ile doludur. Alüminyum yerine merkez atomu olarak magnezyum geçtiğinde bu merkezlerin tümünü doldurur. Bu şekilde oluşmuş tabakaya "Brisit" adı verilir.

Düzgün dörtyüzlü yapı taşlarında, merkezdeki silisyum atomları bir düzgün altıgen verecek şekilde köşelerden birbiri ile birleşerek "silika" adı verilen bir düzgün dörtyüzlüler tabakası oluştururlar. Tabakadaki düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde yer almaktadır. Düzgün dörtyüzlü yapı taşları köşelerinden bağlanarak ikili bir "silika zinciri de" oluşturabilmektedir.

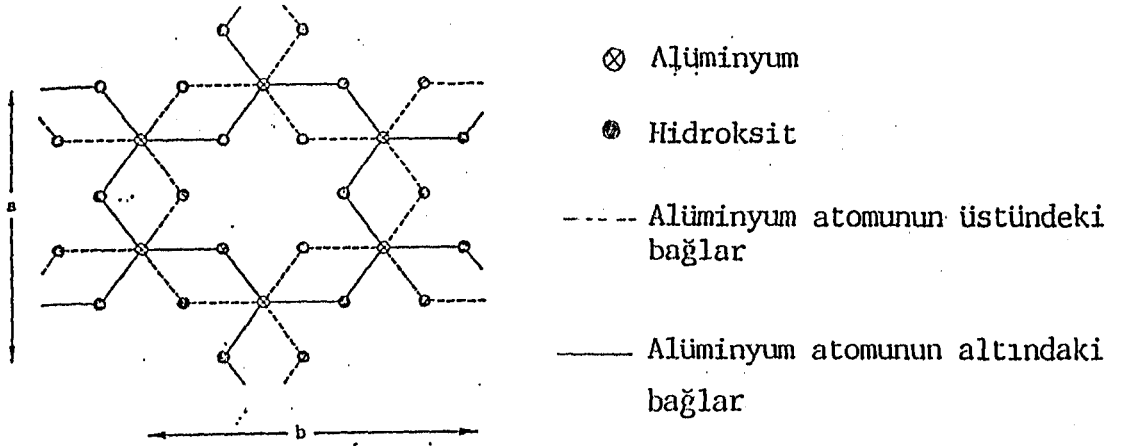


Şekil 2.1. $(Si_2O_5)_n^{-2n}$ dörtyüzlü silika tabakası

Kil yapısında dörtyüzlülerin her dört oksijenden üçü diğer dörtyüzlülerle paylaşılır. Şekil 2.1'deki yapı (a) ve (b) yönünde gelişir.

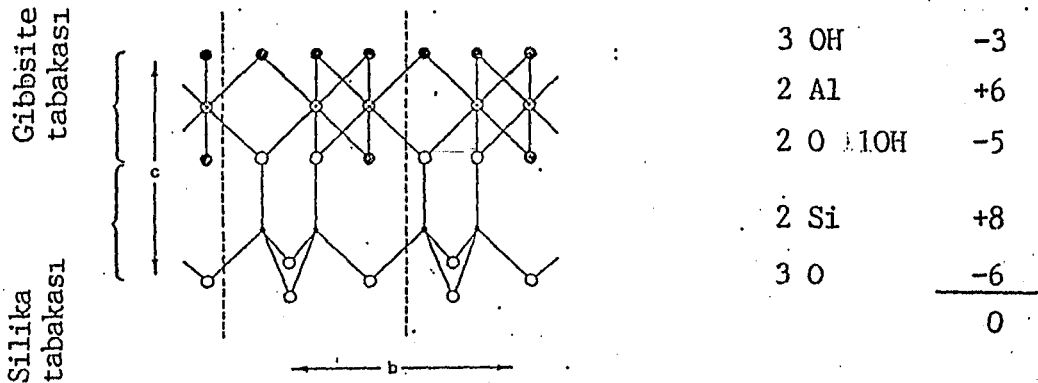
Gibbsite tabakası ise düzgün sekizyüzlülerin birleşmesi ile olur.

Dörtyüzlü silika tabakasına benzeyen sekizyüzlü gibbsite tabakası da (a) ve (b) yönünde sonsuz bir gelişmeye sahiptir. Bu dörtyüzlü tabakası içinde oluşmuş benzer yapılar tekrarlanan altıgen halkası şeklindedir.



Şekil 2.2. Düzgün sekizyüzlü Gibbsite tabakası

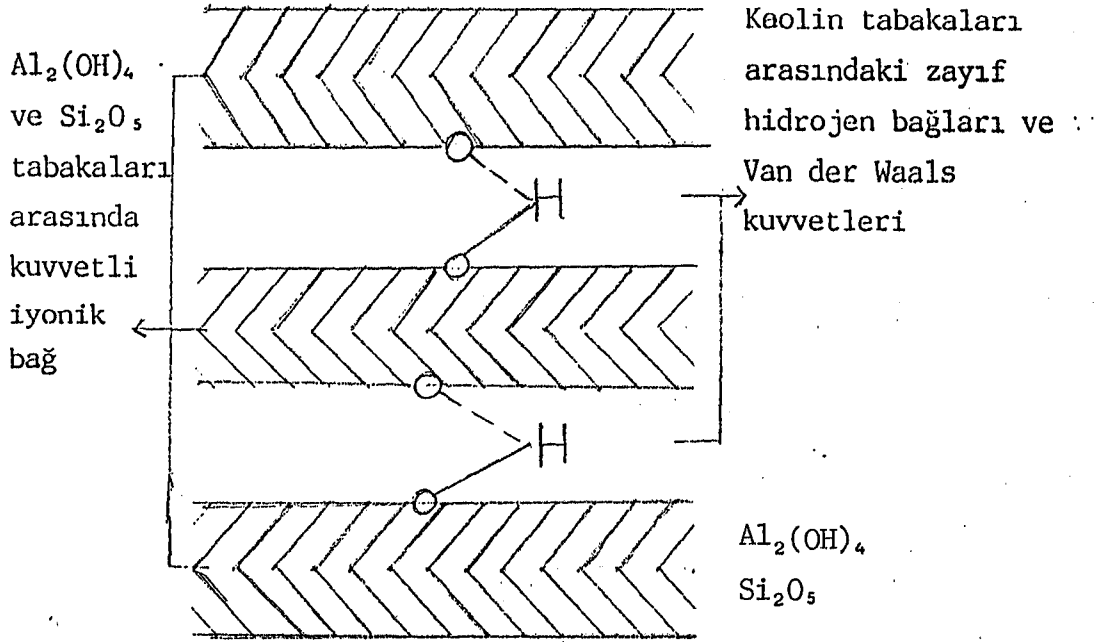
Silika ve gibbsite tabakalarının içindeki altıgen halkasının boyutları çok benzer ve iki tabakanın beraberce yoğunlaşması mümkündür. Bir düzgün dörtyüzlü tabakası ile bir düzgün sekizyüzlü tabakasının üst üste sıralanmasıyla kaolin mineralinin birim tabakası oluşur. Kaolin mineralinin yapısal formülü $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ şeklindedir. Genellikle de $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ halinde gösterilir. Fakat burada yazılan $(2H_2O)$ yapıda su molekülü değil hidroksil gruplarıdır.



Şekil 2.3. Kaolin mineralinin yapısı

Bütün kaolin mineralleri bu basit yapıdadır ve şekilde görüldüğü gibi elektriksel olarak nötrdür. Kaolin tabakaları arasında 2 çeşit kuvvet vardır ki bunlar tabakaları bir arada tutar.

- a) Zayıf Van der Waals kuvvetleri
- b) Gibbsite tabakasında, hidroksil grublarındaki hidrojenler ile komşu birim tabakada bulunan silikanın oksijeni arasındaki zayıf hidrojen bağlarıdır. Burada hidrojen bir köprü vazifesi görür.



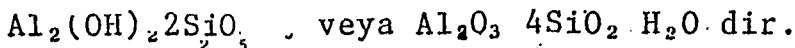
Şekil 2.4. Kaolin tabakası

Kaolin tabakası her zaman bire bir veya tek tabaka minerali olarak adlandırılırlar.

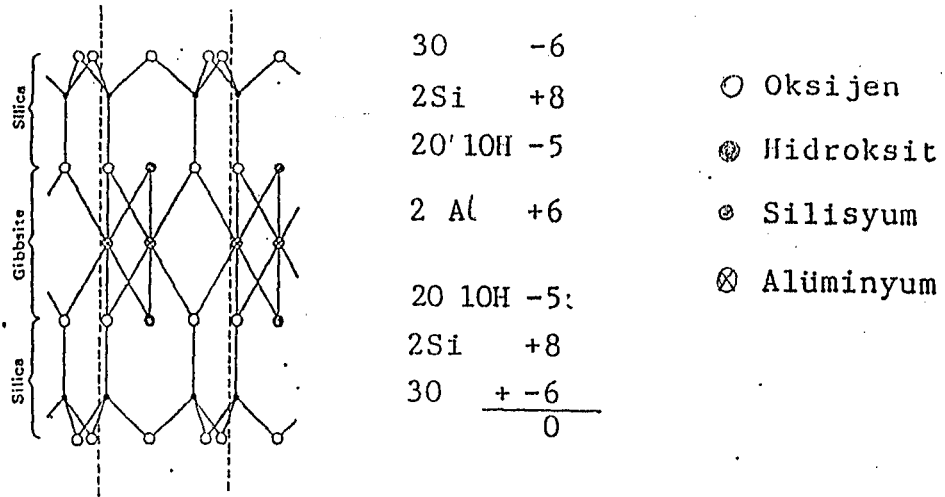
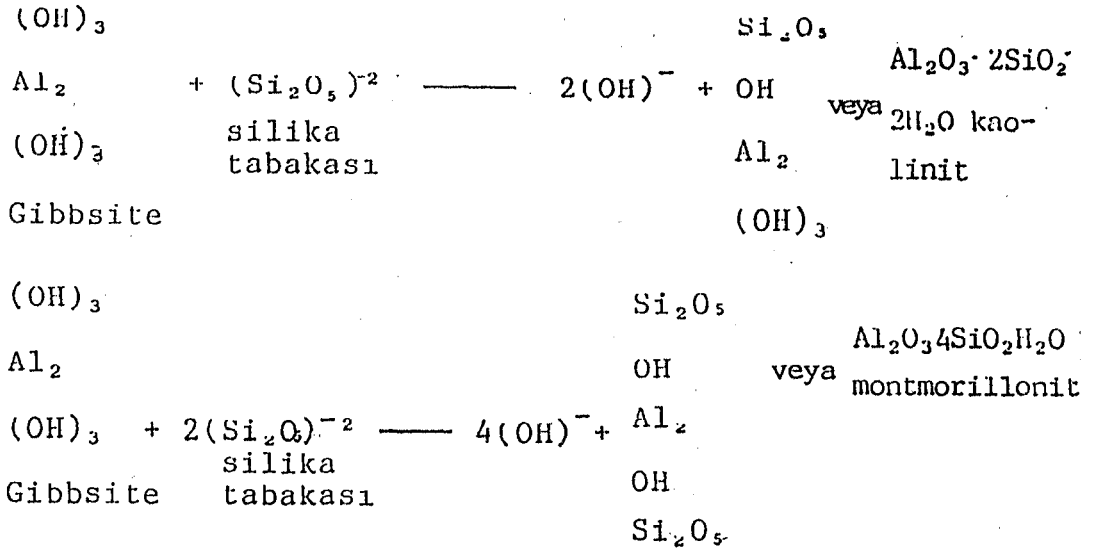
Montmorillonit minerali de, bir düzgün dörtyüzlü tabakası, bir düzgün sekizyüzlü tabakası ve tekrar bir düzgün dörtyüzlü tabakasının üst üste sıralanmasıyla oluşur.

Düzgün dörtyüzlülerin tepeleri düzgün sekizyüzlülerin merkezinden geçen düzleme dik olarak yer almaktadır.

Gibbsite merkez tabaka olduğunda, onun her iki tarafındaki silis tabakaları ile şu şekilde formülendir.



Kaolin ve montmorillonit yapısı şöyle verilebilir.



Şekil 2.5. Montmorillonit yapısı

Kaolinde tabakalar arasında 2 aktif kuvvet görülmekle beraber, Montmorillonitte hidrojen bağları bulunmaz. Dış taraftaki tabakaların her ikisi de silika tabakalarıdır ve yüzeyde hidroksil grubları açıkta değildir. Montmorillonit tabakalarını yalnızca Van der Waals kuvvetleri tutar, bunun için de kaolinit mineralinden daha zayıfça tutulurlar. Bu arada su molekülleri ve değişebilen katyonlar yer alır.

Su ve organik moleküller zayıf bağlarla bağlı bu birim tabakaların arasına girerek yapının genişlemesine neden olurlar. Semetit grubundaki bütün killerde görülen bu özellik

"killerin şişmesi" olarak isimlendirilir (Ryan, 1978).

Tabaka yapısındaki bazı Si^{+4} ve Al^{+3} iyonları jeolojik zaman içinde diğer iyonlarla yer değiştirmiştir. Silika tabakasındaki Si^{+4} yerine Al^{+3} , Alümina tabakasındaki Al^{+3} yerine de Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+} iyonları yer alırlar. Silika tabakasındaki bu değişim en fazla % 15 ve Alümina tabakasındaki bu değişim ise 2/3 oranındadır.

Yapıdaki bu iyon değişimleri yapının elektriksel dengesini bozar ve yapıda bir pozitif yük noksanlığı doğar. Bu tip killer üzerinde yapılan birçok kimyasal analiz her altı alüminyumdan birinin Magnezyum iyonu veya iki değerlikli iyonlarla değiştiğini göstermiştir.

Yapıdaki yük noksanlığı alkali veya toprak alkali iyonların birim tabaka arasına girmesi ile dengelenir. Bu kationlar sıvı ortamda değişebilir ve bunlara "değişebilen kationlar" denir (Özkan ve Erkalfa, 1977).

2.1.1. Kil minerallerinin özellikleri

Ayrışma olayları ile oluşan ve tane irilikleri 0.25 mm den daha düşük olan parçacıklardan meydana gelen killerin bileşiminde alüminyum, silis, organik madde, az bir miktar demir oksit ve kum bulunur. Killer bu maddeleri değişik oranlarda yapılarında bulundurdıkları için her kil cinsinin kendine özgü bir takım özellikleri vardır. Killer ekonomik işlerde kullanılırken ölçülen ve araştırılan en önemli özellikleri şunlardır.

- a) Plastiklik
- b) Su emme
- c) Büzülme
- d) Şişme
- e) Bağlama kuvveti
- f) Kesilme direnci

g) Konsolidasyon

h) Geçirgenlik

Bu özelliklerden başka her endüstri dalı için daha başka özellikleri de araştırılır.

2.1.2. Killerin sınıflandırılması

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, buldukları ortamlara göre değişik yazarlar tarafından sınıflandırılmıştır.

R.E., Grim çeşitli kil minerallerini yapısal özelliklerine dayanarak sınıflandırmıştır.

Bu sınıflandırmaya göre;

I. Amorf olanlar

Allofon grubu

II. Kristalin olanlar,

A) İki tabaka tipler (levhali yapılar, bir adet silika dörtyüzlü, bir adet Alümina sekizyüzlü tabakasından ibarettir)

1. Eşboyutlu olanlar

Kaolin grubu: Kaolinit, dikiit, nakrit,

2. Uzamış olanlar:

Halloysit grubu

B) Üç tabakalı tipler (levhali yapılar 2 silika dörtyüzlü tabakası ile bir adet merkezi dioktahedral veya trioktahedral tabakadan ibarettir)

1. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

a) Eşboyutlu olanlar

Montmorillonit grubu: Montmorillonit, sasonit.

b) Uzamış olanlar

Montmonillonit grubu: Montronit, saponit,
hektorit.

2. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar:

İllit grubu

C. Düzenli karışık tabakalı tipler.

Klorit grubu

D. Zincir yapılı tipler

Atapuljit, sepiolit, poligorsikit.

Ayrıca H.Ries "Clay, Origin and Properties and Uses" isimli kitabında killeri şu şekilde sınıflandırmıştır.

A. Kalıntı killeri.

1. Kaolinler

a) Damarlar, damarların ayrışmasıyla,

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

c. Replasman (ornatma) yatakları,

d. Tabakalı yataklar, feldspatik kum taşlarından türerler.

2. Kırmızı pişen killer, çeşitli kayalardan türerler.

B. Kolloidal killer, heyelan kitleleridir.

C. Taşınma sonucu meydana gelen killer.

1. Sedimanter olanlar.

a. Denizsel

b. Göltsel

c. Alüvyon ovaları

d. Haliç

e. Delta

2. Buzul killeri

3. Rüzgâr sürüklenmesinin meydana getirdiği killer, lös killeri.

Bu killerden (A) grubunda olanlar bulunduğu yerde te-
şekkül ettiği için PRİMER killerdir. (B) ve (C) grubunda-
kiler SEKONDER killerdir (Akıncı, 1968).

2.1.3. Bentonitin şişme özelliği

Bentonit bünyesinde tuttuğu fiziksel suyu (100-150 °C) de kaybedebilir. Kristal suyunu ise 300 °C'nin üzerinde ver-
meye başlar. Bentonitin düşük derecelerde tuttuğu su kilin fiziksel ve kimyasal karakteristiğini kontrol eden en önem-
li faktörlerden biridir. Kilde aranan plastiklik, kolloidal ve bağlama özelliklerini etkileyen düşük sıcaklıklardaki bu fiziksel sudur.

Terzaghi'ye göre kilin yüzeyinde adsorbe edilen su, su molekülünün dipol özelliğinden gelir. Kilin yüzeyi negatif olarak yüklüdür. Suyun pozitif ucu kile doğru gelir ve ne-
gatif ucu da dışarıya doğrudur. Diğer su molekülleri de birbirlerinin üzerinde yer alırlar.

Ayrıca değişebilen katyonların hidrasyonu ile de kil yüzeyinde su tutulur. Katyonlar negatif yüklü kil üzerin-
den uzaklaşamayacaklarından suyu çekerler.

Bentonitin suda şişme kapasitesi kilin tane iriliğine ve suya ilave edilmiş şekline bağlıdır. Bentonitin suya ya-
vaş yavaş ilavesi şişme olayının tam ve daha çabuk olmasını sağlar.

Bentonit yaklaşık kendi ağırlığının beş katı su adsor-
be edebilir. Kurutulduğu zaman eski hacmini geri alır ve tekrar ıslatıldığında şişme olayı tekrarlanır

Genleşmeyen montmorillonit minerali içeren bentonitler ise su ile çok az şişerler ve sudaki süspansiyonları hemen dibe çöker. Her iki tür bentonitin kimyasal analizi kıyas-
landığında, sodyum ve kalsiyum içeriklerinin şişme ve uzun zaman süspansiyon halinde kalabilme özelliklerini etkiledi-
ği anlaşılmaktadır. (Sodyum/kalsiyum) oranı yüksek olanlar genleşmeyen bentonitleri, düşük olanlar ise genleşmeyen

bentonitleri verir. Bununla birlikte arada olan bentonitlere de rastlanır. Bunlardan bazıları kısmen şişerken, bazıları genleşebilen killere yakın ölçüde şişmektedir. Genleşebilen bentonitlerin sulu süspansiyonlarının pH değeri 8.5-9.5 dur. Genleşmeyen bentonitlerin ise 4-7 arasındadır (Sarıkaya vd., 1982).

2.1.4. Bentonitin kullanım alanları

Özelliklerine uygun olarak pek çok kullanılmayan alanları vardır. Bentonit su ile karıştırılınca kolloidal özellik gösterir. Ayrıca su ve bazı organik sıvı ortamda hacimce şişmesi ve yüksek plastikliğe sahip olması gibi özelliklerden dolayı bentonitlerin kullanılması oldukça çöktür.

Bentonitlerin kullanıldığı yerler şu şekilde sıralanabilir.

1. Döküm kumları: Bentonitin en çok tüketildiği yer döküm sanayidir. Bentonit kolloidal özelliği ve yüksek plastikliği nedeniyle döküm kumlarına bağlama kili olarak katılır. Kalıp kumlarında % 2-50 arasında değişik oranlarda kullanılır. Bu sanayi dalında bentonitte aranan en önemli özellik minimum miktardaki kille yüksek bağlama ve kum kalıplarında yüksek gaz geçirgenliğinin elde edilmesidir.
2. Sondaj alanında kullanılması: Bentonitin en çok kullanıldığı alanlardan biri de sondajdır. Su ile karışımında belli bir viskozitede olan bentonit sondaj sırasında matkap uçlarını ve borularını soğutma ve yağlama görevini yaptığı gibi sondajdan çıkan parçalanmış artık maddelerin yeryüzüne çıkmasını sağlar.
3. Şarapların ve likörlerin arıtılması: Bazı yabancı maddeler şarap, likör, meyva suyuna bulanıklık verirler. Bentonitler su ile böyle ortamlarda hidratize olurlar. Negatif yüklü kil tanecikleri bulanıklığa sebep olan maddelerle birleşerek dibe çö-

kenler ve ortamın berraklaşmasını sağlarlar.

Şarap endüstrisinde kullanılan bentonitlerde değişebilen katyonun sodyum olması ve kil bünyesinde bulunabilen demirin çok az olması gerekir.

4. Yağ endüstrisinde kullanılması: Ağartma toprağı olarak bilinen killer, bazı işlemlerle özellikleri geliştirilmiş bentonitlerdir. Ağartma işlemi yağa renk veren maddelerin bentonitler tarafından adsorplanması esasına dayanır.
5. Seramik sanayi: Bentonit seramik sanayinde hamurun plastikliğini artırmak için kullanılır. Plastisitesi fazla olduğu için seramik çamurunda % 1-2 den fazla kullanılmaz.
6. Çimento sanayi: Portland çimentosuna % 1 oranında bentonit ilavesinin mekanik mukavemeti artırdığı ve donma zamanını azalttığı görülmüştür. Bentonit ilavesi beton ve harçların işlenme kabiliyetini artırır. Çakıl ve kumun ayrılıp bir yerde toplanmasını önler.
7. Kâğıt endüstrisinde: Kağıt hamuruna az bir miktarda ilave edilen bentonit pigmentlerin homojen dağılmasını sağlar. İnce taneli olduğundan makinalara zararı dokunmadan dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca eski gazete kağıtlarının değerlendirilmesinde de kullanılır. Kağıt sanayinde kullanılan bentonitlerin kuarssız, ince taneli, beyaz renkli saf bentonit olması istenir.
8. İlaç sanayi: Bentonit ilaç sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılır.
9. Lastik sanayi: Lastik sanayinde de bentonit dolgu maddesi olarak kullanılır.
10. Sabun ve temizleme maddelerinde: Bentonitlerin deterjan etkisi vardır. Yağları adsorbe ettiğinden

kumaşların temizlenmesinde kullanılırlar. Sabunların deterjan etkisi bentonitlerle geliştirilir. Bentonit suyun sertliğini giderdiğinden fazla sabun sarfiyatını engeller. Süspansiyon haldeki bentonit tanelerinin negatif yüklü olması, yağları adsorbe etmesi, katyon değişim kapasitesi gibi özellikleri bentonitin temizlik malzemesi olarak kullanılmasının nedenidir.

11. Gübre sanayiinde: Sıvı gübrelerin veya süspansiyon şeklindeki gübrelerin yapımında bentonit stabilize maddesi olarak kullanılır. Burada bentonitin koloidal ve katyon değişim kapasitesi özelliğinden faydalanılır.
12. Yangın söndürücülerde: Bünyesinde tuttuğu fazla miktardaki su nedeniyle yangın söndürücülerde kullanılır. Orman yangınlarında süspansiyon haline getirilen bentonit püskürtülerek yanan bölgenin hava ile temasını keser.
13. Boya endüstrisinde: Yağlı boyaların süspansiyon özelliğini geliştirmek için % 5 oranında bentonit ilave edilir.
14. Katalizör olarak kullanılması: Aktifleştirilmiş bentonitler, alkilasyon, dehidrasyon ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır. Ayrıca ağır petrol fraksiyonlarının katalitik parçalanmasında kil katalizlerinin önemli bir yeri vardır (Özkan ve Erkalfa, 1977).

2.1.5. Türkiyedeki bentonit yatakları

Türkiye kil ve bentonit yatakları bakımından oldukça zengindir.

Önemli kaolin yatakları Marmara Bölgesinde İstanbul, Çanakkale, Balıkesir ve Bursa'da bulunmaktadır. Türkiyenin en değerli kaolin yatakları Çanakkale'nin Çan ve Dumanköy

yakınlarındadır. Bu kaolin az miktarda montmorillonit içerdiğinden orta derecede plastiktir.

İstanbul, Bilecik, Zonguldak, Ankara ve Amasya'da dağınık biçimde ve karışık yapıda kil yatakları bulunmaktadır. Bilecik'in Söğüt ilçesinin İnhisar bucağında bulunan kil yatakları refrakter özelliğinde ve plastik olup ateş tuğlası, kiremit yapımında kullanılır.

Önemli bentonit yatakları ise, Tokat (Reşadiye), Ordu, Çankırı, Edirne (Enez), Zonguldak, Nevşehir, Kütahya, Balıkesir, Elazığ ve Diyarbakır'dadır. En büyük ve en iyi nitelikli bentonit yatağı Tokat'dadır. Çankırı bentoniti şişen türden olup petrol sondaj çamurunda kullanılmaya elverişlidir.

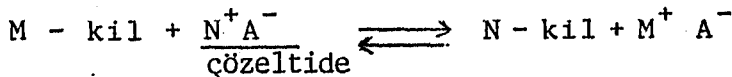
Doğu Karadeniz Bölgesinde Ordu, Giresun, Trabzon, Gümüşhane'de ve Bursa-Gemlik'te geniş illit yatakları vardır.

Eskişehir'in Mihalıççık İlçesinde Saponitli kil yatakları vardır. Yine Eskişehir'de Sepiyolit (lületası) yatakları bulunmaktadır (Tez, 1977).

2.2. Killerde İyon Değişimi

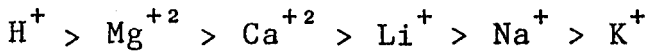
Kil mineralleri, belirli anyon ve katyonları değişebilir bir durumda alıkoyma özelliğine sahiptir.

Kil yapısı içindeki katyonların daha düşük değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu yapı negatif hale gelmiş olur. Bu negatif kil yapısı katyon adsorpsiyonu ile doyurulur. (M) katyonunun kilde tutunması ile M-kil oluşur. Ayrıca başka katyonlarda (M) katyonunun yerini alabilir. N^+ tuz çözeltisinin M^- kil ile muamelesinde (N^+) nın (M^+) yerini aldığı görülür.



Burada (N^+) iyonunun M^+ iyonu ile yer değiştirebilmesi her iki katyonun büyüklüğüne, değerliklerine, NA çözeltisinin derişimine ve oluşan MA maddesinin çözünürlüğüne bağlıdır.

Genellikle büyük değerlikli, küçük katyonlar daha kolaylıkla adsorplanırlar. Katyonlarda adsorplanabilme sırası şu şekildedir.



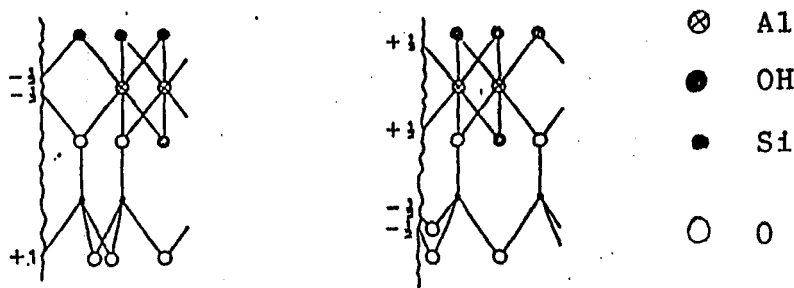
Genellikle Na^+ , H^+ veya Ca^{+2} ile kolayca kilden uzaklaştırılabilir, fakat Na^+ , H^+ ve Ca^{+2} iyonlarını kolayca kilden uzaklaştırıp yerlerine geçemez.

