

**HİDROFOBİK ORGANİK BİLEŞİKLERİN  
(HOCs)  
ULTRASONİK İŞLEM UYGULANMIŞ  
PİROFİLİT MİNERALİ ÜZERİNE  
ADSORPSİYONU**

**AZAT ÖZYILMAZ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN**

**ŞUBAT – 2007**

**HİDROFOBİK ORGANİK BİLEŞİKLERİN (HOCs)  
ULTRASONİK İŞLEM UYGULANMIŞ PİROFİLİT MİNERALİ  
ÜZERİNE ADSORPSİYONU**

**AZAT ÖZYILMAZ**

**Mersin Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği  
Ana Bilim Dalı**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı  
Doç.Dr. SAVAŞ ŞENER**

**MERSİN  
ŞUBAT - 2007**

## ÖZ

Bu çalışmada, ultrasonik işlem sırasında oluşan akustik kavitasyonun pirofilit minerallerinin özgül yüzey alanları üzerine etkisi ve bunun sonucunda hidrofobik organik bileşiklerin pirofilit minerali üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit minerali adsorbent olarak kullanılmıştır. 7,03 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülen pirofilit mineralinin özgül yüzey alanı 50 saatlik ultrasonik işlem uygulaması sonunda 108 m<sup>2</sup>/g'a çıkarılmıştır.

Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit mineralleri için yapılan denge çalışmalarında da adsorpsiyon dengesi en iyi Freundlich adsorpsiyon denge modeli ile ifade edilmiştir. Naftalin için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 628,32 mg /g , 1111,11 mg /g olarak bulunmuştur.

Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit mineralleri için yapılan kinetik çalışmalarında yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmış; her iki numunede de adsorpsiyon kinetiği en iyi yalancı ikinci derece kinetik denklemi ile ifade edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Pirofilit; Ultrasonik İşlem; Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar; Adsorpsiyon

## ABSTRACT

In this study, the effect of acoustic cavitation by ultrasonic treatment on the specific surface area of pyrophyllite mineral, adsorption of hydrophobic organic compounds on pyrophyllite and suitability of the adsorption to the adsorption models are studied.

In adsorption experiments natural and ultrasonically treated pyrophyllite mineral samples are used as adsorbents. The specific surface area of 7.03 m<sup>2</sup>/g is increased to 108 m<sup>2</sup>/g after the ultrasonic treatment for 50 hours.

The adsorption isotherms for natural and ultrasonically treated pyrophyllite minerals stability studies the adsorption stability is the best expressed with the Freundlich adsorption isotherm model. The maximum adsorption capacities of natural and ultrasonically treated pyrophyllite minerals for naphthalene are calculated as 628.32 mg /g and 1111.11 mg /g, respectively.

In kinetic studies, pseudo first order and pseudo second order kinetic models are applied to the natural and ultrasonically treated pyrophyllite samples. The adsorption kinetic is best expressed with the pseudo second order kinetic equation for both of the samples.

**Keywords:** Pyrophyllite; Ultrasonic Treatment; PAHs; Adsorption

## TEŞEKKÜR

Tezimin amacına ulaşmasında bilimsel katkılarının yanı sıra maddi ve manevi desteklerini de benden esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. Savaş ŞENER'e,

Çalışmalarım boyunca bana destek olan sevgili dostlarım Burcu GÜVEN'e, Ersin ve Cevdet CANAN'a

Benim bugünlere gelmemi sağlayan, eğitimimde maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen SEVGİLİ AİLEME teşekkürü bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>ÖZ</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b>	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI.....</b>	<b>5</b>
2.1. ADSORPSİYON.....	5
2.1.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları.....	6
2.1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	7
2.1.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	8
2.1.3.1. Langmuir modeli.....	9
2.1.3.2. Freundlich modeli.....	10
2.1.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli.....	10
2.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	11
2.1.5. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler.....	14
2.2. ADSORBENT MADDELER.....	14
2.2.1. Adsorbent Yüzeyinin Aktifleştirilmesi.....	15
2.2.1.1. Aktivasyon teknikleri.....	15
2.2.2. Özgül Yüzey Alanının Artırılması.....	16
2.2.2.1. Asit aktivasyonu.....	16
2.2.2.2. Baz aktivasyonu.....	17
2.2.2.3. Isıl aktivasyonu.....	17
2.2.2.4. Tane boyutunun küçültülmesi.....	18
2.2.3. Yüzey Alanı Artırılması Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	18

2.3. ELEKTRİKSEL ÇİFT TABAKA VE ZETA POTANSİYELİ.....	19
2.4. PİROFİLİT.....	21
2.4.1. Genel Yapısı ve Özellikleri.....	21
2.4.1.1. Kristal yapısı.....	22
2.4.1.2. Pirofilitin katman yapısı.....	24
2.5. ÇOKHALKALI AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAHs).....	24
2.5.1. Aromatik Bileşikler.....	24
2.5.2. Hidrokarbonlar.....	25
2.5.2.1. Benzen serisi.....	25
2.5.2.2. Çok halkalı hidrokarbonlar.....	25
2.5.3. Aromatik Hidrokarbonların Genel Özellikleri.....	26
2.5.3.1. Aromatik hidrokarbonların kimyasal özellikleri.....	27
2.6. ULTRASONİK DALGA.....	28
2.6.1. Ultrasonik Proseslerin Mekanizmaları.....	29
2.6.2. Ultrasonik Dalgaların Kil Minerallerine Etkisi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	31
<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>32</b>
3.1. MATERYAL.....	32
3.1.1. Pirofilit Numunesi.....	32
3.2.2. Naftalin Numunesi.....	32
3.2. METOT.....	32
3.2.1. Ön Hazırlama ve Zenginleştirme Deneyleri.....	32
3.2.1.1. Kırma öğütme ve eleme.....	33
3.2.1.2. Boyutlandırma ile zenginleştirme.....	33
3.2.2. Doğal Pirofilit Stok Çözeltisinin Hazırlanması.....	33
3.2.3. Doğal Pirofilit Numunesine Uygulanan Ultrasonik İşlem.....	34
3.2.4. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Pirofilit Stok Çözeltisinin Hazırlanması.....	34

3.2.5. Naftalin Stok Çözeltisinin Hazırlanması.....	34
3.2.6. Naftalinin Dalga Boyunun Belirlenmesi.....	35
3.2.7. Naftalinin Standart Grafiğinin Çıkarılması.....	35
3.2.8. Adsorpsiyon Deneyleri.....	35
3.2.8.1. Doğal pirofilit numunesi ile yapılan adsorpsiyon deneyler.....	35
3.2.8.2. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesi ile yapılan adsorpsiyon deneyleri.....	36
3.2.9. Özgül Yüzey Alanı Ölçümleri.....	36
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....</b>	<b>37</b>
4.1. PİROFİLİT HAM CEVHER NUMUNESİNİN MİNERALOGİK ANALİZİ.....	37
4.2. ULTRASONİK İŞLEM UYGULANMIŞ PİROFİLİTİN ÖZGÜL YÜZEY ALANIN BELİRLENMESİ.....	39
4.3. ADSORPSİYON DENEYLERİ.....	40
4.3.1. Doğal Pirofilit Numunesi ile Yapılan Adsorpsiyon Deneyleri.....	40
4.3.1.1. Adsorbent olarak kullanılan doğal pirofilitin freundlich adsorpsiyon izotermi.....	42
4.3.1.2. pH'ın doğal pirofilitin adsorplama kapasitesine etkisi.....	44
4.3.1.3. Doğal pirofilitin kinetik çalışmaları.....	46
4.3.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Pirofilit Numunesi ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Hesaplamaları.....	48
4.3.2.1. Adsorbent olarak kullanılan ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin freundlich adsorpsiyon izotermi.....	50
4.3.2.2. pH'ın ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin adsorplama kapasitesine etkisi.....	52
4.3.2.3. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin kinetik çalışmaları.....	54
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>56</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Pirofilitin genel özellikleri.....	22
Çizelge 4.1. Pirofilit numunesinin kimyasal bileşimi.....	38
Çizelge 4.2. Boyutlandırma işlemi ile zenginleştirilmiş pirofilit numunelerinin kimyasal analiz sonuçları.....	38
Çizelge 4.3. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin özgül yüzey alanı sonuçları.....	39
Çizelge 4.4. Doğal pirofilit mineralinin dengede adsorpladığı madde miktarı.....	41
Çizelge 4.5. Doğal pirofilit numunesinin Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri.....	42
Çizelge 4.6. pH'ın, naftalinin doğal pirofilit ile adsorpsiyonuna etkisi.....	45
Çizelge 4.7. Doğal pirofilitin yalancı birinci ve ikinci derece kinetik denklem verileri.....	46
Çizelge 4.8. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit mineralinin dengede adsorpladığı madde miktarı.....	49
Çizelge 4.9. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesinin Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri.....	50
Çizelge 4.10. pH'ın, naftalinin ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit ile adsorpsiyonuna etkisi.....	53
Çizelge 4.11. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin yalancı ikinci derece kinetik verileri.....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Bir çözelti içersinde adsorbent partikülü.....	5
Şekil 2.2. Elektriksel çift tabaka – difüz kısmı.....	20
Şekil 2.3. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli.....	21
Şekil 2.4. Pirofilitin kristal yapısı.....	23
Şekil 2.5. Pirofilitin katman yapısı.....	24
Şekil 2.6. Naftalinin molekül yapısı.....	26
Şekil 2.7. Ultrasonik kabarcık yapısı.....	30
Şekil 4.1. Ham pirofilit numunesinin x-ışını difraktogramı.....	37
Şekil 4.2. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin zamana karşı yüzey alanı değişimi.....	39
Şekil 4.3. Naftalinin doğal pirofilit ile adsorpsiyonunda ortamda kalan naftalin derişiminin zamanla değişimi.....	40
Şekil 4.4. Adsorbent olarak kullanılan doğal pirofilit numunesinin adsorpsiyon denge eğrisi.....	41
Şekil 4.5. Doğal pirofilit numunesinin zamana karşı $q_{den}$ değişimi.....	43
Şekil 4.6. Doğal pirofilit numunesinin lineer Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	44
Şekil 4.7. pH'ın, naftalinin doğal pirofilit ile adsorpsiyonuna etkisi.....	45
Şekil 4.8. Doğal pirofilitin yalancı ikinci derece kinetik denklem grafiği.....	47

Şekil 4.9. Naftalinin ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit ile adsorpsiyonunda ortamda kalan naftalin derişiminin zamanla değişimi.....	48
Şekil 4.10. Adsorbent olarak kullanılan ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesinin adsorpsiyon denge eğrisi.....	49
Şekil 4.11. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesinin zamana karşı qden değişimi.....	51
Şekil 4.12. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesinin lineer Freundlich adsorpsiyon izotermini.....	52
Şekil 4.13. pH'ın, naftalinin ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit ile adsorpsiyonuna etkisi.....	53
Şekil 4.14. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin yalancı ikinci derece kinetik grafiği.....	55

## 1. GİRİŞ

Çevre kirliliği dünyanın pek çok yerinde özellikle son 20 yılda güncel hayata girmiş, acilen çözüm bekleyen bir problemdir. Polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAHs) ekolojik dengede yapmış oldukları tahribat sadece Türkiye’de değil, dünyada da çözümleri aranan sorunlar haline gelmiştir. Petrol ve petrol türevi olan PAH’lar, kullanım esnasındaki hatalar ve ihmaller sonucunda, petrol dökülmesi ve fosil yakıtların tamamen yanmadan atılmalarıyla çevreye bulaşan, ekosistemlerde uzun süre kalabilen kirletici sınıflandırdılar [1].

Çevreye dökülen PAH kirliliğinin etkisi uzun ve kısa süreli olabilir. Uzun süreli etki henüz iyi bilinmezken, kısa süreli etki yayılarak kaplama veya havasız bırakma ve zehirlenme şeklindedir. Bunlardan kaplama veya havasız bırakma ışığın geçişini ve çözünmüş oksijeni azaltma, deniz kuşlarına zarar verme ve havasız bırakma şeklinde olmaktadır. PAH potansiyel mutajenik, tetrojenik, karsinojenik özellikleri bilindiği için Çevre Koruma Ajansı (EPA) öncelikli kirleticiler arasında sınıflandırmıştır [2, 3]. Çeşitli kaynaklardan doğaya verilen ve sonunda okyanus ve denizlere ulaşan PAH’ların bir kısmı, çeşitli olaylar sonucu zamanla gözden kaybolur fakat bu kirlenmenin sona erdiğini göstermez. Hidrofobik özelliklere sahip olan PAH’lar suda çözünmeyip, dağılarak veya askıda kalarak suyu sararlar [4]. Su ortamlarında çökmelerinin bir sonucu olarak göl, nehir, nehir ağzı ve okyanuslarda büyük PAH sedimentlerini oluştururlar. Deniz sedimentlerindeki PAH konsantrasyonları  $1 \times 10^{-4}$  mg/g’den 0,1 mg/g sediment’e kadar değişebilir [5]. Sahil ekosistemlerinde yağların varlığının anlaşılması oldukça önemlidir. Bu ekosistemlerdeki yüksek PAH seviyeleri insan sağlığını bozar ve deniz ortamındaki kurulu dengeyi de tahrip eder. Deniz yüzeyine düşen PAH’ların yaklaşık %25’i bir gün içinde buharlaşır. Kalanın büyük bir kısmı emülsiyon haline dönüşür ve küçük tanecikler halinde suya karışır. Taneciklerin ağır metal ihtiva edenleri de dibe çökerek sedimentleri oluştururlar ve böylece yeni bir problemin doğmasına sebep olurlar. Petrolün bir kısmı emülsiyon haline gelmeden fotolitik olarak, bir kısmı da mikroorganizmalar tarafından parçalanır.

Toksik ve tehlikeli olan aromatik yapılı organik kirleticilerin bazıları non-polar özelliklerinden dolayı (HOCs) olarak da adlandırılır. Adsorpsiyon yöntemi hidrofobik organik bileşiklerin gideriminde yaygın olarak uygulanmaktadır. Bu yöntemde, aktif karbon en çok kullanılan adsorbent olmasına karşın yüksek maliyetinden dolayı daha ucuz, kolay ve yaygın olarak temin edilebilen doğal maddelerin alternatif kullanımı son yıllarda yoğun araştırma konularını oluşturmaktadır.

Kil mineralleri genellikle suda ıslanır ve polar yüzey özelliği gösterir (hidrofiliktir) ve bu özeliğinden dolayı hidrofilik/polar organik kirleticilerin gideriminde yaygın olarak kullanılmakta, ancak hidrofobik organik bileşiklerin adsorpsiyonunda başarısız kalmaktadır. Bu sorunu aşmak için, kil minerallerinin yüzeyleri daha önceden organik yüzey aktif maddeleri (surfactant) ile adsorplanıp hidrofobik yapılarak, sulu çözeltilerdeki HOCs gideriminde etkin bir şekilde kullanılmaya çalışılmıştır [6,7,8]. Ancak bu yöntem uygulama zorlukları ve yeniden kazanım gücünü nedeniyle istenilen başarıya ulaşamamaktadır.

Doğada birkaç mineral doğal hidrofobik karaktere sahiptir. Bunlardan ikisi pirofilit ve talk mineralleridir. Hidratlı alüminyum silikat olan pirofilit ( $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ) ile hidratlı magnezyum silikat olan talk ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) heterojen kristal yapısına sahiptir [9]. Yapısal heterojen özellik, kristallerin yüzeylerini de enerjik olarak heterojen yapar. Su molekülleriyle hidrolize olmuş yan yüzeyler hidrofilik (suda ıslanabilen) özellik gösterirken, sınırlı iyonik yer değiştirme nedeniyle alt ve üst tabakalı yüzeyler (basal yüzeyler) elektriksel olarak nötrdür ve Van der Waals bağı ile birbirlerine bağlanarak hidrofobik (suda ıslanmaz) özellik gösterirler [10]. Pirofilitin ve talk minerallerinde bazal yüzeyinin hidrofobik karakteri deneysel olarak sırasıyla  $79,2^\circ$  [11] ve  $65^\circ$  [12] olarak ölçülen temas açısı ile ispatlanmıştır.

Hidrofilik özellikteki yanal yüzeylere polar karakterdeki iyon ve moleküller (boyarmaddeler, ağır metal iyonları, vb.) adsorplanabilirken; hidrofobik bazal

yüzeyle ise nonpolar özellikteki moleküller (petrol türevleri, HOCs, vb.) adsorplanabilir.

Ancak, pirofilit ve talk mineralleri suda şişmeyen (non-swelling) özellik gösterir ve iyon yer değiştirme kapasiteleri, zeolit (100-500 meq/100g) ve bentonit (75-100 meq/100 g) gibi kil minerallerine göre oldukça düşüktür. Benzer şekilde bu iki mineral silikat-kil arasında ara geçiş minerali olduğu için killer kadar yüksek özgül yüzey alanına da sahip değildir.

Bir adsorbentin özgül yüzey alanını artırmanın yollarından biri öğütme tane boyutunu küçültmektir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda kuru olarak öğütme sonunda pirofilit [13] ve talk minerallerinin [14, 15] tane boyutu düşürülmüş olmasına karşın, uzun öğütme işlemi sonunda tabakalarda mikro yapısal amorflaşma ile deformasyon ve taneler arasında aglomerasyon sonucu yüzey alanında önce sınırlı oranda artış, ancak daha sonra düşüş gözlenmiştir.

