

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

CTAB'IN KİL/SU ARA YÜZEYİNE MONOMERİK ve MİSELER  
ADSORPSİYONU

Fatma AKSAKAL

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM  
2008

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Semra KARACA ve Prof. Dr. Ahmet GÜRSES danışmanlığında, Fatma AKSAKAL tarafından hazırlanan bu çalışma 08/08/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Samih BAYRAKÇEKEN

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Semra KARACA

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. A. Emin ÖZTÜRK

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Nurtaç CANPOLAT

İmza : 

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**



Prof. Dr. Mehmet ERTLİĞN  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CTAB'IN KİL/SU ARA YÜZEYİNE MONOMERİK ve MİSELER ADSORPSİYONU

Fatma AKSAKAL

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Semra KARACA  
Ortak Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

Bu çalışmada, sulu setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) çözeltilerindeki kil örneklerinin adsorpsiyon özellikleri; başlangıç CTAB konsantrasyonu, sıcaklık, adsorpsiyon süresi, karıştırma hızı, adsorbent dozajı, süspansiyon pH'sı ve iyonik şiddetin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla taneciklerin zeta potansiyeli, süspansiyonların elektriksel iletkenliği ve kilin katyon değişim kapasitesi (CEC) ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar, tüm sıcaklıklarda 10 dakikalık sürenin adsorpsiyon dengesine erişmek için yeterli olduğunu göstermiştir. Ayrıca artan sıcaklıkla adsorpsiyon verim ve etkinliğinin azaldığı ve izoterm şekillerinin L formundan S formuna kaydığı gözlenmiştir. İzosterik adsorpsiyon entalpi ve entropi değişimleri sırasıyla -69,05 kJ/mol ve 227,46 J/mol.K olarak hesaplanmıştır. Deneysel veriler çeşitli adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmış ve verilerin Langmuir modeliyle çok iyi uyum içerisinde olduğu bulunmuştur. Artan elektrolit konsantrasyonu ile hem izoterm eğrileri deforme olmuş, hem de adsorpsiyon verim ve etkinliği azalmıştır. Karıştırma hızı, adsorpsiyon verim ve etkinliğini etkilememiştir. Artan adsorbent dozuyla hem adsorplanan miktar, hem de partiküllerin zeta potansiyelleri azalmıştır. Artan süspansiyon pH'sıyla partiküllerin zeta potansiyeli değerleri daha negatif olurken, adsorplanan miktarlar artmıştır. Diğer taraftan, CTAB'ın kil üzerine adsorpsiyonu kritik misel konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyonlarda da incelenmiştir. Miseler adsorpsiyonda, artan CTAB konsantrasyonu ile adsorplanan miktar, zeta potansiyeli değerleri, iletkenlik ve temas açısı artmıştır. Ayrıca temas açısı ve zeta potansiyelinin değişimi, desorpsiyon süresinin fonksiyonu olarak incelenmiş; artan desorpsiyon süresiyle temas açısının bir miktar arttığı, zeta potansiyeli değerlerinin ise azaldığı gözlenmiştir.

**2008, 82 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, kil, CTAB, elektrolit, zeta potansiyeli, adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon izotermi, miseler adsorpsiyon, desorpsiyon, temas açısı

## ABSTRACT

Master Thesis

### MONOMERIC and MICELLAR ADSORPTION of CTAB ONTO CLAY/WATER INTERFACE

Fatma AKSAKAL

Atatürk University  
Graduate School of Natural Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semra KARACA  
Co-Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜRSES

In this study, the adsorption properties of clay samples in aqueous cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) solutions were investigated as a function of initial CTAB concentration, temperature, stirring speed, adsorbent dosage, suspension pH and ionic strength. In order to understand the adsorption mechanism in detail, zeta potential values of particles and electrical conductivities of suspensions and cation exchange capacity (CEC) of the clay were measured. The results showed that 10 min is enough to reach the adsorption equilibrium in the whole temperatures. In addition, it was observed that the adsorption efficiency and effectiveness decreased with increasing temperature and the isotherm form is the tendency of the change from L form straight to S form as increased the temperature. The isosteric adsorption enthalpy and entropy changes were calculated as  $-69.05$  kJ/mol and  $227.46$  J/mol.K, respectively. Experimental data were analyzed by the various adsorption isotherm models and it was found that the experimental data were correlated reasonably well by the Langmuir model. Both isotherm curves are deformed and the efficiency and effectiveness of adsorption decreased with increasing electrolyte concentration. The stirring speed did not affect the adsorption efficiency and effectiveness. Both adsorbed amount and zeta potential values of particles decreased with increasing adsorbent dosage. The adsorbed amount increased with increasing suspension pH while zeta potential values of particles are more negative increasing. On the other hand, the adsorption of CTAB on the clay samples was investigated at concentrations above the critical micelle concentration (CMC). In the micellar adsorption adsorbed amount, zeta potential values, conductivity and contact angle increased with increasing initial CTAB concentration. Furthermore, the variation of contact angle and zeta potential were investigated as a function of desorption time. It was observed that the contact angle slightly increased and zeta potential values slightly decreased with desorption time.

**2008, 82 pages**

**Keywords:** Adsorption, clay, CTAB, electrolyte, zeta potential, adsorption mechanism, adsorption isotherm, micellar adsorption, desorption, contact angle

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi ve Kâzım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Bölümlerinde yapılmıştır.

Çalışmalarım süresince göstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımlarından ötürü değerli hocam Sayın Doç. Dr. Semra KARACA'ya teşekkür ederim.

Araştırmalarımda bana yol gösteren ve laboratuvar imkânlarını sunan, zengin birikiminden her zaman istifade ettiğim saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜRSES'e teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle laboratuvarında çalıştığım süre zarfında tezime değerli katkıları olan Sayın Arş. Gör. Metin AÇIKYIDIZ'a, malzeme temini ve bazı spektroskopik ölçümler konusundaki yardımlarından ötürü Sayın Doç. Dr. Suat AKBULUT'a teşekkürü borç bilirim.

Ve desteğini her zaman yanımda hissettiğim sevgili aileme sonsuz teşekkürler.

Fatma AKSAKAL

Temmuz 2008

## İÇİNDEKİLER

|   |     |
|---|-----|
| ÖZET.....   | i   |
| ABSTRACT .....  | ii  |
| TEŞEKKÜR.....   | iii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....  | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....  | ix  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....   | xi  |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....   | 1   |
| 1.1. Su Kirliliği.....  | 2   |
| 1.2. Suların ve Atık Suların Arıtılmasında Kullanılan Genel Yöntemler ..... | 2   |
| 1.2.1. Fiziksel (mekanik) yöntemler.....                                    | 3   |
| 1.2.2. Biyolojik yöntemler.....   | 4   |
| 1.2.3. Kimyasal yöntemler .....   | 4   |
| 1.2.3.a. Koagülasyon ve flokülasyon (pıhtılaştırma ve yumaklaştırma).....   | 5   |
| 1.2.3.b. Flotasyon (yüzdürme).....  | 5   |
| 1.2.3.c. Elektrokimyasal yöntemler.....                                     | 6   |
| 1.2.3.d. Kristalizasyon .....   | 7   |
| 1.2.3.e. Nötralizasyon.....   | 7   |
| 1.2.3.f. Ters osmoz .....   | 7   |
| 1.2.3.g. İyon değiştirme.....   | 7   |
| 1.2.3.h. Dezenfeksiyon .....  | 8   |
| 1.2.3.i. Azot giderme .....   | 8   |
| 1.2.3.j. Fosfor giderme .....   | 8   |
| 1.2.3.k. Adsorpsiyon.....   | 8   |
| 1.3. Elektriksel Çift Tabaka ile İlgili Modeller .....                      | 12  |
| 1.3.1. Helmholtz modeli .....   | 12  |
| 1.3.2. Gouy ve Chapman modeli .....   | 13  |
| 1.3.3. Stern modeli .....   | 14  |
| 1.4. Zeta Potansiyeli (Elektrokinetik Potansiyel).....                      | 14  |

|   |           |
|---|-----------|
| 1.5. Adsorpsiyon Mekanizmaları .....                                  | 15        |
| 1.5.1. İyon değişimi .....  | 16        |
| 1.5.2. İyon çiftleşmesi .....   | 16        |
| 1.5.3. Hidrojen bağı .....  | 17        |
| 1.5.4. $\pi$ elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon.....       | 17        |
| 1.5.5. Dispersiyon kuvvetleriyle adsorpsiyon .....                    | 17        |
| 1.5.6. Hidrofobik bağlanma.....                                       | 18        |
| 1.6. Adsorpsiyon İzotermi.....  | 18        |
| 1.6.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....                             | 20        |
| 1.6.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi .....                          | 21        |
| 1.6.3. Brunauer- Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi .....       | 22        |
| 1.7. Kil Mineralojisi .....   | 23        |
| 1.7.1. Kil minerallerinin temel yapı blokları .....                   | 24        |
| 1.7.2. Silikat kil minerali grupları .....                            | 25        |
| 1.7.2.a. Kaolinit .....   | 25        |
| 1.7.2.b. Smektit.....   | 26        |
| 1.7.2.c. İllit ve vermikülit .....                                    | 27        |
| 1.7.2.d. Klorit .....   | 28        |
| 1.7.3. Kil Minerallerinin Teşhisinde Kullanılan Metotlar.....         | 28        |
| 1.7.3.a. X-ışınları yansıma tekniği .....                             | 28        |
| 1.7.3.b. Elektron mikroskop tekniği.....                              | 28        |
| 1.7.3.c. Diferansiyel termal analiz .....                             | 28        |
| 1.8. Araştırmanın Amacı ve Kapsamı .....                              | 29        |
| <b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>  | <b>31</b> |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>                                     | <b>36</b> |
| 3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....                        | 36        |
| 3.2. Kil Örneğinin Analizi .....                                      | 36        |
| 3.3. Deneysel Kısım .....   | 40        |
| 3.3.1. Adsorpsiyon deneyleri.....                                     | 40        |
| 3.3.1.1. Elektrolit etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri ..... | 42        |