NaCl çözeltisi kullanarak kil yapısındaki Ca^{+2} , iyonunun Na^+ ile yer değiştirmesi istenirse büyük derişimlerde NaCl çözeltisi kullanılması gerekir. Oysa daha düşük derişimlerde $CaCl_2$ çözeltisi ile kildeki Na^+ iyonu kalsiyum katyonu ile yer değiştirebilir.

Bir katyonun yerini diğer bir katyonun alması katyon değişimi olarak bilinir. Kildeki değişen ve adsorplanan katyon miktarı kilin katyon değişim kapasitesi (KDK) olarak verilir. Montmorillonitte KDK değeri büyüktür. Kaolin için değişim miktarı daha azdır ve daha düşük KDK değeri gösterirler.

Kaolinlerde katyon değişimi genellikle kırık bağlardan ileri gelir. Kil yapısında kenar kısımda kırık bağlar doymamıştır, bu doymamış bağlar iyonlarlar doyurulur. Doymuşluğu sağlayan bu iyonlarda başka iyonlarla değişebilirler.

Kristal kenarında bağ kırılmasından pozitif ve negatif yükler açığa çıktığı için kilin anyon ve katyonların her ikisini de tutması beklenir ve kaolinin anyon değişimi, montmorillonite kıyasla daha fazladır.



Şekil 2.6. Kaolinitte olabilecek kırık bağ adsorpsiyon noktaları

Kırık bağlarda iyon değişim mekanizması kaolinde önemlidir. Montmorillonitte ise izomorfik değişim, katyon değişiminin temel faktörüdür (Ryan, 1978).

Katyon değişiminin nedenleri şu şekilde sıralanabilir.

1. Silika-Alümina birimlerinin kenarlarındaki "kırık bağlar" değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluşturur. Tanecik boyutu küçükse kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK artar. Zayıf kristallenmede aynı etkileri gösterir. Kaolinitte kırık bağlar katyon değişiminin en önemli nedenidir. Montmorillonitte ise katyon değişiminin % 20 si kırık bağlardan, % 80 ise örgü içi yer değiştirmelerden ileri gelir.
2. Silika tabakasında Al^{+3} in Si^{+4} ile Alümina tabakasında ise Mg^{+2} in Al^{+3} ile "örgü içi yer değiştirme" örgü içinde dengelenmemiş yükler oluşturur ve bu yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir.
3. Açıktaki hidroksillerin hidrojeni, değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir. Bu etki kaolinitte önemlidir.

Değişebilir iyonlar Silika-Alümina yapı birimlerinin dış taraflarında tutunmuşlardır. Değişim tepkimesi genellikle Silika-Alümina tabakasına etki etmez. Katyon değişikliği

mi kırık bağlardan ileri gelen kil minerallerinde değişebilir katyonlar, ince tabakaların kenarları yakınında bulunur. Örgü içi yer değiştirmelerden ileri gelen kil minerallerinde ise değişebilen katyonlar, temel düz yüzeyler üzerinde bulunur.

Kaolinitte tanecik boyutu küçüldükçe KDK artar. Çünkü kırık bağ sayısı artmıştır. Montmorillonitte ise KDK tanecik boyutuyla pek değişmez. Bunun nedeni ise tanecik küçüldükçe temel düz yüzeylerin çok az değişmesidir. KDK yalnızca yüzey alanı büyüklüğüne bağlı olmayıp bundan daha çok yüzeyin türüne ve kimyasal bileşimine bağlıdır.

H-killer gerçekte Hidrojen-Alüminyum sistemleridir. Tüm değişim konumları hidrojenlerce tutulmuş olan bir kilin hazırlanması özde olanaksızdır. Çünkü H^+ ile doygunluğa ulaşmadan önce Al^{+3} , örgü içinden değişim konumlarına doğru hareket eder (Tez, 1977).

Aynı kilin değişik katyonlu hallerinden birinin belirli adsorplanan için daha fazla adsorpsiyon göstermesi daha çok sayıdaki aktif bölgeden ziyade, daha kuvvetli aktif bölgelerden ileri gelir. Her bir temel değişim katyonu, kil yüzeyinde bir aktif bölge olarak kabul edilebilir.

Killerdeki en yaygın değişebilir anyonlar ise bağlı çoklukları sırasıyla SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} , NO_3^- dir.

Anyon değişimi kil minerallerinin kenar kısımlarında olur. Bu nedenle kaolinit gibi katyon değişimi kırık bağlardan ileri gelen kil minerallerinde katyon ve anyon değişim kapasiteleri birbirine eşit olmaktadır. Montmorillonit gibi katyon değişimi temel düz yüzeylerdeki örgü yer değiştirmelerinden ileri gelen kil minerallerinde ise anyon değişim kapasiteleri (ADK), katyon değişim kapasitesinin (KDK) yalnızca küçük bir kesri kadardır. (Tez, 1977).

Bir kilin veya kil mineralinin "değiştirme kapasitesi" denilen özelliği değişebilen katyonların sayısını göstermekte olup (mili eşdeğer gram/100 g kil) birimi ile ifade edi-

lir. Bu değiştirme kapasitesi ve kil yüzeyinde mevcut sabit negatif yüklerin değeri için bir ölçü niteliğini taşır. Bazı kil minerallerinin katyon değiştirme kapasiteleri şoyledir.

	<u>meg/100 g kil</u>
Kaolinit	3 - 5
Halloysit 2H ₂ O	5 - 10
Halloysit 4H ₂ O	40 - 50
Montmorillonit	80 - 150
İllit	10 - 40
Vermiculit	100 - 150
Chlorit	10 - 40
Sepiolit	20 - 30 (Grim, 1953).

Montmorillonit ve ender bulunan vermiculit, katyon değiştirme kapasitesi bakımından en yüksek değere sahiptir (Engelhardt, 1970).

2.3. Adsorpsiyon

Bir katı veya sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artması halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Hemen hemen bütün katılar az çok gazları adsorplar. En iyi adsorbanlar gözenekli yüzeye sahip toz halinde platin, kömür tozu ve silis jelidir. Düz yüzeylerde adsorpsiyon daha az olur (Berkem ve Baykut, 1977).

Adsorpsiyon olayında birbiri ile temasta bulunan katı ve gaz molekülleri arasında bir ortak yüzey oluşur. Bu yüzeyde katı ve gaz molekülleri birbirlerini elektrostatik

kuvvetler, kovalent bağ kuvvetleri ve van der waals kuvvetleriyle çeker veya iterler. Bir çok katılarda bu kuvvetlerden biri diğerine nazaran ekseriye daha etkindir. Sıvılarda olduğu gibi katılarda da yüzey gerilimi mevcuttur. Çünkü, katının ortasındaki moleküller her taraftan aynı kuvvetlerle çekildiği halde yüzeydeki moleküller için bu söylene-
mez. Katıların yüzey gerilimi sıvınıninkinden daha büyüktür. Katı yüzeyinde adsorplanan atom veya moleküller yüzeydeki dengesiz kuvvetlerin bir kısmını doyurarak yüzey gerilimini düşürürler. Bu da serbest yüzey enerjisinin düşmesine ve adsorpsiyon olayının kendiliğinden oluşmasına neden olur.

Adsorban ile adsorplananın temasa geldiği andan adsorpsiyon dengesinin kurulduğu ana kadar geçen zamanda oluşan olayla "Adsorpsiyon kinetiği" ilgilenir.

Denge halinde adsorplayıcının birim kütlesinin adsorpladığı gaz veya buhar miktarı, son basıncın, sıcaklığın, özgül yüzey alanının, gözenekliliğin ve adsorplayıcı ile adsorplananın tabiatına bağlıdır.

Sabit sıcaklıkta bir adsorplananın, bir adsorplayıcı da adsorplanan miktarı basıncın fonksiyonudur.

$$(x/m) = F(P)$$

denkleminde elde edilen eğriye adsorpsiyon izotermi denir. Kritik sıcaklığın altında bu izoterm denklemini şöyle yazılabilir.

$$(x/m) = F(p/p^0)$$

p^0 = Adsorplananın doygunluk basıncı

Eğer adsorpsiyon olayınca basınç sabit tutulursa adsorplanan miktar sıcaklığın bir fonksiyonu olur.

$$(x/m) = F(T)$$

denkleminde elde edilen eğriye de adsorpsiyon izobarı denir.

Adsorpsiyon ısı ΔH , Clausius-Clapeyron denklemine benzeyen

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{\Delta H}{R}$$

bağıntısından bulunabilir. Burada (T) sıcaklığındaki (P) basınç deneysel olarak bulunabilir. (R) de ideal gaz sabitidir. Adsorpsiyon ısısı kalorimetrik deneylerle de tayin edilebilir.

Üç boyutlu hareket eden gaz molekülleri, bir katı yüzeyinde tutundukları zaman iki boyutlu hareket etmek zorunda kalırlar ve düzenli hale gelen gaz moleküllerinin entropileri düşer. (ΔG) serbest entalpi ve (ΔS) entropi değişimlerinin daima negatif olması $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ bağıntısında (ΔH) adsorpsiyon ısısının negatif olmasını sağlar ve sonuçta adsorpsiyon ısısı negatif, adsorpsiyon olayı da ekzotermik bir olaydır (Sarıkaya, 1973).

Gazların katılarda adsorplanması başlıca iki şekilde olur. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır.

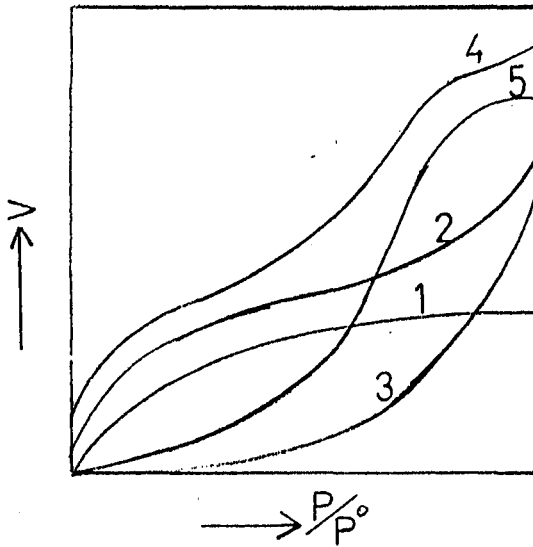
Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyinde bağlı tutan kuvvetler, Van der Waals kuvvetleridir. Seçimliliği azdır. Katının yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük, çoğu gazlarda yoğunlaşma ısısı değerindedir. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür. Bu tür adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle, adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde dir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorplanmış tabaka, monomoleküler bir tabakadır. Birçok hallerde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkezlerde kendini gösterir.

Birçok hallerde gaz molekül halinde adsorplanır. Bazı durumlarda da adsorplanan gaz molekülleri dissosiyeye olur (Berkem ve Baykut, 1977).

Yüksek sıcaklıklarda olan adsorpsiyon düşük sıcaklıkta olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıda özel olmadığından fiziksel adsorpsiyon bütün hallerde oluşabilir. Kimyasal adsorpsiyon ise karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha özgüdür ve gaz ile katı arasında bir reaksiyon eğiliminin bulunduğu hallerde kendini gösterir. Fiziksel adsorpsiyon, kuvvetli kimyasal adsorpsiyonlarda maskelenmiş olsa bile bütün hallerde kendini gösterir.

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denilmektedir, gazların katılar tarafından adsorpsiyonuna ait beş genel izoterm tipi gözlenmiştir. Bu beş tip izoterm den 1.tipine kimyasal adsorpsiyonda rastlanır. Oysa fiziksel adsorpsiyonda her beş tipe rastlanır (Berkem ve Baykut, 1977).



Brunauer'e göre adsorpsiyon izotermi (Sarıkaya, 1981)

Adsorpsiyon izotermi açıklamak için çok sayıda araştırma yapılmış ve birçok denklem türetilmiştir. Bunlardan bazıları şunlardır:

2.3.1. Langmuir izotermi

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi türetilirken, yüzeyde adsorpsiyon hızının, gaz fazındaki adsorplananın kısmi basıncı ile yüzeyin kaplanmamış kesrinin çarpımı ile orantılı olduğu kabul edilir. Adsorplanan (A) molekülü ile kaplanmış olan yüzey kesri (θ_A) gösterilirse başka hiçbir maddenin adsorpsiyonu söz konusu olmadığında, yüzeyin boş kalan kesri ($1-\theta_A$) olacaktır. (A) maddesinin gaz fazındaki kısmi basıncı P_A ise adsorpsiyon hızı,

$$r_{ad} = kP_A(1-\theta_A)$$

k = Adsorpsiyon süreci için hız sabiti

Desorpsiyon hızı sadece adsorplanmış olan molekül sayısına bağlıdır.

$$r_{des} = k'\theta_A$$

denge halinde

$$kP_A(1-\theta_A) = k'\theta_A$$

$$\theta_A = \frac{kP_A}{k' + kP_A}$$

$k'/k = K$ denge sabiti alınırsa,

$$\theta_A = \frac{K \cdot P_A}{1 + K P_A} \text{ şeklini alır.}$$

(A) molekülü ile kaplanmış olan yüzey kesri, gerçekten adsorplanmış olan gaz hacminin, tek tabaka oluşumuna karşılık gelen gaz hacmine (V_m) oranı olarak ifade edilebilir.

$$\theta_A = \frac{V}{V_m}$$

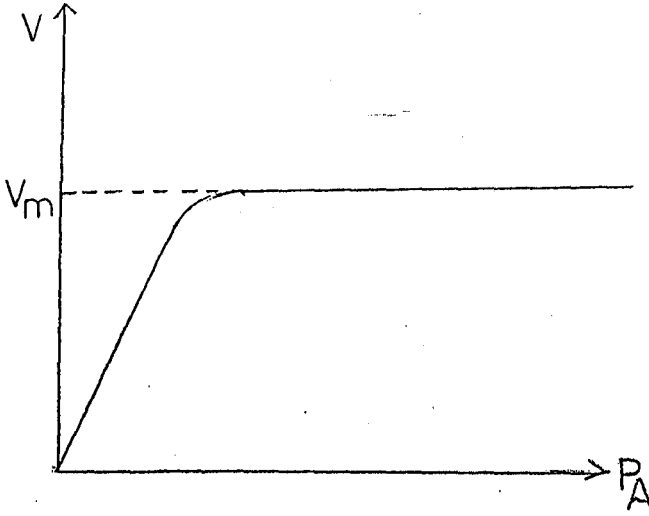
Her iki hacimde standart şartlarda veya sabit bir referans sıcaklığı ve basıncında ölçülür.

Son iki denklem birleştirilirse,

$$\frac{V}{V_m} = \frac{KP_A}{1 + KP_A}$$

$$V = \frac{V_m K}{1 + KP_A} P_A$$

(P_A) değerine karşı çizilen (V) grafiği Langmuir adsorpsiyon izotermini verir.



Langmuir adsorpsiyon izotermini

$$V = \frac{V_m KP_A}{1 + KP_A}$$

eşitliği incelendiğinde P_A 'nın küçük değerlerinde $KP_A \ll 1$ olduğundan $K(P_A)$, 1 yanında ihmal edilebilir ve adsorplanan miktar basınçla doğrusal bir şekilde değişir. Yüksek basınçlarda (KP_A) terimi, birin yanında büyük kalır ve yüzey kaplanması hemen hemen tamamlanmıştır. Bu durumda (V) değeri (V_m) değerine yaklaşır.

$$V = \frac{V_m k P_A}{1 + k P_A}$$

denklemin deneysel verilerin analizinde kullanılan birçok ifadeye dönüştürülebilir. Fakat genellikle şu bağıntı tercih edilir.

$$\frac{P_A}{V} = \frac{1}{V_m k} + \frac{P_A}{V_m}$$

çünkü bu bağıntı hataların en çok olabileceği basınçlı noktalara ağırlık vermez.

Langmuir izotermi geçerli olduğu zaman (P_A/V) nin P_A değerine karşı çizilen grafiği doğrusal olmalıdır. Bu doğrunun eğimi ($1/V_m$) e eşit olacaktır. Tek tabaka hacmi bir ke-re bulununca bu değer, referans şartlardaki molar hacma bölünüp avagadro sayısı ile çarpılarak adsorplanan molekül sayısı bulunur. Adsorplanan her bir molekülün yüzeyde kapladığı alan belirli ise özgül yüzey alanı hesaplanabilir.

$$A = \frac{N_o S_o}{m} \frac{V_m}{22400}$$

N_o = Avagadro sayısı

S_o = Bir molekül tarafından kaplanan yüzey

m = Numunenin kütlesi

V_m = Yüzeyin tek tabaka olarak kaplandığı hacmin referans şartlardaki değeri (cm^3) (Satterfield, 1980).

2.3.2. Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. izotermi

Langmuir bağıntısı uniform olmayan yüzeyler, adsorplanmış olan komşu komponentler arasındaki etkileşmeler veya birden fazla tabakalı adsorpsiyon için uygun olmadığından, bu faktörlerin birini veya bir kaçını içerecek değişik teorik yaklaşımlar önerilmiştir. Bu yaklaşımlar içinde en faz-

la bilineni B.E.T. izotermidir.

B.E.T. yaklaşımı aslında Langmuir yaklaşımının bir devamıdır. Esas olarak Van der Waals kuvvetlerinin rol oynadığı kabul edilir ve tüm tabakaların kimyasal değil fiziksel olarak adsorplandığı varsayılır. Burada da adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşitlenir. Ayrıca her tabakanın adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının aynı olduğu kabul edilir. Yani boş yüzey üzerindeki yoğunlaşma hızı birinci tabakadaki moleküllerin buharlaşma hızına eşittir. Bir diğer varsayımda birinci hariç her tabakanın adsorpsiyon ısısının yağındaki adsorplanan maddenin yoğunlaşma ısısına eşit oluşudur. Sonsuz sayıda tabakanın adsorplandığı varsayımdan hareket ederek, Brunauer, Emmett ve Teller şu bağıntıyı bulmuşlardır.

$$V = V_m \frac{cP}{(P^0 - P) [1 + (c-1)P/P^0]}$$

Bu B.E.T izoterm denklemdir. Bu bağıntıda (V), (P) basıncında ve (T) sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmidir. (P⁰), (T) sıcaklığında adsorplananın doygun buhar basıncı, (V_m) yüzey monomoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri, (C) verilen herhangi bir sıcaklıkta sabit olup yaklaşık olarak şöyledir:

$$C = e^{(E_1 - E_l)/RT}$$

E₁ = Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı

E_l = Gazın yoğunlaşma ısısıdır.

B.E.T. izotermi şöyle yazılabilir.

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) P/P^0$$

P/V(P⁰-P) değerine karşı P/P⁰ değeri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi C-1/V_mC yi,

ordinatı kestiği noktada $1/V_m C$ yi verir. Bu iki eşitlikten V_m bulunur.

$$V_m = \frac{1}{\text{Eğim} + \text{Kesişme}}$$

bulunan V_m değerinden faydalanarak adsorbanın özgül yüzey alanı hesaplanır ki, esasen bu B.E.T. denkleminin esas uygulamasını verir (Satterfield, 1980).

2.3.3. Freundlich izotermi

Freundlich tarafından deneysel sonuçlardan çıkılarak ampirik bir denklem ileri sürülmüştür.

$$V = k P^{1/n}$$

bu denklemde k ve $(n > 1)$, adsorbana, adsorplanana bağlı ve sıcaklıkla değişen sabitlerdir. Bu denklem örtülü kesrin hızla değiştiği bölgelerde iyi netice verir.

$$V = k P^n \quad (n < 1)$$

şeklinde de verilebilen Freundlich denklemi, orta basınç ve derişim aralığında geçerli olup, yüksek basınçlarda adsorlanmış hacim basınca bağlı değildir.

$$V = k \text{ olur.}$$

Deneysel verilerin bu denkleme uygunluğunu anlamak için denklem,

$$\log V = \log k + \frac{1}{n} \log P$$

şeklinde yazılır. Bu bir doğru denklemdir. Deneysel sonuçların $(\log V)$ nin $(\log P)$ ye karşı çizilen grafiği doğru verirse bu denkleme uygunluğu söz konusu olur. Doğrunun eğimi $(\frac{1}{n})$ den (n) sabiti, doğrunun ordinatı kestiği noktadan da (k) sabiti bulunur (Norris et al., 1964).

2.4. Çözeltilerin Katı Tarafından Adsorpsiyonu

Bir çözeltide çözünmüş madde, katı tarafından adsorplabilir. Böyle bir çözeltide çözünmüş bir madde yüzey tabakada ve sıvı içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W.Gibbs' e göre "yüzey gerilimi azaltan cisimlerin" sınır yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimi artıran cisimlerinki ise daha azdır. Bu iki sıvının ve bir katı ile bir sıvının temas yüzeyinde kendini gösterir. Bu adsorpsiyonda, adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözünmüş maddenin derişimine bağlıdır. Ayrıca adsorpsiyon iki yönlüdür. Ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir. Adsorpsiyon izotermi, gaz adsorpsiyonunkine benzer ve gaz adsorpsiyonu için bulunmuş denklemler yaklaşık olarak burada da kullanılabilir. Yalnız gazın kısmi basıncı yerine çözünmüş maddenin derişimi yer alır (Berkem ve Baykut, 1977).

Freundlich izotermi

$$V=kP^{1/n} \text{ dir.}$$

Burada (P) kısmi basınç yerine, (C) çözünmüş maddenin denge derişimi konur. (x/m) birim madde başına adsorplanan madde miktarı olarak alınırsa denklem,

$$x/m=k.C^{1/n} \text{ şeklini alır.}$$

bu ifadenin logaritması alındığı zaman

$\log(x/m) = \log k + \frac{1}{n} \log C$ ifadesi elde edilir ki; bu bir doğru denklemdir ve $\log(x/m)$ in $\log C$ ye karşı çizilen grafiği bir doğru verecektir.

Langmuir eşitliğinde

$$\theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} \quad b=k_1/k_2$$

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \text{ olur.}$$

Adsorbanın birim kütlesinin alanı tarafından adsorplanan gaz miktarı (y), örtülen yüzey kesri ile orantılıdır.

$$y = k\theta = \frac{kbP}{1+bP} \quad a = kb$$

$$y = \frac{aP}{1+bP} \quad \text{olur.}$$

bu bağıntı Langmuir adsorpsiyon izotermidir. (a) ve (b) incelenen sisteme ait sabit miktarlar olup, deneme ile tayin edilirler. (y) bir gram adsorban tarafından adsorplanan gram miktarıdır.

$$\frac{P}{y} = \frac{P}{(x/m)} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right) P \quad \text{şeklini alır.}$$

Bunun çözeltilere uygulanmasında (P) denge basıncı yerine (C) çözelti denge derişimi alındığında,

$$\frac{C}{(x/m)} = \frac{1}{a} + \left(\frac{b}{a}\right) C \quad \text{elde edilir.}$$

Çözeltiden adsorpsiyonu kullanılan bu denklemde $\left(\frac{C}{x/m}\right)$ in (C) ye karşı çizilen grafiği bir doğrudur ve bu doğrunun eğimi $\left(\frac{b}{a}\right)$ ordinatı kestiği noktada $\left(\frac{1}{a}\right)$ dır.

Bir madde yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye oranla daha şiddetli adsorplanır ve adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetle adsorplanan bir madde tarafından adsorban yüzeyinde yer değiştirir (Berkem ve Baykut, 1977).

Katıların yüzey alanının bulunmasında çözeltilerden adsorpsiyondan da faydalanılır. Burada da tek tabakayı oluşturan molekül sayısı ile tek bir molekülün yüzeyde kapladığı alandan faydalanılır. Çözeltiden adsorpsiyonda olan sakıncalar şunlardır.

1. Çözünenin yanında çözücüde adsorplanır. Özellikle polar katı yüzeylerde çözücünün su olması durumunda bu etki önemlidir. Bu durumda çok kuvvetli adsorplanan bir çözünen seçilerek çözücünün üstünlüğü azaltılabilir ve bu amaçla da genellikle metilen mavisi kullanılır.

2. Büyük moleküllerin adsorpsiyonunda yüzey üzerinde farklı yönelme durumları olabilir ve tek bir metilen mavisi molekülünün, yüzeyde kapladığı sanılan alan belirsizdir.

3. Katyonların kil-türü adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonlarının katyon değişimi tepkimelerinin üst üste binmesiyle karmaşıklaşmasıdır (Tez, 1977).

2.4.1. Killerde boyar madde adsorpsiyonu

Bir çok organik molekül katı yüzeyinde seçimli olarak adsorplanırlar. Killer diğer gözenekli katılar gibi gaz ve buhar fazları yanında sıvı fazdan da adsorpsiyon yaparlar.

Boyar madde çözeltisi ile temasta olan katı yüzeyinin tümünü örten bir tabaka oluşur. Adsorplanmış faz olarak isimlendirilen bu tabaka sıvı faz ile dengededir. Sıvı fazın bileşimi değiştikçe adsorplanmış fazın bileşimi de değişir. Adsorplayıcı katı üzerinde gaz veya buhar fazından adsorpsiyonda olduğu gibi örtülmemiş adsorpsiyona açık bölgeler yoktur. Katı yüzeyini sürekli olarak örten tabakanın bileşimi, sıvı fazın bileşimi ve sıcaklık yanında, bu fazı oluşturan boyar maddelerin adsorplanabilme eğilimlerine de bağlıdır. Belli bir sıcaklıkta belli bir katının belli bir karışımdan adsorpsiyonu sonucu oluşan adsorplanmış fazın bileşimi yalnızca karışımın bileşimine bağlıdır (Sarıkaya ve Baykal, 1983).

Freundlich ve Poser büyük pozitif iyonların killer üzerindeki adsorpsiyonunda tersinmez iyon değişim adsorpsiyonu ile tersinir olan fiziksel adsorpsiyonun beraberce etki ettiklerini nicel olarak göstermiştir.

Eğer kil ile temasta olan boyar maddenin miktarı artacak olursa önceleri boyar maddenin her molekülü sisteme ilave olarak tersinmez olarak adsorplanacaktır. Ve bu olay kilin iyon değişim kapasitesi doyuncaya kadar devam edecektir. Boyar madde miktarında artma devam ettiği zaman değişim bakımından doymuş kilde, fiziksel olarak adsorplanma başlayacaktır.

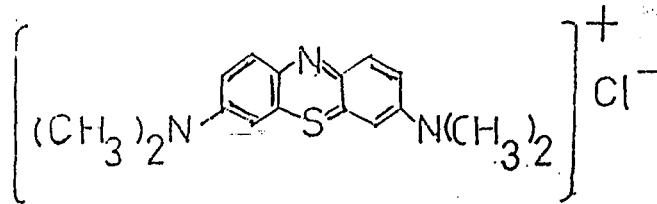
Boyar madde adsorpsiyonu ile killerin katyon değişim kapasitesinin ve yüzey alanının hesaplanabilmesi için kullanılan boyar maddenin şu özellikleri taşıması gerekir:

- Boyar maddenin katılar tarafından adsorplanabilmesi için polar olmalıdır.
- Polar olmayan katılar tarafından adsorplanabilmesi için hidrofobik yapıda olmalıdır.
- Küçük molekül olmalıdır. Tercihan molekül ekseninin yüzeye dik olması gereklidir.
- Fazla yüzey aktif olmamalıdır. Yüzeyde misel şeklinde olmamalıdır.
- Analizlerin kolay olabilmesi için renkli olmalıdır.
- Suda çözünebilir olmalıdır.