Son zamanlarda alıcı ortamlara yapılan atıksu deşarj değerlerinin, ilgili yönetmeliklerde sürekli düşürülmesinden dolayı kalıcı organik maddelerin gideriminin de klasik arıtma tekniklerini yetersiz konuma getirmiştir. Bu nedenle, kalıcı ve toksik organik maddelerin endüstriyel atıksulardan giderilmesi için gün geçtikçe ön veya son arıtma kademesi olarak ileri arıtım proseslerine gerek duyulmaktadır. Başlangıçta kimyasal sentezlerde kullanılan ultrases prosesi, günümüzde endüstriyel atıksulardan toksik ve tehlikeli bileşiklerinin oksitlenmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Bunun yanı sıra ultrases prosesleri biyolojik üretimdeki homojenleştirme ve mikroorganizmaların hücrelerinin bozulmasında, kimyada karıştırmada, partiküllerin ve kimyasal maddelerin çözündürülmesinde, metal işlemede, polimerizasyon ve depolimerizasyon işlemlerinde, temizlemede, kaplama, uçurma ve gazsızlaştırma ünitelerinde, filtrasyon, plastik delme ve kaynak işlemlerinde, emülsifikasyon, tıbbi teşhis, organik, anorganik ve organometalik sentezler gibi alanlarda kullanılmaktadır [16, 17].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda kil minerallerinin tane boyutunun küçültülmesinde, öğütme işlemine alternatif olarak, ultrasonik işlem uygulanmaktadır [18,19,20]

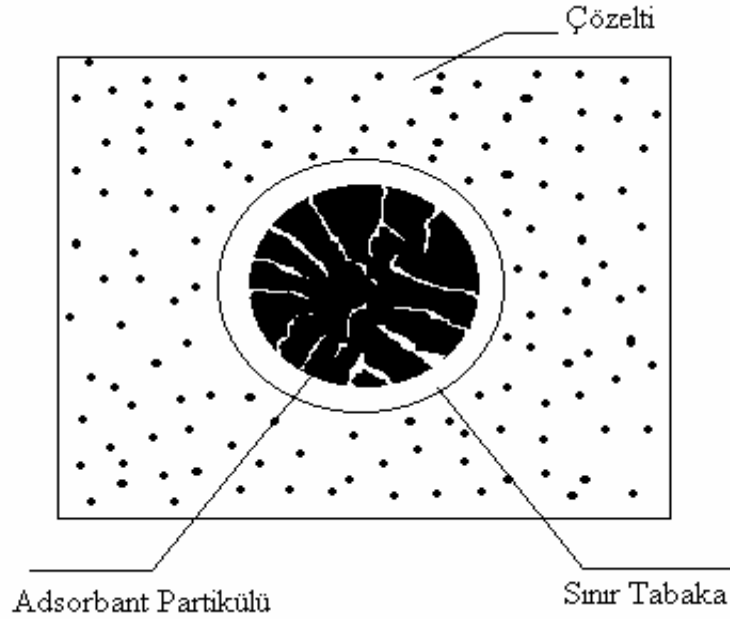
Bu çalışmada, ultrasonik işlem uygulanarak doğal hidrofobik özellik gösteren pirofilit mineralinin özgül yüzey alanı artırılarak hidrofobik organik bileşiklerin (HOCs) sulu ortamdan adsorpsiyon ile giderilmesinde adsorbent olarak kullanabilme olanağı araştırılmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

### 2.1. ADSORPSİYON

Bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birikimi ve derişiminin artırılması olarak tanımlanabilir. Bu işlem sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir. Yüzeye tutulan maddeye adsorblanan, yüzeyinde tutanlara adsorbent denir. Adsorpsiyon ise bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasından oldukça homojen biçimde geçerek bu faza yerleşmesidir. [21]

Herhangi bir katı örgüsü içindeki iyonlar, atomlar ve moleküller arası çekim kuvvetleri etrafındaki diğer kuvvetler tarafından sarıldıkları için dengelenmiştir. Fakat katı yüzeyindeki bir molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece çözülmüş maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Bir çözelti içerisinde adsorbent partikülünün şematik gösterimi Şekil 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.1. Bir Çözelti İçerisinde Adsorbent Partikülü [22]



Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddenin adsorbente fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç mekanizma ile adsorplanır.

***Fiziksel Adsorpsiyon:*** Adsorblanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri, adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki bağı sağlar ve bu bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve desorpsiyonu (geri kazanımı) kolaydır. Adsorpsiyon sonucu, yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı çıkar (2-5 kcal/mol) ve aktivasyon enerjisi düşüktür.

***Kimyasal Adsorpsiyon:*** Adsorbent ve adsorblanan madde arasında kimyasal bağlanma olur. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve genel anlamda bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyondaki adhesif kuvvet fiziksel adsorpsiyondan daha büyüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Adsorblanan maddenin desorpsiyonunda bir değişim geçirdiği bilinmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi büyüktür. (10-50 kcal/mol) Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir.

***İyonik Adsorpsiyon:*** Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit ile bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine iyon değişimi adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [21, 23, 24].

### 2.1.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözücülerden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik

bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır [21, 24].

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücüde çözünmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekölü içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü aşağı doğru çeken kuvvet yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücüde çözünmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözünmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin Gibbs serbest yüzey enerjisi azaldığından adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır [25].

### 2.1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler şunlardır [26] ;

**pH** : Ortamın pH'sı, hidronyum ve hidroksil iyonlarının kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltilerin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

**Sıcaklık** : Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarı fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

**Adsorbentin Özellikleri :** Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbentin geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

**Adsorplanan Madde ve Çözücü Özellikleri :** Genellikle hidrofobik yapıdaki adsorbentle, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü - çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. Hidrofilik inorganik bileşikler hidrofilik özellikteki yüzeylere; hidrofobik organik maddeler ise tercihi olarak hidrofobik yüzeylere adsorplanır.

**Polarite :** Polaritesi yüksek olan maddeler yüksek hidrofilik karakterden dolayı hidrofilik yüzeylere; polaritesi düşük maddeler ise düşük hidrofilik karakterden dolayı hidrofobik yüzeylere daha çok adsorplanacaktır.

### 2.1.3. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer. Çözelti belirli miktardaki adsorbentle temas ettirildiğinde hem çözücü hem de çözünen adsorpsiyonu gerçekleşir. Toplam adsorpsiyon ölçülemediğinden çözünenin bağlı veya görünen adsorpsiyonu tayin edilir [24].

Bir adsorbente adsorplanan madde miktarı, adsorplananın derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen derişimine karşı birim adsorbent ağırlığında çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir [23]. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden başlıca üç model vardır [22].

### 2.1.3.1. Langmuir modeli

Tek tabaka adsorpsiyonun matematiksel olarak ifade edilmesinde kullanılan en yaygın teorik model Langmuir modelidir ve aşağıdaki varsayımları içerir:

1. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
2. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcuttur. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
3. Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir.
4. Adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doygun bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
5. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Bu varsayımlara göre yapılan modelin matematiksel eşitlikleri:

$$q_{den} = \frac{Q^0 \cdot b \cdot C_{den}}{1 + b \cdot C_{den}} \quad (1)$$

$$q_{den} = \frac{C_0 - C_{den}}{m} \quad (2)$$

Bu eşitlikte;

$q_{den}$  : Denge de birim adsorbent ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorbent)

$C_{den}$  : Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L),

$C_0$  : Başlangıç çözünen derişimi (mg/L),

$m$  : Adsorbentnin çözeltideki derişimi (g/L),

$b$  : Adsorpsiyon entalpisi ile ilgili bir sabit (adsorpsiyon sabiti),

$Q^0$  : Yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorbentnin birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli vardır:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{b.Q^0} + \frac{C_{den}}{Q^0} \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b.Q^0.C_{den}} \quad (4)$$

Adsorbsiyon çok az, yani  $b.C_{den} \ll 1$  ise özgül adsorpsiyon çözeltideki adsorplananın son derişimi ile orantılıdır.

$$q_{den} = Q^0.b.C_{den} \quad (5)$$

şeklinde doğrusal bir adsorpsiyon bağıntısı elde edilir. Adsorpsiyonun fazla olduğu durumlarda,  $b.C_{den} \gg 1$  ise;  $q_{den} = Q^0$  dir.

#### 2.1.3.2. Freundlich modeli

Bu model Langmuir modelinde bulunan  $b$ 'nin  $q$ 'nun bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjileri için özel bir durum ifade eder:

$$q_{den} = K_f.C_{den}^{1/n} \quad (6)$$

Bu eşitlikte  $K_f$  ve  $n$  sabitleri sıcaklığa, adsorbent ve adsorplanan maddeye bağlıdır.  $n$ 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır [23].

Freundlich eşitliğinin logaritmik şekli; eğimi  $1/n$  ve kayması  $K_f$  olan bir doğru denklemi ile ifade edilir [23].

$$\log(q_{den}) = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right).\log(C_{den}) \quad (7)$$

#### 2.1.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli

Genellikle iki adsorpsiyon tabakası olduğunu ve her tabakanın eşit adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu kabul eden BET modeli çok tabakalı adsorpsiyonu gösteren izotermi belirtir [24, 27, 28].

$$q_{den} = \frac{B.C_{den}.Q^0}{(C_s - C_{den}) + (B+1)(C_{den} / C_s)} \quad (8)$$

Burada;

$C_s$  : Çözünen doygunluk derişimi (mg/L),

$B$  : Yüzeyle iç etkileşme enerjisini belirten bir sabiti göstermektedir.

Çözülden adsorpsiyon işleminde esas olarak 3 ardışık hız basamağı vardır:

1. Adsorplanacak çözünenin adsorbent dış yüzeyine bir yüzey sıvı filmi boyunca taşınımı (film difüzyonu),
2. Adsorbent gözenekleri içinde difüzyon
3. Adsorbentin kapiler boşluklar ve gözenekleri sınırlayan iç yüzeylerde adsorpsiyon.

#### 2.1.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile adsorbent ve adsorblanan madde miktarı arasındaki temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [29]. Adsorbent ile adsorblanan madde arasındaki mekanizma dört ana basamak altında açıklanır: [30]

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (*bulk solution transport*). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorplanan madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler (*sınır tabakası difüzyonu*) (*film mass transfer/boundary layer diffusion*).

3. Daha sonra adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*parçacık içi difüzyon*) (*intraparticle diffusion*).

4. En son olarak da adsorplanan maddenin adsorbentin gözenek yüzeyine tutunması olayı gerçekleşir. (sorpsiyon).

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir [31, 32]. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğunu söylenebilir[31]. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha uzun zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir. [31, 32] Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığını anlamak için (Denklem 9)  $-\log C_t/C_0$  değerinin zamana karşı grafiği çıkartılır. Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise  $q_t$  değerinin zamanın kareköküne (Denklem 10) karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir [33].

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0}$$

(9)

$C_t$ : Her bir temas zamanında çözeltilde kalan adsorplanan madde derişimi (mg/L).

$C_0$ : Başlangıçtaki adsorplanan madde derişimi (mg/L)

$k$  : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman<sup>-1</sup>)

$$k_p = \frac{q_t}{t^{0.5}} \quad (10)$$

$q_t$ : t zamanında birim adsorbentin üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: zaman (dakika)

$k_p$ : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika<sup>0.5</sup>)

Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır;

Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (11)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \left[ \frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} \right] + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (12)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (13)$$

$k_{1,ad}$ : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika<sup>-1</sup>)

$k_{2,ad}$ : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

$k$ : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)

$q_e$ : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$q_{eq}$ : Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)

$\log(q_e - q_t)$ ,  $t/q_t$  ve  $1/(q_e - q_t)$  değerlerinin  $t$  değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla  $k_{1,ad}$ ,  $k_{2,ad}$  ve  $k$  değerleri hesaplanır.

Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur. [31, 34]



### 2.1.5. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki kirleticileri giderebilmeleri bakımından büyük bir çevresel öneme sahiptirler. Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılır [23]. Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır [21]:

1. İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
2. İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncü arıtma olarak,
3. Düşük derişimlerdeki toksik bileşiklerin (fenol vb. ) sudan uzaklaştırılması,
4. Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
5. Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik bileşiklerin ve rengin giderilmesi,
6. Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
7. Toplam organik karbon (TOK ) ve klor ihtiyacının azaltılması,
8. Deklorinasyon (klor giderme ) amacı ile kullanılır.

### 2.2. ADSORBENT MADDELER

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, Fuller toprağı (attapulgit), makroboşluklu reçineler; bazik makroboşluklu iyon değıştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbent maddeleridir.

## 2.2.1. Adsorbent Yüzeyinin Aktifleştirilmesi

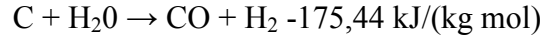
### 2.2.1.1. Aktivasyon teknikleri

Aktif karbon üretimi için, karbonca fakir olmayan tüm maddeler, çeşitli aktifleştirme yöntemleriyle aktifleştirilerek kullanılabilirler. Adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesinin artırılması işlemlerinde aktifleştirme yöntemleri, kimyasal aktivasyon ve ısı işlem aktivasyonu olmak üzere ikiye ayrılır.

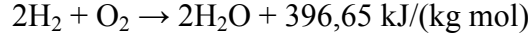
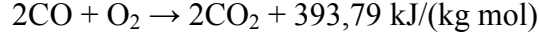
**Kimyasal Aktivasyon:** Aktif karbon üretiminde kullanılan turba ve odun temel kaynaklı materyallerin aktivasyonu için ham materyal, çinko klorür, fosforik asit veya potasyum hidroksit ile doyurulur. Daha sonra karbonu aktive etmek için 500-800 °C sıcaklığa kadar ısıtılır. Aktive edilen karbon yıkanır, kurutulur ve öğütülerek toz haline getirilir. Kimyasal aktivasyon sonucu oluşturulan aktif karbonlar, genellikle büyük moleküllerin adsorpsiyonu için kullanılırlar ve oldukça geniş gözenek yapısı sergilerler.

Hem aktif karbon üretiminde hem de doğal inorganik maddelerin yüzey aktivasyonunda kimyasal aktivasyon olarak asit ve baz aktivasyonu uygulanır. Burada aktif yüzeylere pozitif veya negatif yüzey özelliği kazandırılır.

**Isıl İşlem Aktivasyonu:** Bu aktivasyon tekniği genellikle kömür ve meyve kabuklarının aktivasyonunda kullanılır. Ham materyal öncelikle karbonizasyon olarak adlandırılan ısı işlemine tabi tutulur. Bu işlem gözenekleri küçük olan karbonlu bir ürün oluşmasına yardımcı olur. Daha sonra bir inert gaz atmosferinde ve 800-1100°C sıcaklık aralığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Böylece, başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulan ara materyal, aşağıda verilen su-gaz reaksiyonu ile gaz fazına dönüştürülerek mevcut gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır.



Bu reaksiyon endotermiktir ve reaksiyon için gereken ısı, kısmen oluşan CO ve H<sub>2</sub>'nin yanması ile korunur.



Elde edilen aktif karbon sınıflandırılır ve elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Gaz aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısı sergilerler. Hem sıvı hem de gaz fazdan molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılırlar.

## 2.2.2. Özgül Yüzey Alanının Artırılması

### 2.2.2.1. Asit aktivasyonu

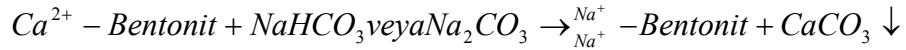
Asit ile aktifleştirme; mineralde zaten bulunan gözenekleri mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan artırma işlemidir. Asit aktivasyonu sırasında kilin katmanları arasında bulunan K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ve Ca<sup>+</sup> katyonları yanında kristal örgüsünde yer alan Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> katyonları H<sup>+</sup> iyonları ile yer değiştirerek uzaklaşır. Uzaklaşan katyonların yerleri mikro gözenek olarak ortaya çıkmaktadır. Asit aktivasyonu ilerledikçe mikro gözenekler arası duvarların ortadan kalkması ile mezo gözenekler oluşmaktadır. Böylece aktivasyondaki asit miktarına bağlı olarak kilin özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri yanında katyon değiştirme kapasitesi de değişmektedir. Bu değişimler kilin mineralojik bileşimi yanında kimyasal değişimine de bağlıdır.

Asitle aktifleştirme sırasında K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> gibi iyonların bir kısmı asit etkisiyle çözelti fazına geçerken kil yüzeyinde Lewis ve Brönsted asit merkezleri oluşmaktadır. Aktifleştirme işleminin istenilen seviyeden daha büyük

oranda olması halinde mineralden uzaklaşan metal atomlarının oranı çok fazla artmaktadır. Bu durumda Lewis ve Brönsted merkezlerinin sayısı da azalmakta ve bu olay adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır. Aktifleştirmede kullanılan asit miktarı arttırılırsa oktahedral tabakadaki alüminyum iyonları daha fazla çözünür ve sonuçta mineral yapısı çökerek sadece silika tetrahedronlarından ibaret bir iskelet kalır. Bu durum kilin adsorplama kapasitesini düşürür ve seçiciliğini olumsuz yönde etkiler. O halde aktifleştirme tepkimesi, yapıyı koruyacak minimum miktarda alüminyumun yapıda kalmasını sağlamak için kontrol edilmelidir.

#### 2.2.2.2. Baz aktivasyonu

Kalsiyum ve diğer toprak alkali bentonit grubu içerisinde yer alan, şişme oranı yüksek sodyum bentonit üretimi alkali aktivasyon adı verilen ve iyon değiştirme esasına dayanan işlem ile gerçekleştirilir. Aktivasyon işleminde alkali olarak soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) veya hafif soda ( $\text{NaHCO}_3$ ) kullanılmakta olup bu işlem genel olarak yüzey alanı yüksek, kalsiyumlu bentonit ve karışık bentonitlere uygulanmaktadır. Baz aktivasyonu genellikle  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile yapılmakta ve buna işleme “soda aktivasyonu” adı verilmektedir.



İyon değişimi esasına dayanan işlem sırasında oluşan soda aktivasyonu reaksiyonu sonucu kalsiyum bentonitinin sodyum bentonite dönüştüğü görülmüştür.

#### 2.2.2.3. Isıl aktivasyonu

Isıtılan killerden sırayla kapiler suyu, gözenek suyu, adsorplanmış su ve eğer varsa yapıya bağlı (kristal ve moleküler) su  $400^\circ\text{C}$  sıcaklığa dek tümüyle uzaklaşmaktadır. Dehidrasyon tamamlandıktan sonra  $900^\circ\text{C}$  ye kadar  $-\text{OH}$  gruplarının uzaklaşması anlamına gelen dehidroksilasyon tamamlanmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda kil minerallerinin kristal yapısı çökerek yeni inorganik fazlar oluşmaktadır. Sıcaklığın daha da yükseltilmesi ile sinterleşme ile seramik oluşmaktadır. Isıtılan killerin kimyasal ve mineralojik yapısındaki değişimlere paralel olarak tüm fizikokimyasal özellikleri de değişmektedir.

#### 2.2.2.4. Tane boyutunun küçültülmesi

Adsorbentin tane boyutunun küçültülmesi özgül yüzey alanının artmasına neden olur. En yaygın kullanılan tane boyutu küçültme işlemi konvansiyonel öğütme işlemidir. Yapılan çalışmalarla öğütme işlemine göre çok fazla avantaj sağlayan ultrasonik işlem ile tane boyutunun küçültülmesi son zamanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Öğütme işlemiyle özellikle killerin kristal yapısının bozulması ve yüzeyin deaktivasyonunun yanı sıra tane boyutunun ancak belli boyuta kadar küçültülebilmesi ve uzun öğütme süresinin gereksinimi öğütme işleminin dezavantajları olarak görünmektedir.