|  |    |
|--|----|
| 3.3.2. Zeta potansiyeli, iletkenlik ve temas açısı ölçümleri ..... | 42 |
| 3.3.3. Desorpsiyon deneyleri .....                                 | 43 |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....                                | 44 |
| 4.1. Monomerik Adsorpsiyon Deneylerine Ait Bulgular .....          | 44 |
| 4.1.1. Başlangıç CTAB konsantrasyonu ve sıcaklığın değişimi .....  | 44 |
| 4.1.2. Karıştırma hızının değişimi .....                           | 46 |
| 4.1.3. Adsorbent dozajının değişimi.....                           | 47 |
| 4.1.4. Süspansiyon pH'ının değişimi .....                          | 47 |
| 4.1.5. Elektrolit tür ve konsantrasyonunun değişimi.....           | 48 |
| 4.2. Miseler Adsorpsiyon Deneylerine Ait Bulgular.....             | 51 |
| 4.3. Desorpsiyon Deneylerine Ait Bulgular .....                    | 54 |
| <b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ</b> .....                                  | 56 |
| 5.1. Başlangıç CTAB Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi.....       | 56 |
| 5.2. Karıştırma Hızının Etkisi.....                                | 62 |
| 5.3. Adsorbent Dozajının Etkisi .....                              | 64 |
| 5.4. Süspansiyon pH'ının Etkisi .....                              | 65 |
| 5.5. Elektrolit İlavesinin Etkisi.....                             | 67 |
| 5.6. Miselizasyonun Etkisi .....                                   | 71 |
| 5.7. Desorpsiyon Etkisi .....                                      | 75 |
| KAYNAKLAR .....  | 79 |
| ÖZGEÇMİŞ .....   | 83 |



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|                    |                                   |
|--------------------|-----------------------------------|
| $^{\circ}$         | Derece                            |
| $\xi$              | Zeta potansiyeli                  |
| $\psi$             | Stern düzlemindeki potansiyel     |
| K                  | Kelvin; Langmuir sabiti           |
| k, n               | Freundlich sabitleri              |
| P                  | Adsorbatın denge basıncı          |
| C                  | Adsorbatın denge konsantrasyonu   |
| $P^{\circ}$        | Adsorbatın doyumluk buhar basıncı |
| V                  | Adsorbatın hacmi                  |
| q                  | Adsorplanan miktar                |
| m                  | Adsorbent miktarı                 |
| $w_L$              | Likit limit                       |
| $w_P$              | Plastik limit                     |
| $I_p$              | Plastisite indisi                 |
| $\eta$             | Viskozite                         |
| D                  | Dielektrik sabiti                 |
| EM                 | Elektroforetik mobilite           |
| M                  | Molar konsantrasyon               |
| $C_{elek.}$        | Elektrolit konsantrasyonu         |
| $R^2 (R_{sq})$     | Regresyon katsayısı               |
| $\Delta G^{\circ}$ | Gibbs serbest entalpi değişimi    |
| $P/P_0$            | Rölatif basınç                    |
| $C/C_0$            | Rölatif konsantrasyon             |

|                      |                                     |
|----------------------|-------------------------------------|
| $(\Delta H_{ads})_q$ | İzosterik adsorpsiyon entalpisi     |
| $(\Delta S_{ads})_q$ | İzosterik adsorpsiyon entropisi     |
| $V_m, q_m$           | Monolayer adsorpsiyon kapasitesi    |
| $C_o (C_{başl.})$    | Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu |

### **Kısaltmalar**

|        |  |
|--------|--|
| AC     | Aktif karbon                               |
| ASTM   | American society for testing materials     |
| BET    | Brunauer, Emmett, Teller                   |
| CEC    | Katyon değişim kapasitesi                  |
| CMC    | Kritik misel konsantrasyonu                |
| CPC    | Setilpridinyum klorür                      |
| CTAB   | Setiltrimetilamonyum bromür                |
| DTA    | Diferansiyel termal analiz                 |
| DTAB   | Dodesiltrimetilamonyum bromür              |
| HiSil  | Hidrofilik silika                          |
| IES    | Infrared emisyon spektroskopisi            |
| ITC    | İzotermal titrasyon kalorimetri            |
| ODTMAB | Oktadesiltrimetilamonyum bromür            |
| SEM    | Scanning electron microscopy               |
| TTAB   | Tetradeciltrimetilamonyum bromür           |
| XRD    | X-ray diffraction (X-ışınları kırınımı)    |
| XRF    | X-ray fluorescence (X-ışınları floresansı) |
| Zp     | Zeta potansiyeli                           |
| zpc    | Yükün sıfır noktası                        |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1.1. Elektriksel çift tabakanın Helmholtz modeli .....   | 12 |
| Şekil 1.2. Elektriksel çift tabakanın Gouy-Chapman modeli.....   | 12 |
| Şekil 1.3. Elektriksel çift tabakanın Stern modeli.....  | 12 |
| Şekil 1.4. Elektriksel çift tabakanın Stern modeline göre potansiyel-mesafe eğrisi.....  | 12 |
| Şekil 1.5. İyon değişimi .....   | 13 |
| Şekil 1.6. İyon çiftleşmesi.....   | 13 |
| Şekil 1.7. Hidrojen bağı oluşumu.....  | 13 |
| Şekil 1.8. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi .....  | 21 |
| Şekil 2.9. Tetrahedral ve oktahedral birimler.....   | 21 |
| Şekil 1.10. Tabaka türleri .....   | 22 |
| Şekil 1.11. Kaolinitin fotoğrafı ve SEM görüntüsü .....  | 22 |
| Şekil 1.12. Montmorillonitin fotoğrafı ve SEM görüntüsü.....   | 22 |
| Şekil 1.13. Vermikülitin fotoğrafı ve illitin SEM görüntüsü .....  | 22 |
| Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan kil örneğinin X-Ray Difraksiyonu .....   | 34 |
| Şekil 4.1. Ham ve çeşitli başlangıç konsantrasyonlarındaki CTAB ile muamele edilmiş kil örneklerinin temas açılarıyla birlikte ıslatma özelliklerini gösteren fotoğraflar.....   | 49 |
| Şekil 4.2. Çeşitli desorpsiyon sürelerinde ve 330 mg/L'lik miseler CTAB konsantrasyonunda; desorpsiyon işleminden sonra elde edilmiş ürünlerin temas açılarıyla birlikte ıslatma özelliklerini gösteren fotoğraflar..... | 51 |
| Şekil 5.1. 293 K'de, farklı başlangıç CTAB konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi .....  | 52 |
| Şekil 5.2. 303 K'de, farklı başlangıç CTAB konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi.....   | 53 |
| Şekil 5.3. 313 K'de, farklı başlangıç CTAB konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi .....  | 53 |
| Şekil 5.4. 60 dakika adsorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklık için elde edilen adsorpsiyon izotermeleri .....   | 54 |

