

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MONTMORİLLONİT'İN TEKSTİL BOYAR MADDESİ (METİLEN
MAVİSİ) GİDERİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Baybars Ali FİL

Balıkesir, Eylül-2007

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

MONTMORİLLONİT'İN TEKSTİL BOYAR MADDESİ (METİLEN
MAVİSİ) GİDERİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Baybars Ali FİL

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cengiz ÖZMETİN

Sınav Tarihi: 10.10.2007

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Cengiz ÖZMETİN (Danışman-BAÜ)

Doç. Dr. Mehmet DOĞAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜNAY (BAÜ)

Balıkesir, Eylül-2007

Bu Yüksek Lisans çalışması, Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından 2007/07 nolu proje numarasıyla kısmen desteklenmiştir.

ÖZ

MONTMORİLLONİT'İN TEKSTİL BOYAR MADDESİ (METİLEN MAVİSİ) GİDERİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Baybars Ali FİL

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç.Dr. Cengiz ÖZMETİN)

Balıkesir, 2007

Boya üretim endüstrilerinin yanı sıra boya tüketen endüstrilerden gıda, kağıt, plastik, tekstil gibi alıcı ortama verilen boyar madde içeren atık sular en önemli su kirliliği kaynaklarından biridir. Renk giderimi olmaksızın bu atıkların çevreye dışarıya ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır. Bu tezde sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde Türkiye’de bol miktarda rezervi bulunan montmorillonitin muhtemel kullanılabilirliği kesikli adsorpsiyon tekniği ile araştırıldı. Ön denemeler montmorillonitin bu amaç için etkili olduğunu ve bu kil minerali ile adsorpsiyon dengesine yaklaşık 24 saatte ulaşılabileceğini gösterdi. Çalışmada denemeler başlangıç boya madde konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, başlangıç çözelti pH’sı, sıcaklık, karıştırma hızı, iyon şiddeti ile değişimi zamanının bir fonksiyonu olarak ele alındı. Bu giderim işlemine ait izotermi saptamak için elde edilen veriler Freundlich ve Langmuir gibi yaygın olarak kullanılan izoterm bağıntıları uygulandı. Langmuir bağıntısının Freundlich’e göre adsorpsiyon datalarına daha iyi bir uyum gösterdiği bulundu, bu uyum kullanılabilir noktaların kil yüzeyinde homojen olarak dağılmış olduğunu göstermektedir. Ayrıca elde edilen kinetik dataların yalancı birinci mertebe, ikinci mertebe, yalancı ikinci mertebe ve intra-partikül difüzyon modellerine uygunluğu adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için test edildi. Kinetik verilerin yalancı ikinci mertebe ve intra-partikül difüzyon modellerine uyduğu tespit edildi. Termodinamik parametreler olarak aktivasyon enerjisi E_a , entalpi ΔH^* , entropi ΔS^* ve serbest enerji değişimi ΔG^* hesaplandı. Hesaplanan bu parametreler kil yüzeyindeki metilen mavisinin adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğunu ve adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu gösterdi.

ANAHTAR KELİMELER: kil, montmorillonit, metilen mavisi, adsorpsiyon, adsorpsiyon kinetiği

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF THE USE OF MONTMORILLONITE IN THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE, A TEXTILE DYE

Baybars Ali FİL

Balikesir University, Institute of Science, Department of Environmental Engineering

(Master Thesis / Supervisor: Associate. Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN)

Balıkesir, 2007

Dye effluents from dye manufacturing and dye consuming industries such as food, paper, plastic, textile, etc. are one of the most problematic water pollution causes. The discharge of these effluents without decoloration to receiving environments results in serious health problems as some are of carcinogenic effects on living organism. In this thesis, the potential usability of montmorillonite, vast in Turkey, to remove methylene blue (MB) from its aqueous solutions was investigated by batch adsorption technique. Preliminary experiments showed that montmorillonite was effective for this purpose and adsorption equilibrium could be reached in about 24 hours. Subsequent experiments were carried out as a function of initial dye concentration, solid/liquid ratio, initial solution pH, temperature, agitation speed, ionic strength and agitation time. Adsorption equilibrium data obtained by a series of experiments carried out in a water bath were employed with common isotherm equations such as the Freundlich and the Langmuir. It was found that the Langmuir equation appears to fit the equilibrium data better than the Freundlich model indicating homogeneity of the clay surface (i.e. homogenous distribution of sites available). Furthermore, the fitness of the kinetics data to common kinetics models such as the pseudo-first-order, the second-order, the pseudo-second-order and intra-particle diffusion models was tested to elucidate adsorption mechanism. Kinetics data conformed to the pseudo-second-order and intra-particle diffusion models indicating chemisorption and rate controlling mechanism respectively. In addition, thermodynamic parameters, activation energy E_a , enthalpy ΔH^* , entropy ΔS^* , and free energy change ΔG^* were calculated. The value of the calculated parameters indicated that the physical adsorption of MB on the clay was dominant and the adsorption process was also endothermic.

KEY WORDS: clay, montmorillonite, methylene blue, adsorption, adsorption kinetic

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER	iii
ABSTRACT, KEYWORDS	iv
İÇİNDEKİLER	v
SEMBOL LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1 Kil Mineralleri ve Sınıflandırma	2
1.1.1 Kil Mineralleri	2
1.1.2 Killerin Sınıflandırılması	8
1.2 Montmorillonit Minerali	10
1.3 Adsorpsiyon	11
1.3.1 Adsorpsiyon İzotermi	14
1.3.1.1 Freundlich İzotermi	15
1.3.1.2 Langmuir İzotermi	16
1.3.2 Adsorpsiyon Kinetiği	18
1.3.3 Literatür Özeti	20
2. MATERYAL VE YÖNTEM	24
2.1 Kil Örneklerinin Temini ve Özellikleri	24
2.2 Kilin karakterize edilmesi	24
2.3 Kullanılan Boyar Madde	27
2.4 Adsorpsiyon Çalışmaları	27
2.5 Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları	29
3. BULGULAR	31

3.1	Montmorillonitin Adsorpsiyon Özellikleri	31
3.1.1	Süspansiyon pH'sının Etkisi	31
3.1.2	Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	33
3.1.3	Sıcaklığın Etkisi	35
3.2	Metilen Mavisinin Montmorillonit Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği	37
3.2.1	Adsorpsiyon Hızı Üzerine pH'nın Etkisi	37
3.2.2	Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	41
3.2.3	Karıştırma Hızının Etkisi	43
3.2.4	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	46
3.2.5	Süspansiyon Katı- Sıvı Oranının Etkisi	49
3.2.6	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi	52
4. SONUÇ VE TARTIŞMA		56
4.1	Adsorpsiyon	56
4.1.1	Adsorpsiyona Parametrelerin Etkisi	56
4.1.1.a	pH'nın Etkisi	56
4.1.2.b	Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	57
4.1.3.c	Sıcaklığın Etkisi	57
4.1.2	Adsorpsiyon İzotermleri	57
4.1.2.1	Freundlich İzotermi	57
4.1.2.2	Langmuir İzotermi	58
4.1.3	Adsorpsiyon Isısı	63
4.2	Adsorpsiyon Kinetiği	63
4.2.1	Adsorpsiyon Hızı Üzerine Parametrelerin Etkisi	64
4.2.1.a	pH'nın Etkisi	64
4.2.1.b	Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi	64
4.2.1.c	Karıştırma Hızının Etkisi	65
4.2.1.d	Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	65
4.2.1.e	Süspansiyon Katı-Sıvı Oranının Etkisi	65
4.2.1.f	Sıcaklığın Etkisi	65

4.2.2	Kinetik Hız Eşitliği	65
4.2.3	Adsorpsiyon Hız Kontrol Mekanizması	73
4.2.3.1	İntra-Partikül Difüzyon Modeli	73
4.2.4	Difüzyon Katsayısı	78
4.2.5	Aktivasyon Enerjisi	79
4.2.6	Termodinamik Parametreler	79
4.3	Sonuçlar	80
5. KAYNAKÇA		83

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Adı</u>	<u>Birimi</u>
K	Adsorpsiyon denge sabiti	g/mol
q_e	Adsorbentin gramı başına adsorplanan adsorbatın miktarı	mol/g
R^2	Lineer regresyon katsayısı	
t	Zaman	s
T	Mutlak sıcaklık	K
m	Adsorbentin kütlesi	g
q_t	t anında adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan adsorbat miktarı	mol/g
C_0	Sulu çözeltinin başlangıç derişimi	mol/L
k_1	Birinci derece kinetik hız sabiti	1/s
k_2	İkinci derece kinetik hız sabiti	gmol/dak
$t_{1/2}$	Boyar maddenin yarılanma süresi	s
k_{dif}	İntra-Partikül Difüzyon Hız Sabiti	mol/s ^{1/2} g ⁻¹
S_S	Adsorbentin yüzey alanı	m ² /g
C_t	Sulu çözelti içindeki boyar maddenin t anındaki derişimi	mol/L
r_0	Adsorbent taneciklerinin yarıçapı	cm
D	Difüzyon katsayısı	cm ² /s
E_a	Aktivasyon enerjisi	kJ /mol
R_g	Gaz sabiti	J/Kmol
ΔH^*	Aktivasyon entalpisi	kJ/mol
ΔS^*	Aktivasyon entropisi	J/molK
ΔG^*	Aktivasyon serbest enerjisi	kJ/mol
k_b	Boltzmann sabiti	J/K
h	Planck sabiti	J s
K_F	Freundlich sabiti	mol/g
n	Heterojenite faktörü	----
k_a	Adsorpsiyon hız sabiti	----
k_d	Desorpsiyon hız sabiti	----
q_m	Adsorbentin tek tabaka kapasitesi	mol/g

c	Adsorplama gücünün bir ölçüsü	----
θ	Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri	----
C_e	Dengede sulu faz adsorbat konsantrasyonu	mol/L

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil</u> <u>No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Kil Boyutları ve Yüzey Alanları	3
1.2	a) Tetrahedral birim ve b) Silikat tabakası	3
1.3	a) Oktahedral birim ve b) Alümina tabakası	4
1.4	Montmorillonitin yapısı	11
1.5	Montmorillonit minerali	11
2.1	Kil mineraline ait XRD analizi sonuçları	26
2.2	Metilen mavisinin yapısı	27
2.3	Kinetik çalışmaların gerçekleştirildiği deney düzeneği	29
3.1	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi	33
3.2	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna elektrolit konsantrasyonunun etkisi	35
3.3	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	37
3.4	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi	40
3.5	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi	43
3.6	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi	46
3.7	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisi	49
3.8	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına katı-sıvı oranının etkisi	52
3.9	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi	55
4.1	Sıcaklık için yapılan çalışma sonuçlarının Freundlich izoterm grafikleri	61
4.2	pH değişimine göre Langmuir adsorpsiyon izotermi	61

4.3	Elektrolit konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisine ait Langmuir izotermi	62
4.4	Sıcaklığının adsorpsiyon üzerine etkisi için Langmuir izotermi	62
4.5	Metilen mavisinin adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'ye karşı $1/T$ eğrisi	64
4.6	Montmorillonit süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci merteye kinetik modeli	69
4.7	Montmorillonit süspansiyonlarının değişik çözelti pH'larında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	69
4.8	Montmorillonit süspansiyonlarının değişik iyonik şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	70
4.9	Montmorillonit süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	70
4.10	Montmorillonit süspansiyonlarının değişik boyar madde konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	71
4.11	Montmorillonit süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	71
4.12	Montmorillonit süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci merteye kinetik modeli	72
4.13	Yalancı ikinci merteye için $q_{e,deneyisel}-q_{e,hesaplanan}$ karşılaştırması	72
4.14	Farklı elektrolit konsantrasyonları için intra-partikül difüzyon eğrileri	75
4.15	Farklı sıcaklık için intra-partikül difüzyon eğrileri	75
4.16	Farklı pH'lar için intra-partikül difüzyon eğrileri	76
4.17	Farklı karıştırma hızları için intra-partikül difüzyon eğrileri	76
4.18	Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları için intra-partikül difüzyon eğrileri	77
4.19	Farklı süspansiyon katı-sıvı oranları için intra-partikül difüzyon eğrileri	77

4.20	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi	82
4.21	Metilen mavisinin adsorpsiyonu için $\ln(k_2/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi	82

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Cizelge No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Bazı kil minerali türleri	5
1.2	Dünya kil rezervleri	7
1.3	Türkiye’de kil oluşumlarının bölgelere göre dağılımı	8
1.4	Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması	9
2.1	Çalışmada kullanılan kile ait XRD sonuçlarının analizi	25
2.2	Kullanılan kil mineralinin kimyasal bileşimi	26
2.3	Montmorillonitin fiziksel özellikleri	26
3.1	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun pH ile değişimi	31
3.2	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun elektrolit konsantrasyonu ile değişimi	33
3.3	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi	35
3.4	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına pH’nın etkisi	38
3.5	Adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi	40
3.6	Adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi	43
3.7	Başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisi	47
3.8	Adsorpsiyon hızına süspansiyon katı-sıvı oranının etkisi	59
3.9	Adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi	52
4.1	Montmorillonit yüzeyinde adsorplanan metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri	60
4.2	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için kinetik modellerden hesaplanan değerler	68
4.3	Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için kinetik verilerden adsorpsiyon mekanizması	74

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımnda yardım, ilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım hocam Sayın Doç. Dr. Cengiz ÖZMETİN'e içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Deneyleirim sırasında destek ve yardımlarıyla beni yalnız bırakmayan Yrd. Doç. Dr. Burhanettin FARİZOĞLU ve Arş. Gör. Süleyman UZUNER'e, yine her türlü yardımını gördüğüm her zaman yanımda olan oda ve ev arkadaşım Arş. Gör. Mustafa KORKMAZ'a teşekkürler...

Ayrıca tez çalışmalarımnda her zaman yanımda olan annem Sündüz FİL, babam Mustafa FİL, birbirinden kıymetli kardeşlerime ve nişanlım Tuğba GÜNGÖR'e teşekkür ederim...

Bu araştırmada maddi olarak sağlayan Balıkesir Üniversitesi Araştırma Fonu'na ve BÜTAM'a teşekkür ederim

Baybars Ali FİL

Balıkesir – 2007

1. GİRİŞ

Gün geçtikçe artan endüstriyel gelişmeler ve bunların neticesinde oluşan kirlilikler çevreyi korumak adına, çözülmesi gereken daha kompleks sorunları da beraberinde getirmiştir. Bu kirlilikler birincil olarak hava, su ve toprağı etkilemesine rağmen, zaman içerisinde tamamına yakını ekolojik döngüyle su kirliliğine dönüşmektedir. Artan dünya nüfusu ve gün geçtikçe azalan içilebilir - kullanılabilir su kaynakları devletlerin su politikalarında da önemli değişiklikler yapmalarına neden olmuştur. Üç tarafı denizlerle çevrili ülkemizde, daha ucuz ve kolay uygulanabilir metotlarla su kirliliğinin önlenmesi ülke ekonomisine de elbette katkıda bulunacaktır.

Geçtiğimiz elli yılda, hızla artan sanayileşmenin sonucunda çevre hızla kirletilmiş ve bununla birlikte her kesin bildiğı gibi küresel ısınmaya bağılı olarak iklim değişiklikleri meydana gelmeye başlamıştır. Ülkemizde çevre kirliliğine neden olan başlıca sektörler, kağıt, tekstil, süt, demir-çelik, deri, fermantasyon, konserve, çimento, bor, et, boya, petrol rafineri, şeker, termik santraller ve çeşitli maden işletmeleridir. Bu sektörlerden kaynaklanan organik ve inorganik içerikli atık sular göl, akarsu, baraj gibi yüzey sularını kirletmekle kalmayıp yeraltına sızarak içme amaçlı kullanılabilir su rezervlerimizi de kirletmektedir. Bu atık suların alıcı ortamlara deşarjından evvel su ve atıksu kirliliğı kontrolü yönetmeliğinde belirtilmiş olan sınır limitlerin altına düşürülmesi gerekmektedir.

Endüstriyel atıksuların arıtımında başta adsorpsiyon olmak üzere filtrasyon, ekstraksiyon, aerobik-anaerobik vs. arıtım metotları kullanılmaktadır. Adsorpsiyon kirliliğın türüne bağılı olarak çok çeşitli adsorbentler kullanılarak başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir adsorbent yüzeyinde yoğunlaşması veya konsantre olmasıdır. Bu proseslerde kullanılacak adsorbent seçiminde en önemli kriter kolay bulunabilmesi, ucuz olması ve yeniden

kullanılabilirliğidir. Ülkemizde de sanayi atık sularından kaynaklanan ağır metaller ve tekstil endüstrisi atıklarından kaynaklanan boyar maddeler önemli bir çevre kirliliği kaynağıdır. Bu kirliliğin ülkemizde oldukça fazla miktarda bulunan silikat türü adsorbentlerle giderilebilmesi oldukça ekonomik olacaktır. Bu nedenle bu tür adsorbentlerin ayrı ayrı ele alınarak kullanılabilirliklerinin incelenmesi oldukça önem arz etmektedir. Yapılan literatür araştırmalarında, killerin boyar madde ve ağır metallerin gideriminde adsorban olarak kullanıldığı ve başarılı sonuçların elde edildiği saptanmıştır. Yapılacak olan çalışmada ülkemizde kolaylıkla temin edilebilen bir kil türü olan montmorillonitin daha çok tekstil atık sularında bulunan boyar maddelerden olan metilen mavisinin gideriminde kullanılabilirliği araştırılacaktır.

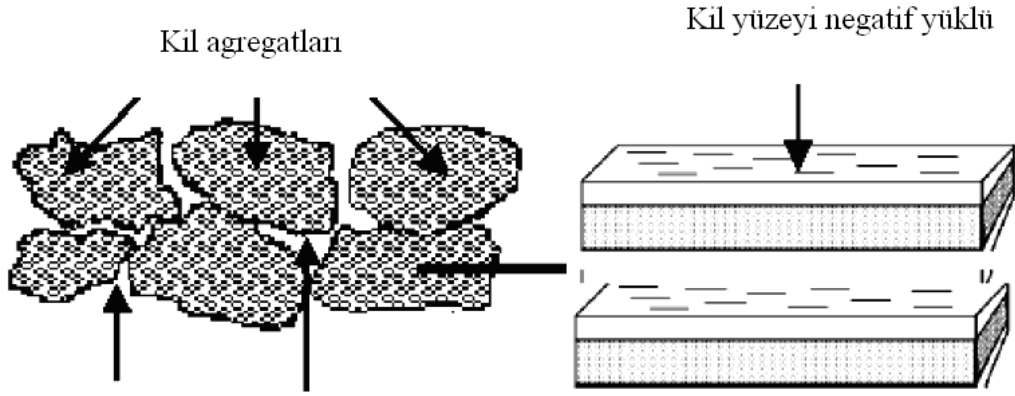
Sanayi atıklarının temizlenmesinde; atığın orijinine, türüne, temizlendikten sonra kullanım amacına ve yöre kaynaklarına göre değişik yöntemler kullanılmaktadır. Atık maddelerin gideriminde kullanılan yöntemlerden en önemlilerinden birisi bahsedildiği gibi adsorpsiyon yöntemidir. Adsorplayıcı olarak aktif karbon, ucucu kül, lignit, bentonitler, oksitler, rutil, silikatlar, çeşitli polimerler, reçineler, jeller ve organik kökenli biosorbent gibi maddeler kullanılmaktadır.

1.1. Kil Mineralleri ve Sınıflandırma

1.1.1. Kil Mineralleri

Kil, kristal yapıları birbirinden farklı birkaç mineralin oluşturduğu bir karışımın genel ismidir. Bu tanım şu şekilde formüle edilebilir;

KİL = Ana kil minerali + Diğer kil mineralleri + Eser organik maddeler

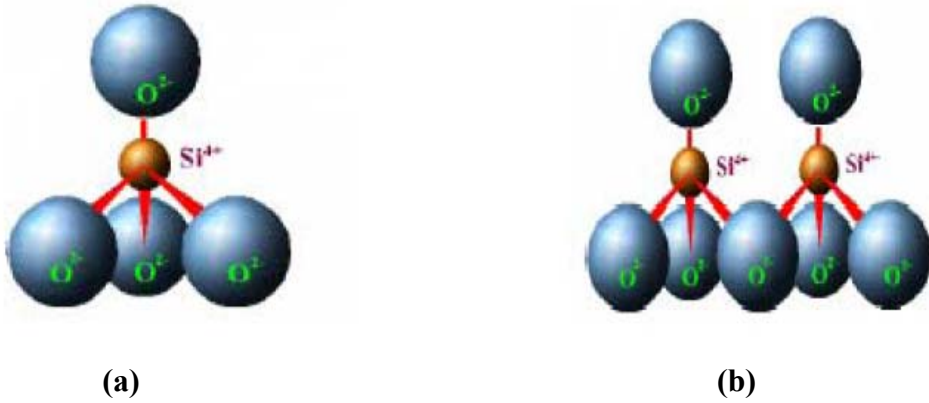


Şekil 1.1 Kil boyutları ve yüzey alanları[1]

Killer tabakalı yapıda minerallerdir. Kil agregatları ve yüzey yükü Şekil 1.1'de verilmiştir. Kil minerallerinin tabakaları tetrahedral birim ve oktahedral birim olmak üzere iki değişik yapı biriminin birleşmesinden oluşmaktadır.

Tetrahedral birim

Geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir (Şekil 1.2).



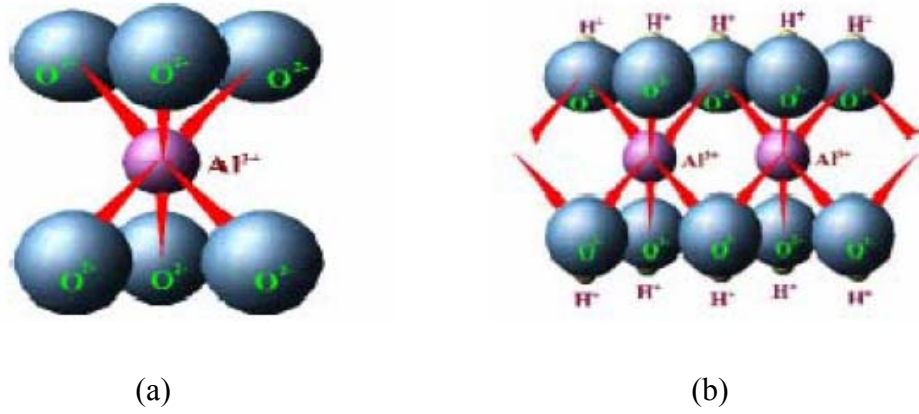
Şekil 1.2. a) Tetrahedral birim,

b) Silikat tabakası[1]

Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında 0.55 \AA çapında bir boşluk oluşur. Çapı 0.5 \AA olan Si atomu için bu boşluk çok uygun bir büyüklüktedir. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından silikat yapıları oluşur[1].

Oktahedral birim

Geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedra diğer oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur (Şekil 1.3).




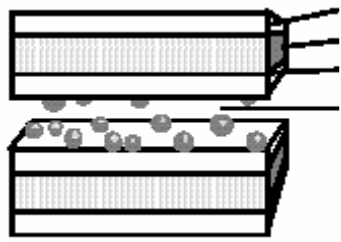
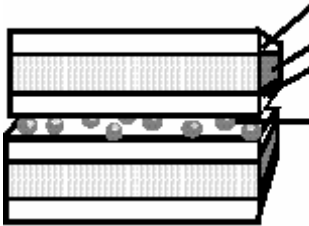
Şekil 1.3. a) Oktahedral birim,

b) Alümina tabakası[1]

İki silisyum tetrahedralin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu montmorillonit minerali birim katmanı oluşur ve bu yapı kısaca TOT şeklinde simgelenir. Çok sayıda montmorillonit birim katmanlarının üst üste yerleşmesi sonucunda ise montmorillonit tanecikleri oluşur[1].

Kil kütleleri, içerdiği kil minerallerine göre; kaolin, şiferton, montmorillonit, ilite gibi özel isimler alırlar. Killer, belirli yapısal özelliklerine göre (Çizelge 1.1) çeşitli sınıflara ayrılmışlardır[1].

Çizelge 1.1 Bazı kil minerali türleri[1]

Kil Türleri	Özellikleri
<p>Kaolin</p>  <p>Silika tabakası Alimuna tabakası</p>	<p>Kaolin partikülleri yaklaşık 1µm kalınlığında.</p> <p>Çok az şişme özelliği gösterir.</p> <p>Seramikler için kullanılır. $Al_2[(OH)_2(Si_2O_5)]$</p>
<p>Montmorillonit</p>  <p>Silika tabakası Alimuna tabakası Silika tabakası Değişebilen</p> <p>M^+ : Değişebilir katyonlar, n : Katmanlar arası suyun mol olarak miktarı</p>	<p>Na-montmorillonit partikülleri oldukça küçük taneciklerdir ve genellikle tek kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir</p> <p>Ca-montmorillonit partikülleri Na-montmorillonite göre daha büyüktür ve 8-10 kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı 20-30 nm'dir.</p> <p>Na-montmorillonit şişme özelliği gösterir. Ca-montmorillonit az şişme özelliği gösterir.</p> <p>$Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^{+0,66}nH_2O$</p>
<p>İllit</p>  <p>Silika tabakası Alimuna tabakası Silika tabakası</p>	<p>Birim katmanında, iki silika tabakası arasında alümina tabakası yer alır ve tabakalar arasında K^+ katyonu bulunur.</p> <p>İllit partikülleri oldukça küçük ve genellikle 10 nm boyutundadır.</p> <p>Çok az şişme özelliği gösterirler.</p> <p>$KAl_2[(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$</p>

Kil deyimi, bir kayaç terimi olarak, sedimenter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922 de tane büyüklüğü yaklaşık 4 mikrondan (1/256 mm) daha küçük taneciklere kil denmesi teklif edilmiştir. Kil terimi, hem hidrotermal faaliyetlerin sebep olduğu bozunma mahsulleri için, hem de sedimentasyon yoluyla çökelmiş malzemeler için kullanılır. Kil minerali yer kabuğunu oluşturan ve tabiat olayları ile değişik bileşim ve özelliklere sahip olabilen bileşenlerden birisidir [2].