Ancak ultrasonik işleme; sub mikron (mikron altı) boyutuna kadar tane boyutunun küçültülmesi ve öğütmeye göre daha kısa işlem süresinin olması bu yöntemin en önemli avantajları arasında görülmektedir.

#### 2.2.3. Yüzey Alanı Artırılması Üzerine Yapılan Çalışmalar

Rodriquez ve Soto [35] pirofilitin 30 dakikalık öğütme sonunda  $58 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenen yüzey alanının daha sonra mineralin yapısının amorflaşmasından dolayı düştüğünü belirtmiştir.

Temuujin ve ark. [36] yaptığı çalışmada pirofilitin kuru öğütülmesi ile özgül yüzey alanı  $6,5 \text{ m}^2/\text{g}$  dan 3 saat öğütme sonunda  $73 \text{ m}^2/\text{g}$  a çıktığı ancak 18 saat öğütme sonunda yüzey alanının  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  a düştüğü tespit edilmiştir. Bu düşüşün nedeninin pirofilitin kristal yapısında bozunma olmasından ve topaklaşmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.

Gücek ve ark. [37] yapmış olduğu çalışmada, pirofilitin adsorbent olarak kullanılmasında adsorpsiyon kapasitesinin ve özgül yüzey alanının artırılması için asit-baz aktivasyonu ve ısı aktivasyonu işlemleri uygulamıştır. Özgül yüzey alanı  $7,03 \text{ m}^2/\text{g}$  olan orijinal pirofilitin asit aktivasyonu sonucu  $8,82 \text{ m}^2/\text{g}$  a çıktığı, baz aktivasyonu sonunda ise  $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$  a çıktığı gözlemlenmiştir. Kimyasal işlemlerle

aktifleştirilmiş numunelerin yüzey alanlarındaki artışın pirofilit yüzeyinde daha önceden adsorplanmış iyonların asit ve baz ile yıkanması sırasında uzaklaştırılmasından ve eklenen asit ve bazın yapıda, özellikle Al oktahedron tabakada, yarattığı kısmi yapısal bozunmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Isıl aktivasyon ile özgül yüzey alanında olan düşüş ( $5,83 \text{ m}^2/\text{g}$ ) pirofilit mineralinin ısıtma sonucunda yapısının değişerek mullite dönüşmesi ile açıklanmaktadır.

Dere ve Düzenli'nin [38] yapmış olduğu çalışmada ise pirofilit numunesinin öğütme işlemi sonucunda özgül yüzey alanında artış gözlenmiştir. Pirofilitin özgül yüzey alanı  $7,03 \text{ m}^2/\text{g}$  dan 20 saatlik öğütme işlemi sonunda  $19,52 \text{ m}^2/\text{g}$  seviyesine yükseltilmiştir.

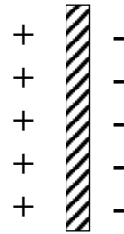
### 2.3. ELEKTRİKSEL ÇİFT TABAKA VE ZETA POTANSİYELİ T

Küçük tane boyundaki katı maddeler suya konulduğu zaman, su içindeki başka iyonlar ve katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonları sebebi ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır. Bu iyonlara potansiyeli tayin eden iyonlar (pdi) denir. Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Böylece çözelti içindeki yüzeyle ters yüklü iyonların (counter-ions) derişimi katı yüzeyi civarında artarken, yüzeyle aynı yüklü iyonları (co-ions) azalır. Mineral yüzeyinden uzaklaştıkça ters yüklü iyonların derişimi azalır ve neticede çözeltinin denge derişimine ulaşır. Zıt işaretli iyonların yüzeye toplanması ile, yüzey potansiyeli yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Katı-çözelti ara yüzeyinde elektrokimyasal durum, H.V. Helmholtz (1879), G. Gouy (1909) ve O.Stern (1924) tarafından incelenmiştir.[39]

Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan derişimleri, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal derişimine erişir. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü dağılmış iyonların (diffuse tabakadaki) meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra inecektir. Bu durum, bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhaları model alınarak, *elektriksel çift tabaka (electrical double layer)* adını almıştır.

Katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen ve yüzey elektrik yükünü dengeleyen elektriksel çift tabaka, ne Helmholtz modelinde olduğu gibi, yüzeye zıt işaretli iyonların toplanması ile meydana gelen bir molekül kalınlığında açıklığı bulunan bir kondansatörün plakaları gibidir, ne de yüzey elektrik yükü, Gouy-Chapman modelindeki gibi, dağılmış iyonlar tabakasında bulunan zıt işaretli iyonlar tarafından dengelenir (Şekil 2.2.). Yüzey potansiyelinin değişimi incelenirse, bunun yüzey civarında hızla düştüğü, sonra yavaş yavaş azalarak sıfıra eriştiği görülür.

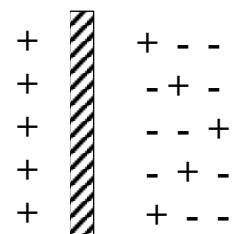
Katı çözelti



(a)

Helmholtz Modeli (1879)

Katı çözelti



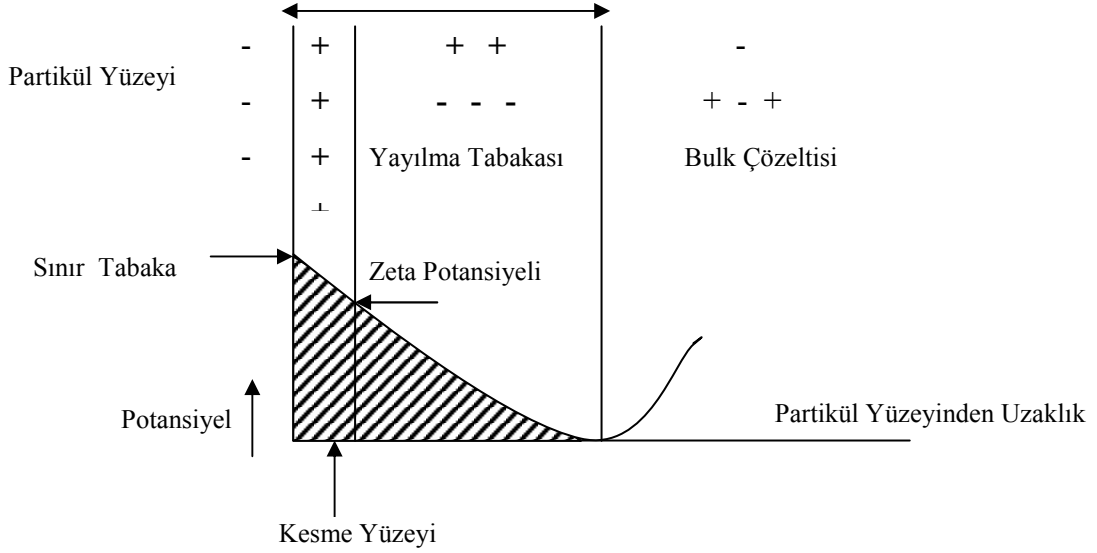
(b)

Gouy-Chapman Modeli (1910-1913)

Şekil 2.2.Elektriksel çift tabaka – difüz kısmı [39].

Helmholtz ve Gouy-Chapman modelini birleştiren elektriksel çift tabaka modeli Stern (1924) tarafından izah edilmiştir. Stern modeline göre, katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede Stern düzlemi adı verilen hayali bir düzlem düşünülür. Bu arada bulunan zıt işaretli iyonlar, yüzey potansiyelini lineer olarak azaltırlar. Bunun dışında, dağılmış iyonları bulunduran tabaka bulunur. Burada potansiyel azalışı lineer değildir, daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer, yani iyon derişimi yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal derişimine

ulaşır (Şekil 2.3.). Katı yüzeyindeki elektrik yükü Stern düzlemindeki elektrik yüküdür. Katı yüzeyinin ölçülebilir potansiyeline ise *zeta potansiyeli* denir.



Şekil 2.3. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli [39]

## 2.4. PİROFİLİT

### 2.4.1. Genel Yapısı ve Özellikleri

Pirofilit ismi 1829 yılında R. Harmen tarafından Yunanca kelimeler olan "pyro" ateş ve "Phyllite" kaya veya taş anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Pirofilit  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  teorik formülünü sahip hidrate olmuş bir alüminyum silikattır: Birçok fiziksel özellikleri açısından talka çok benzemekle birlikte ondan daha sert olup yüksek sıcaklıklarda akışkan bir durum almaz. Bu nedenle yüksek kaliteli seramik ve refrakter ürünleri üretiminde önemli bir yer tutar.

Ticari olarak pazarlanan pirofilitin bünyesinde % 10-30 civarında kuvars ve az miktarda kaolinit bulunur. Pirofilit, ısı işlem sırasında düşük genleşme katsayısı, düşük elektrik iletkenliği ve yüksek ergime noktası ile seramik, elektrik yalıtımı ve refrakter amaçlı olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. Ayrıca kağıt, boya, plastik ve lastik üretiminde hammadde olarak da kısmi kullanımı bilinmektedir.



Elastik değildir; kırılığandır. Fiziksel özellikleri itibariyle pirofilit, oldukça yumuşak silikat tabakaları şeklinde oluşmuş bir malzemedir. Pirofilitin yoğunluğu  $2,8 \text{ g/cm}^3$ ; sertliği, Mohs cetveline göre 2 civarındadır. Şeffaftan opağa kadar değişen görünümleri mevcuttur. X ışınları difraksiyonuna tutulmuş ince pirofilit tabakaları kesin yansımalar yerine devamlı yayımlanan olgular gösterirler; bu kristal yapıda yüksek dereceli düzensizliği gösterir. Pirofilit genellikle üç şekilde bulunur.

- 1-İnce yapraksı katmanlar halinde,
- 2-Yıldız veya çiçek şeklinde değişen küçük kristaller halinde (masif siperlitik agregatlar),
- 3-Işığ yayan iğne şeklinde kristaller halinde.

Pirofilitin kimyasal özellikleri ise genel olarak Çizelge 2.1.'de görüldüğü şekildedir. Bilinen pirofilit yatakları sedimanter, metamorfik ve hidrotermal olaylar sonucu oluşmuştur. Oldukça nadir bir mineraldir [40].

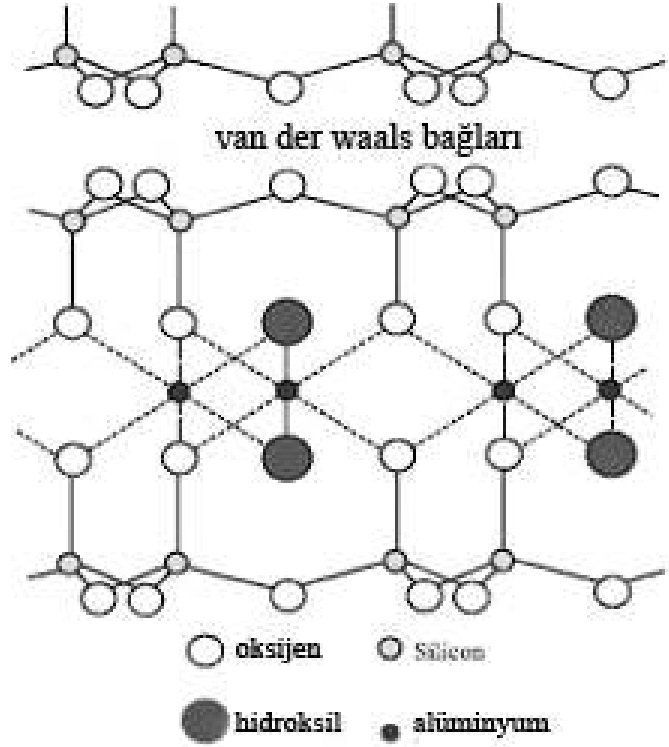
Çizelge 2.1. Pirofilitin Genel Özellikleri

Basit formülü	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
$\text{SiO}_2$	% 28.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	% 66.7
$\text{H}_2\text{O}$	% 5.0
Ergime Sıcaklığı	1 700°C
Sertlik	1-2 Mohs
Özgül Yoğunluğu	2.8-2.9 ( $\text{g/cm}^3$ )

#### 2.4.1.1. Kristal yapısı

Tüm kil mineralleri farklı iki yapıtaşından oluşmuştur. Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı kalmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya

diğer adıyla silika tabakası oluşur. Merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan ikinci yapıtaşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedron tabakası (O) veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur. Pirofilitin kristal yapısı Şekil 2.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Pirofilitin kristal yapısı [41]

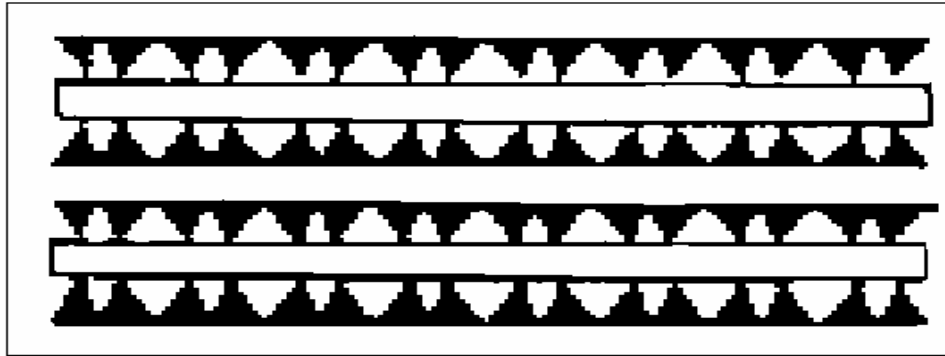
Hidrate alüminyum silikat olan pirofilite metamorfizmaya uğramış asidik bileşimli kayalarda bulunur. Diğer silikat mineralleri gibi kristal yapının bazal tabakaları arasında negatif, kırılmış kenar ve köşelerinde ise pozitif yüzey yüküne sahiptir. Tüm yapıda net yüzey yükü negatiftir.

Pirofilite minerali silikat tipi bir mineraldir ve  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları bu mineral için potansiyel belirleyen iyonlardır. Sonuç olarak ortam pH'sı, yani ortamdaki  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının derişimi, yüzey yükünü ve doğal olarak yüzeyin zeta potansiyelini belirleyen önemli bir etkidir. Asidik ortamda zeta potansiyelinin düşük oluşu, bu ortamda bulunan fazla  $H^+$  iyonunun pirofilite yüzeyindeki negatif bölgelere

adsorplanması ile açıklanabilir. Aynı şekilde alkali ortamdaki fazla OH<sup>-</sup> iyonları da pirofilitin yüzeyindeki pozitif bölgelere adsorplanarak net yüzey yükünü daha da negatif yaptığı zeta potansiyelindeki artıştan söylenebilir [37].

#### 2.4.1.2. Pirofilitin katman yapısı

İki silika tabakası arasına bir alümina tabakasının girmesiyle pirofilit mineralinin TOT (Tetrahedron) şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. İki silika tabakasındaki bazı tetrahedronların tepeleri alümina tabakasındaki oktahedronların köşelerine ortaklaşa kullanılan oksijen iyonları ile bağlanmıştır. Çok sayıda TOT birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste yerleşmesiyle pirofilit tanecikleri oluşmuştur. Bu partiküldeki katmanlar arasında su ve değişebilen kanyonlar bulunmaktadır. Pirofilitin katman yapısı Şekil 2.4.'de gösterilmiştir .



Şekil 2.4. Pirofilitin katman yapısı [42]

## 2.5. ÇOKHALKALI (POLİSİKLIK) AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAHs)

### 2.5.1. Aromatik Bileşikler

Aromatik organik bileşiklerin tümü, halkalı bileşiklerdir. Bu halkalı bileşiklerdeki karbon atomları alifatik bileşiklerde bulunan iki bağ aksine, bu halkalı yapının dışına doğru sadece kovalent bağa sahiptirler [43]. 6 karbon atomundan oluşan benzen halkası aromatik bileşiklerin en basit halka yapısına

sahiptir. Benzen aromatik serinin “ ana bileşiği” olarak bilinir. Benzen halkası çoğunlukla “Kekule” formülü ile gösterilir [43].

### 2.5.2. Hidrokarbonlar

Hidrokarbonlar, karbon ve hidrojen bileşikleridir. Doymuş ve doymamış olmak üzere iki tipleri vardır. Doymamış hidrokarbonlarda, karbon atomları ardi ardına tek kovalent bağlarla bağlanmıştır ve tüm diğer bağlar hidrojen ile doyurulmuştur. Doymamış hidrokarbonlarda en azından iki karbon atomu birbirine birden fazla kovalent bağla bağlanmıştır. Geri kalan tüm bağlar hidrojen ile doyurulmuştur. Aromatik hidrokarbonların iki homolog serisi bilinmektedir: Benzen ve çok halkalı seriler [43].

#### 2.5.2.1. Benzen serisi

Benzen serisi, benzen halkasındaki hidrojen atomlarından bazılarının alkil grubu ile yer değiştirmesi sonucu oluşan bileşiklerdir. Benzen, toluen o-ksilen, m-ksilen, p-ksilen ve etilbenzen. Bir metil kökünün yer aldığı bileşik toluen, iki metil kökünün yer aldığı bileşik ksilendir. Benzenin homolog serisi çoğunlukla çözücü olarak ve organik kimyasal sentezlerde ham madde olarak kullanılır. Suda oldukça fazla çözünen bu tür maddeler endüstriyel atıksularda genellikle problem oluşturmazlar [43].

#### 2.5.2.2. Çok halkalı hidrokarbonlar

Organik maddelerin pirolizi yada tam yanmaması sonucu oluşan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAHs), 3 veya daha fazla aromatik halkaya sahip büyük organik bileşiklerdir. Hidrofobik özelliklere sahip olan PAH’lar suda çözünmeyip sadece dağılır ve süspanse olmuş partikülleriyle suyu sararlar [4]. Petrol ve petrol türevi olan PAH’lar, kullanım esnasındaki hatalar ve ihmaller sonucunda, petrol dökülmesi ve fosil yakıtların tamamen yanmadan atılmalarıyla çevreye bulasan ve sucul ve karasal ekosistemlerde uzun süre kalabilen çevresel bileşikler sınıfındadırlar [44].