|   |    |
|---|----|
| Şekil 5.5. 60 dakikalık adsorpsiyon süresinde üç farklı sıcaklık için elde edilen Langmuir izotermi .....                             | 56 |
| Şekil 5.6. 120 rpm’de ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında adsorplanan miktarın süreyle değişimi (293 K) .....               | 58 |
| Şekil 5.7. 150 rpm’de ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında adsorplanan miktarın süreyle değişimi (293 K) .....               | 58 |
| Şekil 5.8. 180 rpm’de ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında adsorplanan miktarın süreyle değişimi (293 K) .....               | 59 |
| Şekil 5.9. Taneciklerin zeta potansiyelinin ve adsorplanan miktarın adsorbent dozu ile değişimi (293 K, $C_0$ : 250 mg/L) .....       | 60 |
| Şekil 5.10. Zeta potansiyeli ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi ( $C_0$ : 200 mg/L) .....                                 | 61 |
| Şekil 5.11. İletkenlik ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi ( $C_0$ : 200 mg/L) .....                                       | 62 |
| Şekil 5.12. Farklı $AlCl_3$ konsantrasyonlarında CTAB adsorpsiyonu için elde edilen izoterm (293 K, 0,2 g/100 mL, 30 dak) .....       | 63 |
| Şekil 5.13. Farklı $CaCl_2$ konsantrasyonlarında CTAB adsorpsiyonu için elde edilen izoterm (293 K, 0,2 g/100 mL, 30 dak) .....       | 64 |
| Şekil 5.14. Farklı NaCl konsantrasyonlarında CTAB adsorpsiyonu için elde edilen izoterm (293 K, 0,2 g/100 mL, 30 dak) .....           | 65 |
| Şekil 5.15. Adsorplanan CTAB miktarının süre ve başlangıç konsantrasyonu ile değişimi (293 K) .....                                   | 66 |
| Şekil 5.16. Monomerik ve miseler adsorpsiyona ait izoterm .....   | 67 |
| Şekil 5.17. Denge konsantrasyonu ile zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi .....  | 68 |
| Şekil 5.18. Başlangıç CTAB konsantrasyonu ile temas açısı ve zeta potansiyelinin değişimi .....                                       | 69 |
| Şekil 5.19.a. Denge konsantrasyonunun desorpsiyon süresi ile değişimi (Adsorpsiyon süresi: 30 dak, $C_0$ : 330 mg/L) .....            | 70 |
| Şekil 5.19.b. İletkenlik ve zeta potansiyelinin desorpsiyon süresi ile değişimi (Adsorpsiyon süresi: 30 dak, $C_0$ : 330 mg/L) .....  | 71 |
| Şekil 5.19.c. Temas açısı ve zeta potansiyelinin desorpsiyon süresi ile değişimi (Adsorpsiyon süresi: 30 dak, $C_0$ : 330 mg/L) ..... | 71 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 1.1. Silikat kil minerali grupları .....   | 23 |
| Çizelge 3.1. Kil örneğinin fiziksel özellikleri .....  | 23 |
| Çizelge 3.2. Kil örneğinin XRF analizi sonuçları .....   | 23 |
| Çizelge 3.3. Kil örneğinin dane boyutu dağılımı .....  | 23 |
| Çizelge 3.4. Tüm kayaç analizi .....   | 35 |
| Çizelge 3.5. Kil fraksiyon analizi .....   | 35 |
| Çizelge 3.6. CTAB'ın kimyasal özellikleri .....  | 36 |
| Çizelge 3.7. Adsorpsiyon deneylerinde incelenen parametreler ve nicel değerleri .....  | 37 |
| Çizelge 4.1. Çeşitli sıcaklıklarda ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında<br>adsorplanan miktarın adsorpsiyon süresiyle değişimine ait veriler .....  | 41 |
| Çizelge 4.2. Farklı karıştırma hızlarında adsorplanan miktarın adsorpsiyon<br>süresiyle değişimine ait veriler (293 K) .....   | 42 |
| Çizelge 4.3. Adsorbent dozajıyla adsorplanan miktarın taneciklerin zeta<br>potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi .....   | 43 |
| Çizelge 4.4. Süspansiyon pH'larının şartlandırma süresiyle değişimi .....  | 43 |
| Çizelge 4.5. Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta<br>potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi .....   | 44 |
| Çizelge 4.6. NaCl konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta<br>potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi .....  | 45 |
| Çizelge 4.7. CaCl <sub>2</sub> konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta<br>potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi .....                               | 46 |
| Çizelge 4.8. AlCl <sub>3</sub> konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta<br>potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi .....                               | 47 |
| Çizelge 4.9. Farklı miseler konsantrasyonlarda adsorplanan miktarın süreyle<br>değişimi .....  | 48 |
| Çizelge 4.10. Farklı miseler konsantrasyonlarda; adsorplanan miktarın,<br>taneciklerin zeta potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik<br>değerlerinin değişimi (adsorpsiyon süresi: 30 dak)..... | 49 |

|   |    |
|---|----|
| Çizelge 4.11. Desorpsiyon işleminden sonra elde edilen ürünlerin; adsorplanan miktar, taneciklerin zeta potansiyelleri, elektriksel iletkenlik ve temas açısı değerlerinin desorpsiyon süresiyle değişimi ( $C_0$ : 330 mg/L) ..... | 50 |
| Çizelge 5.1. Langmuir parametreleri ve hesaplanan termodinamik nicelikler .....   | 57 |
| Çizelge 5.2. Elektrolit etkisine ait termodinamik parametreler .....  | 66 |

## 1. GİRİŞ

Ülkemizde nüfus hızla artarken, temel yaşam ihtiyacını karşılayan doğal kaynaklar azalmakta ve çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu sorunların en önemli bölümünü ise su kirliliği oluşturmaktadır (Uysal ve Zeren 1998).

Tarihin büyük bir bölümünde insan dünya üzerinde önemli bir değişiklik yapmamıştır. Şimdiye kadar yaşamış insanların sadece %1-2'si sanayi devri insanıdır. Fakat dünyayı son yüz yıl içinde bu günkü çevre krizine sokan da bu az sayıda insanlar olmuştur. Tarihin %99'unda insan, avlama ve toplama ile yaşadı. Daha sonra medeniyetler kurdu, hayvanları ehlileştirerek besin üreticisi oldu, orman yakarak tarla açtı, sanayi devrimi ile birlikte ise dünya üzerinde önemli değişiklikler yapma gücünü kazandı. Çevre krizi ve çevre problemleri de bu devirle birlikte başlamıştır (Muslu 2001).

Çevre kirliliğini kontrolü için, kirlenme unsurunun ve etkisinin iyi bir şekilde tarif edilmesi gerekir. Hedef, kirliliğin ortadan kaldırılması değil, kontrol altında tutulmasıdır. Esasen termodinamiğin birinci kanununa göre, kirliliğin tamamen giderilmesine imkân yoktur. Çünkü yaratılmış olan fizik âlemde hiçbir şey yoktan var olmamakta, hiçten bir şey meydana gelmemektedir. Sadece bir halden başka bir hale dönüşüm söz konusudur. Örneğin katı atıkları toplayabiliriz ama yine de bunların ya yakılması (hava kirliliği), ya akarsu, göl veya denizlere boşaltılması (su kirliliği), ya da zemine verilmesi (toprak kirliliği) söz konusu olacaktır. Böylece bir kirlenme şekline kurtulurken, bir başkası ortaya çıkacaktır. Teknoloji, kirlenme seviyelerinin tehlikeli noktanın altına indirilmesinde bize yardımcı olur. Mevcut teknolojinin akıllı bir şekilde kullanılması; yeni kirlilik kontrolü teknolojilerini, yeni enerji kaynaklarını ve çağın gerektirdiği yeni ekonomi ve üretim sistemlerini geliştirmede zaman kazandırabilir (Muslu 2001).

### **1.1. Su Kirliliği**

Bir ferdi, bir organizma grubunu, bir toplumu veya bir ekosistemi, normal çevre şartlarının ötesinde elverişsiz bir değişikliğe uğratan veya ona gerilim veren maddeye kirletici denir. Gerilime karşı gösterilen tolerans sınırı, organizma ve kirletici türüne bağlıdır. Bazı kirleticilerin eşik seviyesi vardır ve bu seviye, zararın görülmeye başladığı konsantrasyondur. Bazıları ise cıva, kurşun, kadmiyum gibi ağır metallerde olduğu gibi her konsantrasyonda zararlıdır (Muslu 2001).

Doğaya bırakılan her türlü atık çeşidinin çevreye verdiği zararlar günden güne artmakta ve giderek kontrolden çıkmaktadır. Bu atıklar arasında yağmur suları, zirai aktivite suları, endüstriyel sular, katı atık sızıntı suları gibi sıvı atıklar, doğal eğimin de etkisiyle kendi başına akışa geçmesi ya da akarsulara karışması sonucu kolayca taşınarak kirliliğini kolayca yaymakta, akışın sonunda büyük bir su kaynağına ulaşarak burada birikmektedir (Berkün 2006).

### **1.2. Suların ve Atık Suların Arıtılmasında Kullanılan Genel Yöntemler**

Su ve atık su arıtımı prensip bakımından birbirinden çok farklı değildir. Sadece tesise giren suyun kirlilik derecesiyle, arıtılmış suyun kalitesinde fark vardır. İstenilmeyen maddelerin ortadan kaldırılması veya kabul edilebilir şekle sokulması için kullanılan arıtma işlemleri esas olarak birbirine benzemekle birlikte her iki cins su arıtımında da aynı şiddette ve hızda meydana gelmez (Berkün 2006).

Endüstrileşmenin hızla büyümesi sebebiyle sığ kıyılara artarak verilen atık sulardaki kirletici maddelerin bu sulardan uzaklaştırılarak konsantrasyonlarının kabul edilebilir sınırlara indirilmesi, ya da tamamen arındırılması ya da özelliklerinin değiştirilmesi için fiziksel, kimyasal ya da biyolojik yöntemler uygulanır (Muslu 2000).



Bu yöntemler arıtma sistemini oluşturan arıtma kademeleri olup, birbirinden bağımsız olarak düşünülmemelidir. Hangi yöntem veya yöntemlerin kullanılacağı, işlemin hangi kademeye kadar sürdürüleceği, deşarj yapılacak su için konulmuş su kalitesi limitlerine bağlıdır. Atık suyun özelliklerine ve alıcı ortam deşarj standartlarına bağlı olarak hangi yöntemlerin uygulanacağına ve arıtmanın hangi kademe de sonlandırılacağına karar verilir. Yani arıtma işleminin belli bir kademe de durdurulması yeterli görülebilir veya işlem boyunca gerekli görülmeyen bazı kademeler aradan çıkarılabilir (Samsunlu 2006).

### **1.2.1. Fiziksel (mekanik) yöntemler**

Bu yöntemlerle, atık su içerisinde bulunan ve daha sonraki arıtma kademelerindeki işlemleri engelleyecek ya da yavaşlatacak, donanımları bozacak nitelikteki kirleticiler giderilir. Birinci kademe arıtma olarak da bilinen bazı fiziksel arıtma yöntemleri; ızgara, elek, kum tutucu, yağ tutucu ve çökeltme havuzundan geçirilmedir.