Genel olarak kil, muayyen bir kristal bünyesine sahip, tabii, toprağımsı, ince taneli, muayyen miktarda su katıldığı zaman plâstikliği artan bir malzemedir. Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından müteşekkil olduğu anlaşılmıştır [3].

Ülkemizde madencilik sahasında en az tanınan endüstriyel hammaddelerden birisi de killerdir. Sanayileşmeye doğru yönelme sonucu bu hammaddelere olan ihtiyaç artmış ve tanınması yolundaki çabalar yoğunlaşmaya başlamıştır. Dünya kil rezervleri Çizelge 1.2’de verilmektedir [4]. Ülkemizde bulunan kil minerallerinin bölgelere göre dağılımı Çizelge 1.3’ de görülmektedir [5]. Dünyadaki toplam 19392000 ton/yıl olan seramik refrakter kil üretiminin 1340000 tonu ülkemizde yapılmaktadır [1].

Çalışma şartlarının ağır olduğu demir-çelik, çimento, petrokimya sanayinde ağır hizmet tuğlaları, cam sanayinde ve kok fırınlarında silika asidik ortamlarda asit tuğlaları diğer çalışma ortamlarında genel hizmet ve hafif hizmet tuğlaları kullanılır. Killeri homojenlik, plastiklik, nem ve kuru mukavemet ile diğer teknolojik özelliklerinin farklılığından dolayı çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Dünya kil üretiminin yaklaşık % 75’i pişirilen ve şekillendirilen seramik ürünlerinin imalatında kullanılmaktadır. Dünya kil üretiminin geriye kalan % 25’i ise killerin özelliklerine göre refrakter sanayinde, çimento, sondaj çamuru, dolgu ve kaplama malzemesi olarak, temizlik, deterjan, gıda, , tıbbî ve ziraî ilaç sanayinde, kâğıt, lastik ilâçlar, inşaat ve bilhassa seramik endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

Kil mineralleri esas itibariyle alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı minerallerde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg alır. Alkali mineraller veya alkali metaller kil minerallerinin esas bileşenleri olarak bulunurlar. Bazı killer tek bir kil mineralinden ibarettir. Fakat çoğu birkaç mineralin karışımıdır. Killer içinde kil minerallerine ilâveten kuars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller «kil olmayan malzeme» olarak bulunurlar. Birçok kil malzemeleri de organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları ihtiva ederler [3].

Çizelge1.2. Dünya kil rezervleri

Ülke	Rezerv (Milyon ton)
A.B.D.	15 900
Güney Amerika	5 000
İngiltere	15 800
Bağımsız Devletler-Rusya	15 000
Asya	5 150
Avustralya	5 020
Diğer	10 200
Toplam	81 870

Killer, silikat tipi mineraller olup, içerdiği bileşiklerden dolayı değişik kristal yapısına sahiptirler. Kristal yapılarına göre killerin sınıflandırması Çizelge 1.4’ de görülmektedir [2].

Çizelge 1.3. Türkiye’de kil oluşumlarının bölgelere göre dağılımı

BÖLGE	REZERV (milyon ton)		
	Görünür	Muhtemel+Mümkün	Potansiyel
Marmara	54	201	580
Ege	123	364	1980
Akdeniz	235	1175	2165
İç Anadolu	88	408	1106
Karadeniz	32	264	483
Doğu Anadolu	92	300	452
Güney Doğu Anadolu	124	212	334
TOPLAM	748	2924	7100

Çizelge 1.4. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması

Tabaka	Grup	Cins
2 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
3 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
4 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

1.1.2. Killerin Sınıflandırılması

Killerin özellikleri en az 5 temel faktör tarafından kontrol edilir. Bunlar, kil minerallerinin ve kil minerali olmayan bileşenlerin bileşimi, organik materyaller,

çözünebilir tuzlar, değişebilen iyonlar ve kilin yapısıdır. Bunlar içerisinde en önemlisi, kil minerallerinin bileşimidir. Bir kil mineralinin ekonomik olarak kullanımı kil mineralinin bileşimi ile ortaya çıkmaktadır [5].

Kil mineralleri genellikle 4 grupta incelenir.

1. Kaolinit grubu killer,
2. Smektit grubu killer,
3. İllit grubu killer,
4. Klorit grubu killer.

Kaolinit Grubu Killer: Ana mineral olarak kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$) içerirler. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demiroksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler.

Smektit Grubu Killer: Bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık çok farklı bir görünüm içerisindedirler. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Montmorillonit, saponit, stevensit vb. bu grupta yer alır.

İllit Grubu Killer: Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermeleridir. Killerin bu grubuna mika grubu da denir. Muskovit ($K_2O_3Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 + 2 H_2O$)

Klorit Grubu Killer: Bu grup killeri ince taneli ve yeşil renklidirler. Bu grup killer bol miktarda magnezyum, demir (II), demir (III) ve alumina içermektedirler [4].

Kil minerali tiplerini birbirinden ayırt etmede, killerin kimyasal analizleri nadir olarak kullanılır, daha çok X ışınları difraksiyonu (XRD) ve diferansiyel termal analiz (DTA) gibi tanıma metotlarından yararlanır[3].

1.2. Montmorillonit minerali

Montmorillonit mikroskobik kristallerden oluşan çok yumuşak polisilikat minerallerdir. 1847 yılında Fransa'nın Montmorillon bölgesinde keşfedildiği için

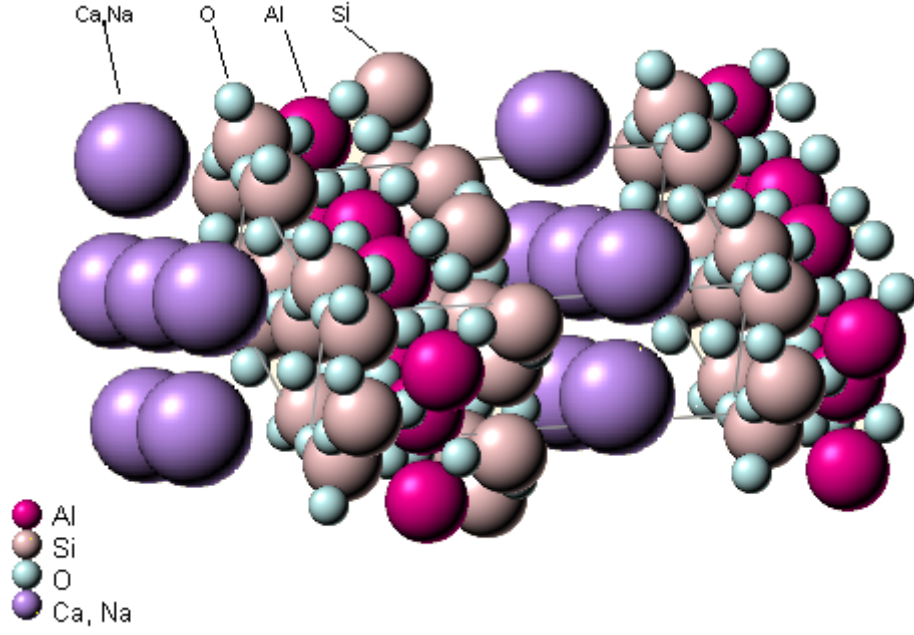
adını oradan almıştır. Montmorillonit 2: 1 kil ipinde smektit grubu killerin bir üyesidir (Şekil 1.4). 2: 1 tetrahedral tabaka merkezi bir oktahedral tabakayı sandviç gibi sarmıştır. Partiküller ortalama 1 µm çapında levhalardan oluşmuştur (Şekil 1.5).

Kimyasal formülü $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ olarak sembolize edilmektedir. Ana bileşeni volkanik küllerdir. Montmorillonitin su muhtevası çok değişkendir ve suyu absorbe ettiğinde hacminde büyük oranlarda artışlar meydana gelir.

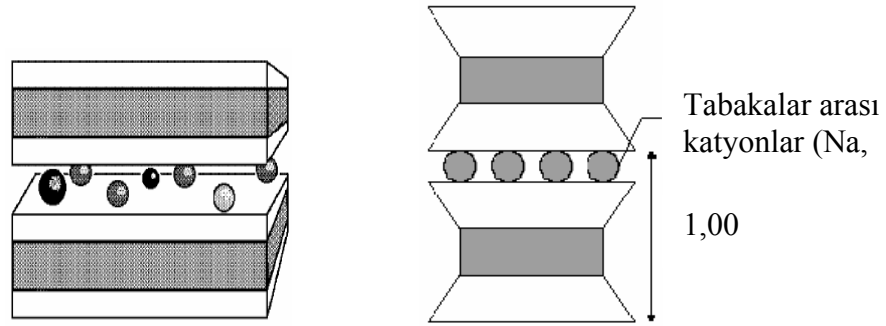
Montmorillonit çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Sondaj çamuru, eğimli kurak toprakların su tutma kapasitesini artırmaya yardım etmek için, toprak baraj ve setlerin yapımında ve akışkanların sızıntısını engellemek için kullanılır. Ayrıca havadan ve gazlardan nemi giderme için kurutucu olarak da kullanılır.

Diğer killere benzer olarak montmorillonit su eklenmesiyle şişerler. Ancak bazı montmorillonitler tabakalar arası molekül boşluklarına suyun işlemeden dolayı diğer killere nazaran daha çok genişlerler ve adsorpsiyona yardım ederler.

Genişlemenin miktarı kildeki değişebilir katyon tipiyle büyük ölçüde alakalıdır. Orijinal hacmindeki birkaç kat şişme baskın katyon olarak sodyumun varlığından ileri gelir. Ayrıca montmorillonit kozmetikte kullanılır ve iyileştirici etkileri varsayılır. Eski zamanlardan beri tıp alanında da kullanılmaktadır. Montmorillonit ayrıca hayvan yemlerinde katkı maddesi olarak ta kullanılmaktadır. Mevcut araştırmalar montmorillonitin bazı bakteriler kadar hayvanların sindirim sistemlerinde mikotoksinleri bağladığını göstermektedir[6]. Montmorillonit kristal yapısını 850–900 °C' ye kadar korumaktadır. 900 °C' nin üzerinde ise yapısı bozularak yeni fazlar oluşturur[7].



Şekil 1.4: Montmorillonitin yapısı



Şekil 1.5. Montmorillonit minerali

1.3. Adsorpsiyon

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya adsorban denilmektedir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır:

- Fiziksel
- Kimyasal
- Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya van der Waals' kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşümlüdür (tersinir). Kimyasal adsorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Genellikle adsorbat yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür (tersinmez). Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gibi işlemler uygulanır.

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorbat ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Tüm bu adsorpsiyon çeşitlerine rağmen, bir adsorpsiyon işlemini tek bir adsorpsiyon çeşidi ile açıklamak zordur.

Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, aktif karbon ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) gibi kütesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltilecek olunursa, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorbe olacak maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Sıcaklık da önemli bir faktördür[8].

Adsorpsiyon, bir adsorbent yüzeyinde belli bir bileşenin konsantrasyonundaki artma ya da iki faz arasındaki etkileşim olarak tanımlanan bir yüzey olayıdır. Adsorpsiyon olayında adsorbent, belli bir sıcaklıkta adsorbatın artan konsantrasyonlarını içeren

çözeltiler ile temasa getirilir ve denge olayından sonra çözelti fazında kalan adsorbatın miktarı ölçülür. Adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözelti konsantrasyonu farkından adsorbent yüzeyinde adsorplanmış adsorbatın miktarı bulunur. Adsorpsiyon izotermi desorpsiyon izotermi ile aynı ise dengeye erişildiği farz edilir. Örneğin renkli bir adsorbatın adsorpsiyonu, görünür absorpsiyon spektrofotometresi yardımıyla adsorbatın çözeltiliye ilavesinden önceki ve sonraki derişimleri ölçülerek tayin edilebilir. Adsorpsiyon miktarının belirlenebilmesi için ilk önce belli bir dalga boyunda adsorbatın farklı konsantrasyonları için kalibrasyon eğrisi hazırlanır. Renksiz organik maddeler için UV veya IR'de uygun absorpsiyon pikinin ölçülmesi ile adsorpsiyon miktarları tayin edilebilir. Kolloidal bir ortamdaki katı-sıvı adsorpsiyonun en önemli örneklerinden biri kil veya oksit, bir asit veya baz ile titre edildiğinde meydana gelir. Burada asit ya da bazın bilinen miktarının her ilavesinden sonra H^+ ve OH^- iyonlarının katı yüzeyi tarafından tutulan miktarını belirlemek için pH ölçülür. Aynı zamanda pH, çözeltide kalan H^+ ve OH^- iyonlarının denge konsantrasyonlarını da verir [9].

Katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen olayları tartışmak için ilk önce van der Waals kuvvetleri gibi nispeten molekül içi zayıf etkileşimleri içeren fiziksel adsorpsiyonu ve adsorbat molekülü ve adsorbent yüzeyi arasında bir kimyasal bağın oluşumunu içeren kimyasal adsorpsiyonu incelemek faydalı olacaktır. Kavramsal olarak bu ayırım faydalı olmasına rağmen birçok ara durum için belli bir sistemi sınıflandırmak olası değildir [10].

Adsorpsiyon prosesinin hızı ve adsorplanan madde miktarı adsorbanın yüzey özelliklerine bağlıdır. Genelde sulu çözeltilerden çeşitli maddelerin veya gaz fazından herhangi bir maddenin gideriminde aktif karbon gibi yüzey alanı büyük olan adsorbanlar kullanılmaktadır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltildiğinde, adsorban daha fazla miktarda gaz adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorbe olacak maddenin doğası ve çözelti içerisindeki konsantrasyonu çok önemlidir[11, 12].

Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tip adsorpsiyon vardır ve fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondan çoğu zaman aşağıdaki kriterlerin birine veya daha fazlasına bakılarak ayırt edilebilir[13].

1) Fiziksel adsorpsiyon elektron paylaşımını veya transferini içermez ve böylece etkileşen moleküllerin etkinliği korunur. Etkileşmeler tamamen tersinirdir. Kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağ oluşumunu içerir, tersinmezdir ve hızlıdır.

2) Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat adsorbent yüzeyindeki aktif noktalara karşı özel bir ilgiye sahip değildir. Aksine kimyasal adsorpsiyonda adsorbat, adsorpsiyon için gerekli aktif noktalara karşı özel bir ilgiye sahiptir.

3) Fiziksel adsorpsiyon ısısı kimyasal adsorpsiyon ısısından daha düşüktür. Bununla birlikte çoğu zaman adsorpsiyon ısısı tam bir kriter değildir. Fiziksel adsorpsiyon için üst sınır çok küçük (dar) gözenekli adsorbentler üzerindeki adsorpsiyon için 88 kJ mol⁻¹ den daha düşüktür. Kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyon ısısı 88 kJ mol⁻¹ den 400 kJ mol⁻¹ aralığında değişir. Böylece ancak adsorpsiyon ısısının çok yüksek ve çok düşük değerleri adsorpsiyon türü için bir kriter olarak kullanılabilir.

4) Fiziksel adsorpsiyon sıcaklık düştüğünde artarken kimyasal adsorpsiyon normal olarak düşük sıcaklıklarda azalır. Çünkü kimyasal bağları parçalamak için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşük sıcaklıklarda mevcut değildir

5) Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olabilirken kimyasal adsorpsiyon tek tabakalıdır[10].

1.3.1. Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbanlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır.

Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla ya da konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır[14]. Adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartını tanımlar[15]. Düşük konsantrasyonlarda ya da düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözüldüde kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder[16]. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için en yaygın olarak kullanılan izotermier Freundlich ve Langmuir izotermieridir.

1.3.1.1. Freundlich izotermi

Freundlich, çözelti fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemini türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.1)$$

K_F ve n , Freundlich sabitleridir. Bu sabitler adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınırsa,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.2)$$

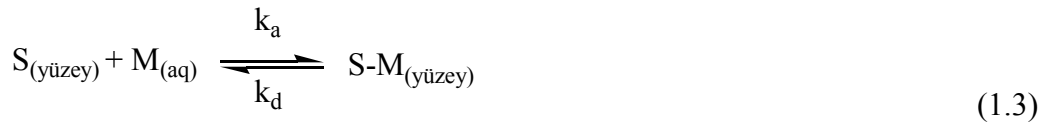
elde edilir. $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir. Doğrunun eğiminden n ve ekstrapolasyonundan K_F hesaplanır. $1/n$, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değişen değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sifira yakın olur[17,18].

1.3.1.2. Langmuir izotermi

Kimyasal adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemli bağıntılardan biri Langmuir izotermidir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu izoterme göre:

1. Katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorbat molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır,
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir.



Burada k_a ve k_d , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentin yüzey alanı S_s ve adsorbat tarafından kaplanan kesir θ ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmış kesir $(1-\theta)$ ve çözeltinin konsantrasyonu (C_e) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1-\theta)C_e \quad (1.4)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir (θ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d\theta \quad (1.5)$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat θ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.6)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte:

$$K = k_a/k_d \quad (1.7)$$

yazılır ve düzenlenirse:

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (1.8)$$

elde edilir. Burada K, adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.9)$$

ile verilir. θ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.10)$$

elde edilir. Burada q_m , adsorbentin tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir. C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $1/q_m$ ve ekstrapolasyonu $1/q_m K$ olan düz bir doğru verecektir[18-20].

Bir adsorpsiyon prosesinin hangi izotermle daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine göre analiz edilmesi gerekir. Deneysel verilerin lineer olduğu izoterm çeşidinin adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde açıklayabileceği söylenebilir. Ancak bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm denklemi deneysel verilerle uygunluk gösterebilmektedir[21].

1.3.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bu olay, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 ana basamağı içerebilir[22]:

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri, adsorbanı kaplayan bir film tabakasına difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere difüzyonu (intra-partikül difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunması (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamaktır. Bu nedenle eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğunda adsorpsiyon hızını tayin eden basamaklar 2. ve 3. basamaklar olacaktır. 2. basamak adsorpsiyon prosesinin ilk birkaç dakikasında ve 3. basamak ise adsorpsiyon prosesinin geri kalan daha uzun süresinde meydana geldiğinden adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olabileceği söylenebilir. Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır:

Birinci derece Lagergren eşitliği [23]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.11)$$

Burada k_1 , Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1}); q_t herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mol/g); ve t zamandır (dakika).

Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız eşitliği [24]:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.12)$$

Burada k_2 , yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitidir (g/mol dk). Yukarıdaki denklemlerde $\ln(q_e - q_t)$ ve t/q_t değerleri t değerlerine karşı grafik edildiğinde doğruların eğimlerinden k_1 ve k_2 değerleri hesaplanabilir. Deneysel veriler yukarıdaki denklemler de kullanılarak en uygun adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon hız derecesi bulunabilir.

1.3.3. Adsorpsiyona ait literatür çalışmaları

Adsorpsiyon metodu sulu ortamlardan kirleticilerin giderilmesinde kullanılabilecek alternatif ve etkili bir prosestir.

Literatürde adsorpsiyonla ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu literatürlerden çalışma konusuna yakın olanlar burada sunulmuştur. Bunlardan; Yurdakoç ve arkadaşları, bentonit, illit ve sepiolit killilerinin doğal ve modifiye edilmiş formlarını bor içeren endüstriyel atık suların arıtımında kullanmış pH (8-10) değerlerinde başarılı sonuçlar elde etmişlerdir[25].

McKay ve arkadaşları asidik (Telon Blue) ve bazik (Astrozen blue) boyar maddelerin adsorpsiyonu için Fuller's toprağını incelemiş ve ticari amaçla, boyar maddeler için bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermiştir[26].

Potgieter ve arkadaşları çevreye toksik etkileri olan ve canlı vücudunda birikime sebep olan Cu, Ni, Cr, Pb ağır metallerin bir kil türü olan palygorskite kili ile kesikli sistemde adsorpsiyonunu incelemiş ve artan temas süresi, adsorbent miktarı ve pH değerleri için başarılı sonuçlar elde etmişlerdir[27].

Lackovic ve arkadaşları sitrik asit varlığında illit ve kaolinit ile Cd adsorpsiyonunu incelemişler ve pH (5-8) aralığında uygun sonuçlar elde etmişlerdir[28].

Aktif karbon ve uçucu kül ile sulu çözeltilerden fenol ve kresol ve bunların karışımının adsorpsiyonu Kumar ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve incelenen tüm sistem için Freundlich izoterminin daha uygun olduğunu bulmuştur[29].

Gasco ve arkadaşı koalinit ve kaolizasyon çamuru karışımı üzerine Ca, Mg, Na ve K'un adsorpsiyonunu karşılaştırmışlar ve her iki adsorbentinde optimum işletme parametrelerinde giderim için uygun olduğunu belirlemişlerdir [30].

Gomez-Jimenez ve arkadaşları sulu çözeltiden aktif karbon üzerine 2, 4, 5-triklorasetikasitin adsorpsiyonunu [31], Asfour ve arkadaşları meşe üzerine bazik boyar maddelerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir[32].

Sulu çözeltilerden organik atıkların giderilmesi için adsorbent olarak kullanılan diğer materyaller olarak kimyasal olarak modifiye edilmiş bentonit[33], sepiolit [34] ve modifiye edilmiş killer[35] belirtilmiştir.

Potgieter, aktif karbon üzerine metilen mavisinin adsorpsiyon kinetiğini[36]; İnel ve Kayıkçı, bentonit örnekleri üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunu[37]; İnel, metilen mavisinin geri kazanımı için bir adsorbent olarak zeoliti[38]; Lopez-Gonzalez ve arkadaşları, aktif karbon ile sulu çözeltilerdeki Civa klorürün adsorpsiyonu üzerine karbon-sülfür yüzey kompleksinin ve karbon-oksijen'in etkisini[39]; Soto ve arkadaşları aktif karbon üzerine altın-tiyoüre kompleksinin adsorpsiyonunu [40]; Khare ve arkadaşları uçucu kül ile sulu çözeltiden Viktoria mavisinin geri kazanımını[41]; Hohl ve Stumm γ -Al₂O₃ ile Pb⁺²'nin adsorpsiyonunu[42]; Jeams ve Healy, oksit-su ara yüzeyinde hidrolize olabilen metal iyonlarının adsorpsiyonunu (TiO₂ ve SiO₂ üzerine Co(II)'nin)[43]; Breeuwsma ve Lyklema, hematit üzerine elektriksel çift tabakadaki iyonların fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonunu[44]; Berube ve arkadaşı rutile-çözelti ara yüzeyindeki adsorpsiyonu[45]; Huang ve arkadaşı hydrous γ -Al₂O₃ üzerine katyonların spesifik adsorpsiyonunu[46]; McKay aktif karbonun kullanılmasıyla sulu çözeltilerden boyar maddelerin adsorpsiyonunu[47] ve Allen ve arkadaşları lignite üzerine bazik boyar maddeler için denge adsorpsiyon izotermini[48] incelemişlerdir.

Rodda ve arkadaşları Goethite (α -FeOOH) üzerine Cu⁺², Pb⁺² ve Zn⁺² 'nin adsorpsiyonu üzerine pH ve sıcaklığın etkisini[49]; Riemsdijk ve arkadaşları heterojen yüzeyler üzerinde metal iyonu adsorpsiyonunu[50]; Moreira ve arkadaşlar, 1,4-diazobisiklo (2.2.2)oktan ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silikajel yüzeyinde MCl₂ (M=Co⁺², Cu⁺², Zn⁺² Cd⁺² ve Hg⁺²) ve kompleks türlerin adsorpsiyonunu[51]; Müller ve arkadaşı Goethite üzerine Pb⁺² 'nin adsorpsiyonunu[52]; Ludwing ve arkadaşıTiO₂ üzerine H⁺ ve Cu⁺² iyonlarının adsorpsiyonunu[53]; Misak ve arkadaşları hydrous Fe(III), Sn(IV) ve Fe(III)/Sn(IV)

oksitler üzerine Co^{+2} ve Zn^{+2} 'nin adsorpsiyonunu[54] ve Kanungo demirin hydrous oksitler üzerine katyonların adsorpsiyonunu[55-57] incelemiştir.

Öztop ve arkadaşları, alkali hidrotermal muamele ile modifiye edilmiş montmorillonite-illite kil minerali kullanarak Cs^+ iyonlarının sulu ortamlarda giderimini araştırmış, sorpsiyon verilerinin Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyduğunu tespit etmiştir[58].

Alvarez-Puebla ve arkadaşları tabii illitin partikül ve yüzey karakterizasyonunu belirlemiş ve illitin bakır gideriminde kullanımını araştırmıştır, bakırın değişik pH larda değişik kompleksler halinde yüzeyde tutunduğunu göstermiştir[59].

Tekin ve arkadaşları kaolinite yüzeyinde polyakrilamidin (PAM) adsorpsiyonunu incelemişler ve adsorpsiyonun pH 5.50 tan 10.50 e; sıcaklığın 25 den 55 _C ye, iyonik şiddetin 0 dan 0,1 e artmasıyla arttığını bulmuşlardır. Kalsine edilen kaolinite örneklerinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarından ise yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş ve Langmuir izotermine uygunluğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmada farklı PAM konsantrasyonları için kaolinitin yüzey zeta potansiyeli çalışılmış ve izoelektrik nokta için pH: 2,35 tespit edilmiştir[60]

Gürses ve arkadaşları metilen mavisi sorpsiyonuna ait adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Halsey, Henderson, and Harkins–Jura modellerine iyi bir şekilde uyduğu ancak özellikle yüksek konsantrasyonlarda BET ve Freundlich modellerinden saptığı bulunmuştur. Adsorpsiyon enthalpisi ve entropisi $-7.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $25.41 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur[61]

El Qada ve arkadaşları aktifleştirilmiş bütimli kömürden elde edilen aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait bir çalışmada, denge adsorpsiyon izotermi araştırılmış; Langmuir, Freundlich ve Redlich Peterson izotermi uygulandığı çalışmada, adsorpsiyonun Redlich-Peterson izotermine uyduğu tespit edilmiştir[62].