Naftalin polisiklik aromatik hidrokarbonların en basit yapısına sahip bir bileşiktir. Naftalin erime noktası 80 °C, kaynama noktası 2188 °C, süblimleşme özelliği olan renksiz kristalli bir bileşiktir. Buhar basıncı oda sıcaklığında oldukça yüksektir. Düzlemsel bir bileşik olan naftalin Şekil 2.6’da görüldüğü gibi molekülünde iki benzen halkası bitişik olup bütün C-C bağları eşit olmayıp 4 tür bağ uzunluğu vardır [45].



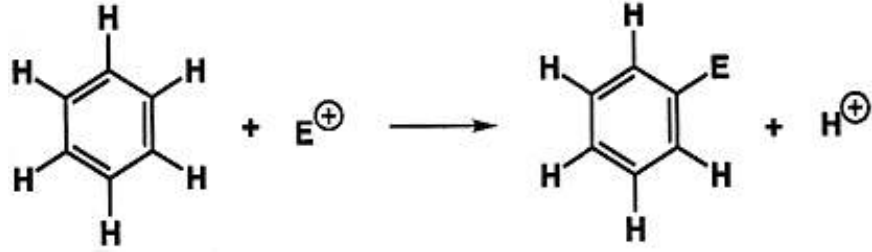
Şekil 2.6. Naftalinin molekül yapısı [45]

### 2.5.3. Aromatik Hidrokarbonların Genel Özellikleri

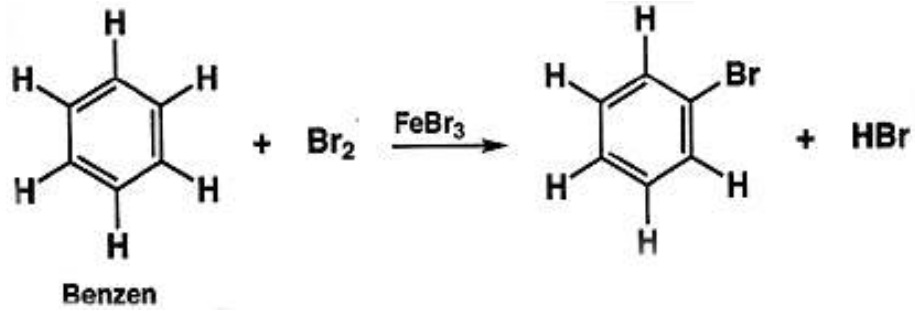
Aromatik hidrokarbonlar fiziksel açıdan diğer hidrokarbonlara benzerler. Polariteleri genellikle düşük olduklarından, suda çözünmemelerine karşın polariteleri düşük organik çözücülerde çözünürler. Aromatik hidrokarbonların elde edilmesinde en önemli iki kaynak petrol ve kömürdür. Benzen, toluen, ksilenler, inden, naftalin, antrasen ve fenantren kömürden elde edilen aromatik hidrokarbonlardan bir kaçıdır. Petrol büyük oranda aklanlardan oluşmuştur. Dolayısıyla, petrol çok az aromatik bileşiği içinde barındırmaktadır.[45]

### 2.5.3.1. Aromatik hidrokarbonların kimyasal özellikleri

Aromatik hidrokarbonların en önemli reaksiyonları "elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları" dır.

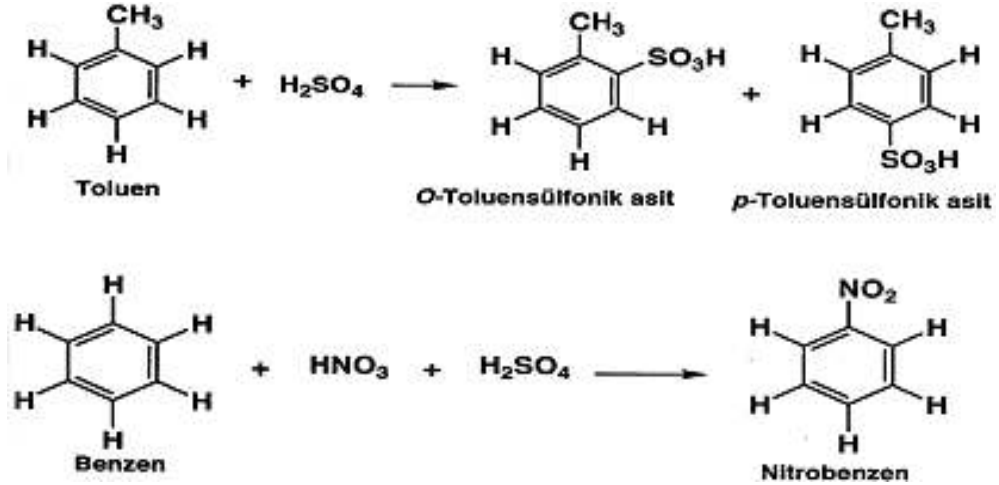


Aromatik hidrokarbonların bromlanması bir Lewis asiti olan FeBr<sub>3</sub> ile brom eşliğinde gerçekleşir.



Bromlama reaksiyonu tipik bir elektrofilik yer değiştirme reaksiyonudur. Reaksiyonda Br<sub>2</sub> / Fe Br<sub>3</sub> yerine Cl<sub>2</sub> / Fe Cl<sub>3</sub> kullanımı durumunda klorobenzen elde edilir.

Aromatik hidrokarbonlar sülfirik asit ile sülfonik asitleri nitrik asit ile nitro bileşiklerini verirler. Bu reaksiyonlar da tipik birer elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarıdır.



## 2.6. ULTRASONİK DALGA

20 kHz civarındaki ses dalgaları ultrasonik dalgalardır. Ultrasonik dalgalar günümüzde çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Ultrasonik dalgalar ilk olarak 1929-1935 yıllarında tıbbi araştırmalarda ve metal algılayıcılarında kullanılmaya başlanmıştır. Ses dalgalarının su içerisinde hızla ilerlemesi, çarptığı cisimden geri yansması ve kaynağa geri dönmesi prensibiyle deniz altlarında sonar cihazlarının geliştirilmesinde kullanılmıştır.

1980'li yıllardan itibaren özellikle sanayide ultrasonik kullanımı fikri hızla gelişmeye başlayarak, günümüzde ultrasonik dalgaların kullanıldığı geniş bir uygulama alanı ortaya çıkmıştır. Ultrasonik dalgaların kullanımı günümüzde başta tıp olmak üzere, ölçme, alan ve mesafe belirleme, diş temizliği, mücevherat temizliği, imalat sanayinde son işlem, sanayide parça temizliği, metal veya plastik yapıştırma, anti-bakteriyel etki, su arıtımı gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Prensip olarak ultrasonik dalgaları üreten jeneratör ve bu elektrik sinyalini mekanik (ses dalgaları) sinyale dönüştüren transduserden oluşmaktadır [46]. Sesin sıvıdaki hızı yaklaşık 1500 m/s olduğundan ultrases yaklaşık olarak 7,5-0,015 cm arasında bir akustik dalga boyuna sahiptir. Buna karşılık ultrasonik frekans aralığı 20 kHz -10 MHz arasında değişim göstermektedir. Ultrasonik frekans aralıklarını 3 ana grup altında toplamak mümkündür [47].

1. Düşük Frekans-Yüksek Güçlü Ultrasonik (Konvensiyonel Güçte Ultrasonik Aralığı 20-100 KHz),

2. Orta Frekans-Düşük Güçlü Ultrasonik (Sonokimyasal Prosesi Ses Aralığı, 300 KHz-1 MHz),
3. Yüksek Frekans-Düşük Güçlü Ultrasonik ( Diagnostik Ses Aralığı, 2-10 MHz)

20kHz-1MHz arasındaki frekanslar sonokimyasal prosesler için kullanılırken, buna karşılık 1 MHz den büyük frekans değerleri ise tıbbi ve diagnostik çalışmalar için kullanılmaktadır. Bütün bu frekans aralıklarına rağmen insanın duyabileceği ses aralığı ise sadece 16-18 kHz aralığında değişmektedir [48].

### 2.6.1. Ultrasonik Proseslerin Mekanizmaları

Ultrasonik dalgaların su ortamına verilmesinin hemen ardından sucul ortamda genleşme dalgaları (negatif basınç) ve sıkışma dalgaları (pozitif basınç) meydana gelmektedir. Homojen bir sıvı ortamında sıvı moleküllerin basıncı, sıvının buhar basıncından düşük olması sonucu sıvı içerisinde kavitasyon (boşluk) oluşmaktadır. Mekanik titreşim sonucu sucul ortama verilen ses dalgaları basınç ve basınçsız çevrimin çözültide oluşmasını sağlamaktadır. Basınçsız çevrim sırasında, çözültideki küçük kabarcıklar zayıf noktalar sonucunda hava ile dolarak, hemen yüzeyde gaz kabarcıkları olarak ortaya çıkarlar. Bu kabarcıklar basınçlı ve basınçsız çevrim sırasında sırayla iyice küçülür veya büyür. Bir zaman sonra kabarcıklar, ultrasonik dalga boylarının sıklığına bağlı olarak, kabarcıkların yüzeyinde oluşan basıncın etrafındaki çözültideki basıncına dayanamaz duruma gelir ve kabarcık boyutları kritik genişliğe ulaşır ve şiddetle patlarlar. Bu patlama olayı akustik kavitasyon olarak adlandırılmaktadır [49]. Akustik kavitasyon; dayanıklı kavitasyon ve geçici kavitasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir

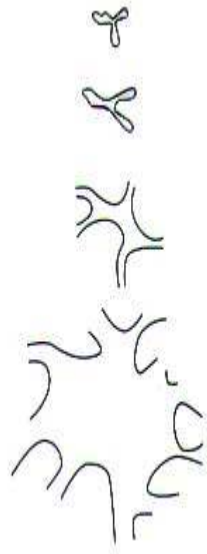
Geçici kavitasyon; bir sıvıda kısa ömre sahip alçak basınçlı içi boş kabarcıkların oluşumu, birkaç akustik çevrim ile boyutlarının büyümesini ve daha sonra bu kabarcıkların şiddetli bir çarpma ile içe doğru çökerek ortadan kaybolmasıdır. Dayanıklı kavitasyonda ise aynı yarıçapa sahip ve sınırlı değişimi ile birçok kez salınım yapan kabarcıklar oluşturmaktadır. Pratikte geçici ve kalıcı



kavitasyonu ayırmak zordur. Çözeltide her ikisi de aynı anda oluşabilir. Dayanıklı kavitasyon görünümündeki bir kabarcık geçici kavitasyona dönüşebilir.

Akustik kavitasyon sırasında, kabarcıkların yeterli olgunluğa gelebilmesi, yaşam zamanı ve kabarcıkların patlama sınırına gelmesi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler; sesin frekansı, akustik basınç, atıksudaki solvent içeriği, gaz kabarcıkları ve sıcaklık, basınç gibi dış faktörler sıralanabilir [50]. Patlama esnasında kabarcığın içersindeki gazın 5000 K sıcaklığına, basıncın 1000 atm ulaşmasından kaynaklanmaktadır. Ultrases ile oksidasyon sırasında  $4 \times 10^8$  kabarcık/sn/m<sup>3</sup> kabarcık üretilmekte ve üretilen kabarcıkların çapları 10-200 mikrometre olup, yaşam süreleri 10 mikro saniyedir [48, 50].

ULTRASONİK KAVİTASYON  
KABARCIĞI



NEGATİF BASINÇ YÜKLÜ,  
YÜKSEK ENERJİLİ KABARCIK

NORMAL HAVA  
KABARCIĞI



POZİTİF BASINÇ YÜKLÜ,  
DÜŞÜK ENERJİLİ KABARCIK

Şekil 2.7. Ultrasonik kabarcık yapısı [49].

## 2.6.2. Ultrasonik Dalgaların Kil Minerallerine Etkisi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Maqueda ve ark. [51] Kaolinit ve pirofilit minerallerine 20 kHz frekanslı ultrasonik banyo ile uyguladıkları ultrasonik işlem sonucu minerallerin yüzey alanlarında artış gözlemiştir. Yapılan çalışma sonucunda; 8.5 m<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanına sahip kaolinit numunesin 10 saatlik ultrasonik işlem sonucu yüzey alanının 45 m<sup>2</sup>/g'a 20 saatlik işlem sonunda ise 67 m<sup>2</sup>/g çıkartılmıştır. 4.0 m<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanına sahip pirofilit numunesin ise 10 saatlik ultrasonik işlem sonunda yüzey alanının 52 m<sup>2</sup>/g'a, 20 saatlik işlem sonunda ise 70 m<sup>2</sup>/g çıkartılmıştır.

Wiewiora ve ark. [52], yine bir kil olan vermikulit mineraline ultrasonik işlem uygulamış; yaklaşık 1 m<sup>2</sup>/g olan özgül yüzey alanın 60 saat uygulama süresi sonunda 36 m<sup>2</sup>/g' a kadar arttığını tespit etmişlerdir

Rodriguez ve ark. [53] ultrasonik işlemin muskovitin özgül yüzey alanın etkisini arttırmışlar; yaklaşık 1 m<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanına sahip muskovit mineralini 100 saatlik ultrasonik işlem sonunda 30 m<sup>2</sup>/g' a kadar arttığını tespit etmişlerdir

Maqueda ve ark. [54] farklı oranlarda pirofilit, kuvars ve kaolinit mineralleri içeren örneklerine ultrasonik işlem uygulamışlardır. Çalışmalar sonucunda özgül yüzey alanı yaklaşık 4.5 m<sup>2</sup>/g olan örneklerin 20 saatlik ultrasonik işlem sonunda yüzey alanları 70-80 m<sup>2</sup>/g seviyelerine çıkarılmıştır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Pirofilit Numunesi

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan pirofilit cevher numunesi, Malatya-Pötürge bölgesinde faaliyet gösteren Sak Madencilik firmasından temin edilmiştir. Temin edilen pirofilit numunesinin karakterizasyonu yapılan mineralojik ve kimyasal analizler ile belirlenmiştir. Adsorbent olarak kullanılan pirofilit numunesi içerisindeki adsorbent özelliğe sahip olmayan kuvars mineralini uzaklaştırmak amacıyla zenginleştirme işlemleri uygulanmıştır.

##### 3.1.2. Naftalin Numunesi

Deneylerde ticari olarak satılan naftalin kullanılmıştır. Kullanılan naftalin numunelerinde herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

#### 3.2. METOT

##### 3.2.1. Ön Hazırlama ve Zenginleştirme Deneyleri

Ham cevherde bulunan ve adsorplama özelliği olmayan kuvars minerallerinin uzaklaştırılması için pirofilitin zenginleştirilmesi gerekmektedir. Zenginleştirme işlemi, numunenin çeneli ve merdaneli kırıcı ile kırılıp, bilyalı değirmende öğütüldükten sonra pirofilit ile kuvars arasındaki öğütme farkını kullanarak sırasıyla eleme ve doğal çöktürme yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen pirofilitin  $-2\mu\text{m}$  boyutundaki kısmı adsorpsiyon deneylerinde adsorbent olarak kullanılmıştır. Pirofilit zenginleştirme işleminde uygulanan yöntemler alt başlıklar halinde verilmiştir.

### 3.2.1.1. Kırma öğütme ve eleme

Cevher numunesinin boyutu, önce çeneli kırıcıda kırılarak 1 cm'nin altına, daha sonra merdaneli kırıcıda kırılarak 2 mm'nin altına düşürülmüştür. Boyutu 2 mm'nin altına düşürülmüş cevher numunesi, porselen bilyalı 40 adet 10 mm çapında bilya ile 1 saat değirmende kontrollü olarak öğütülmüş ve öğütülen numune ASTM 325 Mesh'lik elekten elenerek, -45 µm (45 µm'nin altında) boyutunda numune elde edilmiştir .

### 3.2.1.2. Boyutlandırma ile zenginleştirme

Pirofilitin kuvars mineraline göre daha yumuşak ve kolay öğütülebilir olma özelliği kullanılarak boyutlandırma ile zenginleştirilme işlemi de uygulanmıştır. Stoke yasasına göre tane boyutunun çökme süresine etkisi kullanılarak numune önce -20 µm boyutundan kesilmiştir. Böylece yumuşak ve kolay öğütülebilen pirofilit, sert ve zor öğütülen kuvarstan ayrılmıştır. Elde edilen pirofilit konsantresinde bu kez -1µm de kesilerek ince boyutlu kısım numunede safsızlık yaratan kaolinit mineralince zengin bölüm olarak ayrılmıştır. -20+1 µm lik kısım ise bu proje kapsamında alınan yüksek devirli karıştırıcıda 2000 d/d da 5 saat dağıtılarak -2 µm dan kesilmiş ve ince kısım pirofilit konsantresi olarak alınmıştır. Zenginleştirilmiş pirofilit numunesi etüvde 105 °C de kurutulmuştur. Elde edilen konsantrenin XRD ile mineralojik analizi MTA Mineraloji Laboratuvarında, XRF ile kimyasal analizi Trakya Cam Sanayii Laboratuvarında yaptırılmış ve konsantrenin % 91,25 pirofilit pirofilit içerdiği belirlenmiştir.

### 3.2.2. Doğal Pirofilit Stok Çözeltisinin Hazırlanması

1. 105°C de 24 saat süreyle kurutulan doğal pirofilit numunesinden analitik terazide 5 g tartılarak petri kabına alınmıştır.
2. Tartılan doğal pirofilit numunesi 500 mL'lik balon jöjeye konulmuştur.
3. Distile su ile 500 mL'ye tamamlanarak 10 g/L derişimde stok doğal pirofilit çözeltisi hazırlanmıştır.

### 3.2.3. Doğal Pirofilit Numunesine Uygulanan Ultrasonik İşlem

1. 75 g zenginleştirilmiş pirofilit numunesi analitik terazide tartılmıştır.
2. Tartılan pirofilit numunesi 1 L 'lik behere konulmuş ve distile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır.
3. Sınır çizgisine kadar distile su ile doldurulan 1L lik beher Bandelin Sonorex marka ultrasonik banyo içersine konulmuştur.
4. Pirofilit numunesine 35 kHz frekansta 10, 30, 40, 50 saatlik ultrasonik işlem uygulanmıştır.

### 3.2.4. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Pirofilit Stok Çözeltisinin Hazırlanması

1. 50 saat ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesi 105°C de 24 saat süreyle kurutulduktan sonra 10 g analitik terazide tartılmıştır.
2. Tartılan doğal pirofilit numunesi 500 mL'lik erlene konulmuştur.
3. Distile su ile 500 mL'ye tamamlanarak 20 g/L derişimde ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit stok çözeltisi hazırlanmıştır.