Tüm bu özellikleri bünyesinde toplayan tek bir madde yoktur. Adsorplanan madde olarak boyar madde kullanılmasının boyar maddenin tek molekülünün özelliklerinin bilinmesi ve kolayca saflaştırılabilmesi, molekül yapısının incelenmiş olması ve boyar maddenin derişiminin spektrofotometrik metotlarla kolayca hesaplanabilmesi açısından avantajları vardır (Ülgencan, 1976).

Metilen mavisi bitkisel yağlarda bulunmamakla beraber molekül büyüklüğü bakımından, yağlara renk veren organik maddelere benzemektedir.

Metilen mavisi katyonik (bazik) bir boyar maddedir. Kimyasal adı "3.9-Bisdimethylamino phenazothionium chloride" olup açık formülü şu şekilde verilmektedir.



Kimyasal bileşimi $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Mol. kütlesi 319.86 gramdır. Molekülün boyu 16 \AA , eni 8.4 \AA , kalınlığı ise 4.7 \AA dir.

Metilen mavisinin killere üzerindeki adsorpsiyonunun sonndan, yandan, yüzeyden mi olduğu hakkında kesin bir bilgi yoktur (Sarıkaya vd., 1983).

2.5. Yağlar ve Teknolojisi

Yağlar, yağ asitlerinin gliserin ile meydana getirdiği ester olup katı ve sıvı olmak üzere bitki ve hayvansal kökenlidirler. Yağlar protein ve karbonhidratlarla beraber insan besininin önemli kısmını teşkil eder. Tüketim bakımından yağlar, karbonhidrat ve proteinlere nazaran daha az kullanılır. Kalori bakımından ise bunlardan çok daha zengindir.

Yağlar bir takım ihtiyaç maddelerinin yapımında ilkel maddeyi teşkil eder. Örneğın sabun, gliserin, tekstil yardımcı maddeleri, lak, yağlı boya, mum, gres yağı bunların en önemlileridir. Yağların besin olarak tüketimi, teknik yağlara nisbetle çok daha fazladır.

Tabiattaki yağlarda ekseri yağ asitleri (16-18) karbon atomludur. Bunlardan daha küçük ve daha büyük karbon sayılı yağ asitlerine de rastlanır. Fakat bunlar miktarca azdır. Bu yağ asitlerinin çoğu çift sayılı karbon atomlu olmakla beraber tek sayılı karbon atomlularına da az miktarda rastlanır. Bundan başka düz zincirli, dallanmış, doymuş veya doymamış yani çiftte bağlı, üçlü bağlı yağ asitleri olabilir.

Yağlar pratik bakımdan sınıflandırıldıkları zaman yemeklik ve teknik yağlar olarak ayrılır. Yemeklik yağlar hayvansal ve bitkisel kökenli olarak ikiye ayrılır. Hayvansal yağlar; iç yağlar (katı yağ), tereyağ (yumuşak yağ) ve balık yağları (sıvı yağ) dır. Bitkisel yağlar ise sıvı bitkisel yağlar ve katı bitkisel yağ diye ikiye ayrılır. Sıvı bitkisel yağlar; örneğın zeytinyağı, mısır özü, soya yağı, susam, yerfıstığı ayçiçeğı, pamuk yağlarıdır. Katı bitkisel yağ, hindistan cevizi yağı bir zamanlar yemeklik katı yağ olarak kullanılırdı.

Teknik yağlar; katı ve sıvı olmak üzere ikiye ayrılır. Katı yağlar; hayvansal (iç yağı), bitkisel (koko ve palmist yağlar) gibi yağlardır.

Sıvı teknik yağlar; kuruyan yağlar, yarı kuruyan ve kurumayan yağlara ayrılır.

Yağların spesifik ağırlığı 0.90-0.95 arasında olup, suda çözünmezler. Alkolde pratik bakımdan çözünmezler. Birçok organik çözücüler de çözünürler. Karbonsülfür, kloroform, benzen, benzin, karbontetraklorür gibi.

Yağlar bir takım yabancı maddeleri çözerler. Bunlar reçineler, vakslar, boyar maddeler vs.dir, dolayısıyla tabii yağlar hiçbir zaman saf değildir. Erime noktaları 55 °C'nin altındadır. Isıtıldıkları vakit bozunurlar. Diğer bozunma ürünü ile beraber gliserinin bozunma ürünü olan akrolein oluşur. Onun için yağların destilasyonu vakumda yapılmalıdır.

Tamamiyle saf yağ renksiz, kokusuz ve lezzetsizdir. Uzun zaman bozunmadan kalabilir. Fakat içersinde yabancı maddeler bulunursa ki, bilhassa azotlu maddeler, fermentler bozunmayı kolaylaştırırlar. Yağ yükseltgenir; bu esnada aldehitler, ketonlar teşekkül eder aynı zamanda sabunlaşarak yağ asitleri de ayrılır. Bunların hepsi yağın kokusu ve lezzeti üzerine tesir eder, genel tabirle "yağ acıdı" denir (Alpar, 1973).

2.5.1. Yağların elde edilmesi

Yağlar bitki ve hayvan bünyelerinde oluşmuş halde bulunurlar. Sanayiinin görevi bunları yabancı maddelerden ayırmak ve temiz bir hale sokmaktır. Yağları ayırmak için 4 metot uygulanır.

1. Isıtılarak eritmek ve akıtarak ayırmak,
2. Pres ile ayırmak,
3. Ekstraksiyon ile ayırmak,
4. Santrifüj ile ayırmak.

Hayvansal yağlarda ekseri eritme metodu kullanılır. Ancak, eritme artığında kalan yağ, pres veya ekstraksiyon ile çıkarılır. Bitkisel yağlar ekseri pres ile elde edilir. Pres artığından geri kalan yağ ise, ekstraksiyon ile çıkarılır. Çalışma şekline göre bazen doğrudan ekstraksiyon, bazen de ekstraksiyon ve pres birlikte uygulanır. Bitkisel yağlarda eritme pek nadirdir.

Yağlı hammaddelerden yağı çıkarmadan önce bir hazırlık geçirmesi gereklidir. Çünkü hammadde ne kadar temiz olursa, elde edilecek yağda o kadar temiz olur. Hazırlama işlemi hayvansal ve bitkisel yağlarda farklı uygulanır.

Bitkisel yağlarda ilk işlem olarak temizleme uygulanır. Temizleme gerek meyve gerekse tohum ve çekirdek tanelerinde yapılmalıdır. Meyvelerin temizlenmesi yıkama ile yapılır. Tohum taneleri ise depoya veya işletmeye alınırken temizlenirler. Bu işlemde önce taneler eleklerden elenerek büyük yabancı maddelerden ayrılırlar. Daha sonra ayıklama masasında ayrı büyüklük ve şekildeki tanelerin spesifik ağırlık farkından faydalanarak ayrılmaları sağlanır. Aspiratörlerden temin edilen hava akımı hafif ve ağır kısımların ayrılmasına yardım eder.

Mıknatıslı ayırıcılar ise devamlı akım ile çalışan elektromıknatıslardır. Yağlı tohumlar tavalara gitmeden önce demir parçalarından temizlenmiş olmalıdır. Büyük parçalar eleklerle ayrılabilirler. Ayrılamiyanlar preslere kadar giderek orada tahribatlara sebep olurlar. Elektromıknatıslar genellikle eleklerden sonra monte edilirler. Eleklerle ayrılamiyan demir parçaları burada ayrılır. Kabuk soyma işleminde de bazı tohum tanelerinin kabukları soyulur.

Yağ hücrelerini parçalamadan, ne kadar yüksek basınç uygulanırsa uygulansın yağ çıkmaz. Onun için gerek preslemede, gerekse ekstraksiyonda yağ elde etmek için daima ufaltma işlemi uygulanır.

Hammaddeyi ön hazırlamadan geçirdikten sonra ya pres metodu uygulanarak ya da ekstraksiyon ile yağ elde edilir.

Ekstraksiyon metodunda yağ bir ekstraksiyon çözücüsü ile çekilir. Fakat her çözücü bu amaçla kullanılamaz. Zamanımızda ekstraksiyon çözücüsü olarak en çok kullanılan benzindir. Benzin, heksan ve heptan karışımıdır ve fiyatı ucuzdur. Yağdan kolay çıkar. Suda çözünmez. Yağı çözme kabiliyeti iyidir ve yağdan başka maddeyi çözmez. Gerekli önlemleri almak şartıyla iyi bir ekstraksiyon çözücüsüdür.

Benzinden başka, Benzen, Etan, Propan, Metil klorür, Florlu hidrokarbonlar, Alkoller, Karbon sülfür, etil asetat da çözücü olarak kullanılabilir (Alpar, 1973).

2.5.2. Yağların rafinasyonu

Değişik metodlarla elde edilen yağlar, ender olarak olduğu gibi kullanılırlar. Tereyağı ve hayvansal yemeklik yağlarda rafinasyon yapılmaz. Diğer yağlar rafinasyona tabi tutulurlar. Bilhassa ekstraksiyon ile elde edilen yağ rafine edilmelidir. Rafinasyon birçok kademe yapılır. Bunlar çöktürme, asit giderme, renk giderme ve koku gidermedir.

Çöktürme: Yağda çözülmüş olan protein, reçine ve fosforitleri yağdan çıkarmaktır.

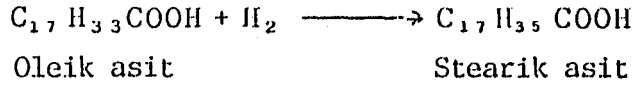
Asit giderme: Çöktürme işleminde kalan asidi veya yağın kendi serbest yağ asidini gidermek için yapılır.

Renk giderme: "Ağartma toprağı" ile yapılır. 90-100 °C sıcaklıkta % 2-3 ağartma toprağı ilavesiyle vakum altında yağların rengi giderilir. Teknik yağlarda renk giderme kimyasal yani yükseltgen maddelerle yapılır. Bu amaçla, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, hipokloritler ve Perkloratlar kullanılır.

Koku giderme: Vakumda su buharı ile yapılır. Sıcaklık etki süresi, buhar basıncı, yağın miktarı ve cinsine göre değişir (Alpar, 1973).

2.5.3. Sıvı yağların hidrojenasyonu

Sıvı yağların katı yağlardan farkı doymamış asitleri fazla miktarda kapsamasıdır. Yağların hidrojenasyonu ile bunlar doymuş yağlara dönüşürlür. Örneğin;



Hidrojenasyon, aktif hidrojen ile yapılır. Katalizörlerle gaz halinde hidrojen etki ettirilir. Hidrojen su gazından veya suyun elektrolizi ile elde edilir (Gülbaran, 1975).

2.6. Yağların Ağartılması

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı hammaddelerden elde edilen yağların renkleri, içerdikleri pigmentlerden kaynaklanmaktadır. Bu renk maddeleri bitkisel yağlarda alfa ve beta karoten, klorofil, ksantofil, gossypol ve antosiyanindir. Hayvansal yağlarda rastlanan renk maddelerin ise daha çok hayvanın yediği yemlerden kaynaklandığı bildirilmektedir. Ayrıca hamyağların renklerinin sadece içerdiği doğal renk maddelerinden ileri gelmediği, bunların yanında hammadde ve yağda oluşan bozunma tepkimelerine bağlı olarak renk veren hammaddelerden meydana geldiği bulunmuştur.

Özellikle hammaddelerin ve yağların uygun olmayan koşullarda depolanmaları, taşınmaları ve işlenmeleri sırasında, gerek yağın hemen tümünü oluşturan trigliseritlerde, gerekse yağ benzeri maddelerde oluşan oksidatif tepkimeler sonucu, hidroksi ve poliketo asitleri gibi yağa değişik renk veren maddeler oluşabilmektedir.

Aynı şekilde doğal yağlarda bulunan gamatokoferol ve gossypol ün oksidasyon ürünleri yağda kırmızı kahve gibi bir renk oluşumuna neden olurken, yağdaki karbonhidrat ve

proteinli maddeler arasındaki tepkimelerde yağ rengini koyulaştırmaktadır. Diğer taraftan yağdaki metal iyonlarından demir, ortamda serbest asitlerin bulunması halinde sarıdan kahverengiye kadar bir renk değişimine neden olurken, eser düzeydeki bakır türevleri yağın rengini yeşile dönüştürür (Kayahan, 1982).

Bu gibi nedenlerden dolayı yağlarda renk açma işlemi uygulanır. Ayrıca renk maddelerinin hidrojenasyon sırasında katalizör üzerine zehir etkisi göstermesi önlenir.

Yağlarda ağartma işleminin tek olumsuz yağı işlem sırasında beslenme fizyolojisi bakımından değeri olan bazı maddelerinde yağdan uzaklaşmış olmasıdır.

Eskiden renk açma işlemi oksidasyon ve redüksiyon maddeleri yardımıyla, renk veren maddeleri parçalayarak yapıldı. Bugün ise bu işlem ağartma toprakları ile yapılmaktadır. Böylece yağın ana bileşiklerindeki muhtemel kimyasal dönüşümleri derecede önlenmiş olur. Bugün ülkemizde yemeklik yağ sanayinde ağartma toprakları kullanılmaktadır (Kayahan, 1982).

Ağartma toprakları asit aktive montmorillonittir. Bunlar çeşitli pigmentlerin adsorplanmasında uzunca bir süredir kullanılırlar. Montmorillonitin yapısındaki partikül tabakası ve yüzeyin asitliği adsorpsiyon işleminde ana faktörü oluşturur (Taylor, 1987).

Yağların ağartma topraklarıyla ağartılmasında yağdaki renk veren maddeler giderilmekle birlikte rafinasyon işleminden arta kalan yapışkan maddeler, metal bulaşıkları ve oksidatif tepkimeler sonucu yağda oluşan oksipolimerizasyon ürünleri de yağdan alınmaktadır (Kayahan, 1982).

Ağartma kili, sıvı ve katı yağlarda istenmeyen maddeleri almak için kullanılan çok yönlü bir topraktır. Safsızlıkların ayrılabilmesi için kil tipi ve ağartma işleminin optimizasyonu gereklidir. Topraktaki basit de iimler istenmeyen maddelerin daha rahat adsorplanmasını sağlar (Zschau, 1987).

Yağların renginin açılmasında kullanılan ağartma topraklarının etkileri tam olarak açıklanamamaktadır. Bir grup araştırmacılar yağlardaki rengin ağartma topraklarıyla açılmasını, sadece bu toprakların adsorpsiyon gücüne dayalı fiziksel bir olay olarak nitelemektedir. Bazı araştırmacılar da, renk açma işleminde hem fiziksel hem de kimyasal olayların etkili olması nedeniyle bu olayı kimyasal olay olarak tanımlıyorlar. Bu araştırmacılar daha önceden yağda oluşan oksidatif tepkimelerin düzeyine bağlı olarak ağartma topraklarının dehidratize edici etkisi ile yağda konjugen yapının oluştuğunu belirterek olayda kimyasal tepkimelerin de yer aldığını belirtiyorlar.

Bununla birlikte renk açma işleminden sonra ağartma topraklarında kalan koyu renkli yağların, toprak yapısını bozmadan fiziksel yöntemlerle geri kazanılarak, toprakların tekrar kullanılabilmesi, olayın fiziksel nitelikte olmasına ağırlık kazandırmaktadır.

Brimberg tarafından ağartma topraklarıyla yapılan renk açma işleminin mekanizması incelenmiş ve ulaşılan sonuca göre, yağdaki renk maddeleri ortama kolloidal cisimcikler halinde dağılmış olup, yağa katılan toprak önce bu kolloidlerin dengesini kırmakta, daha sonra da toprak zerrecikleri tarafından tutulmaktadır. Bu oluşumda süre önemli bir faktördür.

Ney 100 °C'nin altında doğal ve aktive edilmiş topraklarda yaptığı renk açma denemelerinde gliserit moleküllerinde yer alan doymamış yapıdaki yağ asitlerinde geometrik izomeri dönüşümünün olmadığını ayrıca daha önce savunulduğu gibi zincir üzerindeki çift bağların yönü belli olmamak kaydıyla yer değiştirmede, ancak çalışma sıcaklığının 200-240 °C'ye yükseltildiğinde aktif toprakların % 35-52 oranında trans yağ asitlerinin oluşumuna ve zincir üzerindeki çift bağların yer değişimine neden olduğu fakat doğal topraklarda böyle bir etkinin söz konusu olmadığını saptamıştır. (Ney 1964)

Bugün özellikle yemeklik yağların ağartılmasında kullanılan doğal ve aktifleştirilmiş toprakların çeşitleri, bileşimleri, kristal yapıları ve üretim şekillerine ilişkin yeterli bilgiler bulunmaktadır. Bu bilgilere göre ağartma toprakları, doğal olarak aktif yapıda olabildikleri gibi, anorganik asit çözeltileriyle de aktifleştirilebilir. Doğal aktif yapıda olanlar Altapuljit, Montmorillonit, Bedelit, Hektoritdir. Bunlar kurutma ve öğütme gibi fiziksel işlemlerle kullanılabilir hale getirilebilirler. Kurz ve Pardun tarafından bildirildiğine göre, aktivasyonda doğada bulunan bentonitler içinde % 60-90 oranında yer alan montmorillonit kristallerindeki, Ca, Mg ve Na iyonları sıcak ve seyreltik HCl asit çözeltisi kullanarak hidrojen iyonlarıyla yer değiştirip aktive edilmektedir. Bu şekilde toprağın iç ve üst yüzeyinde gerçekleştirilen değişim onun ağartma kapasitesini artırmaktadır.

Aktif topraklar, elde edilmiş yöntemine bağlı olarak değişik oranlarda mineral asitleri içerirler. Bunlardan H_2SO_4 kullanılarak aktifleştirilen topraklar daha sonra yağların ağartılması sırasında yağda sülfürik asit esterleri oluşumuna neden olduğundan ve yağdan çok zor uzaklaşabildiğinden yağın tad ve kokusunu bozarlar. Hidroklorik asitin seyreltik çözeltileri ile aktifleştirilen topraklarda kalan mineral asit oranı ancak % 0.1 oranına değin yükselir (Kaufmann ve Mukherjee, 1968) ve kalan bu asidin toprağın pH derecesini düşürerek etkinliğini artırması dışında herhangi bir olumsuz etkisi saptanamamıştır.

Ağartma topraklarının değerlendirilmesinde toprağın renk açma gücü, yağın topraktan filtre edilebilme hızı ve toprak tarafından tutulan yağ miktarı önem taşımaktadır. Ağartma gücü adsorpsiyon ilkeleriyle sınırlıdır.

Naudet ve Drap topraktaki mineral asitin toprağın renk açma gücü üzerine etkili olmadığını yaptığı deneylerde saptamıştır. Ulaştıkları sonuca göre de aktif topraklarda saptanan ağartma gücü farklılığının, rengi açılan

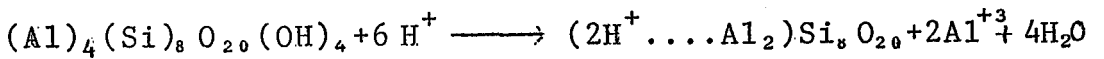
yağdaki sabun kalıntısından kaynaklandığını ve pH değeri düşük toprakların, adsorplamayı engelleyen sabunu daha fazla parçalamaları sonucu, daha etkili bir renk açılımı sağladıklarını belirtmişlerdir.

Yağların renginin ağartma topraklarıyla açılmasında, işlem sıcaklığı ve süresi işlemde vakum uygulanıp, uygulanmaması katılan toprak miktarı ve rengi açılan yağın niteliği gibi değişik koşullar etkilidir (Kayahan, 1982).

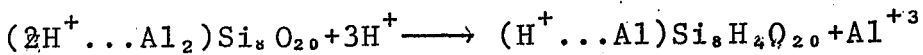
Asit aktivasyonu, bentonitin morfolojik özellikleri yanında, yapısında ve kimyasal özelliklerinde değişikliklere sebep olur. Aktivasyon, asitin derişimine, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak değişim gösterir. Bentonit üzerinde asit etkisi, ağartma gücünün yüzey alanına bağlılığı kadar, mikropor hacmine da bağlıdır (Fahn, 1973).

İyon değiştirme yetenekleri yüksek olan montmorillonitleri büyük oranda içeren toprakların sıcak ve seyreltik asit çözeltileri ile işlenmeleri bentonitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek ağartma güçlerini artırır.

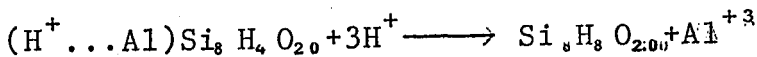
Asit aktivasyonu sırasında motmorillonit kristallerine (H^+) iyonlarının bağlanması, şu akış içinde meydana gelmektedir. (Kögler, 1963).



bu eşitliğe göre aktivasyon işleminin ilk aşamasında kristal yapıdaki Alüminyum iyonlarının yarısı çözülmektedir.



Aktivasyon işlemine devam edilmesi halinde kristal yapıdaki Alüminyum iyonlarından bir kısmı daha çözülmektedir.



Son eşitliklerde görüldüğü gibi asit aktivasyonu sırasında ortamdaki asit fazlalığının kristal yapıdaki Alüminyum

tümünüyle çözdüğü ve buna bağlı olarak da toprağın renk açma gücünün tümünüyle yok olmasına neden olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle asitle aktifleştirilen ağartma topraklarının üretiminde, her bir hammadde için uygun aktivasyon koşullarının ayrı ayrı belirlenmesi bir zorunluluktur.

Aktivasyona yarayırlı toprakların asit ile aktifleştirilmelerinde işlemin etkinliğini; kullanılan asit çözeltisinin konsantrasyonu, asit/toprak oranı, işlem sıcaklığı ve süresi etkilemektedir (Grim, Guillaumin ve Pertuisot, 1968).

Aktifleştirme işlemiyle, kullanılan asit çözeltisinin konsantrasyonuna, asit/toprak oranına bağlı olarak toprağın kimyasal yapısı yanında fiziksel özelliklerinde de değişimler meydana gelmektedir. Fahn (1973) tarafından da belirtildiği gibi aktivasyon işlemi sonucu toprağın spesifik yüzeyi artmakta, küçük partiküllerin oluşması sonucu hacim ağırlığı düşmekte, toprağın gözenekliliği de artmaktadır.

Asit ile aktifleştirme işlemi, mineralde zaten bulunan özelliklerin, mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan, arttırılması işlemidir. Bentonit kilini oluşturan başlıca mineral olan montmorillonitin, yapısındaki Alüminyum ve Silisyum iyonlarının bazıları demir, kalsiyum, magnezyum ve alüminyum ile yer değiştirir. Bu doğal yer değiştirme sonucu çıkan yük dengesizliği, birim tabakalar arasındaki kalsiyum, magnezyum, potasyum ve hidrojen gibi değişebilir katyonlar ile dengelenir. Bu yüzden değişik yataklardan çıkarılan montmorillonit mineralleri farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Bu farklılıklar elde edilecek aktifleştirilmiş toprağın da özelliklerini etkiler.

Montmorillonitin inorganik asitlerle tepkimesi sonucu, kalsit gibi safsızlıklar çözünür, değişebilir katyonlar hidrojen iyonu ile yer değiştirir ve tetrahedral tabakadaki bazı alüminyum iyonları ile, oktahedral tabakadaki bazı demir, alüminyum ve magnezyum iyonları çözünür (Saygın ve Kayahan, 1984).

Ağartma toprakları yüzyıldan daha fazla süredir yağların rafinasyonunda kullanılmaktadır. 1970 yılından itibaren önemi hızla artmaktadır. Bugün ağartma toprağı, sabun kalıntıları, oksidasyon ürünlerini, renk veren pigmentleri ve ağır metalleri adsorplayan olarak kullanılır (Zschau, 1985).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmada Eskişehir yöresinden temin edilen dört çeşit kil örneği ile Ankara yöresinden Karakaya kili ve M.T.A.'dan alınan Madak kili olmak üzere altı çeşit kil üzerinde çalışılmıştır. Kil örneklerinin ağartma deneylerinde kullanılabilmesi için önce iki değişik yöntemle aktivasyonları yapılmıştır. Ham killerin yine iki değişik yöntemle katyon değişim kapasiteleri tayin edilmiştir.

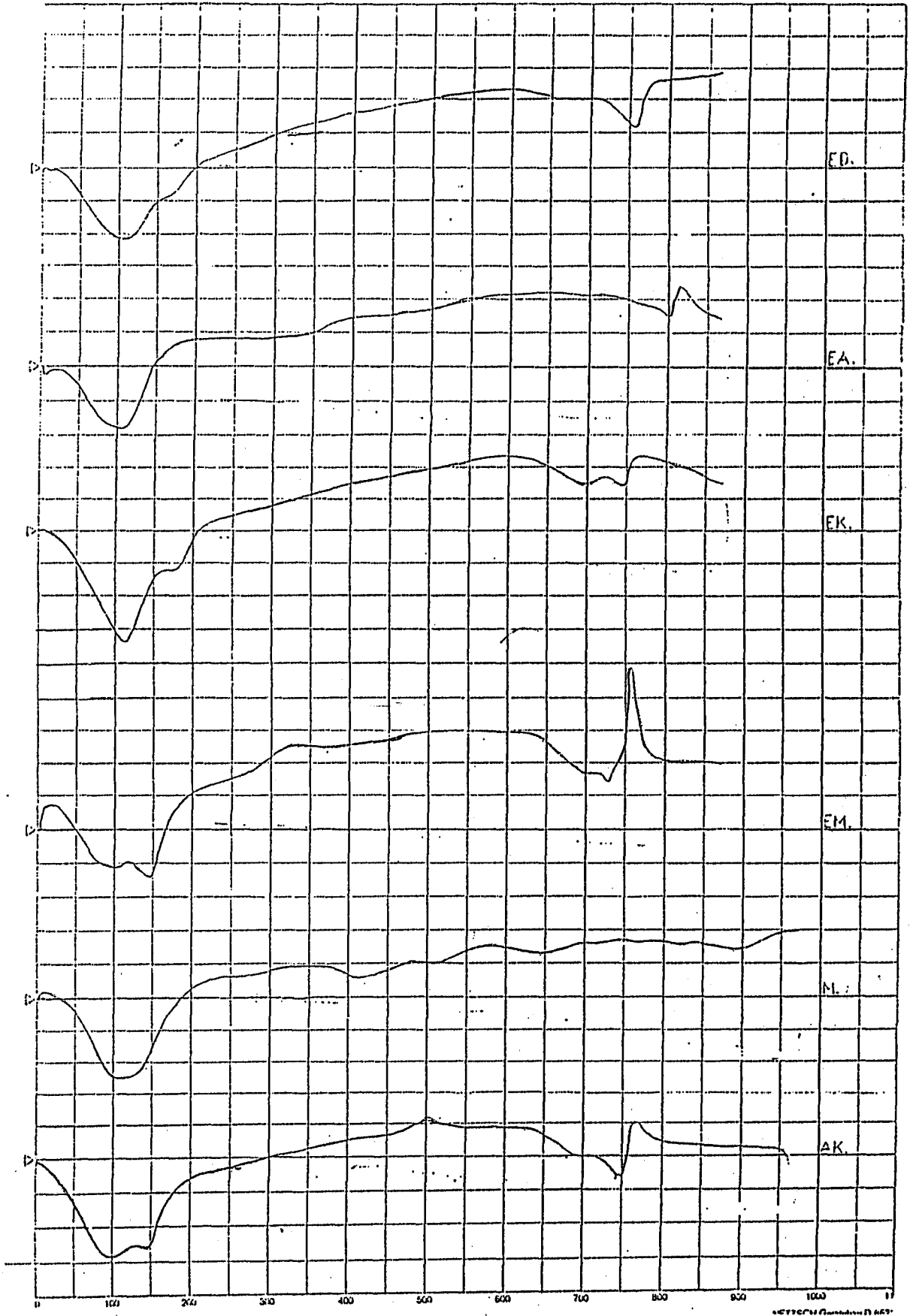
Ayrıca aynı killerin ham hallerinin, boyar madde olarak metilen mavisi kullanılarak, boyar madde adsorpsiyonuna bakılmış, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermeleri çizilmiştir. Her iki izotermin sabit değerleri hesaplanmıştır.