Izgara aralıklarından daha büyük olan yüzücü ve asılı haldeki kaba maddeler, ızgaralara takılmış olan parçalayıcı ve öğütücü düzenler tarafından ince bir şekilde kıyılır ve çökeltme yöntemiyle sudan uzaklaştırılır. Eleklerde ise ızgaralarda tutulamayan daha ince katı maddeler tutulur. Özellikle yağmur suyu ile kanalizasyona giren ve mekanik aksamın aşınmasına neden olan kum ve çakıl gibi inorganik maddeler, kum tutucu birimlerde tutulur ve yatay doğrultuda hareket eden köprüler vasıtasıyla toplanır. Atık suların yüzeyini bir tabaka halinde kaplayan yağlar, hem sıvı içine oksijen transferini kısıtlar, hem de çökmesi gereken taneleri tutarak çökmeyi engeller. Bu yüzden özellikle fazla miktarda yağ üreten tesisler atık sularını kanala vermeden önce yağ tutucudan geçirmelidir. Bu gibi birimlerden geçirilmiş olan ham atık suların içerdiği asılı haldeki organik maddeler, ön çökeltme havuzlarında yer çekimi etkisiyle çökeltilerek uzaklaştırılırken, son çökeltim havuzlarında ise biyolojik arıtma ünitesinden gelen mikroorganizma yumakçıkları tutulur. Çökeltme havuzları, kimyasal arıtma ünitelerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Samsunlu 2006).

### **1.2.2. Biyolojik yöntemler**

Fiziksel ön arıtma işlemleriyle birlikte uygulanan, ikinci kademe arıtma yöntemlerini içerir. Biyolojik arıtmanın amacı, çözünmüş ve kolloid halde bulunan kirleticilerin aerobik ve/veya anaerobik şartlarda giderilerek, organik maddelerin daha kararlı ve zararsız formlara dönüştürülmesidir. Biyolojik arıtma, çeşitli mikroorganizmaların (en yaygın olarak bakterilerin) yaşamsal aktivitelerinden faydalanılarak gerçekleştirilir (Samsunlu 2006). Mikroorganizmalar, çıkardıkları enzimler yardımıyla atık sulardaki organik maddeleri özümleyerek, kolay ayrılabilen çamurlar haline getirirler (Tatus ve Eroğlu 1998).

Çeşitli aerobik ve anaerobik arıtma sistemleri mevcuttur. Anaerobik bakterilerin çoğalma hızı, aerobik bakterilere göre daha yavaş olduğundan; anaerobik arıtma prosesinde ayrışmanın gerçekleşmesi için gereken bekletme süresi daha uzun, fakat organik maddenin hücreye dönüşen kısmı daha küçüktür.

### **1.2.3. Kimyasal yöntemler**

Atık suların arıtılmasında kimyasal işlemler 1850-1890 yılları arasında İngiltere’de uygulanmaya başlamış olup, halen modern arıtma tesislerinde fiziksel yöntemlerle birlikte ya da tek başına kullanılmaktadır. Bu işlemler, fiziksel arıtma ile giderilmesi mümkün olmayan kirliliklerin giderilmesini sağlar. Kimyasal arıtma sonucu oluşan ürünler zararsız ise suda kalmalarında sakınca yoktur, aksi halde çeşitli yollarla sudan uzaklaştırılmaları gerekir. Kimyasal arıtma, uygulamada tercih edilen bir yöntemdir. Çünkü hava emisyonu minimumdur, işçi gereksinimi azdır, işletmede çok fazla teknik bilgiye ihtiyaç duyulmaz ve tesis içi uygulamaları kolaydır.

### **1.2.3.a. Koagülasyon ve flokülasyon (pıhtılaştırma ve yumaklaştırma)**

Atık su içerisinde bulunan ve 0,1-1 nm arasında partikül boyutunda olan kolloidler, doğal stabilizasyon kuvvetlerine (yüzey potansiyeline) sahip olup, çökeltme havuzlarında kendiliğinden çökelemez, yani konvansiyonel fiziksel arıtma yöntemleriyle giderilemez. Koagülasyon ve flokülasyon, istenen berraklığı elde etmek üzere kimyasal madde ilavesiyle (koagülant) birbirini takiben uygulanan ve kimyasal çöktürmeyi gerçekleştiren işlemlerdir. Koagülantlar anorganik maddeler olmakla birlikte, kolay elde edilen polimerler (aktif silika, polielektrolitler gibi) hem koagülant olarak, hem de flokların çaplarını genişletip çökme hızını artırarak koagülasyonu hızlandıran koagülant yardımcısı olarak kullanılmaktadır. Atık su arıtma uygulamalarında en çok kullanılan koagülant alum olarak da adlandırılan alüminyum sülfattır ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ). Koagülasyonda homojen karışımı ve tanecik temasını sağlamak için hızlı karıştırma ile uygun pH'da atık suya ilave edilen koagülant, atık suyun bünyesindeki kolloidal ve askıda katı maddelerle birleşerek flok oluşturmaya hazır hale gelir. Flokülasyonda ise atık su daha yavaş karıştırılarak, koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin birbiriyle maksimum teması sağlanır ve kolay çökebilecek floklar oluşturulur. Karıştırma hızı uygun ayarlandığı takdirde flokların uygun büyüklüğe ulaşması sağlanarak çökeltilir. Hızlı karıştırma uzun süre yapılırsa, oluşan floklar ayrılıp parçalanır.

### **1.2.3.b. Flotasyon (yüzdürme)**

Flotasyon, endüstriler tarafından yüksek arıtma verimi, işletme kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle ön arıtmada yoğun olarak kullanılmakla birlikte, endüstriyel değeri yüksek olan katı maddelerin geri kazanılarak tekrar üretimi, su geri kazanılması ve kullanılmayan maddelerin çamur arıtmasına gönderilmesi amacıyla da kullanılmaktadır. Hava flotasyonu, çözülmüş hava flotasyonu ve vakum flotasyonu olmak üzere üç tip flotasyon sistemi vardır.

Hava flotasyonu karıştırıcı ve hava üfleyici sistemler içeren özel hücrelerde yapılır. Atık suya yüzdürücü reaktifler eklenerek tanecikler hidrofobik duruma getirilir. Flotasyon hücresinin tabanından üflenen hava kabarcıkları tanecikler üzerine yapışıp, onu suyun yüzeyine çıkarır ve köpük oluşur. Bu köpük sıyrıcı paletlerle hücrenin üzerinden alınır.

Çözünmüş hava flotasyonunda atık su birkaç atmosfer basıncında hava ile temas ettirildikten sonra, sıvı üzerindeki basınç düşürülerek akışkan flotasyon hücresine verilir. Basınç düşmesinden dolayı flotasyon hücresinin tabanında sıvı içinde çözünmüş hava kabarcıkları yüzeye doğru yol alırken, beraberinde katı tanecikleri de sürükler.

Vakum flotasyonunda ise havalandırma tankı ile havayla doymun hale getirilen atık su üzerinde vakum oluşturulur. Böylece hava kabarcıkları sıvı yüzeyine çıkar ve köpük sıyrılıp atılır. Katı maddeler dibe çöker ve çamur olarak uzaklaştırılır.

### **1.2.3.c. Elektrokimyasal yöntemler**

Elektrokimyasal yolla yapılan atık su arıtım yöntemleri; elektrooksidasyon, elektrodializ ve elektrokoagülasyondur.

Elektrooksidasyon, atık sudaki istenmeyen zararlı bileşenlerin, çeşitli indirgen veya yükseltgen reaktiflerle zararsız bileşiklere dönüştürülerek çöktürülmesi esasına dayalı olup, bazı organik maddelerin ve mikroorganizmaların uzaklaştırılmasında ve renk, tat, koku gideriminde etkilidir.

Elektrodializ, elektrotlar arasına uygun bir potansiyel uygulandığında, membranlarla ayrılmış bölgedeki iyonların yüklerine göre anoda ya da katoda göç ettiği bir membran ayırma prosesidir. Örneğin bu yöntem atık sudaki asit, siyanür gibi maddeleri geri kazanmak amacıyla ya da nikel kaplama banyolarının atık sularından nikelin ayrılmasında uygulanmaktadır.

Elektrokoagülasyon, atık su içerisinde metal hidroksit floklarının oluşturulmasından ibaret olup, en küçük koloidal partikülleri bile uzaklaştırabilen, biyolojik olarak bozunmayan organik maddeleri uzaklaştırıp, biyolojik arıtıma hazır hale getiren bir işlemdir.

#### **1.2.3.d. Kristalizasyon**

Atık sularda bulunan  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  gibi maddeler kristallendirme yoluyla çöktürebilir. Ancak bu ve benzeri yöntemler ekonomik olmadığından yaygın olarak kullanılmazlar.

#### **1.2.3.e. Nötralizasyon**

Atık suların kanalizasyon sistemlerine, fiziksel veya biyolojik arıtma birimlerine ya da alıcı ortama deşarjından önce pH'sının nötr pH'ya getirilmesi işlemidir. Nötralizasyon, atık suyun asiditesinin belirlenip; pH'sının 7 yapılması için gerekli asit ya da baz ilavesiyle sağlanır.

#### **1.2.3.f. Ters osmoz**

Çözünmüş inorganik ve organik maddelerin atık sudan uzaklaştırılması ya da geri kazanılması amacıyla, yüksek basınçla uygulanan bir ileri arıtma yöntemidir.

#### **1.2.3.g. İyon değiştirme**

Atık su bünyesindeki istenmeyen anyon ve katyonların uygun bir anyon ve katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulması işlemidir. Önemli uygulamalarından biri, kromun belirli seviyede giderildiği metal kaplama endüstrisi atık sularıdır.