### 3.2.5. Naftalin Stok Çözeltisinin Hazırlanması

1. 5 g naftalin 250 mL lik behere eklenmiştir.
2. Behere 45 mL 1-Bütanol eklenmiştir.
3. Manyetik karıştırıcıda naftalinin 1-bütanol ile karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır.
4. Çözünen naftalin 5 L lik numune kaplarına aktarılmıştır.
5. 4500 mL distile su eklenmiştir.
6. Bu işlemler sonucu elde edilen çözelti filtre kağıdından süzümüştür.
7. 33 mg/L lik stok naftalin çözeltisi hazırlanmıştır.

### 3.2.6. Naftalinin Dalga Boyunun Belirlenmesi

Hazırlanan naftalin stok çözeltisi kullanılarak Shimadzu marka UV-160 A model UV spektrometrede yapılan ölçümlerle maksimum absorpsiyonun sağlandığı dalga boyu, 275,4 nm olarak belirlenmiştir.

### 3.2.7. Naftalinin Standart Grafiğinin Çıkarılması

1. Naftalin stok çözeltisinden 12,5 mL, 25 mL, 50 mL, 75 mL, 100 mL olmak üzere 5 ayrı hacimde numuneler alınarak 100 mL'lik balon jöjelere aktarılmıştır. 100 mL'ye distile su ile tamamlanarak, 4 mg/L, 8 mg/L, 16 mg/L, 24 mg/L, 32 mg/L, seyreltik çözeltileri elde edilmiştir.
2. Belirlenen maksimum dalga boyunda spektrometrede yapılan okumalarla naftalin çözeltisinin standart grafiği çıkarılmıştır.

### 3.2.8. Adsorpsiyon Deneyleleri

#### 3.2.8.1. Doğal pirofilit numunesi ile yapılan adsorpsiyon deneyleleri

1. 5 g naftalin 250 mL lik behere eklenmiştir. Behere 45 mL 1-Bütanol eklenmiştir.
2. Manyetik karıştırıcıda naftalin 1-bütanol ile karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır.
3. Çözünen naftalin 5 L lik numune kaplarına aktarılmıştır. 4500 mL distile su eklenmiştir.
4. Shimadzu marka UV-160 A model UV spektrometrede maksimum absorpsiyonun sağlandığı 275,4 nm dalga boyunda yapılan okumalarda 30 mg/L lik derişimde naftalin çözeltisi elde edinceye kadar distile suyla seyreltme yapılmıştır.
5. Deneylelerde 30 mg/L derişimdeki naftalin çözeltisinden kapaklı erlenlere 500 mL eklenmiştir.

6. Hazırlanan doğal pirofilit stok çözeltisinden otomatik pipetle sırasıyla 15 mL, 5 mL, 3 mL, 1,9 mL , 1,5 mL , 1,25 mL ve 1 mL (0,15 g, 0,05 g, 0,03 g, 0,0188 g, 0,015 g, 0,0125 g, 0,01 g ve 0,0075 g) alınarak 500 mL 'lik erlenlere aktarılmıştır.

7. Hazırlanan örnekler IKA marka RT5 model 5'li manyetik karıştırıcıda 400 d/d 'de karıştırılmıştır. Belirlenen zaman aralıklarında (10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180 dakika) 5 mL'lik otomatik pipetle her bir erlenden 10 mL çözelti alınarak santrifüj tüplerine aktarılmıştır. Santrifüj tüpleri NF-615 marka santrifüj cihazında 5000 d/d'da 5 dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüjlenen örnekler spektrometrede absorbanları okunmuştur.

3.2.8.2. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesi ile yapılan adsorpsiyon deneyleri

1. Hazırlanan 33 mg/L naftalin stok çözeltisinden mezürle 500 mL alınarak 500 mL' lik kapaklı erlenlere eklenmiştir.
2. Hazırlanan 20 g/L'lik ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit stok çözeltisinden otomatik pipetle sırasıyla 7,5 mL, 2,5 mL, 1,5 mL, 0,9 mL , 0,75 mL , 0,63 ve 0,5 mL (0,15 g, 0,05 g, 0,03 g, 0,0188 g, 0,015 g, 0,0125 g, 0,01 g ve 0,0075 g) alınarak 500 mL 'lik erlenlere aktarılmıştır.
3. Hazırlanan örnekler IKA marka RT5 model 5'li manyetik karıştırıcıda 400 d/d 'de karıştırılmıştır.
4. 10 mL'lik enjektörlerle belirlenen zaman aralıklarında her bir erlenden 6 mL numune alınmıştır.
5. Enjektörlere alınan numuneler 0,45 µm teflon membran filtreden geçirilmiştir. Filtrelenen örneklerin spektrometrede absorbanları okunmuştur.

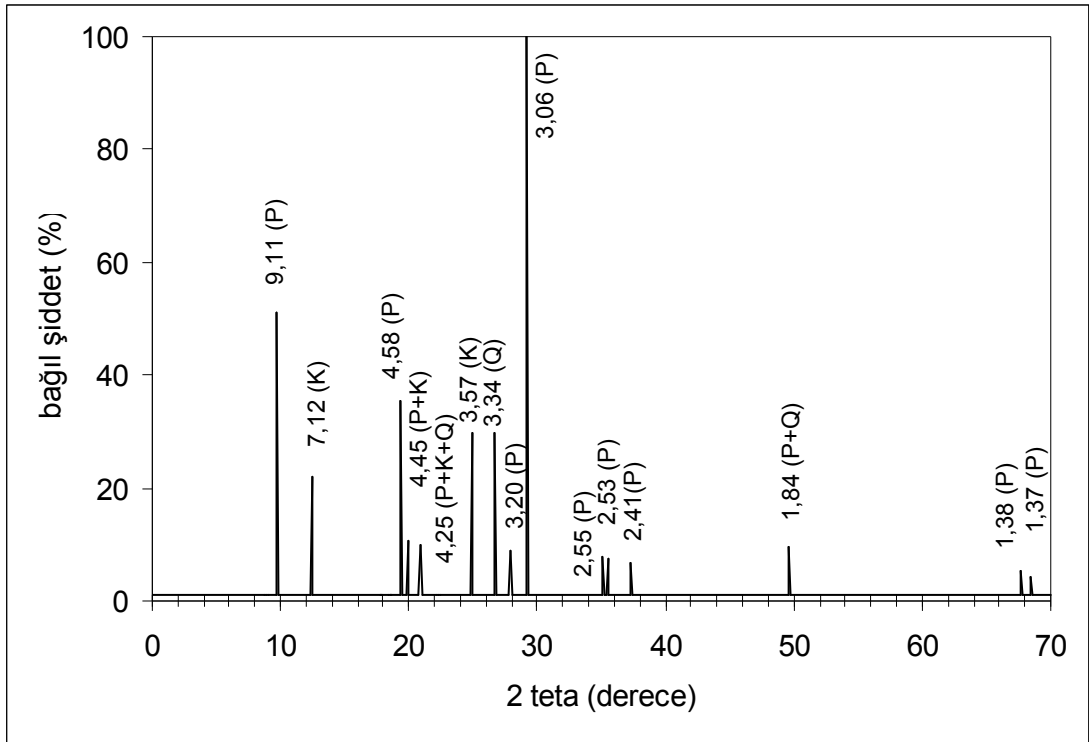
3.2.9. Özgül Yüzey Alanı Ölçümleri

Belli işlem süreleri sonunda alınan ultrasonik işlem görmüş pirofilit numunelerinin özgül yüzey alanları BET-N<sub>2</sub> yöntemi ile belirlenmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

### 4.1. PİROFİLİT HAM CEVHER NUMUNESİNİN MİNERALOJİK ANALİZİ

Ham cevher numunesinde yapılan yarı kantitatif mineralojik analiz (XRD) sonunda, cevherin, ana mineral olarak pirofilit ve kuvars; yan mineral olarak kaolinit, talk, mika, pilajiyoklas ve amorf silikadan oluştuğu belirlenmiştir. Ham pirofilit numunesinin X-ışını difraktogramı Şekil 4.1. 'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Ham pirofilit numunesinin x-ışını difraktogramı (P: Pirofilit, K: Kaolinit, Q: Kuvars)

Numunenin kimyasal bileşimi XRF yöntemiyle saptanmıştır. Ham pirofilit numunesinin XRF analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmiştir.



Çizelge 4.1. Pirofilit numunesinin kimyasal bileşimi (kütlesel yüzde olarak verilmiştir)

Numune	SiO <sub>2</sub> ±%0,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±%0,1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±%1	TiO <sub>2</sub> ±%1	CaO ±%1	MgO ±%1	Na <sub>2</sub> O ±%1	K <sub>2</sub> O ±%1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ±%1	KK ±%1
Pirofilit	60,93	31,60	0,22	0,07	0,33	0,10	0,60	1,24	0,14	4,77

KK: kızdırma kaybı

Kimyasal analiz sonuçlarına göre, SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzdeleri pirofilitin teorik değerleri ile karşılaştırıldığında ham numunenin %70,54 pirofilit minerali içerdiği belirlenmiştir.

Zenginleştirme işlemlerinin verimliliği numunelerde XRF ile yapılan kimyasal analiz ile belirlenmiş, sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Boyutlandırma işlemi ile zenginleştirilmiş pirofilit numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Numune	SiO <sub>2</sub> ±%0,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±%0,1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ±%1	TiO <sub>2</sub> ±%1	CaO ±%1	MgO ±%1	Na <sub>2</sub> O ±%1	K <sub>2</sub> O ±%1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ±%1	KK ±%1
Pirofilit	63,47	29,28	0,16	0,18	0,30	0,14	0,54	0,59	0,23	5,11

KK: kızdırma kaybı

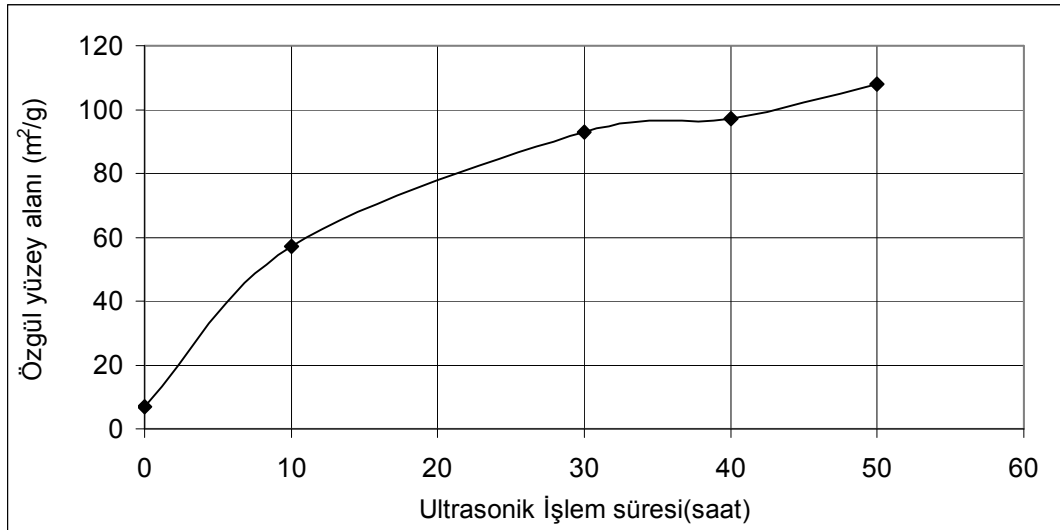
Zenginleştirmeden önce %70,54 pirofilit içeren ham numunenin, boyutlandırma işlemi ile zenginleştirme sonunda ise %91,25 pirofilit içeren konsantre elde edilmiştir. Zenginleştirme sonrası pirofilitçe yeterince saflıkta olduğu düşünülen numune adsorpsiyon deneylerinde adsorbent olarak kullanılmıştır.

#### 4.2. ULTRASONİK İŞLEM UYGULANMIŞ PİROFİLİTİN ÖZGÜL YÜZEY ALANIN BELİRLENMESİ

7,03 m<sup>2</sup>/g özgül yüzey alanına sahip olan pirofilitin 10, 30, 40, 50 saatlik ultrasonik işlem sonucu elde edilen yüzey alanları Çizelge 4.3’de verilmiş, yüzey alanındaki artış Şekil. 4.2’de gösterilmiştir. 50 saat süren işlem sonunda pirofilitin özgül yüzey alanı 108 m<sup>2</sup>/g’a çıkarılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde da 50 saat ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesi adsorbent olarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.3. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin özgül yüzey alanı sonuçları

Ultrasonik işlem süresi (saat)	Özgül Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
0	7,03
10	57
30	93
40	97
50	108

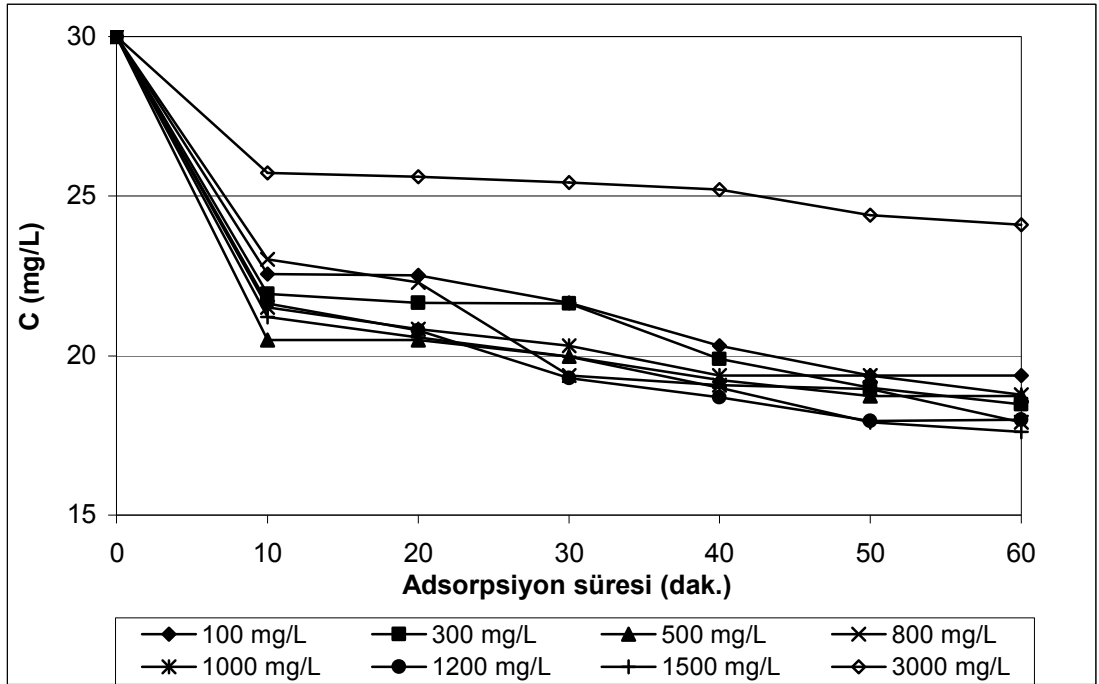


Şekil 4.2. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin zamana karşı yüzey alanı değişimi

### 4.3. ADSORPSİYON DENEYLERİ

#### 4.3.1. Doğal Pirofilit Numunesi ile Yapılan Adsorpsiyon DeneYleri

30 mg/L derişimdeki naftalin çözeltisinin farklı dozlardaki pirofilit yüzeyine adsorpsiyonu sonunda ortamda kalan naftalin derişiminin zamana bağılı değişimi Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Naftalinin doğal pirofilit ile adsorpsiyonunda ortamda kalan naftalin derişiminin zamanla değişimi (T=25°C, pH 5,7, karıştırma hızı=400 d/d)

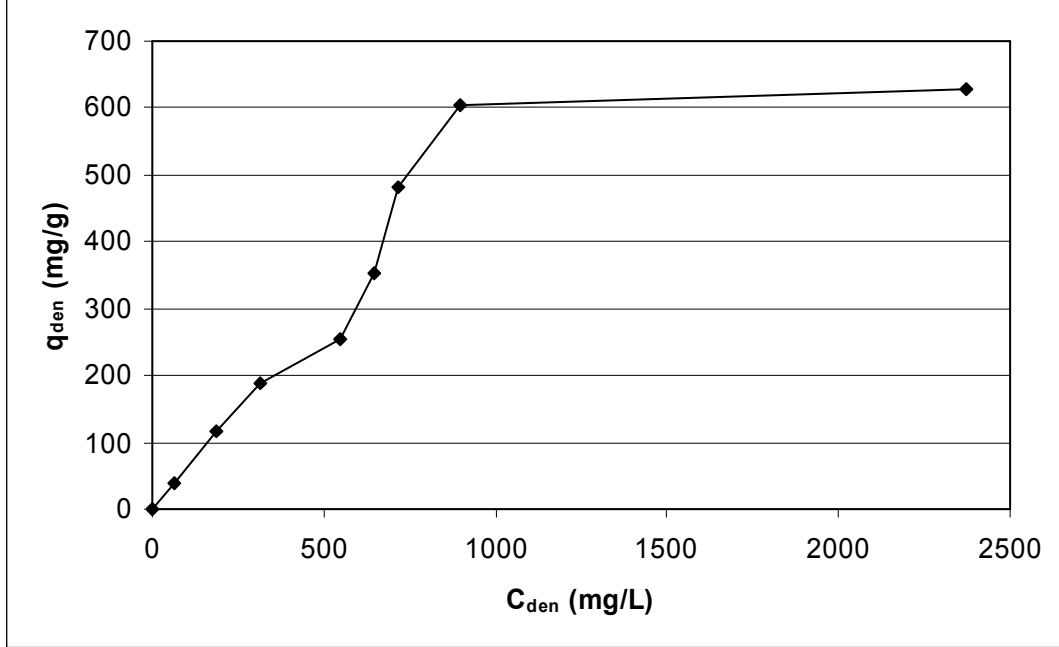
Şekil 4.3.'deki zamana karşı çözeltideki naftalin derişiminin değişim grafiklerine göre, naftalinin doğal pirofilit üzerine adsorpsiyonu yaklaşık 10 dakikada gerçekleşmektedir. Yaklaşık 10 dakika temas süresi sonunda denge derişimine ulaşılmakta ve daha sonraki süre içinde denge derişiminde önemli bir değişim gözlenmemektedir.

