

T.C  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**BARDAKÇI / VAN KİLİNİN BAZI FİZİKOKİMYASAL VE MİNERALojİK  
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ISIL İŞLEMİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Yakup BİÇER  
DANIŞMAN: Prof. Dr. Necla ÇALIŞKAN KILIÇ

VAN-2019



T.C.  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**BARDAKÇI / VAN KİLİNİN BAZI FİZİKOKİMYASAL VE MİNERALojİK  
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ISIL İŞLEMİN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Yakup BİÇER

VAN-2019



## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Necla ÇALIŞKAN KILIÇ danışmanlığında, Yakup BİÇER tarafından sunulan "Bardakçı / Van Kilinin Bazı Fizikokimyasal ve Mineralojik Özellikleri Üzerine Isıl İşlemin Etkisi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 08/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Necla ÇALIŞKAN KILIÇ

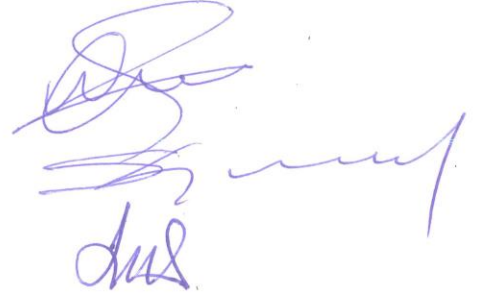
İmza:

Üye: Doç. Dr. Şenol KUBİLAY

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İhsan ALACABEY

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.../.../..... tarih ve .....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

EnstitüMüdürü



## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yakup BİÇER







## ÖZET

### BARDAKÇI / VAN KİLİNİN BAZI FİZİKOKİMYASAL VE MİNERALojİK ÖZELİKLERİ ÜZERİNE ISIL İŞLEMİN ETKİSİ

BİÇER, YAKUP

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Necla ÇALIŞKAN KILIÇ  
Ağustos 2019, 73 sayfa

Bardakçı/Van bölgesinden alınan killi bir ham malzemenin mineralojik ve fizikokimyasal özelliklerinin ısı işlem sıcaklığı ile değişiminin araştırılması bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür. Örneğin karakterizasyonu; X-ışını floresans spektroskopisi (XRF), endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS), X-ışınları difraksiyonu (XRD), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA), fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), katyon değiştirme kapasitesi (metilen mavisi adsorpsiyonu), Brunauer, Emmett ve Teller (BET) ve potansiyometrik kütle titrasyon (pzc) yöntemleri ile yapılmıştır. Orijinal örneğin içinde kuvars, kalsit, smektit (montmorillonit), amorf madde, feldspat, kaolinit, serpantin grubu mineral, tridimit, illit, mika ve karışık tabakalı kil mineralleri gibi kil ve kil dışı mineraller belirlenmiştir. Ham örneğe 100-1000 °C sıcaklıkları arasında ısı işlem uygulanmış ve bu sırada gözlenen değişimlerden kinetik ve termodinamik değerlendirmeler yapılmıştır. Termal bozunmaya ilişkin dehidratasyon ve dehidroksilasyon ( $\Delta H^0$ ) bozunma entalpisi, KDK'nin ısı işlem sıcaklığı ile değişiminden belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, 500 °C'tan önceki bozunmanın fiziksel, üzerindeki sıcaklıklarda ise bozunmanın kimyasal olduğunu göstermektedir. Orijinal örneğe ait termal analiz verilerinden (TGA, DTA) Coats-Redfern eşitliklerinin kullanılmasıyla dehidratasyon ve dehidroksilasyonuna ait aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri belirlenmiştir. Tüm örneklerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile belirlenen yüzey alanlarının uygulanan ısı işlem ile düşme eğilimi gösterdiği görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Isıl işlem, Isıl işlem kinetiği, Kil mineralleri, Yüzey alanı.



## ABSTRACT

### THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON SOME PHYSICOCHEMICAL AND MINERALOGICAL PROPERTIES OF BARDAKÇI / VAN CLAY

BİÇER, YAKUP

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Necla ÇALIŞKAN KILIÇ

August 2019, 73 pages

The aim of this study was to investigate the change in mineralogical and physicochemical properties of a clay raw material taken from Bardakçı / Van region depending on the heat treatment temperature. Characterization of the sample; X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS), X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), cation exchange capacity (methylene blue adsorption), Brunauer, Emmett and Teller (BET) and potentiometric mass titration (pzc) methods were used. Clay and non-clay minerals such as quartz, calcite, smectite (montmorillonite), amorphous material, feldspar, kaolinite, serpentine group minerals, tridimite, illite, mica and mixed layered clay minerals were identified in the original sample. Heat treatment was applied to the raw sample at temperatures between 100-1000 °C and kinetic and thermodynamic investigations were performed. Dehydration and dehydroxylation degradation enthalpies of thermal decomposition were determined from the change of CEC by applied heat treatment temperature. The results show that the decomposition before 500 °C is physical and at temperatures above it is chemical. Activation energies and Arrhenius constants of dehydration and dehydroxylation were determined by using Coats-Redfern equations from thermal analysis data (TGA, DTA) of the original sample. It was observed that the surface areas determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method of all heat-treated samples tended to decrease with temperature.

**Keywords:** Heat treatment, Heat treatment kinetics, Clay, Clay minerals, Surface area,



## ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, bana destek olan, bilgisini ve deneyimini esirgemeyen, çalışmamın her aşamasında göstermiş olduğu ilgi ve destekle birikimlerinden faydalandığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Necla Çalışkan Kılıç'a, ayrıca bu tez çalışması boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Van Güvenlik Meslek Yüksekokulu Dr. Öğr. Üyesi Eda Gökırmak Söğüt, Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Şenol Kubilay, Kimya Anabilim Dalı Dr. Öğr. Üyesi Ali Savran'a ve her zaman yanımda olup sabır gösteren sevgili babam Salih Biçer'e teşekkürlerimi sunarım.

2019

Yakup Biçer



## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖN SÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Kil Mineralleri .....	3
1.2. Kil Grupları .....	9
1.2.1 Kaolin grubu .....	9
1.2.2 Simektit (montmorillonit) grubu .....	9
1.2.3. İllit- mika grubu .....	10
1.2.4. Klorit grubu .....	10
1.2.5. Talk-profillit grubu .....	11
1.2.6. Vermikülit grubu .....	11
1.2.7. Sepiolit-paligorskit grubu .....	11
1.3. Bentonit (Montmorillonit) .....	12
1.3.1 Bentonitlerin kullanım alanları .....	13
1.3.2. Bentonitin Dünyada ve Türkiye’de üretimi .....	14
1.4. Bentonitlere ve Killere Uygulanan Aktivasyon Yöntemleri .....	17
1.4.1 Asit aktivasyonu .....	17
1.4.2. Isıl işlem .....	17
1.4.3. Soda ile aktivasyon .....	18
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	21
2. MATERYAL VE YÖNTEM .....	31
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar .....	31
3.2. Isıl İşlem Modifikasyonu .....	32

	<b>Sayfa</b>
3.3. Kimyasal ve Mineralojik Analizler.....	32
3.3.1. X—Işınları floresans (XRF) analizi.....	32
3.3.2. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi.....	33
3.3.3. Yüzey alanı analizi ( Brunnet-Emmett-Teller (BET) ) Metodu .....	33
3.3.4. Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) analizi .....	34
3.3.5. Sıfır yük noktası (Point of Zero Charge; PZC).....	35
3.3.6. Termal analiz (TG-DTA).....	35
3.3.7. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FT-IR) analizi.....	35
3.3.8. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi .....	36
3. BULGULAR.....	37
4.1. Bardakçı / Van Killi Örneğin Karakterizasyonu.....	37
4.1.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) .....	37
4.1.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD).....	38
4.1.3. Yüzey alanı ve gözenek çapı .....	40
4.1.4 Katyon değiştirme kapasitesi (KDK).....	40
4.1.5 Sıfır yük noktası tayini.....	40
4.1.6. Termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal (DTA) analizler.....	41
4.1.7. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR).....	42
4.1.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	43
4.2. Isıl İşlem Sıcaklığının Mineral Yapısına Etkisi .....	45
4.2.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD).....	45
4.2.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) .....	51
4.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	54
4.2.4. Isıl işlemle yüzey alanı değişimi.....	57
4.2.5. Isıl işlemle katyon değiştirme kapasitesi (KDK) değişimi .....	58
4.2.6. Isıl işlem uygulanan örneklerin sıfır yük noktası (pzc) tayini .....	60
4.3. Isıl İşlem Kinetiği .....	61
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	65
KAYNAKLAR.....	69
ÖZ GEÇMİŞ.....	73



## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Güncel kil isimleri (Bergaya ve Lagaly, 2006) .....	2
Çizelge 1.2. Killi toprakta bulunan katyonlar (obs.ahievran.edu.tr) .....	7
Çizelge 1.3. Farklı kil minerallerinde katyonların yerleri (Yalçın, 2000) .....	8
Çizelge 1.4. Bentonitlere ait kimyasal bileşimler (Demir, 2008) .....	13
Çizelge 1.5. Bentonitin farklı alanlarda % tüketimi (Anonim, 1992) .....	14
Çizelge 1.6. Türkiye'deki önemli bentonit rezervleri ( <a href="http://www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/32/bentonit">http://www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/32/bentonit</a> ) .....	15
Çizelge 1.7. Dünyadaki bentonit rezervleri (İpekoğlu ve ark., 1997) .....	16
Çizelge 4.1. Bardakçı/Van killi ham örneğin kimyasal analizi .....	37
Çizelge 4.2. Eser element miktarsal analiz sonuçları (ppm) .....	38
Çizelge 4.3. FT-IR spektrum analizlerinde gözlenen piklere ait titreşim verileri .....	53



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Mikanın öncelikle illite ardından vermikülit ve montmorillonite dönüşmesi ( <a href="https://docplayer.biz.tr/112215392-0-giris-toprak-bilimi-nin-konusu-ve-amaci.html">https://docplayer.biz.tr/112215392-0-giris-toprak-bilimi-nin-konusu-ve-amaci.html</a> ).....	4
Şekil 1.2. Tetrahedron ve oktahedron tabakalarının geometrik şekilleri. (Gözütok, 2015) .....	5
Şekil 1.3. Üç katmanlı (TOT) ve iki katmanlı (TO) kil tabakaları (Gözütok, 2015).....	5
Şekil 1.4 a (TO (1:1) kaolinit yapısı) b (Kil minerallerinin tabakalarının arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi TOT (2:1) montmorillonite yapısı) (Gözütok, 2015).....	6
Şekil 1.5 Sepiolit mineralinin lifli yapısını gösteren SEM görüntüsü (Işık ve Beyarslan, 2016).....	12
Şekil 1.6. Bentonit maden yataklarını gösteren harita ( <a href="http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/maden-yataklari">http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/maden-yataklari</a> ).....	16
Şekil 3.1. Van ili Bardakçı Köyü uydu görüntüsü.....	31
Şekil 3.2. Metilen mavisinin kimyasal formülü <a href="https://www.balmumcukimya.com/metilen-mavisi-1kg">https://www.balmumcukimya.com/metilen-mavisi-1kg</a> .....	34
Şekil 4. 1. Ham Bardakçı/Van killi örneğin X-ışınları difraksiyonu (XRD) izleri. N (normal), EG (etilen glikollenmiş) S: smektit, İ: illit, Kao: kaolinit, Q: kuvars, F: feldspat, Kal: kalsit.....	39
Şekil 4.2. Bardakçı /Van orijinal killi malzemenin deneysel potansiyometrik kütle titrasyon eğrisi.....	41
Şekil 4.3. Orijinal Bardakçı /Van killi örneğin TG ve DTA eğrileri. ....	41
Şekil 4.4. Orijinal Bardakçı / Van örneğinin FTIR spektrumu.....	43
Şekil 4. 5. Orijinal Bardakçı / Van örneğinin farklı büyüklüklerde alınmış SEM görüntüleri. ....	44
Şekil 4. 6. Bardakçı/Van killi örneğinin 100°C'deki XRD grafiği. S: smektit, İ: illit, Kao: kaolinit, Q: kuvars, F: feldspat, Kal: kalsit .....	45
Şekil 4. 7. Bardakçı/Van killi örneğinin 200°C'deki XRD grafiği.....	46

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4. 8. Bardakçı/Van killi örneğinin 300°C'deki XRD grafiği.....	46
Şekil 4. 9. Bardakçı/Van killi örneğinin 400°C'deki XRD grafiği.....	47
Şekil 4. 10. Bardakçı/Van killi örneğinin 500°C'deki XRD grafiği.....	47
Şekil 4. 11. Bardakçı/Van killi örneğinin 600°C-900 °C'deki XRD grafiği S: smektit, İ: illit, Q: kuvars, F: feldspat, Kal: kalsit.....	48
Şekil 4. 12. Bardakçı/Van killi örneğinin 1000°C'deki XRD grafiği.....	48
Şekil 4.13. 100 °C-500 °C sıcaklık aralığında ısıl işlem görmüş örneklerin FTIR spektrumu. ....	51
Şekil 4.14. 100 °C-300 °C arasında ısıtılan ham kil örneklerinin SEM analizi. ....	54
Şekil 4.15. 400 °C-600 °C arasında ısıtılan ham kil örneklerinin SEM analizi. ....	55
Şekil 4.16. 700 °C-1000 °C arasında ısıtılan ham kil örneklerin SEM analizi. ....	56
Şekil 4. 17. Bardakçı/Van Ham killi örneğinin sıcaklığa karşı yüzey alanı değişimi ....	57
Şekil 4. 18. Katyon değiştirme kapasitesi (KDK)'nin sıcaklıkla değişimi.....	58
Şekil 4.19. Termodinamik denge sabiti ile orantılı olduğu varsayılan bozunma sabitinin 1/T ile değişimi a) 100 °C-500 °C ve b) 600 °C-1000 °C.....	60
Şekil 4. 20. Bardakçı /Van killi malzemesinin 500 °C' deki deneysel potansiyometrik kütle titrasyon eğrisi. ....	60
Şekil 4. 21. Bardakçı /Van killi malzemesinin 800 °C' deki deneysel potansiyometrik kütle titrasyon eğrisi. ....	61
Şekil 4. 22. $\alpha$ bozunma kesrinin sıcaklığa bağlı grafiği.....	62
Şekil 4.23. Orijinal örneğin a. dehidratasyon b) dehidroksilasyon Arhenius sabitlerinin belirlenmesi için Coast-Redfern denklemi ile elde edilen $\ln(1-\alpha) - \ln(1-\alpha_0) - \frac{E_a}{RT}$ grafiği. ....	63

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada yapılan kısaltmalar ve simgeler açıklamasıyla birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
$P/p^0 \equiv x$	Bağıl denge basıncı
$C_e$	Adsorblama sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi
$mg\ g^{-1}$	Miligram/gram
$Lg^{-1}$	Litre/gram
$mgL^{-1}$	Miligram/litre
$R_L$	Boyutsuz dağılma sabiti
$\alpha$	Bozunma kesri
$K = \alpha/(1-\alpha)$	Bozunma sabiti
$\Delta H$	Belli sıcaklık aralığındaki bozunma entalpisi
$(1-\alpha)$	Bozunmadan kalan kütle kesri
$k$	Bozunma hız sabiti
$n$	Bozunma tepkimesinin derecesi
$A$	Üstel önü faktörü
$E$	Bozunma aktivasyon enerjisi
$\beta$	Isıtma hızı
$E_a$	A bölgesinin aktivasyon enerjisi
$E_b$	B bölgesinin aktivasyon enerjisi
$n_m$	Bir gram adsorbalyıcı yüzeyinin monomoleküler olarak kaplanması için gerekli olan azotun miktarı
$c$	İlk tabakanın oluşabilmesi sırasındaki ısı alışverişine bağlı bir sabiti göstermektedir.
$N$	Bağıl denge basıncında adsorbalyıcının bir gramında tutunan azotun miktarı
$T$	Tetrahedron katmanı
$O$	Oktahedral katmanı

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>TO</b>	Tetrahedron-oktahedron tabakası
<b>TOT</b>	Tetrahedron-oktahedron-tetrahedron tabakası
<b>NaB</b>	Sodyum bentonit
<b>CaB</b>	Kalsiyum bentonit
<b>CaS</b>	Calsiyum smektit
<b>NaS</b>	Sodyum smektit
<b>XRD</b>	X-ışınları difraksiyonu
<b>KDK</b>	Kasyon değiştirme kapasitesi
<b>Na-M</b>	Sodyum montmorillonit
<b>Ca-M</b>	Kalsiyum montmorillonit
<b>d(001)</b>	Tabakalar arası katman kalınlığı
<b>TOT-O</b>	Dört katmanlı tetraherdron-oktahedron-tetrahedron-oktahedron
<b>IR</b>	İnfrared spektroskopisi
<b>TG</b>	Termogravimetrik analiz
<b>DTG</b>	Diferansiyel temrmogravimetrik analiz
<b>DTA</b>	Diferansiyel termal analiz
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett, Teller metodu
<b>XRF</b>	X-ışını floresans spektroskopisi
<b>MTA</b>	Maden teknik arama
<b>FT-IR</b>	Fourier transform infrared spektroskopisi
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>TAUM</b>	Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>PZC</b>	Sıfır Yük Noktası
<b>ICP-MS</b>	Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi
<b>Ppm</b>	Milyonda bir birime verilen isim
<b>S</b>	Smektit
<b>İ</b>	İllit
<b>Kao</b>	Kaolin
<b>Q</b>	Kuvars
<b>F</b>	Feldspat
<b>Kal</b>	Kalsit
<b>N</b>	Normal
<b>EG</b>	Etilen glikolen
<b>Å</b>	Armstrong
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	Sıfır yük noktasındaki pH
<b>pH<sub>doğal</sub></b>	Isıl işleme tutulmamış pH
<b>B100</b>	100 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>B200</b>	200 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>B300</b>	300 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>B400</b>	400 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>B500</b>	500 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>B600</b>	600 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>B700</b>	700 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>B800</b>	800 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>B900</b>	900 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>B1000</b>	1000 °C’de ısıl işlem görmüş bardakçı kil örneği
<b>T</b>	Sıcaklık (kelvin)
<b>R</b>	Evrensel gaz sabiti (8,314x10 <sup>-3</sup> ) joule/mol K





## 1. GİRİŞ

İnsanlığın varoluşundan itibaren kullanılmakta olan, toprağın oluşumu ve gelişiminde de etkin rolü olan killer; tanelerinin toz haline gelebilmesi, su ile plastik özellik göstermesi, organik ya da inorganik her türlü iyonla yer değiştirmesi, yüksek adsorblama özelliği ve katalitik etkinliği nedeniyle en önemli hammaddeler arasındadır. Volkanik bölgelerde bulunan farklı tür kayaç türlerinin çeşitli doğal olaylar sonucu (güneş, yağmur, rüzgâr, pH, aşırı ısınma ve ani soğuma) ufalanıp oluşan killer ya buldukları yerde ya da başka bir yerde yığınlar şeklinde birikirler. (Loughnan, 1969; Sarıkaya, 1987). Doğal etkilere maruz kalan bu volkanik kayaçlar 2µm'nin altındaki partiküllere dağılmaktadırlar. Bu partiküller kil olarak bilinmektedir. Killer yapı olarak hidratlaşmış Al ve Mg'un silikatlarından meydana gelmektedir (Yalçın, 2000). Bu yapılar bünyesinde ana kil minerallerinden başka kuvars, feldispat gibi çok ya da az miktarda kil dışı mineraller barındırabilmektedir. Doğada saf bir şekilde kil minerali bulmak az rastlanan bir olaydır. Bunun yanında mineral sayısı ve kimyasal yapısına göre killerin rengi beyazın çeşitli tonlarından kahverenginin çeşitli tonlarına kadar değişebilmektedir (Kingery ve ark., 1976). Killer su ile karıştırıldığında yumuşayıp şekil alabilen plastik bir çamur haline gelmesinden dolayı birçok sanat dalının (seramik, heykel) yanında sağlık ve çeşitli inorganik ya da organik iyonlarla yer değiştirebilme özelliği bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı adsorblama, katalitik etkinlikleri gibi birçok özelliğinden dolayı endüstriyel alanda hammadde olarak tercih edilmektedir. İnsanlık tarihinden bu yana tarihçi ve arkeologlar tarafından en çok rastlanılan ve çeşitli eski dönem yerleşkelerde karşlarına çıkan (ilk yazının kil levhalara yazılması, ilk heykellerin kilden yapılması eskiden sabun yerine kullanılması gibi) kilin çok eski zamanlardan beridir insanlık tarafından kullanıldığının bir kanıtıdır. (Tahberer, 2006). Hammadde olarak çok eski kullanıma tarihine sahip olan killer günümüzde; inşaat, kozmetik, uzay, sağlık ve kimya gibi çok geniş bir çerçevede kullanılmaktadır (Demir, 2008). Killerin özelliklerinin değerlendirilip araştırılmasında ya da kullanım alanlarına uygun kil üretiminde, kilin yapısı ve bulunduğu yerdeki toprağın özellikleri öne çıkmaktadır. Bundan dolayı killerin özellikleri ve sahip olduğu jeolojiye göre sınıflandırma

yapılmaktadır ( Malayoğlu ve Akar, 1995). Buna göre killerin güncel isimleri (Çizelge 1.1.)’de verildiği gibidir.

Çizelge 1. 1. Güncel kil isimleri (Bergaya ve Lagaly, 2006)

<b>Kil isimleri</b>	<b>Kökeni</b>	<b>Ana kil minerali bileşenleri</b>	<b>Uyarılar</b>
Seramik kili	Tortul	Kaolinit	Son derece plastik beyaz yanma
Bentonit	Volkanik kaya değişikliği ya da otijenik	Montmorillonit	
Ağartma toprağı	Asit ile aktive çürümüş Bentonit	Montmorillonit	
Ortak kil	Tortul veya ayrışarak	Çeşitli genellikle illit /smektit karışık tabakalı Mineraller	Seramik hariç genel porselen
Kaolin	Hidrotermal	Kaolinit	Cornwall plastikten kaolinler, beyaz yanma
Ateş kili	Tortul	Kaolinit	Plastik yüksek refrakterlik
Çakmak taşı kili	Tortuldan bir sonraki diyajenes	Kaolinit	Kullanılmış refrakterler için sızdırmaz Plastik değil
Fuller toprağı	Sedimanter kalıntı Veya hidrotermal	Ara sıra paligorskit, Sepiyolit	
Birincil kaolin	Hidrotermal değişiklik tarafından Kalan	Kaolinit	
İkincil kaolin	Otojenik- tortul	Kaolinit	
Isıya dayanıklı kil	Otojenik-tortul	Kaolinit	Düşük seviyelerde demir Alkali yer katyonları için refrakter
Laponit	Sentetik	Hektorit tipi smektit	
Nano kil		Çoğunlukla montmorillonit	Kullanılan killer için gereksiz terim Nanokompozitler

Killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında doğada rahatça bulunabilir olması, farklı amaç ve yerlerde kullanılmasına zemin hazırlamaktadır (Murray, 1999). Günümüzde son zamanlarda artan teknolojiyle birlikte istenildiği şekil ve özellikte üretilebiliyor olması ticari alanda artış yaşamasına sebep olmaktadır. (Beall, 2003. Okamoto, 2006;). Endüstriyel uygulamalar için kil mineralinin yapı ve kimyasından ileri gelen özelliklerin hangi ticari alanda kullanılması gerektiği ya da kullanılması için özelliklerinin iyileştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Endüstrinin herhangi bir kolunda kullanılmak üzere killerin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması gerektiğinden ısıtım işlemi önemli bir yer tutmaktadır. Isıtım işlemi uygulanan bir kilin, kimyasal, mineralojik ve fizikokimyasal birçok özelliğinde değişiklik olmaktadır (Demir, 2008).

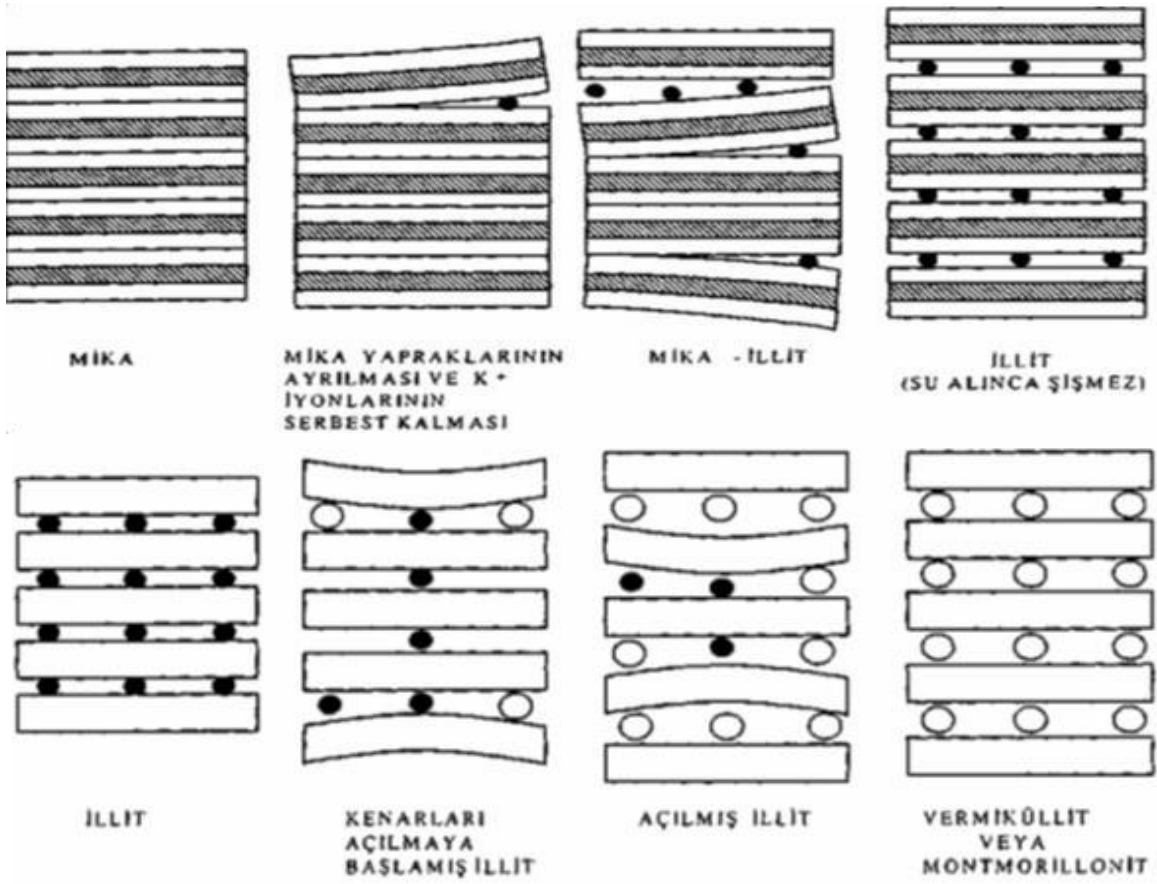
Bu bakış açısıyla, Bardakçı / Van bölgesi krem-beyaz renkli ham killi topraktan alınan örnekler üzerine uygulanan ısıtım işlemi ile bazı kimyasal, mineralojik ve fizikokimyasal özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi ve bu değişimlerin kinetik ve termodinamik açıdan incelenmesi, çalışmanın amacı olarak hedeflenmiştir.