3.1. Kullanılan Ham Killerin Özellikleri

Kullanılan ham killerin yapısını belirlemek için killerin kimyasal analizi yapılmış ve DTA eğrileri çizilmiştir.

Öğütülüp 200 mesh elekten elenmiş kil örnekleri 105 °C'de 2 saat süre ile kurutularak kimyasal analize hazırlanmıştır. Killerdeki SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO kütlelesel yöntemle, MgO hacımsal yöntemle, Na_2O , K_2O ise alev fotometresi ile yüzde miktar olarak bulunmuştur. 1000 °C'de killerin kızdırma kayıpları (KK) tayin edilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Ham kil örneklerinin NETZSCH marka diferansiyel termal analiz cihazı kullanılarak 10 °C/dak ısıtma hızı ile çekilen DTA eğrileri Şekil 3.1'de verilmiştir. Şekilde Eskişehir Demirliköy (ED), Eskişehir Ahiler (EA), Eskişehir Kalabak (EK), Eskişehir Mihaliççık (EM), Madak (M), Ankara Karakaya (AK) harfleri ile gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Killerin DTA eğrileri

Çizelge 3.1. Killerin kimyasal analiz sonuçları

kilin temin edildiği bölge	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	KK
Eskişehir Demirliköy	62	20.02	0.98	5.00	1.76	1.92	0.55	8
Eskişehir Ahiler	66	16.80	0.02	0.00	0.05	0.41	0.75	16
Eskişehir Kalabak	55	20.00	2.40	4.30	0.89	6.00	1.80	8.66
Eskişehir Mihaliççık	54	16.04	2.41	2.35	0.01	1.98	10.50	13
Madak	57	20.27	8.20	0.52	0.50	0.72	0.68	11.90
Ankara Karakaya	50	14.100	5.20	4.15	1.72	2.70	11.70	10.40

3.2. Asit İle Aktivasyon Deneyleri

Kil örnekleri aktivasyon deneylerinden önce öğütülerek 200 mesh elekten elenmiş ve 105 °C'de kurutulularak aktivasyona hazırlanmıştır. Aktivasyon işlemi yaş aktivasyon ve kuru aktivasyon olarak iki şekilde yapılmıştır.

3.2.1. Yaş yöntemle aktivasyon

Elenip kurutulularak hazırlanan kil örnekleri ağırlıkça Asit/kil oranı 0.2 ; 0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 olacak şekilde H₂SO₄ ile karıştırılmıştır. Bu karışıma su ilave edilmiş ve süspansiyon haline getirilen karışım geri soğutucu altında altı saat kaynatılmıştır. Aktifleştirme işlemi tamamlanan killer vakumda Whatman 42 süzgeç kâğıdından süzülerek yıkanmıştır. Yıkama işlemine süzüntü SO₄⁻² iyonu içermiyene kadar devam edilmiştir. Daha sonra 90 °C'de 14 saat süre ile kurutulmuş, kurumuş kil örnekleri yeniden 200 mesh elekten elenerek şişelenmiştir (Yalçın, 1978).

3.2.2. Kuru yöntemle aktivasyon

Hazırlanan kil örneklerinden beşer gramlık tartımlar alınmıştır. Bu tartımların üzerine 2M H₂SO₄ çözeltisinden ağırlıkça Asit/kil oranı 0.2 ; 0.3 ; 0.4 ; 0.5 ; 0.6 ; 0.7 olacak şekilde ilave edilmiştir.

Katılan asit çözeltisi ile kil örneğinin pasta haline gelmesine dikkat edilmiştir. Bu kıvamı sağlayabilmek için de gerektiği zamanda bir miktar su ilave edilmiştir. Daha sonra karışım bir bağıtle iyice karıştırılmış, homojen bir karışım sağlandıktan sonra etüvde 150 °C'de 4 saat süre ile tutularak aktivasyon işlemi yapılmıştır. Etüvden alınan aktif topraklar az bir miktar su ile behere alınıp üzerine eşit hacimde su ilave edilmiştir. Karıştırılarak hazırlanan süspansiyonlar vakumda Whatman 42 süzgeç kağıdından süzölmüş ve süzöntü SO₄⁻² iyonu içermiyene kadar yıkanmıştır. Aktif kil 105 °C'de 14 saat süre ile kurutulup 200 mesh elekten elenip şişelenmiştir (Çakıcıoğlu vd., 1985).

3.3. Ağartma Deneyleri

Ağartma deneylerinde üç çeşit ham yağ kullanılmıştır. Bu yağlar İzmir Turyağ Fabrikasından alınan nötr pamuk yağı, soya yağı ve ayçiçek yağıdır. Değişik asit/kil oranlarında yaş ve kuru yöntem aktivasyonu ile hazırlanan kil örnekleri bu üç çeşit yağ ile tek tek ağartmaya tabi tutulmuştur. Ağartma sonrası renk değişimi ithal ağartma toprağı olan ve halen yağ sanayinde ağartma toprağı olarak kullanılan Tonsil Optimum FF in kullanılan yağlarla ağartma sonucu verdiği renk değişimi ile kıyaslanmıştır.

Deneylerde renk değişimi spektrofotometrede absorbans olarak ölçölmüş spektrofotometre olarak da PERKIN-ELMER (Coleman 124) cihazı kullanılmıştır.

Ağartma deneylerinde ağırlıkça kil/yağ oranını 0,02 olarak sağlayabilmek için 50 g yağ, 1 g kil ile oda sıcaklığında ağartma kabında karıştırılmıştır. Karışım ısıtıcılı, manye-

tik karıştırıcıda vakum altında ısıtılmış ve karışımın sıcaklığı on dakikada 90 °C'ye ulaşacak şekilde elektrikli ısıtıcı ayarlanmıştır. 90 °C'de 20 dakika süre ile karıştırılarak ısıtmaya devam edilmiştir. 50°C-60 °C'ye kadar vakum altında soğuyan karışım, vakum uygulanarak süzölmüş ve kil yağdan ayrılmıştır. Ağartılmış yağın rengi spektrofotometrede tayin edilmiştir (Çakıcıoğlu vd., 1985).

3.3.1. Ham pamuk yağının ağartılması

Pamuk yağı için spektrofotometrede yapılan taramada absorpsiyonun en fazla olduğu dalga boyu 408 nm olarak bulunmuştur ve tüm ölçümler bu dalga boyunda alınmıştır.

Ham pamuk yağının 408 nm de absorpsiyon değeri 1.58, Tonsil optimum FF ile pamuk yağı ağartılmasından sonra aynı dalga boyunda yağın ölçülen absorpsiyon değeri ise 0.49 olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.2. Pamuk yağının aktif killerle ağartılmasından sonra, ağartılmış yağın 408 nm deki Absorpsiyon değerleri

Eskişehir Demirliköy kili

<u>Kuru yöntemle aktivasyon</u>		<u>Yağ yöntemle aktivasyon</u>	
<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>	<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.50	0.2:1	0.51
0.3:1	0.46	0.3:1	0.51
0.4:1	0.45	0.4:1	0.48
0.5:1	0.475	0.5:1	0.50
0.6:1	0.495	0.6:1	0.65
0.7:1	0.51		

Eskişehir Ahiler Kili

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.58
0.3:1	0.54
0.4:1	0.53
0.5:1	0.57
0.6:1	0.61
0.7:1	0.73

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.65
0.3:1	0.60
0.4:1	0.61
0.5:1	0.64
0.6:1	0.73

Eskişehir Kalabak Kili

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.65
0.3:1	0.50
0.4:1	0.48
0.5:1	0.44
0.6:1	0.51
0.7:1	0.53

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.69
0.3:1	0.68
0.4:1	0.68
0.5:1	0.58
0.6:1	0.71

Eskişehir Mihalıççık Kili

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.70
0.3:1	0.64
0.4:1	0.595
0.5:1	0.615
0.6:1	0.64
0.7:1	0.64

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.66
0.3:1	0.62
0.4:1	0.50
0.5:1	0.52
0.6:1	0.53

Madak Kili

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.52
0.3:1	0.51
0.4:1	0.54
0.5:1	0.56
0.6:1	0.55
0.7:1	0.52

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.64
0.3:1	0.63
0.4:1	0.63
0.5:1	0.66
0.6:	0.67

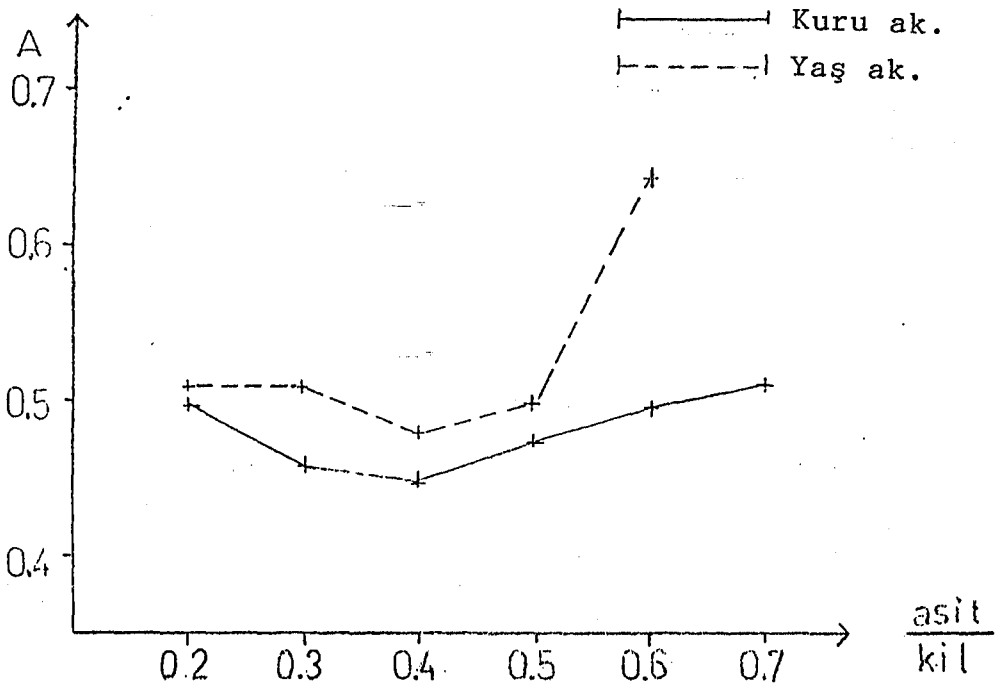
Ankara Karakaya kili

Kuru yöntemle aktivasyon

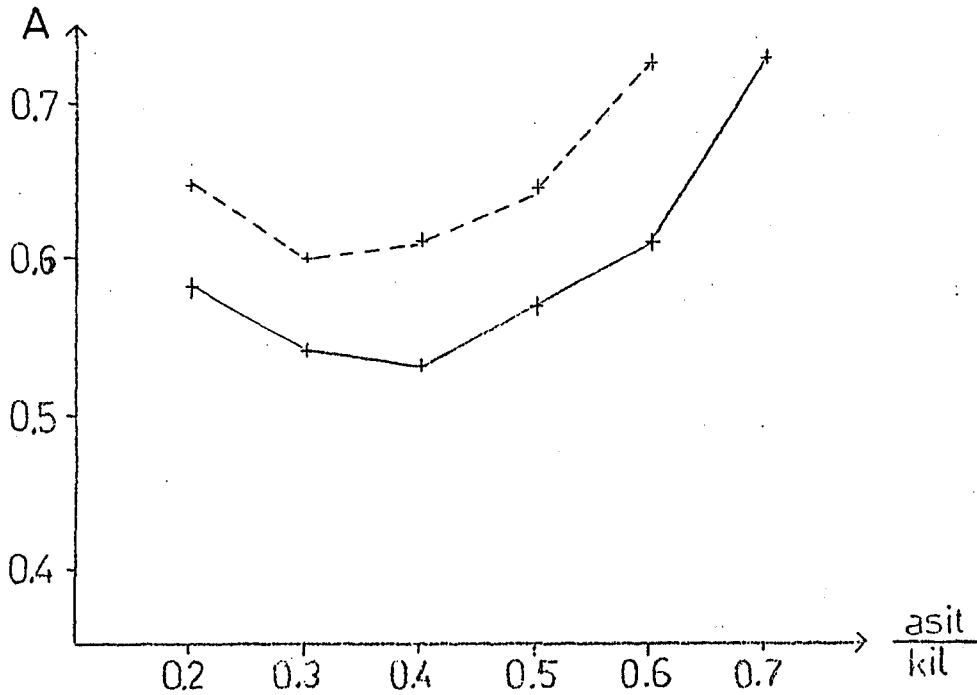
<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.68
0.3:1	0.50
0.4:1	0.49
0.5:1	0.62
0.6:1	0.59
0.7:1	0.59

Yaş yöntemle aktivasyon

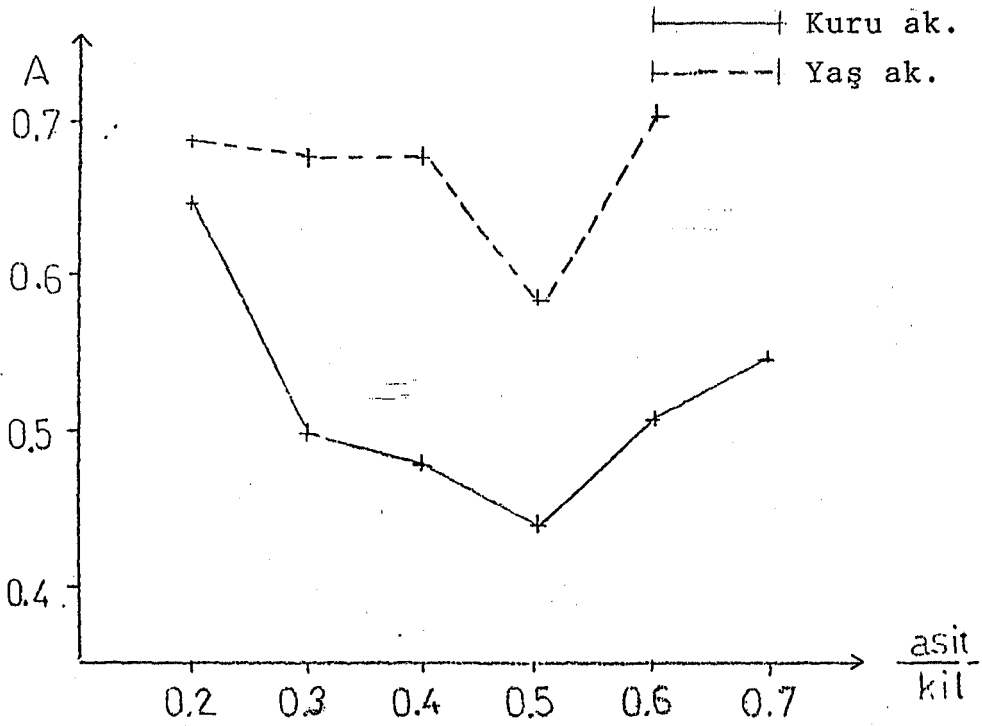
<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.72
0.3:1	0.64
0.4:1	0.59
0.5:1	0.64
0.6:1	0.61



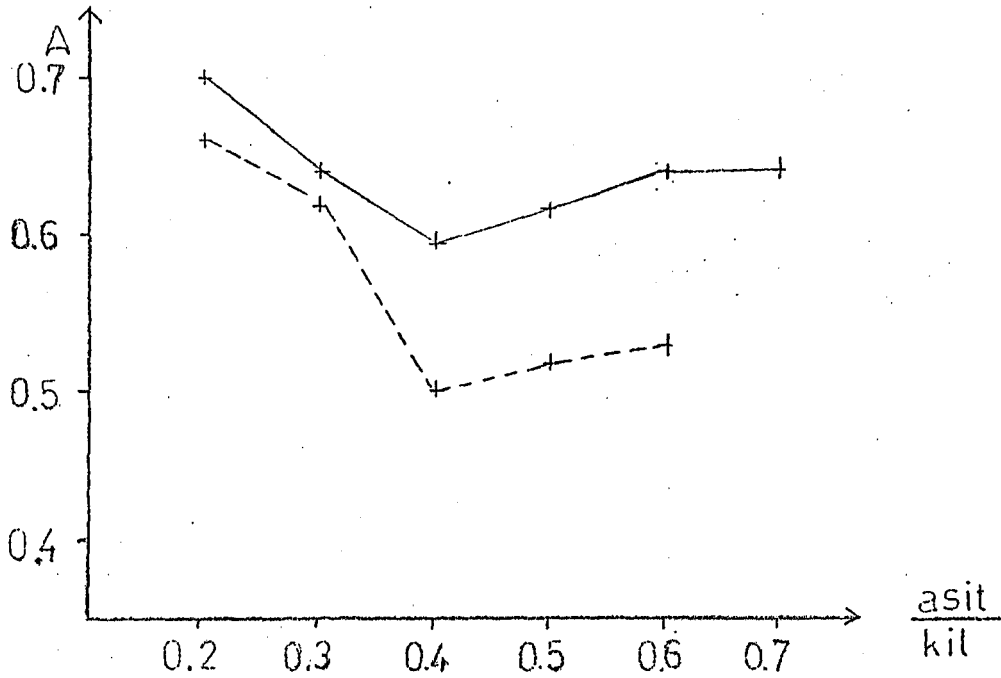
Şekil 3.2. Eskişehir Demirliköy kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



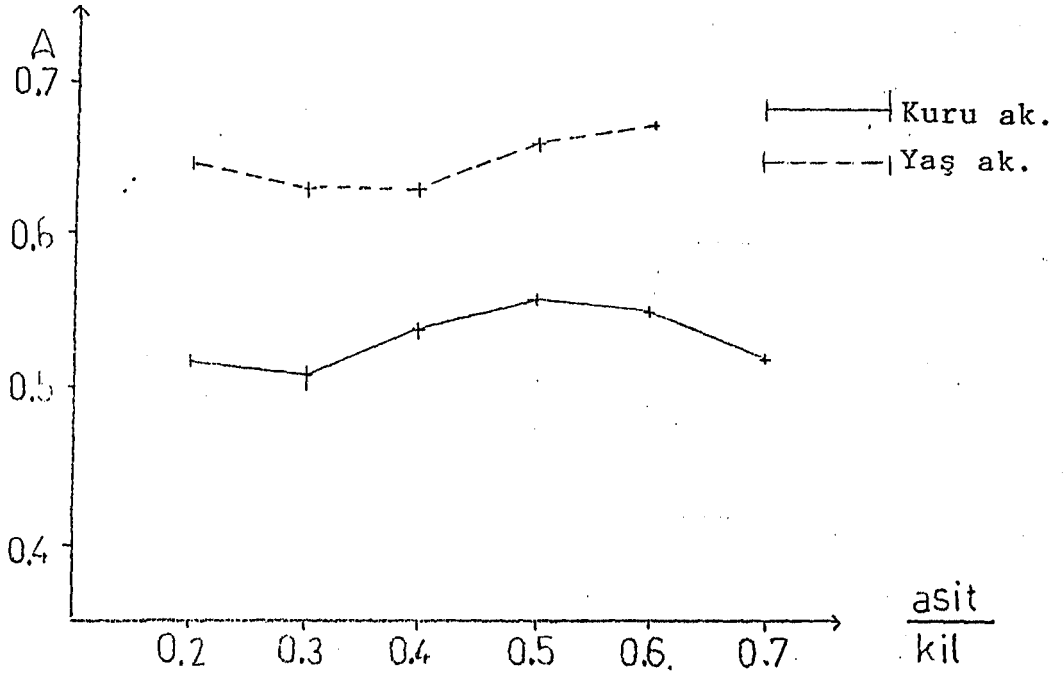
Şekil 3.3. Eskişehir Ahiler kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



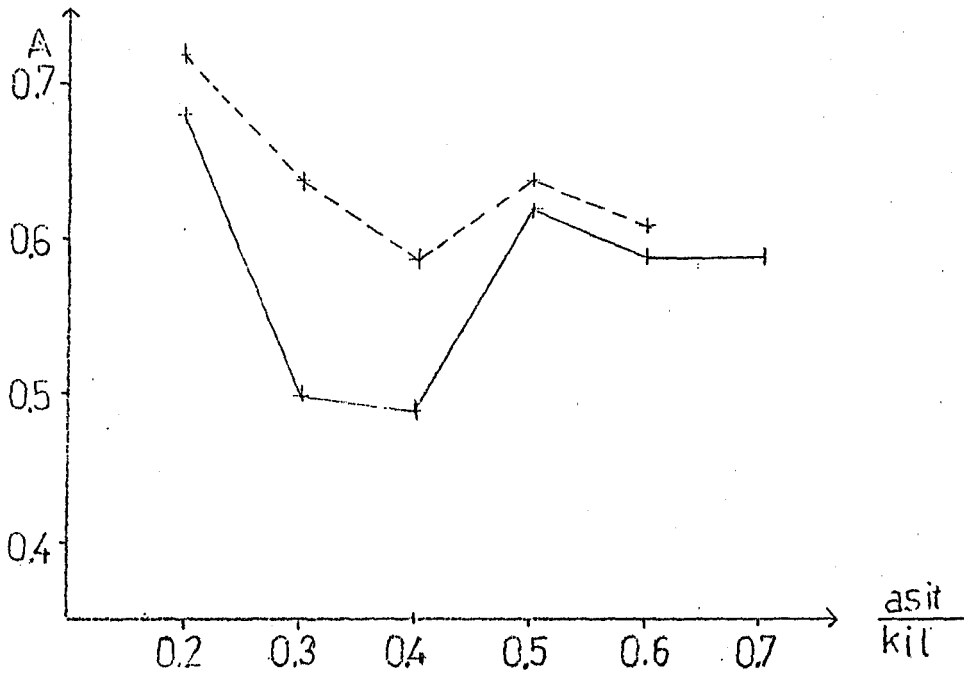
Şekil 3.4. Eskişehir Kalabak kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



Şekil 3.5. Eskişehir Mihaliççık kili ile ağartılmış pamuk yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



Şekil 3.6. Madak kili ile ağartılmış pamuk yağı absorban değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



Şekil 3.7. Ankara Karakaya kili ile ağartılmış pamuk yağı absorban değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı

3.3.2. Soya yağının ağartılması

Soya yağı için yapılan spektrofotometrik taramada en uygun dalga boyu 453 nm olarak bulunmuştur. Bu deneyde kullanılan ham yağın renk şiddetinin çok fazla olması nedeniyle benzen ile seyreltme yoluna gidilmiştir. Hacmen yağ/benzen oranı 1/5 olacak şekilde benzen ile seyreltilmiş ve bulunan tüm değerler çözelti halindeki yağ örnekleri üzerinden verilmiştir. Bu seyreltme sonucunda ham soya yağının Absorbansı 1,18 olarak ölçülmüştür. Tonsil optimum FF in ise soya yağını ağartma değeri yine aynı oranda seyreltme sonucu 0,08 olarak bulunmuştur. Ayrıca killerin ham hallerinin de ağartma değerleri bulunmuştur.

Çizelge 3.3. Soya yağının aktif killlerle ağartılmasından sonra, ağartılmış yağın 453 nm deki Absorbans değerleri

Eskişehir Demirliköy kili

Ham kil kullanılarak yapılan ağartma sonucu 453 nm de, ağartılmış yağın absorbans değeri 0.67'dir.

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.44
0.3:1	0.41
0.4:1	0.40
0.5:1	0.36
0.6:1	0.36
0.7:1	0.40

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.49
0.3:1	0.42
0.4:1	0.39
0.5:1	0.43
0.6:1	0.45

Eskişehir Ahiler Kili

Ham kil kullanılarak yapılan ağartma sonucu 453 nm de, ağartılmış yağın absorbands değeri 0.57 dir.

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.35
0.3:1	0.24
0.4:1	0.25
0.5:1	0.34
0.6:1	0.50
0.7:1	0.52

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.29
0.3:1	0.20
0.4:1	0.19
0.5:1	0.22
0.6:1	0.28

Eskişehir Kalabak kili

Ham kil kullanılarak yapılan ağartmada yağın absorbandsı 0.74 olarak ölçülmüştür.

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.42
0.3:1	0.31
0.4:1	0.29
0.5:1	0.26
0.6:1	0.28
0.7:1	0.28

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.59
0.3:1	0.56
0.4:1	0.56
0.5:1	0.55
0.6:1	0.58

Eskişehir Mihaliççık kili

Ham kil kullanılarak yapılan soya yağı ağartılmasında absorbands 0.66 olarak ölçülmüştür.

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.39
0.3:1	0.20
0.4:1	0.20
0.5:1	0.28
0.6:1	0.29
0.7:1	0.33

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.16
0.3:1	0.15
0.4:1	0.10
0.5:1	0.13
0.6:1	0.14

Mıdak kili

Ham kil kullanılarak yapılan soya yağı aratmasında absorbands 0.46 olarak bulunmuştur.

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.20
0.3:1	0.15
0.4:1	0.14
0.5:1	0.18
0.6:1	0.19
0.7:1	0.27

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.48
0.3:1	0.35
0.4:1	0.32
0.5:1	0.38
0.6:1	0.41

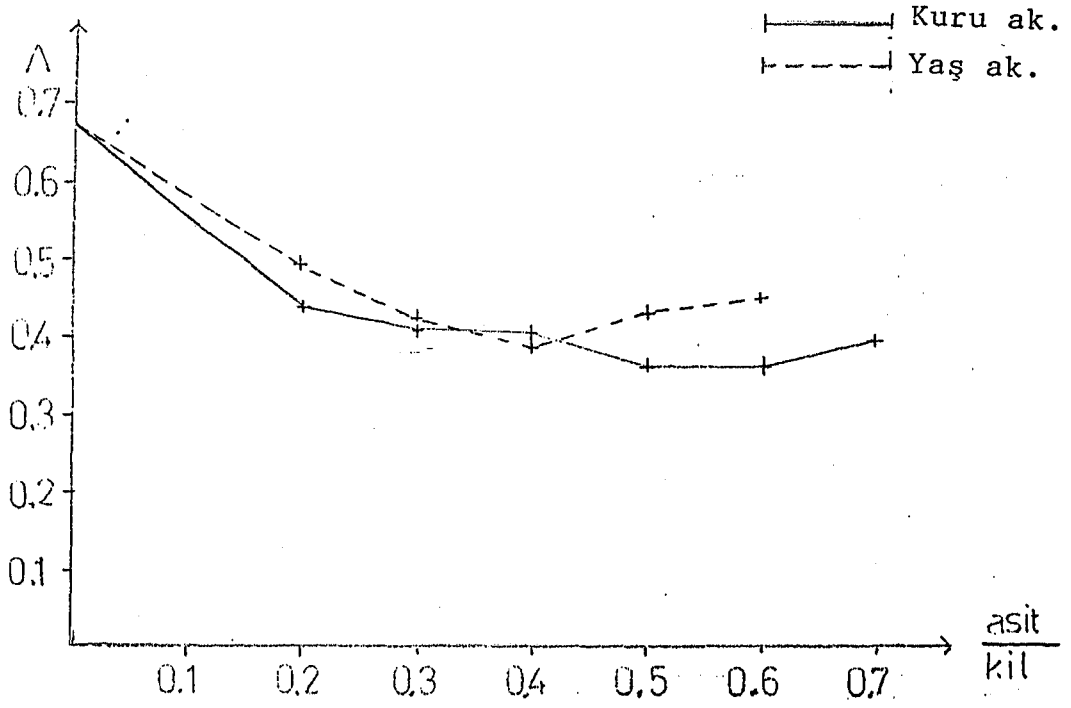
Ankara karakaya kili

Ham kil kullanılarak yapılan soya yağı ağartılmasında absorbanş 0.72 olarak bulunmuştur.