$C_o$  ve  $C_{den}$  değerleri  $q_{den}=(C_o-C_{den})/m$  denkleminde yerlerine konarak farklı başlangıç derişimindeki naftalin çözeltilerinde, adsorbent birim ağırlığında adsorplanan naftalin miktarı ( $q_{den}$ ) hesaplanmış ve Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Doğal pirofilit mineralinin dengede adsorpladığı madde miktarı

$C_o$ (mg/L)	$C_{den}$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)
100	62,32	37,68
300	184,70	115,30
500	312,22	187,78
800	547,00	253,00
1000	645,74	354,26
1200	719,25	480,75
1500	895,30	604,70
3000	2371,68	628,32

Adsorpsiyon izoterm grafiği,  $q_{den}$  değerleri ve denge derişimi ( $C_{den}$ ) verileri kullanılarak çizilmiştir (Şekil 4.4.).



Şekil 4.4. Adsorbent olarak kullanılan doğal pirofilit numunesinin adsorpsiyon denge eğrisi

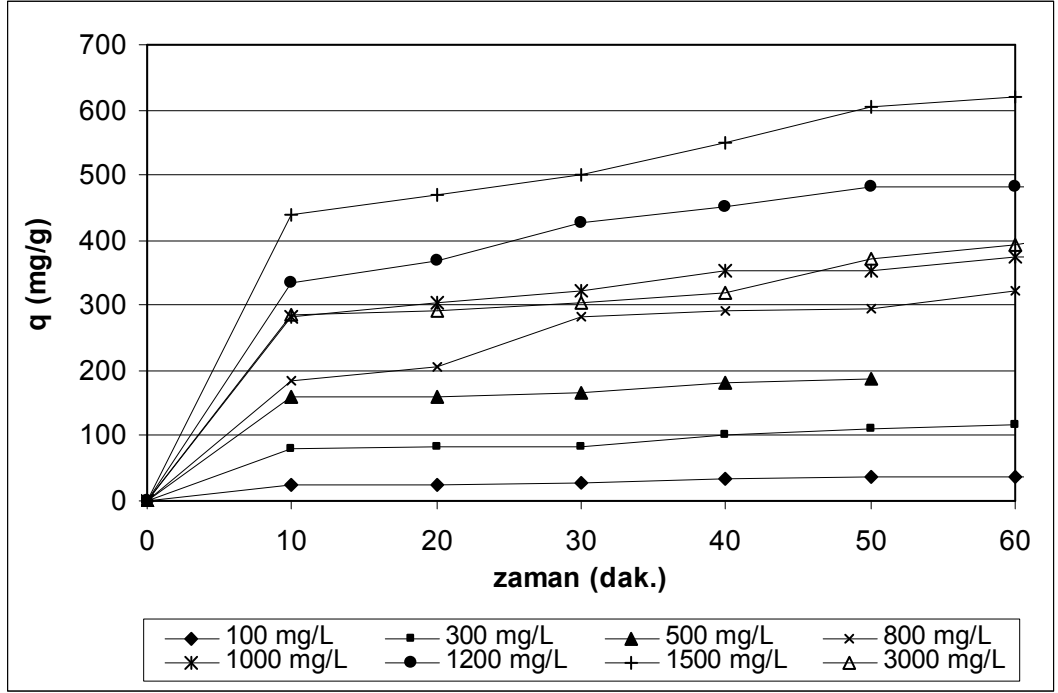
Deneylerde kullanılan naftalinin hidrofobik özellikte ve suda düşük çözünürlükte (maksimum 33 mg/L) olmasından dolayı yüksek konsantrasyonlarda çalışılmamıştır. Adsorbent miktarı azaltılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda denge derişimi artmakta ve adsorpsiyon kapasitesindeki artış oranı azalarak 3000 mg/L başlangıç derişiminde adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan naftalin miktarı 628,32 mg naftalin/g adsorbent seviyesine çıkmaktadır.

4.3.1.1. Adsorbent olarak kullanılan doğal pirofilitin freundlich adsorpsiyon izotermi

30 mg/L derişimdeki Naftalin çözeltisi, farklı miktarlarda kullanılan katı doğal pirofilit numunesi ile adsorpsiyon işlemi sonucu naftalin konsantrasyonlarının dengeye ulaştığı deneysel değerler tespit edilip Freundlich modeline göre (Denklem 7)  $q_{den}$ ,  $\log(q_{den})$  ve  $\log(C_{den})$  değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.5.).

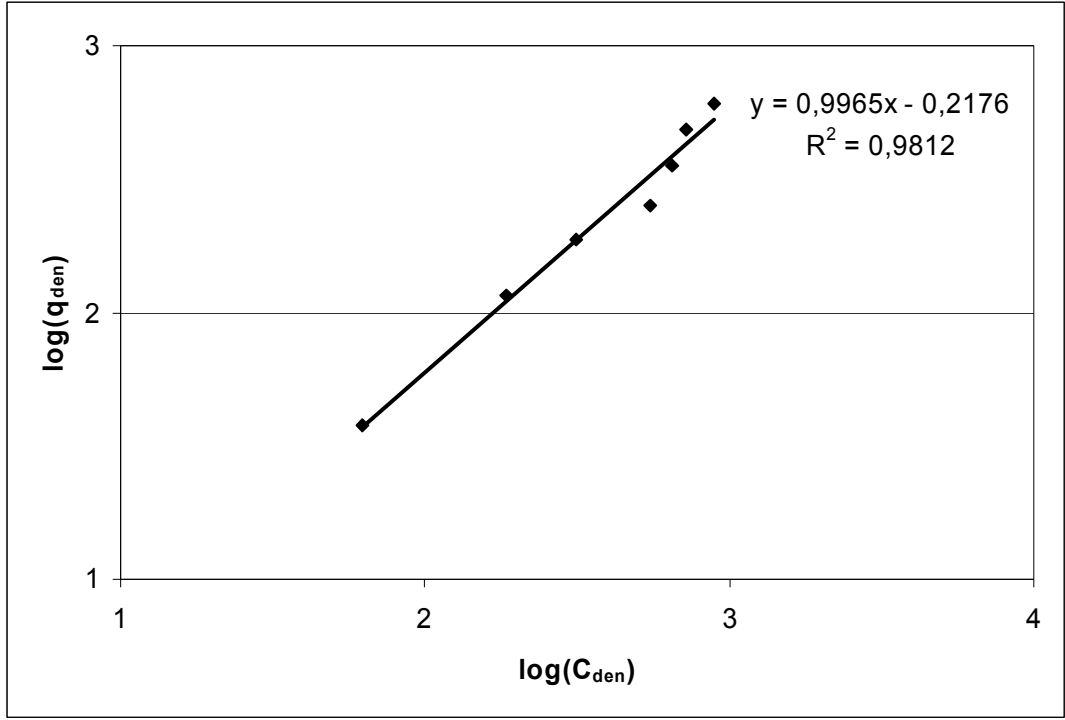
Çizelge 4.5. Doğal pirofilit numunesinin Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri

$C_o$ (mg/L)	$C_{den}$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	$\log(C_{den})$	$\log(q_{den})$
100	62,32	37,68	1,80	1,58
300	184,70	115,30	2,27	2,06
500	312,22	187,78	2,49	2,27
800	547,00	253,00	2,74	2,40
1000	645,74	354,26	2,81	2,55
1200	719,25	480,75	2,86	2,68
1500	895,30	604,70	2,95	2,78
3000	2371,68	628,32	3,38	2,80



Şekil 4.5. Doğal pirofilit numunesinin zamana karşı  $q_{den}$  değişimi

Freundlich adsorpsiyon izotermi bağıntısının lineer grafiksel ifadesi, hesaplanan  $\log(q_{den})$  değerlerine karşılık  $\log(C_{den})$  değerlerinin fonksiyonu olarak çizilen grafikte elde edilmiştir. (Şekil 4.6) Freundlich bağıntısından (Denklem 7) doğrunun grafiği y ekseninde kestiği sayısal değer  $\log K_f$ 'i verdiğiinden  $K_f = 0,606$ , grafiğin eğimi n sabitini verdiğiinden  $n=1,004$ , maksimum adsorplama kapasitesi ise 628,32 mg/g olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6. Doğal pirofilit numunesinin lineer Freundlich adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.6.'da verilen doğrunun regrasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,9812 olarak hesaplanmıştır. Bulunan Freundlich sabitlerinin kullanılması ile hesaplanan  $q_{den}$  değerleri ile deneysel  $q_{den}$  değerlerinin 0,9812 oranında paralellik gösterdiğini ifade etmektedir. Freundlich izotermine regrasyon katsayısı Langmuir izotermine regrasyon katsayısından büyük olduğu için adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğu bulunmuştur.

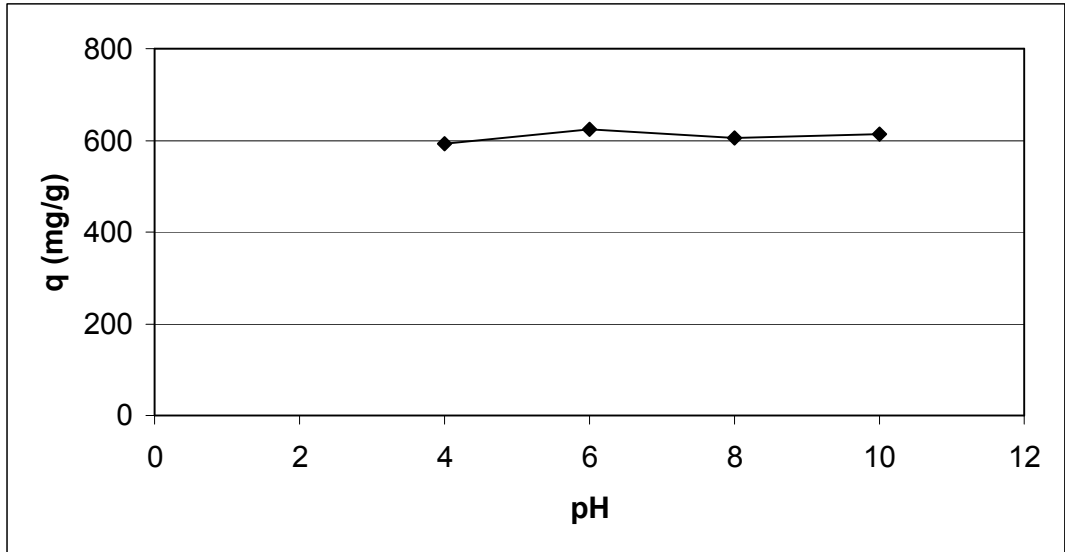
#### 4.3.1.2. pH'ın doğal pirofilitin adsorplama kapasitesine etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde çözelti pH'ının pirofilit numunesinin adsorplama kapasitesine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde pH'sı 5,7 olan naftalin-pirofilit karışımı, %35'lik hidroklorik asit (HCl) ve 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak pH 4, 6, 8, 10'na ayarlanmıştır ve adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında, adsorpsiyonun dengeye ulaştığı 1500 mg/L derişimde yapılmıştır. Dene sonuçları Çizelge 4.6.'da verilmiştir

Çizelge 4.6. pH'nin, naftalinin doğal pirofilit ile adsorpsiyonuna etkisi

Zaman (dak)	pH			
	4	6	8	10
	q <sub>den</sub> (mg/g)			
10	424,25	429,89	437,41	424,25
20	416,73	471,24	448,68	428,01
30	482,52	475,00	448,68	435,53
40	484,40	503,20	456,20	448,69
50	503,20	614,10	491,92	452,44
60	555,83	614,10	570,87	553,95
120	593,42	623,50	604,70	614,01

Şekil 4.7'da görüldüğü gibi farklı pH aralıklarında yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda pH değişiminin, adsorbent olarak kullanılan doğal pirofilitin adsorpsiyon kapasitesine genelde belirgin bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.7. pH'nin, naftalinin doğal pirofilit ile adsorpsiyonuna etkisi



#### 4.3.1.3. Doğal pirofilitin kinetik çalışmaları

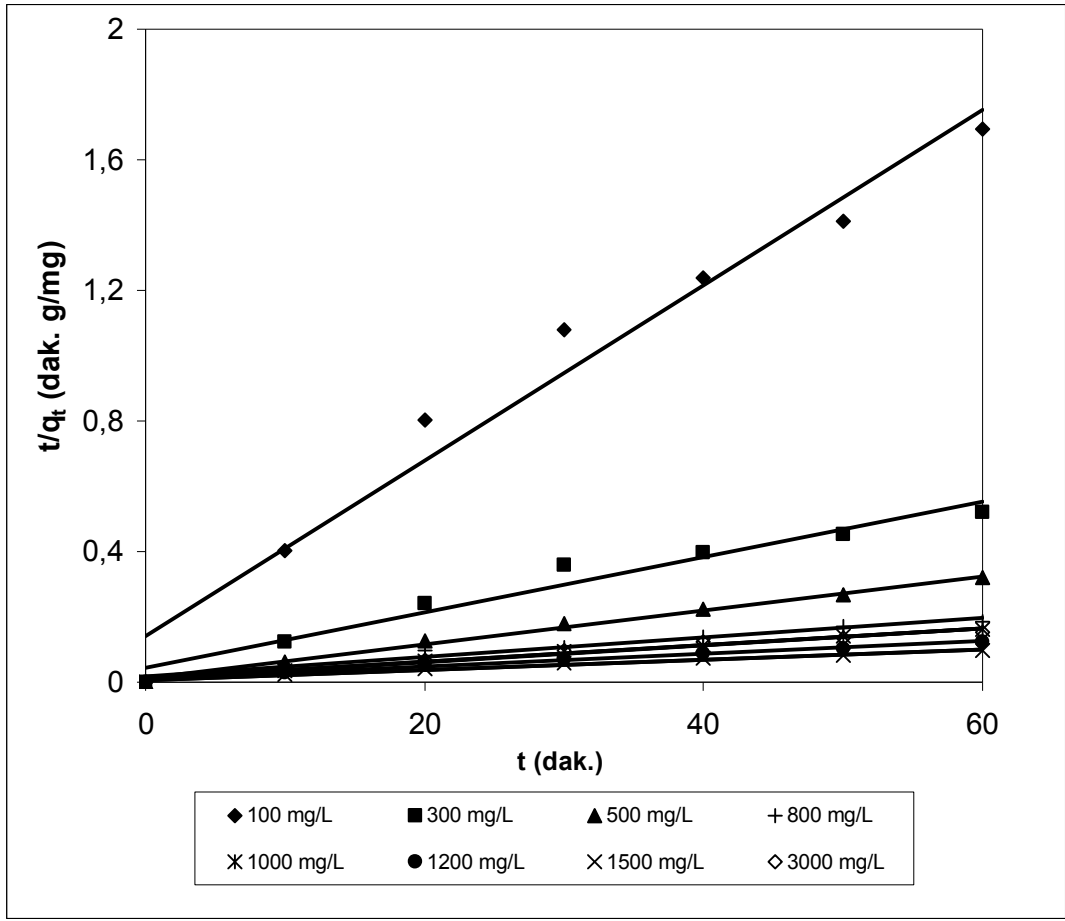
Naftalin çözeltisinin adsorpsiyon reaksiyonlarının kinetikleri, deney sonuçlarının yaygın olarak kullanılan iki modele uygulanmasıyla incelenmiştir.

Birinci model yalancı birinci derece (pseudo first-order) kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde Denklem 11'e göre  $\log(q_e - q_t)$  değerlerinin zamana ( $t$ ) karşı grafiği çizilerek  $k_1$  değeri ve regresyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanmıştır. Yalancı birinci derece kinetik modeli kullanılarak deney verilerinin grafiği çizilmiş, grafiğin regresyon ( $R^2$ ) katsayısı Çizelge 4.7'de verilmiştir. Ancak bu model kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesiyle zaman arasında lineer bir ilişki görülememiştir.

Adsorpsiyon prosesi için kullanılan ikinci yöntem ise yalancı ikinci derece (pseudo second-order) kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde de Denklem 12'ye göre  $t/q_t$  değerlerinin zamana ( $t$ ) karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.8.) modelin kinetik sabiti olan  $k_2$  değeri ve regresyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik denkleminin regresyon katsayısı Çizelge 4.7.'de verilmektedir. Deneysel verilerin, yalancı ikinci derece kinetik denkleme uygulanarak  $t/q_t$  değerlerinin zamana karşı çizilen grafiğin (Şekil 4.8.) eğiminden  $q_{den}$ , kesme noktasından ise  $k_2$  sabitleri hesaplanmıştır.(Çizelge 4.7.)