### 1.1. Kil Mineralleri

Kil mineralleri volkanik kayaların doğal sebeplerle değişiminden ya da Mg ve Al'un hidratlaşması ile oluşmaktadır. Bu oluşumda ortamda fazlaca  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  iyonları var ise öncelikle üç katmanlı montmorillonit ve illit minerallerinin ortaya çıkması olağandır. Ortamda  $K^+$  iyonları fazlalığında illit,  $Mg^{+2}$  iyonları fazlalığında ise montmorillonit mineralleri oluşmaktadır. Volkanik kayalardan oluşan mikalar küçük partiküllere bölündükçe yapısındaki  $K^+$  iyonlarının yer değiştirme isteği artacaktır. Böylece mika illit'e dönüşecektir. Bu yapının da  $K^+$  değişim isteği ve tabakalar arası mesafe artmaya devam ettikçe  $K^+$  yerine ortamda varsa  $Ca^{+2}$  ya da  $Mg^{+2}$  geçmek isteyecektir. Bu şekilde yapı vermiküllit'e ya da montmorillonit'e dönüşecektir. Bu değişim, (Şekil 1.1)'de gösterilmektedir.

Killer çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak içlerinde bulunan kil minerallerinin kristal yapıları ortaya çıkarılmış ve kil minerallerinin kristal yapılarında iki tür yapıtaşının bulunduğu belirlenmiştir. (Karakaya, 2006. Önal, 2007). Bu kristal yapılardan ilkinin geometrik şekli düzgün dörtyüzlü (tetrahedron T) şeklindedir. Bu düzgün dörtyüzlü

birimlerin bir araya gelerek oluşturdukları yapıya ise tetrahedron katmanı yada silika ( $\text{SiO}_2^{-4}$ ) katmanı denilmektedir.

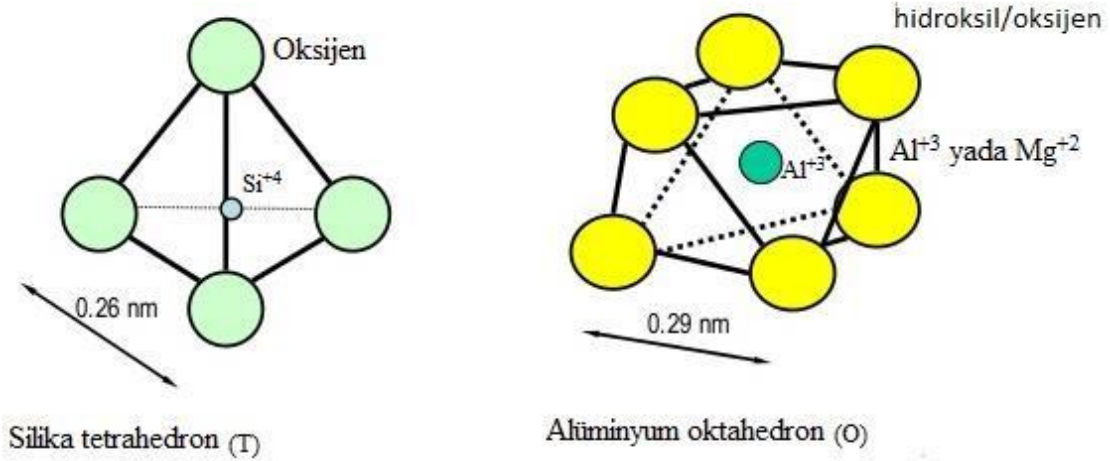


Şekil 1.1. Mikanın öncelikle illite ardından vermikülit ve montmorillonite dönüşmesi (<https://docplayer.biz.tr/112215392-0-giris-toprak-bilimi-nin-konusu-ve-amaci.html>).

● **Potasyum (K<sup>+</sup>)**

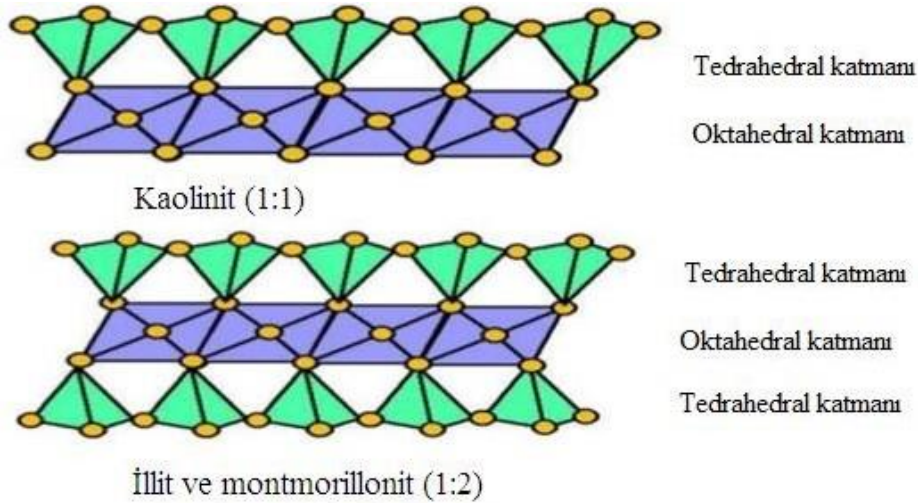
○ Değişebilen Katyonlar

İkinci yapının geometrik şekli ise düzgün sekizyüzlü (oktahedron O), kimyasal formülü ise  $\text{AlO}_3(\text{OH})^{-6}$  şeklinde gösterilir. Bu birimlerin birleşerek oluşturdukları yapı oktahedron (O) katmanı ya da alümina (gibsit) katmanı denir. Bu iki temel yapısal birim (Şekil 1.2)' de gösterilmektedir. (Grim, 1968. Moore ve Reynolds 1997; Bergaya ve Lagaly, 2006;)



Şekil 1.2. Tetrahedron ve oktahedron tabakalarının geometrik şekilleri. (Gözütok, 2015)

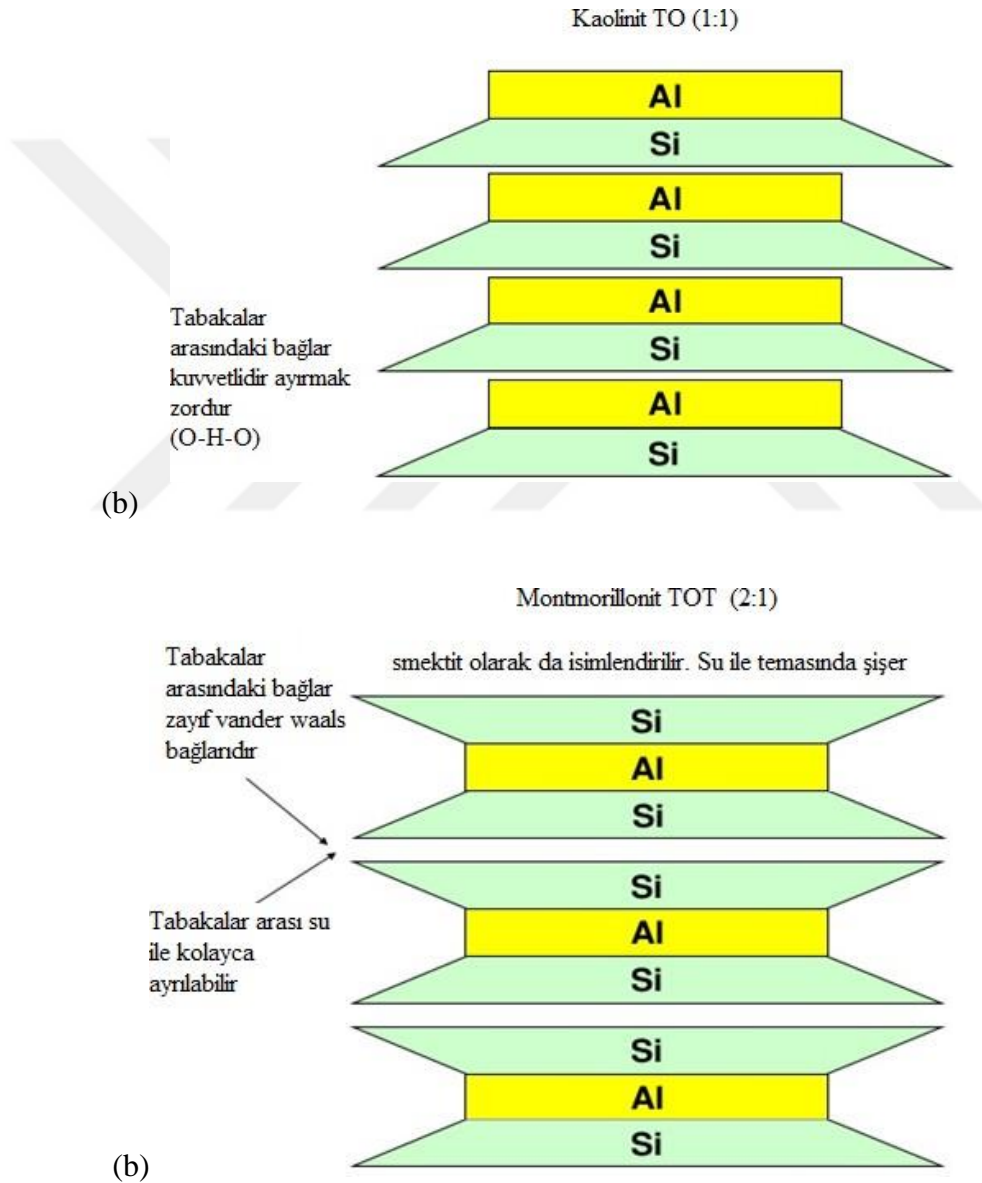
Bu iki temel yapının (oktahedron (O), tetrahedron (T)) bir araya gelerek oksijen iyonlarıyla birbirine bağlanması ile kil tabakaları meydana gelir. Bu iki yapının birbirine bağlanmasıyla kalınlığı 0.72 nm olan iki katmanlı (1:1 TOT tabakası) oluşurken, bir oktahedron katmanının her iki yanına tetrahedron tabakası bağlanırsa oluşan yapı (2:1 TOT tabakası) üç katmanlı kil tabakası oluşur. Bunlar (Şekil 1.6)'da gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Üç katmanlı (TOT) ve iki katmanlı (TO) kil tabakaları (Gözütok, 2015)

İki katmanlı (TO) kil mineralinde tetrahedronların (T) üst kısmında oksijen ( $O_2$ ) düzlemi meydana gelirken, oktahedronların (O) alt kısmında ise hidroksil ( $OH^-$ ) düzlemi oluşmaktadır. TO yapıları iki kil minerali üst üste geldiğinde tetrahedronların oksijenleri ( $O_2$ ) ile oktahedronların hidroksilleri ( $OH^-$ ) ( $O-H-O$ ) şeklinde hidrojen bağı oluşturur.

Bundan dolayı katmanlar arası su ya da başka moleküllerin girişi gerçekleşmez ve yapı şişmez. Üç katmanlı TOT yapısının üstünde ve altında tetrahedron katmanları bulunduğundan dolayı yapının iki yüzeyinde de oksijen düzlemleri bulunmaktadır. İki tane TOT yapısının üst üste gelmesi ile oksijen düzlemleri karşı karşıya gelirler. Bu eksi yüklü oksijen iyonlarını birbirine bağlayan herhangi bir katyon olmadığından dolayı elektriksel bir çekim gerçekleşmez ve TOT yapılarında tabakalar arası açıklık su girişi ile artacaktır. Bu olay (Şekil 1.7)' de gösterilmektedir.



Şekil 1.4 a (TO (1:1) kaolinit yapısı) b (Kil minerallerinin tabakalarının arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi TOT (2:1) montmorillonite yapısı) (Gözütok, 2015).

TO (1:1) ya da TOT (2:1) kil tabakaları elektrik yükü açısından nötr (sıfır) olduğu zaman, kil tabakalarının arası ya su ile dolmuş durumda ya da tabakalar arası boş kalmaktadır. Farklı durumlarda ise (kilin nötr (sıfır) olmadığı durumlarda) yük dengesi tabakalar arasına giren katyonlarla sağlanmaktadır. TOT (2:1) kil tabakasında oktahedral katmandaki  $Al^{+3}$  iyonlarının yerine  $Mg^{+2}$  ve  $Fe^{+2}$  geçerken, tetrahedral katmandaki  $Si^{+4}$  iyonları yerine  $Al^{+3}$  iyonları geçer. Böylelikle TOT (2:1) katmanında negatif yük fazlalığı ortaya çıkar. Kilde doğal olarak bulunan  $Na^{+}$  ve  $Ca^{+2}$  gibi katyonlarla negatif yük fazlalığı dengelenmektedir. Killi topraklarda yaygın olarak bulunan katyonlar ve katyon konumları (Çizelge 1.2 ve Çizelge 1.3)'te gösterilmektedir.

Çizelge 1.2. Killi toprakta bulunan katyonlar (obs.ahievran.edu.tr)

Katyon	Sembol	İyon formu
Hidrojen	H	$H^{+}$
Potasyum	K	$K^{+}$
Sodyum	Na	$Na^{+}$
Mağnezyum	Mg	$Mg^{+2}$
Kalsiyum	Ca	$Ca^{+2}$
Alüminyum	Al	$Al^{+3}$

Her türlü (organik, inorganik) iyonlarla yer değiştirebilen ve TOT (2:1) tabakaları arasındaki  $Na^{+}$  ve  $Ca^{+2}$  iyonlarına değişebilen katyonlar denilmektedir. Bir mol yük verebilecek iyon miktarına katyon değiştirme kapasitesi KDK denir. Değişebilen iyonu  $Na^{+}$  olan simektite NaS (sodyum simektit),  $Ca^{+2}$  ise CaS (kalsiyum simektit) olarak adlandırılır. İçinde NaS bulunduran bentonit NaB, CaS bulundursn bentonite ise CaB denir. Endüstri alanında CaB ve NaB önem kazanmıştır. TOT (2:1) tabakalarında bulunana ve içinde doğal olarak değişebilen katyonların bulunduğu yerin kalınlığına tabakalar arası uzaklık denilmektedir. Bu kalınlık içindeki değişebilen katyonun türüne ve hidrasyon suyunun miktarına göre değişebilmektedir.  $Ca^{+2}$  iyonu bulunurken  $Na^{+}$  iyonundan daha fazla tabakalar arası uzaklık vardır. TOT (2:1) yapılarında tabaka kalınlığı X-ışınları difraksiyonu XRD ile ölçülebilmekte ve tabakalar arası uzaklık  $d_{001}$

şeklinde simgelenmektedir. Buna göre doğal şartlarda kurutulan NaS ve CaS için d001 değerleri birbirinden farklılık gösterirken, sıcaklık 550 °C ve üstünde yapıdaki su uzaklaşır. Katmanlar arası uzaklık hem NaS için hem de CaS için yaklaşık olarak aynı değere düştüğü XRD cihazı ile ölçülebilmektedir.

Çizelge 1.3. Farklı kil minerallerinde katyonların yerleri (Yalçın, 2000)

Tabaka Tipi	Tetrahedral Tabaka		Oktahedral Tabaka		Tabakalararası
	Baskın	Diğer	Baskın	Diğer	Baskın
<b>Kaolinler (0.7 nm)</b>					
Kaolin	Si		Al		-
Hallosit	Si		Al		2H <sub>2</sub> O
Dikit	Si		Al		-
Propilit	Si		Mg		-
Talk	Si		Al		-
<b>Smektitler</b>					
Dioktahedral					
Montmorillonit	Si	Al	Al	Mg,Fe	Ca,Na,K
Beydelit	Si	Al	Al	Fe	Na,Ca
Nontronit	Si		Fe <sup>3+</sup> , Mg	Al	Ca,K
Trioktahedral					
Saponit	Si	Al	Mg	Al	Ca,Na
Hektorit	Si	Al	Mg	Li	K
İllit	Si	Al	Al, Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> ,Mg	
<b>Vermikülitler</b>					
Dioktahedral	Si	Al	Al	Mg,Fe <sup>3+</sup>	
Trioktahedral	Si	Al	Mg		
<b>Mikalar</b>					
Dioktahedral					
Muskovit	Si	Al	Al		K
Paragonit	Si	Al	Al		Na
Seladonit	Si	Al	Al	Fe,Mg	K,Ca
Trioktahedral					
Biotit	Si	Al	Mg,Fe,Al		K
Pillogopit	Si	Al	Mg		K
Lepidolit	Si	Al	Al	Fe,Mg	K,Ca,Na



## 1.2. Kil Grupları

Kil minerallerinin çok büyük ve karmaşık bir yapıya sahip olmaları, yabancı madde içermeleri, oluşum yerleri ve farklı özelliklerinden dolayı killeri birçok şekilde sınıflandırılırlar. Killeri mineralojik özelliklerine göre sınıflandırırsak aşağıdaki sınıflandırabiliriz.

- Kaolin Grubu
- Smektit (Montmorillonit) Grubu
- İllit- Mika Grubu
- Klorit Grubu
- Talk-profillit grubu
- Vermikülit grubu
- Sepiolit-paligorskit grubu

### 1.2.1 Kaolin grubu

Kaolinler genellikle feldspatların bozunması sonucu oluşan kil gruplarıdır. Kaolinler elektrik yükü sıfır olan TO (1:1) yapı katmanlarından oluşurlar (Bailey, 1980). Kullanım alanlarına, mineralojik bileşimlerine ve refakter kaolini şeklinde fiziksel özelliklerine göre ayrılabilirler. Kaolinler; seramik, dolgu malzemesi ve Sanayi’de sıkça kullanılmaktadır. (Demir,2008)

### 1.2.2 Simektit (montmorillonit) grubu

Smektit bir TOT (2:1) tabakasından oluşmaktadır (Barger,1941). Yapıda meydana gelen katyon değişimleri smektitin farklılaşmasına neden olmaktadır. En fazla bilinen smektit minerali montmorillonittir. Montmorillonite dioktahedral yapıda bir mineral olup bilinen formülü;  $(Na,Ca)_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$  şeklindedir. Fazla miktarda TOT (2:1) yapısının üst üste birikmesiyle montmorillonit partikülleri, bu partiküllerin toplanıp oluşturdukları yığın ise montmorillonit mineralidir. Tetrahedron ve oktahedron tabakalarında oluşan negatif yük fazlalığı ya da pozitif yük eksikliği, katmanlar arasına giren  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  katyonları ile dengelenir. Bu şekilde aynı koordinasyon sayısına,

fakat farkı elektrik yüküne sahip katyonların yer değiştirmesi olayı izomorfik yer değiştirme olarak bilinir. Bu olay montmorillonit minarelleri için önemlidir. İzomorfik olayların fazla olması montmorillonit minerallerinde çok fazla katyonun olması anlamına gelmektedir. Bu nedenle montmorillonit minerallerinin KDK değerleri yüksektir. Bütün katyonlarla (organik, inorganik) yer değiştirebilen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  ve  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları katmanlar arasında doğal olarak bulunan suyun içinde bulunmaktadırlar.  $\text{Na}^+$  iyonu katmanlar arasına girdiğinde Na-M (sodyum montmorillonit),  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu girdiğinde ise Ca-M (kalsiyum montmorillonite) olarak isimlendirilir.  $\text{Na}^+$  iyonu bulunduran yapılar,  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu bulunduran yapılara göre daha fazla su alıp şişmesine olanak sağlamaktadır (Parker ve ark, 1980). Bu şekilde olduğu için Na-M, Ca-M' e göre daha fazla dayanabilen süspansiyonlar oluşturur. X- ışını difraksiyonu analizi yardımıyla kilde bulunan mineralin Na-M (d001, 1.2nm=12Å)' mi yoksa Ca-M (d001, 1.5nm=15 Å)' mi olduğu rahatça belirlenebilmektedir. (Demir, 2008)

### 1.2.3. İllit- mika grubu

İllit- Mika grubunun smektit grubundan farkı  $\text{K}^+$  iyonu bulundurmasıdır. TOT(2:1) yapısında ve tabakaları negatif yüklüdür ve yük dengeli ise başka iyonla basitçe yer değiştiremeyen  $\text{K}^+$  iyonu ile gerçekleşmektedir (Wentworth, 1970). Montmorillonite mineralinin TOT(2:1) yapısında bulunan  $\text{Si}^{+4}$  iyonunun bir kısmı yerine  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  iyonu yerine  $\text{Mg}^{+2}$  iyonları geçerek illit mineralinin oluştururlar. Kimyasal formülü ( $\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x$ ) ( $\text{Al}_4, \text{Fe}_4, \text{Mg}_4, \text{Mg}_6$ )  $\text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{K}_x$  şeklinde ve x değeri ise 1 ile 1.5 arasında değişmektedir (Eberl ve Hower, 1976).

### 1.2.4. Klorit grubu

Tetrahedronların merkezinde bulunan  $\text{Si}^{+4}$  iyonu yerine kısmen  $\text{Al}^{+3}$  iyonunun geçmesiyle eksi yüklenen TOT(2:1) yapısı ile  $\text{Mg}^{+2}$  iyonu yerine  $\text{Al}^{+3}$  iyonunun geçmesiyle artı yüklenen burisit tabakası arasındaki iyonik çekim kuvvetinden dolayı dört katmanlı TOT-O tabakası oluşmaktadır. TOT-O şeklindeki dört katmanlı kloritlerin alt yüzeyindeki tetrahedronlara ait oksijen tabakası ve üst tarafta bulunan oktahedronlara aithidroksilli tabakalar bulunur. bu şekilde bir katmanın hidroksilleri ile diğer katmanın

oksijenleri arasında oluşan hidrojen bağları nedeni ile tabakalar birbirine bağlanarak klorit partiküllerini oluşturur. Kuvvetli hidrojen bağlarından dolayı şişmeler ve tabakalar arası katyonlar azdır.

#### 1.2.5. Talk-profillit grubu

Fillosilikat grubundan olan profillit ve talk en basit üç tabakalı TOT(2:1) dioktahedral ve trioktahedral minerallerindendir. Ayrıca sulu magnezyum silikat şeklindedir (Sarıkaya, 1987).

#### 1.2.6. Vermikülit grubu

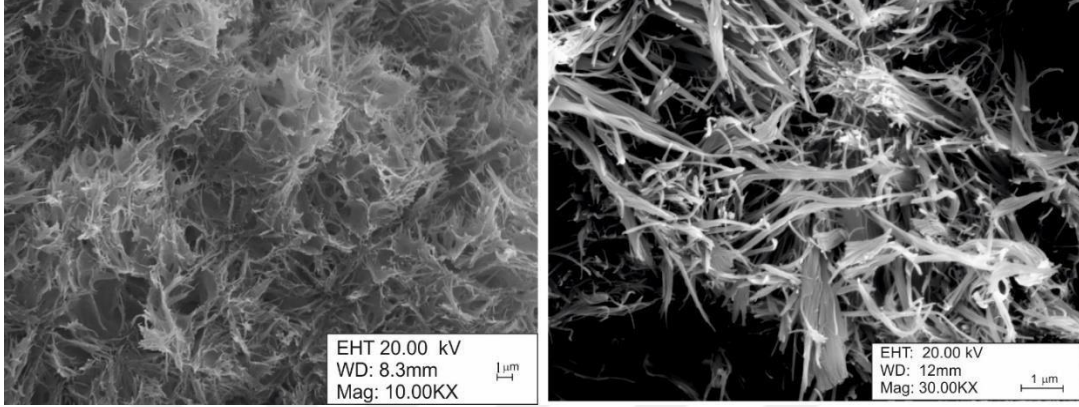
Vermikülit montmorillonite göre daha fazla yüke sahiptir. Fillosilikatların başka bir grubunu oluşturan vermikülit'in fazla yükü  $Si^{+4}$ 'ün yerine kısmen  $Al^{+3}$  ile yer değiştirmesinden ileri gelmektedir. Trioktahedral veya dioktahedral yapı şeklinde de bulunabilirler. Yapısının içinde  $Ca^{+2}$  ya da  $Mg^{+2}$  gibi iyonlar ve özellikle iki moleküler su katmanının bulunması yapıdaki yapıdaki katyonların sulu halde olmasını sağlar. Bu da diğer minerallerden ayırt edilmesini sağlayan en önemli özelliğidir.

#### 1.2.7. Sepiolit-paligorskit grubu

Fillosilikat grubunda yer alana sepiolit ve paligorskit mineralleri lifli yapıdaki TOT (2:1) tabakalı kil mineralleridir. Sepiolit ve paligorskit minerallerinde oktahedral katmanları diğer minerallerden farklı olarak kesikli yapıda bulunmaktadır. Yalnız tetrahedron katmanları çift yönlü ve sürekli olarak bağlandığından dolayı TOT (2:1) tabakalı yapı olarak kabul edilir (Briendley, Pedro,1972). Oktahedron katmanlarının kesikli olmasından dolayı oluşan lifli yapının dış yüzeylerinde silanol (Si-OH) grupları yer almaktadır. silanol grupları bir takım kimyasallarla (organik ve inorganik) etkileşime girerek sepiolit ve paligorskit minerallerinin kimyasal etkinliğini arttırmaktadırlar (Arasan, 2015).

Sepiolit ve paligorskit mineralleri büyük gözeneklere sahip olduğundan dolayı kil mineralleri içinde en yüksek adsorblama kapasitesine sahip minerallerdir (Sabah ve

Çelik, 2006). Paligorskit  $Mg^{+2}-Al^{+3}$  hidrosilikat bileşimi, sepiolit ise  $Mg^{+2}$  hidrosilikat bileşimli kil mineralleridir. Paligorskit dioktahedral sepiolit ise trioktahedral yapıda ve her iki mineral lifli yapıları ile ayırt edilebilmektedir (Arasan, 2015). Lifli yapıları (Şekil 1.8)'deki SEM görüntülerinde gösterilmektedir.



Şekil 1.5 Sepiolit mineralinin lifli yapısını gösteren SEM görüntüsü (Işık ve Beyarslan, 2016)

### 1.3. Bentonit (Montmorillonit)

ABD'nin Wyoming eyaletinin Fort Benton yakınında ilk defa 1898 yılında Bentonit olarak isimlendirilmiştir (Grim, 1962). Bentonitin yapısında doğal olarak kil mineralleri (kaolin, illit) ve kil dışı (kuvars, kalsit) mineralleri bulunmaktadır. Genel olarak;  $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$  formülü ile bilinmektedir (Grim, Güven, 1978). Bentonit kendi ismi dışında; sabun kili, ağartma toprağı, ağartma kili gibi isimlerle de bilinmektedir (Clarke, 1989).

Farklı özelliklerine göre bentonit üç gruba ayrılır. Bu gruplar; sodyum bentonit (Na-B), su ile fazla şişerler, sodyum-kalsiyum (ara veya karma) bentoniti, orta derecede şişerler ve kalsiyum bentonit (Ca-B), çok az şişerler. Na-B'i, kalsiyum- sodyum ara bentoniti veya Ca-B' ne göre süspansiyonları daha uzun ömürlü olmaktadır ( İpekoğlu ve ark., 1997). Bentonitler su ile karıştırıldığında en az beş kat kadar şişebiliyorsa ticari bakımdan iyi bir bentonit olduğu kabul edilmektedir. Bentonitlere ait kimyasal bileşimler (Çizelge 1.3)'te verilmektedir. Bu çizelgede kesin olarak bir bentonitin hangi tür olduğu söylenememekle beraber tahmin edilebilmektedir. Buna göre çizelgeye bakıldığında;

$$\frac{\square\square2\square+\square2}{\square} \quad (1.1)$$

$$\frac{\square\square\square+\square\square}{\square}$$

İfadesinin değeri;

$$\geq 1 \text{ ise Na-B sodyum bentoniti} \quad (1.2)$$

$$<1 \text{ ise kalsiyum -sodyum ara veya karma bentoniti} \quad (1.3)$$

$$< \frac{1}{3} \text{ ise Ca-B kalsiyum bentoniti} \quad (1.4)$$

(Eş. 1.1.)'e göre tahmin edilebilir.

Çizelge 1.4. Bentonitlere ait kimyasal bileşimler (Demir, 2008)

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

### 1.3.1 Bentonitlerin kullanım alanları

Bentonitlerin hangi tür bentonit olduğu ve hangi özelliklere sahip olduğu (adsorpsiyon, yüzey kimyası, tane boyutu) endüstriyel alanda kullanılacağı yer için büyük önem taşımaktadır (İpekoğlu ve ark., 1997). Geniş yelpazede kullanılan bentonitler şişme özelliğinden dolayı daha çok sondaj sektöründe kullanılmaktadır.