### **1.2.3.h. Dezenfeksiyon**

Arıtma tesisinin çıkış suyunun alıcı ortama verilmeden önce, suda bulunan patojenlerin (bakteri ve virüsler) çeşitli yöntemlerle bertaraf edilmesi işlemidir. Bu işlemle tüm mikroorganizmalar yok edilemez.

### **1.2.3.i. Azot giderme**

Atık suyun içerdiği amonyum iyonları azot bakterileri yardımıyla nitrifikasyon kademesinde önce nitrite, sonra nitrate dönüştürülür. Daha sonra denitrifikasyon kademesinde azot gazı halinde sudan uzaklaştırılır.

### **1.2.3.j. Fosfor giderme**

Fosfor bileşiklerini gidermek için kimyasal ve biyolojik metotlar ayrı ayrı veya birlikte kullanılır. Kimyasal arıtmada kimyasal maddeler kullanılarak yüksek pH değerinde fosfor, fosfat tuzları halinde çöktürülür. Biyolojik metotlarla fosfor arıtımı, biyolojik arıtma sırasında fosfatın mikroorganizmalarca alınması ile sağlanır (Samsunlu 2006).

### **1.2.3.k. Adsorpsiyon**

Birçok endüstri atık suları dirençli ve konvansiyonel arıtma metotlarıyla giderilmesi mümkün olmayan organik maddeler ihtiva eder. Bu organik maddeler için oldukça uzun süreler bile biyolojik parçalanmanın gerçekleşmesinde yeterli olmamakta, bu sebeple biyolojik yöntemler dışındaki yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Adsorpsiyon, endüstriyel atık suların arıtılması ve renk gideriminde uygulanan etkili, ekonomik ve birçok uygulama alanı olan bir proses olup; bu konu üzerinde yaygın olarak çalışılmaktadır (Guisti *et al.* 1974; McKay and Al Duri 1991; Doğan *et al.* 2000; Kahvecioğlu vd 2002; Tchobanoglous 2003).

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır (Gürses ve Bayrakçeken 1996).

Adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent ile adsorbat arasındaki çekim kuvvetleri van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler türünden olup, fiziksel karakterlidir. Bu sebeple adsorpsiyon nispeten zayıftır. Bu tip adsorpsiyona çekim kuvvetlerinden esinlenerek van der Waals adsorpsiyonu da denilmekte ve adsorpsiyon ısısı genellikle 40 kJ'den daha düşük olmaktadır (Levine 1988; Sarıkaya 1993; Gürses ve Bayrakçeken 1996).

Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorplanan moleküller yüzeye tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kovalent kuvvetler gibi kuvvetlerle tutunurlar. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyonda bir mol molekülün adsorpsiyonu için gereken enerji genellikle kimyasal bağ için gerekli enerjiye yakın olup, 40 ile 800 kJ arasında değişir (Levine 1988; Shah 1994; Gürses ve Bayrakçeken 1996; Sözbilir 1997).

Kimyasal adsorpsiyon yüksek bir aktivasyon enerjisi gerektirirken, fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaz. Bu yüzden daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı gerçekleşir. İki adsorpsiyon türü arasındaki diğer bir farklılık, kimyasal adsorpsiyonun spesifik, fiziksel adsorpsiyonun ise non-spesifik oluşudur. Belirgin farklılıklardan birisi de adsorplanma şekli ve yoğunluğudur. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlı iken fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı adsorpsiyona müsaittir. Özellikle adsorpsiyon tekniğinin kullanıldığı arıtım proseslerinde ortaya çıkan en önemli problemlerden birisi, yüzeye tutunan moleküllerin tekrar yüzeyden uzaklaştırılıp geri kazanımları olan desorpsiyondur. Kimyasal adsorpsiyon genellikle desorpsiyon içermediği için dönüşümsüz bir proses olup, nadiren düşük sıcaklıklarda

dönüşümlü olduğuna dair sonuçlara rastlanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ise dönüşümlü bir prosestir (Gürses ve Bayrakçeken 1996; Erhan 1995).

Adsorpsiyon prosesi süresince, çözeltilerdeki kirletici adsorbent tarafından tutularak çözeltilerden uzaklaştırılır. Adsorbe olan moleküllerin çoğu porların yüzeylerinin oluşturduğu geniş bir alana adsorbe olurken, pek azı partikülün dış yüzeyinde adsorbe olur. Kirleticinin çözelti fazından adsorbente transferi, adsorbent tarafından adsorplanan kirleticinin konsantrasyonu çözeltilerdeki konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar sürer ve dengeye ulaşıldığında transfer olayı durur.

Adsorpsiyon prosesinin kinetiği, adsorbatın çözeltilerden, taneciklerin porlarına transfer hızını açıklar. Adsorpsiyon olayında proses boyunca üç farklı mekanizma işler.

1. Adsorbe olacak molekül ilk olarak ana çözeltilerden adsorbentin yüzeyine taşınmalıdır. Bu olayın gerçekleşebilmesi için, molekülün adsorbenti çevreleyen çözücü filmi geçmesi gerekir ki bu olaya “film difüzyonu” adı verilir.

2. Adsorbat molekülü, adsorbe olacağı porun iç yüzeyine taşınmalıdır. Bu proses ise “por difüzyonu” olarak adlandırılır.

3. Adsorbat molekülünün porların iç yüzeyine adsorbe olması.

Adsorpsiyon hızını ve adsorbe olan miktarı etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerden önemli olan birkaçı; karıştırma hızı, adsorbentin karakteristikleri, adsorbatın çözünürlüğü, adsorbat moleküllerinin boyutu, pH ve sıcaklıktır.

Adsorpsiyon hızı, sistemdeki karıştırma miktarına bağlı olarak hem film hem de por difüzyonu tarafından kontrol edilir. Karıştırma hızı nispeten düşük olursa, adsorbenti çevreleyen film tabakası kalın olacak ve bunun sonucunda da film difüzyonu hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Eğer yeterli karışım sağlanırsa, film difüzyon hızı artacak



ve por difüzyon hızı, hız sınırlayıcı basamak olacaktır. Partikül boyutu ve yüzey alanı aktif karbonun bir adsorbent olarak kullanımını açısından önemli özellikleridir. Partikül boyutu düştükçe adsorpsiyonun hızı artar. Adsorbent olarak toz aktif karbonun kullanıldığı sistemler, granüler aktif karbonun kullanıldığı sistemlerden daha hızlıdır.

Adsorpsiyon kapasitesi, adsorbentin toplam yüzey alanına bağlıdır. Bir molekülün adsorpsiyonunun gerçekleşebilmesi için öncelikle, molekülün çözücünden ayrılması ve adsorbat yüzeyine tutunması gerekmektedir. İyi çözünebilir bileşikler çözücülerine karşı yüksek ilgi duyduklarından bu bileşiklerin adsorbe olmaları, zor çözünen bileşiklerin adsorbe olmalarından daha zordur. Buna rağmen az çözünebilir bileşiklerin zor adsorplanabildiği, iyi çözünebilir bileşiklerin kolayca adsorplanabildiği istisnalar da vardır. Adsorplanabilirlik ile çözünürlük arasındaki ilişkiyi bulmak için yapılan çalışmalarda pek ilerleme kaydedilememiştir.

Adsorbat molekülünün adsorbe olabilmesi için, adsorbentin porlarına girmesi gerekmektedir. Çoğu atık sular oldukça geniş bir aralıkta geniş molekül boyutlarına sahip bileşikler içerirler. Bu gibi durumlarda, moleküler perdeleme riski ortaya çıkar. Porları tıkayan geniş moleküller, küçük moleküllerin porlara girmesini engeller. Buna rağmen, hem porların hem de moleküllerin düzensiz şekilleri böylesi bir por tıkanmasını önleyebilir. Ayrıca, küçük moleküllerin daha yüksek olan mobiliteleri, onların büyük moleküllerden önce ve daha hızlı difüze olmalarına imkân sağlar.

Sulu çözeltinin pH'sındaki değişimler, iyonik surfaktantların yüklü adsorbentlere adsorpsiyonunda önemli değişimlere sebep olur. Sulu çözeltinin pH'sı düştükçe, katı yüzeyi genellikle daha fazla pozitif olur (çözeltiden protonların yüklü merkezlere adsorpsiyonundan dolayı). Buna bağlı olarak anyonik surfaktantların adsorpsiyonunda artma ve katyonik surfaktantların adsorpsiyonunda ise azalma meydana gelir.

Sıcaklık artışında meydana gelen değişim, pH'nın sebep olduğu değişime göre nispi olarak daha küçük olmak kaydıyla, iyonik surfaktantların adsorpsiyon verim ve

etkinliğinde bir azalmaya yol açabilir. Ancak, sıcaklıktaki bir artma genellikle hidrofilik grup olarak bir polioksietilen içeren noniyonik surfaktantların adsorpsiyonunda artma doğurabilir. Bu artış çözünen-çözücü etkileşmesinin azalmasına atfedilmektedir.