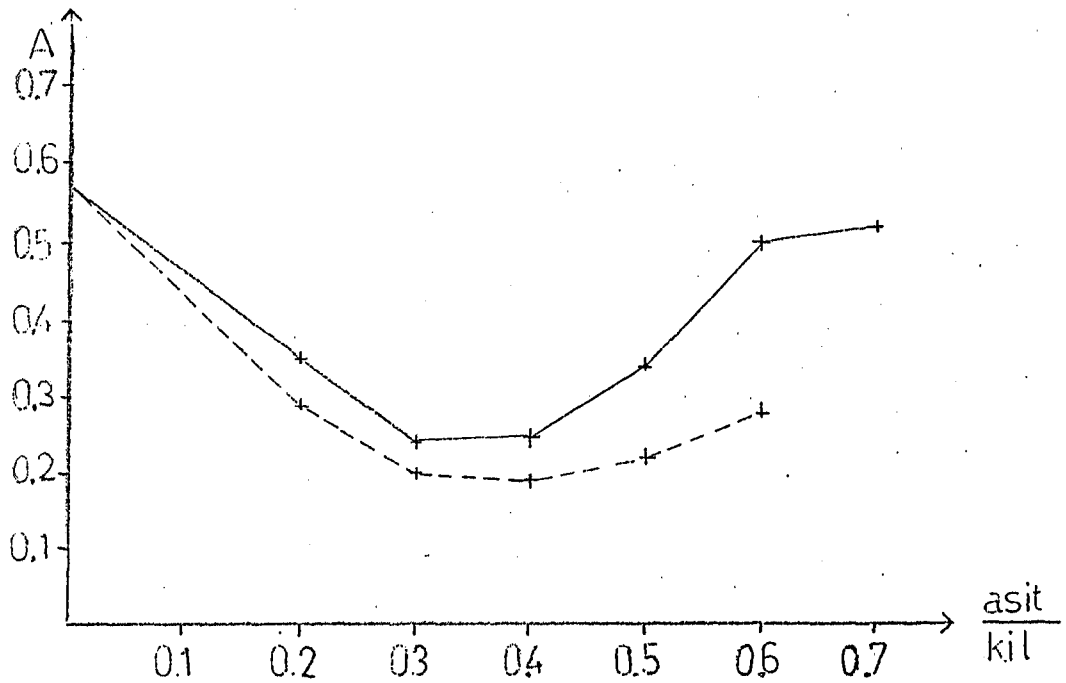
Kuru yöntemle aktivasyonYaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.32
0.3:1	0.22
0.4:1	0.16
0.5:1	0.18
0.6:1	0.28
0.7:1	0.29

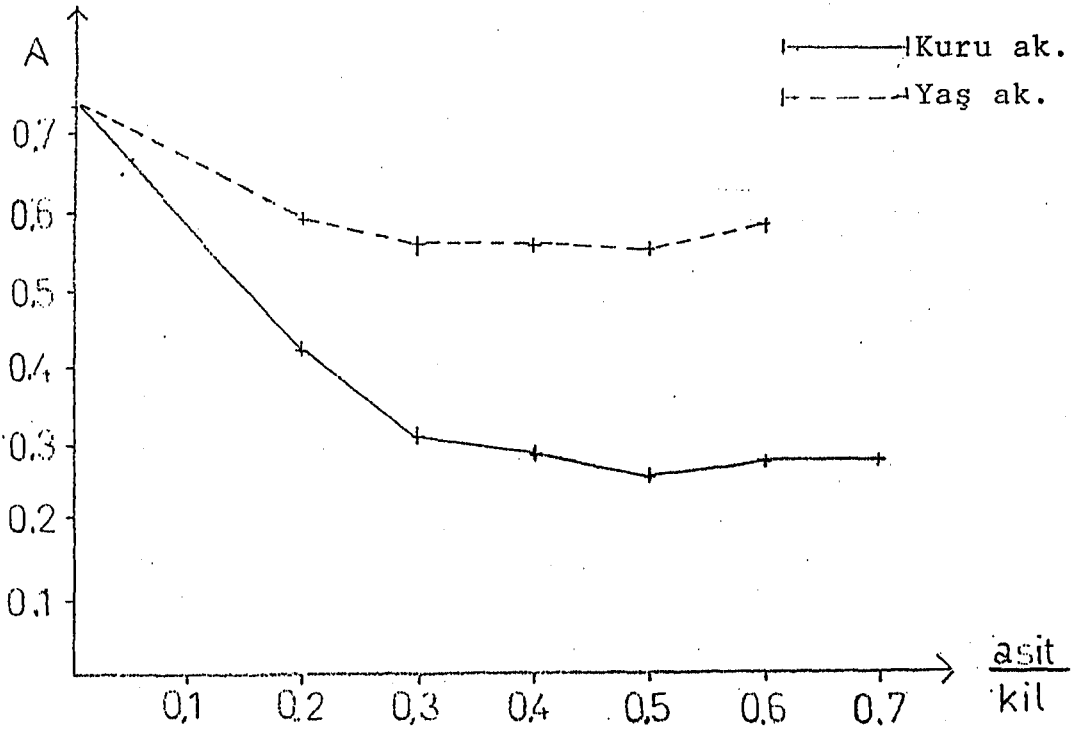
<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.34
0.3:1	0.24
0.4:1	0.15
0.5:1	0.08
0.6:1	0.11



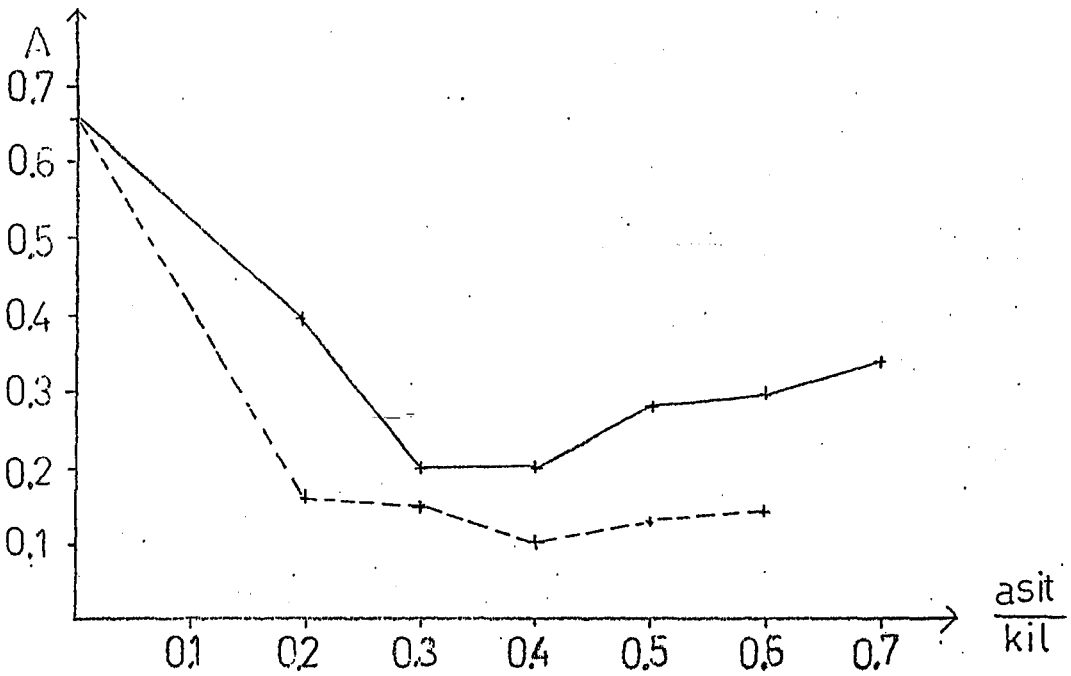
Şekil 3.8. Eskişehir Demirliköy kili ile ağartılmış soya yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



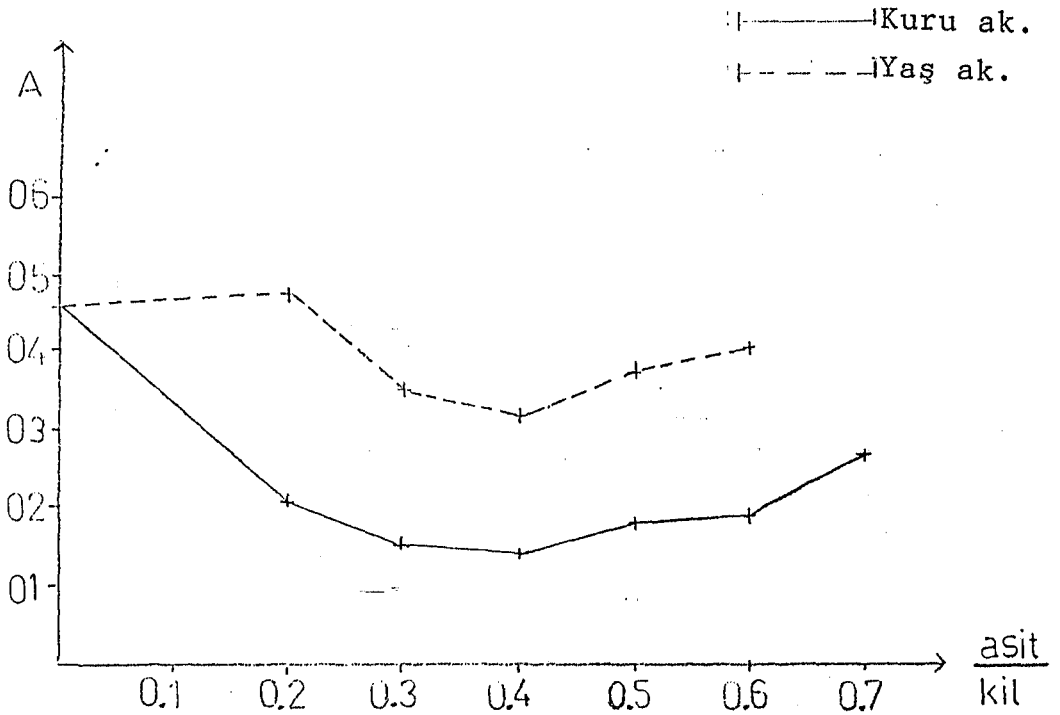
Şekil 3.9. Eskişehir Miler kili ile ağartılmış soya yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



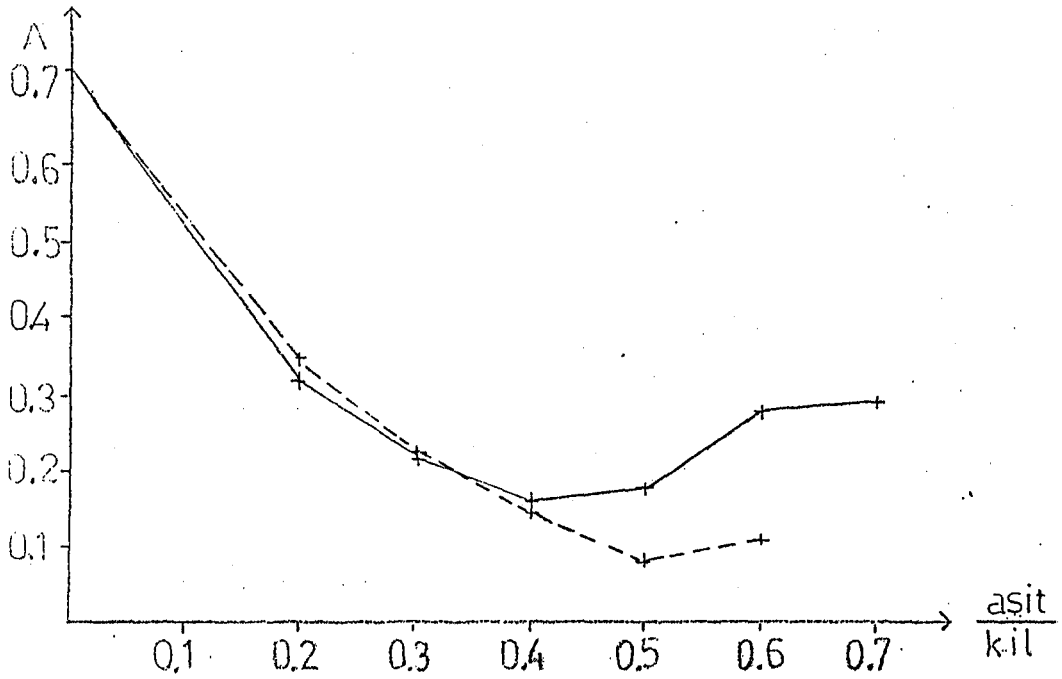
Şekil 3.10. Eskişehir Kalabak kili ile ağartılmış soya yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



Şekil 3.11. Eskişehir Miliç çök kili ile ağartılmış soya yağı absorbands değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



Şekil 3.12. Madak kili ile ağartılmış soya yağı absorban değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



Şekil 3.13. Ankara Karakaya kili ile ağartılmış soya yağı absorban değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı

3.3.3. Ayçiçek yağıının ağartılması

Ayçiçek yağı için yapılan spektrofotometredeki taramada bulunan en uygun dalga boyu 456 nm dir. Bu dalga boyunda ham yağın ölçülen absorbands değeri 0.57 dir. Ham yağın Tonsil optimum FF ile yapılan ağartılmasında ise absorbands değeri 0.09 olarak bulunmuştur. Ayrıca kil örneklerinin ham hallerinde ağartma sonuçları absorbands olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.4. Ayçiçek yağının aktif killerle ağartılmasından sonra ağartılmış yağın 456 nm deki absorbands değerleri

Eskişehir Demirliköy kili

Ham kil kullanılarak yapılan ayçiçek yağının ağartılmasında absorbands 0.25 olarak ölçülmüştür.

Kuru yöntemle aktivasyon

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>	<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.13	0.2:1	0.11
0.3:1	0.12	0.3:1	0.10
0.4:1	0.09	0.4:1	0.09
0.5:1	0.12	0.5:1	0.12
0.6:1	0.13	0.6:1	0.18
0.7:1	0.15		

Eskişehir Ahiler kili

Ham kil kullanılarak yapılan ayçiçek yağı ağartılmasında absorbands 0.21 olarak bulunmuştur.

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.13
0.3:1	0.12
0.4:1	0.08
0.5:1	0.09
0.6:1	0.12
0.7:1	0.20

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.10
0.3:1	0.07
0.4:1	0.05
0.5:1	0.09
0.6:1	0.12

Eskişehir kalabak kili

Ham kil kullanılarak yapılan ayçiçek yağı ağartılmasında absorbands 0.26 bulunmuştur.

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.26
0.3:1	0.13
0.4:1	0.11
0.5:1	0.10
0.6:1	0.11
0.7:1	0.12

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.12
0.3:1	0.11
0.4:1	0.09
0.5:1	0.12
0.6:1	0.13

Eskişehir Mihaliççık kili

Ham kil kullanılarak yapılan ayçiçek yağı ağartılmasında absorban 0.57 bulunmuştur.

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.17
0.3:1	0.16
0.4:1	0.10
0.5:1	0.12
0.6:1	0.14
0.7:1	0.18

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.12
0.3:1	0.10
0.4:1	0.08
0.5:1	0.07
0.6:1	0.10

Mıqdak kili

Ham kil kullanılarak yapılan ayçiçek yağı ağartılmasında absorbans 0.12 bulunmuştur.

Kuru yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.18
0.3:1	0.14
0.4:1	0.09
0.5:1	0.10
0.6:1	0.14
0.7:1	0.15

Yaş yöntemle aktivasyon

<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.13
0.3:1	0.10
0.4:1	0.08
0.5:1	0.11
0.6:1	0.13

Ankara karakaya kili

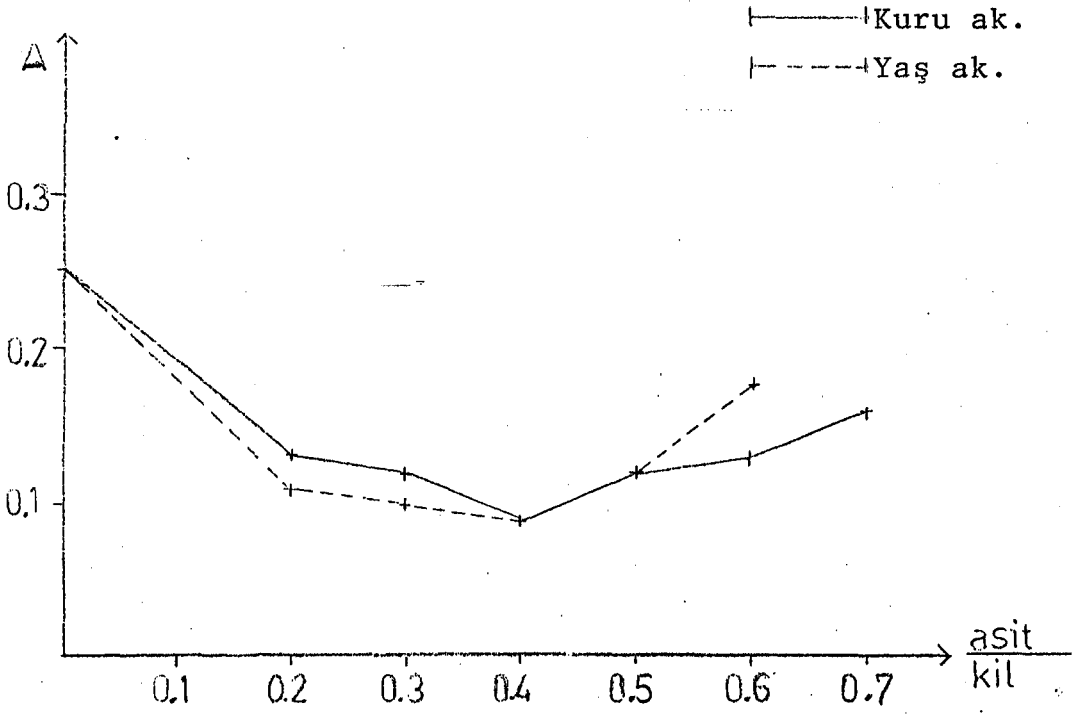
Ham kil kullanılarak yapılan ayçiçek yağı ağartılmasında absorban 0.48 olarak bulunmuştur.

Kuru yöntemle aktivasyon

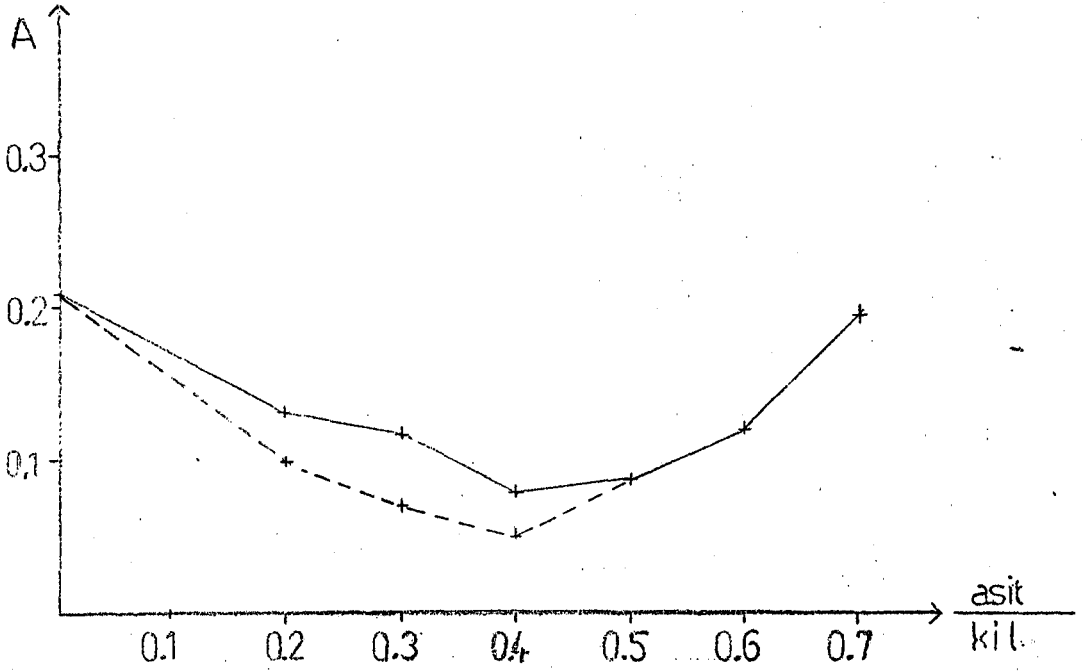
<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.18
0.3:1	0.11
0.4:1	0.11
0.5:1	0.09
0.6:1	0.10
0.7:1	0.19

Yaş yöntemle aktivasyon

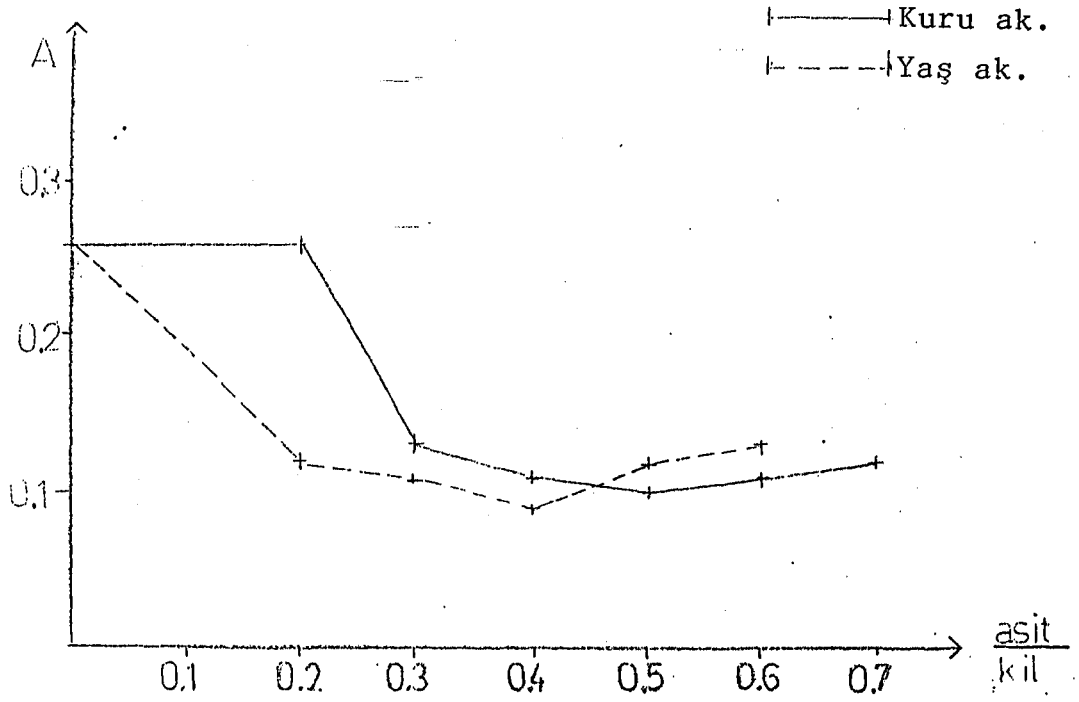
<u>Asit/kil</u>	<u>A</u>
0.2:1	0.09
0.3:1	0.07
0.4:1	0.05
0.5:1	0.10
0.6:1	0.14



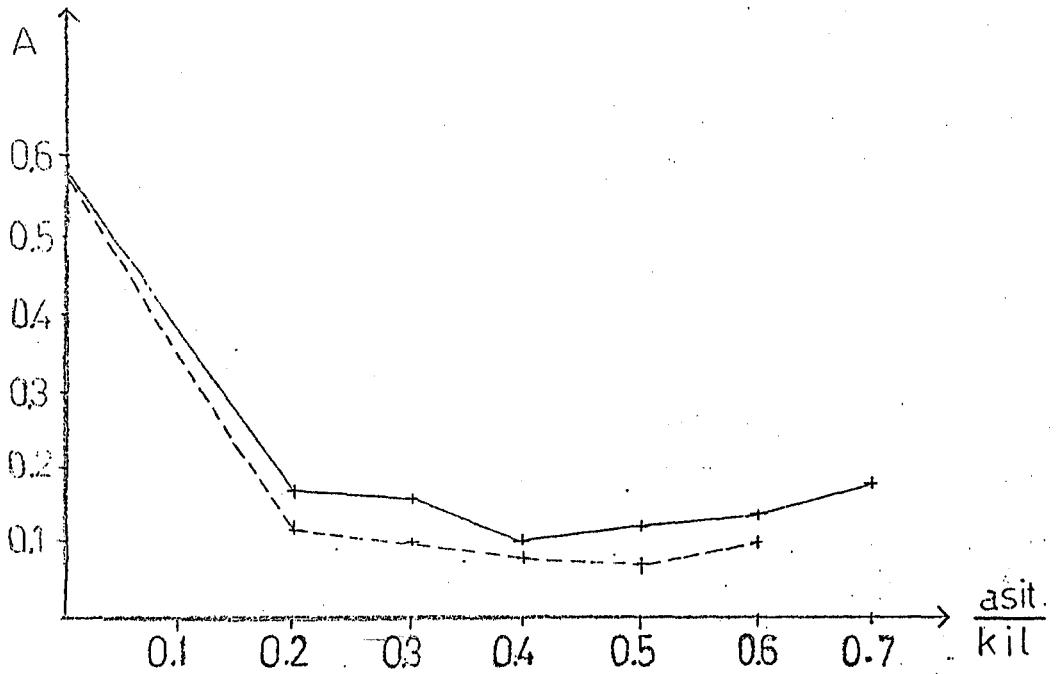
Şekil 3.14. Eskişehir Demirliköy kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



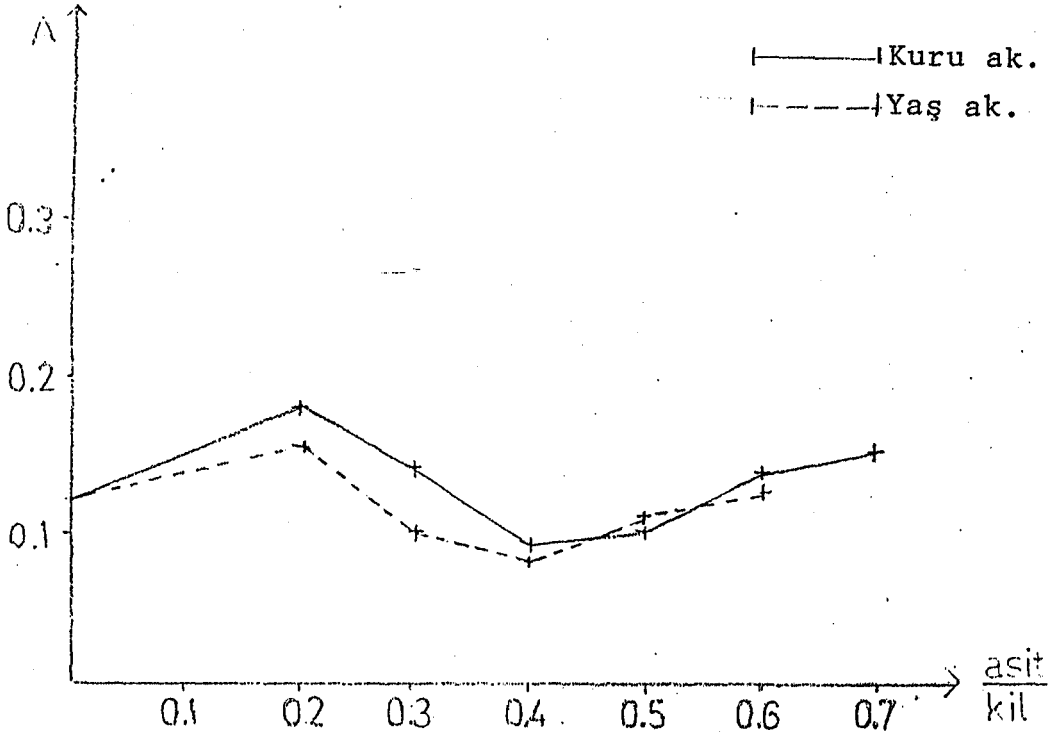
Şekil 3.15. Eskişehir Ahiler kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