- ✓ Oldukça geniş bir kullanım alanı olan bentonit, endüstriyel olarak aşağıdaki alanlarda kullanılır.
- ✓ Sondaj çamurunu ağdalaştırarak su kaçaklarını önlemede;
- ✓ 1600 °C'ye kadar dayanması nedeniyle döküm kalıplarının hazırlanmasında
- ✓ Demir tozlarının peletlenmesinde;

- ✓ Temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmasının engellenmesinde,
- ✓ Hayvan yemi üretiminde;
- ✓ Yemelik sıvı yağların ağartılmasında;
- ✓ Şarap, bira ve meyve sularının berraklaştırılmasında;
- ✓ İlaç, kâğıt, lastik sanayiinde dolgu maddesi olarak;
- ✓ Çimento sanayiinde, seramik sanayiinde katkı maddesi olarak;
- ✓ Evcil hayvan altlığı olarak,
- ✓ Petrol rafinasyonunda;
- ✓ Kirli suların arıtılmasında,
- ✓ Boya sanayiinde ve yangın söndürücülerde,
- ✓ Gübre yapımı ve toprak ıslahında.( <http://www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/32/bentonit>)

Çizelge 1.5. Bentonitin farklı alanlarda % tüketimi (Anonim, 1992).

<b>Kullanım alanı</b>	<b>% Oranı</b>
Sondaj çamuru	40
Döküm kumu bağlama	30
Yağ ağartma	15
Diğer alanlar	15

### 1.3.2. Bentonitin Dünyada ve Türkiye’de üretimi

Türkiye’de bentonit, ham ve öğütülmüş olarak paketlenerek ya da yığın halde ticari olarak satılmaya hazır hale getirilmektedir. Türkiye de önemli bentonit rezervleri bulunmaktadır. Bunların illere göre dağılımı Çizelge1.6’ da ayrıntılı olarak verilmektedir.

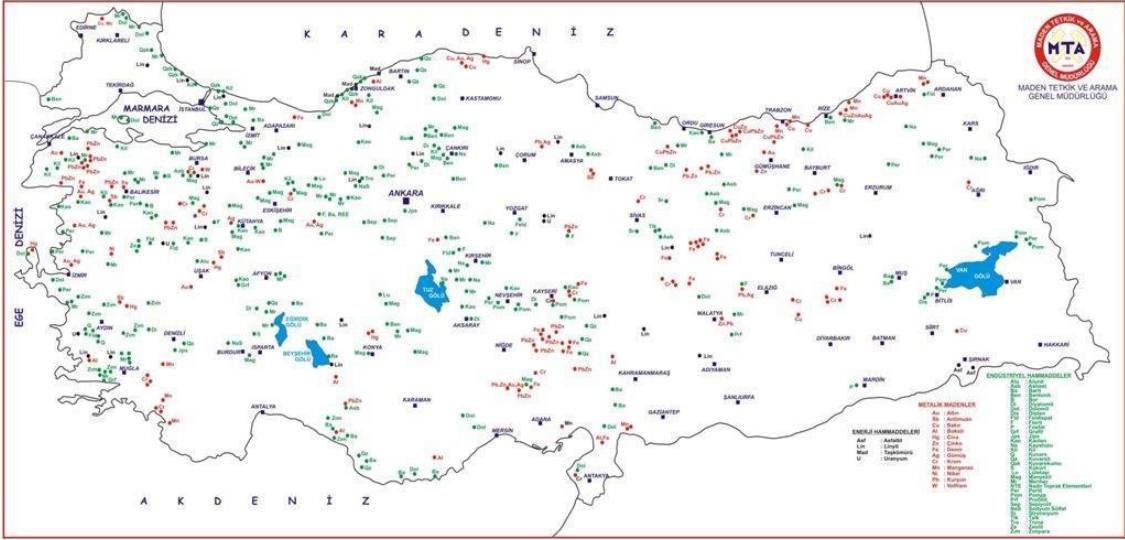
Çizelge 1.6. Türkiye’deki önemli bentonit rezervleri.

YERİ	REZERVİ (TON)	KALİTE/TENÖR
Ankara-Kalecik-Hançılı	19000000(1+2)	
Ankara-Keskin-Beşler	24000(1+2)	
Artvin-Derinköy	800000(K)	iyi
Çankırı-Çerkeş-Bayındır	43000(1+2)	iyi
Çankırı-Eldivan-Küçük Hacıbey Köyü	300000(1+2)	-
Çankırı-Eldivan-Büyük Hacıbey Köyü	100000(1+2)	iyi
Çankırı-Ilgaz-Kızılibrik	200000(1+2)	iyi
Çankırı-Eskipazar-Başpınar	800000(T)	iyi
Çorum-Sungurlu-Mecitözü	400000(1+2)	iyi
Edirne-Enez	50000000(1+2)	iyi
Giresun-Tirebolu	4000000(1+2)	iyi
İstanbul-Şile-Kızılcaköy-Çamaşırdere	180000(3)	iyi
Konya-Sağlık	2400000(1+2)	kötü
Konya-Sille	24000(1+2)	
Ordu-Fatsa-ünye	2564000(3)	
Tokat-reşadiye-Akdoğan-Kaşpınar	200000000(K)	
Trabzon-Araklı-Arsin-Yolüstü	60000(2)	
ToplamBentonit Rezervi(R)	79000000	
Potansiyel Rezerv(T)	800000	
Kaynak	200000000	iyi
TOPLAM Bentonit	280 800 000 ton	

1: Görünür Rezerv 2: Muhtemel rezerv 3: Mümkün Rezerv

T: Potansiyel K: Kaynak (Kaynak: Türkiye Bentonit San. Envanteri 1982)

Türkiye’de bulunan bentonit rezervlerinin haritadaki dağılımı (Şekil 1.7) ‘de gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Bentonit maden yataklarını gösteren harita  
(<http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/maden-yataklari>)

Dünya bentonit rezervi yaklaşık olarak 1870 milyon ton civarındadır (İpekoğlu ve ark., 1997). ABD, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere dünyanın en önemli bentonit rezervlerine sahiptir (Çizelge 1.8).

Çizelge 1 7. Dünyadaki bentonit rezervleri (İpekoğlu ve ark., 1997).

ULKE	REZERV (milyon ton)
Amerika	950
K. Amerika	900
ABD	800
G. Amerika	50
Diğer	100
Avrupa	720
B.D.T	250
Türkiye	370
Diğer	100
Afrika	-
Asya	.
Avusturalya	50
Diğer	150
<b>TOPLAM</b>	<b>1870</b>



## 1.4. Bentonitlere ve Killere Uygulanan Aktivasyon Yöntemleri

### 1.4.1 Asit aktivasyonu

Doğal halleriyle gözenekli bir yapıya sahip olan killer bir asit, baz veya tuzla daha da fazla gözenekli bir yapıya dönüştürülerek kullanım alanları çoğaltılabilir. Bentonitler kuvvetli asitlerle ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{HCl}$ ) etkileşime girdiğinde yüzey alanı, gözenekli yapısı, değişebilen katyonlar, kimyasal ve mineralojik yapısı büyük ölçüde değişime uğramaktadır. Yani asitle aktifleştirme işlemi bir kilde zaten var olan gözenekli yapıyı kristal yapısını bozmadan daha fazla gözenekli bir yapı haline çevirme işlemidir (Kahraman, 2008).

Killer asitlerle etkileşime girdiklerinde kilde var olan katyonların ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ) yanında yapının kristal örgüsünde bulunan  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  katyonları da  $\text{H}^+$  katyonu ile yer değiştirerek kristal yapıdan ayrılırlar. Boşalan bu katyonların yerleri mikro gözenek olarak belirlenir. Kilin asitle etkileşimi devam ettikçe mikro gözeneklerin duvarları ortadan kalkar ve mezo gözenekler oluşmaya başlar. Bu şekilde etkileşimdeki asit miktarına bağlı olarak bir kilde özgül gözenek hacmi, yüzey alanı ve adsorblama gibi özellikleri yanında katyon değiştirme kapasitesi de değişime uğramaktadır (Kahraman, 2008).

### 1.4.2. Isıl işlem

Isıl işlem kil minerallerinin kristal yapısında büyük ölçüde değişiklikler yapmaktadır.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan sıcaklıkta killere uygulanan ısıl işlem sırasında yapıda bulunan suların tamamını (kristal suyu, gözenek suyu ve yapıya bağlı olan kristal suyu) uzaklaşmaktadır. Bu olaya dehidratasyon denilmektedir. Dehidratasyon olayı bittikten sonra yaklaşık  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar olan sıcaklıkta ise bu sefer yapıdaki hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) grupları uzaklaşmaya başlamaktadır. Bu olaya da dehidroksilasyon denilmektedir (Van Gross ve Goggenheim, 1989).

$900\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonraki sıcaklıklarda kristal yapı bozulup çökmeye başlamaktadır. Bu aşamadan sonra yapıda sadece metal oksitlerden oluşan inorganik bir faz oluşacaktır. Oluşan bu faza sinterleşme denilmektedir. Sinterleşme sonucundan oluşan ürüne ise

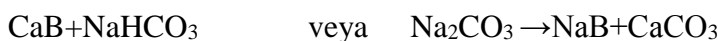
seramik adı verilmektedir. Diferansiyel termal analiz (DTA)'in grafikleri incelendiğinde dehidratasyon ve dehidroksilasyon eğrilerinin endotermik, kilin kristal yapısının çökmesine ait eğrilerin ekzotermik olduğu görülmektedir. Ekzotermik olaylarda dışarıya doğru bir enerji sarfiyatının gerçekleştiği bilinmektedir. Bu olayda kil mineralinin kristal yapısında potansiyel bir enerji barındırdığını ve ısı işlem sonucunda ise bu enerjinin uyarılarak kinetik enerjiye dönüştüğü görülmektedir. Termal analiz yöntemleri (TG, DTG, DTA,) ile dehidratasyon ve dehidroksilasyon olayları kinetik olarak incelenebilmektedir (Demir, 2008)

Isıl işlem sıcaklığının artmaya devam etmesiyle birlikte değişen katyon değiştirme kapasitesi (KDK) sayesinde bentonitin termal bozunmasına ait farklı sıcaklık aralığında farklı entalpiler ( $\Delta H^\circ$ ) hesaplanabilmektedir (Grim ve Güven, 1978). Bu hesaplanan sonuçlar ışığında dehidratasyon ve dehidroksilasyon olaylarıyla birlikte smektitlerin bozunması termodinamik olarak incelenebilmektedir. Isıl işlem sonucunda killerin kimyasal ve mineralojik yapısında değişimlerin olmasının yanında killerin makro ve mikro gözeneklerinden başka plastiklik özelliklerinin de değiştiği görülmektedir. Buna göre tabakalar arasındaki mesafe kısalmış ve KDK azalırken yüzey asitliği ise artmaktadır (Demir, 2008).

### 1.4.3. Soda ile aktivasyon

Bentonit geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kullanım alanındaki bu çeşitlilik bentonitlerin bazı teknolojik işlemler sonucu kullanım alanına uygun hale getirilmesi ile oluşmaktadır. Dünyadaki kaliteli sodyum bentonit (Na-B) yataklarının azalması ara tip ve kalsiyum bentonit (Ca-B)'lerin değerlendirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Ara tip ve kalsiyum bentonitten kaliteli ve şişme oranı yüksek sodyum bentonitin elde edilmesi alkali aktivasyonu olarak bilinen ve iyon değiştirme olayına dayanmaktadır. Bu işlemde alkali olarak soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ya da hafif soda ( $\text{NaHCO}_3$ ) kullanılmaktadır. Bu şekildeki işlem sırasında oluşan aktifleşme reaksiyonu;



Şeklinde gösterilmektedir.

Bu reaksiyon sadece tek yönlü olarak gerçekleştiğinden dolayı kalsiyum bentonit tekrar oluşmaz ve reaksiyon sonunda ürün olarak oluşan  $\text{CaCO}_3$  suda çözünmemektedir. Bu reaksiyon sırasında iyon değişimi hızlı olduğu zamanlarda kalsiyum bentonit oluşturduğu halde iyon değişimi yavaş olduğu zamanlarda ise belirgin bir değişiklik göstermeyebilir. İyon değişiminin yavaş olduğu zamanlarda karışımın karıştırılması, ısıtılması ve kurutulması işlemi hızlandırmaktadır. Uzun yıllardan beridir kullanılan soda aktivasyonu yaygın bir aktivasyon olduğu halde son yıllarda MgO ile ya da soda + MgO ile bentonit aktivasyonu yapılmaktadır (Karagüzel ve ark, 2009).





## 2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Günümüzde önemli endüstriyel hammaddeler arasında yer alan killer, eskiçağlardan bu yana kullanılmaktadır. Kil mineralleri, kesilebilecek kadar yumuşak, su ile ıslatıldığında kolayca şekillendirilebilen, ısıtıldıklarında ise kalıcı bir şekilde sertleşebilen hidratlaşmış alüminyum ya da magnezyum silikatlarıdır. İlk yerleşik toplumların kurulması ile başlayan Neolitik dönemde inşaat malzemesi olarak kullanılmaya başlamıştır. Kültürel yaşamdaki önemli değişikliklerle birlikte; özellikle çanak-çömlek yapımında, süs eşyası, yazı levhası ve temizlik maddesi olarak, kullanım alanları artmaktadır (Tarkan, 2015; Baysal, 2015). Gözenekli yapılarından dolayı, çimento, ilaç, kâğıt, petrol rafinasyonu ve inşaat sanayi, sıvı yağ, bira, şarap ve meyve sularının ağartılması, radyoaktif atıkların ve atık suların giderimi, temizlik malzemesi ve kozmetik ürünleri, katalizör ve plastik üretimi gibi birçok alanda kullanımı yaygındır.

Killer; kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiyolit ve atapulgit gibi kil minerallerinden ve kuvars, kristobalit, amfibol, feldispat, kalsit, magnezit, dolomit... gibi kil dışı minerallerden bir veya bir kaçını içeren doğal heterojen karışımlardır. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak renk çeşitliliği gösterir (Demirel ve ark., 1995).

Kil minerallerinin atomik yapısı oktahedral ve tetrahedral olarak iki temel birimden oluşur. Oktahedral tabaka, oktahedral koordinasyonda alüminyum, demir ve magnezyum atomlarının düzenlendiği yakın paketlenmiş oksijenler ve hidroksillerden oluşur. Tetrahedral tabaka ise; silikon atomunun dört oksijenden veya muhtemelen merkezde silikon atomuyla bir tetrahedron formunda düzenlenmiş hidroksillerden eşit oluşur (Murray, 1999).

Kil bilim adamları tarafından sürdürülen hükümet ve endüstri alanındaki araştırma ve geliştirme çalışmaları sürekli olarak yeni ve yenilikçi kil ürünleri ile sonuçlanmaktadır. Bu yeni uygulamalarla; daha yüksek saflığa, daha belirgin parçacık büyüklüğü ve dağılımına, daha beyaz ve daha parlak renklere sahip, modifiye killer elde edilebilir (Murray, 2000).

Yapılan çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Joshi ve ark. (1994), 900 °C'lik füzyon veya vitrifikasyon sıcaklıkları altındaki killerin mukavemetini çalışmışlardır. Aynı zamanda, yapay adaların kıyıdan korunması için minimum termal enerji harcamasıyla Batı Beaufort Denizi'ndeki killi çökeltilerden tatmin edici bir yapı malzemesi üretmek için eşik sıcaklıkları oluşturulmuştur. Çalışmalarında, Beaufort Denizi'nden kaolinit, bentonit ve killi tortu örnekleri kullanılmıştır. Kısıtlanmamış basınç dayanımı testleri, 110 ila 700 °C arasında ısıl işlem uygulanmış kil numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiş ve değişimler termogravimetrik analizlerle cıva porozimetresi kullanılarak gözlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığındaki artışla, mukavemette önemli ve kalıcı bir iyileşme belirlenmiştir. Dehidroksilasyonun üzerindeki sıcaklıklara ısıtılan kil numuneleri, suya batırıldığında çözülmeye karşı da dirençli hale gelmiştir. Sonuçlar, Batı Beaufort Denizi'nden gelen killi çökeltilerin yapay adalar için dolgu veya kıyı koruma malzemesi olarak kullanılmak üzere granüler bir malzeme üretmek üzere yaklaşık 600 °C'ye ısıl işleme tabi tutulması gerektiğini göstermişlerdir.

Kakali ve ark. (2001), Yunan kaolini (Milos Adası) ve yüksek saflıkta bir ticari kaolin örneklerini incelemiştir. Numuneler, mineralojik bileşimlerini ve yapısal farklılıklarını belirlemek amacıyla X-ışını kırınımı (XRD), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Kızılötesi (IR) Spektroskopisi ile test edilmiştir. Numunelerin kalsinasyonu, 3 saat boyunca 650 °C'de gerçekleştirilmiştir. Kaolinit ve alunitin ayrışması, termal analiz yöntemleri kullanılarak kaydedilmiştir. Elde edilen ürünler XRD tarafından tanımlanır. Isıl işlem görmüş numunelerin reaktivitesi Chappelle testine göre değerlendirilmiştir. Metakaolinitin puzolanik aktivitesi, orijinal kaolinitin kristalliği ile güçlü bir şekilde ilişkilidir. Sıralı kaolinit, daha az reaktif metakaolinitte dönüşmüşmüştür.

Kaolinitin kristallenmesi, ham kaolinin X-ışını kırınımı, Diferansiyel Termal Analiz ve Kızılötesi Spektroskopi çalışmaları ile değerlendirilebilir. Doğal olarak oluşan bentonit, fenolü sulu çözeltilerden adsorbe edebilir. Sodyum ile muamele edilmiş bentonit fenol çözeltilisine maruz kalmadan önce çeşitli aktivasyon yöntemlerine tabi tutulmuştur. Katyonik bir yüzey aktif madde olarak setiltrimetil amonyum bromür (CTAB), bir direkleme maddesi olarak alüminyum-hidroksipolikasyon ve ikisinin bir kombinasyonu (CATB / Al-Bentonit) ile muamele edilmiştir. Na-bentonit ayrıca 850 °C'de çalıştırılan bir fırında fiziksel olarak işlem görmüştür. Yukarıda belirtilen bentonitleri kullanarak fenolü sulu çözeltiden çıkarmak için parti adsorpsiyon testleri yapılmıştır. Fenol giderim miktarının aşağıdaki sıraya göre sıralandığı bulunmuştur: CTAB / Al-Bentonit > Al-

Bentonit> CTAB bentonit> ısıtılmış bentonit> sikloheksan ile işlenmiş bentonit> doğal bentonit. X ışını kırınımı analizi, CTAB ile tedavi edildiğinde bentonitin mikroskopik trombositlerindeki artışın, en yüksek fenol alımının arkasındaki neden olduğunu göstermiştir. Sorbent derişiminde veya çözeltilerin başlangıçtaki pH değerlerinde artış, çözeltiden daha fazla fenol giderimi ile sonuçlanmıştır. Sıcaklıktaki artış, bu çalışmada kullanılan bentonitlerin fenol alımını azalttı. Freundlich izoterm modeli kullanıldı ve deneysel verileri iyi temsil ettiği gözlenmiştir (Al-Asheh ve ark., 2003).

N-butilaminin, asitle aktifleştirilmiş ve ısıtılmış Kütahya / Türkiye bentonit (KB) numuneleri üzerindeki sikloheksan içindeki çözeltilerden adsorpsiyonu, bir UV-VIS spektrofotometrik metodu kullanılarak takip edilmiştir. Deney verileri Langmuir adsorpsiyon denklemi ile değerlendirilerek ve toplam yüzey asit merkezlerinin sayısı belirlenmiştir. Aktivasyonda kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kütlesinin yüzde kütlesinin bir fonksiyonu olarak nm değerlerinde değişiklik (% 10 -% 70) ve asitle aktive edilen KB numuneleri için yüzey alanı (A) ve % H<sub>2</sub> kütlesinin bir fonksiyonu olarak gözenek hacmindeki (V) değişikliklerle ilişkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak, bentonitlerin uygulama alanlarında özellikle katalizör olarak kullanıldığında çok önemli bir rol oynayan yüzey asitliğinin, kontrollü asit aktivasyonu veya kontrollü ısıtılmış işlem uygulanarak istenen değere ayarlanabileceği anlaşılmıştır (Alemdaroğlu ve ark., 2003).

Kütahya kalsiyum bentonitinin (CaB) mineralojik bileşiminden, % 60 oranında kalsiyum bakımından zengin smektit (CaS), % 30 oranında opal-CT (OCT), eser miktarda illit (I) ve kil dışı safsızlıklar belirlenmiştir. 2 saat süreyle 25-1300 °C arasında ısıtılan örneklerin kristalliliği, gözenekliliği ve yüzey alanı XRD, TG, DTA ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon verileri kullanılarak incelenmiştir. Doğal bentonitin toplam su içeriği 25, 105 ve 150 °C'de 48 saat süreyle kurutulduktan sonra sırasıyla % 8.8, %5.0 ve % 2.5 olarak belirlenmiştir. Kütle kaybı, sırasıyla 80 ve 150 °C'de maksimum hız ile iki aşamada, 25 ila 400 °C arasında meydana gelmiştir. Kristalleşme ve yeniden kristalleşme için maksimum sıcaklık, sırasıyla 980 ve 1030 °C olduğunu gözlenmiştir (Önal ve ark., 2007).

Alkan (2008) Van ili Bardakçı yöresine ait kilin üzerine sulu çözeltiden bakır ve çinko adsorpsiyonunu çalışmıştır. Sulu çözeltiden ağır metallerin adsorplanması sırasında adsorplama kapasitesi ve adsorplama kapasitesinin pH, zaman, sıcaklık ve çözelti derişimiyle değişimini gözlemlemiştir. Ağır metallerin analizlerinde atomik

adsorpsiyondan faydalanılmış ve deneysel sonuçlardan elde edilen verilerin Freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğu belirlenmiştir.

Sarıkaya ve ark. (2009), Türkiye'den Kütahya bentonitinin ısı işleminin bir fonksiyonu olarak gözenek yapısı ve katyon değişim kapasitesi ve mineralojik yapısını incelemiştir. Bu çalışmaya göre; Türkiye-Kütahya bölgesinden bir beyaz kalsiyum bentonit (CaB), ağırlık olarak % 35 opal-CT ve % 65 Ca-zengin montmorillonite (CaM) içerir. Numuneler, 100-1300 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda 2 saat süreyle ısıtıldı. Termal gravimetrik (TG), türev termal gravimetrik (DTG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri belirlendi. Isıl işlem görmüş her numune için sıvı N<sub>2</sub> sıcaklığında N<sub>2</sub>'nin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu belirlendi. X ışını kırınımı (XRD) ve katyon değişim kapasitesi (CEC) verileri elde edildi. Numune değerindeki değişim ve CaM'nin kristal yapısının deformasyonu sıcaklığa bağlıdır. Deformasyon; dehidrasyon, dehidroksilasyon, yeniden kristalizasyon, büzülme, kırılma, vb. gibi değişiklikler olarak tanımlanmaktadır. Termogravimetrik verilerden hesaplanan CaB'nin dehidrasyon ve dehidroksilasyonu ile ilgili aktivasyon enerjileri, sırasıyla 33 ve 59 kJ mol<sup>-1</sup> 'dir. 200-700 °C ile 700-900 °C arasındaki sıcaklık aralıklarında ortalama deformasyon entalpileri, CEC verileri ve bu çalışmada geliştirilen bir yaklaşım kullanılarak 25 ve 205 kJ mol<sup>-1</sup> olarak tahmin edilmiştir. Sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon verilerinden hesaplanan spesifik yüzey alanı (S) ve spesifik mikropore-mezopore hacmi (V), artan sıcaklıkla 700 °C'ye yükselen, ancak bu sıcaklığın üzerinde hızla azalan bir "zig zag" varyasyonu gösterir. İşlemden geçirilmemiş bentonit için S ve V değerleri sırasıyla 43 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ve 0.107 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> idi. 500 °C'de maksimuma ulaşırlar ve sırasıyla 89 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ve 0.149 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>'dir. XRD verileri, kristal yapısında herhangi bir değişiklik olmadan geri dönüşümsüz dehidrasyonun tamamlandığı 500 °C'de, CaM'nin gözenekliliğinin maksimum seviyeye ulaştığını açıkça göstermektedir.

Aytaş ve ark. (2009), pH, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç metal konsantrasyonunun U (VI) adsorpsiyonu üzerine termal olarak aktive olan bentonit (TAB) üzerindeki etkisi incelenmiştir. TAB için Freundlich ve Dubinin-Radushkevich gibi çeşitli adsorpsiyon izoterm modellerinin grafiksel korelasyonu yapılmıştır. Gibb'in serbest enerjisi, entropi ve devam eden adsorpsiyon işleminin entalpisi gibi çeşitli termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bentonit örneklerinin adsorptif özelliğini ortaya çıkarmak için yüzey alanı, FT-IR ve DTA-TG spektrumları analizleri yapılmıştır.



Sonuçlar, TAB örneklerinin U (VI) iyonlarını sulu çözeltilerden çıkarmak için alternatif düşük maliyetli bir adsorban olabileceğini göstermiştir.

Yalçın (2010), Isıl işleme tabi tutulmuş ve asitle aktive edilmiş bentonit kilini incelemiştir. Bentonit örneklerinin yüzey alanını etilen glikol monoetil eter (EGME) ile doyurarak, adsorbsiyon öncesinde ve sonrasında bütün örnekler Fourier Transform Infrared (FT-IR), X-ışınları difraksiyonu (XRD), Termogravimetrik analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve element analizi (EA) yöntemlerine tabi tutulmuştur. Yapılan FT-IR analizlerinde örneklerde EGME' nin adsorblandığı belirlenmiştir. TGA ve EA analizlerinin çıkan sonuçlarına göre yapışan hesaplamalarda en iyi adsorbsiyon doygunluk eşiği bulunmuştur. XRD verilerine göre smektit mineralinin verdiği piklerin konum ve şiddetinin sıcaklık ile kısmen arttığı incelenmiş ve asit aktivasyonunun yüzdesi arttıkça pikteki konum sabitken şiddetinin düştüğü sonucuna varılmıştır. Ayrıca EGME ile doyurulmuş bentonit örneklerinin yüzey alanlarının sıcaklık ve asit yüzdesinin artması sonucu düştüğü belirlenmiştir.

Ateş (2010), Van Gölü Havzasından alınan killi toprak ve kilttaşlarının, hem tüm kayaç/toplam sediman, hem de kil fraksiyonu boyutundaki örneklerinin XRD ile SEM ve kimyasal analizlerinden, örneklerde ağırlıklı olarak simektit grubu mineraller olmak üzere; şişebilen klorit/klorit, illit ve vermikülit bulunduğunu tespit etmiştir. Havza killilerinin bira, şarap ve yağların ağartılmasında kullanım için uygun özelliklere sahip olmadığı ancak zenginleştirilmeleri ve çeşitli işlemlerden geçirilmeleri sonucunda kullanım alanlarının geliştirilebileceği belirtilmiştir. Bunun yanında Erciş, Muradiye, Bardakçı ve Bakacık yöresi örneklerinin çimento kili olarak kullanıma uygun özellikler taşıdığı belirlenmiştir. Van Gölü Havzasında yeterli sondaj verilerin bulunduğu Bakacık ve Bardakçı yörelerinde ki muhtemel kil rezervinin 1 milyar ton civarında olduğu hesaplanmış ve bu kil rezervinin, pazar koşullarına bağlı olarak, yukarıda sayılan kullanım alanlarına yönelik olarak işletilebilecek durumda olduğu belirtilmiştir.