Bukallah ve arkadaşları kum yüzeyinde metilen mavisinin sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla gideriminde, adsorpsiyonun Freundlich ve Dubinine-Radushkevich

eşitlikleri ile temsil edilebileceği belirlenmiştir. Freundlich sabitleri n ve A sırasıyla 0.9682, 0.639 mol/g olarak bulunmuştur. Dubinin-Radushkevich eşitliğinden elde edilen sorpsiyon enerjisi 1.22 kJ/mol olarak belirtilmiştir[63].

Ncibi ve arkadaşları tarafından metilen mavisinin biosorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyonuna ait çalışmada; adsorpsiyonun Langmiur ve Redlich Peterson izotermine uyduğu, adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci mertebe olduğu belirlenmiştir[64].

Çizelge 1.5. Bazı adsorbant ve adsorbent türlerinin literatürdeki adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	Adsorbat	Pratik kapasite (mg/g)	Kaynak
Kömür	Metilen Mavisi	323,68	[65]
Uçucu Kül	Reaktif Siyah 5	7,936	[66]
Aktif Karbon	Reaktif Siyah 5	58,823	[66]
Ağaç Yaprakları	Metilen Mavisi	133,33	[67]
Ham Kil	Metilen Mavisi	27,49	[68]
Şeker Kamışı	Malakit Yeşili	4,88	[69]
Portakal Kabuğu	Rodamin B	3,23	[70]
Pamuk Atığı	Metilen Mavisi	278	[71]
Sepiyolit	Metil Violet	7,89	[72]
Sepiyolit	Metilen Mavisi	73,66	[72]
Bentonit	Metilen Mavisi	41,878	[73]
Zeolit	Metilen Mavisi	53,094	[73]

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Kil Örneklerinin Temini ve Hazırlanması

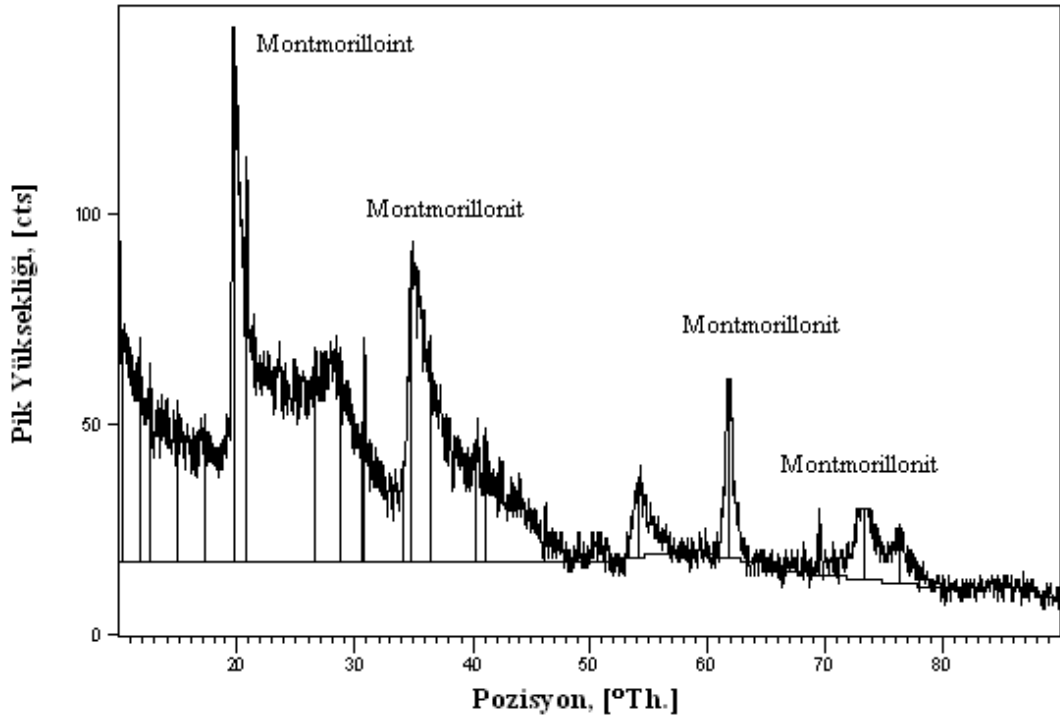
Çalışmada kullanılan kil minerali, Süd-Chemie Ltd. Şirketi tarafından Ege Bölgesi Çağış köyünde bulunan kil ocaklarından temin edilmiştir. Mineral öncelikle doğal olarak kurutulduktan sonra 110 °C’de etüvde 4 saat kurutma işlemine tabi tutulmuş, daha sonra öğütülmüş ve ASTM standart elekler kullanılarak elenmiştir. Kilin karakterize edilmesi için yapılan analizlerde ve deneylerde 45–90 µm boyut aralığında numuneler kullanılmıştır.

2.2. Kilin Karakterize Edilmesi

XRD ve XRF analizleri çabuk netice veren hassas yöntemler olduğundan özellikle killerde yapı tayininde ve miktar tayininde en çok başvurulan vasıtalarlardır. Bu usuller ile kil içindeki kil mineralleri ve kuvars, kalsit, pirit, feldspat gibi yabancı maddelerin de tespiti mümkün olabilmektedir. Kullanılan kilin yapı ve kimyasal bileşiminin tespiti için yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 2.1’ de ve Çizelge 2.1’ de, XRD ve XRF analiz sonuçlarından elde edilen kilin kimyasal bileşimi Çizelge 2.2’ de verilmiştir. Şekil ve çizelgelerde verilen XRD ve XRF sonuçlarının yorumlanmasından, adsorbent olarak seçilen kilin 2:1 tipi bir kil minerali olan Smektit grubu mineral olduğu tespit edilmiştir. Montmorillonite ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 2.3’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan kile ait XRD sonuçlarının analizi

XRD Analiz Sonuçları			
Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	Pik Yüksekliği [cts]	d-tabaka [\AA]	Şiddet [%]
10,2737	53,88	8,61045	41,64
11,6850	51,86	7,57349	40,08
12,5915	44,42	7,03021	34,33
14,8827	37,83	5,95265	29,23
17,1733	26,69	5,16350	22,95
19,7337	129,41	4,49895	100,00
20,8022	91,47	4,27023	70,68
26,6182	49,83	3,34892	38,50
28,7533	49,91	3,10492	38,57
30,5347	30,95	2,92772	23,91
30,8291	52,06	2,90043	40,23
34,0576	22,51	2,63251	17,40
34,8337	73,71	2,57561	56,96
36,3962	51,95	2,46855	40,15
40,3403	27,41	2,23584	21,18
41,1339	30,83	2,19451	23,83
46,2076	11,30	1,96468	8,73
49,0445	6,05	1,85747	4,67
50,6275	4,41	1,80305	21,18
53,2086	5,97	1,72151	23,83
54,2302	16,45	1,69147	8,73
61,8406	46,63	1,50033	4,67
63,5502	2,62	1,46403	3,41
64,5024	2,31	1,44470	4,61
68,8233	3,34	1,36304	12,72
69,4688	16,50	1,35194	36,03
70,8282	6,16	1,32929	1,79
73,2390	19,36	1,29244	2,58
76,3896	11,89	1,24679	12,75
80,5559	3,36	1,19115	4,76



Şekil 2.1. Kil mineraline ait XRD analizi sonuçları

Çizelge 2.2. Kullanılan kil mineralinin kimyasal bileşimi

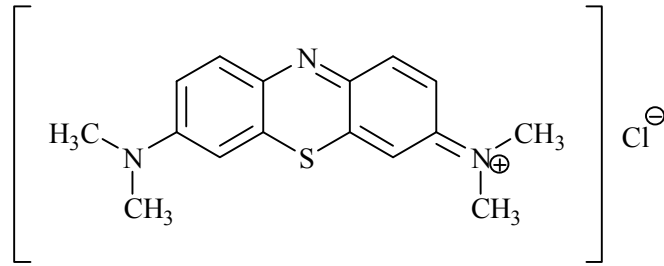
Kimyasal Bileşimi	Yüzde Miktar, %
SiO ₂	49,40
Al ₂ O ₃	19,70
MgO	0,27
CaO	1,50
Fe ₂ O ₃	0,30
N ₂ O	1,50
H ₂ O	25,67

Çizelge 2.3. Montmorillonitin fiziksel özellikleri

Parametreler	Özellik
Renk	Genellikle beyaz gri veya pembe
Yoğunluk, g.cm ⁻³	2,3-3
Şeffaflık	Yarı saydam ve ışık geçirmez
Çizgi rengi	Beyaz
Parlaklık	Mat
Sertlik	1-2

2.3. Kullanılan Boyar Madde

Çalışmada boyar madde olarak metilen mavisi (Merck) kullanılmıştır. Metilen mavisi oksit yüzeyleri ile genelde güçlü bir etkileşime girer. Metilen mavisi 373,9 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. Bu katyonik boyar madde 663 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterir[21,64]. Metilen mavisinin açık yapısı Şekil 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.2. Metilen mavisinin yapısı

2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

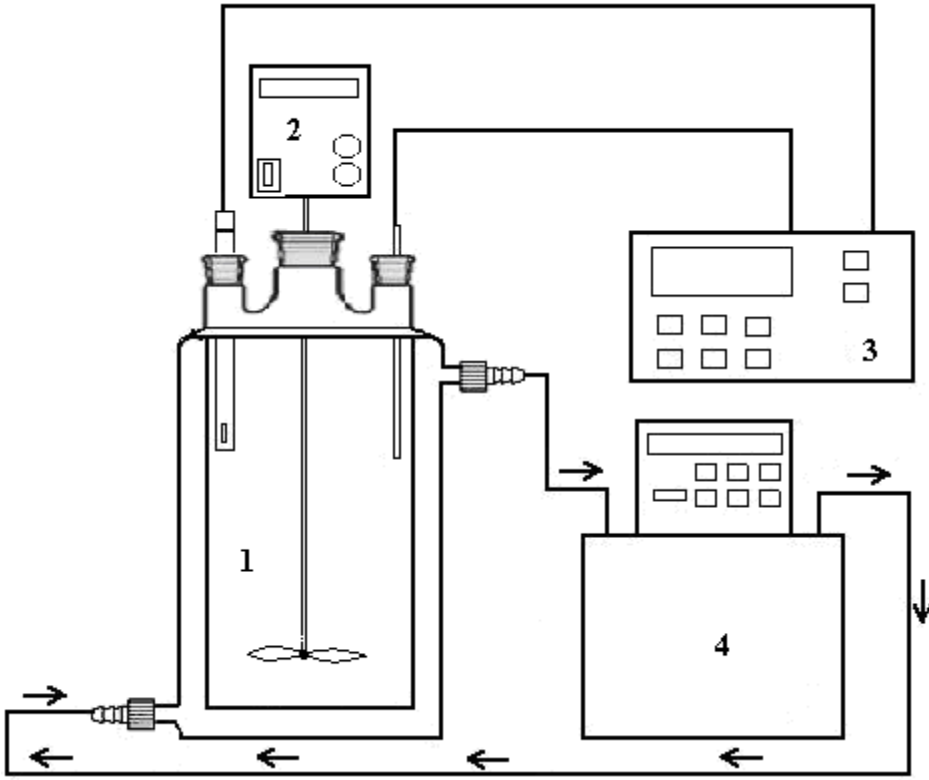
Adsorpsiyon denemeleri metilen mavisinin 50 mL sulu çözeltisinin 0,075 gram montmorillonit örneği ile farklı pH, iyon şiddetinde ve sıcaklıklarda çeşitli konsantrasyonlarda 24 saat çalkalanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çalkalayıcı olarak çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. Deneyle metilen mavisinin 1×10^{-2} mol/L’lik stok çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. İyon şiddetinin incelendiği deneylerde çözeltilerin iyon şiddeti NaCl ile ayarlandı. Montmorillonit örnekleri için metilen mavisi çözeltilerinin başlangıç konsantrasyonları 1×10^{-4} - 24×10^{-4} mol/L aralığında değiştirildi. pH’nın etkisinin incelendiği deneyler dışında, tüm adsorpsiyon deneyleri adsorbat çözeltilerinin tabii pH’sında gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin pH’sı kombine elektrot ile donatılmış bir Orion 920A pH-metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. pH-metre her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre edildi. Adsorpsiyon periyodu sonucunda çözelti 5000 rpm’de 10 dakika santrifüj edildi. Daha sonra geri kalan metilen mavisi çözeltileri belirli oranlarda seyreltilerek derişimleri bir UNICAM UV-Visible spektroskopisi ile tayin edildi. Ölçümler

metilen mavisi için maksimum absorbansa karşılık gelen 663 nm dalga boylarında ölçüldü. Metilen mavisi çözeltilerinin bulunmadığı kör örnek her deney serisi için kullanıldı.

Dengede montmorillonit yüzeyinde adsorplanmış boyar maddelerin miktarları aşağıdaki kütle denkliği eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (2.1)$$

Burada C_0 ve C_e boyar maddenin başlangıç ve denge sıvı faz konsantrasyonu (mol.L^{-1}); V , boyar madde çözeltisinin hacmi (L); ve W , kullanılmış montmorillonit örneğinin kütlesidir (g). Her bir deneysel nokta 2 bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır[66].



Şekil 2.3. Kinetik çalışmaların gerçekleştirildiği deney düzeneği
1.reaktör 2.mekanik karıştırıcı 3. pH-sıcaklık ölçer 4. termostat

2.5. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği denemelerinde, sistemde konsantrasyonun etkisinin incelendiği deneyler dışında tüm denemelerde boyar madde konsantrasyonu 1×10^{-4} mol/L'de sabit tutulmuştur. Adsorpsiyon kinetiği deneyleri farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti ve sıcaklıkta bulunan metilen mavisi çözeltilerinin 1 litresine 0,30 gram montmorillonit örneği ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin pH'sı kombine elektrot ile donatılmış bir Orion 920A pH metre kullanılarak NaOH ve HCl çözeltileri ile ayarlandı. pH metre cihazı her ölçümden önce NBS tamponu ile kalibre edilmiştir. Ön denemeler yaklaşık 180 dk'lık bir zamanın adsorpsiyon prosesinin denge konsantrasyonuna erişmesi için yeterli olduğunu göstermiştir. Sistemde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler dışında karışım $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ve 200 rpm'de 3 saat boyunca sürekli olarak bir mekanik karıştırıcı

yardımıyla karıştırılmıştır. Sıcaklığı sabit tutmak için bir sabit sıcaklık banyosu kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 2.3' de verilmiştir. 3 saatlik zaman dilimi içinde çeşitli zamanlarda otomatik pipetle 5 mL'lik örnekler alınmıştır. Alınan çözeltiler 10 dakika boyunca 5000 rpm'de santrifüj edilerek buradan alınan 1 ml' lik kısımlarda gerekli seyreltmeler yapılarak ölçüm yapılmıştır. Herhangi bir t anında montmorillonit yüzeyinde adsorplanan metilen mavisi miktarları maksimum absorpsiyonun meydana geldiği dalga boyu olan 663 nm' de bir UNICAM UV-Visible spektroskopisi ile ölçülerek tayin edilmiştir. Adsorplanan metilen mavisi miktarları adsorpsiyondan önceki ve sonraki çözelti konsantrasyonları arasındaki farktan hesaplanmıştır. Her bir deneysel nokta iki bağımsız adsorpsiyon deneyinin ortalamasıdır[65].

3. BULGULAR

3.1. Montmorillonitin Adsorpsiyon Özellikleri

Çalışmanın bu bölümünde montmorillonit süspansiyonlarında metilen mavisinin adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Çalışmada 50 mL değişik başlangıç boyar madde konsantrasyonlarındaki çözeltilere 0,075 g montmorillonit ilave edilerek adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar maddenin denge konsantrasyonu C_e (mol.L^{-1})' ye; pH, elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir.

3.1.1. Süspansiyon pH' sının etkisi

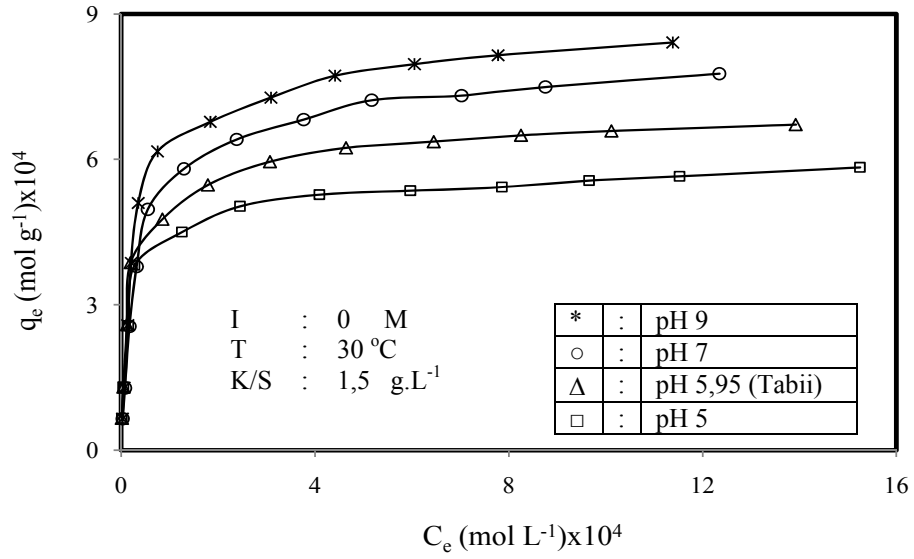
Metilen mavisinin montmorillonit süspansiyonlarında adsorpsiyonu 5, 7, 9 ve tabii (5,95) başlangıç çözelti pH'larında, 30°C sıcaklıkta 24 saat değişik boyar madde başlangıç konsantrasyonlarında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.1'de verilmiş olup Şekil 3.1'de grafik edilmiştir. Çizelge ve şekilden görüleceği artan pH ile adsorpsiyonun arttığı görülmektedir.

Çizelge 3.1. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Deneysel şartlar: T: 30 °C; [I]: 0 M; t: 24 saat; K/S: 1,5 g.L ⁻¹ ; pH _{denge} : 8,37-8,87				
[C _o] $\times 10^4$	pH	[C _e] $\times 10^4$	q _e $\times 10^4$ (mol.g ⁻¹)	[C _e]/q _e (g.L ⁻¹)
1,00	5	0,0159	0,6561	0,0242
2,00		0,0436	1,3043	0,0334
4,00		0,1454	2,5697	0,0566
6,00		0,2755	3,8163	0,0722
8,00		1,2517	4,4989	0,2782
10,00		2,4521	5,0319	0,4873
12,00		4,0905	5,2730	0,7757
14,00		5,9661	5,3559	1,1139
16,00		7,8572	5,4285	1,4474
18,00		9,6557	5,5629	1,7357
20,00		11,5232	5,6512	2,0391
24,00		15,2465	5,8357	2,6126

Çizelge 3.1'in devamı

1,00	Tabii(5,95)	0,0123	0,6585	0,0187	
2,00		0,0465	1,3023	0,0357	
4,00		0,1176	2,5883	0,0454	
6,00		0,1954	3,8697	0,0505	
8,00		0,8521	4,7653	0,1788	
10,00		1,7921	5,4719	0,3275	
12,00		3,0717	5,9522	0,5161	
14,00		4,6424	6,2384	0,7442	
16,00		6,4524	6,3651	1,0137	
18,00		8,2551	6,4966	1,2707	
20,00		10,1200	6,5867	1,5364	
24,00		13,9237	6,7175	2,0727	
1,00		7	0,0314	0,6457	0,0486
2,00			0,0802	1,2799	0,0627
4,00	0,1713		2,5525	0,0671	
6,00	0,3204		3,7864	0,0846	
8,00	0,5498		4,9668	0,1107	
10,00	1,2942		5,8039	0,2230	
12,00	2,3838		6,4108	0,3718	
14,00	3,7674		6,8217	0,5523	
16,00	5,1690		7,2207	0,7159	
18,00	7,0261		7,3159	0,9604	
20,00	8,7580		7,4947	1,1686	
24,00	12,3468		6,7175	1,5893	
1,00	9		0,0270	0,6487	0,0416
2,00			0,0654	1,2897	0,0507
4,00		0,1361	2,5759	0,0528	
6,00		0,2061	3,8626	0,0534	
8,00		0,3523	5,0985	0,0691	
10,00		0,7517	6,1655	0,1219	
12,00		1,8398	6,7735	0,2716	
14,00		3,0899	7,2734	0,4248	
16,00		4,4125	7,7250	0,5712	
18,00		6,0543	7,9638	0,7602	
20,00		7,7779	8,1481	0,9546	
24,00		11,3830	8,4113	1,3533	



Şekil 3.1. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi

3.1.2. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

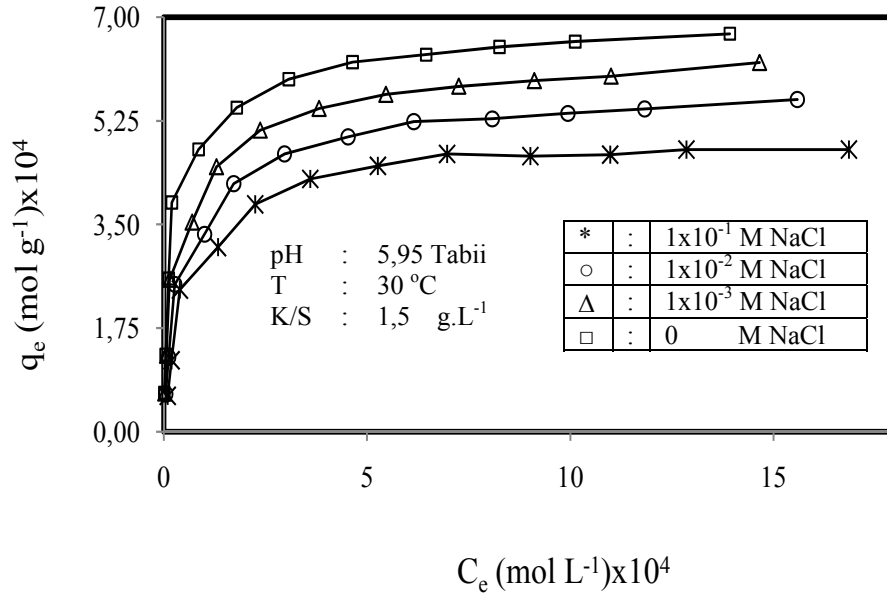
Metilen mavisinin montmorillonit süspansiyonlarında adsorpsiyonuna elektrolit konsantrasyonunun etkisi 1×10^{-1} , 1×10^{-2} , 1×10^{-3} mol.L⁻¹ NaCl elektrolit konsantrasyonları için 30 °C sıcaklıkta 24 saat temas süresi, doğal pH ve değişik boyar madde başlangıç konsantrasyonlarında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.2'de verilmiş olup Şekil 3.2'de grafik edilmiştir. Çizelge 3.2 ve Şekil 3.2'den görüleceği gibi artan elektrolit konsantrasyonu ile adsorpsiyonun azaldığı görülebilir.

Çizelge 3.2. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonunun elektrolit konsantrasyonu ile değişimi

DeneySEL şartlar: T: 30 °C; [I] t: 24 saat; K/S: 1,5 g.L ⁻¹ ; pH _{denge} : 7,56-8,79				
[C ₀]x10 ⁴	I M NaCl	[C _e]x10 ⁴	q _e x10 ⁴ (mol.g ⁻¹)	[C _e]/q _e (g.L ⁻¹)
1,00	0,00 M	0,0123	0,6585	0,0187
2,00		0,0465	1,3023	0,0357
4,00		0,1176	2,5883	0,0454
6,00		0,1954	3,8697	0,0505
8,00		0,8521	4,7653	0,1788
10,00		1,7921	5,4719	0,3275
12,00		3,0717	5,9522	0,5161
14,00		4,6424	6,2384	0,7442
16,00		6,4524	6,3651	1,0137
18,00		8,2551	6,4966	1,2707
20,00		10,1200	6,5867	1,5364
24,00		10,9725	8,6850	2,0727

Çizelge 3.2'nin devamı

1,00	0,001 M	0,0191	0,6539	0,0292	
2,00		0,0630	1,2914	0,0488	
4,00		0,1396	2,5736	0,0542	
6,00		0,6926	3,5383	0,1957	
8,00		1,2909	4,4727	0,2886	
10,00		2,3661	5,0893	0,4649	
12,00		3,8160	5,4560	0,6994	
14,00		5,4591	5,6939	0,9588	
16,00		7,2527	5,8315	1,2437	
18,00		9,1119	5,9254	1,5378	
20,00		10,9988	6,0008	1,8329	
24,00		14,6532	6,2312	2,3516	
1,00		0,01 M	0,0458	0,6362	0,0719
2,00			0,1178	1,2548	0,0939
4,00	0,2665		2,4890	0,1071	
6,00	0,9976		3,3349	0,2991	
8,00	1,7145		4,1903	0,4092	
10,00	2,9666		4,6889	0,6327	
12,00	4,5315		4,9790	0,9101	
14,00	6,1497		5,2335	1,1751	
16,00	8,0771		5,2819	1,5292	
18,00	9,9393		5,3738	1,8496	
20,00	11,8277		5,4482	2,1709	
24,00	15,5857		5,6095	2,7784	
1,00	0,1 M		0,0906	0,6063	0,1494
2,00			0,1896	1,2069	0,1571
4,00		0,3957	2,4029	0,1647	
6,00		1,3279	3,1147	0,4263	
8,00		2,2410	3,8393	0,5837	
10,00		3,5975	4,2683	0,8428	
12,00		5,2647	4,4902	1,1725	
14,00		6,9661	4,6893	1,4855	
16,00		9,0154	4,6564	1,9361	
18,00		10,9819	4,6787	2,3472	
20,00		12,8583	4,7611	2,7007	
24,00		16,8572	4,7619	3,5400	



Şekil 3.2. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna elektrolit konsantrasyonu'nun etkisi

3.1.3. Sıcaklığın etkisi

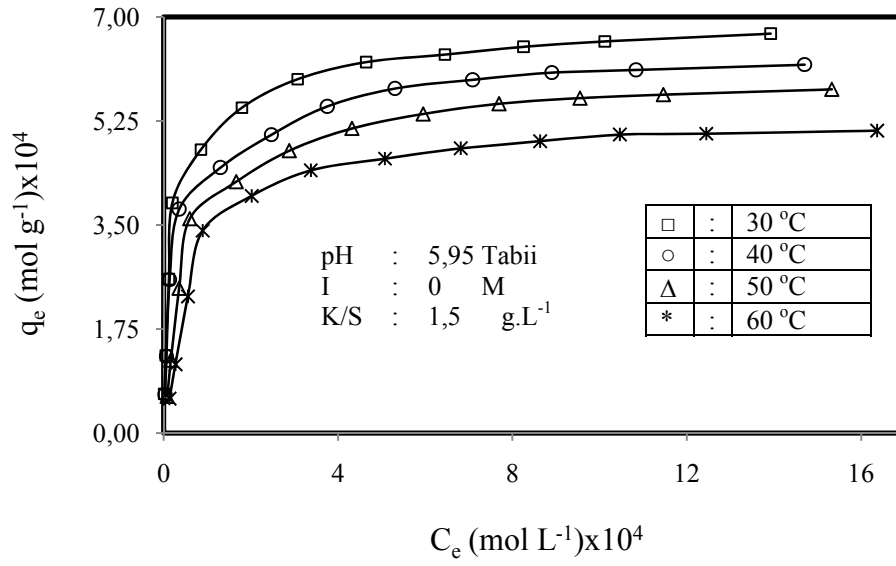
Metilen mavisinin montmorillonit yüzeyinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 30, 40, 50 ve 60°C'de ve çözeltinin tabii pH'sında incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler Çizelge 3.3'de verilmiş olup Şekil 3.3'da grafik edilmiştir. Çizelge ve şekilden görülebileceği gibi sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyonun azaldığı söylenebilir.