Çizelge 4.7. Doğal pirofilitin yalancı birinci ve ikinci derece kinetik denklem verileri

$C_0$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	Yalancı Birinci Derece	Yalancı İkinci Derece		
		$R_1^2$	$k_2$ (g/mg.dak.)	$q_{den,cal}$ (mg/g)	$R_2^2$
100	37,682	0,8924	0,1731	38,911	0,9962
300	115,301	0,8845	0,0442	117,647	0,9635
500	187,782	0,8452	0,0117	192,308	0,9942
800	253,000	0,9118	0,0183	333,333	0,9655
1000	354,261	0,8926	0,0095	384,615	0,9973
1200	480,752	0,9444	0,0078	500,000	0,9965
1500	604,699	0,8958	0,0045	588,235	0,9941
3000	628,321	0,8931	0,0113	400,000	0,9696

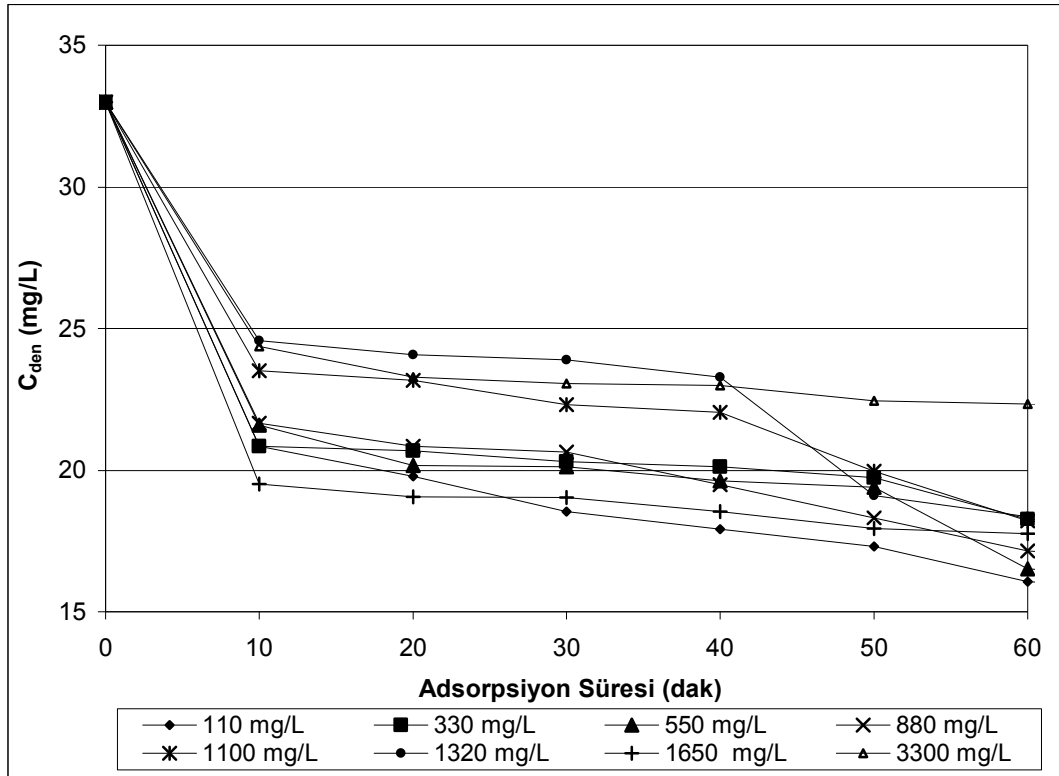


Şekil 4.8. Doğal pirofilitin yalancı ikinci derece kinetik denklem grafiği

Sonuç olarak yalancı ikinci derece kinetik modelinin regresyon ( $R^2$ ) değerleri yalancı birinci derece kinetik modelinin  $R^2$  değerlerinden yüksek çıktığından dolayı ve daha lineer bir ilişki gözlemlenebildiği için reaksiyon kinetiği yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Bu modele göre hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin adsorpsiyon işleminin dengeye ulaştığı andaki adsorpsiyon kapasiteleri ile regresyon katsayısına bağlı olarak hemen hemen aynı olduğu Çizelge 4.7’de görülmektedir. Fakat 3000 mg/L derişimdeki naftalin çözeltisinde hesaplanan ve denge durumundaki adsorpsiyon kapasiteleri arasında çok büyük bir fark gözlenmektedir. Bunun nedeni düşük çözünürlüğe sahip naftalinin adsorpsiyon deneylerinde yüksek konsantrasyonda çalışılmamasından dolayı deneysel bir hatanın olduğu düşünülmektedir.

#### 4.3.2. Ultrasonik İşlem Uygulanmış Pirofilit Numunesi ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Hesaplamaları

33 mg/L derişimdeki naftalin çözeltisinin farklı dozlardaki ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit yüzeyine adsorpsiyonu sonunda ortamda kalan naftalin derişiminin zamanla değişimi Şekil 4.9'da, denge değerleri ise Çizelge 4.8'de verilmiştir.



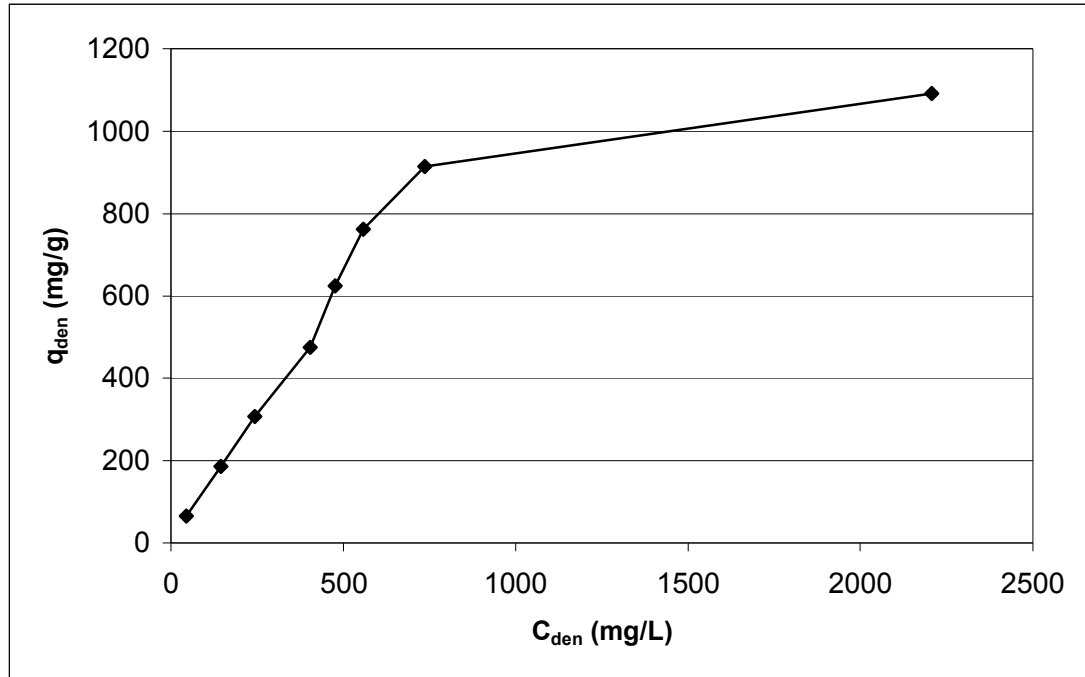
Şekil 4.9. Naftalinin ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit ile adsorpsiyonunda ortamda kalan naftalin derişiminin zamanla değişimi (T=25°C, pH 5,7, karıştırma hızı=400 d/d)

Şekil 4.9.'da zamana karşı çözeltideki naftalin derişiminin değişim grafiklerine göre naftalinin doğal pirofilit üzerine adsorpsiyonu yaklaşık 10 dakikada gerçekleşmektedir. Yaklaşık 10 dakika temas süresi sonunda denge derişimine ulaşılmakta ve daha sonraki süre içinde denge derişiminde önemli bir değişim gözlenmemektedir.

$C_o$  ve  $C_{den}$  değerleri  $q_{den}=(C_o-C_{den})/m$  denkleminde yerlerine konarak farklı başlangıç derişimlerdeki naftalin cözeltisinde, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan naftalin miktarları ( $q_{den}$ ) hesaplanmış ve Çizelge 4.8.'de verilmiştir.  $q_{den}$  değerleri denge derişiminin  $C_{den}$  fonksiyonu olarak çizilerek, elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 4.10.'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit mineralinin dengede adsorpladığı madde miktarı

$C_o$ (mg/L)	$C_{den}$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)
110	44,65	65,35
330	144,47	185,53
550	243,30	306,70
880	404,58	475,42
1100	476,57	623,43
1320	558,35	761,65
1650	735,53	914,47
3300	2207,90	1092,11



Şekil 4.10. Adsorbent olarak kullanılan ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesinin adsorpsiyon denge eğrisi

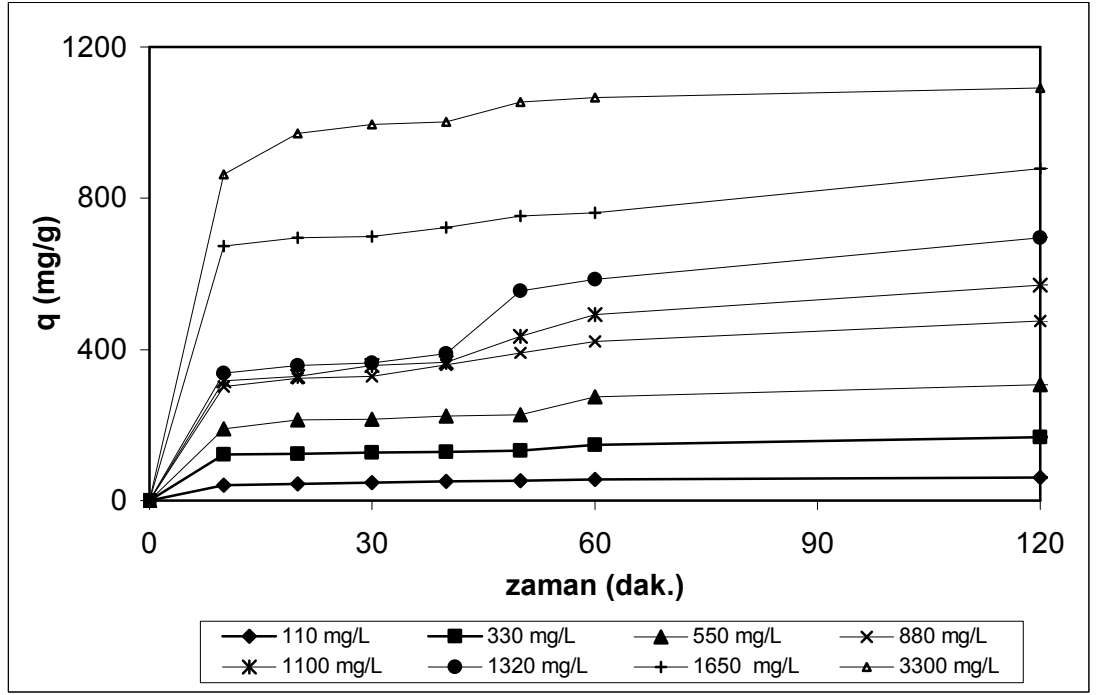
Deneyleerde kullanılan naftalinin hidrofobik özellikte ve suda düşük çözünürlükte (maksimum 33 mg/L) olmasından dolayı yüksek konsantrasyonlarda çalışılmamıştır. Adsorbent miktarı azaltılarak yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda denge derişimi artmakta ve adsorpsiyon kapasitesindeki artış oranı azalarak 3000 mg/L başlangıç derişiminde adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan naftalin miktarı 1111,11 mg naftalin/g adsorbent seviyesine çıkmaktadır.

4.3.2.1. Adsorbent olarak kullanılan ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin freundlich adsorpsiyon izotermi

33 mg/L derişimdeki naftalin çözeltisi, farklı miktarlarda kullanılan ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesi ile adsorpsiyon işlemi sonucu naftalin konsantrasyonlarının dengeye ulaştığı deneysel değerler tespit edilip  $q_{den}$ ,  $\log(q_{den})$  ve  $\log(C_{den})$  değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.9. ).

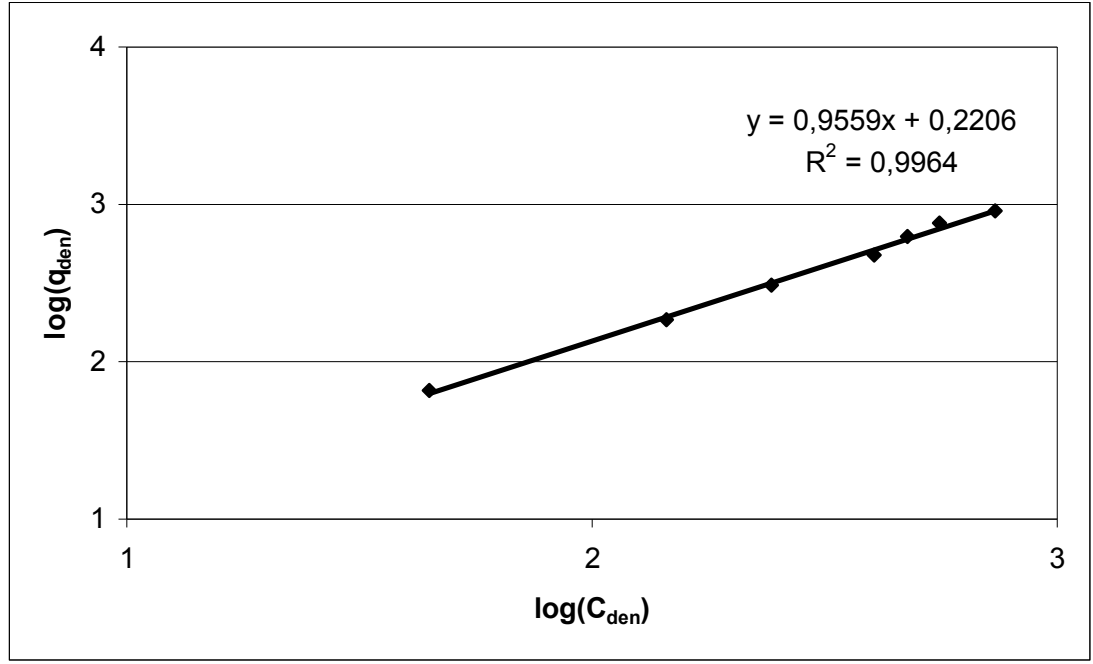
Çizelge 4.9. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesinin Freundlich adsorpsiyon izoterm verileri

$C_0$ (mg/L)	$C_{den}$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	$\log(C_{den})$	$\log(q_{den})$
110	44,65	65,35	1,65	1,82
330	144,47	185,53	2,16	2,27
550	243,30	306,70	2,39	2,49
880	404,58	475,42	2,61	2,68
1100	476,57	623,43	2,68	2,80
1320	558,35	761,65	2,75	2,88
1650	735,53	914,47	2,87	2,96
3300	2207,90	1092,11	3,34	3,04



Şekil 4.11. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesinin zamana karşı qden değişimi

Freundlich adsorpsiyon izoterminin bağıntısının lineer grafiksel ifadesi elde etmek için  $\log(q_{den})$ 'i  $\log(C_{den})$ 'nin fonksiyonu olarak grafik çizilmiştir (Şekil 4.12.). Freundlich bağıntısından (Denklem 7) doğrunun, grafiği y ekseninde kestiği sayısal değer  $\log K_f$  olduğundan  $K_f = 1,661$ , grafiğin eğimi  $n$  sabitini verdiği için  $n = 1,046$  maksimum adsorplama kapasitesi ise  $1111,11$  mg/g olarak hesaplanmıştır. (Çizelge 4.9.)



Şekil 4.12. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesinin lineer Freundlich adsorpsiyon izotermi

Şekil 4.12’de verilen grafiğin regresyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,9964 olarak hesaplanmıştır. Bulunan Freundlich sabitlerinin kullanılması ile hesaplanan  $q_{den}$  değerleri ile deneysel  $q_{den}$  değerlerinin 0,9964 oranında paralellik gösterdiğini ifade etmektedir. Freundlich izotermine regresyon katsayısı Langmuir izotermine regresyon katsayısından büyük olduğu için adsorpsiyonun Freundlich izotermine uygun olduğu bulunmuştur.

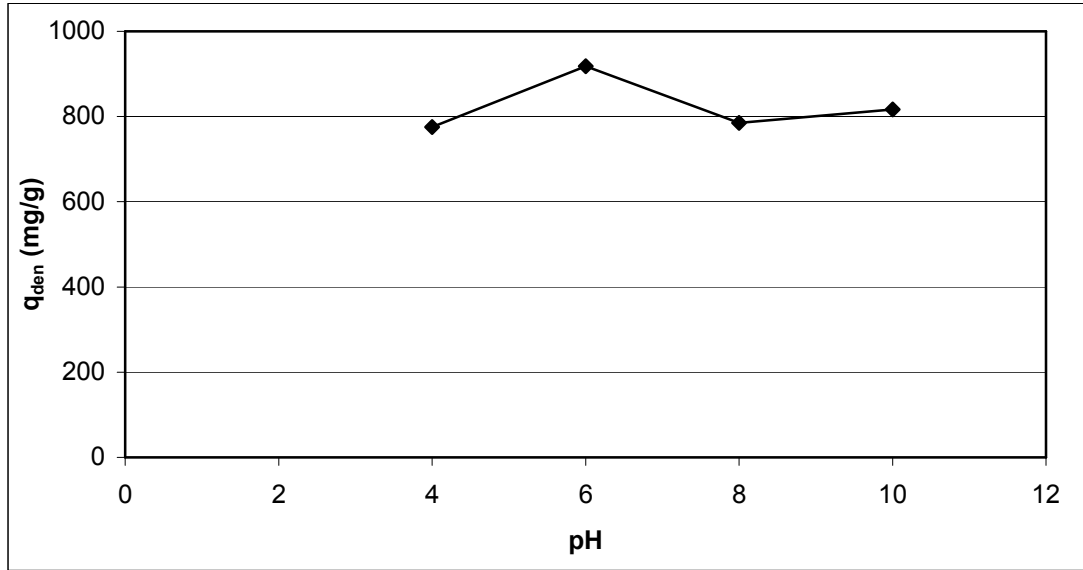
#### 4.3.2.2. pH’in ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin adsorplama kapasitesine etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde çözelti pH’ının pirofilit numunesinin adsorplama kapasitesine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde pH’sı 5,7 olan naftalin-pirofilit karışımı, %35’lik hidroklorik asit (HCl) ve 1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılarak pH 4, 6, 8, 10’na ayarlanmıştır ve adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında, adsorpsiyonun dengeye ulaştığı 1500 mg/L derişimde yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.10.’da verilmiştir

Çizelge 4.10. pH'n, naftalinin ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit ile adsorpsiyonuna etkisi

Zaman (dak.)	pH			
	4	6	8	10
	q <sub>den</sub> (mg/g)			
10	675,75	645,68	643,80	634,40
20	690,79	660,71	653,20	653,20
30	722,74	681,40	692,67	685,15
40	722,74	711,47	700,19	709,59
50	773,50	760,34	765,98	711,47
120	775,38	918,23	784,77	816,73

Şekil 4.13.'de görüldüğü gibi farklı pH aralıklarında yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda pH'n, adsorbent olarak kullanılan doğal pirofilitin adsorpsiyon kapasitesine genelde belirgin bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.13. pH'n, naftalinin ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit ile adsorpsiyonuna etkisi



#### 4.3.2.3. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin kinetik çalışmaları

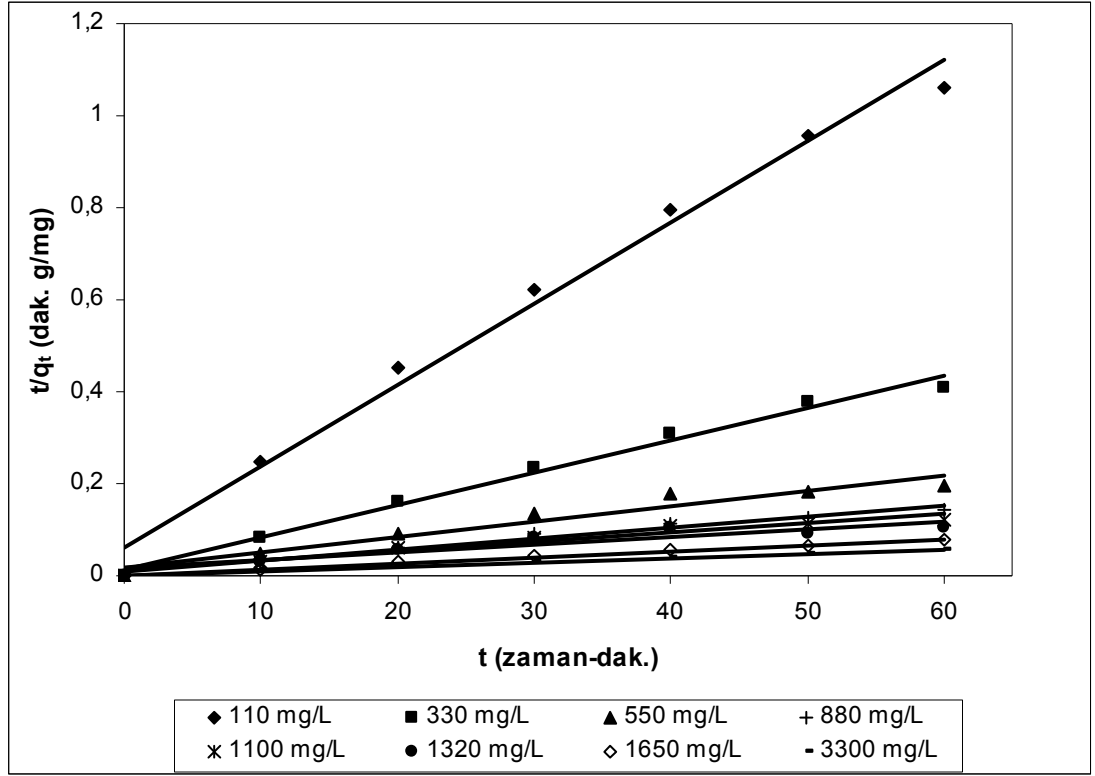
Naftalin çözeltisinin adsorpsiyon reaksiyonlarının kinetikleri, deney sonuçlarının yaygın olarak kullanılan iki modele uygulanmasıyla incelenmiştir.