Çamlıdere (Ankara, Türkiye) bölgesinden alınan beyaz kalsiyum bentonit (CaB) 2 saat 100 ila 1100 °C arasındaki çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmıştır. CaB'nin mineralojisi, kalsiyum smektit (CaS), metahalosite (MH), opal-A (OA), opal-CT (OCT), kuvars (Q), feldspat (F) ve kalsit (C) olarak belirlenmiştir. Termogravimetri, diferansiyel termal analiz ve düşük sıcaklıkta nitrojen adsorpsiyon (N<sub>2</sub>-AD) verilerine göre; CaS'in 300 °C'ye kadar adsorbe edilmiş suyunu kaybettiğini, 300 ila 750 °C arasında dehidroksilasyonun

gerçekleştiğini ve daha sonra 900 °C'nin üzerinde 2: 1 katman yapısının tamamen çöktüğü gözlenmiştir. Dehidrasyon ve dehidroksilasyon için aktivasyon enerjileri, Coats ve Redfern metodu kullanılarak TG verilerinden sırasıyla 7636 ve 48838 Jmol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. N<sub>2</sub>-AD verilerinden elde edilen spesifik yüzey alanı (S) ve spesifik mikro-mezopore hacmi (V), doğal CaB için 44m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ve 0.100 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. S ve V, sırasıyla 300 °C'de 105 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ve 0.155 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> maksimuma ulaşır, sıcaklık 700 ° C'ye yükselirken ve hemen hemen birbirlerine paralel olarak azaldıkça, 900 °C'de minimum değerlerine ulaşmıştır. Bu, S ve V değerlerinin CaS'nin dehidrasyonu ve dehidroksilasyonu sırasında kademeli olarak arttığını göstermiştir (Önal ve ark., 2010).

Özgüven (2011), Doğal kayalarda bulunan bir bentonitik bir kilinin içinde bulunan smektit mineralinin tespit edilmesi ve alınan sonuçların karşılaştırılmasını incelemiştir. Reşadiye/Tokat bölgesinden alınan bentonit çöktürme-dekantasyon yöntemi kullanılıp saflaştırıldıktan sonra sodyum metalince zengin smektit minerali alınmıştır. Materyal olarak orijinal bentonit ve sodyum smektit (NaS) deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bu iki örnek üzerinde yapılan çalışmalar partikül boyut dağılımı (PBD), termo gravimetrik analiz (TGA), kimyasal analiz (KA), diferansiyel termal analiz (DTA), x-ışını difraksiyonu (XRD), azot adsorbsiyon/desorbsiyonu ve katyon değişimi (KD) analizleri ile yapılmıştır. Bu analiz yöntemleri ile bulunan smektit mineralinin yüzde değerleri orijinal bentonit örneği ile mukayese edildi.

Zuzana ve ark. (2012), yerel Jelšovský potok (Slovakia) bentonitinin monomineral fraksiyonunun yapısı, yüzey alanı ve porozitesinde, 300, 500 ve 650 ° C'de ısıtıldıktan sonra meydana gelen değişiklikleri araştırmışlardır. Analizlerde IR spektroskopisi, DTA, XRD ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon yöntemini kullanılmışlardır. Isıtılmayan montmorillonit, 1.50 nm, ısı işleminden sonra 0.98 nm'lik bir bazal aralık ile karakterize edilmiştir. Bu düşüşün, tabakalar arası su kaybından kaynaklandığı ve sonunda bir faz dönüşümü meydana geldiği ifade edilmiştir. Kristal yapıdaki değişimlerin, spesifik yüzey alanının ve toplam gözenek hacminin azalması ile ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır

Zivica ve Palou (2015), 650 ° C'da 4 saat orijinal ve ısı işlem görmüş bentonit örneklerini, kimyasal analiz, X ışını kırınımı, termal analiz, cıva porosimetrisi, diferansiyel taramalı kalorimetri ve taramalı elektron mikroskopu ile karakterize etmişlerdir. Kimyasal analiz sonuçlarından, örneğin yüksek silika ve alümina içeriğine sahip olduğu ve az miktarda Fe<sup>+3</sup>, Ca<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup> içerdiği belirlenmiştir. XRD

analizinden ana mineraller montmorillonit ve opal CT dir. Isıl işlemten sonra, kil minerallerinin kaybolduğu, silika ve alümina içeriklerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, gözenek yapısında da önemli değişiklikler olmuştur.

Cantuaria ve ark. (2016), gümüşün sulu çözültiden adsorpsiyonu için ısıl olarak değiştirilmiş bentonit-kil (Verde-lodo) kullanmıştır. Adsorpsiyon oranı, yalancı birinci sıra, yalancı ikinci sıra, partikül içi difüzyon, Dış Filmde Kütle Transferi ve Boyd modellerine dayanan bir kinetik çalışma ile değerlendirmiştir. Bu modeller arasında, dış kütle aktarımı modeli, deneysel ve hesaplanmış veriler arasında daha iyi olduğu ve bu sürecin esas olarak dış aktarım tarafından kontrol edildiğini ortaya koymuştur. Denge izotermi dört farklı sıcaklıkta (283, 293, 313 ve 333K) ve Langmuir, Freundlich ve Dubinin Radushkevich gibi üç denge modeli ile incelenmiştir. Korelasyon katsayısı ve Bağıl Standart Sapma'ya göre, Langmuir modeline uyduğu gözlenmiştir. Verde-lodo kili için 283 K ve 293 K'da doğrulanmış maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 61.48 mg g<sup>-1</sup> ve 55.55 mg g<sup>-1</sup> olarak elde edilmiştir. Ayrıca, daha yüksek denge sıcaklıkları için adsorpsiyon kapasitesinin artma eğilimi bu işlemin; ekzotermik, kendiliğinden ve fiziksel adsorpsiyon tarafından yönetildiğini göstermiştir. Atık sulardan gümüş geri kazanımı ile ilgili bilimsel ilerlemeleri getirmek için, farklı yıkama maddeleri kullanılarak desorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Bileşenler arasında, nitrik asit yüksek bir desorpsiyon kapasitesi sunmuş ve gelecekteki deneyler için seçilmiştir. Rejenere kilin karakterizasyon teknikleri, desorpsiyon işleminin, Verde-lodo kilinin termal stabilitesini ve kimyasal ve kristal yapısını önemli ölçüde etkilemediğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte, adsorban yüzeyinde taramalı Elektron Mikroskobu ile bazı deformasyonlar doğrulanmıştır.

Alexander ve ark. (2018), Dijah-Monkin (Nigeria) bentonit kilinin fizikokimyasal özelliklerini değerlendirmişlerdir. Kil, kalsinasyon ve hidroklorik asit ile işlemten geçirilerek modifiye edilmiştir. Doğal ve modifiye edilmiş killer, x-ışını floresansı (XRF), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR), x-ışını kırınımı (XRD), elektron dağıtıcı x-ışını (EDX), termogravimetrik analiz (TG), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) spesifik yüzey alanı belirlenmiştir. XRF analiziyle, SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sırasıyla % 61.6-65.6 ve % 19.4-221.7 aralığında tespit edilmiştir. FTIR spektrumları, tüm kil örneklerinde Al - OH, Al - O, Si - O ve Si - O - Si fonksiyonel gruplarının varlığını göstermiştir, bu da kil içinde hidratlanmış alüminosilikatın varlığını doğrulamaktadır. BET yüzey alanı asit

muamelesinden sonra 23.5'ten 17.1 m<sup>2</sup>/g'a düşerken, kil örneklerinin KDK'sı 40.7 ila 20.2 meq / 100 g arasında değişmiştir. Kalsine edilmiş numunede, karakteristik montmorillonit zirvesinin, d (001) kaybolduğu görülmektedir. Sıcaklık, kristal yapının termal bozulmalarına neden olur ve bu nedenle Bragg'ın yansıma standartlarını değiştirir. Dehidrasyon ve dehidroksilasyon işlemlerini, oktahedral tabakadaki katyon hareketi takip eder. Isıl işlemde kaynaklanan yapısal ve bazal boşluk değişiklikleri, kilin hidrasyon kapasitesini değiştirir. Sonuç olarak, su varlığında doğal örneğe göre daha stabil hale gelir ve bu da sabit yatak sütununda kullanılmasını sağlar ki bu da doğal kilin genişleme problemi için bir çözüm olarak sunulmuştur.

Bir katalizör olarak Fe bakımından zengin bir bentonit kullanılarak rodamin-B boyasının sulu çözeltiden foto-Fenton reaksiyonu ile görünür ışınım altında bozulmasının değerlendirilmiştir. Malzeme, düşük bir sıcaklıkta (200 °C) termal olarak muamele edilmiş ve XRD, N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, FTIR, SEM-EDS ve XRF ile karakterize edilmiştir. Foto-Fenton reaksiyonundan sonra sulu çözeltide demir adsorpsiyonu atomik absorpsiyon spektroskopisi ile değerlendirilmiştir. Materyal 99 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> spesifik bir yüzey alanı içeren bir gözenekli yapı sergilemiştir. Katalitik sonuçlar, 300 dakikalık reaksiyonda % 95 bozulma ve % 72 oranında mineralleşmenin ulaştığı önemli boya bozunumu göstermiştir. Katalizör dört reaksiyon döngüsünde yüksek kimyasal stabilite göstermiştir. Bu nedenle, ısıl işlem görmüş bu Fe bakımından zengin bentonit, rodamin-B 'nin sulu çözeltiden ayrıştırılması için heterojen foto-Fenton reaksiyonunda ümit verici bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır (Zimmermann ve ark. (2019).

Chihi ve ark., (2019), Tunus kilinden yapılmış düşük maliyetli bir destek geliştirmiştir. Bentonitin farklı ekstrüzyonlarda (950, 1000 ve 1100 °C) sinterleme ile hazırlanan bir ekstrüzyon yöntemi kullanılarak hazırlanan bir mikrofiltrasyon desteğinin geliştirilmesi ve karakterizasyonunu incelemiştir. Hammaddenin karakterizasyonu için; X-ışını floresansı, X-ışını kırınımı, fourier dönüşümü kızılötesi, taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu ve diferansiyel termal analiz kullanılmıştır. Elde edilen destek, taramalı elektron mikroskobu, mekanik ve kimyasal direnç ve su geçirgenliği ile karakterize edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı ve mekanik direnç, optimum sıcaklık hakkında karar vermede önemli parametreler değerlendirilmiştir. Desteğin mekanik ve kimyasal özellikleri gözenek çapı açısından

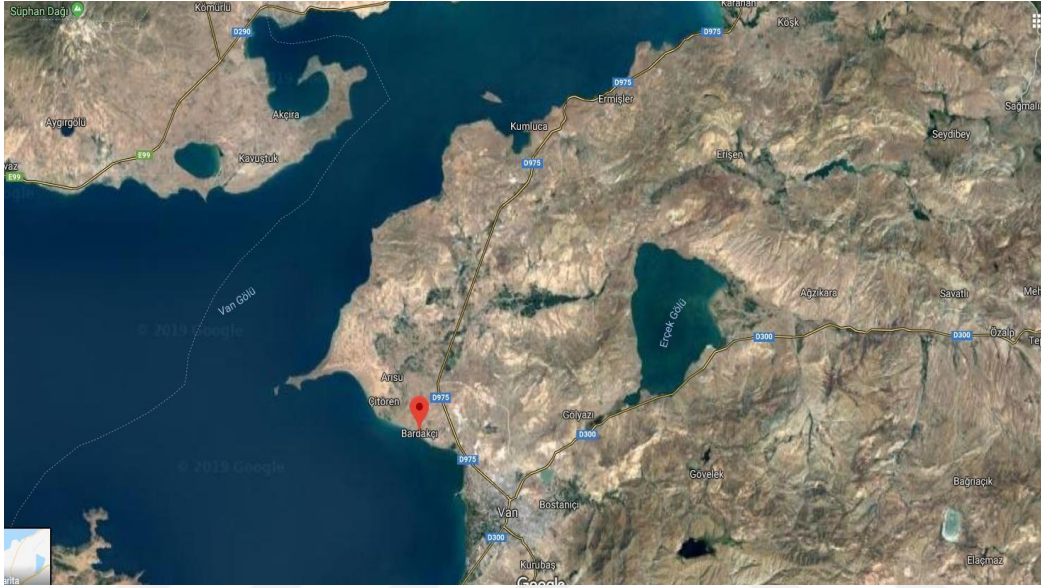
tatmin edicidir. Seramik desteğin detaylandırılması,  $525 \text{ Lh}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ 'e eşit, daha yüksek su geçirgenliği göstermiştir. Bu desteklerin, gelişmekte olan ülkelerde bakteri ve/veya mikrop içeren atık suların ekonomik arıtılması için uygun olduğu vurgulanmıştır.

Çimentoda ek çimentolu malzemeler (SCM'ler) kullanmanın amacı, maliyetleri ve çimento üretiminin toplam  $\text{CO}_2$  üretimini azaltmaktır. Çimentoya olan talebin artması ve yaygın SCM'lerin azalan mevcudiyetinin arka planında kalsine killer, endüstriyel ölçekte kompozit çimento üretimi için alternatif bir malzeme olarak hizmet etmektedir. Trümer ve ark. (2019), uygun ısıtma işlem ve bunun sonucunda beton performansı üzerindeki etkilerinden sonra puzolanik aktivitesini kontrol etmek için yüksek hacimli ve küçük tanecikli seçeneklerine sahip ham bentonit kil seçilmiştir. Sonuçlar, % 30'luk yüksek çimento ikame oranlarında betonun özelliklerinin önemli ölçüde değişmediğini göstermektedir. Sülfata karşı direnç, alkali silika reaksiyonunun (ASR) inhibisyonu ve klor saldırısı gibi bazı dayanıklılık konularında kalsine killi karışım referanstan bile daha iyi sonuç vermiştir. Nihai direnç ve donma ve buz çözücü tuz direnci gibi diğer özellikler kritik olmayan bir şekilde değiştirilmiştir. Negatif etkiler erken dayanımlarda ve karbonlaşma hızlarında gözlenmiştir. Bununla birlikte, beton projelendirme sırasında bu hususlara dikkat ederek, kalsine edilmiş kilin; beton uygulamalarının çoğu için uygun bir malzeme olduğu söylenmiştir.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Van ili merkez Bardakçı köyünden alınan killi toprağın bazı fizikokimyasal ve mineralojik özellikleri üzerine ısıtılmanın etkisi çalışıldı.



Şekil 3.1. Van ili Bardakçı Köyü uydu görüntüsü

Bardakçı köyü- Van bölgesinden alınan ham killi toprak örnekleri, bir havanda dövülerek toz haline getirildi. Protherm Funaces PC442T marka elektrikli fırında toz halindeki örneklere 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000°C’ de 2 saat süreyle ısıtılma uygulandı.

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Tüm laboratuvar çalışmaları boyunca; Human RO 180 saflaştırma sistemi sonucu elde edilen destile su kullanıldı. Malzeme olarak; erlen, porselen kroze, beher, balon joje, pipet, mezür, huni, magnet, piset, süzgeç kâğıdı, polimer poşet ve spatül, kimyasal olarak, NaOH, KOH, HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve metilen mavisi Van YYÜ Kimya bölümü Fizikokimya laboratuvarından temin edildi.

Kullanılan araç gereçler ise aşağıda verilmiştir.

GEC Avery Hassas Terazi

WTW Series pH metre

Protherm Furnaces PC442T Marka Fırın

Variomag Telesystem karıştırıcı

RADWAG WAGİ Elektroniczne AS220/C/S Hassas karıştırıcı

Enstrümental analiz uygulamaları için;

XRD, XRF, TG-DTA ve BET yüzey alanı analizleri için MTA laboratuvarlarından faydalanılmıştır.

FT-IR analizleri Kimya Bölümü Analitik Kimya laboratuvarında yapılmıştır. SEM analizleri ise Erciyes Üniversitesi TAUM (Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi)'de yaptırılmıştır.

### **3.2. Isıl İşlem Modifikasyonu**

Toz halindeki killi toprak örneklerine her 100 °C için, 100 °C-1000 °C sıcaklık aralığında ısıl işlem uygulandı. Porselen krozelere alınan örnekler, fırına yerleştirildi ve istenilen sıcaklığa ulaşıldığında iki saat süre ile ısıl işleme tabi tutuldu. Bu süre sonunda çıkarılan örnekler oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra, polimer poşetlerde muhafaza edilerek ısıtıldıkları sıcaklık derecesiyle etiketlendi (Gökırmak Söğüt, 2015)

### **3.3. Kimyasal ve Mineralojik Analizler**

#### **3.3.1. X—Işınları floresans (XRF) analizi**

XRF, katı ve sıvı numunelerinde bulunan ve atom numarası 9-92 arasında değişen elementlerin üzerine belirleyici bir dalga boyu belli bir ışın gönderilerek şiddetinin ölçülmesi ile kalitatif ve kantitatif analizlerin yapıldığı bir yöntemdir. Philips 2400 marka XRF cihazı ile orijinal Bardakçı / Van ham killi toprağın metal oksit yüzdeleri ve eser element miktarları belirlenmiştir.



### 3.3.2. X-Işınları difraksiyon (XRD) analizi

Çok küçük tane boyutuna sahip minerallerin mikroskopik yöntemlerle kristal yapı ve özelliklerine göre tanımlanmasında kullanılan bir analiz yöntemidir (Gökırmak Söğüt, 2015). Tüm örneklerin XRD analizleri, Philips PW 1830-40 X-ışın difraktometresi kullanılarak, Ni filtreli Cu X-ışın tüplü cihazlar ile 2-70° arasında elde edilmiştir.

### 3.3.3. Yüzey alanı analizi ( Brunnet-Emmett-Teller (BET) ) Metodu

Katılarda gözenekler, gözüken yüzeylerinde ve içlerindeki çatlak, oyluk ve boşluklar halinde gözükmetedir. Gözenekli katılar genişlikleri uzunluklarından daha küçük olan kanallar ya da boşluklar bulundurlar. Tozlarda veya taneciklerde var olan gözeneklerin toplam hacimlerinin tozların veya taneciklerin toplam hacimlerine oranına ise gözeneklilik denilmektedir. Genişlikleri 20 Å'tan küçük olanlara mikro, 20-500 Å arasında kalanlara mezo ve 500 Å'tan büyük olan gözeneklere ise makro gözenek denilmektedir. En fazla mezo ve mikro gözenekler kimyasal ve ısıl işleminden etkilenmektedirler. Daha büyük olan makro gözenekler ise sadece yüksek basınçtan etkilenirler. Gözenek boyut dağılımını yüksek çözünürlük ve düşük basınçta, mezo, mikro, makro gözeneklilik ve yüzey alanı ölçümleri fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile BET cihazı, toz ve katı örneklerde tespit etmektedir. Bu cihaz yüzeylerini sadece bir tane moleküler katman şeklinde kaplamak için yeterli gaz miktarını tespit etmekte ve yüzey alanını BET teorisi ile hesaplayabilmektedir. Tüm örneklerin yüzey alanı analizleri; Quantochrome Nova 2200 Cihazı ile Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N<sub>2</sub>) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yapıldı. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak orijinal ve modifiye edilmiş tüm örneklerin yüzey alanları hesaplandı (Gökırmak Söğüt, 2015).

$$\frac{V_0}{V} = \frac{1}{1 - \frac{V_0}{V}} + \left[ \frac{(V_0 - 1) V}{V_0} \right] \quad (3.1)$$

Bağıl denge basıncı olan  $P/P^0 = X$  ve adsorbanın yüzeyine tutunan azotun molar miktarına  $n$  dersek çok tabakalı killer için yazılacak olan yeni bağıntı;

$$\frac{x}{c(1-x)} = \frac{1}{c} + \left(\frac{1}{c}\right)^{n_m} \quad (3.2)$$

Şeklinde olacaktır. Bu “Eş.3.2.”ye göre;

x : bağıl denge basıncı

c : ısı alışverişine bağlı olan bir sabit

$n_m$  : adsorblanan yüzeyin tek tabaka kapasitesi gösteren niceliklerdir (Demir, 2008)

### 3.3.4. Katyon değiştirme kapasitesi (KDK) analizi

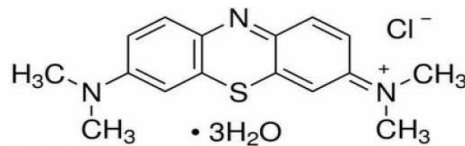
Bu yöntem metilen mavisinin tanecikler üzerindeki adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Killi toprak örneğinden 2 gr hassas terazide tartılarak, 300 ml saf su ilave edilip bir gün süreyle karıştırıcıda bırakıldı. Daha sonra, kil-su süspansiyonunun pH değeri 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 2.5-3.8 aralığında ayarlandı. Titrasyon düzeneğinde pH'ı ayarlanan çözeltiliye 0.01N metilen mavisi çözeltisinden her defasında 5' er ml eklenerek karıştırıldı ve daha sonra cam çubuk yardımıyla süzgeç kâğıdına çözeltiden bir damla damlatıldı ve sarfedilen metilen mavisi miktarı her defasında kayıt altına alındı. Süzgeç kâğıdına damlatılan çözeltinin mavi renkli bir hale oluşturması beklendi. Hale oluşumu gözlemlendikten sonra aşağıdaki eşitlik yardımıyla tüm örneklerin KDK değerleri belirlendi.

$$\text{KDK (meq/100g)} = \left(\frac{E}{V}\right)100 \quad (3.3)$$

E: Harcanan metilen mavisi derişimi

V: Harcanan metilen mavisi miktarı (ml)

W: Alınan kil miktarı (g)



Şekil 3.2. Metilen mavisinin kimyasal formülü

<https://www.balmumcukimya.com/metilen-mavisi-1kg>

### 3.3.5. Sıfır yük noktası (Point of Zero Charge; PZC)

Bardakçı /Van örneğinin 5-100 g / L aralığındaki üç farklı kütlesinin süspansiyonları, 0.03 M KNO<sub>3</sub> çözeltisi ile karıştırıldı. Karışım 24 saat boyunca bir çalkalayıcıda 250 rpm'de pH sabit tutulana kadar çalkalandı. Titrasyonlardan önce, protonların uzaklaştırılması için süspansiyonlara az bir hacimde 1 M KOH çözeltisi ilave edildi ve daha sonra, sürekli çalkalama altında 0.05 mL HNO<sub>3</sub> (0.1 M) ilave edilerek süspansiyonlar titre edildi. Her ilaveden sonra, pH değeri, eklenen titrasyon çözeltisi hacminin bir fonksiyonu olarak kaydedildi. Boş muamele için de aynı işlem kullanıldı (0.03 M KNO<sub>3</sub>). Denge pH değerleri, potansiyometrik eğrileri elde etmek için eklenen asit hacminin bir fonksiyonu olarak çizildi. Potansiyometrik eğrilerin boşluk ile kesişme noktasından pH<sub>pzc</sub> belirlendi (Fiol ve Villaescusa, 2009; Gökırmak Söğüt, 2015).

### 3.3.6. Termal analiz (TG-DTA)

Organik ve anorganik numunelerin artan sıcaklığa bağlı olarak kütlelerinde oluşan farklılıkları, referans ve numune arasında oluşan sıcaklık değişimini aynı anda ölçmek için kullanılan bir analiz yöntemidir (Gökırmak Söğüt, 2015). Orijinal örneğin termal analiz (TG-DTA) grafiği, Rigaku 2.22E1 marka cihaz ile oda sıcaklığından 1000<sup>o</sup> C sıcaklığına kadar 20 Kdk<sup>-1</sup> hızla ısıtılarak elde edilmiştir (Gökırmak Söğüt, 2015).

### 3.3.7. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FT-IR) analizi

Bu analiz yöntemi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikrodalga bölgesi arasında analiz yapan bir yöntemdir. Bu bölge 4000-450 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında kalmaktadır. Bu yöntem ile herhangi bir fazda (katı, sıvı, gaz) yada çözelti şeklinde bulunan organik bir bileşiğin içindeki fonksiyonel grupları, yapısında bulunan bağların durumunu ve bağlanma yerlerini aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilmektedir (Gökırmak Söğüt, 2015). Tüm örneklerin analizleri, Thermo Scientific Nicoletti S10 FT-IR Spektrometre ile yapılmıştır.

### 3.3.8. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskopunda görüntü yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması ve örnek yüzeyinde tartılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında meydana gelen etkileşimlerin uygun alıcılarda toplanması ve cihazın sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra yine cihazın katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Daha sonra gelen bu sinyaller dijital sinyallere dönüştürülerek bilgisayar monitöründe gösterilmektedir. Cihazda incelemiş olan örnek 300.000 kat büyütülebilir hatta atomik boyutlarda görüntü almamızı sağlayabilir. Tüm örneklerin analizleri, Leo 440 Computer Controlled Digital cihaz kullanılarak elde edilmiştir.



## 4. BULGULAR

### 4.1. Bardakçı / Van Killi Örneğin Karakterizasyonu

Orijinal Bardakçı/Van killi ham örneğin karakterizasyonu; X-ışını floresans spektroskopisi (XRF), endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS), X-ışınları difraksiyonu (XRD), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA), fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), kation değiştirme kapasitesi (metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemiyle), yüzey alanı (Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemiyle) ve sıfır yük noktası (pzc) (potansiyometrik kütle titrasyonu yöntemiyle) ile incelenmiştir.

#### 4.1.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF)

Bölgeden toplanan ham örneğin kimyasal bileşimi metal oksitleri cinsinden (Çizelge 4.1) ve eser element analiz sonuçları (Çizelge 4.2)'de sunulmaktadır.

Çizelge 4. 1. Bardakçı/Van killi ham örneğin kimyasal analizi

Bileşen	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kütlesel %	2.4	1.4	14.5	55.4	0.1	3.1	3.6	0.9	0.2	7.5

Killerde yapılan bir sınıflandırmaya göre içeriğinde bulunan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı %5'ten büyük ise bu killere kırmızı pişen killer, %1-5 arasındaki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı var ise bronzlaşan killer ve %1'in altında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı bulunduran killer ise beyaz yanar killer olarak sınıflandırılmaktadır (Semiz, 2018). Tabloda görüldüğü gibi Bardakçı/Van killi örneğinde bulunan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı %5'ten yüksek olduğundan dolayı bu kil kırmızı pişen killer sınıfında yer almaktadır. Kil minerallerinin kireçli doğası kalsiyum oksit (CaO) yüzdesinden anlaşılabilir. % 6'dan fazla CaO içeren kil, kireçli kil olarak tanımlanırken, CaO'nun % 6'sından azı kalkerli olmayan kil olarak bilinir. K<sub>2</sub>O / Na<sub>2</sub>O oranları mineralojik yapıdaki illit içeriğini gösterirken, SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranları kuvarsın kil mineralleri üzerindeki baskınlığını gösterir (Çalışkan ve ark., 2017).

Çizelge 4.2. Eser element miktarsal analiz sonuçları (ppm)

Element	F	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr
<b>Miktar (ppm)</b>	<1500	<20	106	<60	<50	61	<30	114	136	197
Element	Y	Zr	Nb	Ba	La	Pb	Nd	Yb	Th	U
<b>Miktar (ppm)</b>	71	775	29	398	<40	44	37	<15	21	<15

X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) analizi ile Bardakçı/Van bölgesinden alınan ham killi örnekteki bileşenlerin kütleli yüzdelerinden, CaO yüzdesinin Na<sub>2</sub>O yüzdesinden büyük olduğu görülmekte ve örneğin kalsiyum bentonit olduğu anlaşılmaktadır.