Çizelge 3.3. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimi

Deneysel şartlar: [I]: 0 M; t: 24 saat; K/S: 1,5 g.L ⁻¹ ; pH _{denge} : 8,56-8,91				
[C ₀]x10 ⁴	T (°C)	[C _e]x10 ⁴	q _e x10 ⁴ (mol.g ⁻¹)	[C _e]/q _e (g.L ⁻¹)
1,00	30	0,0123	0,6585	0,0187
2,00		0,0465	1,3023	0,0357
4,00		0,1176	2,5883	0,0454
6,00		0,1954	3,8697	0,0505
8,00		0,8521	4,7653	0,1788
10,00		1,7921	5,4719	0,3275
12,00		3,0717	5,9522	0,5161
14,00		4,6424	6,2384	0,7442
16,00		6,4524	6,3651	1,0137
18,00		8,2551	6,4966	1,2707
20,00		10,1200	6,5867	1,5364
24,00		13,9237	6,7175	2,0727

Çizelge 3.3'ün devamı

1,00	40	0,0253	0,6498	0,0389	
2,00		0,0601	1,2933	0,0465	
4,00		0,1307	2,5795	0,0507	
6,00		0,3511	3,7659	0,0932	
8,00		1,2999	4,4667	0,2910	
10,00		2,4704	5,0197	0,4921	
12,00		3,7539	5,4974	0,6829	
14,00		5,3052	5,7965	0,9152	
16,00		7,0846	5,9436	1,1920	
18,00		8,9042	6,0639	1,4684	
20,00		10,8361	6,1093	1,7737	
24,00		14,7034	6,1977	2,3724	
1,00		50	0,0765	0,6156	0,1243
2,00			0,1602	1,2265	0,1306
4,00	0,3497		2,4335	0,1437	
6,00	0,5946		3,6036	0,1650	
8,00	1,6609		4,2261	0,3930	
10,00	2,8790		4,7473	0,6064	
12,00	4,3173		5,1218	0,8429	
14,00	5,9527		5,3649	1,1096	
16,00	7,6934		5,5377	1,3893	
18,00	9,5519		5,6321	1,6960	
20,00	11,4650		5,6900	2,0149	
24,00	15,3304		5,7797	2,6524	
1,00	60		0,1336	0,5776	0,2313
2,00			0,2696	1,1536	0,2337
4,00		0,5557	2,2962	0,2420	
6,00		0,8938	3,4041	0,2626	
8,00		2,0169	3,9887	0,5056	
10,00		3,3740	4,4173	0,7638	
12,00		5,0765	4,6157	1,0998	
14,00		6,8168	4,7888	1,4235	
16,00		8,6371	4,9086	1,7596	
18,00		10,4674	5,0217	2,0844	
20,00		12,4460	5,0360	2,4714	
24,00		16,3690	5,0873	3,2176	



Şekil 3.3. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

3.2. Metilen Mavisinin Montmorillonit Yüzeyinde Adsorpsiyon Kinetiği

Metilen mavisinin montmorillonit yüzeyine adsorpsiyonuna ait adsorpsiyon hızının belirlenmesinde;

1. pH,
 2. elektrolit konsantrasyonu ,
 3. karıştırma hızı,
 4. başlangıç boyar madde konsantrasyonu,
 5. süspansiyondaki montmorillonitin katı-sıvı oranı,
 6. sıcaklık,
- parametre olarak seçilmiştir

3.2.1. Adsorpsiyon hızı üzerine pH'nın etkisi

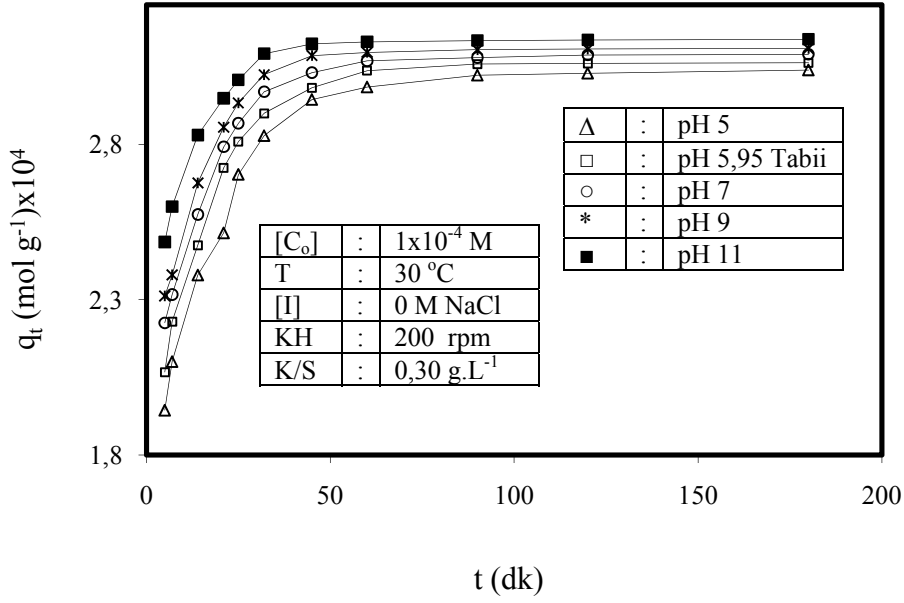
Metilen mavisinin montmorillonit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızı doğal, 5, 7, 9 ve 11 çözelti başlangıç pH' larında 30 °C sıcaklıkta ve 200 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.4'de verilmiş olup Şekil 3.4'de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan çözelti pH'sının artmasıyla adsorpsiyon hızının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.

Çizelge 3.4. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi

Deneysel şartlar: KH: 200 rpm; C ₀ : 1x10 ⁻⁴ ; T: 30 °C; I: 0 mol.L ⁻¹ ; K/S: 0,30 g.L ⁻¹ ; pH _{denge} : 6,63-7,28			
Zaman, t (dk)	pH	q _t x10 ⁴ (mol.g ⁻¹)	t/q _t x10 ⁻⁵ (dk.g.mol ⁻¹)
0	5	0,00000	0,00000
0,5		1,62268	0,03081
1		1,65440	0,06044
1,5		1,70304	0,08808
2		1,73053	0,11557
2,5		1,80665	0,13838
3		1,83837	0,16319
5		1,94409	0,25719
7		2,10057	0,33324
14		2,37926	0,58842
21		2,51501	0,83499
25		2,70321	0,92483
32		2,82796	1,13156
45		2,94426	1,52840
60		2,98444	2,01043
90		3,02250	2,97767
120		3,02884	3,96191
180		3,03941	5,92219
0	Tabii(5,95)	0,00000	0,00000
0,5		1,18921	0,04204
1		1,51907	0,06583
1,5		1,61846	0,09268
2		1,78339	0,11215
2,5		1,81722	0,13757
3		1,84894	0,16226
5		2,06673	0,24193
7		2,22955	0,31396
14		2,47484	0,56569
21		2,72435	0,77083
25		2,80893	0,89002
32		2,89986	1,10350
45		2,98232	1,50889
60		3,03730	1,97544
90		3,05845	2,94267
120		3,06056	3,92085
180		3,06267	5,87722
0	7	0,00000	0,00000
0,5		1,46410	0,03415
1		1,51484	0,06601
1,5		1,63960	0,09149
2		1,69881	0,11773
2,5		1,78973	0,13969
3		1,82779	0,16413
5		2,22532	0,22469
7		2,31625	0,30221
14		2,57422	0,54385
21		2,79202	0,75214

Çizelge 3.4'ün devamı

25	7	2,86814	0,87165
32		2,96964	1,07757
45		3,03096	1,48468
60		3,06902	1,95502
90		3,07959	2,92247
120		3,08805	3,88595
180		3,09016	5,82493
0	9	0,00000	0,00000
0,5		1,66286	0,03007
1		1,71572	0,05828
1,5		1,77704	0,08441
2		1,78973	0,11175
2,5		2,00753	0,12453
3		2,10057	0,14282
5		2,31202	0,21626
7		2,37968	0,29416
14		2,67572	0,52322
21		2,85545	0,73544
25		2,93369	0,85217
32		3,02461	1,05799
45		3,08593	1,45823
60		3,09651	1,93767
90		3,10496	2,89858
120		3,10708	3,86215
180	3,10919	5,78928	
0	11	0,00000	0,00000
0,5		1,92718	0,02594
1		2,01387	0,04966
1,5		2,05193	0,07310
2		2,09211	0,09560
2,5		2,28030	0,10963
3		2,30990	0,12988
5		2,48541	0,20117
7		2,59959	0,26927
14		2,83008	0,49469
21		2,94849	0,71223
25		3,00770	0,83120
32		3,09228	1,03484
45		3,12400	1,44046
60		3,13034	1,91673
90		3,13457	2,87121
120		3,13668	3,82570
180	3,13880	5,73468	



Şekil 3.4. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına pH'nın etkisi

3.2.2. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Metilen mavisinin montmorillonit yüzeyinde adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi 30°C sıcaklıkta ve tabii pH' da 0 M, 1x10⁻¹ M, 1x10⁻² M, 1x10⁻³ M NaCl çözeltileri içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.5'de verilmiş olup Şekil 3.5'de grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan anlaşılacağı gibi elektrolit konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon hızının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.

Çizelge 3.5. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi

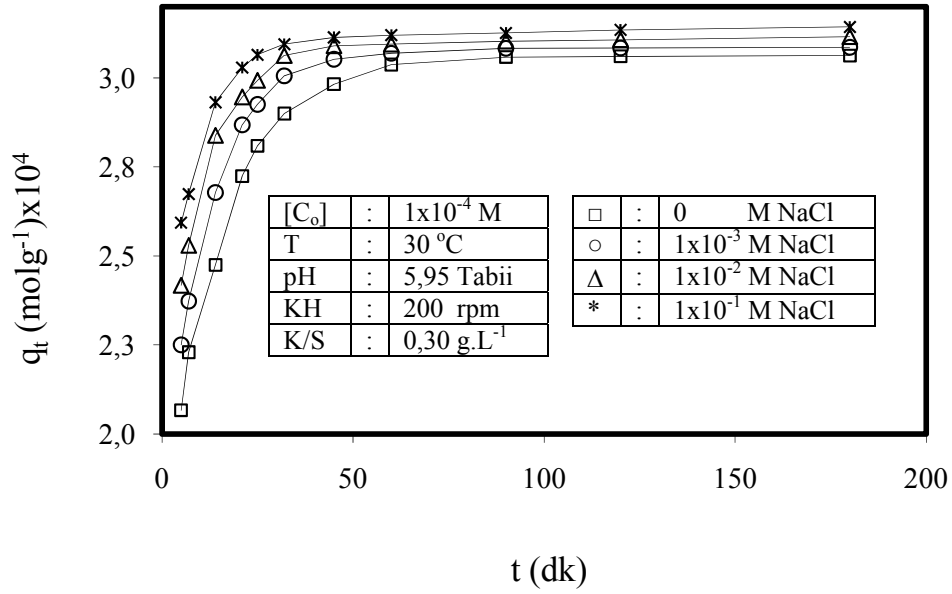
Deneysel şartlar: KH: 200 rpm; C ₀ : 1x10 ⁻⁴ ; T: 30 °C; pH: Tabii, K/S: 0,3 g.L ⁻¹ , pH _{denge} : 7,09-7,27			
Zaman, t (dk)	I (mol.L ⁻¹)	q _t x 10 ⁴ (mol.g ⁻¹)	t/q _t x 10 ⁻⁵ (dk.g.mol ⁻¹)
0,5	0	0,00000	0,00000
1		1,18921	0,04204
1,5		1,51907	0,06583
2		1,61846	0,09268
2,5		1,78339	0,11215
3		1,81722	0,13757
5		1,84894	0,16226
7		2,06673	0,24193

Çizelge 3.5'in devamı

14	0	2,47484	0,56569
21		2,72435	0,77083
25		2,80893	0,89002
32		2,89986	1,10350
45		2,98232	1,50889
60		3,03730	1,97544
90		3,05845	2,94267
120		3,06056	3,92085
180		3,06267	5,87722
0		0,001	0,00000
0,5	1,62691		0,03073
1	1,67766		0,05961
1,5	1,70092		0,08819
2	1,77916		0,11241
2,5	1,97158		0,12680
3	2,05616		0,14590
5	2,25070		0,22215
7	2,37334		0,29494
14	2,67783		0,52281
21	2,86814		0,73218
25	2,92523		0,85463
32	3,00558		1,06469
45	3,05210		1,47439
60	3,06902		1,95502
90	3,08297		2,91926
120	3,08382		3,89128
180	3,08593		5,83292
0	0,01	0,00000	0,00000
0,5		1,79396	0,02787
1		1,85740	0,05384
1,5		1,91449	0,07835
2		1,92083	0,10412
2,5		2,20418	0,11342
3		2,23167	0,13443
5		2,41775	0,20680
7		2,52981	0,27670
14		2,83854	0,49321
21		2,94638	0,71274
25		2,99290	0,83531
32		3,06267	1,04484
45		3,09016	1,45623
60		3,09439	1,93899
90		3,10285	2,90056
120		3,10708	3,86215
180		3,11554	5,77749

Çizelge 3.5'in devamı

0	0,1	0,00000	0,00000
0,5		1,82568	0,02739
1		1,82991	0,05465
1,5		1,94198	0,07724
2		2,00541	0,09973
2,5		2,24435	0,11139
3		2,27819	0,13168
5		2,59325	0,19281
7		2,67360	0,26182
14		2,93157	0,47756
21		3,02884	0,69333
25		3,06479	0,81572
32		3,09439	1,03413
45		3,11342	1,44535
60		3,11977	1,92322
90		3,12611	2,87898
120		3,13457	3,82828
180		3,14303	5,72696



Şekil 3.5. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi

3.2.3. Karıştırma hızının etkisi

Metilen mavisinin montmorillonit örnekleri yüzeyinde adsorpsiyon hızına karıştırma hızının etkisi doğal başlangıç çözelti pH'ında, 30 °C sıcaklıkta ve 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ başlangıç boyar madde konsantrasyonunda 100, 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında incelenmiştir. Elde edilen veriler Çizelge 3.6'da verilmiş olup Şekil 3.6'da grafik edilmiştir. Deneysel sonuçlardan anlaşılacağı gibi karıştırma hızının artmasıyla adsorpsiyon hızının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.

Çizelge3.6. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

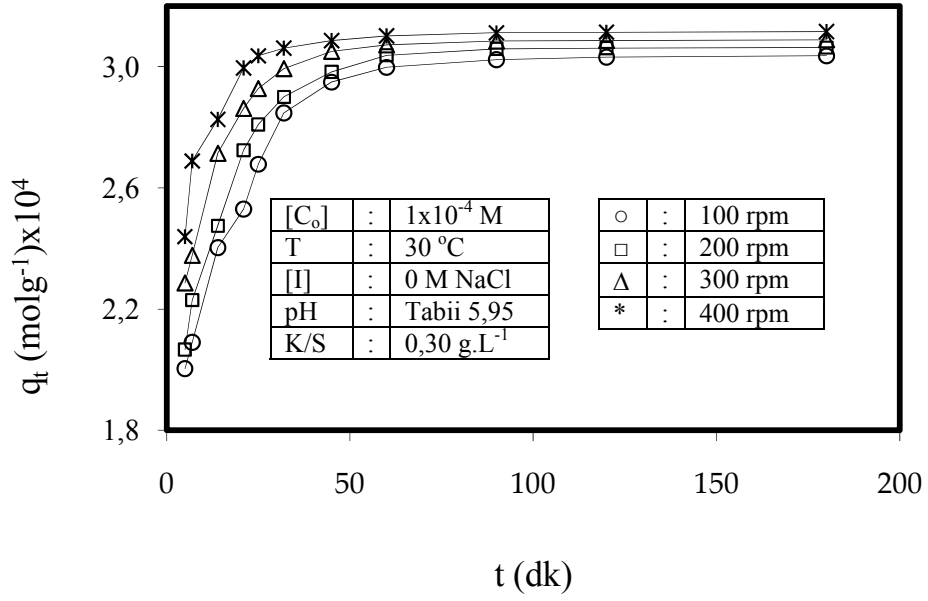
Deneysel şartlar: C ₀ : 1x10 ⁻⁴ ; T: 30 °C; I: 0 mol.L ⁻¹ ; pH: Tabii, K/S: 0,3g.L ⁻¹ , pH _{denge} : 7,03-7,75			
Zaman, t (dk)	Karıştırma hızı (rpm)	q _t x 10 ⁴ (mol.g ⁻¹)	t/q _t x 10 ⁻⁵ (dk g.mol ⁻¹)
0,5	100	0,00000	0,00000
1		1,56559	0,03194
1,5		1,60788	0,06219
2		1,69246	0,08863
2,5		1,68401	0,11876
3		1,85317	0,13490
5		1,86163	0,16115
7		2,00330	0,24959

Çizelge 3.6' nın devamı

14	100	2,40294	0,58262
21		2,52981	0,83010
25		2,67783	0,93359
32		2,84699	1,12399
45		2,94849	1,52620
60		2,99712	2,00192
90		3,02250	2,97767
120		3,03096	3,95915
180		3,03519	5,93044
0		200	0,00000
0,5	1,18921		0,04204
1	1,51907		0,06583
1,5	1,61846		0,09268
2	1,78339		0,11215
2,5	1,81722		0,13757
3	1,84894		0,16226
5	2,06673		0,24193
7	2,22955		0,31396
14	2,47484		0,56569
21	2,72435		0,77083
25	2,80893		0,89002
32	2,89986		1,10350
45	2,98232		1,50889
60	3,03730		1,97544
90	3,05845		2,94267
120	3,06056		3,92085
180	3,06267		5,87722
0	300	0,00000	0,00000
0,5		1,54868	0,03229
1		1,52542	0,06556
1,5		1,62691	0,09220
2		1,64806	0,12135
2,5		1,80453	0,13854
3		1,94832	0,15398
5		2,28664	0,21866
7		2,37757	0,29442
14		2,71378	0,51589
21		2,86179	0,73381
25		2,92735	0,85402
32		2,99290	1,06920
45		3,04999	1,47542
60		3,07113	1,95368
90		3,08382	2,91846
120		3,08593	3,88861
180		3,08805	5,82892

Çizelge 3.6' nın devamı

0	400	0,00000	0,00000
0,5		1,72418	0,02900
1		1,84259	0,05427
1,5		1,87854	0,07985
2		1,92718	0,10378
2,5		2,21475	0,11288
3		2,35008	0,12766
5		2,43889	0,20501
7		2,68840	0,26038
14		2,82585	0,49543
21		2,99501	0,70117
25		3,03519	0,82367
32		3,06056	1,04556
45		3,08593	1,45823
60		3,10074	1,93502
90		3,11131	2,89267
120		3,11342	3,85428
180		3,11554	5,77749



Şekil 3.6. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna karıştırma hızının etkisi

3.2.4. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Metilen mavisinin montmorillonit yüzeyinde adsorpsiyon hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi, 30°C sıcaklıkta ve doğal pH'daki çözeltilerin $1,0 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $2,5 \times 10^{-4}$ ve $3,0 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1} 'lik boyar madde konsantrasyonlarında incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3.7'de verilmiş olup Şekil 3.7'de grafik edilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi montmorillonit yüzeyinde artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile adsorpsiyon hızındaki artış $1,00 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonundan sonra giderek azalmıştır.

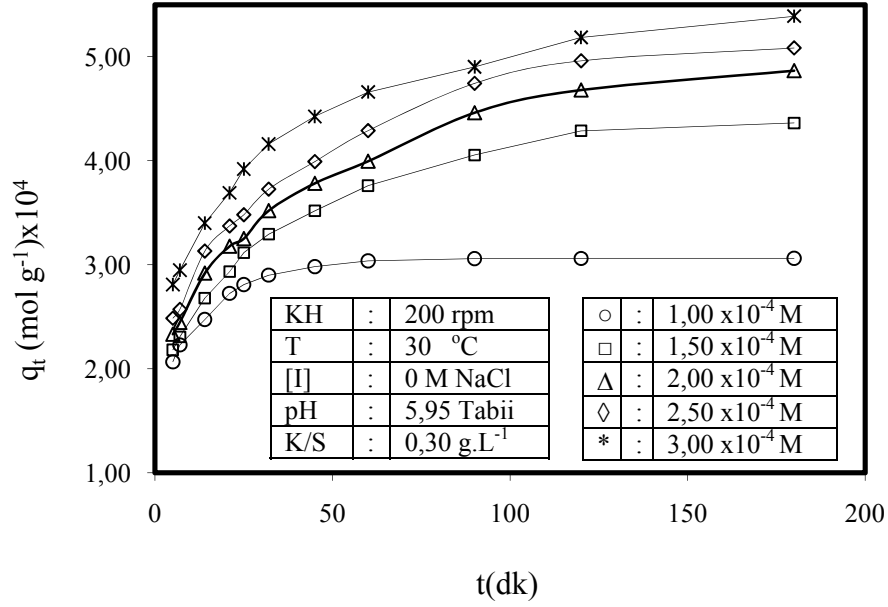
Çizelge 3.7. . Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisi

Deneysel şartlar: KH: 200 rpm; T: 30 °C; I: 0 mol.L⁻¹; pH: Tabii, K/S: 0,3g.L⁻¹, pH_{denge}: 7,15-7,28

Zaman, t (dk)	C ₀ x10 ⁴ (mol.L ⁻¹)	q _t x10 ⁴ (mol.g ⁻¹)	t/q _t x10 ⁻⁵ (dk g.mol ⁻¹)
0	1	0,00000	0,00000
0,5		1,18921	0,04204
1		1,51907	0,06583
1,5		1,61846	0,09268
2		1,78339	0,11215
2,5		1,81722	0,13757
3		1,84894	0,16226
5		2,06673	0,24193
7		2,22955	0,31396
14		2,47484	0,56569
21		2,72435	0,77083
25		2,80893	0,89002
32		2,89986	1,10350
45		2,98232	1,50889
60		3,03730	1,97544
90		3,05845	2,94267
120		3,06056	3,92085
180		3,06267	5,87722
0	1,5	0,00000	0,00000
0,5		1,57492	0,03175
1		1,63867	0,06102
1,5		1,76838	0,08482
2		1,87698	0,10655
2,5		1,98734	0,12580
3		2,01504	0,14888
5		2,18211	0,22914
7		2,30698	0,30343
14		2,67939	0,52251
21		2,93352	0,71586
25		3,11599	0,80231
32		3,29406	0,97145
45		3,51829	1,27903
60		3,76055	1,59551
90		4,05470	2,21965
120		4,28772	2,79869
180		4,36247	4,12610
0	2	0,00000	0,00000
0,5		1,79115	0,02791
1		1,88650	0,05301
1,5		2,01001	0,07463
2		2,10535	0,09500
2,5		2,11619	0,11814
3		2,18553	0,13727
5		2,33288	0,21433
7		2,44642	0,28613
14		2,92011	0,47943
21		3,17797	0,66080

Çizelge 3.7' nin devamı

25	2	3,25164	0,76884
32		3,52034	0,90900
45		3,78253	1,18968
60		3,99489	1,50192
90		4,46077	2,01759
120		4,67876	2,56478
180		4,86511	3,69981
0	2,5	0,00000	0,00000
0,5		1,92715	0,02595
1		1,95408	0,05117
1,5		2,21400	0,06775
2		2,23716	0,08940
2,5		2,36711	0,10561
3		2,42666	0,12363
5		2,48526	0,20119
7		2,57032	0,27234
14		3,13079	0,44717
21		3,37180	0,62281
25		3,48002	0,71839
32		3,72576	0,85889
45		3,99040	1,12771
60		4,28812	1,39922
90		4,74226	1,89783
120		4,95917	2,41976
180		5,08298	3,54123
0	3	0,00000	0,00000
0,5		2,34923	0,02128
1		2,37145	0,04217
1,5		2,43367	0,06164
2		2,48256	0,08056
2,5		2,54478	0,09824
3		2,68477	0,11174
5		2,80921	0,17799
7		2,94698	0,23753
14		3,40029	0,41173
21		3,69139	0,56889
25		3,92027	0,63771
32		4,16026	0,76918
45		4,42469	1,01702
60		4,66024	1,28749
90		4,90245	1,83582
120		5,18466	2,31452
180		5,38954	3,33980



Şekil 3.7. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına boyar madde konsantrasyonunun etkisi

3.2.5. Süspansiyon katı-sıvı oranının etkisi

Montmorillonit mineralinin süspansiyon içerisindeki miktarının adsorpsiyon hızına etkisi 0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 g.L⁻¹ 'lik katı-sıvı oranlarında 30°C sıcaklıkta 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹ boyar madde konsantrasyonunda 200 rpm karıştırma hızında ve tabii pH' da incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.8'de verilmiş ve Şekil 3.8'de grafik edilmiştir. Çizelge ve grafikten görülebileceği gibi montmorillonitin artan süspansiyon katı-sıvı oranı ile adsorpsiyon hız ve miktarı azalmıştır.