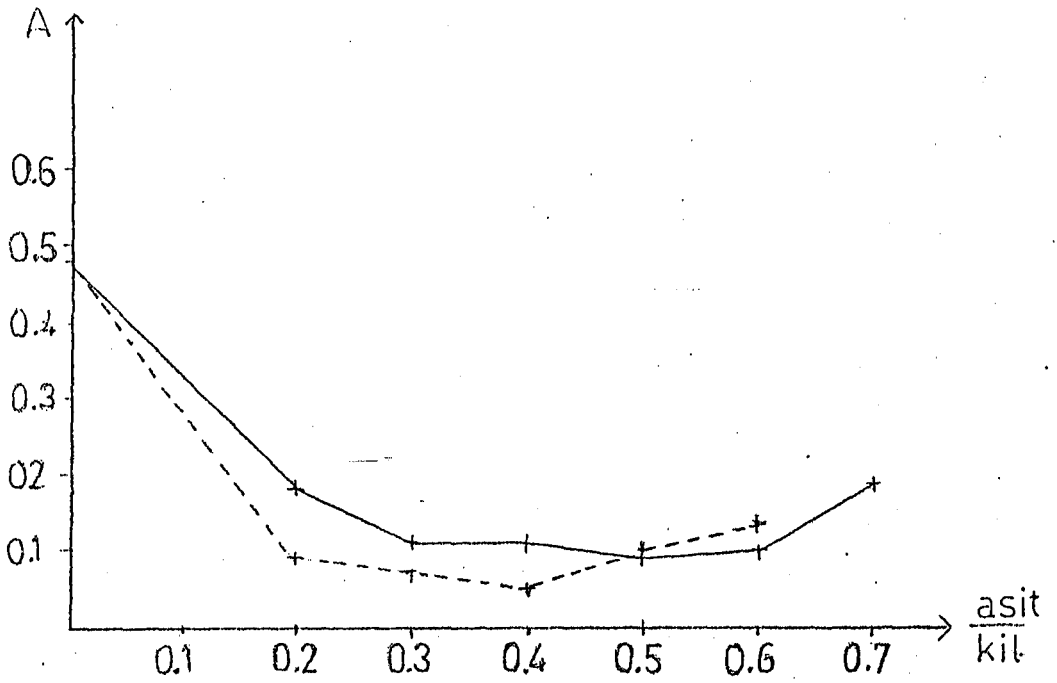
Şekil 3.16. Eskişehir Kalabak kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



Şekil 3.17. Eskişehir Mihaliççık kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



Şekil 3.18. Madak kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı



Şekil 3.19. Ankara Karakaya kili ile ağartılmış ayçiçek yağı absorbans değerlerinin asit/kil oranına bağlılığı

3.4. Killerde Boyar Madde Adsorpsiyonu

Deneyde boyar madde olarak metilen mavisi seçilmiştir. Ham kil örnekleri kullanılarak metilen mavisinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Kil örneği 110 °C'de sabit tartıma kadar kurutulmuş ve 0,05 gramdan 0,40 grama kadar çeşitli ağırlıkta örnekler alınmıştır. Bu tartım miktarları polipropilen şişelere konup her biri üzerine $C_0 = 466$ mg/lt lik stok metilen mavisi çözeltisinden 50 ml ilave edilmiştir. Kil ve boyar madde karışımı iki saat kadar karıştırıcıda çalkalanmış daha sonra da santrifüjlenmiştir. Çözelti, spektrofotometrede okuyabilmek için 1 mg/lt - 3 mg/lt derişim aralığına karşılık gelecek şekilde seyreltilmiştir. Seyreltilen çözeltilerin 665 nm dalga boyunda adsorbansları ölçülmüştür (Moo-Young and Farquhar, 1979).

Stok çözeltiden seyreltme yöntemi ile hazırlanan kalibrasyon doğrusundan faydalanarak kil üzerinde adsorplanan metilen mavisi miktarı ve çözeltideki metilen mavisi miktarı bulunur.

Ham kil örnekleri üzerinde yapılan metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde adsorplanan metilen mavisi şu şekilde hesaplanmıştır.

Örneğin; kil numunesi 0,05 gram tartımda alındığında adsorpsiyon deneyi sonucunda metilen mavisi seyreltme faktörü de hesaba girerek kalibrasyondan çözeltideki metilen mavisi 336 ppm olarak okunmuştur. Bu değerlerden faydalanarak adsorplanan metilenmavisi miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

- 1) 0.05 g kil üzerine ilave edilen stok metilen mavisi hacmi 50 ml olduğuna göre, adsorpsiyondan önce 50 ml çözeltideki metilen mavisi miktarı

$$\frac{466 \times 50}{1000} = 23.3 \text{ mg} = \frac{23.3}{320} \text{ meg} = 0.0728125 \text{ meg}$$

(Metilen mavisi mol ağırlığı=320)

0,05 g kil için 0.0728125 meg metilen mavisi kullanılırsa 100 g kil için ise

$$\frac{0.0728125 \times 100}{0.05} = 145.625 \text{ meg/100 g kil}(C)$$

- 2) Adsorpsiyondan sonra çözeltideki denge derişimi 336 ppm olarak ölçülmüştür. Denge derişimini (meg/100 g kil) olarak ifade edersek

$$\frac{336 \times 50 \times 100}{1000 \times 320 \times 0.05} = 105 \text{ meg/100 g kil}(C_d)$$

- 3) Adsorplanan metilen mavisi miktarı ise $(C - C_d)$

$$145.625 - 105 = 40.625 \text{ meg/100 g kil}(x/m) \text{ olur.}$$

Adsorpsiyon öncesi çözeltideki metilen mavisi miktarı C (meg/100 gkil) olarak, adsorpsiyon sonrası çözeltideki metilen mavisi miktarı (denge derişimi), C_d (meg/100 gkil) olarak, adsorplanan metilen mavisi miktarı da $\frac{x}{m}$ (meg/100 gkil) olarak verilmiştir.

Çözeltiye katılmış olan metilen mavisi miktarı ile adsorplanan metilen mavisi miktarı arasında çizilen grafikten kation değişim kapasitesine geçilmiştir. Ayrıca yine bu deneylerden faydalanarak Langmuir ve Freundlich izotermeleri çizilip, her iki izoterm sabitleri bulunmuştur.

Çizelge 3.5. Eskişehir Demirliköy kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri

<u>C</u>	<u>C_d</u>	<u>x/m</u>	<u>C_d/(x/m)</u>	<u>logC_d</u>	<u>log(x/m)</u>
18.20	-	18.20			
20.80	-	20.80			
24.20	-	24.20			
29.10	-	29.10			
36.40	-	36.40			
48.54	0.04	48.50			
58.24	0.62	57.62	0.011		
70.00	1.00	69.00	0.014		
72.80	2.65	70.15	0.038	0.423	1.846
80.60	6.60	74.00	0.081	0.819	1.869
97.08	20.83	76.25	0.273	1.318	1.880
110.00	31.00	79.00	0.392	1.490	1.897
145.63	64.07	81.56	0.785	1.806	1.911

Çizelge 3.6. Eskişehir Ahiler kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri

C	C_d	x/m	$C_d/(x/m)$	$\log C_d$	$\log(x/m)$
18.20	-	18.20	-		
20.80	0.79	19.01	0.041		
22.40	0.40	22.00	0.018		
24.20	1.20	23.00	0.052	0.079	1.361
29.12	4.02	25.10	0.160	0.604	1.399
36.40	6.20	30.20	0.205	0.792	1.480
41.60	8.20	33.40	0.245	0.913	1.523
48.54	12.34	36.20	0.340	1.091	1.558
58.24	21.14	37.10	0.569	1.325	1.569
72.80	34.40	38.40	0.895	1.536	1.584
97.08	54.98	42.10	1.305	1.740	1.624
145.63	105.03	40.60	2.586	2.020	1.608

Çizelge 3.7. Eskişehir Kalabak kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri

<u>C</u>	<u>C_d</u>	<u>κ/m</u>	<u>C_d/(κ/m)</u>	<u>logC_d</u>	<u>log(κ/m)</u>
18.20	-	18.20			
20.80	--	20.80			
24.20	2-	24.20			
29.12	-	29.12			
38.32	0.12	38.20	0.003		
42.80	0.20	42.60	0.005		
48.54	0.04	48.50	0.001		
56.00	0.80	55.20	0.014		
66.19	1.19	65.00	0.018	0.075	1.812
80.90	1.80	79.10	0.022	0.255	1.893
95.00	12.00	83.00	0.144	1.079	1.919
104.00	21.86	82.14	0.266	1.339	1.914
125.00	40.00	85.00	0.470	1.602	1.929
145.63	59.38	86.25	0.688	1.773	1.935

Çizelge 3.8. Eskişehir Mihaliççık kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri

<u>C</u>	<u>C_d</u>	<u>κ/m</u>	<u>C_d/(κ/m)</u>	<u>logC_d</u>	<u>log(κ/m)</u>
18.20	-	18.20			
20.80	-	20.80			
26.40	-	26.40			
32.35	0.04	32.31	0.001		
36.40	0.39	36.01	0.011		
41.60	1.34	40.26	0.033	0.127	1.604
48.54	4.17	44.37	0.093	0.620	1.647
55.00	7.00	48.00	0.145	0.845	1.681
66.19	16.49	49.70	0.331	1.217	1.696
72.80	20.12	52.68	0.381	1.303	1.721
80.90	29.52	51.38	0.574	1.470	1.710
97.08	40.42	56.66	0.713	1.606	1.750

Çizelge 3.9. Madak kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri

<u>C</u>	<u>C_d</u>	<u>κ/m</u>	<u>C_d/(κ/m)</u>	<u>logC_d</u>	<u>log(κ/m)</u>
18.20	-	18.20			
20.80	-	20.80			
24.20	-	24.20			
31.60	-	31.60			
34.67	0.13	34.54	0.003		
38.32	0.16	38.16	0.004		
42.80	0.40	42.40	0.009		
48.54	3.13	45.41	0.068	0.495	1.657
56.00	3.72	52.28	0.071	0.570	1.718
72.80	8.74	64.06	0.136	0.941	1.806
80.90	13.20	67.70	0.194	1.120	1.830
104.00	37.93	66.07	0.574	1.578	1.820
115.00	46.00	69.00	0.666	1.662	1.838
145.63	73.73	71.90	1.026	1.867	1.856

Çizelge 3.10. Ankara Karakaya kili üzerinde metilen mavisi adsorpsiyon verileri

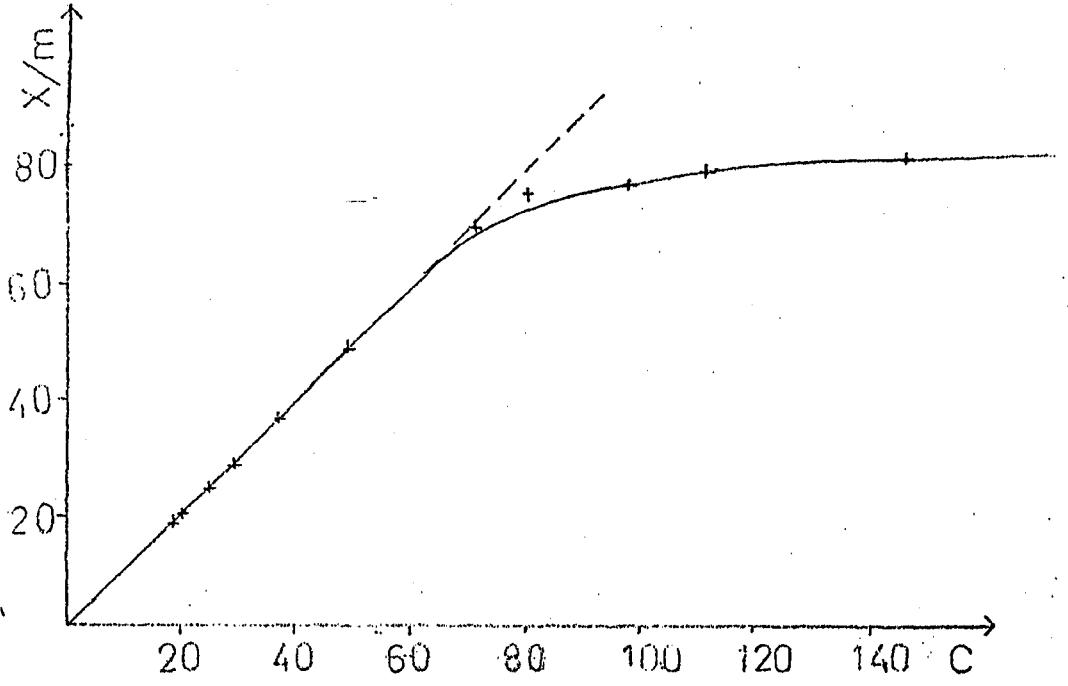
<u>C</u>	<u>C_d</u>	<u>x/m</u>	<u>C_d / (x/m)</u>	<u>logC_d</u>	<u>log(x/m)</u>
18.20	-	18.20			
20.80	-	20.80			
24.20	-	24.20			
29.12	0.02	29.10			
32.35	0.01	32.34			
36.40	0.07	36.33	0.002		
41.64	0.23	41.41	0.005		
48.54	1.94	46.60	0.041	0.287	1.668
58.24	7.49	50.75	0.147	0.874	1.705
72.80	19.52	53.28	0.366	1.290	1.726
97.08	47.92	49.16	0.974	1.680	1.691
145.63	95.29	50.34	1.894	1.979	1.701

3.4.1. Metilen mavisi adsorpsiyonu ile katyon değişim kapasitesinin belirlenmesi

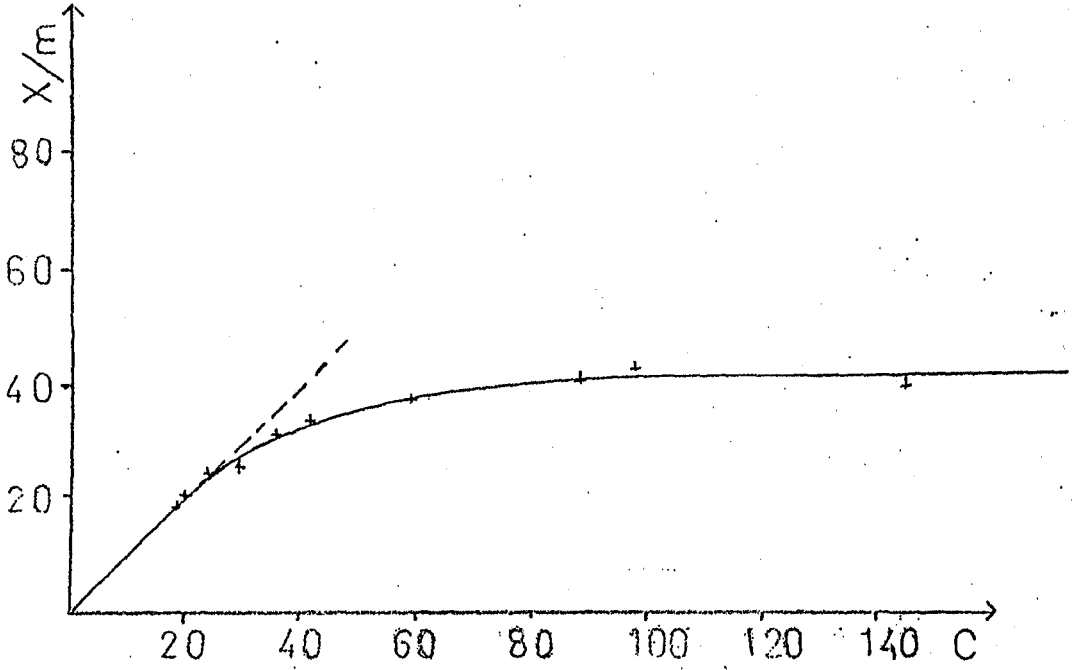
Çözeltideki metilen mavisi miktarı (meg/100 gkil) ile adsorplanan metilen mavisi miktarı (meg/100 gkil) arasında çizilen eğrinin çözelti derişiminin düşük değerlerinde açığı ortay üzerinde kaldığı görülmüştür. Bu da açığırtay üzerinde bulunan noktalarda çözeltideki tüm metilen mavisinin adsorplandığını gösterir ki; bu adsorpsiyon, kilin adsorpladığı boyar madde miktarında doygunluk noktasına kadar devam eder. Doygunluk noktasından sonra deneysel veriler açığırtay üzerinden sapmaya başlar. Açığırtay üzerinden sapan eğri, metilen mavisi derişimi artırıldıkça absise paralel kalmaya başlar. Eğrinin absise paralel kaldığı değer ise katyon değişim kapasitesi olarak alınmıştır (Moo-Young and Farquhar 1979).

Çizelge 3.11. Metilen mavisi adsorpsiyonu ile bulunan katyon değişim kapasiteleri

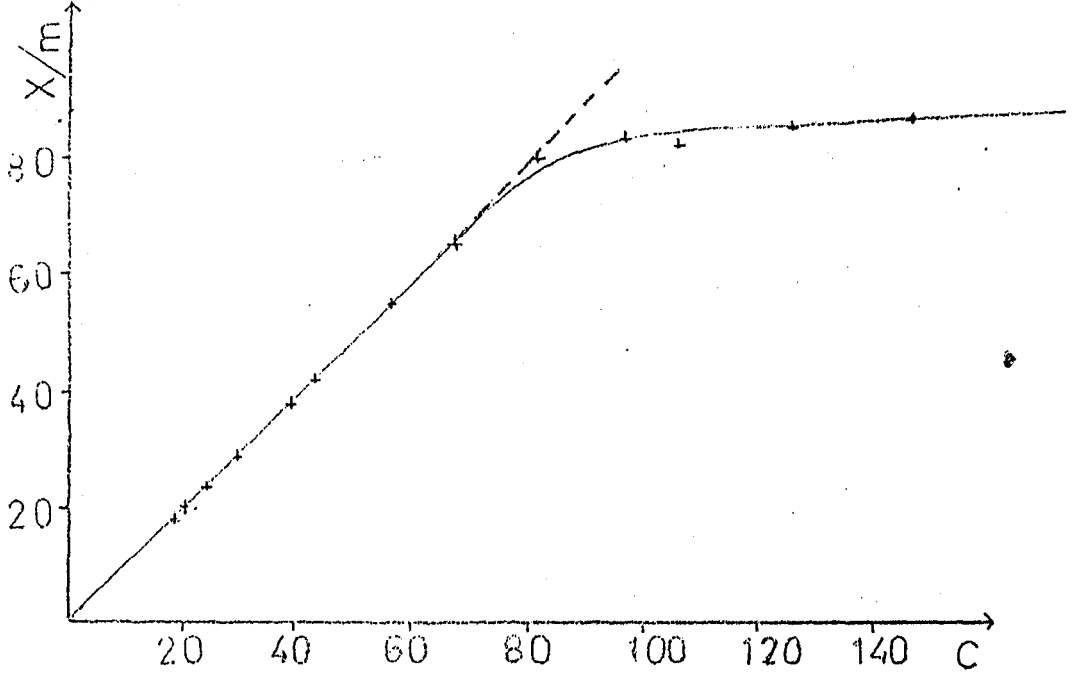
Eskişehir Demirliköy kili	: 78 meg/100 gkil
Eskişehir Ahiler kili	: 40 meg/100 gkil
Eskişehir Kalabak kili	: 84 meg/100 gkil
Eskişehir Mihaliççık kili	: 52 meg/100 gkil
Madak kili	: 70 meg/100 gkil
Ankara Karakaya kili	: 50 meg/100 gkil



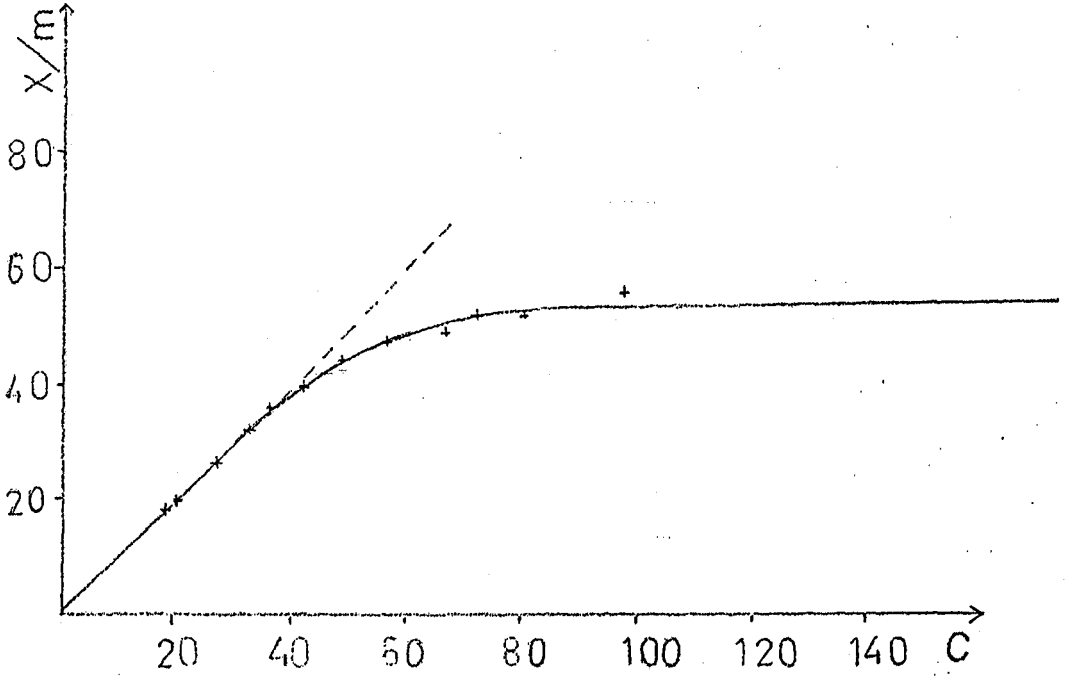
Şekil 3.20. Eskişehir Demirliköy kili için C; κ/m grafiği



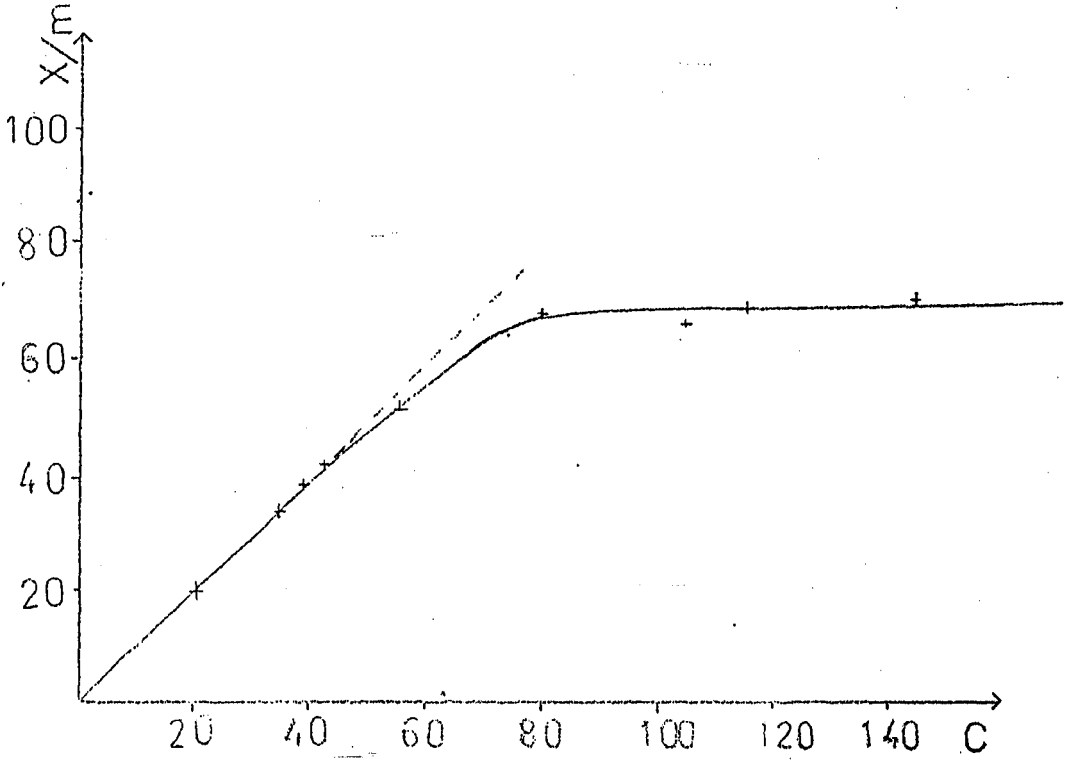
Şekil 3.21. Eskişehir Ahiler kili için C; κ/m grafiği



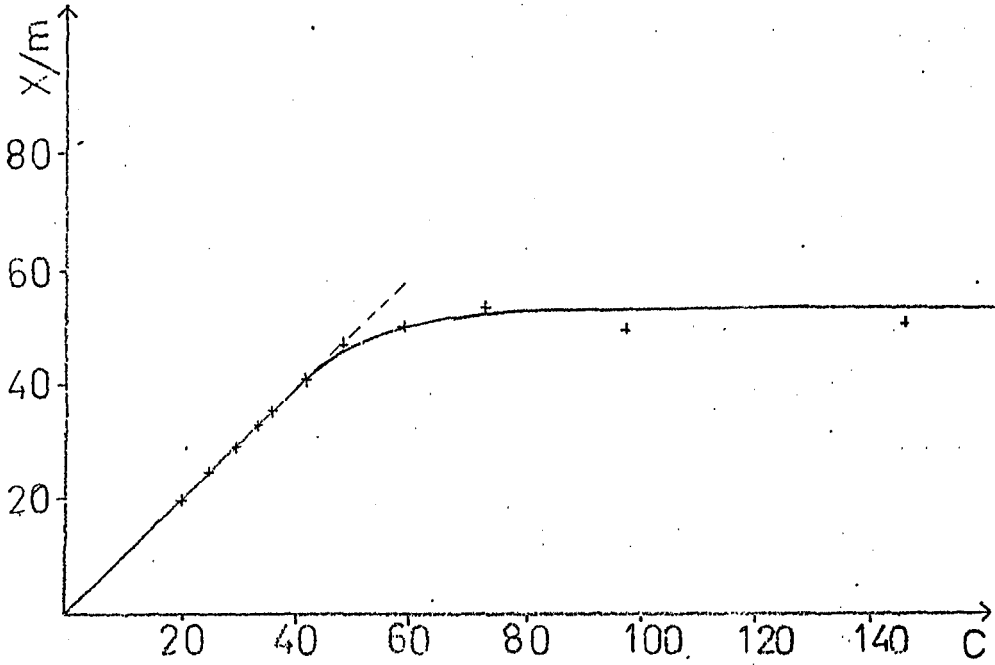
Şekil 3.22. Eskişehir Kalabak kili için C; κ/m grafiği



Şekil 3.23. Eskişehir Mihaliççık kili için C; κ/m grafiği



Şekil 3.24. Madak kili için C; κ/m grafiği



Şekil 3.25. Ankara Karakaya kili için C; κ/m grafiği

3.4.2. Metilen mavisi adsorpsiyonuna Langmuir izoterminin uygulanması

Bu deneysel çalışma sonucu bulunan Langmuir adsorpsiyon izotermini iki parçaya ayrılarak incelenmiştir. 100 gkil başına meg olarak adsorplanan metilen mavisi miktarının, yine 100 g kil başına meg olarak verilen "denge" derişimine bağlayan adsorpsiyon izotermelerindeki, birinci parça derişimden bağımsız, ikinci parça ise derişime bağıdır. Güçlü bir etkileşme sonucu olan kimyasal tutunma derişimden bağımsızdır. Zayıf bir etkileşme sonucu olan fiziksel tutunma ise derişime bağıdır. İzotermeler üzerinde görülen $C_d=0$ iken tutunan maksimum metilen mavisi miktarı kimyasal adsorpsiyonu, $C_d > 0$ iken tutunan maksimum miktar ise fiziksel adsorpsiyon olarak alınmıştır. Kimyasal adsorpsiyon miktarı ile fiziksel adsorpsiyon miktarı toplamı ise toplam adsorpsiyon miktarını vermektedir (Sarıkaya vd., 1983).