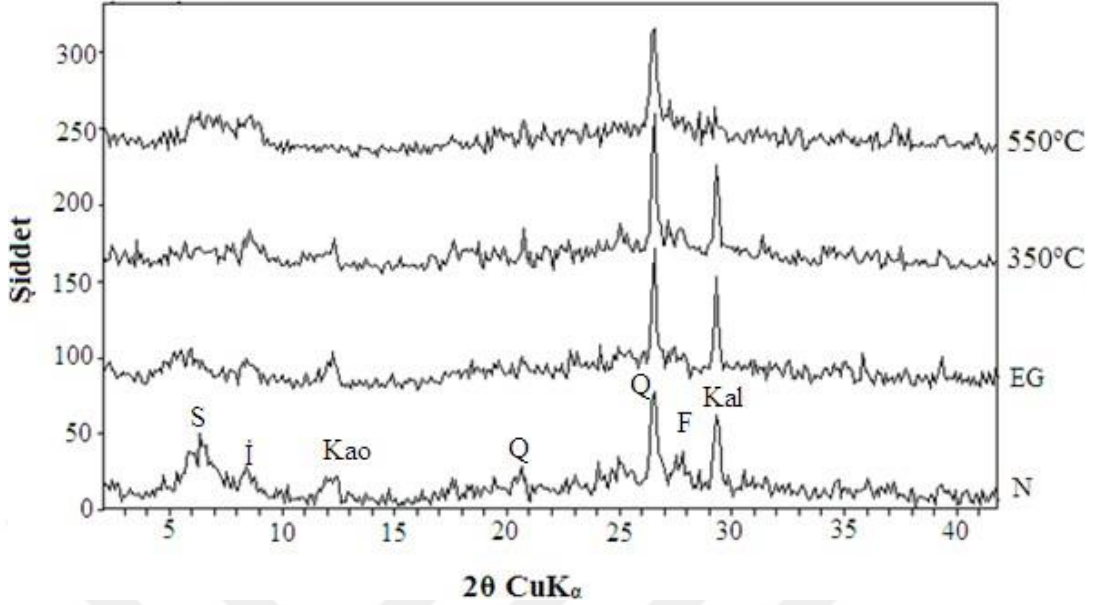
#### 4.1.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Ham örneğe uygulanan XRD detay kil analizlerinden, kuvars, kalsit, smektit (montmorillonit), amorf madde, feldspat, kaolinit, serpantin grubu mineral, tridimit, illit, mika ve karışık tabakalı kil mineralleri gibi kil ve kil dışı mineraller belirlenmiştir. Orijinal killi ham örneğin normal, etilen glikollenmiş ve 350°C ile 550°C sıcaklıklarda elde edilen XRD difraktogramı (Şekil 4.1)'de verilmiştir.

XRD analiz yöntemi kullanılarak dalga boyu  $\lambda=0.15418$  nm olan CuK <sub>$\alpha$</sub>  (n=1) birinci dereceden yansıma açıları ölçülerek orijinal ve ısıtılmış örneklerin pikleri belirlenip bunlara karşılık gelen 2 $\theta$  açıları XRD grafiklerinden okunup

$$2d\sin\Theta=n\lambda \quad (4.1)$$

“Eş. 4.1” Bragg denklemi uyarınca tabakalar arası uzaklıklar (d) bulunabilmektedir (Demir, 2008).



Şekil 4. 1. Ham Bardakçı/Van killi örneğin X-ışınları difraksiyonu (XRD) izleri. N (normal), EG (etilen glikollenmiş) S: smektit, İ: illit, Kao: kaolinit, Q: kuvars, F: feldspat, Kal: kalsit

Ağırlıklı olarak XRD grafiklerinin yorumlanması karakteristik (001) piklere göre yapılacaktır. (Şekil 4.1)'de minerallerin ana pikleri;

Kalsit minerali 3,0431 Å pik şiddetine ve  $2\theta'$  ya göre yaklaşık  $30^\circ$ , kaolinit minerali  $2\theta'$  ya göre  $12-13^\circ$  arasında ve 7,05 Å, smektit minerali  $13-14,22$  Å ve  $2\theta'$  ya göre  $6-7^\circ$  arasında (Çalışkan Kılıç ve ark, 2017), illit minerali 10,077 Å ve  $2\theta'$  ya göre  $8,5-10^\circ$ , kuvars minerali 3,3598 Å ve  $2\theta'$  ya göre  $27^\circ$ , feldspat 3,2031 Å ve  $2\theta'$  ya göre  $27,5-28^\circ$  (Kuşçu ve Yıldırımlar, 2016) şeklinde karakteristik pikler bulunmaktadır. Sıcaklık arttıkça bu piklerin şiddeti, yeri ve görülebilirlikleri değişmektedir. (Şekil 4.1)'te normal (N) pikler etilen glikolle (EG) doyurulduktan ve ısı işleminden geçtikten sonra smektit ve illit minerallerinin ana pikleri biraz sola kayarken daha çok genişlerken, keskin ve belirgin piklerinin şekilleri bozulmaktadır. (Şekil 4.1)'deki XRD grafiklerinden de kolayca görüleceği üzere sıcaklık arttıkça bazı piklerin şiddeti ve yeri değişmekte, hatta varlıklarını kaybettiği görülmektedir.

### 4.1.3. Yüzey alanı ve gözenek çapı

Brunauer- Emmett-Teller (BET) yönteminden orijinal Bardakçı / Van örneğine ait yüzey alanı  $55.636 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , BJH adsorpsiyon gözenek çapı  $15.537 \text{ \AA}$ , BJH desorpsiyon gözenek çapı  $19.831 \text{ \AA}$  olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon gözenek çapı

< 2nm ise mikro gözenek (20  $\text{\AA}$ )

50nm ile 2nm arasında ise mezo gözenek

> 50nm ise makro gözenek (500  $\text{\AA}$ )

IUPAC tarafından yapılan bu sınıflandırmaya göre Bardakçı/Van killi örneğin mikro gözenek boyutundaki sınıflandırmaya girdiği görülmektedir (Gregg, Sing, 1982).

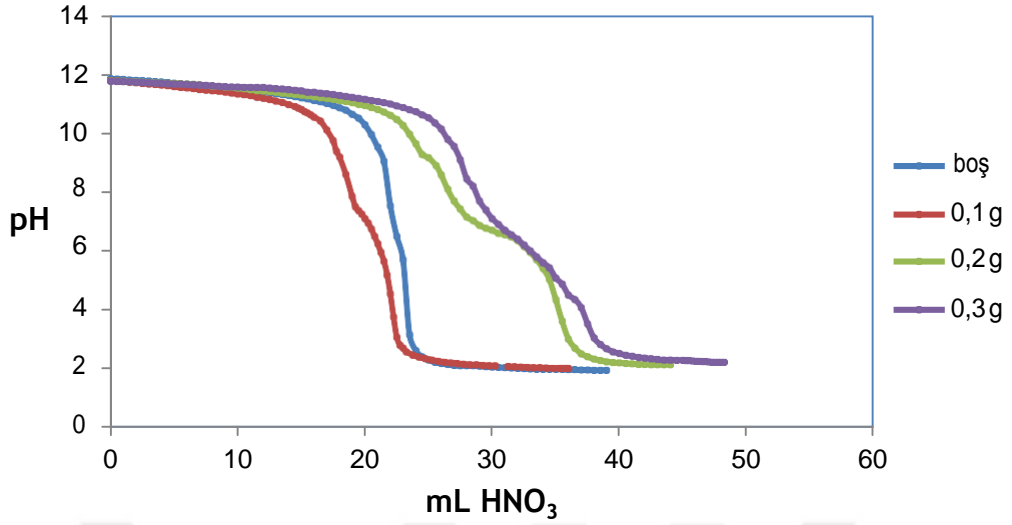
### 4.1.4 Katyon değiştirme kapasitesi (KDK)

Metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemiyle belirlenen orijinal Bardakçı / Van killi örneğin katyon değiştirme kapasitesi (KDK)  $54,4 \text{ meq}/100 \text{ g}$  olarak belirlenmiştir.

### 4.1.5 Sıfır yük noktası tayini

Malzemenin yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri, sıfır yük noktası ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) olarak tanımlanır. Bu pH'ta, pozitif yüzey bölgelerinin yükü, negatif yüzey bölgelerinin yüküne eşittir.  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , yapıdaki işlevsel grupların iyonlaşması ve çözelti içerisindeki diğer iyonik türlerle etkileşimlerin açıklanmasında belirlenmesi gereken bir parametredir. Özellikle adsorpsiyon çalışmalarında,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 'den daha yüksek çözelti pH'larında, sorbent yüzeyi negatif olarak yüklenir ve pozitif türlerle etkileşime girer,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 'den daha düşük pH'larda katı yüzey pozitif olarak yüklenir ve negatif türlerle etkileşime girer.

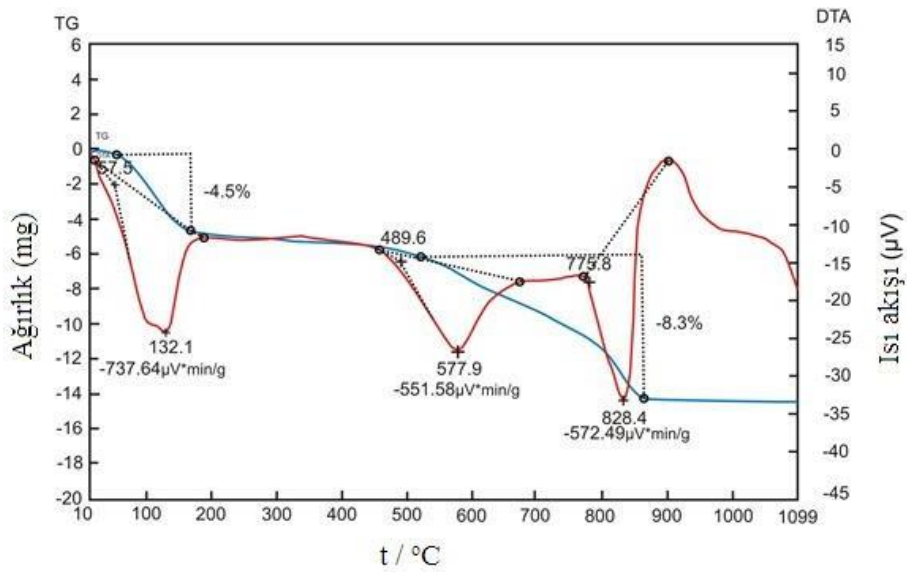




Şekil 4.2. Bardakçı /Van orijinal killi malzemenin deneysel potansiyometrik kütle titrasyon eğrisi.

#### 4.1.6. Termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal (DTA) analizler

DTA pik sıcaklıkları her mineral için karakteristiktir ve birçok kil tipinin tanımlanması ve belirlenmesi için uygulanabilir. DTA eğrileri, bir numunedeki enerji değişimlerinin (endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar) etkisini göstermektedir. TG eğrileri ise ideal olarak ısıtma sırasında yalnızca ağırlık değişikliklerini gösterir. Ham kilin TG – DTA eğrileri, (Şekil 4.3)'de 10 ° C – 1.100 ° C sıcaklık aralığı için verilmiştir.



Şekil 4.3. Orijinal Bardakçı /Van killi örneğin TG ve DTA eğrileri.

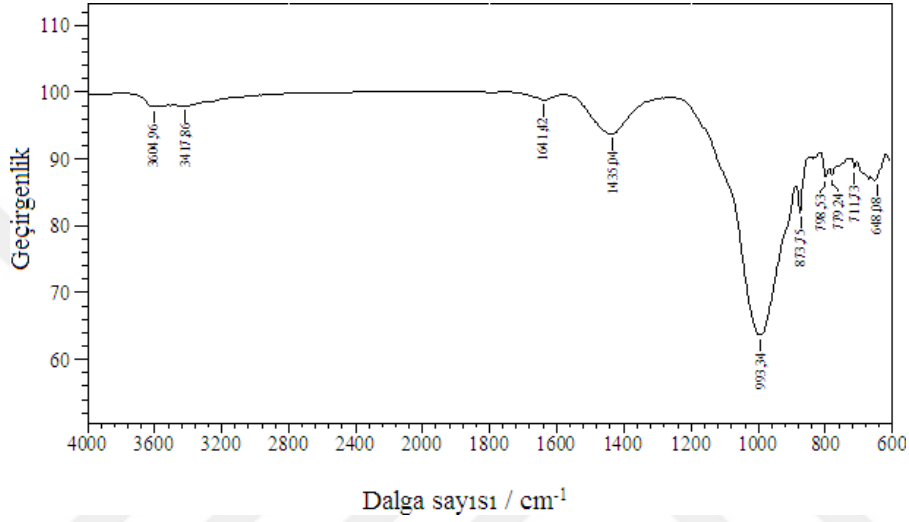
Termal yöntemler, adsorbe edilmiş su (dehidrasyon reaksiyonları), OH (dehidroksilasyon reaksiyonları) ve CO<sub>2</sub> (dekarbonasyon reaksiyonları) salınımı nedeniyle farklı ağırlık kaybı adımlarını çalışmayı mümkün kılar. DTA eğrilerinden, 132 ° C sıcaklıkta, fiziksel olarak bağlı suyun uzaklaştırılması nedeniyle endotermik bir reaksiyon meydana gelir. Killer, polimineral oluşumları olarak tanımlanabilir. Karışımdaki bileşenlerin etkileri çeşitli durumlarda olabilir. Yalçın (2010)'a göre, kil örneklerinin dehidratasyon sıcaklıklarının, illit kilde 130 ° C'de, montmorillonit kilde 220 ° C'de ve hidromika kilde 420 ° C'de başlayan sıcaklıklarda olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça, örnek için 577.9 ° C'de bir endotermik pik meydana gelir. Bu durum kil minerallerinin dehidroksilasyonu veya  $\alpha \rightarrow \beta$  kuvars transformasyonundan kaynaklanabilir. 828.4 ° C'de görünen diğer endotermik pik ise yapıdaki karbonat ayrışmasından ileri gelebilir. Yaklaşık 900 ° C'den sonra görünen zayıf, çeşitli ekzotermik pikler, yüksek sıcaklık fazlarının kristalleşmesine aittir.

Orijinal numunenin TG eğrisi, ağırlık kaybının üç ana adımını gösterir. % 4.5, % 2.3 ve % 6.0 'lık kütle kayıpları sırasıyla dehidrasyon, dehidroksilasyon ve dekarbonasyon reaksiyonlarına aittir. İlk ağırlık kaybı 57.5 ° C ile 160 ° C arasında gerçekleşir. Bu dönüşüm, adsorbe edilmiş ve ara tabaka suyunun kil mineralinden uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda, TG eğrisi kil minerallerinin su kaybına atfedilen 160 ° C – 490 ° C aralığında hafif bir kademeli düşüş göstermektedir. Son olarak, üçüncü ağırlık kaybı, sıvı fazın bir bileşeni olarak karbonatların parçalanmasıyla ilgili olarak salınan CO<sub>2</sub>'e ait olan 776 ° C – 870 ° C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelir (Çalışkan Kılıç ve ark., 2017).

#### 4.1.7. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Orijinal ham örneğin FTIR spektrumu (Şekil 4.4)'de verilmektedir ve 4000–600 cm<sup>-1</sup> bant aralığındadır. 3200–3800 cm<sup>-1</sup> ve 1600–1700 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar, kil yüzeyinde adsorbe edilen su molekülü için OH frekanslarına bağlanabilir. Kalsit mineralinin karakteristik bantları 1435.04, 873.75 ve 711.73 cm<sup>-1</sup>'dir. 1435.04 cm<sup>-1</sup>'de ki tepe büyüklüğü, numunenin yüksek miktarda kalsite sahip olduğunu gösterir. 1641.42 cm<sup>-1</sup> bandı silika matriksine hapsolmuş (H-O-H) su molekülleri titreşimine aittir. 993.34

$\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen güçlü bant (Si-O gerilmesine bağlı olarak) kuvarsın ana karakteristik bandıdır.  $798.53$  ve  $779.24$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki diğer bantlar da kuvarsa aittir.  $873.75$   $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant, montmorillonit 'in Fe-Al-OH frekansına atfedilmiştir. Adsorbe olan suyun bükülme titreşimleri için bir başka karakteristik bant,  $1635.64$   $\text{cm}^{-1}$ 'de küçük bir bant olarak ortaya çıkmıştır. Yüzey hidroksil gruplarının (Si --- Si - OH veya Al --- Al --- OH) gerilme titreşimleri  $3417.86$   $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. (Çalışkan Kılıç ve ark., 2017).



Şekil 4.4. Orijinal Bardakçı / Van örneğinin FTIR spektrumu.

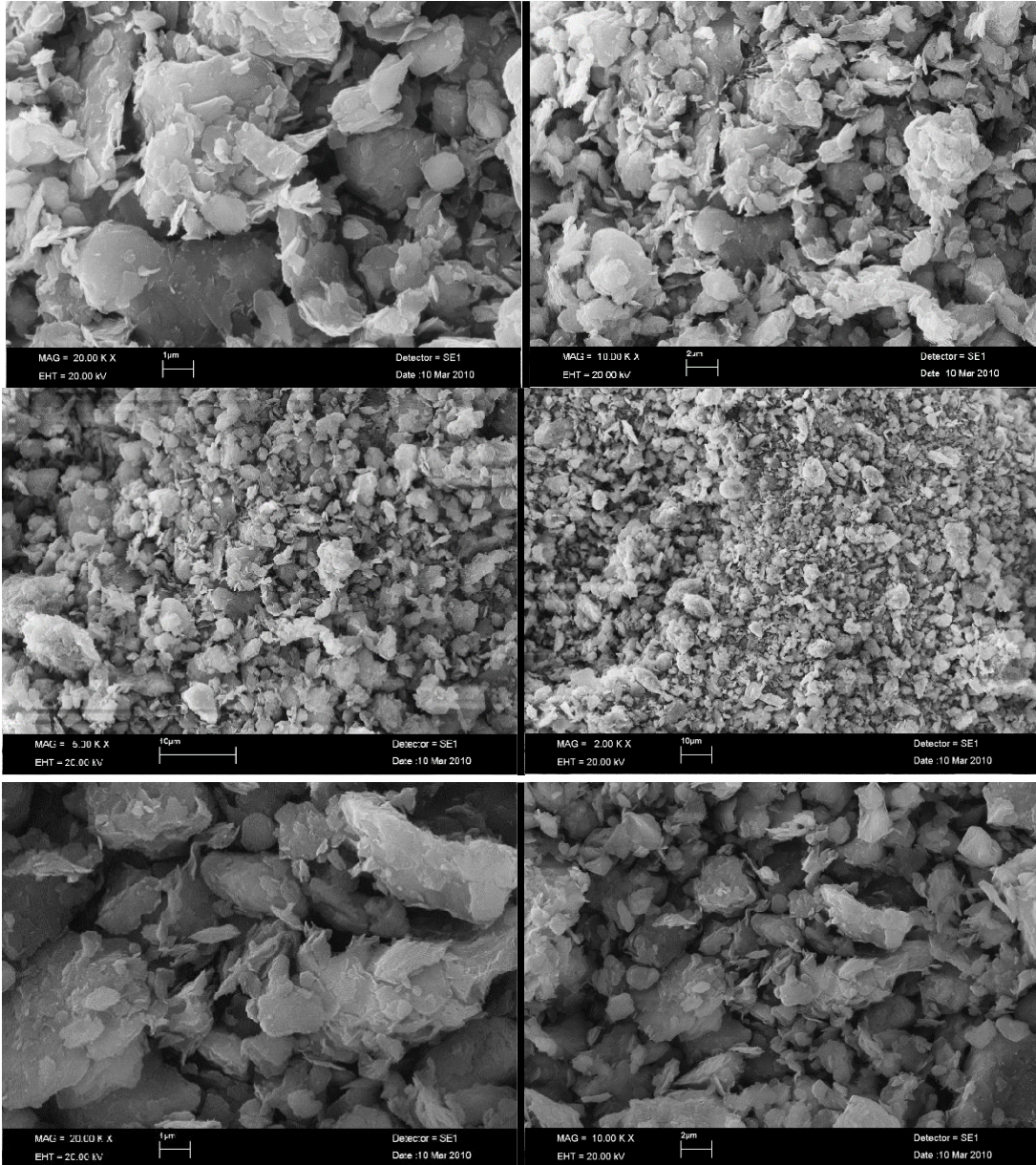
#### 4.1.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Mikro yapının taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi (Şekil 4.5)'te sunulmaktadır. Ham kil, çoğunlukla farklı boyutlarda ve miktarda parçacık içeren küresel şekillerden ve kümeleşmiş yığınlardan oluşmaktadır. Ham kil içinde bulunan bu şekil ve yığınlar her bir kil için farklı şekilde bulunmaktadır;

Kalsit eşkenar dörtgen şeklindeki kristal bir yapıda, klorit prizmatik ve altıgene benzer bir yapıda, kuvars altıgen prizmalar şeklindeki bir yapıda, (Çalışkan Kılıç ve ark., 2017), smektit (montmorillonit) minerali kaba bal peteği görünümünde oldukça ince, paralel yaprağımsı dizilimler halinde ve (Kılıçer, Yakupoğlu,2017) marul (kıvrıkcık) görünümündeki bir yapıda (Karakaya, 2007), kaolinit minerali kendine has hegzagonal şekilli levhalar şeklinde veya kitap yaprakları halindeki birikintiler (akordiyon) şeklindeki bir yapıda (Karakaya, 2007), illit minerali ince çita benzeri (her iki ucu açık kurşun kalem) kristal şeklindeki bir yapıda görülmektedir. İnce ve çita benzeri kristaller,

illit oluşumunun en erken aşamalarını temsil eder. Gelişirken, partikül büyüklüğü artar ve düzensiz platonun morfolojisi iyi inşa edilmiş altıgen biçimlere dönüşür (Çalışkan Kılıç ve ark., 2017).

(Şekil 4.5)' te görülen ham kil örneğinin SEM görüntüleri yakından incelendiğinde illit, smektit, kuvars, kaolin, kalsit gibi kil ve kil dışı minerallerinin yapıları seçilebilmektedir.

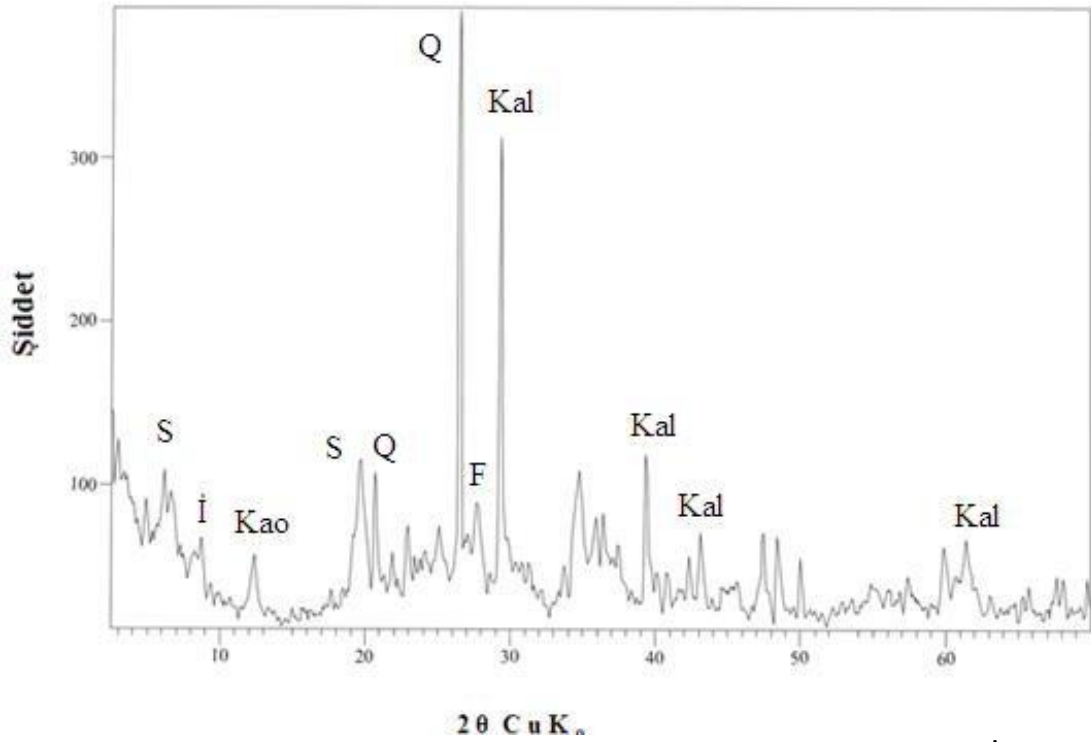


Şekil 4. 5. Orijinal Bardakçı / Van örneğinin farklı büyüklüklerde alınmış SEM görüntüleri.

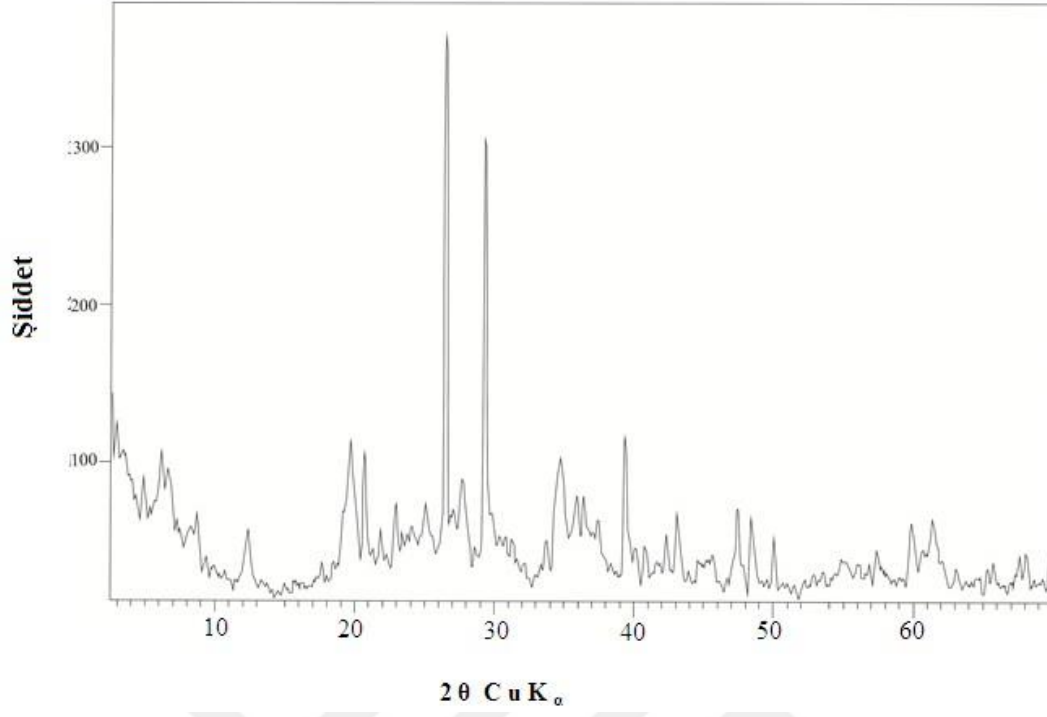
## 4.2. Isıl İşlem Sıcaklığının Mineral Yapısına Etkisi

### 4.2.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD)

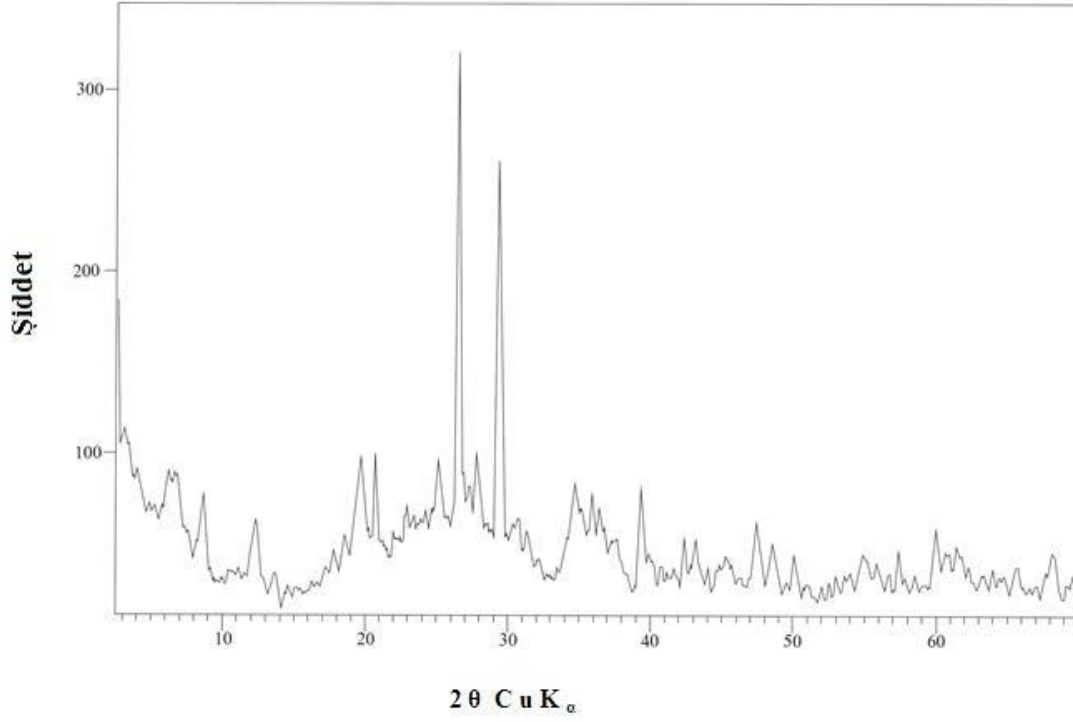
100°C-1000°C aralığında ısıl işlem uygulanmış toplam 10 kil örneğinin XRD desenleri (Şekil 4.6-4.12) aralığında verilmektedir. Uygulanan ısıl işlemle örneklerdeki mineral değişimi gözlenebilir.