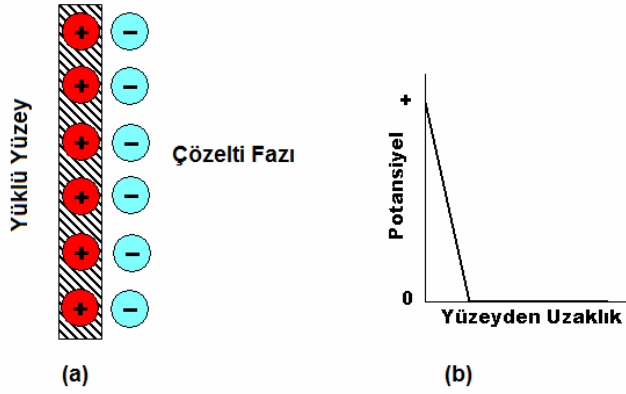
Bunların dışında adsorpsiyonu etkileyen birçok faktör vardır. Bu yüzden adsorpsiyon oldukça karmaşık bir prosestir ve optimum tesis dizaynının sağlanabilmesi için bu faktörlerin dikkatle analiz edilmesi gerekir. Bu faktörler aynı zamanda adsorpsiyon mekanizmasını, etkinliğini ve verimini belirler (Benefield *et al.* 1982; Yıldız 1998; Uğurlu 2002).

### **1.3. Elektriksel Çift Tabaka ile İlgili Modeller**

Her zaman bir ara yüzeyde iki faz arasında elektriksel yüklerin eşit olmayan dağılımı söz konusudur. Bu eşit olmayan dağılım ara yüzeyin bir tarafında belli işarete sahip net bir yükün kazanılmasına, diğer tarafında ise ara yüzey boyunca belli bir potansiyelin doğmasına yol açan zıt işaretli net bir yükün kazanılmasına sebep olur. Elektriksel nötralliğin sağlanması gerektiğinden, ara yüzeyin bir tarafındaki net yük, diğer taraftaki zıt işaretli net yükle dengelenmek zorundadır. Ana problem, yüklü yüzeyi çevreleyen çözeltideki nötralize olan yüklerin ne şekilde dağıldığının belirlenmesidir. Çünkü bu dağılım, elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklaşma mesafesiyle değişim hızını belirler.

#### **1.3.1. Helmholtz modeli**

Helmholtz, karşı yüklerin tümünün yaklaşık bir moleküler yarıçaplı mesafede, yüklü yüzeye paralel olarak yer aldıklarını düşünmüştür. Model, karşı iyonların difüze olmadığını kabul edip, bu iyonların termal hareketliliğini dikkate almaması yönüyle eksiktir.

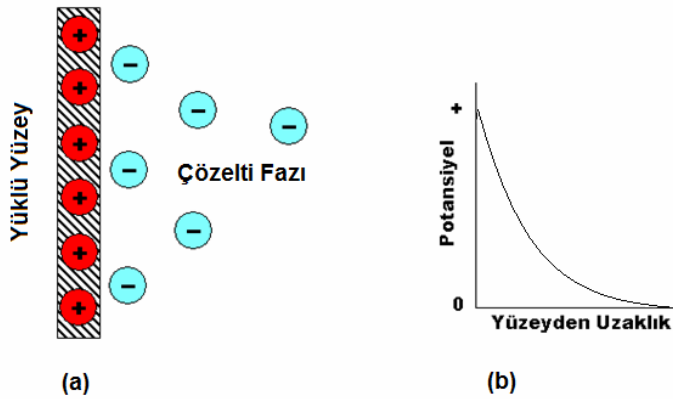


**Şekil 1.1.** Elektriksel çift tabakanın Helmholtz modeli

- Yüklü yüzey civarında karşı iyonların dağılımı
- Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklaşma mesafesi ile değişimi

### 1.3.2. Gouy-Chapman modeli

Bu model, karşı yüklü iyonların difüze dağılımını ortaya koymuş ve karşı iyon konsantrasyonunun ve potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklaştıkça ilk önce hızlı bir şekilde, daha sonra dereceli bir şekilde düştüğünü ileri sürmüştür (perdeleme etkisinden ötürü). Model, düşük yük yoğunluklu düzlemsel yüklü yüzeyler veya yüzeye çok yakın olmayan mesafeler için uygun olup, yüksek yük yoğunluklu yüzeyler ve yüklü yüzeylerden kısa mesafelerde elverişli değildir. Çünkü model, çözeltideki yüklerin iyonik yarıçaplarını ihmal edip, onları nokta yükler olarak kabul eder.

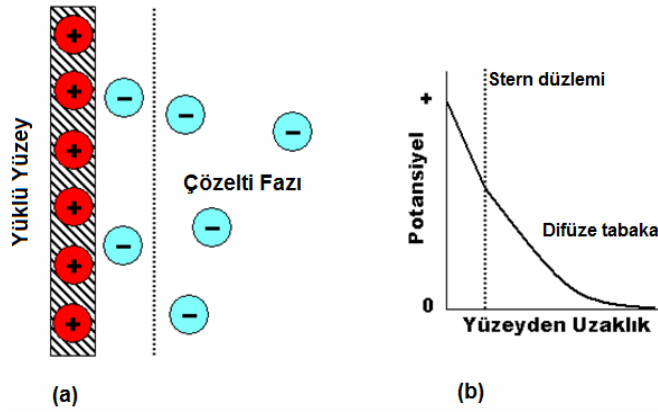


**Şekil 1.2.** Elektriksel çift tabakanın Gouy-Chapman modeli

- Yüklü yüzey civarında karşı iyonların dağılımı
- Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklaşma mesafesi ile değişimi

### 1.3.3. Stern modeli

Stern, ikinci modelin kusurunu düzeltmek için, karşı iyonların kuvvetlice tutunduğu ya da sabit merkezler üzerindeki yüklü yüzeye yakın olarak Langmuir tipi bir adsorpsiyonla adsorplandığı stern tabakasından bahseder. Stern modeline göre, elektriksel potansiyel çift tabakanın sabit kısmında hızlıca düşerken, difüze kısmında bu düşüş daha yavaştır (Adamson 1960; Rosen 1978).



**Şekil 1.3.** Elektriksel çift tabakanın Stern modeli

a. Yüklü yüzey civarında karşı iyonların dağılımı

b. Elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden uzaklaşma mesafesi ile değişimi

### 1.4. Zeta Potansiyeli (Elektrokinetik Potansiyel)

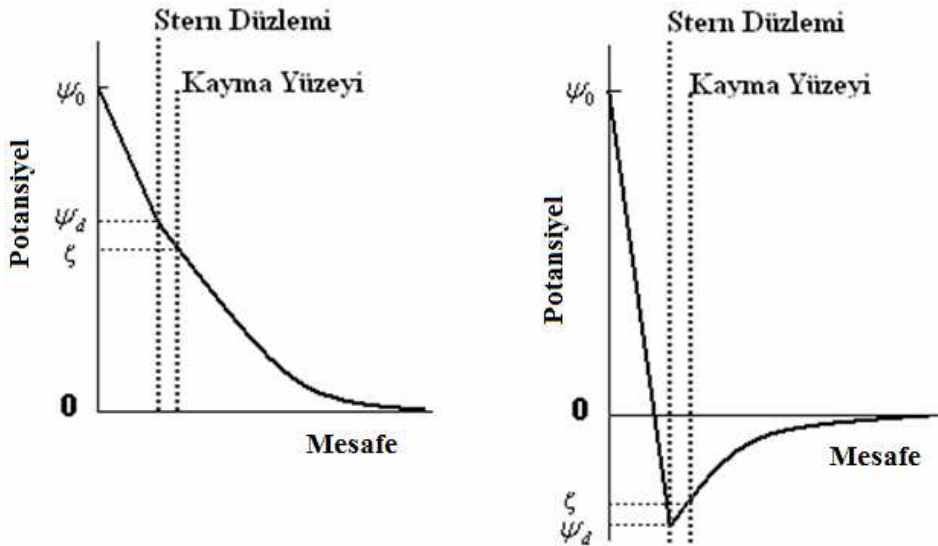
Elektriksel çift tabaka ile ilgili önemli bir kavram olan zeta potansiyeli, yüklü taneciğin elektrokinetik olaylardan hesaplanmış potansiyelidir.

Zeta potansiyeli, tanecik ve çözelti birbirlerine göre hareket ettikçe, tanecik ve onu çevreleyen çözelti arasındaki kayma (shear) düzlemindeki yüklü yüzeyin potansiyelidir

Zeta potansiyelleri uygun şekilde ölçülmekte (Adamson 1960) ve bu ölçümlerin Stern tabakasının çözelti tarafındaki kayma düzleminde yapıldığı düşünülmektedir. Çünkü bu düzlem sabit iyon tabakasının sınırı olup, bu sınırdaki potansiyele ait deneysel olarak

hesaplanabilir bir değeri verebilmektedir.

Zeta potansiyeli stern tabakasının çözelti tarafındaki potansiyelle tanımlansa da, aslında kayma düzlemi gerektiği kadar stern tabakasının çözelti tarafında değil; difüze kısmın daha dış tarafında, tam olarak tanımlanamayan bir noktadır. Çünkü yüklü tanecikle bağlı su ya da çözelti hareket ettiğinde, taneciğe tutunmuş olan su da hareket eder. Bu yüzden zeta potansiyeli stern potansiyelinden daha küçüktür (Kelly and Spottiswood 1982) fakat ne kadar küçük olduğu tam olarak bilinmemektedir.