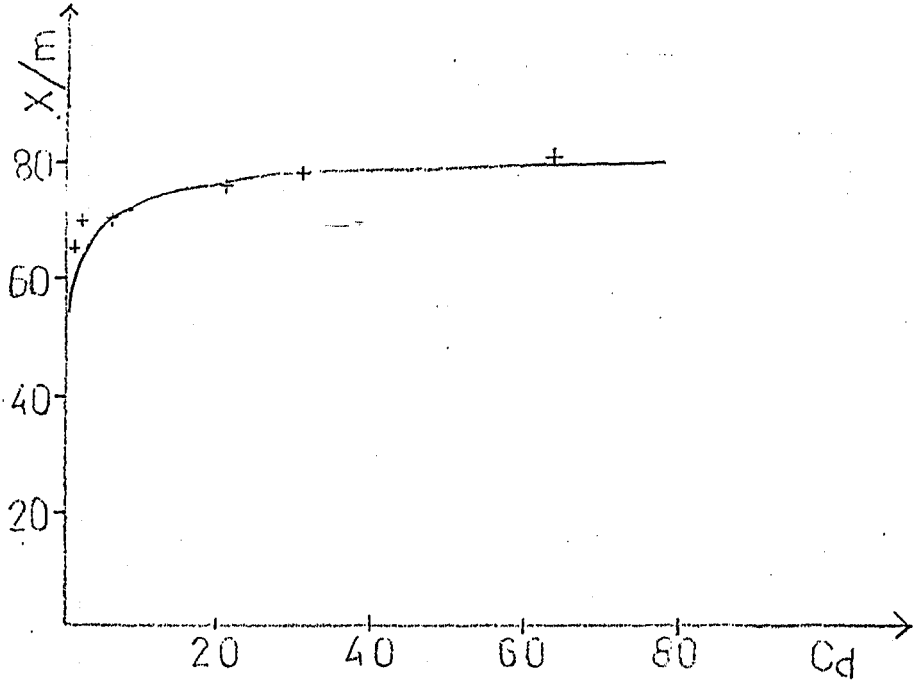
Çizelge 3.12. Killerin ölçülen kimyasal, fiziksel ve toplam adsorpsiyon miktarları

	Kim.ad.mık. (meg/100 gkil)	Fiz.ad.mik. (meg/100 gkil)	Toplam ad.mik. (meg/100 gkil)
E.Demirliköy kili:	47.98	32.02	80.00
E.Ahiler kili :	21.00	20.00	41.00
E.Kalabak kili :	55.96	31.36	87.32
E.Mihalıççık kili:	35.00	21.00	56.00
Madak kili :	40.00	31.97	71.97
A.Karakaya kili :	40,00	12,30	52.30

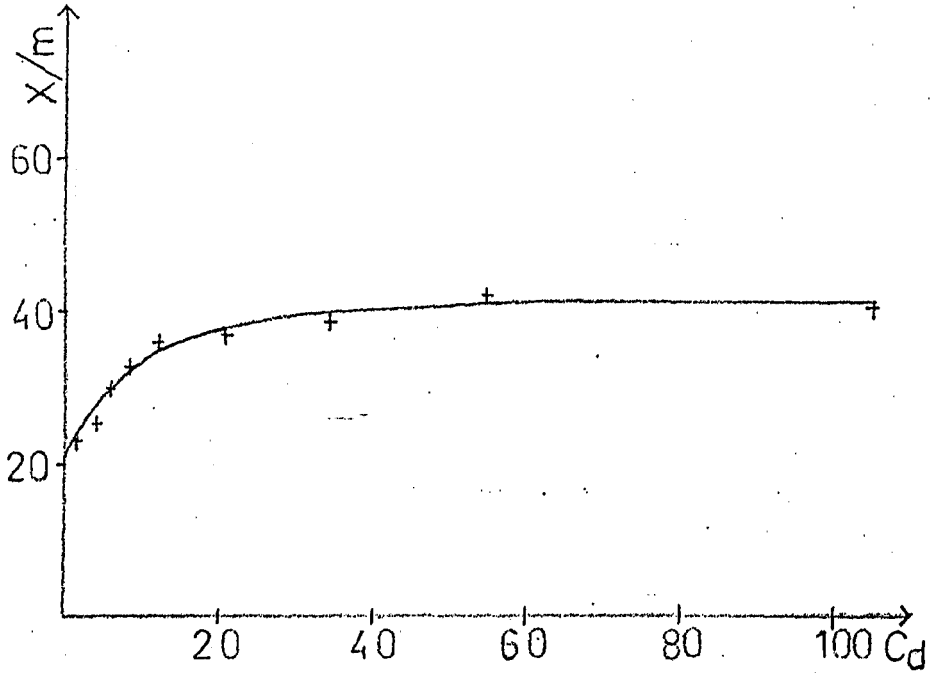
Yine Langmuir izoterminin uygulanmasında Langmuir sabitleri de bulunmuştur. $C_d/(x/m)$ ile C_d arasında çizilen grafik bir doğru verir. Doğrunun eğimi $(\frac{b}{a})$ ordinatı kesim noktası ise $(\frac{1}{a})$ sabitini vermiştir.

Şekil 3.13. Killerde metilen mavisi adsorpsiyonu ile bulunan Langmuir sabitleri

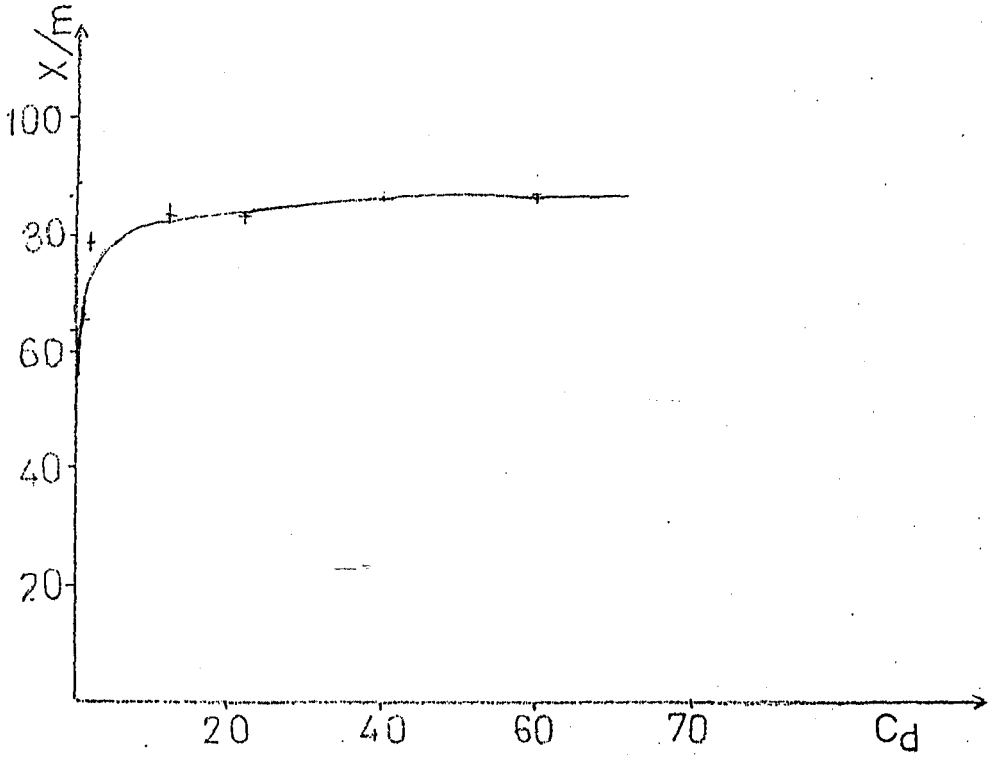
	<u>a</u>	<u>b</u>
Eskişehir Demirliköy kili:	40.00	0.51
Eskişehir Ahiler kili :	16.66	0.40
Eskişehir Kalabak kili :	100.00	1.18
Eskişehir Mihaliççık kili:	66.66	1.26
Madak kili :	66.66	0.94
Ankara Karakaya kili :	100.00	1.93



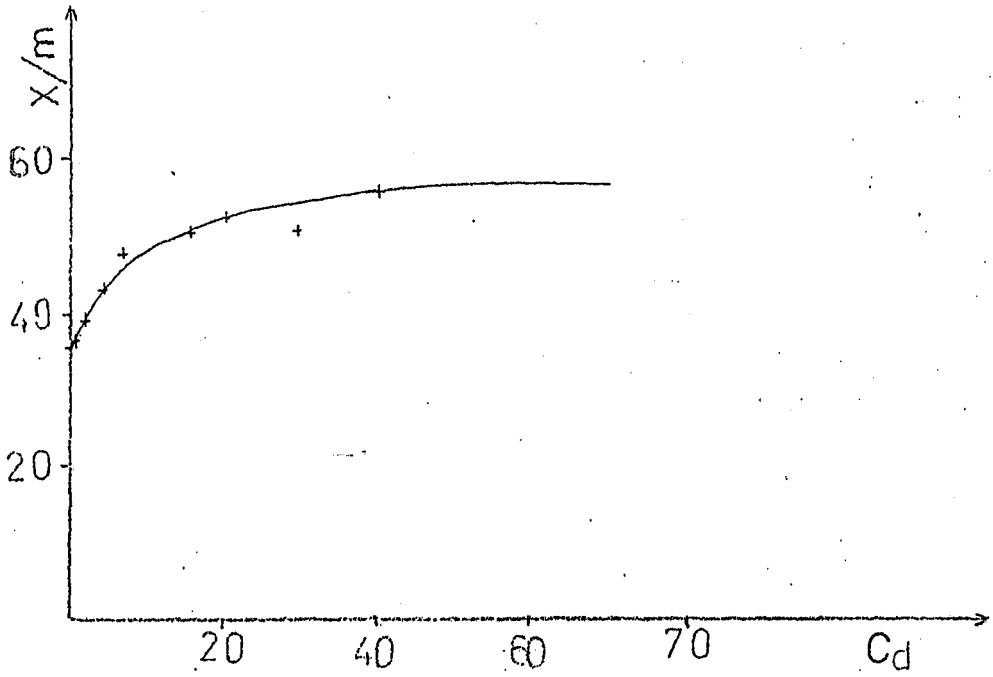
Şekil 3.26. Eskişehir Demirliköy kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi



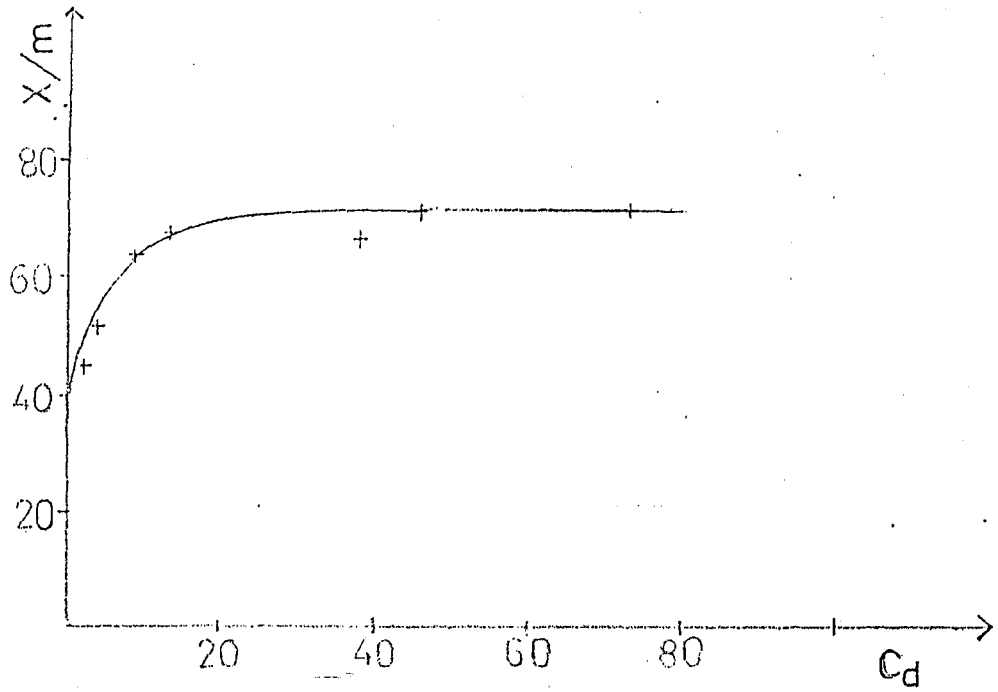
Şekil 3.27. Eskişehir Ahiler kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi



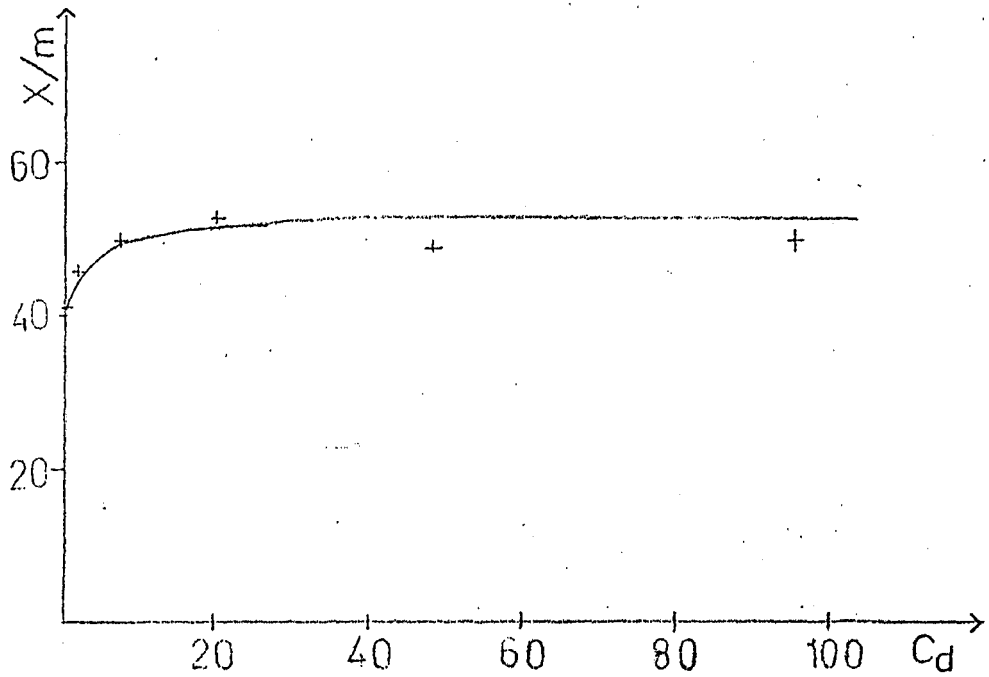
Şekil 3.28. Eskişehir Kalabak kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi



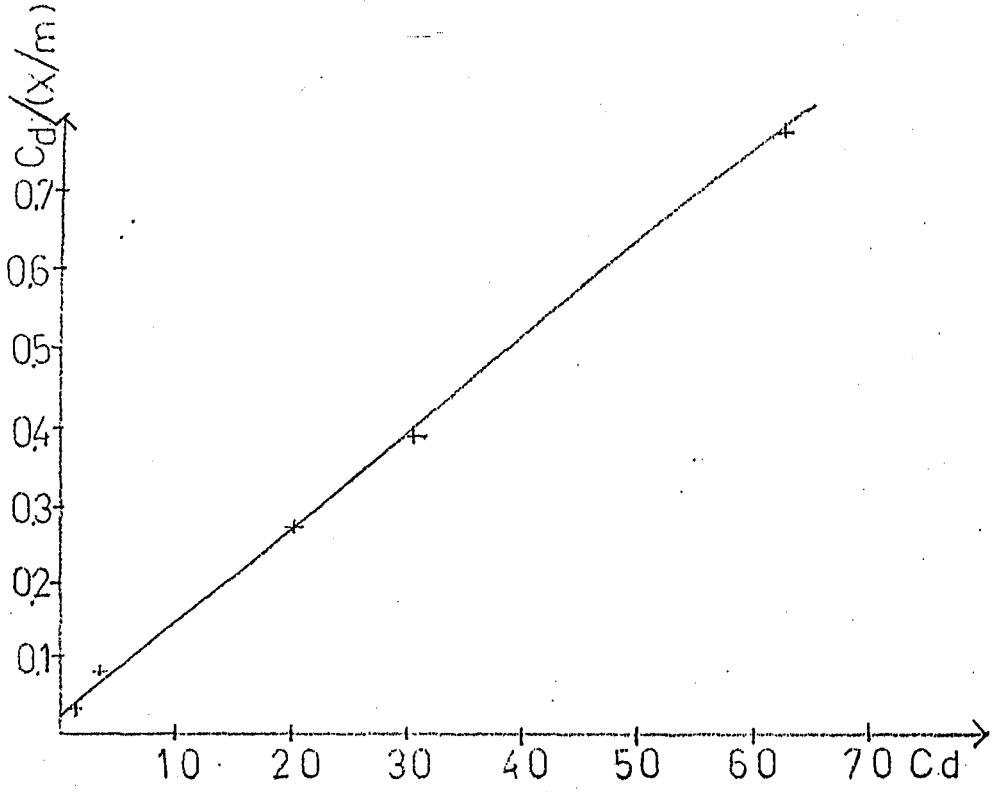
Şekil 3.29. Eskişehir Mihalı kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi



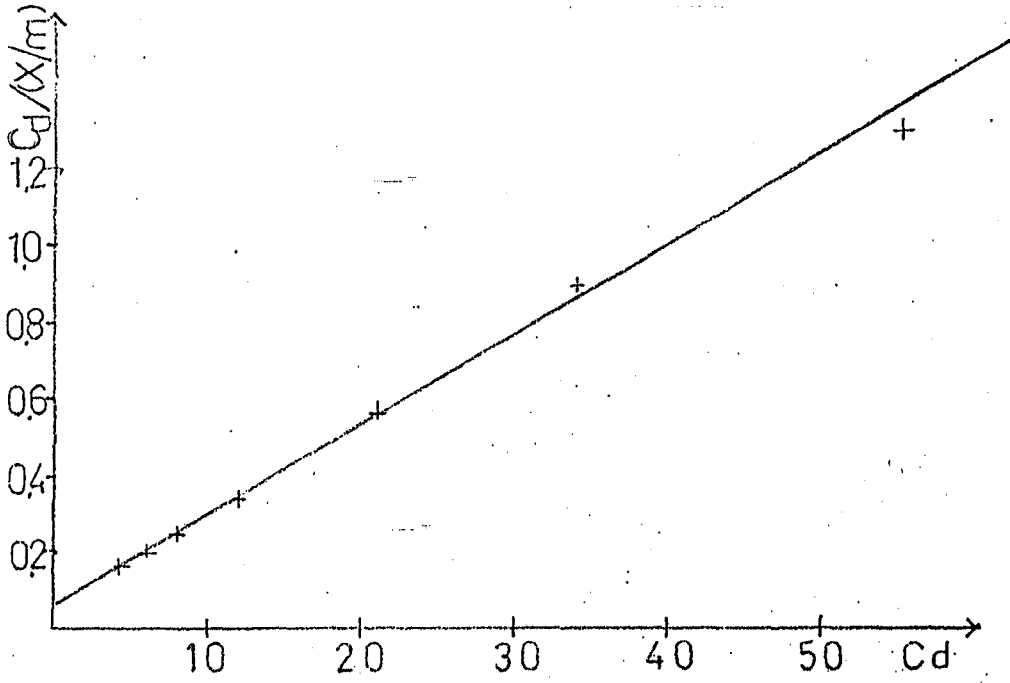
Şekil 3.30. Madak kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi



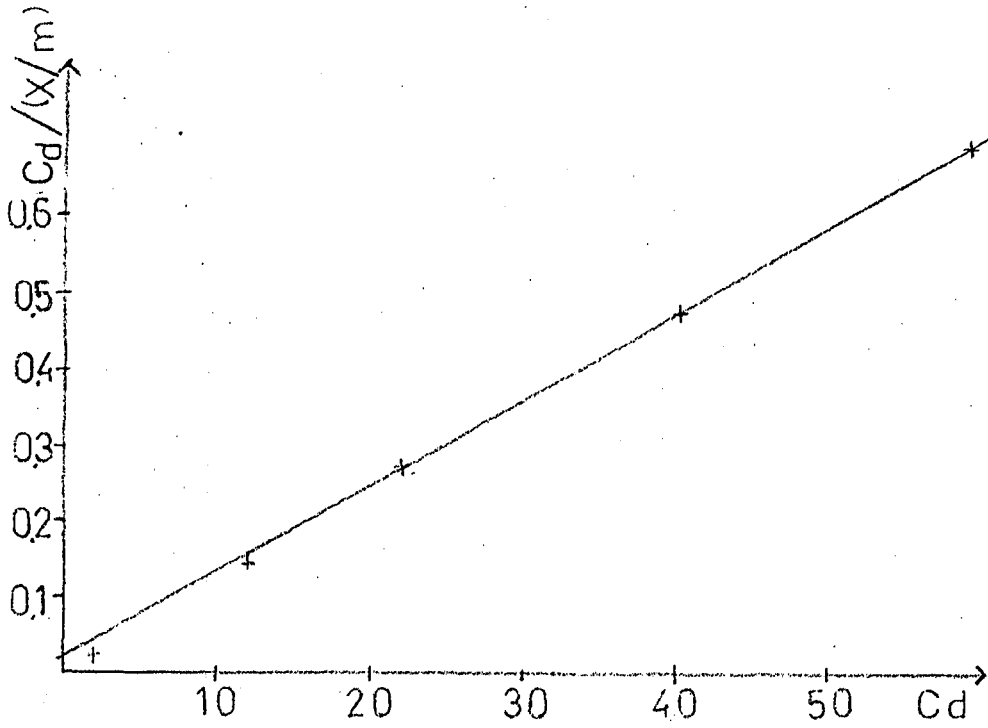
Şekil 3.31. Ankara Karakaya kilinin metilen mavisi adsorpsiyon izotermi



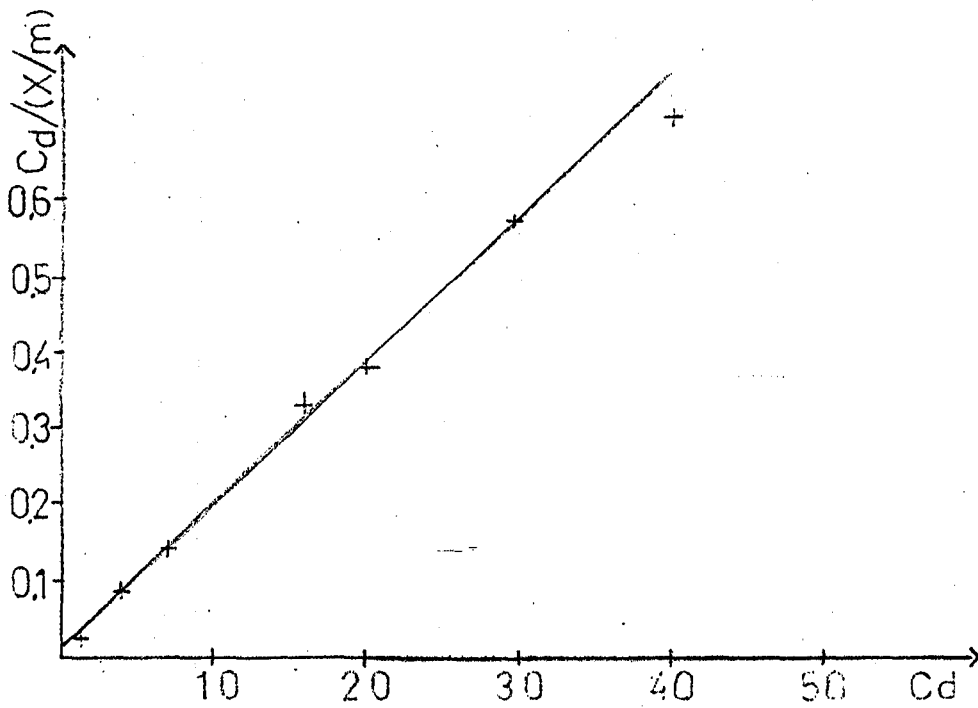
Şekil 3.32. Eskişehir Demirliköy kili için Langmuir izotermi



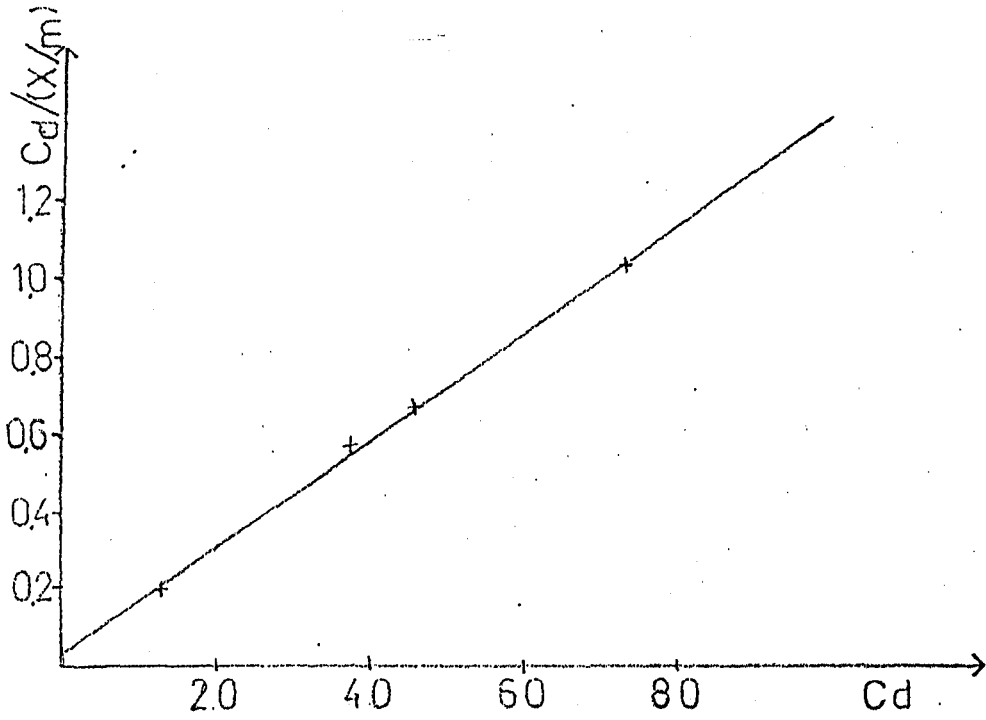
Şekil 3.33. Eskişehir Ahiler kili için Langmuir izotermi