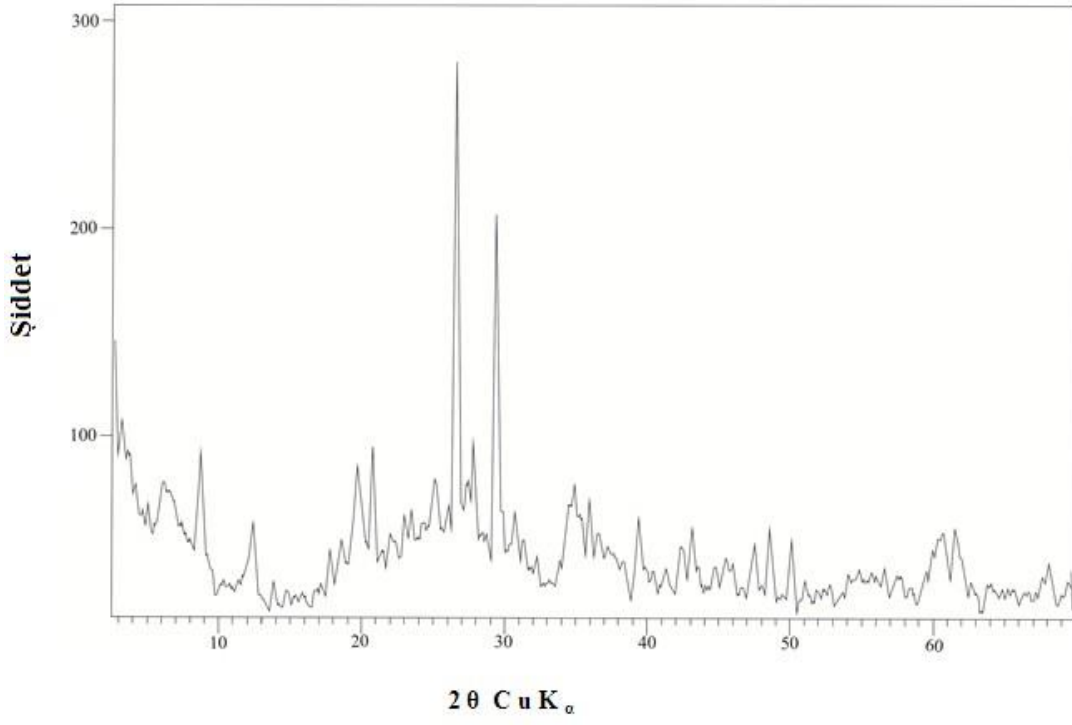
Şekil 4. 6. Bardakçı/Van killi örneğinin 100°C'deki XRD grafiği. S: smektit, İ: illit, Kao: kaolinit, Q: kuvars, F: feldspat, Kal: kalsit



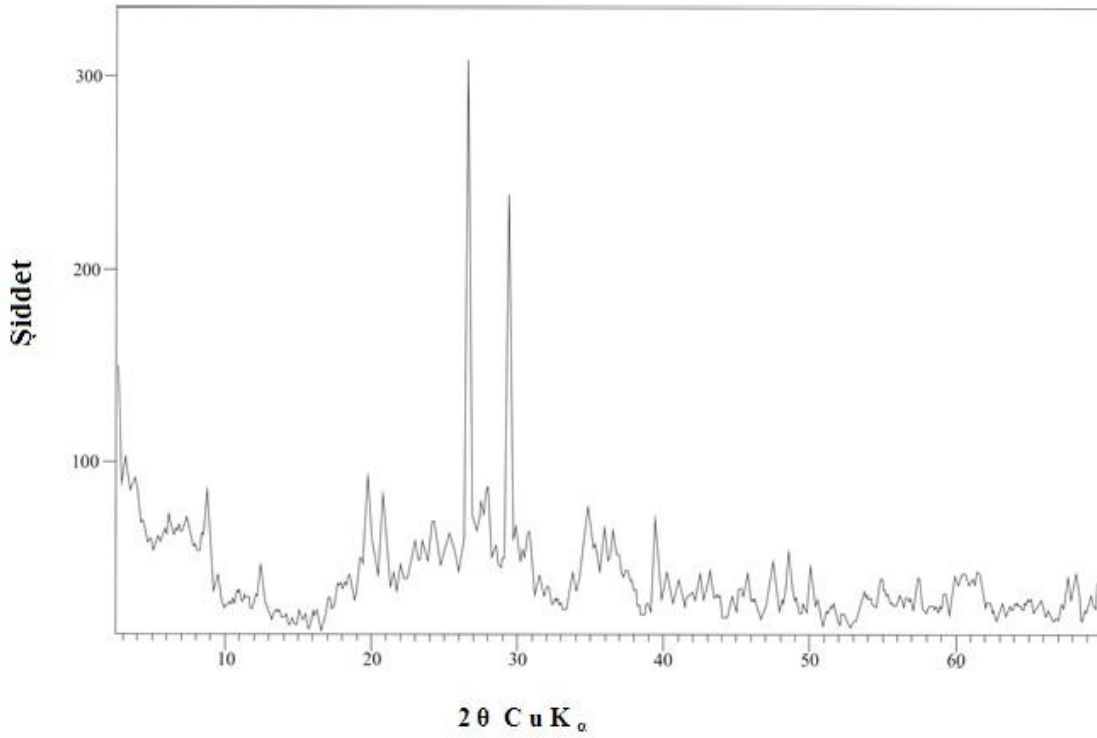
Şekil 4. 7. Bardakçı/Van killi örneğinin 200°C'deki XRD grafiği.



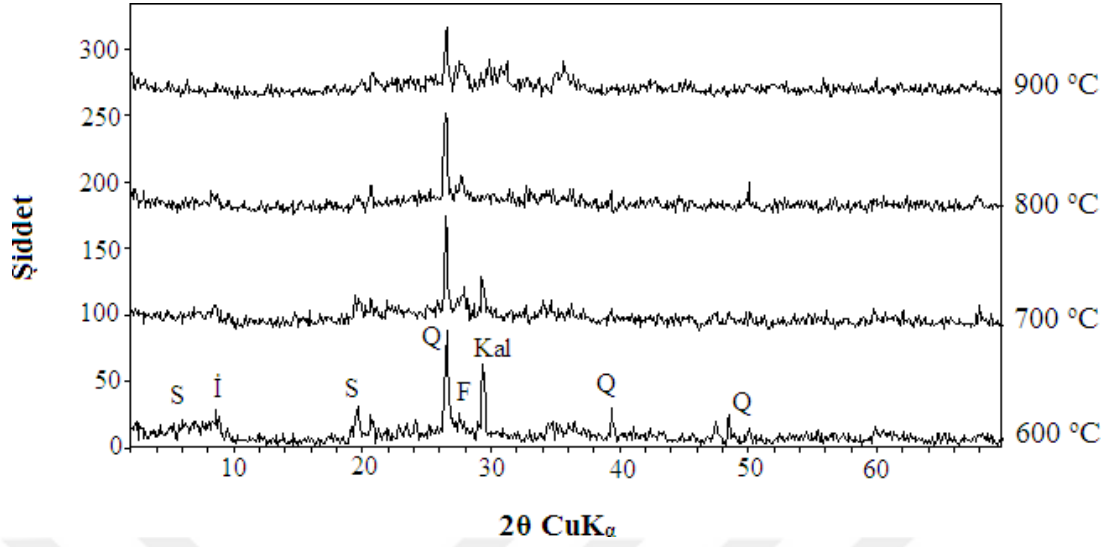
Şekil 4. 8. Bardakçı/Van killi örneğinin 300°C'deki XRD grafiği.



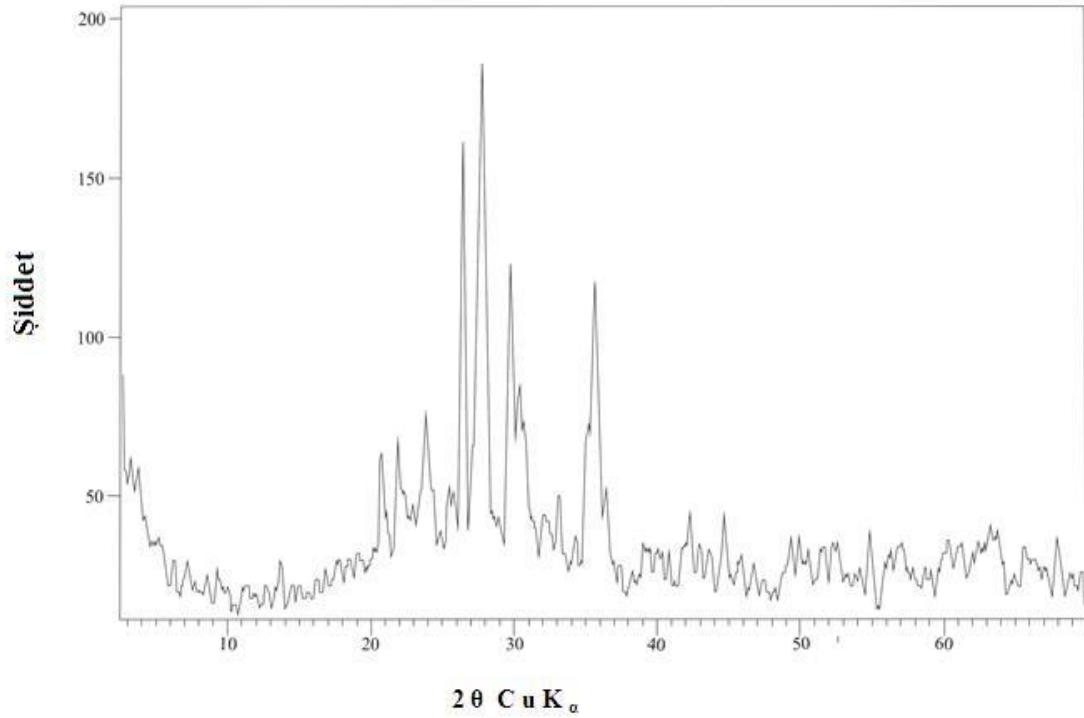
Şekil 4. 9. Bardakçı/Van killi örneğinin 400°C'deki XRD grafiği.



Şekil 4. 10. Bardakçı/Van killi örneğinin 500°C'deki XRD grafiği.



Şekil 4. 11. Bardakçı/Van killi örneğinin 600°C-900 °C'deki XRD grafiği S: smektit, İ: illit, Q: kuvars, F: feldspat, Kal: kalsit



Şekil 4. 12. Bardakçı/Van killi örneğinin 1000°C'deki XRD grafiği.

Isıl işlem uygulanmış örneklerin mineralojik analizlerine göre yapıda aşağıdaki mineraller tespit edilmiştir.

B100 °C



Kuvars, kalsit, az feldspat, az karışık tabakalı kil, çok az illit/mika grubu mineral, amorf malzeme, çok az kaolinit grubu mineral, çok az opal-CT, çok az dolomit, çok az klorit grubu mineral, talk grubu mineral, çok çok az amfibol grubu mineral, çok çok az zeolit grubu mineral, hematit

B200<sup>0</sup>C

Kuvars, kalsit, az karışık tabakalı kil, az feldspat grubu mineral, çok az illit/mika grubu mineral, amorf malzeme, çok az kaolinit grubu mineral, çok az dolomit, çok az klorit grubu mineral, çok az opal-CT, çok az zeolit grubu mineral, amfibol grubu mineral, hematit, götit

B300<sup>0</sup>C

Kuvars, kalsit, az feldspat grubu mineral, az karışık tabakalı kil, az illit/mika grubu mineral, amorf malzeme, çok az klorit grubu mineral, çok az kaolinit grubu mineral, çok az dolomit, çok az opal-CT, çok az zeolit grubu mineral, çok az amfibol, çok az hematit

B400<sup>0</sup>C

Kuvars, kalsit, az illit/mika grubu mineral, az feldspat grubu mineral, amorf malzeme, çok az karışık tabakalı kil, çok az klorit grubu mineral, çok az dolomit, çok az kaolinit grubu grubu mineral, çok az opal-CT, talk grubu mineral, amfibol grubu mineral, çok az zeolit grubu mineral, hematit

B500<sup>0</sup>C

Kuvars, kalsit, az illit/mika grubu mineral, az feldspat grubu mineral, amorf madde, çok az karışık tabakalı kil, çok az dolomit, çok az klorit grubu mineral, çok az opal-CT, çok az kaolinit grubu mineral, çok az talk grubu mineral, çok az zeolit grubu mineral, çok az hematit

B600<sup>0</sup>C

Kuvars, kalsit, feldspat, illit, amorf madde, smektit grubu kil

B700<sup>0</sup>C

Kuvars, kalsit, feldspat, amorf madde, illit, periklas, kristobalit

B800<sup>0</sup>C

Kuvars, feldspat, amorf madde, periklas

B900<sup>0</sup>C

Kuvars, feldspat, amorf madde, bassanit

B1000<sup>0</sup>C

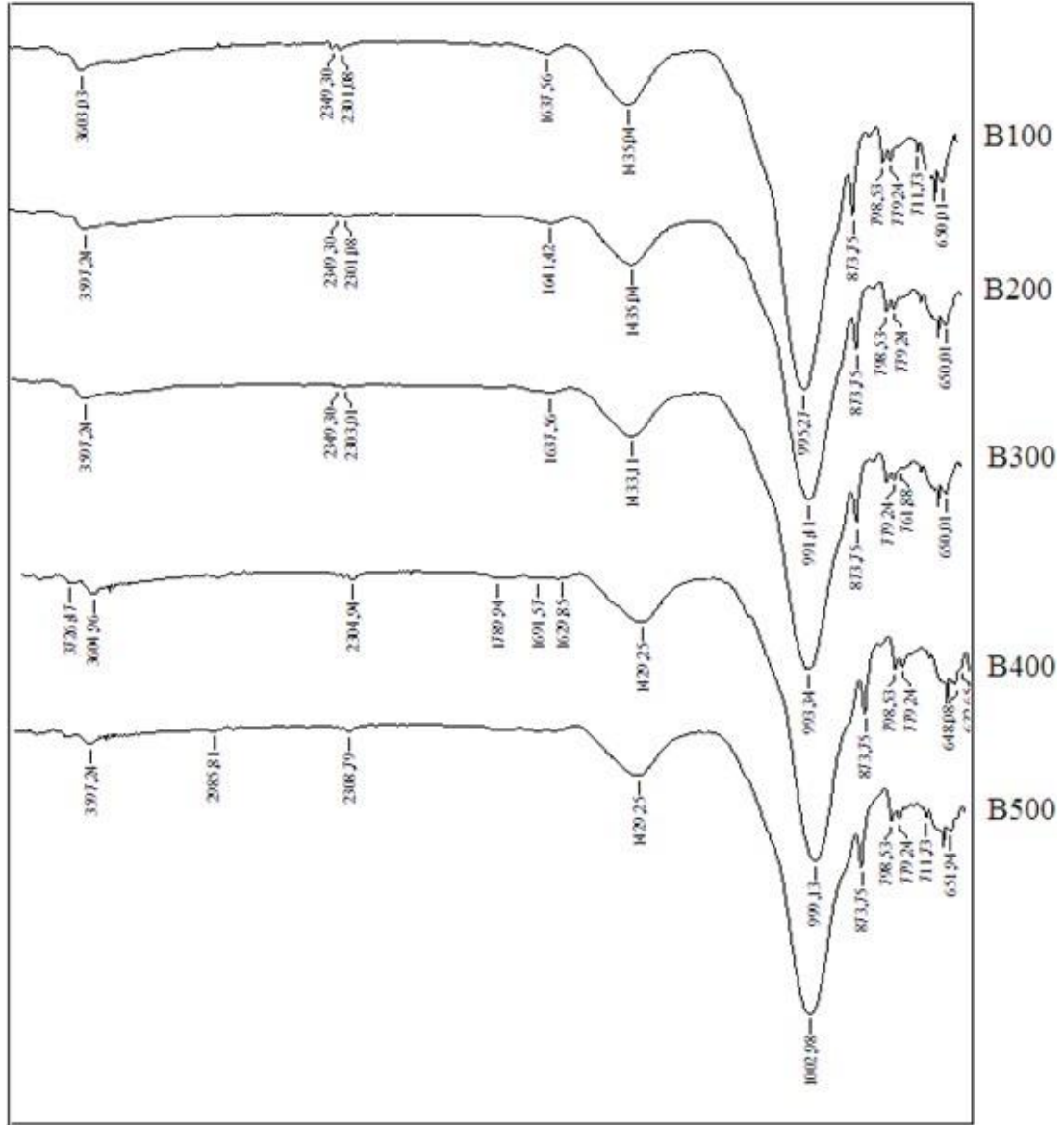
Feldspat grubu mineral, kuvars, az opal-CT, amorf malzeme, çok az dolomit, çok az hematit, çok az karışık tabakalı kil, çok az illit/mika grubu mineral, talk grubu mineral, çok az zeolit grubu mineral, çok az kaolinit grubu mineral, çok az klorit grubu mineral, çok çok az manyetit, amfibol grubu mineral.

Şekiller incelendiğinde orijinal örnekte değişik minerallere ait gözlenen pikler artan sıcaklıkla birlikte özellikle yüksek sıcaklıklardaki difraktogramlarda gözlenmemektedir. Bu durum paligorskit ve smektit minerallerinin kristal yapısının çöküp amorf hale gelmesinden kaynaklanmaktadır (Demir, 2008).

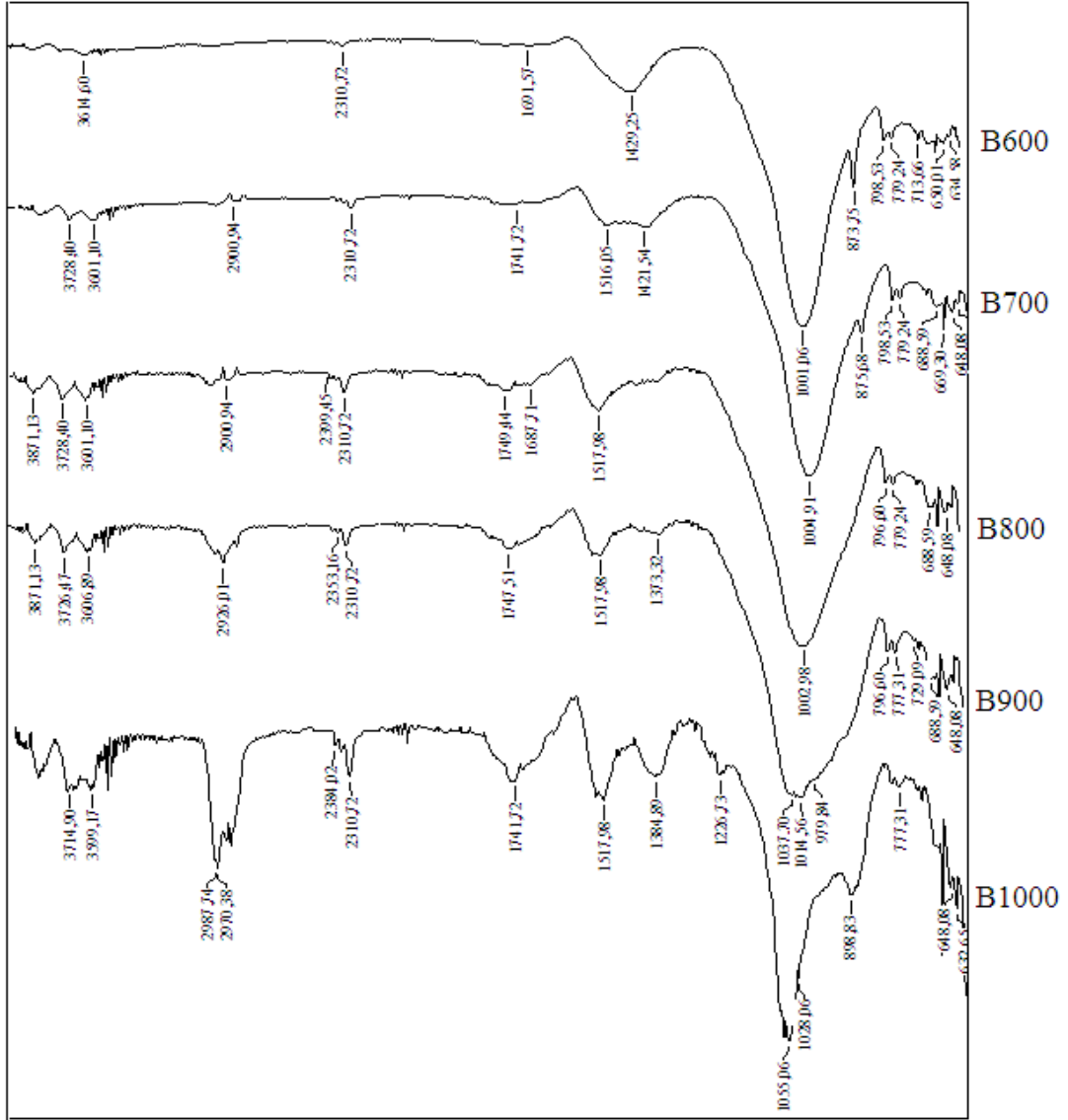
Klorit minerali 500°C-600°C sıcaklıkları arasında kristal yapısı ayrışmaya başlar ve 650°C’ de pik kaybolur. Kuvars minerali 1000°C ‘ye kadar da konumunu ve belirginliğini korumaktayken, Kalsit minerali yaklaşık 800°C’den sonra yapısı kaybolur ve sözde izler bırakır. Kaolinit minerali ise 600°C’den sonra tamamen kaybolur yalnız meta kaolinit yüksek sıcaklıklara kadar kalmaya devam eder. (Şekil 4.12)’ de görüldüğü gibi kuvars spesifik piki dışında hemen hemen varlıklarını artan sıcaklığa bağlı olarak kaybetmişlerdir.

Kullanılan X- ışınlarının birinci mertebeden saçılma açıları XRD desenlerinden okunarak tabakalı minerallerin katman kalınlıkları Bragg denkleminde (Eş.4.1) belirlenir. XRD analizlerinden örnekteki smektit mineralinin d(001) katman kalınlığı 14.2288 Å (1.42288nm) olarak belirlenmiştir. Bu değer (~ 15 Å)’a daha yakın bir değerde olduğundan dolayı Bardakçı/Van killi ham örneğinin Ca-M olduğu söylenebilir Na-M (d001, 1.2 nm=12 Å) ve Ca-M (d001, 1.5 nm=15 Å). Bu pik, 100-300 °C arasında uygulanan ısı ile pozisyonunu ve şiddetini korurken bu sıcaklıktan sonra pozisyonunu korurken yoğunluğunu azaltır. Sıcaklık arttıkça daha da azalır ve pikin konumu değişir (Sarıkaya ve ark. 2000).

#### 4.2.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)



Şekil 4.13. 100 °C-500 °C sıcaklık aralığında ısıl işlem görmüş örneklerin FTIR spektrumu.



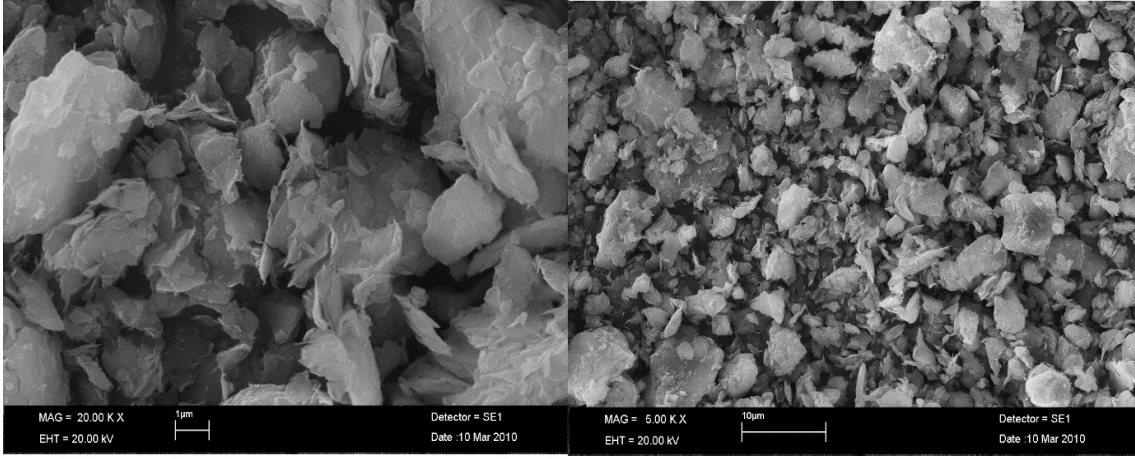
Şekil 4.13. 600 °C-1000 °C sıcaklık aralığında ısıl işlem görmüş örneklerin FTIR spektrumu.

Uygulanan ısıl işlem sıcaklığıyla birlikte, FT-IR spektrumlarında gözlenen piklere ait değerlendirme (Çizelge 4.3)'te yapılmıştır.