Birinci model yalancı birinci derece (pseudo first-order) kinetik reaksiyon modelidir. Bu modelde  $\log(q_e - q_t)$  değerlerinin zamana (t) karşı grafiği çizilerek kinetik sabiti olan  $k_1$  değeri ve regrasyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanmıştır. Yalancı birinci derece kinetik modeli kullanılarak deney verilerinin grafiği çizilmiş, grafiğin regrasyon ( $R^2$ ) katsayısı Çizelge 4.11. de verilmiştir. Ancak bu model kullanıldığında adsorpsiyon kapasitesiyle zaman arasında lineer bir ilişki görülememiştir.

Çizelge 4.11. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin yalancı ikinci derece kinetik verileri

$C_0$ (mg/L)	$q_{den}$ (mg/g)	Yalancı Birinci Derece	Yalancı İkinci Derece		
		$R_1^2$	$k_2$ (g/mg.dak.)	$q_{den,cal}$ (mg/g)	$R_2^2$
110	65,351	0,9039	0,138	67,114	0,9939
330	185,526	0,8237	0,0151	142,857	0,9888
550	306,704	0,7857	0,0202	303,030	0,9824
880	475,424	0,8818	0,0177	476,190	0,9928
1100	623,434	0,9468	0,028	666,667	0,9723
1320	761,654	0,9498	0,0287	833,333	0,9507
1650	914,474	0,8513	0,0018	769,231	0,9975
3300	1092,105	0,897	0,0022	1111,111	0,998

Adsorpsiyon prosesi için kullanılan ikinci yöntem ise yalancı ikinci derece (pseudo second-order) reaksiyon modelidir. Bu modelde de deneysel verilerin  $t/qt$  değerlerinin zamana (t) karşı grafiği çizilerek (Şekil 4.14.) eğiminden  $q_d$ , kesme noktasından ise  $k_2$  kinetik sabitleri hesaplanmıştır.(Çizelge 4.11.)



Şekil 4.14. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin yalancı ikinci derece kinetik grafiği

Sonuç olarak yalancı ikinci derece kinetik modelin  $R^2$  değerleri yalancı birinci derece kinetik modelinin  $R^2$  değerlerinden yüksek çıktığından dolayı ve daha lineer bir ilişki gözlemlenebildiği için reaksiyon kinetiği yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Bu modele göre hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin adsorpsiyon işleminin dengeye ulaştığı andaki adsorpsiyon kapasiteleri ile regresyon katsayısına bağlı olarak hemen hemen aynı olduğu Çizelge 4.11. de görülmektedir. 3300 mg/L derişimdeki naftalin çözeltisinde adsorpsiyon işleminin dengeye ulaştığı görülmekte ve ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit numunesinin adsorpsiyon kapasitesi 1111,11 mg/g olarak hesaplanmıştır.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ultrasonik işlem sırasında oluşan akustik kavitasyonun pirofilit minerallerinin özgül yüzey alanları üzerine etkisi ve bunun sonucunda hidrofobik organik bileşiklerin pirofilit minerali üzerine adsorpsiyonu ve adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Hidrofobik organik bileşiklerin gideriminde polisiklik aromatik hidrokarbonların en basit yapısı olan naftalin adsorpsiyon deneylerinde model olarak kullanılmıştır. Çalışmalar sonunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

7,03 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülen pirofilit mineralinin özgül yüzey alanı 10, 30, 40, 50 saatlik ultrasonik işlem uygulaması sonunda sırasıyla 57, 93, 97 ve 108 m<sup>2</sup>/g'a çıkarılmıştır.

Doğal pirofilit minerali için yapılan denge çalışmalarında adsorpsiyon dengesi en iyi Freundlich adsorpsiyon denge modeli ile ifade edilmiştir. Freundlich denge denkleminde  $K_f$  sabiti 0,606 ve  $n$  değeri ise 1,004 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon verileri Freundlich lineer bağıntısına uyduğundan adsorpsiyon kapasitesi başlangıç naftalin derişimindeki artışla doğru orantılı olarak artış göstermiştir. Naftalin için doğal pirofilit mineralinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 628,32 mg naftalin/g adsorbent olarak bulunmuştur.

Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit minerali için yapılan denge çalışmalarında da adsorpsiyon dengesi yine en iyi Freundlich adsorpsiyon denge modeli ile ifade edilmiştir. Freundlich denge denkleminde  $K_f$  sabiti 1,661 ve  $n$  değeri ise 1,046 olarak hesaplanmıştır. Ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit minerali için maksimum adsorpsiyon kapasitesi doğal pirofilit numunesine göre yaklaşık %77 artışla 1111,11 mg naftalin/g adsorbent olarak bulunmuştur.

Deneyler sonucunda ortam pH'ının adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiş, hem doğal pirofilit hem de ultrasonik işlem uygulanmış pirofilitin adsorplama kapasitesinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit mineralleri için yapılan kinetik çalışmalarında yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmış; her iki modelin regrasyon sabitleri yüksek ve birbirine yakın bulunmuştur. Buna rağmen her iki numunede de adsorpsiyon kinetiği en iyi yalancı ikinci derece kinetik denklemleri ile ifade edilmiştir. Bu sonuç naftalin molekülünün pirofilit yüzeyine adsorplanma mekanizmasının kimyasal adsorpsiyon şeklinde olabileceğini göstermektedir.

neri olarak; pirofilit mineralinin HOCs maddelerin gideriminde adsorbent olarak kullanımıyla ilgili farklı yapılarıdaki HOCs maddelerinin adsorpsiyonu denenmelidir.

Naftalinin yüksek uçuculuğu nedeniyle bu çalışmada sıcaklık parametresi incelenememiştir. Adsorpsiyonu mekanizmasının belirlenmesinde daha az uçucu olan HOCs maddesi kullanılarak çalışmaya sıcaklık parametresi de eklenip, sıcaklığın adsorpsiyon dengesi ve kinetiği üzerine etkisi incelenmelidir.

Son olarak adsorplanan maddenin desorpsiyonu adsorpsiyon cinsi (kimyasal veya fiziksel) ve mekanizmasının daha iyi açıklaması açısından bu çalışmanın devamını oluşturmalıdır.

## KAYNAKLAR

- [1] “Oil in the Sea-inputs, Fates, and Effects” National Academy of Sciences, National Academy Press, Washington, D.C., 1985.
- [2] Baker, J.M., “Marine Ecology and Oil Pollution”, John Wiley & Sons, Inc., New York, s:68-83, (1976).
- [3] Wolfe, D.E., “Fates and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Organism and Ecosystems”, Pergamon Press, Inc., Elmsford, New York, s:43-54, (1977).
- [4] Means, J.C., Hasett, J.J., Wood, S.G., Banwart, W.L., “Sorption Properties of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils”, *Environ. Sci. Technol.*, **14**: 1524-1528, (1980).
- [5] Shiaris, M.P., Jambard-Sweet, D., “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surficial Sediments of Boston Harbour”, Massachusetts, U.S.A. *Mar. Pollut. Bull.*, **17**: 469-472, (1986).
- [6] Borisover, M., Graber, E.R., Bercovich, F., Gerstl, Z., “Suitability of Dye–Clay Complexes for Removal of Non-Ionic Organic Compounds from Aqueous Solutions”, *Chemosphere*, **44**(5) 1033-1040, (2001).
- [7] Wiles, M.C., Huebner, H.J., McDonald, T.J., Donnelly, K.C., Phillips T.D, “Matrix-Immobilized Organo clay for the Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Pentachlorophenol from Groundwater”, *Chemosphere*, **59**(10):1455-1464, (2005).
- [8] Erdemoğlu, M., Erdemoğlu, S., Sayıklan, F., Akarsu, M., Şener, Ş., Sayıklan, H., “Organo-Functional Modified Pyrophyllite: Preparation, Characterization and Pb(II) Ion Adsorption Property”, *Applied Clay Science*, **27**: 41– 52, (2004).
- [9] Charnay, C., Lagerge, S., Partyka, S., “Assessment of the Surface Heterogeneity of Talc Minerals”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 250-258, (2001).

- [10] Sainz-Diaz, C.I., Timon, V., Botella, V., Artacho, E., Hernandez-Laguna, A., “Quantum Mechanical Calculations of Dioctahedral 2: 1 Phyllosilicates: Effect of Octahedral Cation Distributions in Pyrophyllite, Illite, and Smectite”, *American Mineralogist*, **87**(7): 958-965, (2002)
- [11] Giese, R.F., Costanzo, P.M., C.J., Vanoss, C.J., “The Surface Free-Energies of Talc and Pyrophyllite”, *Physics and Chemistry of Minerals*, **17**(7):611-616, (1991).
- [12] Hu, Y., Liu, X., Xu, Z., “Role of Crystal Structure in Flotation Separation of Diaspore from Kaolinite, Pyrophyllite and Illite”, *Minerals Engineering*, **16**(3):219-227, (2003).
- [13] Perez-Maqueda, L.A., Perez-Rodriguez, J.L., Scheiffle, G.W., Justo, A., Sanchez Soto, P.J., “Thermal Analysis of Ground Kaolinite and Pyrophyllite”, *J. Therm. Anal.*, **39**: 1055-1067, (1993).
- [14] Zbik, M., Smart, R.S.C., “Influence of Dry Grinding on Talc and Kaolinite Morphology Inhibition of Nano-Bubble Formation And Improved Dispersion”, *Minerals Engineering*, **18**:969-976, (2005).
- [15] Sanchez-Soto, P.J., Wiewiora, A., Aviles, M.A., Justo, A., Perez-Maqueda, L. A., Perez-Rodriguez J. L., Bylina, P., “Effect of Dry Grinding on Particle Size and Shape”, *Applied Clay Science*, 297-312, (1997).
- [16] Bremmer, D., “Sonochemistry of Carbohydrate Compounds”, *Carbohydrate Research*, **332**:115-131, (1990).
- [17] Contamine, F., Faid, F., Wilhelm, A.M., Berlan, J., Delmas, H., “Chemical Reactions under Ultrasound”, *Chemical Engineering Science*, **49**:5856, (1994).
- [18] Perez-Maqueda, L.A., Duran, A., Perez-Rodriguez, J.L., “Preparation of Submicron Talc Particles by Sonication”, *Applied Clay Science*, **28**: 245-255. (2005).

- [19] Perez-Maqueda, L.A., Franco, F., Perez-Rodriguez, J.L., “Comparative Study of the Sonication Effect on the Thermal Behaviour of 1:1 and 2:1 Aluminium Phyllosilicate Clays”, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**: 1463-1470, (2005).
- [20] Jimenez de Haro, M.C., Perez-Rodriguez, J.L., Poyato, J., Perez-Maqueda L.A., Ramirez-Valle, V., Justo, A., Lerf, A., Wagner, F.E., “Effect of Ultrasound on Preparation of Porous Materials from Vermiculite”, *Applied Clay Science*, **30**(1):11-20, (2005).
- [21] Juang, R.S., Wu, F.C., Tseng, R.L., “The Availability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions”, *Environmental Technology*, s: 525-531,(1997).
- [22] Mckay, G. “Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters”, CRCPres, New York, s: 186, (1996).
- [23] Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W., “Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control”, Lewis Publishers Inc, Michigan, s: 347, (1992).
- [24] Treybal, R.E. “Mass Transfer Operations”, Mc Graw-Hill, Singapore, (1981).
- [26] Özer, A. “Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının *Rhizopus arrhizus* ve *Schizomeris leibleinii* Kültürüne Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi”, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, s: 269, (1994).
- [27] Weber, J.R., “Physicochemical Processes for Water Quality Control”, Wiley-Interscience, USA, (1972).
- [28] Smith, J.M., “Chemical Engineering Kinetics”, 2nd ed., Kogakusha, Japonya, (1970).
- [29] Ho, Y. S., Mckay, G., “Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes”, *Process Biochem.*, **34**: 451-465, (1999).
- [30] Sawyer, C. N., Mccarty, P. L., “Chemistry for Environmental Engineering”, McGraw Hill Inc., Singapore, s: 519, (1978).

- [31] Başıbüyük, M., Forster, C.F., “An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System”, Process Biochem., **38**: 1311-1316, (2003).
- [32] Keskinan, O., Oksu, M. Z., Yüceer, A., Başıbüyük, M., Forster, C. F., “Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*).”, Process Biochem., **39**: 179-183, (2003).
- [33] Waranusantigul, P., Pokethitayook, P., Kruatrachue, M., Upatham, E. S., “Kinetics of Basic Dye (methylene blue) Biosorption by Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*)”, Environmental Pollution, **125**:385-392, (2003).
- [34] Benguella B., Benaissa, H., “Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies”, Water Res., **36**: 2463-74, (2002).
- [35] Sanchez-Soto P. J., Perez-Rodriguez, J. L., “Thermal Analysis of Pyrophyllite Transformations” Thermochemical Acta, **138**:267-276, (1989).
- [36] Temuujin, J., Okada, K., . Jadambaa, T. S, MacKenzie, K. J. D., Amarsanaa J., “Effect of Grinding on the Leaching Behaviour of Pyrophyllite”, Journal of the European Ceramic Society, **23**:1277-1282, (2003).
- [37] Gücek, A., Şener, S., Bilgen, S., Mazmancı M.A., “Adsorption and Kinetic Studies of Cationic and Anionic Dyes on Pyrophyllite from Aqueous Solutions”, Journal of Colloid and Interface Science, **286**, 53-60, (2005).
- [38] Dere, O., Düzenli, M., “Pirofilit Mineralinin Öğütme ile Özgül Yüzey Alanının ve Anyonik Boyar Madde ile Katyonik Boyarmadde Gideriminde Adsorbsiyon Kapasitesinin Arttırılması”, Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 2004, (yayınlanmamış).
- [39] Atak, S., “Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması”, İTÜ Mühendislik Fak., Sayı:101, s:222, (1974).
- [40] Devlet Planlama Teşkilatı, “Beş Yıllık Kalkınma Programı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, Ankara, s:1-25, (2001).



- [41] Ciullo, P.A., Thompson, C.S., “Industrial Minerals and Rocks, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Pyrophyllite”, In: Carr, D.D. (Ed.), pp. 815–826, (1994).
- [42] Schröcke, H., Weiner, K.L., “Mineralogie”, Walter de Gruyter, 802-805, (1981).
- [43] Samsunlu A., “Çevre Kimyası”, Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul, s: 396, (1999).
- [44] Davila D, Mounho B, Burchiel, S, “Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Human Immune System: Models and Mechanisms.”, **4**: 5-9, (1997).
- [45] Tüzün C., “Organik Kimya”, Palmiye Yayıncılık, Ankara, s:483, (2001).
- [46] Erişim: <http://www.gurcu.com/ultrasoniknedir.html>, [15 Aralık 2005].
- [47] Çatalkaya E., Şengül F., “Ses ile Kimyasal Oksidasyon”, IV. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Mersin, (2001)
- [48] Suslick K., “Ultrasound”, VCH Verlagsgesellschaft, 336 s :USA, (1990).
- [49] Erişim: <http://www.ultrasonik.com/nedir.htm>., [10 Aralık 2005].
- [50] Suslick K.S., Cline, R.E., Hammerton, D.A., “The Sonochemical Hot Spot”, J.Amer. Chem. Soc., 108: 5641, (1986)
- [51] Pe´rez-Maquedaa, L.A., Franco, F., Pe´rez-Maqueda, L.J., “Comparative Study of the Sonication Effect on the Thermal Behaviour of 1:1 and 2:1 Aluminium Phyllosilicate Clays”, Journal of the European Ceramic Society , **25**:1463-1470, (2005).
- [52] Wiewióra, A. J., Pérez-Rodríguez, L. A. Perez-Maqueda L.J., Draplaba, J., “Particle Size Distribution in Sonicated High- and Low-Charge Vermiculites” , Applied Clay Science, **24**:51-58, ( 2003).

[53] Pe´rez-Rodríguez, J.L., Wiewio´rab, A., Drapalaba J., Pe´rez-Maqueda, L.A., “The Effect of Sonication on Dioctahedral and Trioctahedral Micas”, **13**: 61-67 (2006).

[54] Pe´rez-Maquedaa, L.A., Montesa, O.M., Gonza´lez-Maciasa, E.M.,

Juan Poyatoa, F.F., Pe´rez-Rodri´guez, J.L., ”Thermal Transformations of Sonicated Pyrophyllite”, **24**: 201-207, (2004).