Çizelge 3.8. . Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına süspansiyon katı-sıvı oranının etkisi

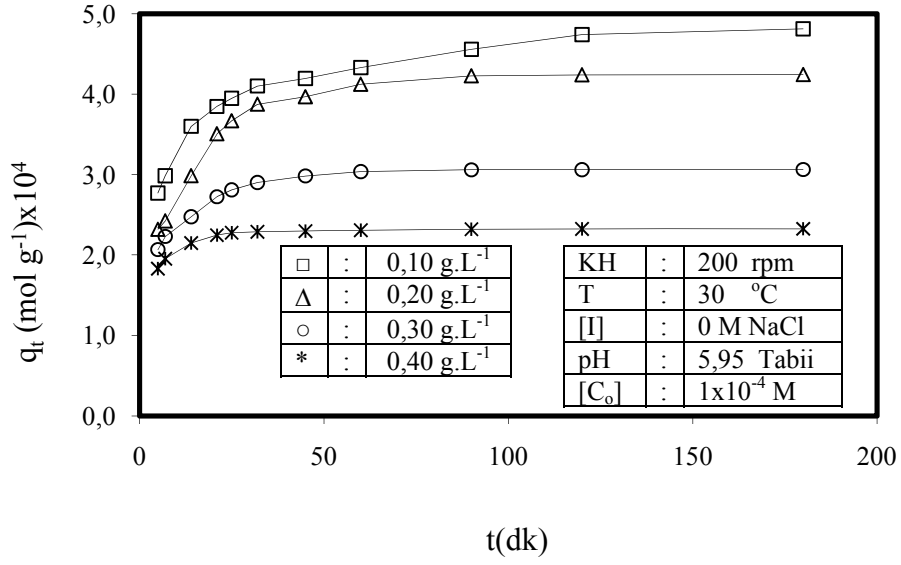
Deneysel şartlar: KH: 200 rpm; C ₀ : 1x10 ⁻⁴ ; I: 0 mol.L ⁻¹ ; pH: Tabii, T: 30 °C, pH _{denge} : 7,15-7,40			
Zaman, t (dk)	Katı-sıvı oranı (g.L ⁻¹)	q _t x 10 ⁴ (mol.g ⁻¹)	t/q _t x 10 ⁻⁵ (dk g.mol ⁻¹)
0	0,1	0,00000	0,00000
0,5		1,64552	0,03039
1		1,98173	0,05046
1,5		2,21644	0,06768
2		2,22913	0,08972
2,5		2,27353	0,10996
3		2,50825	0,11961
5		2,76833	0,18061
7		2,98401	0,23458

Çizelge 3.8' in devamı

14	0,1	3,59934	0,38896
21		3,84674	0,54592
25		3,94824	0,63319
32		4,10048	0,78040
45		4,19564	1,07254
60		4,32885	1,38605
90		4,55722	1,97489
120		4,74118	2,53101
180		4,81096	3,74146
0		0,2	0,00000
0,5	1,33659		0,03741
1	1,58399		0,06313
1,5	1,78698		0,08394
2	1,93923		0,10313
2,5	1,94557		0,12850
3	1,95509		0,15345
5	2,31984		0,21553
7	2,42451		0,28872
14	2,98592		0,46887
21	3,50609		0,59896
25	3,66785		0,68160
32	3,87402		0,82602
45	3,96600		1,13464
60	4,12142		1,45581
90	4,22608		2,12963
120	4,23877		2,83101
180	4,24194		4,24334
0	0,3	0,00000	0,00000
0,5		1,18921	0,04204
1		1,51907	0,06583
1,5		1,61846	0,09268
2		1,78339	0,11215
2,5		1,81722	0,13757
3		1,84894	0,16226
5		2,06673	0,24193
7		2,22955	0,31396
14		2,47484	0,56569
21		2,72435	0,77083
25		2,80893	0,89002
32		2,89986	1,10350
45		2,98232	1,50889
60		3,03730	1,97544
90		3,05845	2,94267
120		3,06056	3,92085
180		3,06267	5,87722

Çizelge 3.8'in devamı

0	0,4	0,00000	0,00000
0,5		1,29314	0,03867
1		1,38195	0,07236
1,5		1,40891	0,10647
2		1,44538	0,13837
2,5		1,66106	0,15051
3		1,76256	0,17021
5		1,82917	0,27335
7		1,95287	0,35845
14		2,14952	0,65131
21		2,24626	0,93489
25		2,27639	1,09823
32		2,28908	1,39794
45		2,29701	1,95907
60		2,30811	2,59953
90		2,32079	3,87798
120		2,32238	5,16711
180		2,32555	7,74010



Şekil 3.8. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına katı-sıvı oranının etkisi

3.2.6. Adsorpsiyon hızı üzerine sıcaklığın etkisi

Metilen mavisinin montmorillonit yüzeyinde adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi doğal çözelti pH'sında, 200 rpm karıştırma hızında ve 1×10^{-4} başlangıç çözelti konsantrasyonunda 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 3.9'da verilmiş olup Şekil 3.9'da grafik edilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi artan sıcaklık ile montmorillonit yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon hızında belirgin bir değişim olmamaktadır.

Çizelge 3.9. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

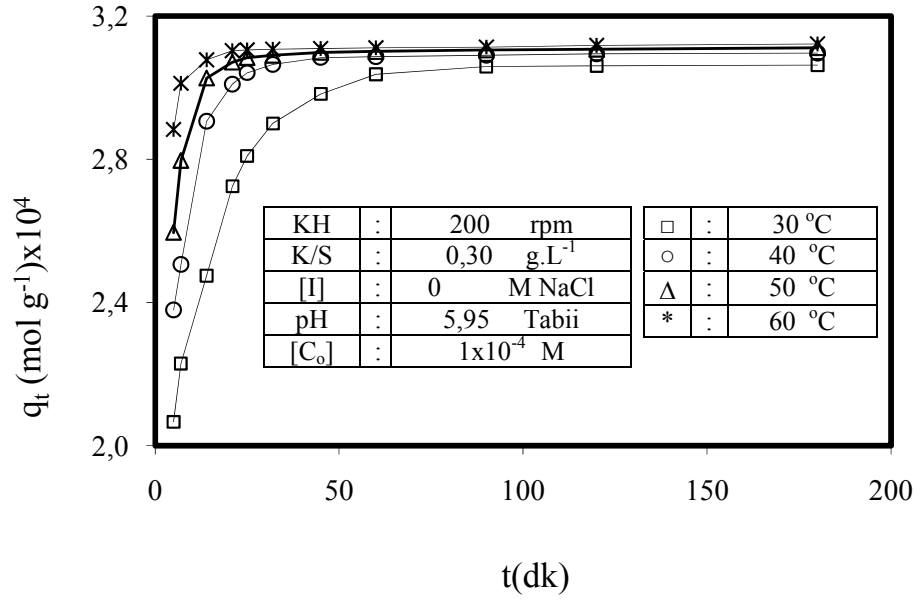
Deneysel şartlar: KH:200 rpm; C ₀ : 1×10^{-4} ; I: 0 mol.L ⁻¹ ; pH: Tabii, K/S: 0,3g.L ⁻¹ , pH _{denge} : 7,15-7,74			
Zaman, t (dk)	T (°C)	q _t x 10 ⁴ (mol.g ⁻¹)	t/q _t x 10 ⁻⁵ (dk g.mol ⁻¹)
0	30	0,00000	0,00000
0,5		1,18921	0,04204
1		1,51907	0,06583
1,5		1,61846	0,09268
2+		1,78339	0,11215
2,5		1,81722	0,13757
3		1,84894	0,16226
5		2,06673	0,24193
7		2,22955	0,31396

Çizelge 3.9'un devamı

14	30	2,47484	0,56569
21		2,72435	0,77083
25		2,80893	0,89002
32		2,89986	1,10350
45		2,98232	1,50889
60		3,03730	1,97544
90		3,05845	2,94267
120		3,06056	3,92085
180		3,06267	5,87722
0		40	0,00000
0,5	1,77070		0,02824
1	1,85740		0,05384
1,5	1,99273		0,07527
2	2,07308		0,09647
2,5	2,13651		0,11701
3	2,27819		0,13168
5	2,37968		0,21011
7	2,50656		0,27927
14	2,90620		0,48173
21	3,00981		0,69772
25	3,04153		0,82195
32	3,06479		1,04412
45	3,08382		1,45923
60	3,08593		1,94431
90	3,09016		2,91247
120	3,09439		3,87798
180	3,09651		5,81300
0	50	0,00000	0,00000
0,5		1,89546	0,02638
1		1,95255	0,05122
1,5		2,07308	0,07236
2		2,16612	0,09233
2,5		2,31413	0,10803
3		2,37968	0,12607
5		2,59536	0,19265
7		2,79624	0,25034
14		3,02673	0,46255
21		3,07113	0,68379
25		3,08382	0,81068
32		3,09016	1,03554
45		3,09862	1,45226
60		3,10074	1,93502
90		3,10496	2,89858
120		3,10708	3,86215
180		3,11131	5,78535

Çizelge 3.9'un devamı

0	60	0,00000	0,00000
0,5		2,03713	0,02454
1		2,28242	0,04381
1,5		2,28453	0,06566
2		2,43466	0,08215
2,5		2,60171	0,09609
3		2,68840	0,11159
5		2,88294	0,17343
7		3,01193	0,23241
14		3,07748	0,45492
21		3,10285	0,67680
25		3,10496	0,80516
32		3,10708	1,02991
45		3,10919	1,44732
60		3,11131	1,92845
90		3,11342	2,89071
120		3,11765	3,84905
180	3,12188	5,76575	



Şekil 3.9. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına sıcaklığın etkisi

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. Adsorpsiyon

Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu pH, iyon şiddeti, ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ise karıştırma hızı, boyar madde konsantrasyonu, pH, iyon şiddeti, katı/sıvı oranı ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

4.1.1. Adsorpsiyona parametrelerin etkisi

4.1.1.a. pH'nın etkisi

Oksit yüzeylerinde boyar maddelerin adsorpsiyon derecesini kontrol eden en önemli faktörlerden birisi pH'dır. Adsorpsiyon prosesi, çoğu zaman adsorplanan H^+/OH^- miktarı ile belirlenen oksitin elektrokinetik özelliklerine bağlıdır. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi 5 ile 9 aralığında değişen çözelti başlangıç pH'larında incelenmiştir (Şekil 3.1). Şekilden görüldüğü gibi, metilen mavisinin adsorplanan miktarı artan çözelti başlangıç pH'sı ile artmaktadır. Artan pH ile montmorillonit yüzeyindeki hidroksil iyonlarının iyonlaşma derecesi artacak ve yüzey daha negatif hale gelecektir. Bunun sonucunda metilen mavisinin montmorillonit yüzeyi ile etkileşimi daha kolay meydana geleceğinden metilen mavisinin gideriminin artacağı söylenebilir[21,60,67].



4.1.1.b. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Boyar madde giderim derecesinin, boyar madde sistemindeki çeşitli elektrolit türlerinin konsantrasyonu ve doğası ile önemli bir şekilde etkilendiğini gösteren çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Şekil 3.2; 30 °C’de, farklı elektrolit konsantrasyonlarında sulu çözeltilerden montmorillonit yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyon eğrilerini göstermektedir. Şekil 3.2’ den görüldüğü gibi çözeltinin iyon şiddetindeki artma, montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanan miktarında azalışa neden olmaktadır. Na⁺ iyonları montmorillonit yüzeyi ile boya arasına girerek boyanın montmorillonit yüzeyine yaklaşmasını önler ve bunun sonucunda metilen mavisinin adsorpsiyonu azalır[60,67-69]

4.1.1.c. Sıcaklığın etkisi

Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi Şekil 3.3’ da grafik edilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi artan sıcaklıkla montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu azalmaktadır. Sıcaklığın artışıyla adsorpsiyondaki azalma eğiliminin temeli nedeni montmorillonitin aktif noktaları ve metilen mavisi arasındaki adsorptif güçlerin zayıflamasından ileri gelir. Sıcaklıktaki artışla adsorpsiyondaki azalmanın boyutu adsorbentle adsorbatın sisteminin doğasına bağlıdır. Bu tip adsorpsiyon tersinir olarak tanımlanabilir[70-72]

4.1.2. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbent yüzeyinde adsorplanmış adsorbatın dengedeki miktarı ile adsorbatın çözelti fazındaki konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren bağıntılara veya eğrilere adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi hem teorik ve hem de pratik açıdan çok önemlidir. Bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi deneysel verileri analiz etmek için kullanılmış, izoterm eşitliklerinin deneysel verilere uygulanabilirliği korelasyon katsayıları kullanılarak değerlendirilmiştir.

4.1.2.1. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi deneysel bir eşitliktir ve düşük konsantrasyonlar için iyi sonuçlar vermektedir. Bu eşitlik logaritmik formda aşağıdaki gibi verilir [66,21]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.2)$$

Freundlich sabiti olan n , adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenitesinin bir ölçüsüdür. Deneysel veriler Freundlich izotermi ile iyi bir uyum sağlıyorsa $1/n$ değerleri, 0 ile 1 aralığında değişir ve bu değer ne kadar fazla sıfıra yaklaşırsa yüzey heterojenitesi o kadar artar [20,21]. Eşitlik 1.2' a göre $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir ve bu doğrulardan izoterm sabitleri K_F ve n belirlenebilir. Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1' de, farklı pH, iyon şiddeti ve sıcaklıklarda metilen mavisinin montmorillonit yüzeyinde adsorpsiyonu için ölçülmüş deneysel verilerin Freundlich izoterm analiz sonuçlarını göstermektedir. Freundlich izotermi için belirlenmiş korelasyon katsayılarının 0,834-0,915 aralığında olması ve 1'den oldukça küçük olması bu izotermi, deneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyum sağlamadığını göstermektedir.

4.1.2.2. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, çok sayıda benzer noktalardan meydana gelen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonunu açıklamak için geliştirilmiş bir izotermdir. Bu model yüzeydeki adsorpsiyon prosesinin enerjisinin sabit olduğunu ve adsorbent yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin taşınmasının mümkün olmadığını farz etmektedir. Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikle verilebilir [21,66,73]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.10)$$

C_e/q_e 'nin C_e 'ye karşı eğrisi, eğimi $1/q_m$ ve ekstrapolasyonu $1/q_m K$ olan düz bir doğru verecektir. Çizelge 3.1-3.3' da verilen ve Şekil 3.1-3.3' da grafik edilen deneysel sonuçların Langmuir izoterminde uygulanması ile elde edilen grafikler Şekil 4.2- 4.4' de verilmiş ve bu doğrulara ait korelasyon katsayıları ve doğrulardan hesaplanan q_m ve K değerleri Çizelge 4.1' de gösterilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi elde edilen doğruların korelasyon katsayılarının 0,999-1,000 aralığında değiştiği bulunmuştur. Bu sonuç deneysel verilerin Langmuir izotermi ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Langmuir izoterminde yüzeyin homojen olduğu kabul edildiğinden [19,33], deneysel sonuçların Langmuir izotermi ile uyumlu olması montmorillonit yüzeyinde aktif noktaların homojen dağılımının bir göstergesidir.

İzotermin şekli, bir adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılabilir. McKay ve arkadaşları tarafından açıklanan boyutsuz ayırma faktörü yada denge parametresi R_L 'ye göre Langmuir izoterminin özelliklerini açıklamak mümkündür [74]

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.2)$$

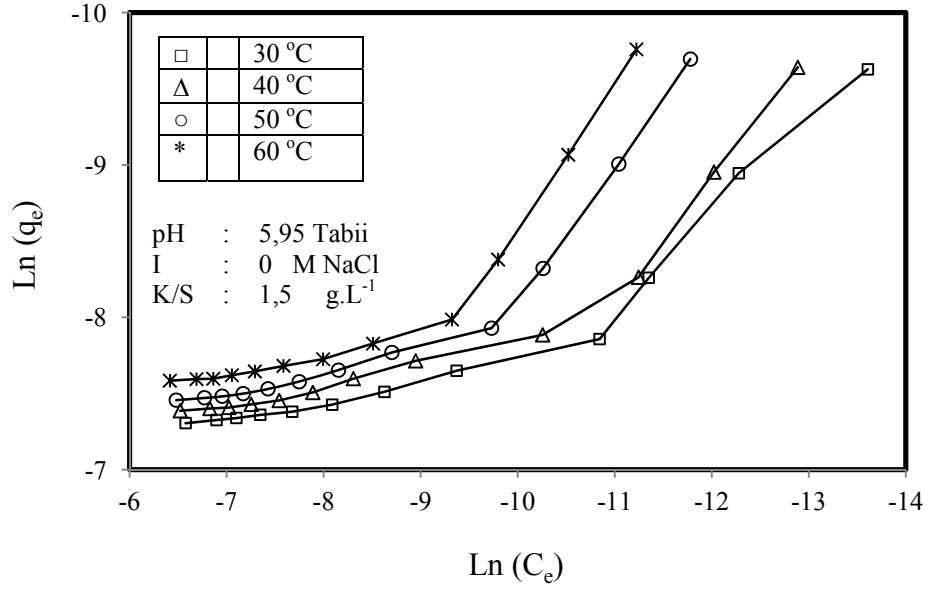
Burada R_L , Langmuir sabiti K 'nın bir fonksiyonudur. R_L değerlerine göre, izotermin eğimi açıklanabilir.

R_L değeri	Adsorpsiyon tipi
$R_L > 1,0$	Uygun değil
$R_L = 1,0$	Çizgisel
$0 < R_L < 1,0$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

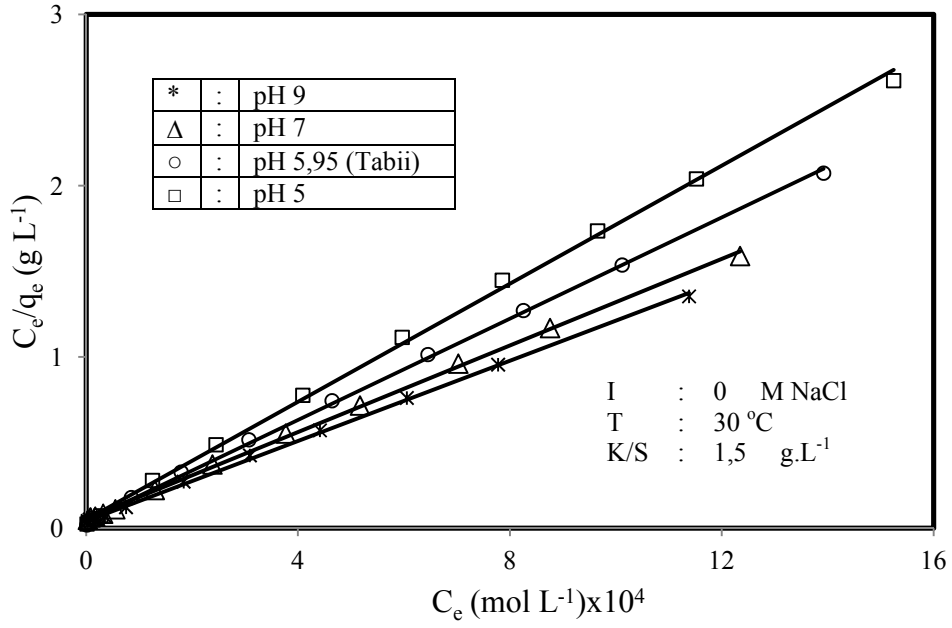
Elde edilen R_L değerleri Çizelge 4.1' de verilmiştir. Bu değerlerin $0 < R_L < 1,0$ aralığında olmasından montmorillonit metilen mavisinin adsorpsiyonu için uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.1. Montmorillonit yüzeyinde adsorplanan metilen mavisi adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm parametreleri

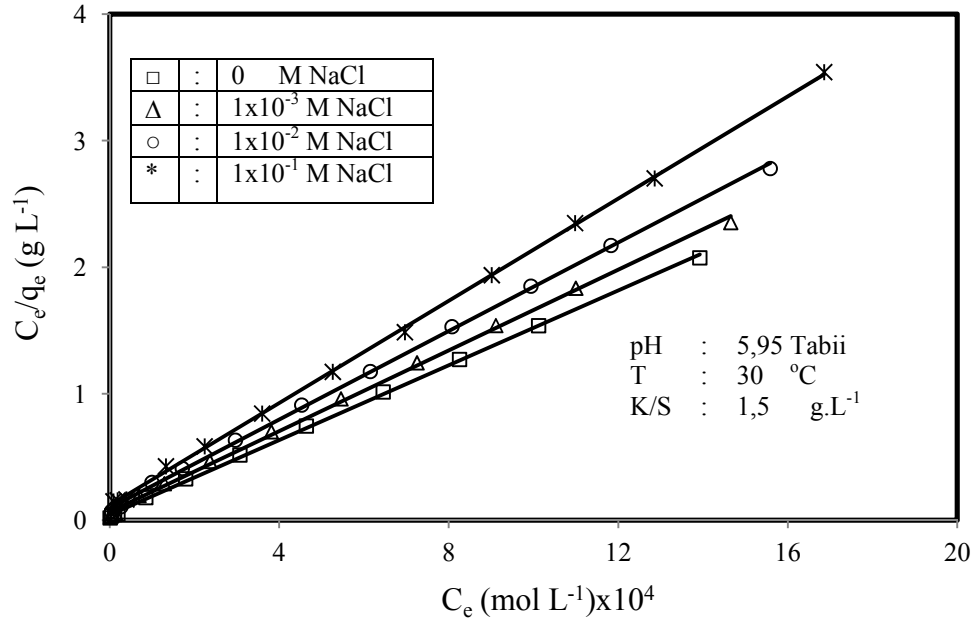
Parametreler			Langmuir izotermi			Freundlich izotermi			
Sıcaklık (°C)	pH	[I] (mol/L)	q _m (mol/g) x10 ⁴	K (L/mol) x10 ⁻⁴	R ²	R _L	K _F	1/n	R ²
30	Tabii	0	6,766	3,570	0,999	0,298-0,040	6,181	0,300	0,881
40	Tabii	0	6,297	2,732	0,999	0,360-0,056	5,873	0,309	0,873
50	Tabii	0	5,992	1,605	1,000	0,503-0,097	8,365	0,372	0,857
60	Tabii	0	5,362	1,252	0,999	0,580-0,136	8,653	0,398	0,834
30	Tabii	0	6,766	3,570	0,999	0,298-0,040	6,181	0,300	0,881
30	Tabii	0,001	6,274	2,390	0,999	0,390-0,063	5,901	0,312	0,915
30	Tabii	0,010	5,721	1,819	0,999	0,464-0,089	6,349	0,341	0,902
30	Tabii	0,100	4,953	1,711	1,000	0,491-0,109	5,855	0,353	0,868
30	5	0	5,804	3,480	0,999	0,305-0,047	4,277	0,276	0,865
30	Tabii	0	6,766	3,570	0,999	0,298-0,040	6,181	0,300	0,881
30	7	0	7,911	2,307	0,999	0,402-0,053	13,031	0,377	0,870
30	9	0	8,554	2,777	0,999	0,357-0,041	14,593	0,374	0,839



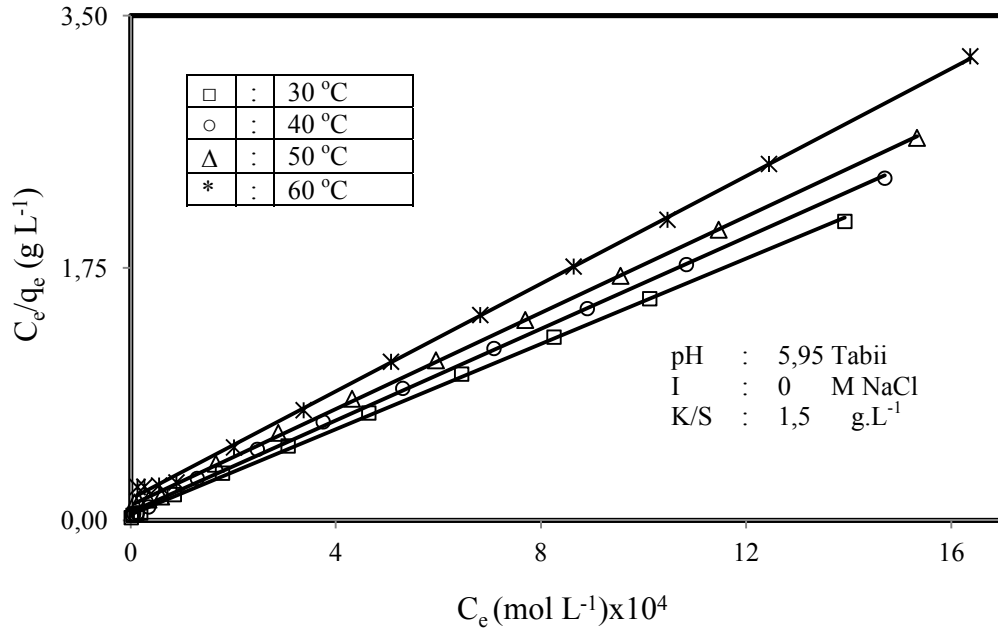
Şekil 4.1. Sıcaklık için yapılan çalışma sonuçlarının Freundlich izoterm grafikleri



Şekil 4.2. pH değişimine göre Langmuir adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.3. Elektrolit konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisine ait Langmuir izotermi