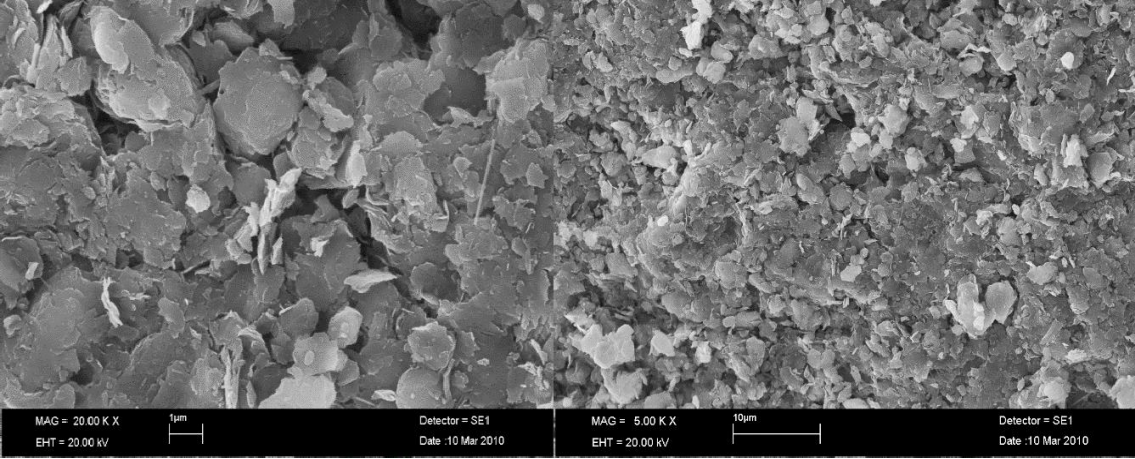
Çizelge 4. 3. FT-IR spektrum analizlerinde gözlenen piklere ait titreşim verileri

Orijinal	B100	B200	B300	B400	B500	B600	B700	B800	B900	B1000	
3604	3603	3597		3926-3604		3614	3728	3871			Kaolinitin Si-OH gruplarına ait OH grupları ve yüzeye fiziksel olarak bağlı su molekülleri titreşimi
3417					2985		2900				SiO-OH grubunun OH gerilme titreşimi
	2349-2301							2399			-CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub> gruplarının C-H titreşimi CH grupları Kalsitte CO <sub>2</sub> <sup>-2</sup> titreşimleri ve dolomit grubu titreşimleri
				1789				1749			Kuars ve silikatlar için overtonlar ve kombinasyon bantları
1641	1637			1691-1629							Silika matriksine hapsolmuş su moleküllerinin titreşimi
								1517			C-C titreşimi
1435	1435			1429							C-H titreşimi
					1002	1001	1004				Kaolinitte Si-O-Si bağlarında Si-O titreşimi
993				999							Si-O gerilme titreşimi
873											Al-Mg-OH titreşimi
798											Si-O-Si grubunun Si-O gerilme titreşimin ve Al-O-Si gerilme titreşimleri
779		761									OH gerilim titreşimi
711											Oktahedral SiF <sub>6</sub> <sup>-2</sup> türlerinin Si-F gerilimi
648				632	651		622-697				Al-O ve Si-O gerilim titreşimleri(OH deformasyonu İllit)

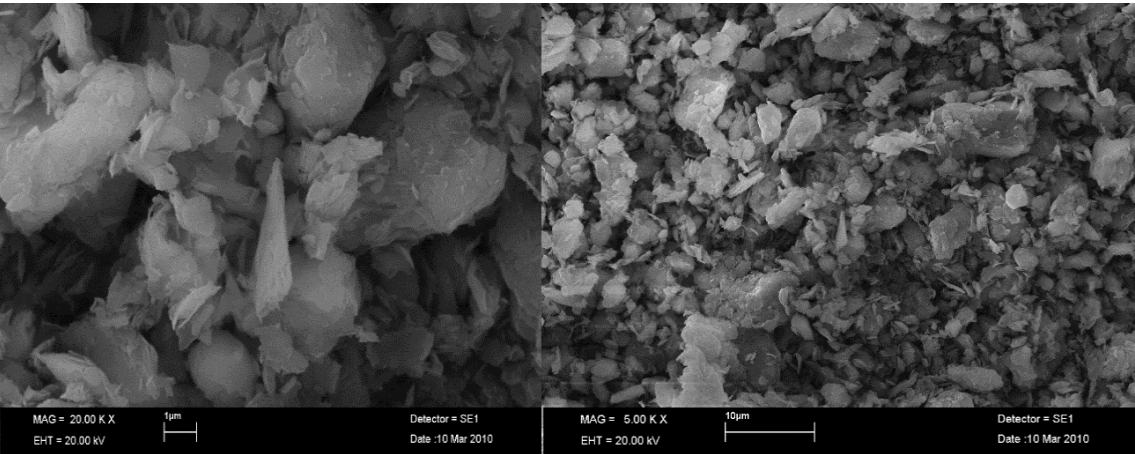
### 4.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)



B100



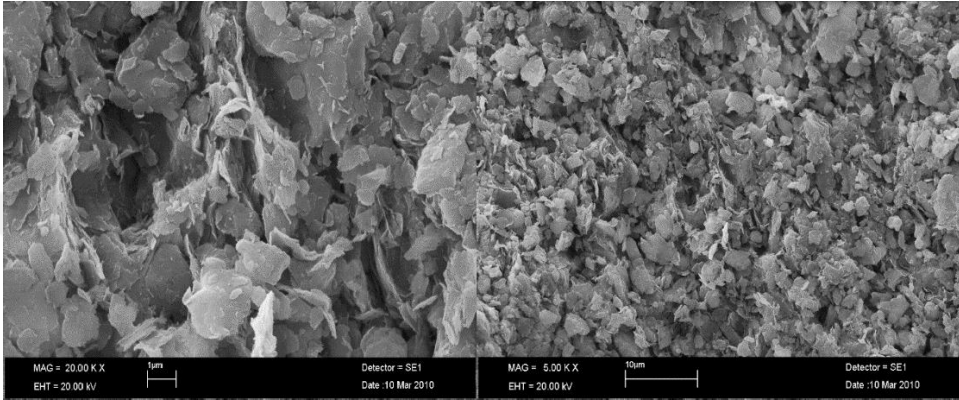
B200



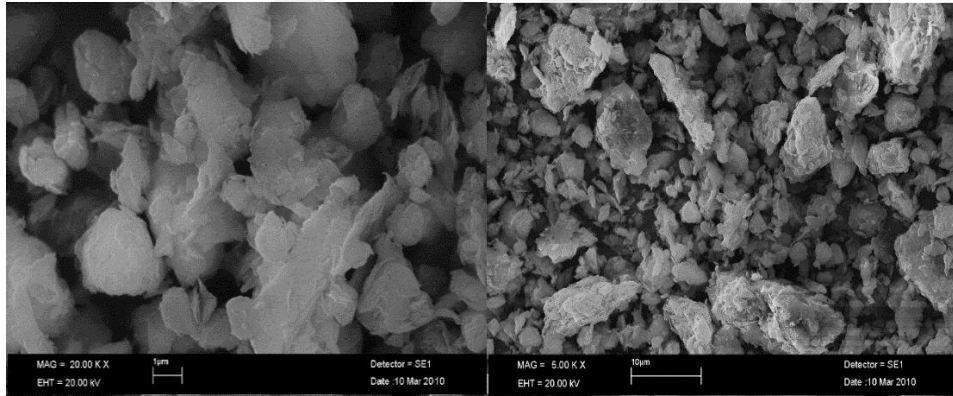
B300

Şekil 4.14. 100 °C-300 °C arasında ısıtılan ham kil örneklerinin SEM analizi.

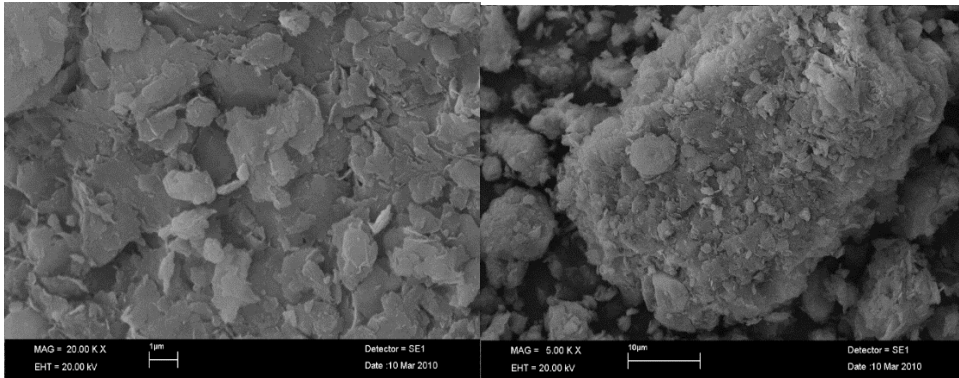
100°C - 300°C arasında ısıl işlem uygulanmış olan Bardakçı/Van ham killi örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde sıcaklığın artmasıyla beraber tabakalar arasındaki, gözeneklerdeki ve adsorplanmış haldeki suyun yapıdan ayrılmasıyla boşluklar artmaya başlamaktadır. Böylece kil örneğinin özgül yüzey alanı artmaktadır. Bu özelliklere sahip olması nedeniyle adsorpsiyon için uygun bir malzeme konumundadır (Demirel ve ark, 1995).



B400



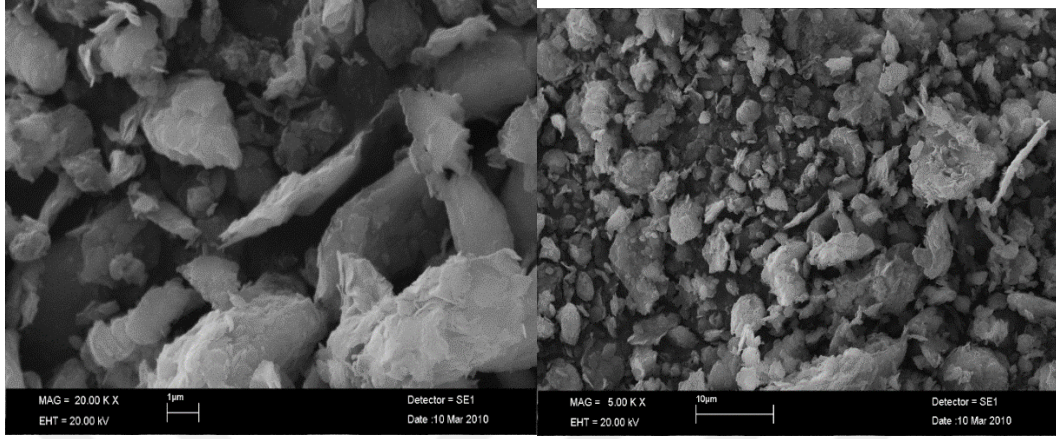
B500



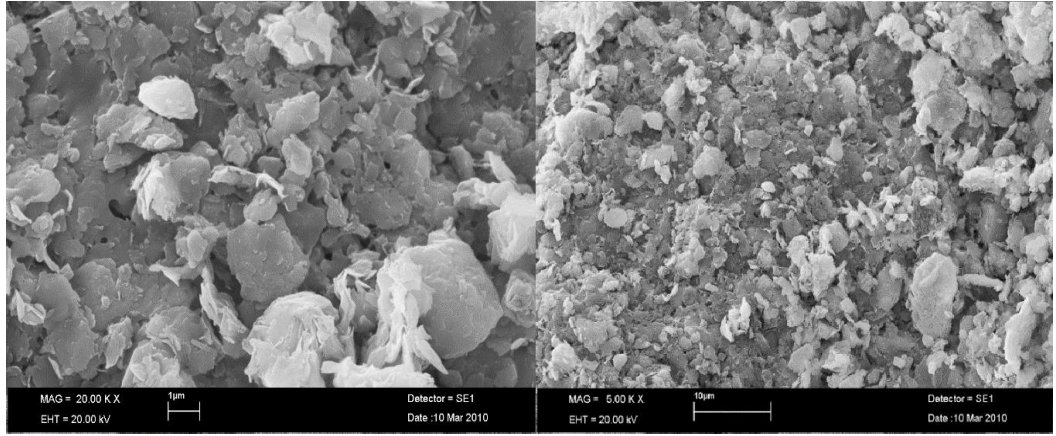
B600

Şekil 4.15. 400 °C-600 °C arasında ısıtılan ham kil örneklerinin SEM analizi.

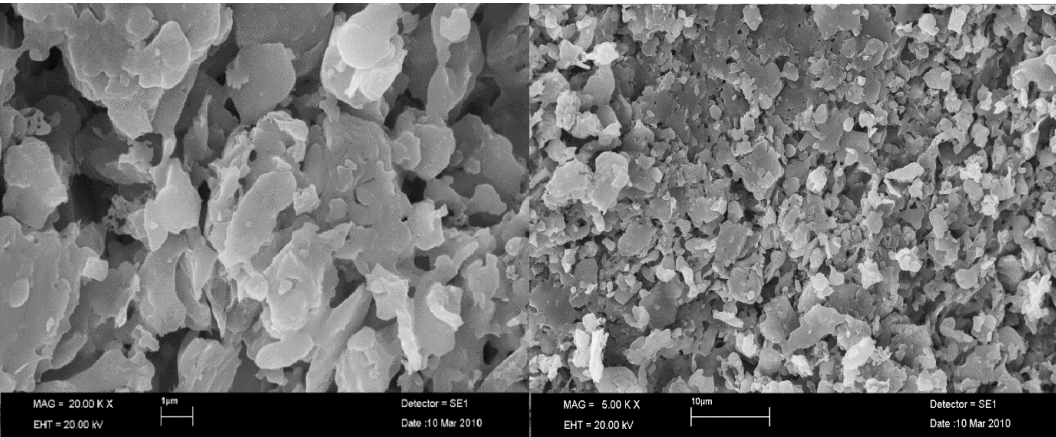
600 °C'ye kadar artan sıcaklığa bağlı olarak ham örnekteki minerallerin morfolojik değişimleri görülmektedir. Kümelenebilir oluşmaya başlamıştır.



B700



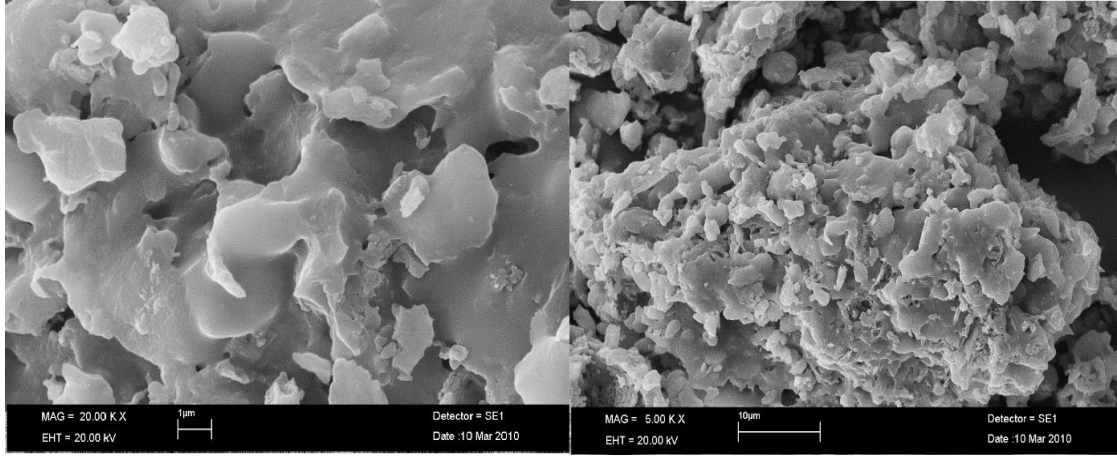
B800



B900

Şekil 4.16. 700 °C-1000 °C arasında ısıtılan ham kil örneklerin SEM analizi.



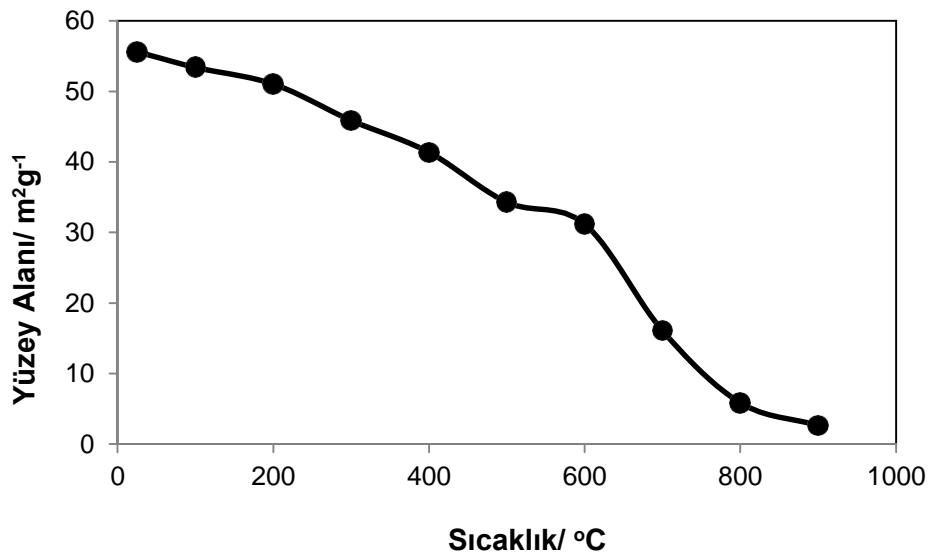


B1000

Şekil 4.16. 700 °C-1000 °C arasında ısıtılan ham kil örneklerin SEM analizi (devam).

(Şekil 4.16)'da 700 °C-1000 °C aralığındaki SEM görüntüleri incelendiğinde Bardakçı /Van ham killi örneğinde kristal yapı çökerek amorf bir yapı oluşturmakla beraber iri parçacıklar halinde kümelenmeler meydana gelmiştir. Yapısındaki safsızlıklar, su (dehidratasyon), OH (dehidroksilasyon)'ler ve CO<sub>2</sub> (dekarbonasyon)'ler uzaklaşır. Sıcaklık 1000 °C' ye yükselirken tüm mikro ve mezo gözenekler kaybolmaktadır. Böylece artan sıcaklıkla beraber tanecik boyutu artmış ve özgül yüzey alanı azalmıştır (Yalçın, 2010).

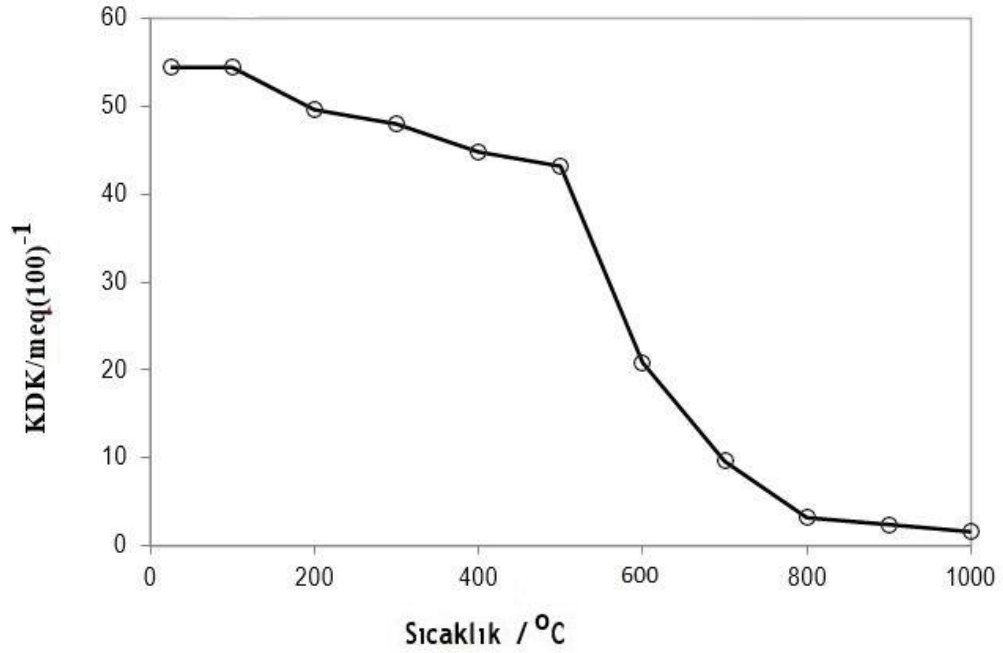
#### 4.2.4. Isıl işleme yüzey alanı değişimi



Şekil 4. 17. Bardakçı/Van Ham killi örneğinin sıcaklığa karşı yüzey alanı değişimi.

(Şekil 4.17) incelendiğinde yüzey alanının 500 °C'a kadar yavaş yavaş azaldığı, 600 °C'dan sonra ise daha hızlı düştüğü ve artan sıcaklığa bağlı olarak sifıra doğru yaklaştığı görülmektedir. Sıcaklık 900 °C'a ulaştığında, DTA eğrisinde de gözlenen ekzotermik pik ile kristal yapının giderek çöktüğü ve mikro- ve mezogözeneklerin ortadan kalkmaya başladığı söylenebilir.

#### 4.2.5. Isıl işleme katyon değiştirme kapasitesi (KDK) değişimi



Şekil 4. 18. Katyon değiştirme kapasitesi (KDK)'nin sıcaklıkla değişimi.

Katyon değiştirme kapasitesinin (KDK) ısı işlem sıcaklığı ile değişimi Şekil 4.18'de verilmektedir. Buna göre, 100-300 °C arasında hızlı ve 400-800 °C arasında yavaş düşmektedir. Yükselen sıcaklıkla birlikte kil minerallerinin kristal yapısı çöktüğü için KDK sifıra doğru yaklaşmaktadır.

KDK'ndeki düşmenin, karışık halde bulunan kil tabakalarındaki bozunmanın bir ölçüsü olduğu varsayılabilir. Bu varsayıma göre, herhangi bir t sıcaklığındaki KDK değerinin 100 °C'deki KDK değerine göre bağlı azalması aşağıdaki eşitlikle bozunma kesri ( $\alpha$ ) olarak tanımlanabilir.

$$\alpha = \frac{KDK(100^\circ\text{C}) - KDK(t)}{KDK(100)} \quad (4.2)$$

$\alpha$  bozunma sabiti, bozunmadan geride kalan kesre oranlandığında K bozunma sabiti elde edilir.

$$K = \alpha/(1-\alpha) \quad (4.3)$$

Bu bozunma sabiti termodinamik bozunma sabiti değildir. Ancak onunla paralel olarak değişen bir nicelik olarak düşünülebilir. Yani, sıcaklıkla değişim hızları aynıdır.

Van't Hoff eşitliklerinden,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (4.4)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + C \quad (4.5)$$

$\Delta H^{\circ}$  : belli sıcaklık aralığındaki bozunma entalpisi

R : evrensel gaz sabiti

T: mutlak sıcaklık

C: integral sabitidir.

(Şekil 4. 19)'da verilen  $\ln K-1/T$  grafiğinden ısı bozunmaya ilişkin değerlendirmeler yapılabilir.

“Eş. 4.5” Eşitlik bir doğru denkleminin olduğundan bu eşitlikten  $\Delta H^{\circ}$  bozunma entalpisini bulmak için (Şekil 4.19)'un eğimlerini kullanmak gerekir.

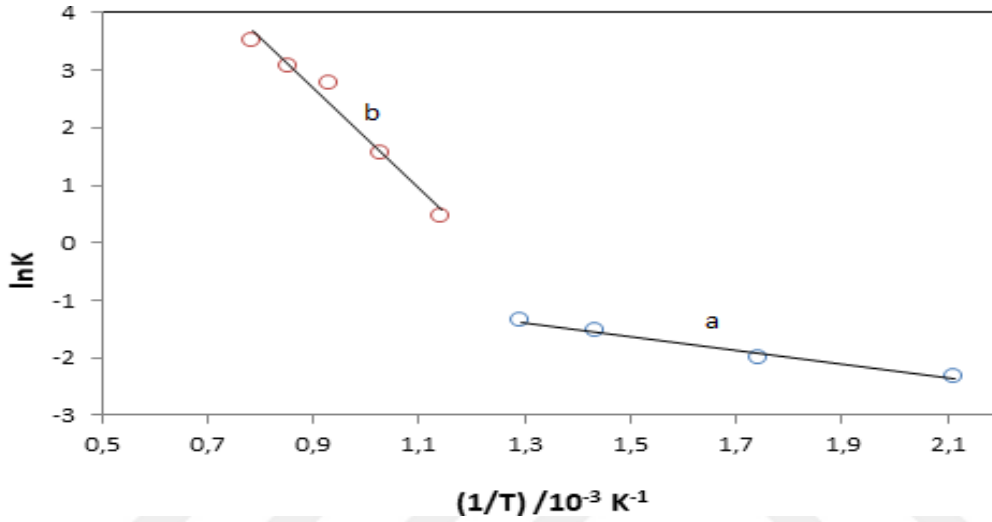
$$-\frac{\Delta H^{\circ}}{R} = -1,2213 = 10,1539 \text{ kJm}^{-1} \quad (4.6)$$

$$-\frac{\Delta H^{\circ}}{R} = -8,6536 = 71,9460 \text{ kJm}^{-1} \quad (4.7)$$

(Şekil 4.19)'da görülen a doğrusu 100 °C - 500 °C arasındaki bozunmayı göstermektedir. Bu doğrunun eğiminden bozunma entalpisi 10,1539 kJmol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu değer fiziksel olaylardaki entalpi değişimine yakın olduğundan ısı işleme tabi tutulan ham Bardakçı/Van killi örneğin fiziksel bozunmaya uğradığı söylenebilmektedir.

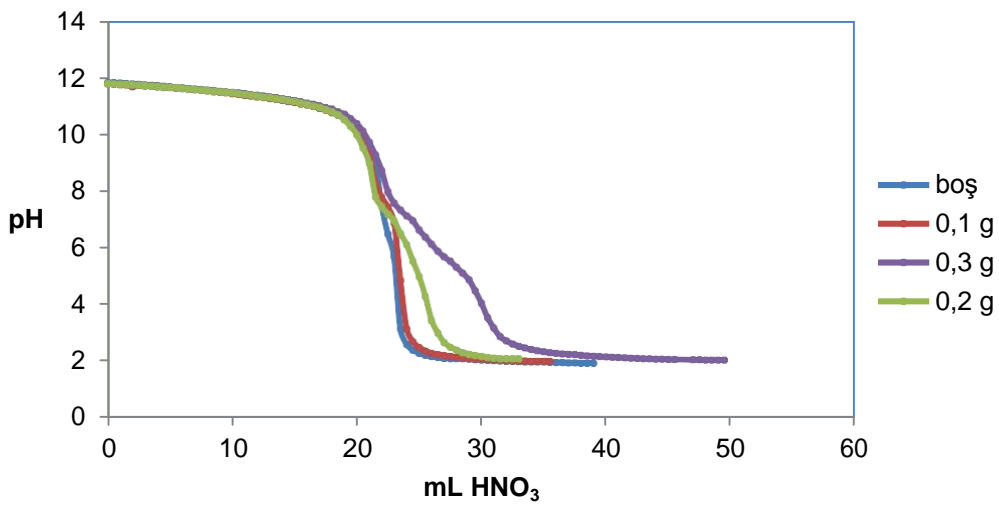
(Şekil 4.19)'daki b doğrusu ise 600 °C-1000 °C arasındaki bozunmayı göstermektedir. Bu doğrunun eğiminden hesaplanan bozunma entalpisi 71,9460 kJmol<sup>-1</sup>

'dur. Bu değer kimyasal olaylardaki entalpi değerine yakın olduğundan ısı işleme tabi tutulan ham Bardakçı/Van killi örneğin kimyasal bozunmaya uğradığı söylenebilmektedir. Gerçekleşen bu kimyasal bozunma örneğin kristal yapısını etkilemeden katyon değiştirme kapasitesinde düşüşe neden olmaktadır (Sarıkaya ve ark., 2000). Söz konusu sıcaklıklar arasındaki en önemli kimyasal değişme dehidroksilasyon olayıdır.

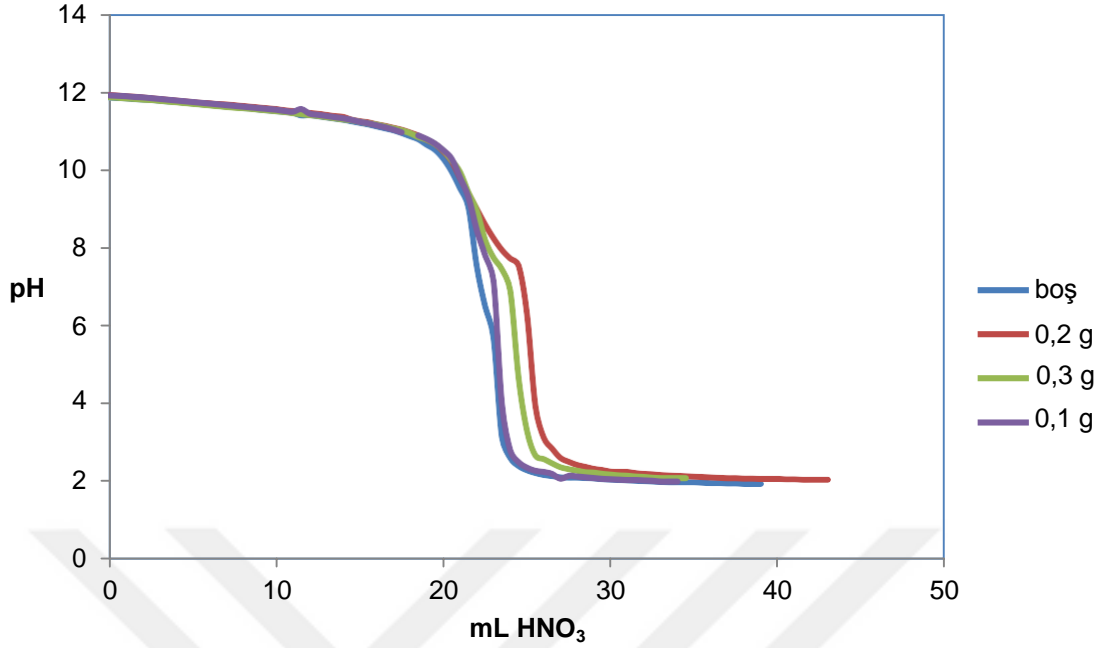


Şekil 4. 19. Termodinamik denge sabiti ile orantılı olduğu varsayılan bozunma sabitinin  $1/T$  ile değişimi a) 100 °C-500 °C ve b) 600 °C-1000 °C.