**Şekil 1.4.** Elektriksel çift tabakanın Stern modeline göre potansiyel-mesafe eğrisi (Rosen 1978)

$\psi$ : Stern düzlemindeki potansiyel

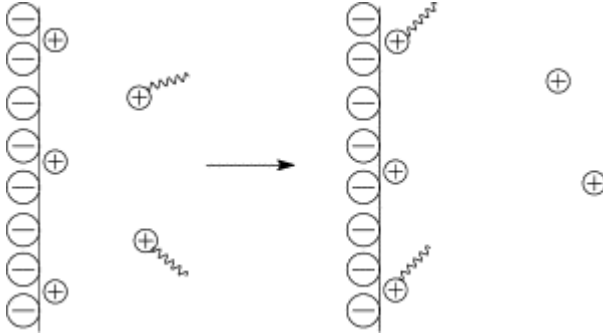
$\zeta$ : Kayma düzlemindeki potansiyel (zeta potansiyeli)

### 1.5. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerden adsorbentlere adsorplanabileceği birçok mekanizma vardır. Bu mekanizmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

### 1.5.1. İyon değişimi

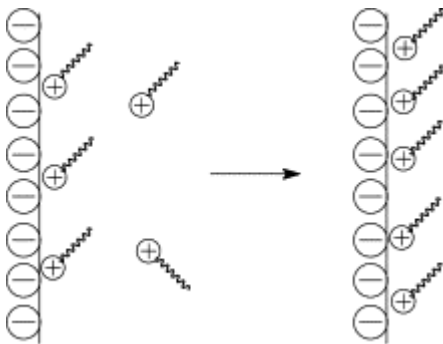
Adsorbent tarafından adsorplanmış zıt yüklü iyonların, benzer yüklü surfaktant iyonlarıyla yer değiştirmesi şeklinde vuku bulur.



şekil 1.5. İyon değişimi

### 1.5.2. İyon çiftleşmesi

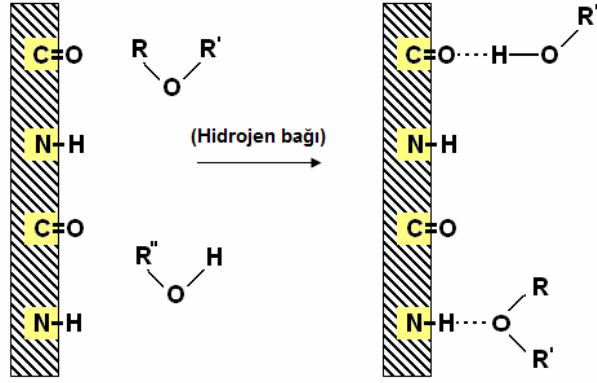
Zıt yüklü iyonlar tarafından işgal edilmemiş adsorbentin yüzeyinde bulunan zıt yüklü merkezlere, çözeltiden surfaktant iyonlarının adsorbe olmasdır.



şekil 1.6. İyon çiftleşmesi

### 1.5.3. Hidrojen bağı

Adsorbent ve adsorbat arasında hidrojen bağı oluşumu ile adsorpsiyon gerçekleşir.



Şekil 1.7. Hidrojen bağı oluşumu

### 1.5.4. $\pi$ elektronlarının polarizasyonu ile adsorpsiyon

Bu adsorpsiyon mekanizması, adsorbatın elektronca zengin aromatik bir nüve, adsorbentin ise kuvvetlice pozitif merkezler içermesi durumunda meydana gelir.

### 1.5.5. Dispersiyon kuvvetleriyle adsorpsiyon

Adsorbent ve adsorbat arasında van der Waals dispersiyon kuvvetleri etkili olduğunda ortaya çıkan bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Bu mekanizma ile adsorpsiyon genellikle adsorbatın molar kütesinin artmasıyla artar ve sadece bağımsız bir mekanizma olarak değil, aynı zamanda diğer tüm mekanizma tiplerinde yan bir mekanizma olması bakımından önemlidir.

### 1.5.6. Hidrofobik bağlanma

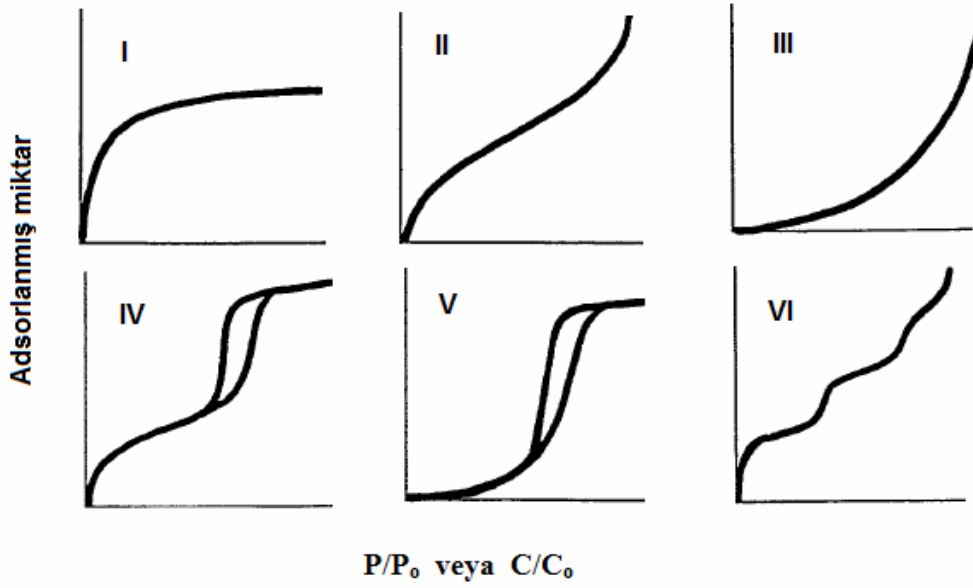
Bu mekanizma adsorbat moleküllerinin sulu ortamdan kaçma eğilimlerinin olması ve bu durumun adsorbatın yapısında bulunan hidrofobik grupların agrega olmak suretiyle, adsorbent üzerine adsorplanmalarına yetecek kadar büyük olduğu zaman meydana gelir. Sürfaktant moleküllerinin sıvı fazdan adsorbente veya mevcut halde katıya adsorbe olmuş diğer komşu surfaktant moleküllerine adsorpsiyonu da bu mekanizmayla gerçekleşebilir (Rosen 1978).

### 1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarının basınç ya da konsantrasyonla değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, katı/gaz ya da katı/sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyonu karakterize etmenin genel bir metodudur. Çözültiden adsorpsiyon için adsorpsiyon izoterminden, sabit bir sıcaklıkta surfaktantın belli bir yüzey konsantrasyonu üretmek için gerekli olan sıvı fazdaki denge surfaktant konsantrasyonu ve yüzey doyunluğunda adsorbent üzerindeki surfaktant konsantrasyonu tayin edilebildiğinden; izoterm, adsorpsiyon “veriminin ve etkinliğinin” bir ölçüsüdür. Ayrıca adsorpsiyon izotermi, surfaktantın ara yüzeyde ne şekilde adsorplandığının tahmininde kullanılacak bir mekanizma bilgisi verir.

Adsorpsiyon izotermi'nin şekli adsorbat ve adsorbent'in türü, sıcaklık gibi faktörlere bağlı olup, Şekil 1.8'de verilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha fazla benzer. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermi'nin bazıları çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir (Sarıkaya 1993). İlk beş izoterm tipi Brunauer, Deming, Deming ve Teller'in sınıflandırmasıdır (Gregg and Sing 1982).





**Şekil 1.8.** Adsorpsiyon izoterm türlerinin 6 karakteristik tipi ( $P/P_0$ : rölatif basınç ve  $C/C_0$ : rölatif konsantrasyon)

**I. tip** izotermelere, adsorpsiyonun bir ya da birkaç moleküler tabaka ile sınırlı olduğu fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda rastlanır. Fiziksel adsorpsiyon halinde I. Tip izotermelere mikroporoz (por çapı  $< 2$  nm) katılarla ulaşılır.

**II. tip** izoterm türünün büküm noktası genellikle ilk adsorplanmış tabakanın tamamlanmasıyla ortaya çıkar ve rölatif basıncın artmasıyla, ikinci veya daha çok tabaka, doygunlukta adsorplanmış tabakaların sayısı sonsuz oluncaya kadar tamamlanabilir.

**III. tip** izoterm türleri, adsorpsiyon ısılarının, adsorbatın sıvılaştırma ısısından daha az olmasıyla karakterize edilir. Adsorplama gücü düşük olan katıların izotermi bu eğriye benzer.

**IV. tip** izoterm türleri, yaklaşık olarak 1,5-100 nm yarıçap aralığındaki porları içeren katılarda meydana gelir. Bu izoterm türünde, adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm türlerinin farklı yollar izlediği (histerizis oluşumu) görülür.

**V. tip** izoterm, adsorbent-adsorbat etkileşme potansiyelinin küçük olmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar.

**VI. tip** izoterm, mikroporlar yanında farklı boyutlarda mezopor (por çapı 2-50 nm arasında olan) grupları içeren katıların izotermine benzer. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanır (Sarıkaya 1993).

Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için türetilmiş çok sayıda denklem vardır. Langmuir, Freundlich ve Brunauer, Emmett ve Teller izotermi, bu denklemlerin türetilmesinde ortaya konulmuş olan temel modellerdir.

### **1.6.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi**

Yüzeysel kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir. Langmuir adsorpsiyonunda birbirinin tersi olan iki olay öngörülmüştür:

- Gaz molekülleri katı yüzeyine konarak tutunurlar (kondanse olurlar).
- Yüzeye konmuş olan gaz molekülleri yüzeyden buharlaşarak tekrar gaz fazına geçerler (buharlaşırlar).