Şekil 4.4. Sıcaklığının adsorpsiyon üzerine etkisi için Langmuir izotermi

4.1.3. Adsorpsiyon ısısı

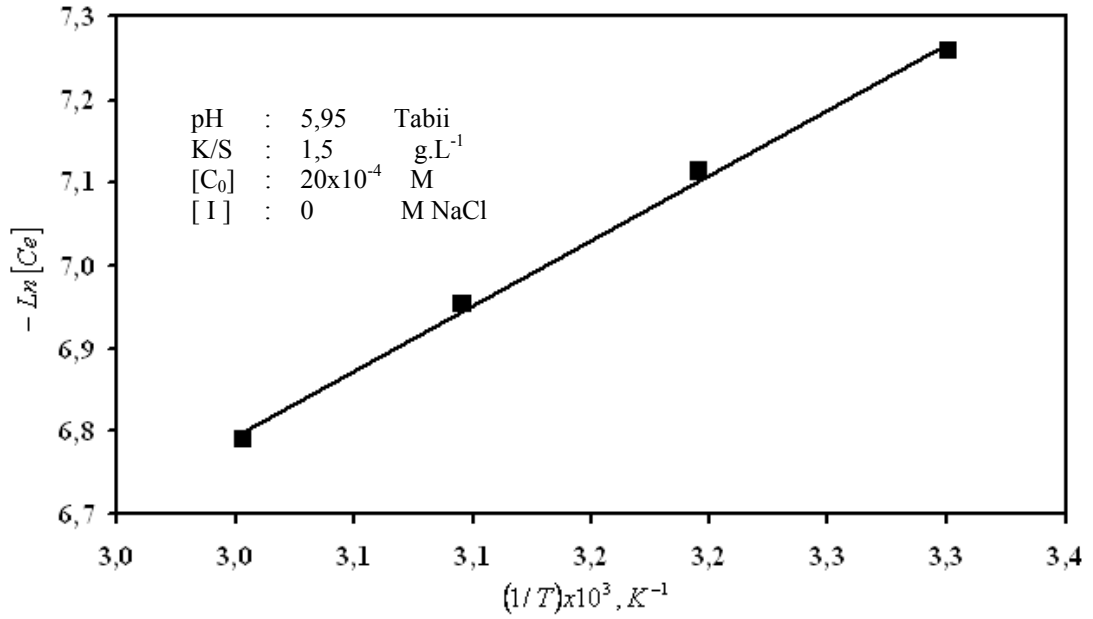
Çeşitli sıcaklıklardaki adsorpsiyon verilerinden, örtülme kesrinin ($\theta=q_e/q_m$) bir fonksiyonu olarak adsorpsiyon ısısı (ΔH), aşağıdaki eşitlikten belirlenebilir [34].

$$\left[\frac{\partial \ln(C_e)}{\partial (1/T)} \right]_{\theta=0,5} = \frac{\Delta H^0}{R_g} \quad (4.3)$$

Langmuir eşitliğinden 0,5'lik yüzey örtülme kesrinde $[C_e]$ 'nin değeri $1/K$ 'ya eşittir. Çalışma aralığındaki tüm konsantrasyonlarda $\ln C_e$ 'nin $1/T$ 'ye karşı grafiklerinden hesaplanan ΔH^0 değerlerinden, $20 \cdot 10^{-4}$ M boyar madde konsantrasyonu için hesaplanan ΔH^0 değerinin tüm prosesi temsil edebileceği görülmüş ve bu konsantrasyonda metilen mavisi için bu değer $12,992$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5). Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon prosesinin endotermik proses olduğunu ve boyar maddeler ile montmorillonit arasındaki etkileşmelerin fiziksel etkileşmeler olduğunu gösterir [24,75]. Benzer sonuçlar illit yüzeyinde metilen mavisi, sepiyolit yüzeyinde metil viyole ve metilen mavisinin adsorpsiyonu için de bulunmuştur[21,73]

4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Metilen mavisinin montmorillonit yüzeyinde adsorpsiyon kinetiği, zamanının bir fonksiyonu olarak karıştırma hızı, boyar madde konsantrasyonu, pH, elektrolit konsantrasyonu, süspansiyon katı-sıvı oranı ve sıcaklık değişimi ile adsorplanan boyar madde konsantrasyonundaki değişimler yardımıyla belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için $-\ln C_e$ 'ye karşı $1/T$ eğrisi

4.2.1. Adsorpsiyon hızı üzerine parametrelerin etkisi

4.2.1.a. pH'nın etkisi

Adsorpsiyon hızı üzerine pH'nın etkisi 5–11 çözelti başlangıç pH aralığında çalışılmış Şekil 3.4' de verilmiştir. 30 °C'de 1×10^{-4} mol.L⁻¹ konsantrasyonunda metilen mavisi çözeltilerinde montmorillonitin adsorplama hızınının, artan pH ile çok fazla değişmediği görülmüştür.

4.2.1.b. Elektrolit konsantrasyonunun etkisi

Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızına elektrolit konsantrasyonunun etkisi 30 °C ve tabii pH' da 1×10^{-3} , 1×10^{-2} , 1×10^{-1} mol.L⁻¹ NaCl konsantrasyonlarında incelenmiştir. Artan iyon şiddeti ile montmorillonit yüzeyinde boyar maddelerin adsorpsiyon hızınının arttığı Şekil 3.5'den görülmektedir

4.2.1.c. Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının etkisi 100, 200, 300 ve 400 rpm karıştırma hızlarında tabii pH ve 30 °C'de 1×10^{-4} mol.L⁻¹ başlangıç boyar madde konsantrasyonu değerinde incelenmiştir. Şekil 3.6 'da görülebileceği gibi karıştırma hızı adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili değildir. Ancak dengeye ulaşma süresini azaltmaktadır.

4.2.1.d. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi

Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun hızına başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının etkisi 1×10^{-4} , $1,5 \times 10^{-4}$, 2×10^{-4} , $2,5 \times 10^{-4}$ ve 3×10^{-4} mol.L⁻¹ konsantrasyon aralığında, 30 °C' de 200 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Şekil 3.7' de görülebileceği gibi artan boyar madde konsantrasyonu ile montmorillonit yüzeyinde adsorplanan boyar madde miktarında artma olmaktadır. Ancak artan konsantrasyon ile bu adsorpsiyon hızı azalmaktadır.

4.2.1.e. Süspansiyon katı-sıvı oranının etkisi

Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon hızı farklı katı-sıvı oranlarında incelenmiş ve Şekil 3,8. 'de grafik edilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi artan katı-sıvı oranıyla adsorpsiyon hızı azalmıştır.

4.2.1.f. Sıcaklığın etkisi

Şekil 3.9.' da montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin farklı sıcaklıklarda adsorplanan miktarların zamanla değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla adsorpsiyon hızı nispeten artmaktadır.

4.2.2. Kinetik hız eşitliği

Adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması bakımından önemlidir. Ayrıca adsorbat-adsorban temas süresi adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin bir şekilde tespit

edilebilir. Adsorpsiyon hızını belirlemek için Lagergren ve Svenska tarafından verilmiş olan birinci derece hız ifadesi kullanılabilir [76]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.2)$$

Burada q_t , t anında adsorplanan boyar madde miktarı ve k_1 (dk^{-1}) ise adsorpsiyon hız sabitidir. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı, başlangıç pH değeri, elektrolit konsantrasyonu ve sıcaklıklar için yapılan kinetik denemelerden elde edilen q_t ve q_e miktarlarından hesaplanan $\ln(q_e - q_t)$ değerlerinin t'ye karşı grafikleri elde edilmiştir. Bu modele ait hesaplanan korelasyon katsayıları Çizelge 4.2' de verilmiş ve sıcaklık için elde edilen grafikler Şekil 4.6' de gösterilmiştir. Elde edilen grafiklere ait korelasyon katsayılarının 0,651- 0,949 arasında olması, montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonunun birinci derece hız eşitliğine göre olmadığını göstermektedir.

İkinci derece kinetik hız ifadesi için eşitlik[77-80]

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2' t \quad (4.3)$$

şeklinde verilebilir. Burada k_2' ($g.mol^{-1}.dk^{-1}$) ikinci mertebe hız sabitidir ve deneysel sonuçlar için $1/(q_e - q_t)$ nin t ye göre grafik edilmesiyle elde edilen grafiklerin eğimlerinden hesaplanabilir. Bu eğriler için elde edilen korelasyon katsayıları Çizelge 4.2' de verilmiştir. 0,595 – 0,991 arasında değişen bu korelasyon katsayılarından adsorpsiyon hızının ikinci mertebe hız ifadesine de uymadığı söylenebilir.

Yalancı ikinci mertebe hız ifadesi için[77]

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_{eq}^2} \right] + \frac{t}{q_{eq}} \quad (4.4)$$

olarak verilir. Burada k_2 , yalancı ikinci derece adsorpsiyon için ($\text{g.mol}^{-1}.\text{dk}^{-1}$) hız sabitidir. Adsorpsiyon reaksiyonu için yalancı ikinci derece kinetik eşitliğinin uyumlu olup olmadığı, t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiğinin düz bir doğru vermesi ile anlaşılacaktır. Deneysel sonuçlardan elde edilen t/q_t değerlerinin t 'ye karşı çizilen doğruların eğimlerinden ve kaymalarından k_2 ve q_e değerleri hesaplanabilir. Değişik parametre değerlerinde gerçekleştirilen deneysel sonuçlarının tamamı yalancı ikinci derece kinetik eşitliğe uyarlanmış ve oldukça yüksek korelasyon katsayılarına sahip doğrular elde edilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.7-4.12'te gösterilmiş ve bu grafiklere ait korelasyon katsayıları Çizelge 4.2 'de verilmiştir. Bu sonuçlardan montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyon prosesine ait hızın en iyi bu kinetik eşitlikle temsil edildiği söylenebilir. Ayrıca t/q_t 'nin t 'ye karşı doğrularından hesaplanan $q_{e,\text{hes}}$ ve deneysel olarak bulunan $q_{e,\text{deney}}$ değerlerinin mukayesesi Şekil 4.13'de verilmiştir. Benzer sonuçlar perlit yüzeyinde metilen mavisinin[65], illit yüzeyinde metilen mavisinin[73], biomass yüzeyinde remazol siyahı B [82] ve Hindistan cevizinden elde edilmiş aktif karbon yüzeyinde Kongo kırmızısı [83] adsorpsiyonu için elde edilmiştir.

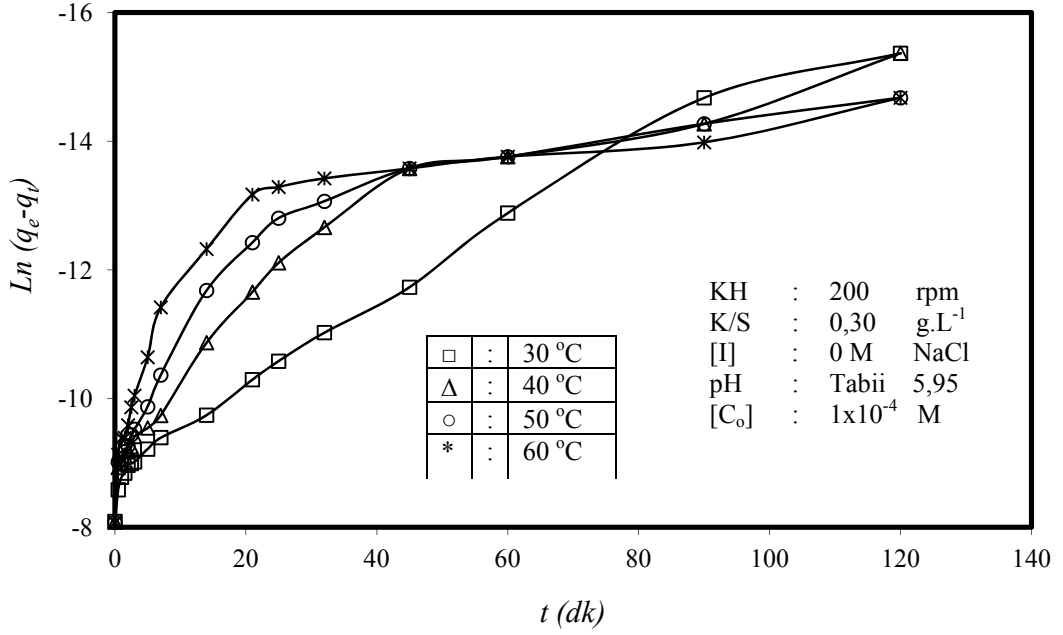
Montmorillonit ile başlangıç boyar madde konsantrasyonlarının yarısını gidermek için gerekli olan yarılanma süresi ($t_{1/2}$), çoğu zaman adsorpsiyon hızının bir ölçüsü olarak düşünülür ve yalancı ikinci derece bir adsorpsiyon prosesi için yarılanma süresi [84].

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 q_e} \quad (4.5)$$

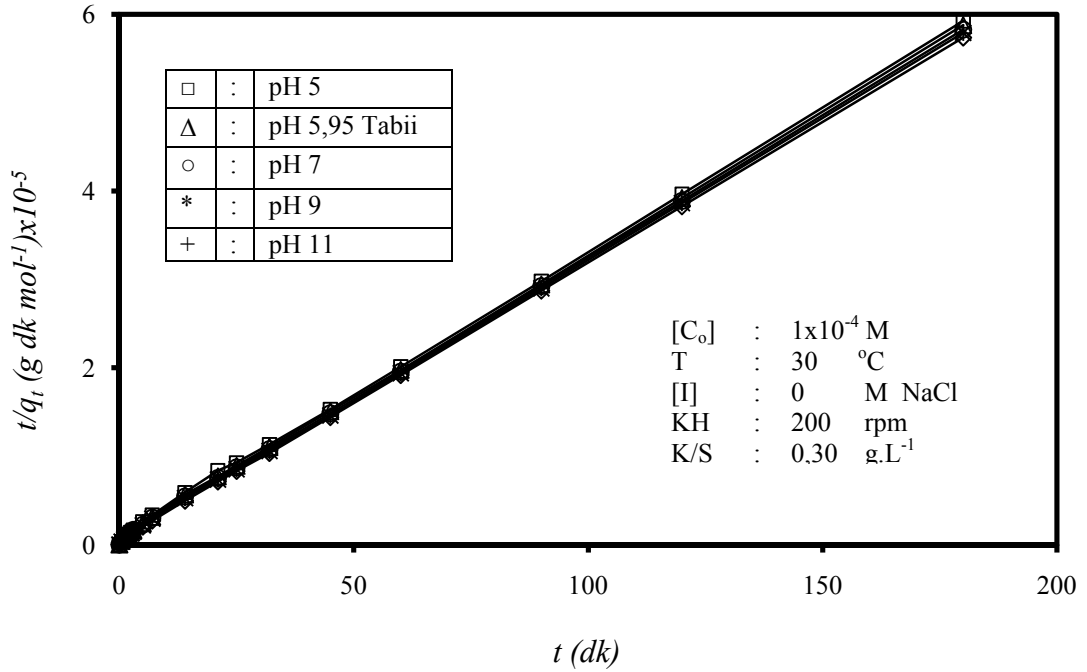
incelenmiş olan parametreler için hesaplanmış ve Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için kinetik modellerden hesaplanan değerler

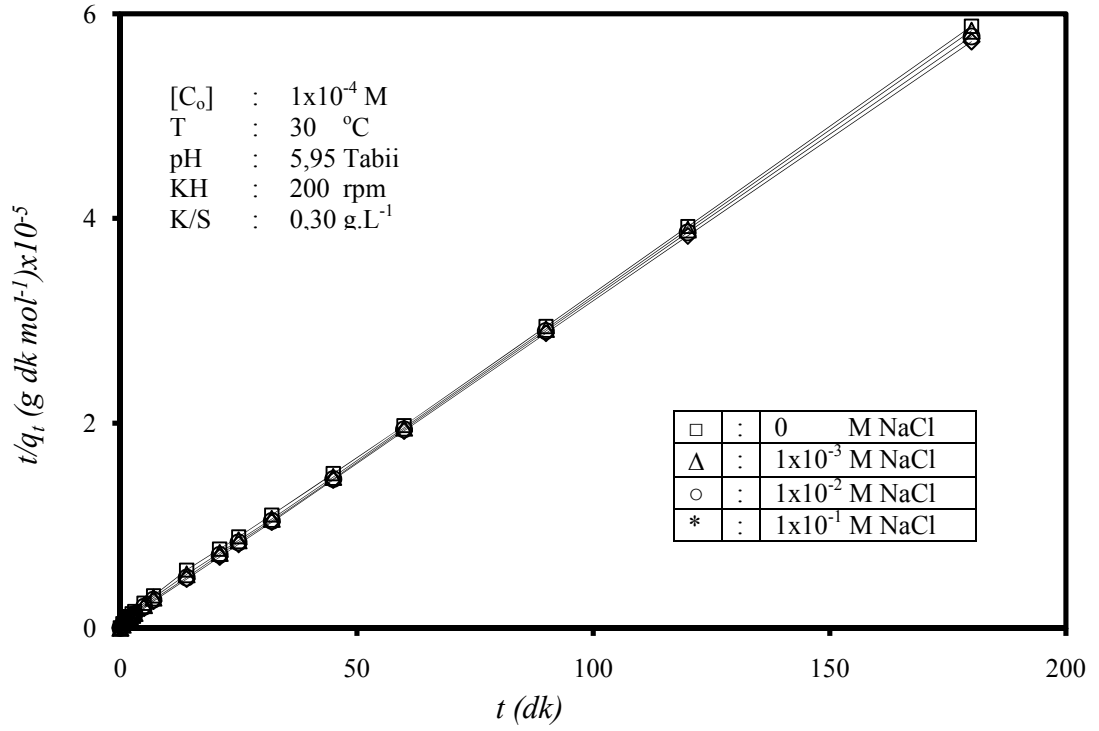
Parametreler						Kinetik Modeller					
K/S g.L ⁻¹	T, °C	[C ₀] x10 ⁴	pH	KH rpm	[I] (mol.L ⁻¹)	1. derece	2.derece	Yalancı ikinci mertebe			
						R ²	R ²	h=k ₂ xq _e ² x10 ⁵ mol.g ⁻¹ dk ⁻¹	k ₂ ,g.mol ⁻¹ .dk ⁻¹	R ²	t _{1/2} , dk
0,30	30	1,00	Tabii	100	0	0,929	0,721	14,992	1589,705	0,9994	2,048
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	0,942	0,950	17,125	1784,016	0,9997	1,809
0,30	30	1,00	Tabii	300	0	0,914	0,709	22,235	2286,507	0,9999	1,403
0,30	30	1,00	Tabii	400	0	0,871	0,613	35,073	3569,059	0,9999	0,894
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	0,942	0,950	17,125	1784,016	0,9997	1,809
0,30	30	1,50	Tabii	200	0	0,968	0,987	8,080	419,894	0,9938	5,429
0,30	30	2,00	Tabii	200	0	0,969	0,956	8,036	341,148	0,9912	6,040
0,30	30	2,50	Tabii	200	0	0,961	0,979	8,923	343,171	0,9922	5,715
0,30	30	3,00	Tabii	200	0	0,945	0,909	10,924	379,825	0,9945	4,909
0,30	30	1,00	5	200	0	0,900	0,833	14,586	1544,416	0,9994	2,107
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	0,942	0,950	17,125	1784,016	0,9997	1,809
0,30	30	1,00	7	200	0	0,925	0,595	19,089	1957,005	0,9998	1,636
0,30	30	1,00	9	200	0	0,903	0,842	24,008	2439,085	0,9998	1,307
0,30	30	1,00	11	200	0	0,867	0,884	34,681	3476,297	0,9999	0,911
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	0,942	0,950	17,125	1784,016	0,9997	1,809
0,30	30	1,00	Tabii	200	1 x10⁻³	0,911	0,850	23,853	2460,008	0,9999	1,306
0,30	30	1,00	Tabii	200	1 x10⁻²	0,793	0,911	31,656	3223,122	0,9999	0,990
0,30	30	1,00	Tabii	200	1x10⁻¹	0,756	0,966	37,617	3772,428	1,0000	0,839
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	0,942	0,950	17,125	1784,016	0,9997	1,809
0,30	40	1,00	Tabii	200	0	0,856	0,759	37,536	3867,760	0,9999	0,830
0,30	50	1,00	Tabii	200	0	0,748	0,991	53,885	5521,630	1,0000	0,580
0,30	60	1,00	Tabii	200	0	0,651	0,952	94,545	9665,054	1,0000	0,331
0,10	30	1,00	Tabii	200	0	0,779	0,737	13,730	589,212	0,9981	3,516
0,20	30	1,00	Tabii	200	0	0,960	0,914	13,355	714,325	0,9990	3,238
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	0,942	0,950	17,125	1784,016	0,9997	1,809
0,40	30	1,00	Tabii	200	0	0,824	0,888	26,744	4889,765	1,0000	0,875



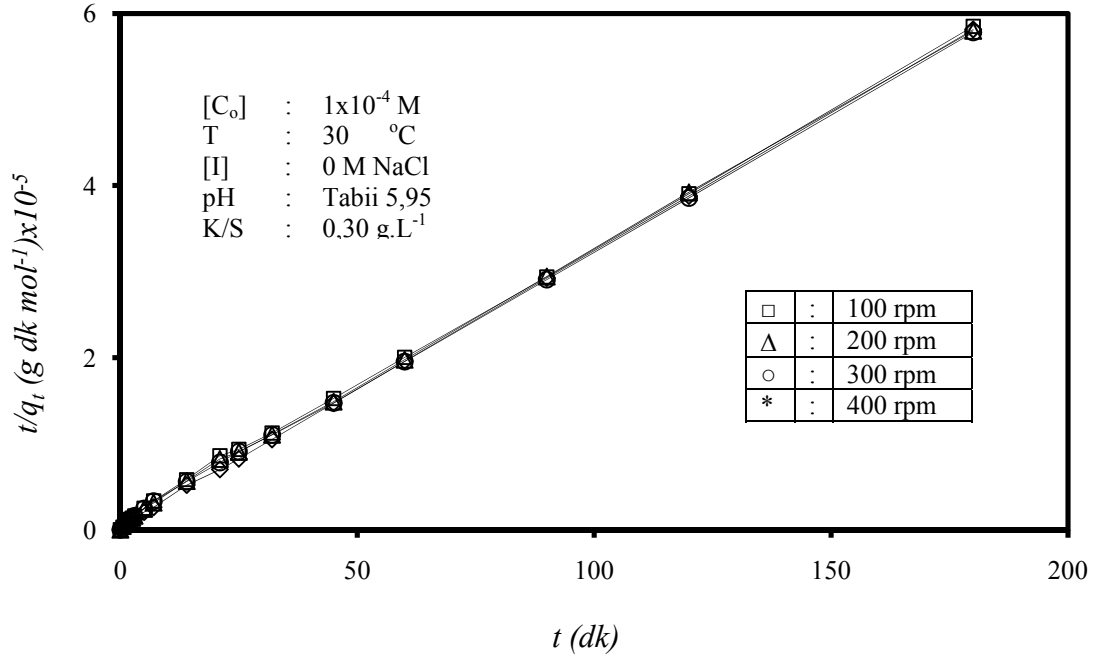
Şekil 4.6. Montmorillonit süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait birinci mertebeli kinetik modeli



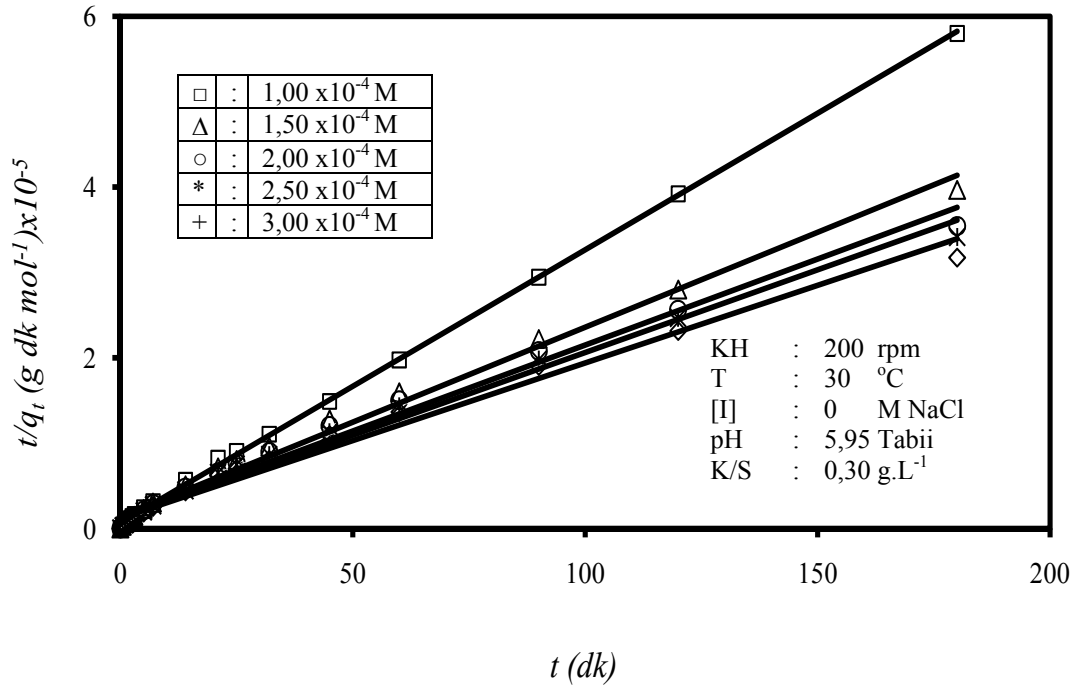
Şekil 4.7. Montmorillonit süspansiyonlarının değişik çözelti pH' larında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebeli kinetik modeli