#### 4.2.6. Isıl işlem uygulanan örneklerin sıfır yük noktası (pzc) tayini



Şekil 4. 20. Bardakçı /Van killi malzemesinin 500 °C' deki deneysel potansiyometrik kütle titrasyon eğrisi.

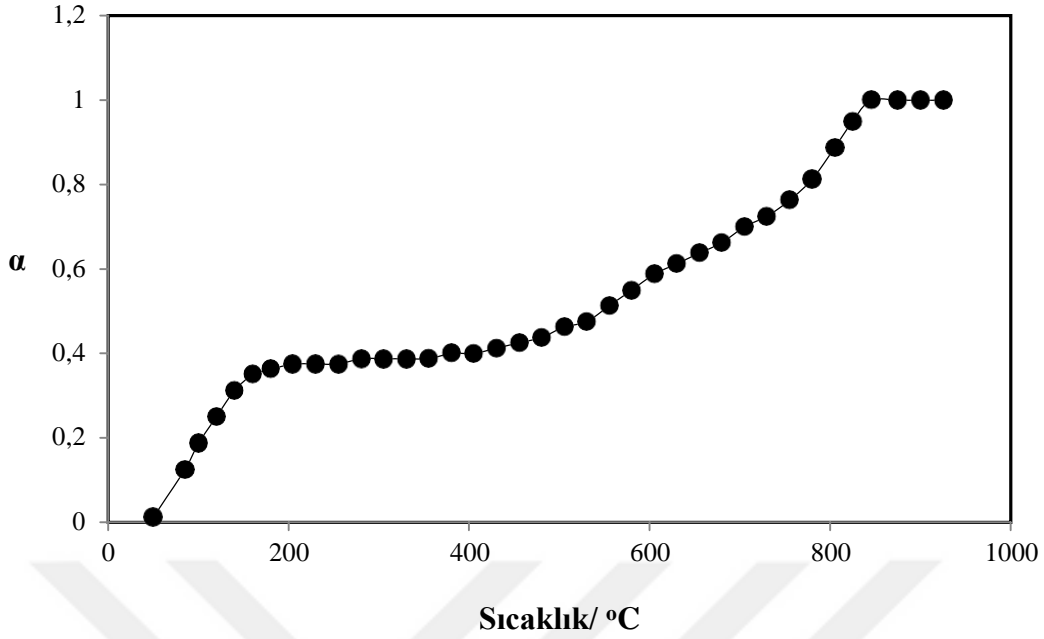


Şekil 4. 21. Bardakçı /Van killi malzemesinin 800 °C' deki deneysel potansiyometrik kütle titrasyon eğrisi.

Sıfır yük noktası tayini deneyinde başlangıç olarak Bardakçı/Van ham örneğin doğal haldeki  $pH_{\text{doğal}}$  değeri 8.12 olarak ölçülmüştür. Bardakçı/Van ham örneği için potansiyometrik kütle titrasyonu yöntemiyle belirlenen deneysel eğriler (Şekil 4.2) orijinal ve (Şekil 4.20) 500 °C, (Şekil 4.21) 800 °C sıcaklıkları için verilmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi farklı kütleler ve boş çözelti için deney eğrileri elde edildi. Çizilen bu titrasyon eğrilerinden farklı kütleler ve boş çözeltinin kesiştiği nokta  $pH_{\text{pzc}}$  değeri 2.5 olarak belirlendi.  $pH_{\text{pzc}}$  değerinin altındaki pH'lar da negatif türlerle etkileşim, daha yüksek pH'lar da ise pozitif yüklerle etkileşime girilebilir.

### 4.3. Isıl İşlem Kinetiği

Bardakçı / Van ham killi malzemenin TG-DTA eğrisi (Şekil 4.3)'de yukarıda verilmiştir. TG verilerinden sıcaklığın yaklaşık her 10 K yükselmesiyle belirlenen kütle kayıplarının 925 °C'da sabit kalan toplam kütle kaybına oranlanmasıyla  $\alpha$  bozunma kesri elde edilir. Bozunma kesrinin  $t$  (°C) sıcaklığı ile değişimi (Şekil 4.22)'de sunulmuştur.



Şekil 4. 22.  $\alpha$  bozunma kesrinin sıcaklığa bağlı grafiği.

Bu değişimden dehidrasyon ve dehidroksilasyona ait iki bölge görülmektedir. Geride bozunmadan kalan kütle kesrine  $(1-\alpha)$  denirse bozunma hızı  $(d\alpha/dt)$  için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n = Ae^{-E/RT}(1-\alpha)^n \quad (4.8)$$

Burada,  $k$  bozunma hız sabiti,  $n$  bozunma tepkimesinin derecesi,  $A$  üstel önu faktörü,  $E$  bozunma aktivasyon enerjisi,  $T$  sıcaklık ve  $R$  evrensel gaz sabitidir.

(4.8). Eşitlikten  $n=1$  koşulunda integrali alındığında,

$$\int \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^2} = -\frac{1}{1-\alpha} + \frac{1}{1-\alpha} \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{1-\alpha} \right] \quad (4.9)$$

doğrusal eşitliği elde edilir.

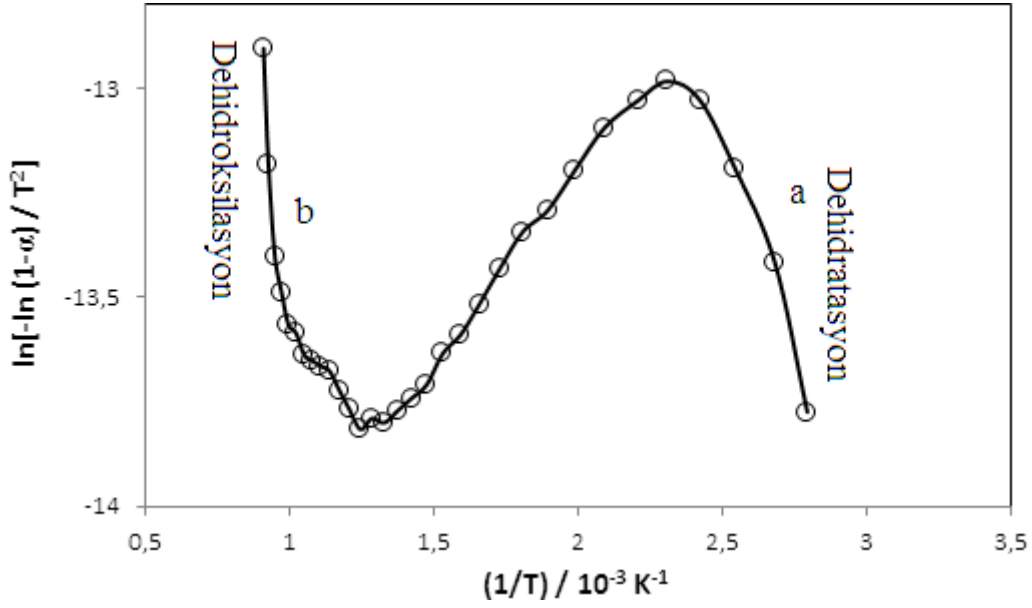
$\beta = dT/dt$  ısıtma hızı,  $(AR/\beta E)(1-2RT/E)$  sıcaklıkla değişmediği varsayılan birimsiz bir niceliği göstermektedir.  $\int \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^2}$  Değerlerinin  $1/T$  değerleri ile grafiği (Şekil 4.23)'de verilmektedir. Şekilde dehidrasyon ve dehidroksilasyon bölgelerinin olduğu sıcaklık aralıklarında eğimleri farklı olan iki doğru elde edilmiştir.  $\beta = 20 \text{ Kdk}^{-1}$  olduğundan bu doğruların eğim ve kaymalarından  $E$  ve  $A$  değerleri hesaplanmıştır. Bu

nicelikler kullanılarak a (dehidratasyon) ve b (dehidroksilasyon) bölgeleri için hız eşitlikleri;

$$K_a = A e^{-E_a/RT} = -8,2559 e^{-16,246} \quad (4.10)$$

$$K_b = A e^{-E_b/RT} = -4,5084 e^{-77,3168} \quad (4.11)$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 4. 23. Orijinal örneğin a. dehidratasyon b) dehidroksilasyon Arrhenius sabitlerinin belirlenmesi için Coast-Redfern denklemi ile elde edilen  $\ln \left[ \frac{L}{(n-1)u-|u|} \right] - 1/T$  grafiği.





## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan killer, üretimi ve talebi sürekli olarak artan endüstriyel hammaddelerin başında yer almaktadır. Bu yüzden Bardakçı/Van yöresinde bulunan ve yıllardır çanak çömlek yapımında kullanılan killi toprağın mineralojik yapısının incelenmesi ve herhangi bir endüstriyel alanda kullanılıp kullanılamayacağına araştırılması amacı taşıyan tez çalışmasında Bardakçı/Van killi örneğinin bazı fizikokimyasal ve mineralojik özellikleri üzerine ısı işlemin etkisi X-ışını floresans spektroskopisi (XRF), endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometrisi (ICP-MS), X-ışınları difraksiyonu (XRD), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TGA), fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM), katyon değiştirme kapasitesi (metilen mavisi adsorpsiyonu) ve sıfır yük noktası (pzc) tayini gibi analiz yöntemleriyle incelendi.

Örnek üzerinde yapılan X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) analizi ile içerisinde bulunan metal oksitlerinin yüzdelerinin (Çizelge 4.1)'de %2.4 Na<sub>2</sub>O, %1.4 MgO, %14.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %55.4 SiO<sub>2</sub>, %7.5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %3.6 CaO şeklinde olduğu görüldü.

Killi ham örneğe uygulanan XRD analizlerinden, kuvars, kalsit, smektit (montmorillonit), amorf madde, feldspat, kaolinit, serpantin grubu mineral, tridimit, illit, mika ve karışık tabakalı kil mineralleri gibi kil ve kil dışı mineraller belirlendi. Isıl işlem sıcaklığına dayalı olarak elde edilen difraktogramlar incelendi. İnceleme sonucunda difraktogramlarda görülen piklerin konum ve şiddetleri sıcaklık artışıyla beraber değiştiği ve ısı işlem sıcaklığı 1000 °C'de iken (Şekil 4.1)' görünen bazı piklerin kaybolduğu görüldü. Bu durumun, smektit gibi kil minerallerinin kristal yapısının çöküp amorf bir yapıya dönmesinden kaynaklandığı belirlendi.

Bardakçı/Van killi örnekleri üzerinde yapılan SEM analizinde elde edilen görüntüler incelendi. İnceleme sonucunda ısı işlem sıcaklığının artmasına paralel olarak görüntülerde kil ve kil dışı minerallerin spesifik şekillerinde değişikliklerin olduğu ve bu değişikliklerin XRD verileri ışığında yaklaşık olarak 500 °C'de killi örneklerin yapısındaki safsızlıkların ve H<sub>2</sub>O (dehidratasyon), OH (dehidroksilasyon), CO<sub>2</sub> (dekarbonasyon)'lerin uzaklaştığı anlaşıldı. Isıl işlem sıcaklığının 1000 °C olduğu andaki görüntülerde sinterleşme ile tüm mikro ve mezo gözenekler kaybolmaktadır. Böylece

artan sıcaklıkla beraber tanecik boyutunun arttığı ve yüzey alanının küçülüp sifıra yaklaştığı görüldü. (Şekil 4.17)'deki bilgilerde bunun doğruluğunu kanıtlar niteliktedir.

Termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçları (Şekil 4.3) ışığında incelendi ve üç ayrı kütle kaybının meydana geldiği bantlar görüldü. Bunlar. %4.5 tabakalar arasında adsorbe olmuş suyun ayrılması (dehidratasyon), % 2.3 OH (dehidroksilasyon)' ve %6.0 CO<sub>2</sub> (dekarbonasyon) reaksiyonlarına ait kütle kayıpları olduğu anlaşıldı. FTIR ve XRD sonuçlarına bakıldığında sıcaklık artışı ile beraber killi toprağın içinde bulunan kil, kil dışı mineraller ve safsızlıkların yapılarında bulunan bağların titreşim bantları (Çizelge 4.3)'ün verileriyle XRD analizinin sonuçlarının paralellik gösterdiği anlaşıldı.

Metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemiyle belirlenen orijinal Bardakçı / Van killi örneğin kation değiştirme kapasitesi (KDK) 54,4 meq/100 g olarak belirlendi. Isıl işleme tabi tutulan örneklerin verilerine göre hazırlanan (Şekil 4.18) grafiği incelendi ve sıcaklık artışı ile birlikte kil minerallerinin yapısının bozulması ve tabakalar arası mesafenin gittikçe azalması nedeni ile grafikteki eğrinin giderek sifıra yaklaştığı ve bu sonucun XRD verilerini desteklediği görüldü

Ham örneğe 100-1000 °C sıcaklıkları arasında ısıl işlem uygulanmış ve bu sırada gözlenen değişimlerden kinetik ve termodinamik değerlendirmeler yapılmıştır. Termal bozunmaya ilişkin dehidratasyon ve dehidroksilasyon ( $\Delta H^\circ$ ) bozunma entalpisi, KDK'nin ısıl işlem sıcaklığı ile değişiminden belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, 500 °C'tan önceki bozunmanın fiziksel, üzerindeki sıcaklıklarda ise kimyasal olduğunu göstermektedir. Orijinal örneğe ait termal analiz verilerinden (TGA, DTA) Coats-Redfern eşitliklerinin kullanılmasıyla dehidratasyon ve dehidroksilasyonuna ait aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri belirlenmiştir. Tüm örneklerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile belirlenen yüzey alanlarının uygulanan ısıl işlem sıcaklığı ile düşme eğilimi gösterdiği belirlenmiştir.

Bardakçı/Van bölgesine ait killi ham örneğe uygulanan ısıl işlem ve TG-DTA, XRD, XRF, KDK, SEM, ICP-MS, FTIR analizleri sonucunda Ca-M tipi bir killi örnek olduğu ve yapılan bir sınıflandırma göz önüne alındığında (Bkz. Bölüm 4.1.1) kırmızı pişen killer sınıfına girdiği (Semiz, 2018) ve evcil hayvan atıklarının emilimi için Ca-M'in gelişmekte olan bir pazar alanı oluşturduğu anlaşıldı. Bununla birlikte, hayvan yemi hazırlamasında bağlayıcı olarak da kullanılabilir. Bu nedenle evcil hayvan kumu olarak

kullanılması bakımından önemli bir potansiyele sahip olduğu düşünölmektedir. Asit aktivasyonu ile ağartma toprağı ve bitkisel yağların rafinasyonunda filtre malzemesi ve soda aktivasyonu ile kaliteli ve şişme oranı yüksek sodyum bentonitin elde edilmesi gibi daha birçok teknolojik yöntemle kullanım alanı genişletilebilir bir hammadde olduğu anlaşıldı.





## KAYNAKLAR

- Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah, L. 2003. Adsorption of Phenol Using Different Types of Activated Bentonites. *Separation and Purification Technology*. **33**: 1383-5866.
- Alemdaroglu, T., Akkus, G, Onal M., Sarıkaya. Y., 2003. Investigation of the surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal treatment, *Turk J. Chem.*, **27**: 675 – 681.
- Alkan, E., 2008. *Bardakçı Kili Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Uzaklaştırılması ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi*. (Yüksek Lisans tezi). Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Anonim, 1992. *VI. Plan, ÖİK Özel İhtisas Kurumu Raporları*.
- Anonim, 2019. (<http://www.marbleport.com/dogal-kaynaklar/32/bentonit>)
- Arasan, T., 2015. *Kil Karakterizasyonunda Ön İşlemlerin Etkisi ve Uygulamaları*. (yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi. Malatya.
- Alexander, J.A., Zaini, M.A.A., Abdulsalam, S., El-nafaty, U.A., Arok, e O.U., 2018. Physicochemical characteristics of sorface modified Dijah-Monkin bentonit. *Particulate Science And Thecnology An İnternational Journal* **36**: 567-569.
- Ateş, Y., 2010. *Van Gölü Havzası Killerinin Minerolojik, Fiziksel, Kimyasal Özellikleri ve Kullanım Alanlarının Belirlenmesi*. (Doktora tezi). Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Bailey, S.W., 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Am. Miner.*, **65**: 1-7.
- Bailey, S.W., 1980. *Structures Of Layer Silicates, In: Crystal Structures Of Clay Minerals And Their X-ray İdentification*. 9780903056083. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. 485.
- Bayram, H., Önal, M., Yılmaz, H., Sarıkaya, Y., 2010. Thermal analysis of a white calcium bentonite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **101 (3)**: 873-879.
- Baysal, E., 2015. Neolitik Dönem Kişisel Süs Eşyaları: Yeni Yaklaşımlar ve Türkiye'deki Son Araştırmalar. *TÜBA-AR* **18**.
- Beall, G. W., 2003. The use of organo-clays in water treatment. *Appl. Clay Sci.*, **24**: 11-20.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2006. General introduction: Clays, clay minerals and clay science. *Handbook of Clay Science*. 5-6.
- Berger, G. 1941., The structure of montmorillonite. *Chem. Weekblad*, **38**: 42-43.
- Brindley, G.W., Pedro, G., 1972. *Report of the AIPEA Nomenclature Committee*. **4**: 3-4.
- Cantuaria, M.L., De Almeida, N., Ambrósio, F., Nascimento, E.S., Vieir ,M.G., 2016. Adsorption Of Silver From Aqueous Solution Onto Pre-Treated Bentonite Clay: Complete Batch System Evaluation. *J. Cleaner Prod.*, **112**: 1112-1121.
- Chihi, R. Blidi, I., Trabelsi-Ayadi, M., Ayari F., 2019. Elaboration And Characterization Of A Low-Cost Porous Ceramic Support From Natural Tunisian Bentonite Clay. *Elsevier* **22 (2-3)**: 188-197.
- Clarke, M.G., 1989. Industrial Clays: A Special Review. *Industrial Minerals Division Metal Bulletin plc*.

- Çalışkan Kılıç, N., Gökırmak Söğüt, E., Savran, A., Rıza Kul, A., Kubilay, Ş., 2017. Removal Of Cu(II) and Cd(II) İons From Aqueous Solutions Using Local Raw Material As Adsorbent: A Study İn Binary Systems. *Desalination and Water Treatment*. **75**: 132-147.
- Demir, E., 2008. *Isıl İşlemin Bir Bentonitin Katyon Değişirme Kapasitesi, Adsorbsiyon, Gözenekliliği, Yüzey Alanı Ve Yüzey Asitliği Gibi Bazı Fizikokimyasal Özelliklerine Etkisi*. (Doktora tezi). Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Demirel, H., Karapınar, N. ve Akça, K., 1995. Bentonit ve Diğer Killerin Absorbant Olarak Kullanımı. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan*, İzmir.
- Eberl, D. and Hower, J., 1976. Kinetics of illite formation. *Geological Society of America Bulletin*, **87**: 1326-1330.
- Gökırmak Söğüt, E., 2015. *Çaldıran –Van Diatomiti: Modifikasyonu ve Fizikokimyasal Özellikleri*. (Doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Gözütok, T., 2015. Kil Minerallerinin Oluşumu. Jeoloji Mühendisliği <https://www.slideshare.net/tolgaztk/kil-ve-kil-mineralleri>.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. 1982. Adsorption Surface Area And Porosity. *Academic Press, 2<sup>nd</sup> ed.* London. 303.
- Grim, R.E. and Güven, N., 1978. Bentonites-Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology, *Elsevier, New York, 24*: 256.
- Grim, R.E., 1962. *Applied Clay Mineralogy*. 8. Mcgraw-hill., New York. p. 422
- Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy: 2.*, McGraw-Hill Book Company. New York, 31 125.
- Işık, E.C. ve Beyarslan, M., 2016 Türkméntokat-Karatepe (Eskişehir) Bölgesi Yumrulu Sepiyolitlerinin (Lületaşı) Mineralojik Özellikleri ve Karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimi Dergisi*, **28 (2)**: 73-82.
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y. ve Barut, A. 1997. Türkiye Bentonit Potansiyeline 161. Genel Bir Bakış. *2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu* 16-17 Ekim 1997, İzmir.
- Joshi, R.C., Achari, G., Horsfield, D., Nagaraj, T.S., 1994. Effect Of Heat Treatment On Strength Of Clays, *Journal of Geotechnical Engineering*, **120**: 1080-1088,
- Kahraman, S., 2008. *Bir Smektit Mineralinin Kristallığı, Yüzey Alanı ve Gözenekliliği Üzerine Asit Aktivasyonunun Etkisi*. (Doktora tezi). Ankara üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S., Badogiannis, E., 2001. Thermal Treatment Of Kaolin: The Effect Of Mineralogy On The Pozzolanic Activity. *Appl. Clay Sci.*, **20**: 73-80.
- Karagüzel, C., Çetinel, T., Boylu, F., Çinku, K., Çelik, M.S., 2009 (Na, Ca) Bentonitlerin Soda ve Mgo İle Aktivasyonu Ve Sondaj Çamuru Olarak Kullanılması. *Uygulamalı Kil Bilimi*, **48 (3)**: 398-404.
- Karakaya, M. Ç. 2006. Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri. *Bizim Büro Basımevi*, Ankara.

- Karakaya, N., Çelik Karakaya, M., Faure, K., 2007. Doğukaradeniz Bölgesi Kil Minerallerinin Oluşumu ve Kökeni. *S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg.*, **23**: 1-2.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R., 1976. *Introduction to Ceramics*. Second Edition, John Wiley and Sons. New York. 1032.
- Kuşçu, M., Yıldırımlar, Ş., 2016. Ilgın Kömür Yatakları Alt Killerinin Jeolojik ve Ekonomik Özelliklerinin Araştırılması. *Afyon Kocatepe üniversitesi fen ve mühendislik bilimleri dergisi*. **16 .025801**: (368-383).
- Loughan, F.C., 1969. *Chemical weathering On The Silicia Minerals*. New York, Amerikan Elsevier Pub. Co. 154.
- Malayoğlu, U., Akar, A., 1995. Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22 Nisan. 1995, İzmir.
- Moore, D.M., and Reynolds, Jr.R.C., 1997. *X- ray Diffraction and İdentification And Anaysis Of Clay Minerals*. 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University Press, pp. New York. 387.
- Murray, H.H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, **34**: 39-49.
- Murray, H.H., 2000. Traditional And New Applications For Kaolin, Smectite, And Palygorskite: A General Overview. *Applied Clay Science*, **17(5)**: 207-221.
- Okamoto, M., 2006. Recent Advances İn Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: An Overview From Science To Technology. *Mater. Sci. Technol.*, **22**: 756-779.
- Önal M., Sarıkaya Y., 2007. Thermal Behavior Of a Bentonite, *Journal of Thermal Analysis And Calorimetry* **90 (1)**: 167-172.
- Özgüven, F.E., (2011). *Bir Bentonitik Kil İçindeki Smektit Mineralinin Nicel Olarak Belirlenmesi*. (Yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara.
- Parker, J.C., Zelazny, J.W. and Amos, D.F., 1980. Swelling Components Of Compacted Ca Montmorillonite, *Clays and Clay minerals*. **28**: 135-141.
- Sabah, E. ve Çelik, M.S., 2006. *Atık Sulardaki Kirleticilerin Sepiolit İle Uzaklaştırılması*. *Kibited*. **1(1)**: 55-72.
- Sarikaya, Y., Önal, M., Baran, B., Alemdaroğlu T., 2000. The Effect Of Thermal Treatment On Some Of The Physicochemical Properties Of A Bentonite. *Clays Clay Miner.*, **48**: 557-562.
- Sarıkaya, Y., Ulusuy, H., Bozdoğan, İ., 1987. Magnezit ve Dolomitli Bir Kilin Adsoplama Özellikleri Üzerine Isıl Aktivasyonun Etkisi. *III.Ulusal kil sempozyumu*. 161-167.
- Semiz, B., 2018. Characteristics of Clays From Pamukkale (Denizli) Region, And Their Usability in Ceramic Sector. <https://www.researchgate.net/publication/329669625>.
- Tahberer, S., 2006. *Adana Arkeoloji Müzesi'ndeki Helenistik ve Roma Dönemleri, Terracotta Figürinlerin Yapım Tekniklerinin Araştırılması ve Uygulanması*. (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi. Sosyal Bilimler Enstitüsü. Adana.

- Tarkan, D., 2015. *Doğu Catalhöyük Neolitik Dönem Çanak Çömleğinin Kil Kullanımı Ve Kaynakları Bakımından İncelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Trümer, A., Ludwig, H.-M., Schellhorn, M. Diedel, R., 2019. Effect of a Calcined Westerwald Bentonite as Supplementary Cementitious Material On The Long-Term Performance Of Concrete. *Applied Clay Science.*, **168**: 36-42.
- Von Gross, A.F.K. and Guggenheim, S. 1989. Dehydroxylation of Ca- and Na-montmorillonite. *American Mineralogists*, **74**: 627-636.
- Wentworth, S.A., 1970. *Illite*, *Clay Science*. **3**: 140-155.
- Yalçın, D., 2000. *Atık Sulardaki Ağır Metallerin Bentonitlerle Temizlenmesi*. (Yüksek Lisans Semineri). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yalçın, E., 2010. *Bentonit Killeri Üzerinde Etilen Glikol Monoetil Eteradsorbsiyonu*. (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Zivica, V., Palou, M.T., 2015. Physico- Chemical Characterization Of Thermally Treated Bentonite, *Composites part B: Engineering*. **68**:. 436-445.
- Zuzana, O., Annamaria, M., Silvia, D.,Jaroslav, B., 2012. Effect of Thermal Treatment On The Bentonite Properties. *Arhiv Za Tehnicke Nauke*, **7(1)**: 49-56.



## ÖZ GEÇMİŞ

1984 yılında Hakkâri'de doğdu. İlk ve orta öğretimini Hakkâri'de tamamladı. Lise'yi İstanbul'da Bayrampaşa Sabit Büyük Bayrak Lisesinde tamamladı. Lisans hayatına 2007 yılında Van Yüzüncü Yıl üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazanarak başladı. 2012 yılında Kimya Bölümünden mezun oldu. 2012-2016 yılları arasında Rekor Tente ve Branda A.Ş ve 2016-2018 yılları arasında Nevan Mimarlık Şirketlerinde kimyagerlik yaptı.



T.C  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: ...../...../20.....

Tez Başlığı / Konusu:

*Bardakcı / Man. Kilitleri Barz. Fizikokimyasal ve  
Mineralojik Özellikleri Üzerine İst. İsl. İsmail  
E. İ. İ. İ.*

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam .....*73*..... sayfalık kısmına ilişkin, ...../...../..... tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *kurumun* intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % .....*6*..... (*6*.....) dır.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimededen daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: *Yakup Barz*

Öğrenci No: *12911210223*

Anabilim Dalı: *Kimya Anabilim Dalı*

Programı: .....

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI  
UYGUNDUR

ENSTİTÜ ONAYI  
UYGUNDUR

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

(Unvan, Ad Soyad, İmza)