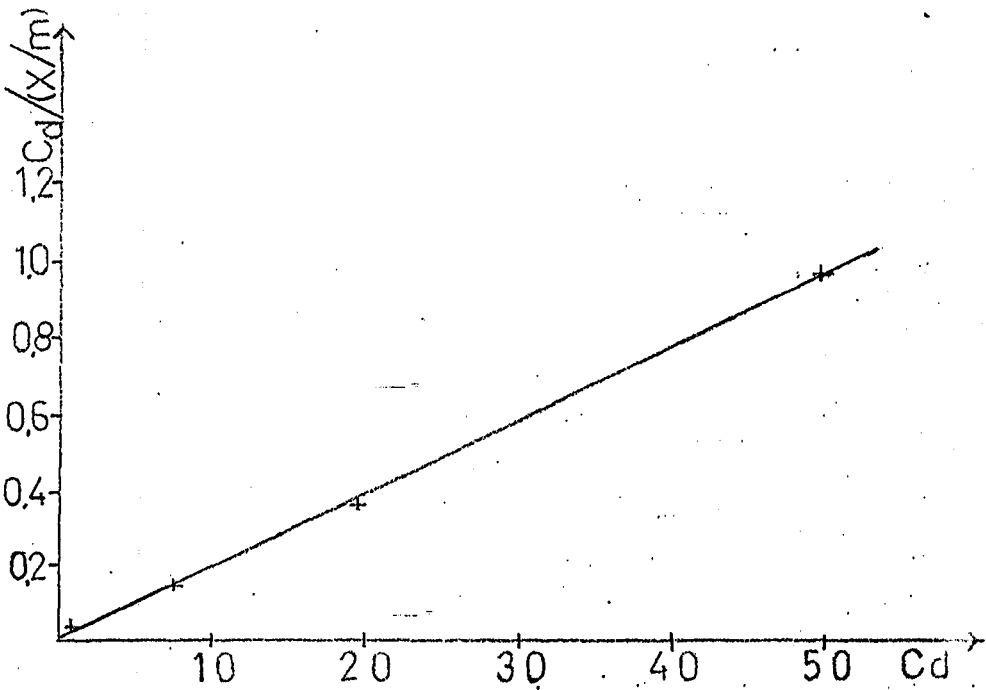
Şekil 3.34. Eskişehir Kalabak kili için Langmuir izotermi



Şekil 3.35. Eskişehir Mihaliççık kili için Langmuir izotermi



Şekil 3.36. Madak kili için Langmuir izotermi



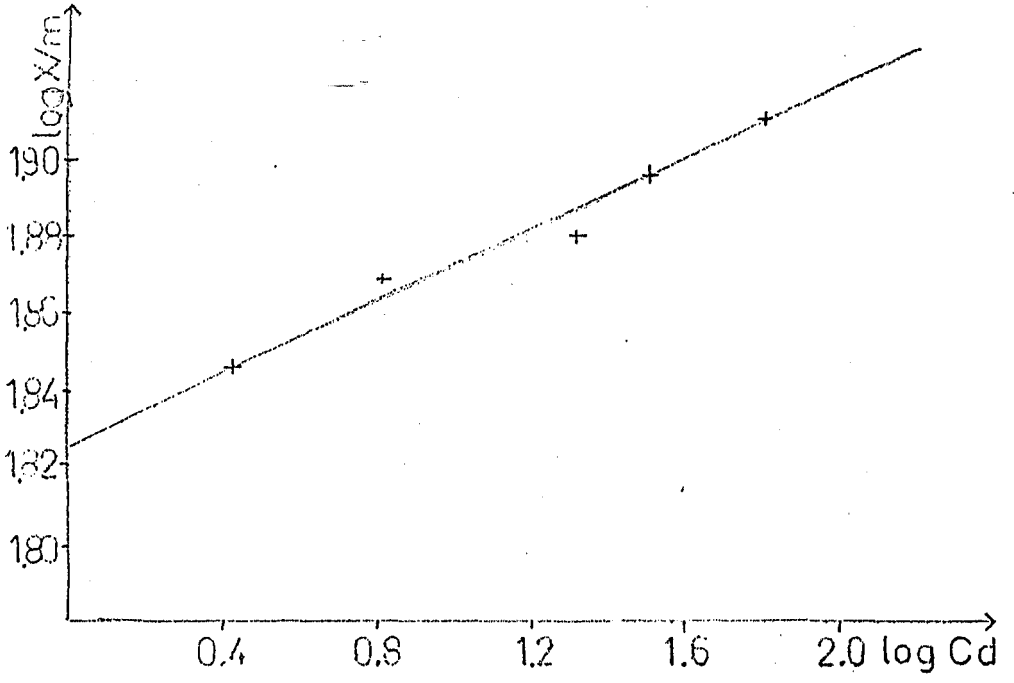
Şekil 3.37. Ankara Karakaya için Langmuir izotermi

3.4.3. Metilen mavisi adsorpsiyonuna Freundlich izoterminin uygulanması

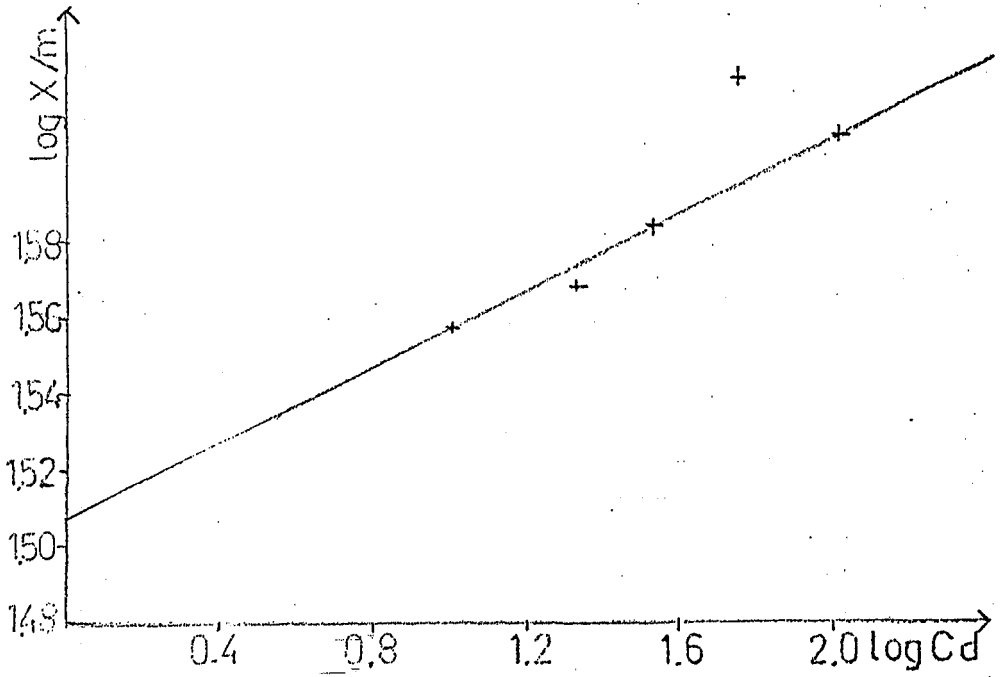
Freundlich izoterminin doğrusal ifadesi olan $\log \frac{x}{m} = \log k + n \log C_d$ metilen mavisi adsorpsiyonuna uygulanmış ve $\log \frac{x}{m}$ ile $\log C_d$ arasında çizilen grafikten faydalanarak Freundlich sabitleri bulunmuştur. Deneysel çalışma sonucunda Madak kili ve Ankara Karakaya kili için ideal bir Freundlich doğrusu vermediği görülmüştür.

Çizelge 3.14. Freundlich sabitleri

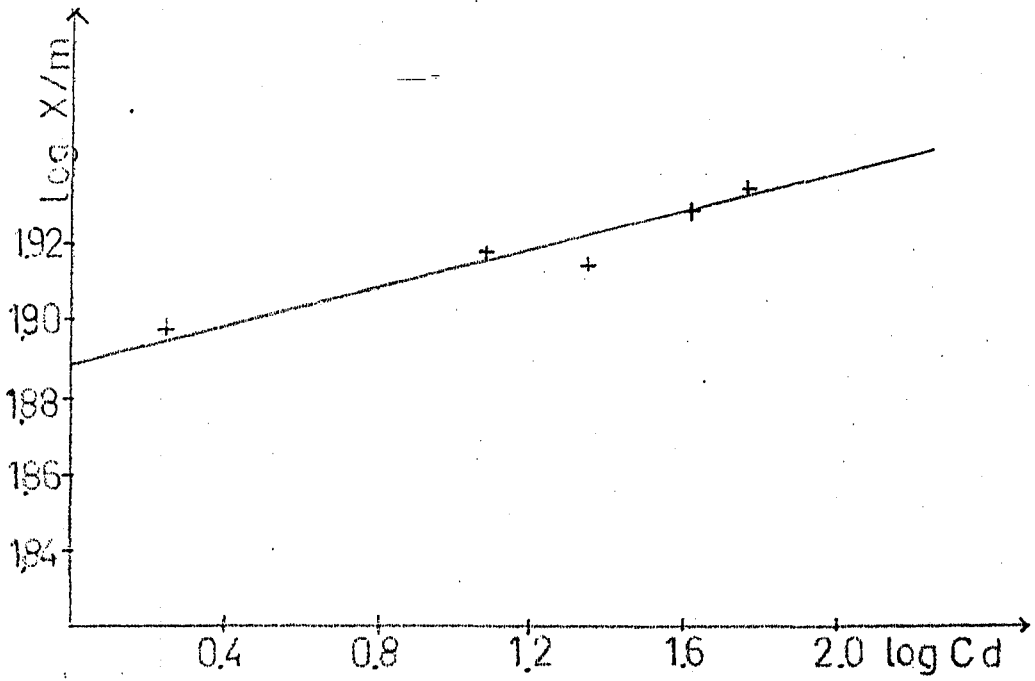
	<u>K</u>	<u>n</u>
Eskişehir Demirliköy kili:	67.40	0.046
Eskişehir Ahiler kili :	32.21	0.050
Eskişehir Kalabak kili :	77.26	0.026
Eskişehir Mihaliççık kili:	37.59	0.111



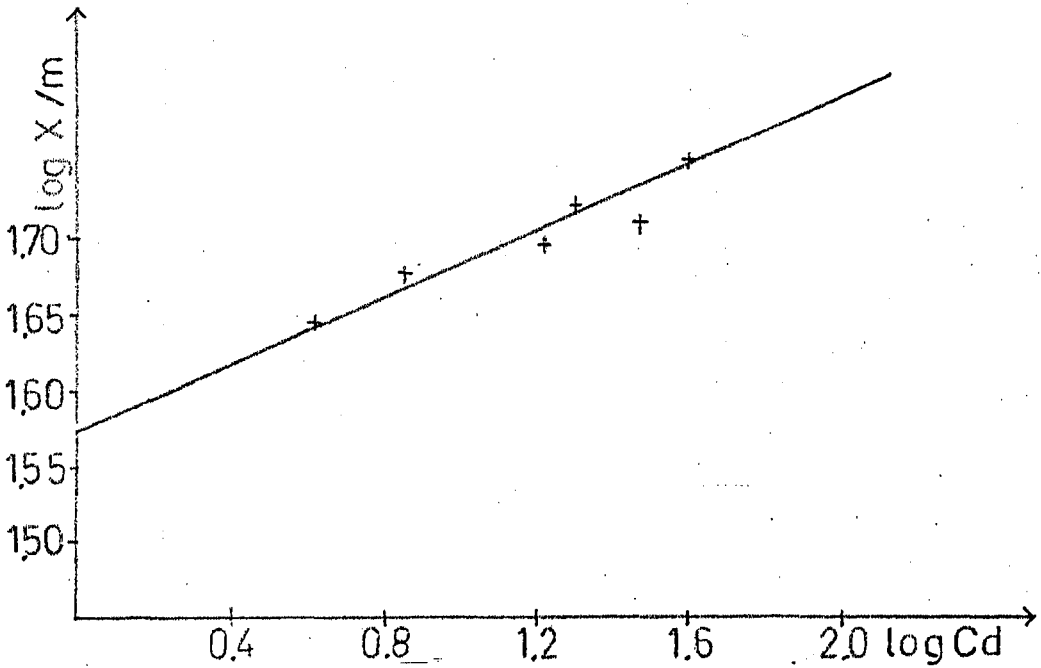
Şekil 3.38. Eskişehir Demirliköy kili için Freundlich izoterminin grafiği



Şekil 3.39. Eskişehir Ahiler kili için Freundlich izoterminin grafiği



Şekil 3.40. Eskişehir Kalabak kili için Freundlich izotermi



Şekil 3.41. Eskişehir Mihaliççık kili için Freundlich izotermi

3.5. Killerde, Amonyum Asetat Ekstraksiyon Yöntemi İle Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

Killerde katyon değişim kapasitesi iki değişik yöntemle tayin edilmiştir. İlk değerler metilen mavisi adsorpsiyonu ile bulunmuş olup, diğer değerler ise amonyum asetat yöntemi uygulanarak hesaplanmıştır. Amonyum asetat yönteminde, deneysel çalışma şu şekilde yapılmıştır; 105 °C'de sabit tartıma kadar kurutulmuş kil örneğinden 1 gram alınmış, bir beherde 50 ml 1 N CH₃COONH₄ çözeltisi ile karıştırılmıştır. Karışım 48 saat bekletilerek katyon değişimi sağlanmıştır. Karışım 48 saat sonra süzülmüş, süzülen kilde kalan amonyum asetat fazlası, metil alkolle yıkanarak giderilmiştir. Bu defa kil 50 ml 0.1 N HCl çözeltisi ile muamele edilerek yine 48 saat bekletilmiş ve böylece



dönüşümü sağlanmıştır. Süzüntü Kjeldahl balonuna alınıp üzerine (0.3-0.4) gram katı NaOH ilavesiyle ısıtılmıştır. Oluşan amonyak gazı, 50 cc 0.1 N H₂SO₄ çözeltisi içine damıtılmıştır. Bu çözeltideki asit fazlası 0.1 N NaOH çözeltisi ile metil kırmızısı indikatörü kullanılarak geri titrasyon yapılmıştır (Tez, 1977).

Deney sonucunda katyon değişim kapasitesi (KDK) meg/100 gkil olarak şu şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{KDK} = \frac{(\text{Kör denemede harcanan } 0.1 \text{ N NaOH miktarı(ml)} - \text{Örnek için harcanan } 0.1 \text{ N NaOH miktarı(ml)}) \cdot \text{NaOH normallitesi} \cdot 100}{\text{Örnek tartımı}}$$

Çizelge 3.15. Amonyum asetat yöntemi ile bulunan katyon değişim kapasitesi değerleri

Eskişehir Demirliköy kili:	82.84	meg/100	gkil
Eskişehir Ahiler kili	: 42.51	"	
Eskişehir Kalabak kili	: 90.44	"	
Eskişehir Mihaliççık kili:	80.90	"	
Modak kili	: 88.54	"	
Ankara Karakaya kili	: 72.12	"	

Katyon değişim kapasitesi tayininde uygulanan her iki yöntemde, mutlak değerler olarak aynı sonuçlar bulunamamış, fakat killerin birbirleri ile olan kıyaslamada tamamen bir paralellik olduğu gözlenmiştir.

40 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Killer üzerinde yapılan aktivasyon işlemlerinde etkili olan parametrelerden aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve aktivasyondaki asit derişimi optimum değerlerde sabit tutulmuş, (asit/kil) oranları 0.2 ile 0.7 arasında değiştirilmiştir.

Aktivasyondaki (asit/kil) oranı ile absorbands değerleri arasında çizilen şekillerden görüleceği üzere, (asit/kil) oranı arttıkça absorbands değerleri önce düşmekte ve bir minimumdan geçtikten sonra yükselmektedir. Minimum nokta aktif kilin ağartma gücünün en yüksek olduğu değerdir. Bu değişimin nedeni belirli bir (asit/kil) oranına kadar gözenekliliğin artması, sonrada gözeneklerin etkinliklerinin azalması yüzündendir. Çünkü killerin anorganik bir asitle aktivasyonun da öncelikle kil katmanları arasında bulunan, K^+ , Na^+ , Ca^{+2} gibi yer değiştirebilen katyonlar, daha sonra da kristal örgüsünde yer alan Al^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2} katyonları H^+ iyonları ile yer değiştirerek uzaklaşır. Uzaklaşan katyonların yerleri mikro gözenek ($r < 2nm$) olarak ortaya çıkar. Asit aktivasyonu ilerledikçe mikro gözenekler arası duvarların ortadan kalkması ile mezo gözenekler ($2nm < r < 50nm$) oluşur. Asit aktivasyonunun daha da artmasıyla gözenekler arası duvarlar yıkılarak makro gözenekler oluşur. Böylece boyutları genişleyen gözeneklerin etkinlikleri azalmaya başlar. Bu yüzden aktivasyon işlemi "alümina" yapısını ayakta tutacak minimum miktarda Al^{+3} iyonunun yapıda kalmasını sağlamak için kontrol edilmelidir.

Pamuk çekirdeği yağını ağartmada, Mihaliççık kili dışında tüm killerde kuru aktivasyonun daha etkin olduğu gözlenmiştir. Kuru aktivasyon için optimum (asit/kil) oranları, Madak kili için 0.3, Kalabak kili için 0.5, diğerleri için ise 0.4 olarak saptanmıştır. Yaş yöntemde ise bu oranlar Ahiler kili için 0.3, Kalabak kili için 0.5, diğerlerinde 0.4 olarak belirlenmiştir. Ayrıca Kalabak (kuru aktivasyon) ve Demirliköy (Yaş ve Kuru aktivasyon) killeri ile

Tonsil optimum FF den daha etkin bir ağartma sağlanmıştır.

Soya yağını ağartmada, Madak, Kalabak ve Demirliköy killeri için kuru aktivasyon, diğerleri için yaş aktivasyon daha etkin olmuştur. Her bir kil için yaş (y) ve kuru (k) aktivasyonlarda saptanan optimum (asit/kil) oranları şöyledir.

E.Demirliköy	0.5(k).0.4(y)
E.Ahiler	0.3(k).0.4(y)
E.Kalabak	0.5(k).0.5(y)
E.Mihaliççık	0.4(k).0.4(y)
Madak	0.4(k).0.4(y)
A.Karakaya	0.4(k).0.5(y)

Karakaya (yaş aktivasyon) ve Mihaliççık (yaş aktivasyon) killeri ile Tonsil optimum FF'nin verdiği ağartmaya eşdeğer bir ağartma sağlanabilmiştir.

Ayçiçek yağını ağartmada ise tüm kil örnekleri için yaş aktivasyonun, kuru aktivasyona göre daha etkin olduğu gözlenmiştir. Bulunan optimum (asit/kil) oranları şöyledir.

E.Demirliköy	0.4(k).0.4(y)
E.Ahiler	0.4(k).0.4(y)
E.Kalabak	0.5(k).0.4(y)
E.Mihaliççık	0.4(k).0.5(y)
Madak	0.4(k).0.4(k)
A.Karakaya	0.5(k).0.4(y)

Madak (kuru aktivasyon), Karakaya (kuru aktivasyon), Kalabak (yaş aktivasyon), Demirliköy (yaş ve kuru aktivasyon) killeri ile Tonsil optimum FF e eşdeğer ağartma sağlandığı gözlenmiştir.

Görüldüğü gibi kullanılan kil ve ağartılacak yağa göre yaş ve kuru aktivasyondan biri daha etkili olabilmektedir. Örneğin pamuk yağı için kuru yöntemle, ayçiçek yağı için yaş yöntemle aktive edilmiş killer daha etkin olmuşlardır.

Çalışmanın ikinci kısmında ham kil örnekleri üzerinde metilen mavisinin 298 K deki adsorpsiyonu spektrofotometre yardımıyla belirlenmiştir. Deney sonuçları Freundlich ve Langmuir izotermlerine uygulanmış ve elde edilen adsorpsiyon izotermlerinin genellikle Langmuir tipinde olduğu gözlenmiştir. 100 g'likde adsorplanan metilen mavisinin (mili eşdeğer gram) olarak kütlesini "denge" derişimine bağlayan adsorpsiyon izotermleri iki parçaya ayrılarak incelenmiştir. Kimyasal adsorpsiyonun derişimden bağımsız fiziksel adsorpsiyonun ise derişime bağı olacağı varsayımından hareketle izotermler üzerinde kimyasal ve fiziksel tutunmalarla adsorplanan metilen mavisinin miktarları belirlenmiştir. Izoterm eğrilerinde $C_d=0$ iken tutunan maksimum miktar kimyasal adsorpsiyon, $C_d > 0$ olduğunda tutunan maksimum miktar ise fiziksel adsorpsiyon olarak alınmıştır.

Metilen mavisinin kimyasal ve fiziksel olarak kil yüzeyinde tutunması, ham yağlardaki renk veren büyük molekülü organik bileşiklerinde benzer şekilde tutunacağını göstermektedir.

Kil örneklerinin "kation değişim kapasiteleri" metilen mavisinin adsorpsiyon verilerinden ve ayrıca "Amonyum asetat ekstraksiyonu" yöntemi ile ayrı ayrı belirlenmiştir. Farklı yöntemlerle belirlenen kation değişim kapasiteleri farklı olmakla beraber, her iki yöntemde aşağıdaki sıraya uygun olarak azalmaktadır.

E.Kalabak > E.Demirliköy > Madak > E.Mihaliçık > A.Karakaya >
Kili Kili Kili Kili Kili

E.Ahiler
Kili

Ayrıca killeri tarafından adsorplanan toplam boyar madde miktarı da bu sıraya uygun olarak değişmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Akıncı, Ö., 1968, Seramik killeri ve jeolojisi, M.T.A. Dergisi, 71, 63-72.

Alpar, S.R., 1973, Organik ve Sınai Kimya, İstanbul Üniversitesi yayınları, 1834, 464 s.

† Berkem, A.R., Baykut, S., 1977, Fiziko kimya, İstanbul Üniversitesi yayınları, 2345, 1111s.

Brunauer, S., 1945, The Adsorption of Gases and Vapors, C.I.Princeton: Princeton University Press.

Çakıcıoğlu, F., Böke, N., Umaç, N., Peker, S., 1985, Killerin kuru yöntemle asit aktivasyonuna etki eden parametrelerin incelenmesi, II. Ulusal kil sempozyumu, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 187-203.

Engelhardt, W., 1970, Poröz ortam olarak sedimanlar (Çev.A.Göktekin), İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, 798, 263 s.

† Erdik, E., Sarıkaya, Y., 1984, Temel Üniversite Kimyası, Hacettepe Taş Kitapçılık Ltd.Şt. 1, 455 s.

Fahr, R., 1973, The influence of structure and morphology of bleaching earths on their bleaching action on oils and fats, Sued-Chemie AG. 8 Muerchen 2, Federal Republic of Germany Felte, Se.Fen.Anstrichmittel, 75(2), 77-82.

Graham, D., 1955, Characterization of Physical Adsorption Systems. III, The Seperate Effects of Pore Size and Surface Acidity Upon the Adsorbent Capacities of Activated Carbons, J.Phys.Chem., 59, 896-900.

Grim, R., 1968, Clay Minerology, Second Editior, Mc Graw Hill Book Company, 582 p.

Gülbaren E., 1975, Organik Kimya Teknolojisi, İ.T.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi, 207 s.

Heyding, R.D., Ironside, R., Norris, A.R., and Prysiazniuk, R.Y., 1960, Acid activation of montmorillonite,

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Canadian J.of Chemistry, 38, 1003.

Kaufmann, H.P., Mukherjee, K.D., 1968, Neuzeitliche Teohnologie der Fatte und Fettprodukte, Aschendorffsche Verlagsbuchhandlung, Münster Westf, 738-757.

Kayahan, M., 1982, Yerli ağartma topraklarının renk açma etkinlikleri ile optimum işlem koşullarının saptanması üzerinde araştırmalar, Ege Üniversitesi Gıda Fakültesi yayınları, 6, 129 s.

Millot, G., 1970, Geology of Clays. (Translated by, W.R.Farrand and H.Paquet) Chapman and Hall, London, 429 p.

Moo Young, M., Farquhar, G.J., 1979, Waste Treatment and Utilization, Theory and Practice of Waste Management, Pergamon Press, 565 p.

Ney, K., 1964, Einfluss der Bleiherde, Behandlung bei verschiedenen Temperaturen auf die Lage der Doppelbindungen von Fettsaeuren Fette Seifen Austrichmittel, 512-517.

Norris, A.F., Mattil, F.K., Stirton, A.J., Swern, D., 1964, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons, 3, 1103 p.

Özkan, Ö., Erkalfa, H., 1977, Türkiyedeki ticari bentonit killilerinin özellikleri ve kullanış alanlarınınin tesbiti, Marmara Araştırma Enstitüsü, Proje No: 0.4-7652-1, 137 s.

Ryan, W., 1978, Properties of Ceramic Raw Materials, Great Britain by Biddles Ltd., Guildford, 113 p.

Sarıkaya, Y., 1973, Poröz katılarda adsorplanmış madenin üçlü noktaları ve porözite büyüklüğünün tayini, Doç. tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, 62 s. (yayınlanmamış).

Sarıkaya, Y., 1981, Heterogen katalizörlerde yüzey alanı tayini ve porozimetri, Doğa Bilim Dergisi, 5,3,203-212.

KAYNAKLAR DIZİNİ (devam)

Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Çorapçioğlu, Ö., Bozdoğan, İ., 1982, Kuru yöntemle sülfürik asit aktivasyonunun bazı kille-
rin ağartma gücü yerine etkisi, Doğa Bilim Dergisi, 6,3,
123-134.

+ Sarıkaya, Y., Baykal, M., 1983, Killerin iki bileşenli
ideal bir sıvı karışımından adsorpsiyonu, I.Uluslararası kil sim-
pozyumu bildirileri, Çukurova Üniversitesi, Adana, 81-90.

Sarıkaya, Y., Biçer, C., Biçer, N., 1983, Killerde bo-
ya adsorpsiyonu, I.Uluslararası kil simpozyumu bildirileri, Çukur-
ova Üniversitesi Adana, 91-102.

+ Satterfield, N.C., 1980, Heterogeneous Catalysis in
Practice, Mc Graw-Hill Book Company, 416 p.

Saygın, A., Kayahan, M., 1984, Yerli ağartma toprakla-
rının asitle aktifleştirilmesi ve bu topraklarda renk açma
etkinliklerinin saptanması üzerinde çalışmalar, E.Ü.Mühen-
dislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği, 2,1,49-60.

Taylor, D.R., 1987, Alternative Layered Compounds for
Bleaching Oils; A Comparison With Acid-Activated Montmorillo-
nite, AOCS, 79 th Annual Meeting, 64,5,670.

+ Tez, Z., 1977, Çeşitli kil örneklerinin adsorpsiyon ye-
tenekleri, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi,
128 s, (yayınlanmamış).

Ülgencan, F. 1976, Asidik ve bazik bazı boyar maddelerin kil-
ler tarafından adsorpsiyonu, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi
Kimya Fakültesi, 129 s, (yayınlanmamış)

Yalçın, S., 1978, Acid activation of bentonite, A Master
Thesis, The Committee on the Faculty of Engineering of the
Middle East Technical University, 70 p (yayınlanmamış).

Zschau, W., 1985, Update on edible bleaching, AOCS
76 th Annual Meeting, 62,4,619 .

Zschau, W., 1987, The Use of Bleaching Clay; An Optimi-
zation, AOCS, 79 th Annual Meeting, 64,5,670 .