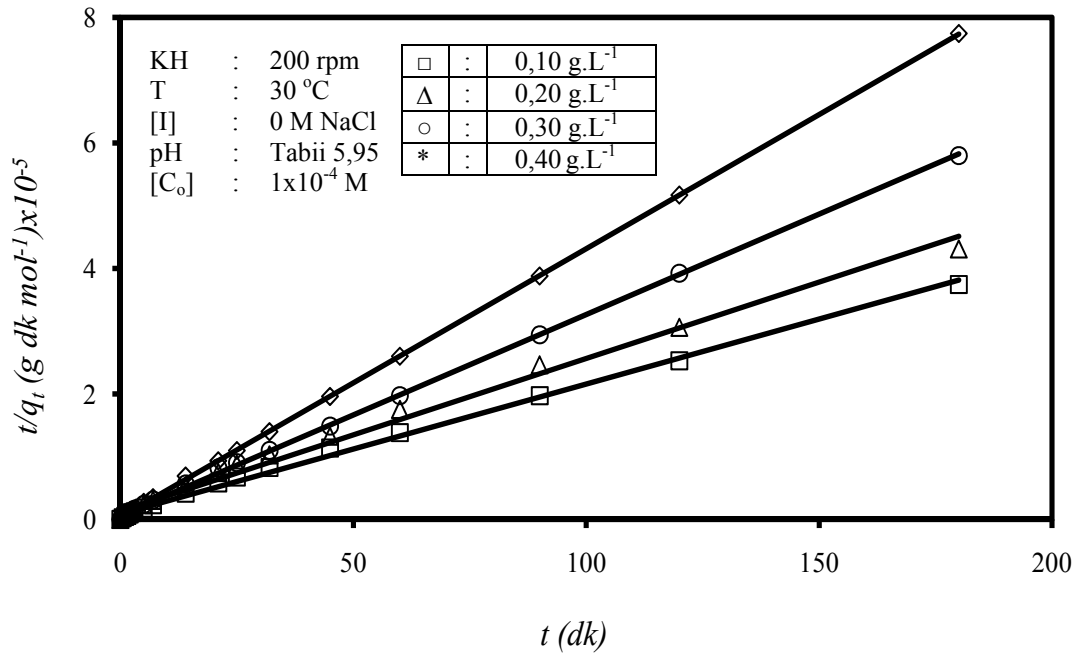
Şekil 4.8. Montmorillonit süspansiyonlarının değişik iyonik şiddetlerinde boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli



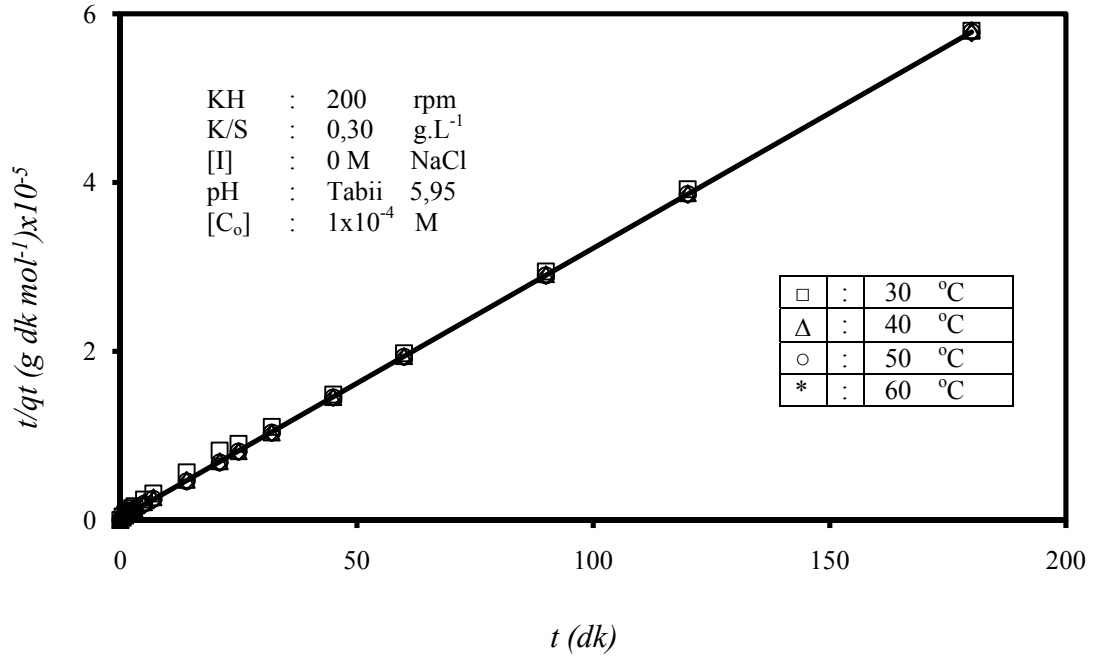
Şekil 4.9. Montmorillonit süspansiyonlarının değişik karıştırma hızlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli



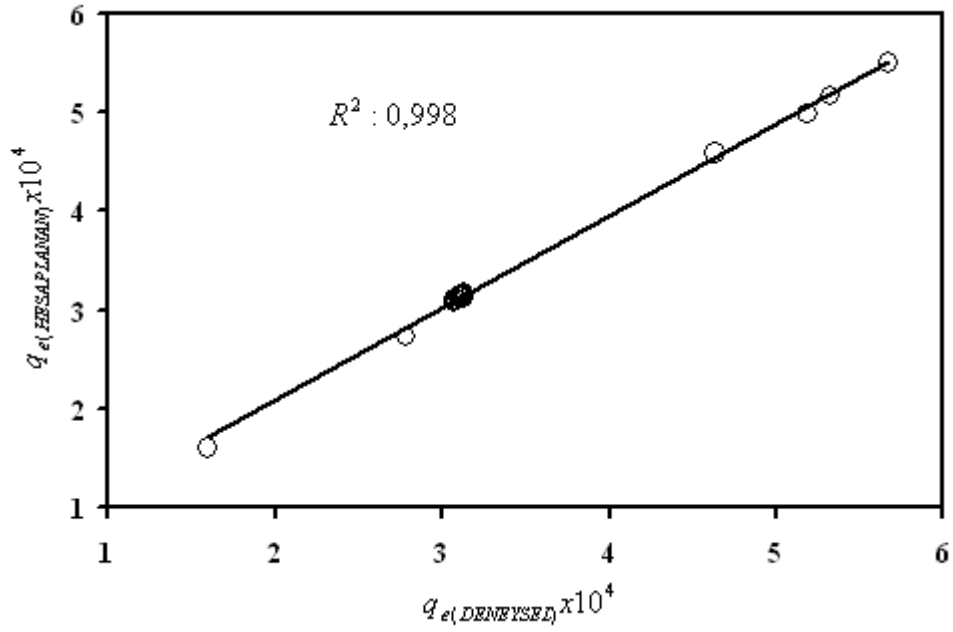
Şekil 4.10. Montmorillonit süspansiyonlarının değişik boyar madde konsantrasyonlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli



Şekil 4.11. Montmorillonit süspansiyonlarının değişik katı-sıvı oranlarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertebe kinetik modeli



Şekil 4.12. Montmorillonit süspansiyonlarının değişik çözelti sıcaklıklarında boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci mertbe kinetik modeli



Şekil 4.13. Yalancı ikinci mertbe için $q_{e,deneysel} - q_{e,hesaplanan}$ karşılaştırması

4.2.3. Adsorpsiyon hız kontrol mekanizması

Metilen mavisinin sulu çözeltilerden montmorillonit minerali ile adsorpsiyon miktarının başlangıç temas periyodunda yüksek olduğu, daha sonra azaldığı ve dengeye eriştikten sonra değişmediği tespit edilmiştir. Boyar maddelerin adsorpsiyon yolu ile gideriminde hızı etkileyebilecek dört direnç söz konusu olabilir. Bu dirençler [85]

1. Çözelti ortamından adsorbent yüzeyine boyar maddenin göçü,
2. Sınır tabaka içerisinden boyar maddenin adsorbent yüzeyine difüzyonu,
3. Adsorbent yüzeyindeki aktif noktalarda boyar maddenin adsorpsiyonu,
4. Boyar maddenin adsorbent taneciklerinin daha iç kısımlarına intra-partikül difüzyon,

şeklinde sıralanabilir. Bu basamaklardan en yavaş olanı adsorpsiyon hızını kontrol edici basamak olarak belirlenir.

4.2.3.1. İntra-partikül difüzyon modeli

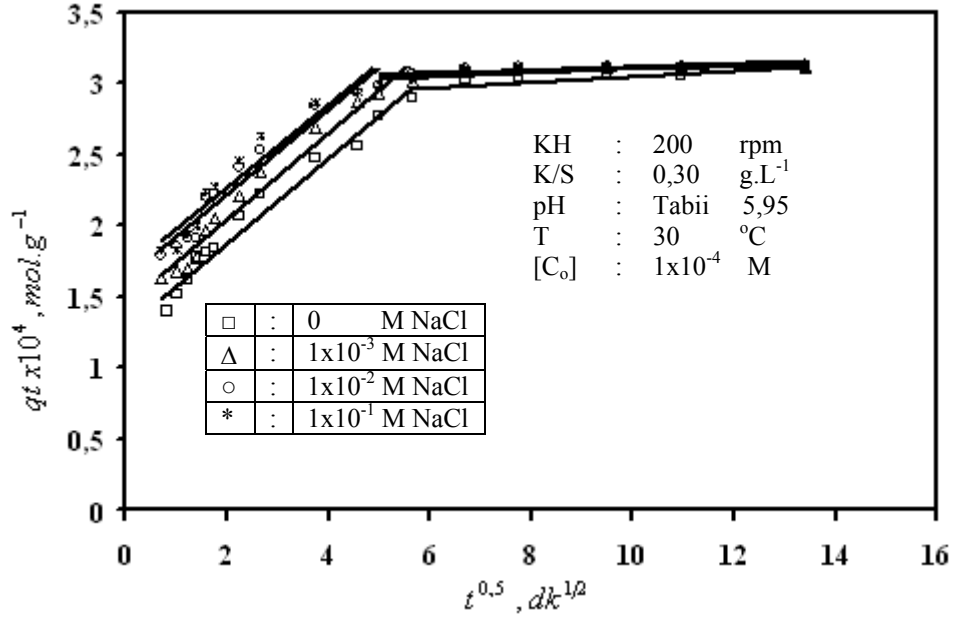
Adsorbat molekülleri çoğu zaman birçok adsorpsiyon prosesinde hız belirleyici basamak olan intra-partikül difüzyon prosesi ile çözelti kitlesinden katı fazına taşınırlar. İntra-partikül difüzyon olasılığı, intra-partikül difüzyon modeli kullanılarak açıklanabilir. Bu model aşağıdaki gibi verilebilir[21,73,86]

$$q_t = k_{dif} \sqrt{t} + C \quad (4.6)$$

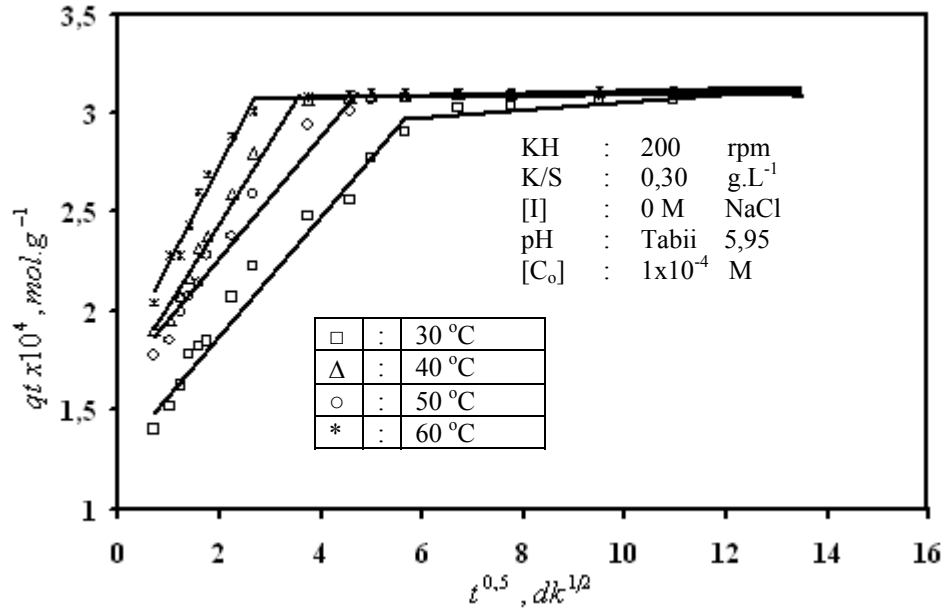
Burada C , ekstrapolasyon değeridir ve sınır tabaka kalınlığı hakkında bir fikir verir, ve k_{dif} , intra-partikül difüzyon hız sabitidir ($\text{mol.dk}^{-1/2}.\text{g}^{-1}$). Bu modelin geçerli olabilmesi için q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermelidir. Bu adsorpsiyon mekanizması modeli için q_t 'nin $t^{1/2}$, grafik edilmiş ve Şekil 4.14–4.19'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu için kinetik verilerden adsorpsiyon mekanizması

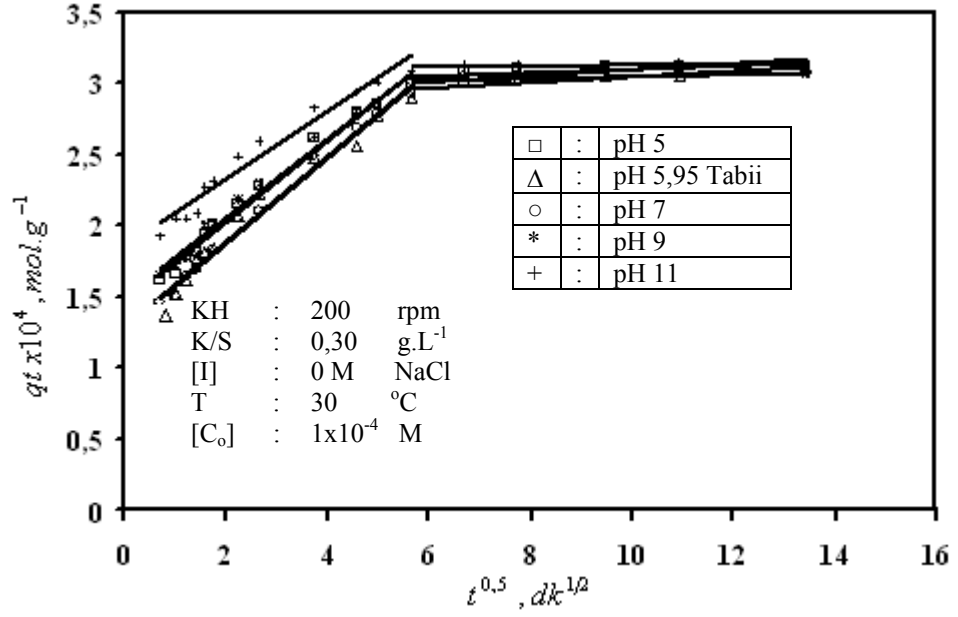
Parametreler						Adsorpsiyon mekanizması							
K/S g.L ⁻¹	T, °C	[C ₀] x10 ⁴	pH	KH rpm	[I] (mol.L ⁻¹)	Yalancı ikinci metrebe		İntra – partikül difüzyon				Difüzyon katsayısı	t _{1/2} (s)
						k ₂ ,g.mol ⁻¹ .dk ⁻¹	R ²	k _{i,1} x10 ⁶	R ²	k _{i,2} x10 ⁷	R ²	D (cm ² .s ⁻¹)x10 ⁹	
0,30	30	1,00	Tabii	100	0	1589,705	0,9994	25,43	0,986	18,90	0,938	2,780	122,90
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	1784,016	0,9997	30,29	0,973	11,30	0,955	3,148	108,55
0,30	30	1,00	Tabii	300	0	2286,507	0,9999	29,56	0,987	9,80	0,972	4,061	84,15
0,30	30	1,00	Tabii	400	0	3569,059	0,9999	27,50	0,979	6,10	0,970	6,372	53,628
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	1784,016	0,9997	30,29	0,973	11,30	0,955	3,148	108,55
0,30	30	1,50	Tabii	200	0	419,894	0,9938	35,32	0,995	151,30	0,988	1,049	325,75
0,30	30	2,00	Tabii	200	0	341,148	0,9912	34,93	0,997	200,80	0,996	0,943	362,38
0,30	30	2,50	Tabii	200	0	343,171	0,9922	33,93	0,989	193,40	0,997	0,997	342,88
0,30	30	3,00	Tabii	200	0	379,825	0,9945	31,56	0,993	233,70	0,995	1,160	294,562
0,30	30	1,00	5	200	0	1544,416	0,9994	28,65	0,985	4,00	0,965	2,703	126,42
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	1784,016	0,9997	30,29	0,973	11,30	0,955	3,148	108,55
0,30	30	1,00	7	200	0	1957,005	0,9998	30,26	0,991	10,10	0,945	3,481	98,17
0,30	30	1,00	9	200	0	2439,085	0,9998	28,00	0,979	3,10	0,960	4,358	78,41
0,30	30	1,00	11	200	0	3476,297	0,9999	23,97	0,961	2,00	0,972	6,254	54,64
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	1784,016	0,9997	30,29	0,973	11,30	0,955	3,148	108,55
0,30	30	1,00	Tabii	200	1 x10⁻³	2460,008	0,9999	30,23	0,969	2,60	0,976	4,363	78,33
0,30	30	1,00	Tabii	200	1 x10⁻²	3223,122	0,9999	27,25	0,947	3,10	0,946	5,753	59,40
0,30	30	1,00	Tabii	200	1x10⁻¹	3772,428	1,0000	26,20	0,957	5,10	0,979	6,785	50,368
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	1784,016	0,9997	30,29	0,973	11,30	0,955	3,148	108,55
0,30	40	1,00	Tabii	200	0	3867,760	0,9999	28,12	0,968	2,00	0,976	6,862	49,80
0,30	50	1,00	Tabii	200	0	5521,630	1,0000	41,39	0,989	3,00	0,986	9,824	34,78
0,30	60	1,00	Tabii	200	0	9665,054	1,0000	50,91	0,991	2,00	0,986	17,216	19,85
0,10	30	1,00	Tabii	200	0	589,212	0,9981	42,08	0,991	122,20	0,956	1,620	210,95
0,20	30	1,00	Tabii	200	0	714,325	0,9990	31,56	0,990	124,90	0,981	1,759	194,26
0,30	30	1,00	Tabii	200	0	1784,016	0,9997	30,29	0,973	11,30	0,955	3,148	108,55
0,40	30	1,00	Tabii	200	0	4889,765	1,0000	20,62	0,971	4,10	0,953	6,513	52,47



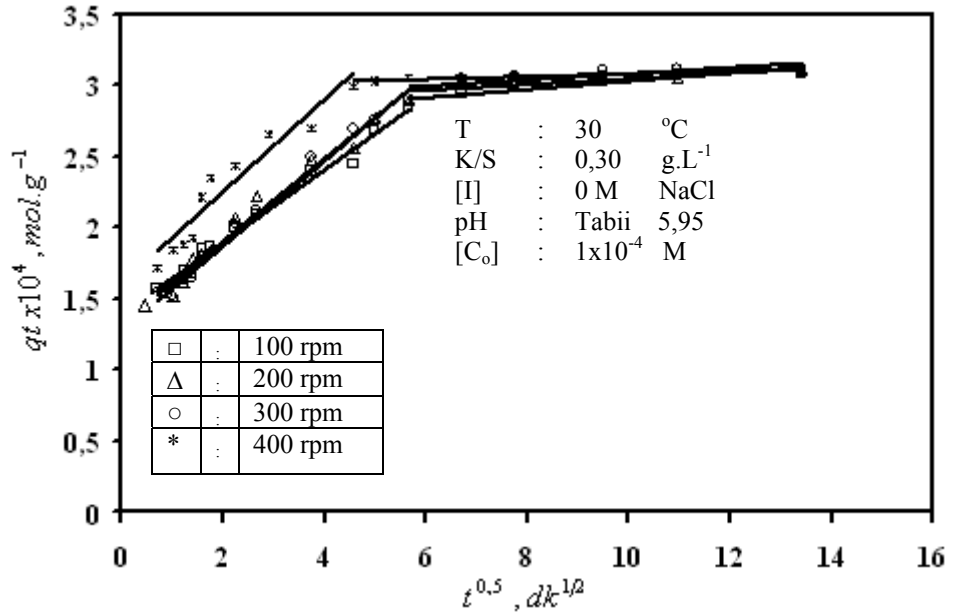
Şekil 4.14. Farklı elektrolit konsantrasyonları için intra-partikül difüzyon eğrileri



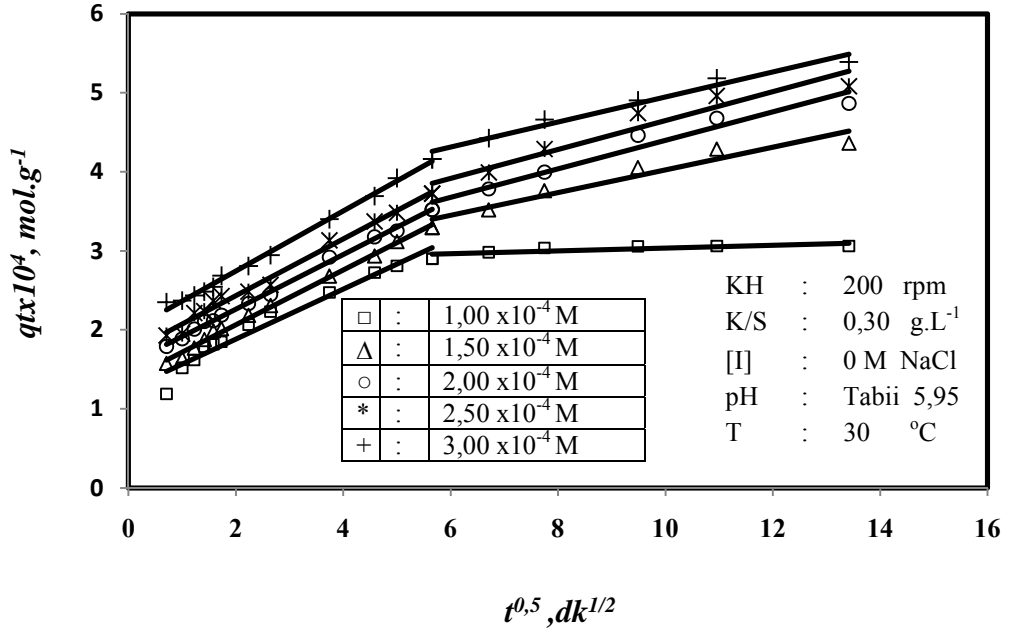
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklar için intra-partikül difüzyon eğrileri



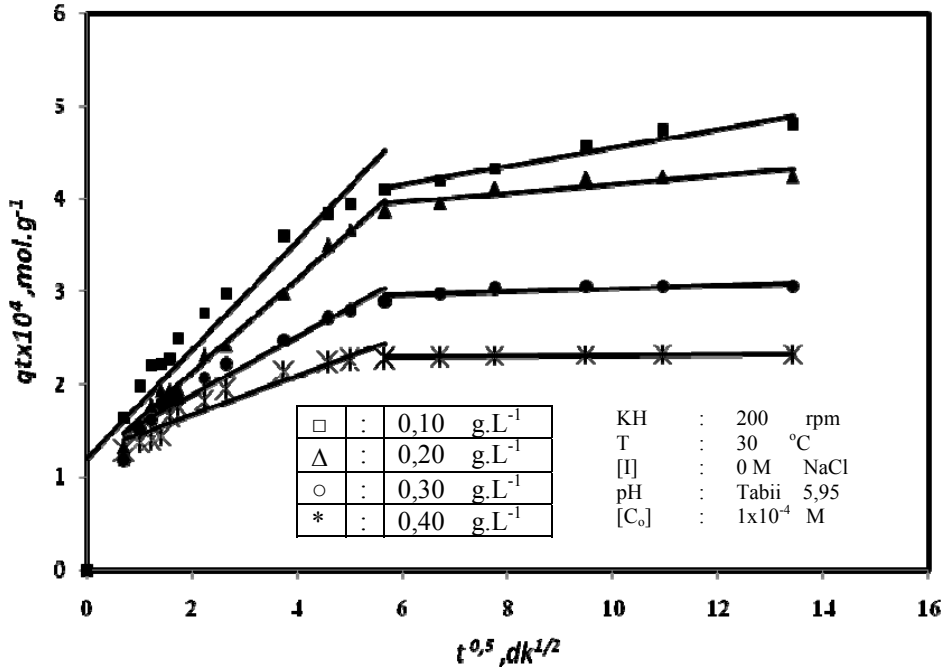
Şekil 4.16. Farklı pH'lar için intra-partikül difüzyon eğrileri



Şekil 4.17. Farklı karıştırma hızları için intra-partikül difüzyon eğrileri



Şekil 4.18. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları için intra-partikül difüzyon eğrileri



Şekil 4.19. Farklı süspansiyon katı-sıvı oranları için intra-partikül difüzyon eğrileri

4.2.4. Difüzyon katsayısı

Difüzyon katsayısı değerleri çoğu zaman adsorbentlerin yüzey özelliklerine bağlıdır. Montmorillonit taneciklerinin gözenekleri içerisinde metilen mavisinin intra-partikül taşınması için difüzyon katsayıları farklı karıştırma hızları, başlangıç konsantrasyonları, pH'lar, iyon şiddetleri ve sıcaklıklar için aşağıdaki denklem kullanılarak incelenmiştir [87].

$$t_{1/2} = \frac{0.030r_0^2}{D} \quad (4.7)$$

Burada D, difüzyon katsayısı (cm²/s); ve r₀, adsorbent taneciklerinin yarıçapıdır (cm). r₀'ın değeri katı fazın, küresel taneciklerden meydana geldiği kabul edilerek 3,375x10⁻³ cm olarak hesaplandı. Eşitlik 4.7'dan hesaplanan gözenek difüzyon katsayısı değerleri Çizelge 4.3'de verilmektedir. Metil mavisi adsorpsiyonu için difüzyon katsayısı değerlerinin 0,943x10⁻⁹ cm²/s'den 17,216x10⁻⁹ cm²/s arasında değiştiği bulunmuştur. [21] 20 °C' ve 50 °C' sıcaklıklarda sepiyolit yüzeyinde metilen viyoleto adsorpsiyonu için bu katsayıları sırasıyla 5,4x10⁻¹⁰ cm²/s ve 6,57x10⁻¹⁰ cm²/s' olarak, metilen mavisi adsorpsiyonu için 5,37x10⁻¹⁰ cm²/s ve 10,1x10⁻¹⁰ cm²/s olarak bulunmuştur. Ayrıca Aktif karbon üzerinde fenol ve benzenin difüzyon katsayısı değerleri 901x10⁻¹⁰ cm²/s ve 80x10⁻¹⁰ cm²/s olarak elde edilmiştir. Diğer taraftan talaş üzerinde astrazone blue ve telon bluenun difüzyon katsayıları, astrazone blue için 6,0x10⁻¹³ ile 1,8x10⁻¹³ cm²/s aralığında ve telon blue için 3,0x10⁻¹³ cm²/s ile 8,0x10⁻¹³ cm²/s aralığında değiştiği bulunmuştur.

Difüzyon katsayısının değeri boyar maddenin molekül ağırlığı, yapısı, bulundurduğu fonksiyonel grupların türü ve miktarı ve ayrıca kullanılan adsorbent maddelerin elektrokinetik yüzey özellikleri gibi birçok faktörden etkilenir.

4.2.5. Aktivasyon enerjisi

Adsorpsiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlılığı aşağıdaki gibi verilebilir[88].

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T} \quad (4.8)$$

Burada E_a , aktivasyon enerjisidir (kJ/mol) ve k_0 , Arrhenius sabitidir. Farklı sıcaklıklardaki hız sabitlerinden k_0 ve E_a değerlerini hesaplayabilmek için $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi çizilir ve elde edilen doğrunun eğim ve ekstrapolasyonundan k_0 ve E_a değerleri hesaplanabilir. Şekil 4.20'den görüldüğü gibi $\ln k_2$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru vermektedir. Sulu çözeltilerden montmorillonit yüzeyine metilen mavisinin adsorpsiyonu için belirlenmiş aktivasyon enerjisi 45,597 kJ/mol olarak bulunmuştur

4.2.6. Termodinamik parametreler

Termodinamik aktivasyon parametreleri olan Gibbs serbest enerjisi (ΔG^*), entalpi (ΔH^*) ve entropi (ΔS^*) değişimleri aşağıdaki Eyring eşitliği kullanılarak hesaplanabilir [88]

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R_g} - \frac{\Delta H^*}{R_g T} \quad (4.9)$$

Burada k_b ve h , sırasıyla Boltzmann (R_g/N , $1,38 \cdot 10^{-23}$ joul.mol⁻¹K⁻¹) ve Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ joul.s) sabitleridir. Eşitlik 4.9'e göre $\ln(k/T)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisi, eğimi $-(\Delta H^*/R_g)$ ve kayması $[\ln(k_b/h) + (\Delta S^*/R_g)]$ olan düz bir doğru verecektir (Şekil 4.21). Aktivasyon Gibbs serbest enerjisi ile entalpi ve entropi arasındaki ilişki aşağıdaki denklemlerle verilebilir:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (4.10)$$

4.9 eşitliğinden entalpi (ΔH^*) ve entropinin (ΔS^*) değerleri sırasıyla 42,958 kJ/mol ve $-0,0153$ kJ/mol.K olarak bulunmuş ve metilen mavisi için Gibbs serbest enerjisi (ΔG^*) 4.10 eşitliğinden 303 K' de 47,587 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

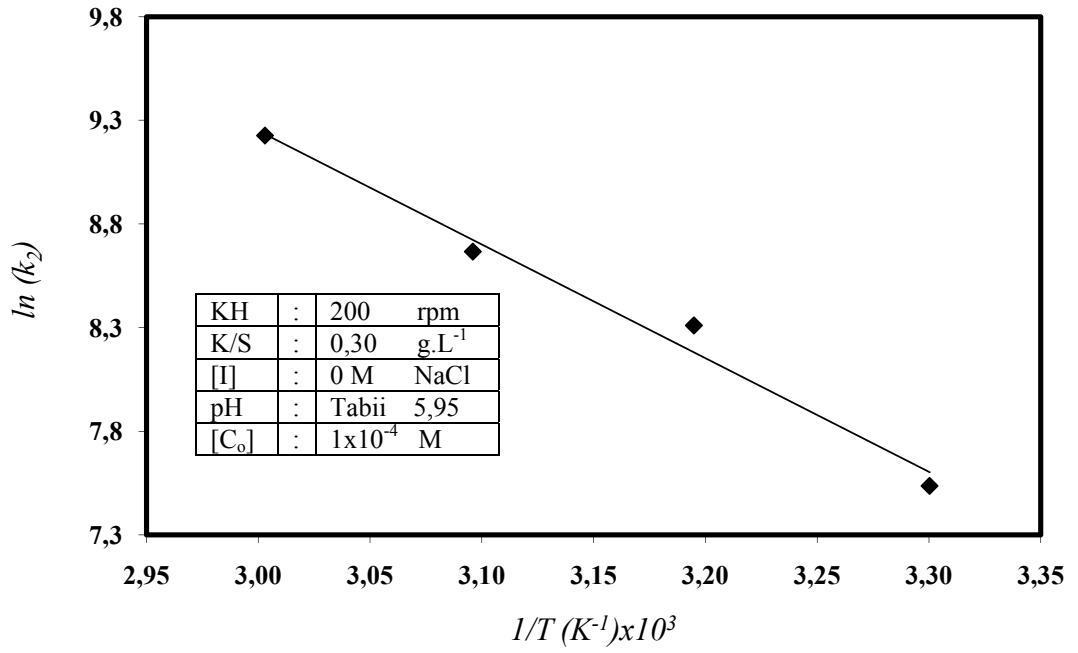
4.3. Sonuç

Montmorillonit minerali yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonuna ait çalışmalardan şu sonuçlar elde edilmiştir:

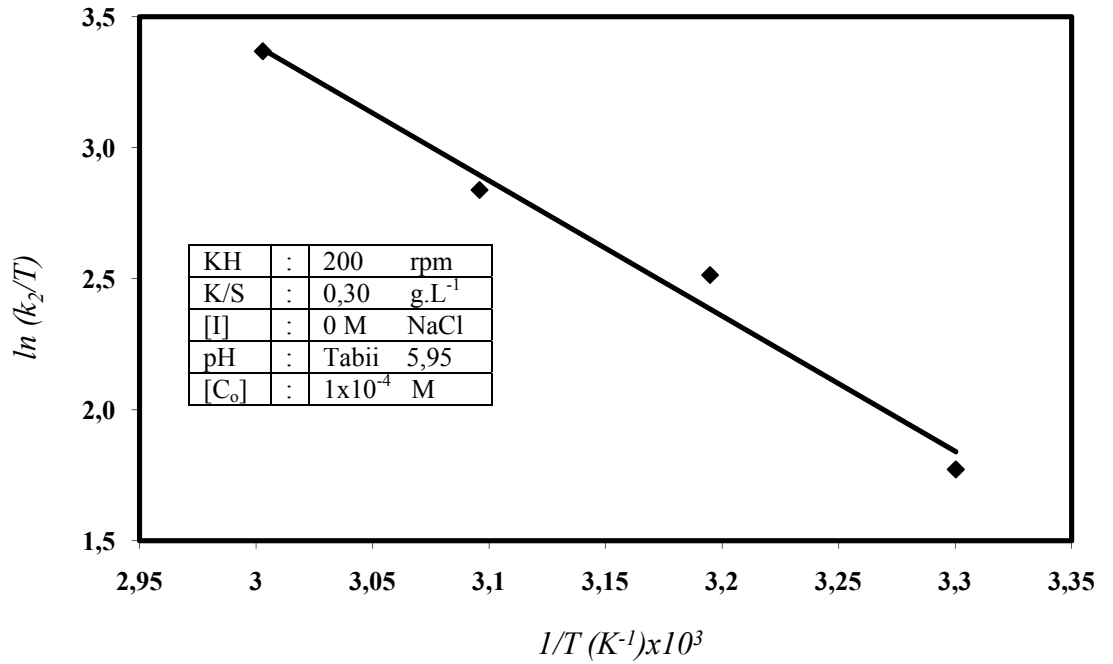
1. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanan miktarı, artan süspansiyon pH' sı ile artmış, artan süspansiyon sıcaklığı ve elektrolit konsantrasyonu ile azalmıştır.
2. Metilen mavisinin adsorpsiyonunun Langmiur adsorpsiyon izotermi ile uyum gösterdiği tespit edilmiştir.
3. Adsorpsiyon ısısı için izosterik şartlarda %50 yüzey örtülmesi için 12,992 kJ/mol değeri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ısısının düşük olması ve endotermik bir proses olması nedeniyle, adsorpsiyonun adsorbat-adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşimlerle fiziksel kaynaklı olarak gerçekleştiği öngörülmüştür.
4. Kinetik çalışmalarından aktivasyon parametreleri için aktivasyon entalpisi (ΔH^*) 42,958 kJ/mol, entropisi (ΔS^*) $-0,0153$ kJ/mol.K olarak bulunmuştur. Aktivasyon Gibbs serbest enerjisi (ΔG^*) 303 K' de 47,587 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu parametre değerleri adsorpsiyon prosesinin endotermik olmasını ve yüzeyde düzenliliğin azalmasını göstermektedir. Aktivasyon Gibbs serbest enerjisinden katı yüzeyinde adsorpsiyonun olmasında elektrostatik etkileşimlerin büyüklüğünün önemli olduğu ve fiziksel etkileşimin kimyasal etkileşimden baskın olduğu söylenebilir. Bu sonuç diğer kil türleriyle karşılaştırıldığında montmorillonit kil türünün yüksek kation değişim kapasitesine bağlı olarak meydana gelen iyonik etkileşimlere dayandırılabilir.

Montmorillonit minerali yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonuna ait kinetik çalışmalarından:

1. Metilen mavisinin adsorpsiyon hızı ve adsorplanan boyar madde miktarının artan başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve pH ile arttığı iyon şiddeti, sıcaklık ve karıştırma hızı ile dikkate değer bir değişme olmadığı bulunmuştur.
2. Deneysel verilerin yalancı ikinci mertebe kinetik hız eşitliği ile uyumlu olduğu,
3. Adsorpsiyon mekanizmasının montmorillonit taneciklerinin iç gözeneklerinde meydana gelen intra-partikül difüzyon mekanizması üzerinden yürüdüğü,
4. Difüzyon katsayısının artan katı miktarı ve sıcaklıkla arttığı,
5. Metilen mavisinin adsorpsiyon kinetiğinde sıcaklık için yapılan çalışmalardan adsorpsiyon olayına ait aktivasyon enerjisinin 45,597 kJ/mol olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisinin nispeten yüksek olması adsorpsiyon prosesinde adsorbat ile adsorbent molekülleri arasındaki etkileşimde fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin var olduğunu göstermektedir. Nispeten kimyasal bir etkileşimin var olduğu sonucu montmorillonitin yüksek katyon değişim kapasitesine sahip olmasıyla açıklanabilir, fakat yüksek yüzey alanına sahip olması ve hesaplanan aktivasyon enerjisinin sınır değere yakın olması sebebiyle fiziksel etkileşimin daha baskın olduğu söylenebilir.
6. Sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde montmorillonit kullanılabileceği söylenebilir.



Şekil 4.20. Montmorillonit yüzeyinde metilen mavisinin adsorpsiyonu için Arrhenius eğrisi



Şekil 4.21. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için ln(k₂/T)'nin 1/T'ye karşı eğrisi

5. KAYNAKÇA

- [1] Köroğlu, F.N., Nitrofenollerin İyonik ve İyonik Olmayan Organobentonitlere Adsorpsiyon ve Desorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2004).
- [2] Tezcan, İ, Çiçek, S., Demirhan, H., Ulu, E., Erçetin, Y., Aras, A., Kırkoğlu, M., Güngör, N., Sever, M., Karakaya, E., Bozdoğan, İ., Kaolen, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri Kaolen, Seramik Killeri Çalışma Grubu Raporu, Dpt:2611 ÖİK 622, Ankara.(2001)
- [3] Akıncı, Ö., Seramik killeri ve jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Enstitüs Dergisi, **71-4**,64-73, Ankara.(1968)
- [4] Aksoy, O., Refrakter Killer ve Şiferton, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu Cilt – **2** Refrakter Killer ve Şiferton Magnezit Disten, Andaluzit, Sillimanit, Dolomit, Olivin, DPT: 2418 – ÖİK: 477, Ankara.(1995)
- [5] Sönmez, M.F., Mısırlıoğlu, A., Onulay, B., Akbulut, C., Ergin, H., Şaylan, N., Refrakter Killer ve Şiferton, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Çimento Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, DPT : 2614 – ÖİK: 625, Ankara.(2001)
- [6] <http://www.answers.com/montmorillonite?cat=technology>
- [7] Kocabaş, C., Yeniköy (Bigadiç) Doğusundaki Bentonit Oluşumlarının Mineralojik-Jeokimyasal İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2006).
- [8] Sawyer, C.N., and McCarty P.L., Chemistry for Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519(1978)
- [9] Hunter, R.S., Zeta Potential In Colloid Science: Principles and applications. pp **69-5** Academic Press, London. (1981)
- [10] Douglas, M. R., Principles of adsorption and adsorption processes. A-Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, USA(1984)

- [11] Sarıöz K., ve Nuhuğlu İ., Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, No. **636**, 338-343.(1992)
- [12] Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M.,. Removal of acid yellow 49 from aqueous solution by adsorption. *Fresen. Environ. Bull.* **13(11a)**, 1112–1121. (2004)
- [13] Soto, A.M., and Machuca, R.A., J.. Adsorption of gold-thiourea complex on activated carbon . *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **44**, 219–223. (1989)
- [14] Allen, S. J., McKay, G. and Khader, K. Y. H.,. Equilibrium adsorption isotherms for basic dyes. onto lignite. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **45**, 291.(1989)
- [15] Langmuir, I., J., The Constitution And Fundamental Properties Of Solids And Liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221–2295.(1916)
- [16] Doğan, M., Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [17] Dandy, A.J., Surface Properties of Sepiolite from Amboseli, Tanzania, and its Catalytic Activity for Ethanol Decomposition. *Clay Clay Miner*, **30**, 347–352.(1982)
- [18] Alvarez, A., Palygorskite_Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses. Sepolite: Properties and Uses.; Eds Singer, A., and Galan, E., Elsevier, Amsterdam, 253-287.(1984)
- [19] Fenol, P., and Martin Vivaldi, J.L.,. *Anales de quimica* **64**,7782.(1968)
- [20] Prost, R.,. Etude de l’hydratation des argiles, interactions eau-mineral et mecanizma de la retention de l’eau. Universite de Paris **VI**.(1975)
- [21] Özdemir, Y., Katyonik boyar maddelerin seyolit yüzeyinde adsorpsiyonu ve adsorpsiyon kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005).
- [22] Karadaş, M., Perlitin bazı yüzey aktif madde çözeltilerindeki elektrokinetik ve adsorpsiyon özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2004).

- [23] Alkan, M., and Doğan, M., Adsorption of Copper(II) onto Perlite, *J. Colloid Interface Sci.* **243**, 280–291 (2001).
- [24] Attard, G., and Barnes, C., Surfaces. 1–36, Oxford Science Publications, England, Oxford, (1998).
- [25] Karahan, S., Yurdakoç, M., Seki, Y., Yurdakoç, K., Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays, *J. Colloid Interface Sci.*, **293** (2006) 36-42.
- [26] McKay, G., Otterburn, M.S., and Aga, A.J., Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs, *Water Air Soil Poll.* **24** 307 (1985).
- [27] Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S., Kalibantonga, P. D., Heavy metals removal from solution by palygorskite clay, *Min. Eng.* **19** (2006) 463–470.
- [28] Lackovich, K., Wells J. D., Johnson, B. B., Angove M. J., Modeling the adsorption of Cd(II) onto kaolinite and Mulloorina illite in the presence of citric acid, *J. Colloid Interface Sci.*, **270** (2004) 86-93.
- [29] Kumar, S., Upadhyay, S.N., and Upadhyay, Y.D., Removal of phenols by adsorption on fly ash, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **37**, 281(1987).
- [30] Gasco, G., Mendez, A., Sorption of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and K^+ by clay minerals, *Desalination*, **182** (2005) 333-338.
- [31] Gómez-Jimenez, L., García-Rodríguez, A., de Dios, J., López-González, U., and Navarrete-Guijosa, A., Adsorption of 2,4, 5 - T by active carbons from aqueous solution, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **38**, 113(1987).
- [32] Asfour, H.M., Fadali, O.A., Nassar, M.M., and El-Geundi, M.S., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **35A**, 21(1985).
- [33] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., Valverde-García, A., and Socias-Viciano, M., Removal of tetramethyl thiuram disulphide from aqueous solution by chemically modified bentonite, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **42**, 105(1988).
- [34] González-Pradas, E., Villafranca-Sánchez, M., and Socias-Viciano, M., del-Rey-Bueno, F., and García-Rodríguez, A., Adsorption of thiram from aqueous solution on activated carbon and sepiolite, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **39**, 19(1987).

- [35] Çakır, Ü., and Tez, Z., Değişik Karakterli Organik Maddelerin Organo Modifiye Killer Üzerinde Adsorplanması, *Doğa-Türk Kimya Dergisi*, **16**, 59(1992).
- [36] Potgieter, J.M., An experimental study of the adsorption behaviour of methylene blue on activated carbon, *Colloid Surface A*, **50**, 393(1990).
- [37] İnel, O., and Kayıkçı, N., *Doğa-TR.T. of Engineering and Environmental Sciences*, 332(1990).
- [38] İnel, O., Adsorption of ammonium ions and methylene blue dye by natural zeolite and effect of thermal treatment and acid activation on adsorption, *Tr. J. of Chemistry*, **19**, 323(1995).
- [39] Lopez-Gonzalez, J.D., Carlos, M.C., Antonio, G.R., Francisco, R.R. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **32**, 575–579(1982).
- [40] Soto, A.M., and Machuca, R.A., Adsorption of gold-thiourea complex on activated carbon, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **44**, 219–223(1989).
- [41] Kharer, S.K., Panday, K.K., Srivastava, R.M., and Singh, V.N., Removal of victoria blue from aqueous solution by fly ash, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **38**, 99(1987).
- [42] Hohl, H., and Stumm, W., Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 281-288(1976).
- [43] James, R.O., and Healy, T.W., Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide—water interface. III. A thermodynamic model of adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 65-81(1972).
- [44] Breeuwsma, A., and Lyklema, J., Physical and chemical adsorption of ions in the electrical double layer on hematite ($\alpha-Fe_2O_3$), *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 437–448(1973).
- [45] Berube, Y.G., and De Bruyn, P.L., Adsorption at the rutile-solution interface: II. Model of the electrochemical double layer, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 92-105(1968).
- [46] Huang, C., and Stumm, W., Specific adsorption of cations on hydrous $\gamma-Al_2O_3$, *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 409-420(1973).

- [47] McKay, G., The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. IV. External mass transfer processes *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **33A**, 205–218(1983).
- [48] Allen, S.J., McKay, G., & Khader, K.Y.H., Equilibrium adsorption isotherms for basic dyes onto lignite, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **45**, 291–302(1989).
- [49] Rodda, D.P., Johnson, B.B., and Wells, J.D., The Effect of Temperature and pH on the Adsorption of Copper(II), Lead(II), and Zinc(II) onto Goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 57-62(1993).
- [50] Riemsdijk, W.H.V., De Wit, J.C.M., Koopal, L.K., and Bolt, G.H., Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models, *J. Colloid Interface Sci.*, **116**, 511-522(1986).
- [51] Moreira, W.C., Gushikem, Y., and Nascimento, O.R., Adsorption and structure of MCl_2 ($M = Co^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}) complex species on a chemically modified silica gel surface with 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane, *J. Colloid Interface Sci.*, **150**, 115-120(1991).
- [52] Müller, B., and Sigg, L., Adsorption of lead(II) on the goethite surface: Voltammetric evaluation of surface complexation parameters, *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 517-532(1991).
- [53] Ludwig, C., and Schindler, P.W., Surface Complexation on TiO_2 : I. Adsorption of H^+ and Cu^{2+} Ions onto TiO_2 (Anatase), *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 284-290(1995).
- [54] Misak, N.Z., Ghoneimy, H.F., and Morcos, T.N., Adsorption of Co^{2+} and Zn^{2+} Ions on Hydrous Fe(III), Sn(IV), and Fe(III)/Sn(IV) Oxides: II. Thermal Behavior of Loaded Oxides, Isotopic Exchange Equilibria, and Percentage Adsorption–pH Curves, *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 31-43(1996).
- [55] Kanungo, S.B., Adsorption of Cations on Hydrous Oxides of Iron: I. Interfacial Behavior of Amorphous FeOOH and β -FeOOH (Akaganeite) in Different Electrolyte Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 86-92(1994).
- [56] Kanungo, S.B., Adsorption of Cations on Hydrous Oxides of Iron: II. Adsorption of Mn, Co, Ni, and Zn onto Amorphous FeOOH from Simple Electrolyte Solutions as Well as from a Complex Electrolyte Solution Resembling Seawater in Major Ion Content, *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 93-102(1994).
- [57] Kanungo, S.B., Adsorption of Cations on Hydrous Oxides of Iron: III.

- Adsorption of Mn, Co, Ni, and Zn on β FeOOH from Simple Electrolyte Solutions as Well as from a Complex Electrolyte Solution Resembling Seawater in Major Ion Content, *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 103-109(1994).
- [58] Öztop, B., Shahwan, T., Modification of a montmorillonite–illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs^+ ions, *J. Colloid Interface Sci.*, **295**, 303-309(2006).
- [59] Alvarez-Puebla, R.A., Santos, D.S., Blanco, C., Echeverria, J.C., Garrido, J.J., Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention, *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 41-49(2005).
- [60] Tekin, N., Demirbaş, Ö., Alkan, M., Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **85**, 340–350.(2005)
- [61] Gürses, A., Karaca, S., Dogar, C., Bayrak, R., Açıkıldız, M., Yalçın, M., Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid And Interface Science*, **269 (2)**: 310–314.(2004)
- [62] El Qada, E.N., Allen, S.J., Walker, G.M., Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. *Chem. Eng. J.*, **124** (1–3): 103–110.(2006)
- [63] Bukallah, S.B., Rauf, M.A., AlAli S.S., Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on sand. *Dyes Pigments* **74** (1): 85–87.(2007)
- [64] Ncibi MC., Mahjoub B, Seffen M., Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *J. Hazard. Mater.*, **139** (2): 280–285.(2007)
- [65] Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., and Özdemir, Y., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *J. Hazard. Mater.*, **B109**, 141–148 (2004).
- [66] Doğan, M., Alkan, M., and Onganer, Y., Adsorption of methylene blue on perlite from aqueous solutions. *Water Air Soil Poll.* **120**, 229–248.(2000)
- [67] Türkyılmaz, A., Sepiyolitin elektrokinetik özellikleri ve bakır adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2005).
- [68] Blockhaus, F., Sequaris, J.-M., Narres, H.D., Schwuger, M.J., Adsorption–Desorption Behavior of Acrylic–Maleic Acid Copolymer at Clay Minerals, *J. Colloid Interface Sci.* **186**, 234–247 (1997).

- [69] Vermöhlen, K., Lewandowski, H.-D., Narres, H.D., Schwuger, M.J., Adsorption of polyelectrolytes onto oxides — the influence of ionic strength, molar mass, and Ca^{2+} ions, *Coll. Surf. A.* **163**, 45–53 (2000).
- [70] Alkan, M., Karadaş, M., Doğan, M., Demirbaş, Ö., Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* **291**, 309–318 (2005).
- [71] Juang R.S., Wu F.C., Tseng R.L., The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions (1997) *Environ. Technol.*, **18** (5), pp. 525-531.,
- [72] McKay, G., and McConvey, I. F., Adsorption of acid dye onto woodmeal by solid diffusional mass transfer, *Chem. Eng. Process*, **19**, 287-295 (1985).]
- [73] Özmetin, E., İllit kil mineralinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi ve illitin sulu ortamdan metilen mavisi adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, (2007).
- [74] McKay, and G., Poots, V.J.P., Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **30**, 279–292 (1980).
- [75] Gürses, A., Bayrakçeken, S., and Gülaboğlu, M.Ş., Adsorption of o-cresol from aqueous solution on coal, *Colloids Surfaces.* **64**, 7–13 (1992).
- [76] Lagergren, S., and Svenska, B.K., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Veternskapsakademies Handlingar.* **24**(4), 1–39 (1898).
- [77] Raji, C., Anirudhan, T. S., Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics, *Water Res.*, **32**(12):3772-80.(1998)
- [78] Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., Chen, C., Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*, *Water Res.*, **32**(5):1437-44.(1998)
- [79] Kapoor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R., Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, *Bioresource Technol.*, **70**:95-104.(1999)
- [80] Aksu, Z., and Tezer, S., Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature, *Process Biochem.* **36**, 431–439 (2000).
- [81] Ho, Y.S., and McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* **70**, 115–124 (1998).

- [82] Aksu, Z., and Tezer, S., Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochem.*, **36**, 431–439(2000)
- [83] Namasivayam,C., Kavitha, D., Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes Pigments* **54**, 47–58 (2002).
- [84] Weber, W.J., and Morris, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* **89**, 31–60 (1963).
- [85] Mathews, A.P., Weber, W.J., Effects of external mass transfer and interparticle diffusion on adsorption rates in slurry reactors, *AIChE symp. Ser.* **73**, 91–98 (1976).
- [86] Furusawa, T., and Smith, J.M., Intraparticle Mass Transport in Slurries by Dynamic Adsorption Studies, *J. AIChE* **20 (1)**, 88–93 (1974).
- [87] Yadava, K.P., Tyagi, B.S., Panday, K.K., Singh, V.N., *Environ. Technol. Lett.* **8**, 225–234 (1987).
- [88] Laidler, K.J., and Meiser, J.H. *Physical Chemistry*. p.852, Houghton Mifflin, New York. (1999)