Adsorpsiyon olayı başlayınca, yüzeye çarpan her molekül yüzeye tutunur. Olay ilerledikçe, gaz molekülleri ancak yüzeydeki, çıplak yerlere çarparsa tutunurlar. Yani başlangıçta adsorpsiyon kuvvetlidir, yüzey kaplandıkça adsorpsiyon hızı azalır. Öte yandan yüzeye adsorbe olan moleküller de termik nedenlerle yüzeyden ayrılırlar ve gaz fazına geçerler. Bu olaya desorpsiyon denir. Desorpsiyon hızı, kaplanmış yüzey kısmı ile orantılıdır. Yüzey ne kadar çok kaplı ise desorpsiyon hızı da o kadar büyük olacaktır.

Kondensasyon ve desorpsiyon olaylarının hızları eşit olunca adsorpsiyon dengesine ulaşılmış olur.

Langmuir, denklemini türetirken şu esasları kabul etmiştir:

- Adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır.
- Adsorpsiyon yereldir yani adsorbatın tutunması yüzeyde aktif merkezlerin varlığını gerektirir.
- Adsorpsiyon entalpisi yüzey kaplanmasından bağımsızdır.
- Adsorbent yüzeyi hem geometri, hem de kimyasal aktivite bakımından homojendir (Ejder 2004).

Bu modeller esas alınarak türetilen Langmuir denklemi Eşitlik 1.1'de verilmiştir (Adamson 1960).

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m} \cdot P + \frac{1}{K \cdot V_m} \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte; P ve V sırasıyla adsorbatın denge basıncını ve hacmini,  $V_m$  monolayer adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. K ise sıcaklığa bağımlı yüzey kaplanmasından bağımsız bir sabittir.

Adsorpsiyon verilerinin Langmuir denklemine uyumu, P'ye karşı P/V grafik edilerek test edilebilir.

### 1.6.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Langmuir denkleminin türetilmesinden yola çıkılarak, ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max

Finlay Freundlich tarafından türetilen izoterm denklemi Eşitlik 1.2'de verilmiştir (Sarıkaya 1993).

$$\ln\left(\frac{X}{m}\right) = \ln k + \frac{1}{n} \ln C \quad (1.2)$$

Bu denklemde k ve n sabitler, X ve C ise sırasıyla m kütleli bir katı tarafından adsorplanmış çözünen miktarı ve konsantrasyonudur. Adsorpsiyon verilerinin bu izoterme uyumu,  $\ln C$ 'ye karşı  $\ln(X/m)$  grafiğindeki doğrunun lineerliği ile test edilebilir.

### 1.6.3. Brunauer, Emmett, Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

Bu izoterm, Langmuir izoterminin çok tabakalı adsorpsiyona müsaade eden bir genişlemesidir. Her tabakada Langmuir denklemi için geçerli kurallar, bu izoterm için de geçerlidir. BET denklemi, adsorbatın her bir tabakası için adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşitlenmesiyle türetilir. Bu türetmede karakteristik adsorpsiyon entalpisinin ilk tabakaya ( $\Delta H_1$ ), sıvılaştırma entalpisinin de sonraki tabakalara ( $\Delta H_2$ ) uygulanması gerektiği kabulü yapılır. Net adsorpsiyon entalpisini;  $\Delta H_1 - \Delta H_2$ 'dir.

Denklem genellikle Eşitlik 1.3'deki gibi ifade edilir (Gregg 1961):

$$\frac{P}{V \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P^0} \quad (1.3)$$

## 1.7. Kil Mineralojisi

Endüstriyel atık sularındaki organik maddelerin uzaklaştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyon prosesinde en önemli nokta, pahalı olmayan ve bol miktarda bulunan biyomateryallerin seçilmesidir. Organik bileşiklerin su ve havadan uzaklaştırılmasında, yüksek iç yüzey alanına ve poroziteye sahip, kuvvetli bir adsorbent olan aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır (Gürses *et al.* 2003). Ancak aktif karbonun hem maliyeti yüksektir, hem de adsorpsiyon sonrası rejenerasyonu güçtür. Bu bakımdan alternatif adsorbentlerin araştırılması yoluna gidilmiş ve bazı kil türevlerinin potansiyel adsorbent konumunda olduğu belirlenmiştir (Gürses *et al.* 2004).

Kil, farklı anlamlara sahip bir terimdir. Bir kayaç terimi olarak kullanıldığı gibi, bir zerre iriliği terimi olarak da kullanılır. Zerre iriliği terimi olarak kilin ifade ettiği iriliğin üst limiti, her branş için aynı değildir. Jeologlar, kil materyali içerisine giren zerrelerin irilik üst limitini 4 mikron olarak kabul ederken, diğerleri 2 mikron olarak kabul eder (Şimşek 1998).

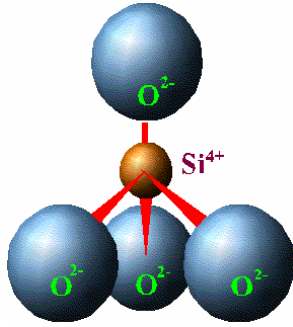
Kil mineralleri, kayaçları oluşturan birincil minerallerin ayrışmasıyla oluştuğu için, ikincil silikatlar olarak adlandırılmışlardır. Killer, yıpranan ana kayaçtan kopup taşınan parçaların bir başka ortamda çökmesi ile ya da ana kayacın ayrışma ürününün yanında kalması sonucu oluşur. Kil minerallerinin oluşumunda ana kayacın türü, bulunduğu ortamın iyon içeriği, sıcaklık ve pH gibi faktörler etkilidir (Önalp 2002).

Kil, hidrate alüminyum ve magnezyum silikatlardan oluşan doğal bir mineraldir. Kil, uygun miktarda su ile karıştırıldığında plastisite (işlenebilme ve şekillenme) özelliği kazanır. Su ile yoğrulup şekillendikten sonra kurumaya bırakıldığında ise rötre yapar (hacmi küçülür). Belli bir süre sonra kil hamuru katılaşır; su kaybı ve hacim küçülmesi mutlak kuruma haline kadar devam eder. Kurutulmuş kil hamuru gittikçe yükselen ısıda pişirildiği takdirde, hacim azalması devam eder. Kil, düşük ısı derecesinde bir etüve koyulduğunda; önce serbest haldeki suyunu, daha sonra da emdiği suyun önemli bir

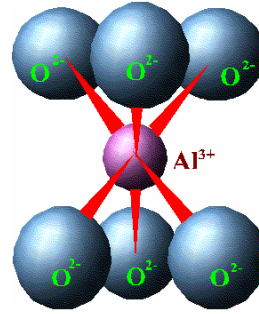
kısmını kaybederek gittikçe artan bir rötre yapmaya başlar. Kilin kuruma ve pişme sırasında yapılmış olduğu rötre, toplam rötre dir (tr.wikipedia.org 2008).

### 1.7.1. Kil minerallerinin temel yapı blokları

Silikat kil mineralleri oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşur. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların temel yapıtaşları; silisyum tetrahedral (şekil 1.9.a.) ve alüminyum oktahedral (şekil 1.9.b) olup; tabaka türleri, bu birimlerin belirli bir düzende bir araya gelmesiyle karakterize edilir (şekil 1.10).

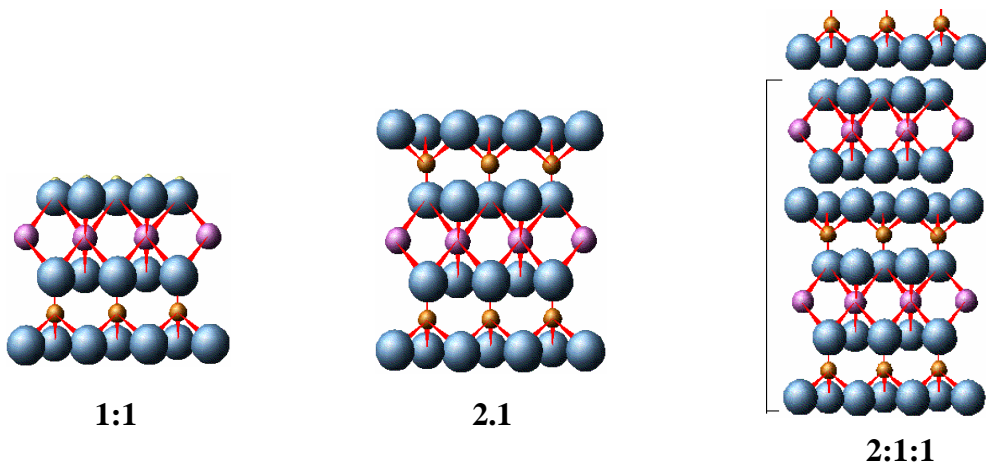


a. Silisyum tetrahedral ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$ )



b. Alüminyum oktahedral ( $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$ )

şekil 1.9. Tetrahedral ve oktahedral birimler (<http://www.soils.umn.edu> 2008)



şekil 1.10. Tabaka türleri (<http://www.soils.umn.edu> 2008)

### 1.7.2. Silikat kil minerali grupları

**Çizelge 1.1.** Silikat kil minerali grupları (Sposito1989; <http://jan.ucc.nau.edu> 2008)

| Grup       | Tabaka türü | Tabaka yükü | Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g) |
|------------|-------------|-------------|--|
| Kaolinit   | 1:1         | < 0,01      | 1-40                                     |
| İllit      | 2:1         | 1,4-2,0     | 50-200                                   |
| Vermikülit | 2:1         | 1,2-1,8     | 600-700                                  |
| Smektit    | 2:1         | 0,5-1,2     | 600-800                                  |
| Klorit     | 2:1:1       | değişkendir | < 200                                    |

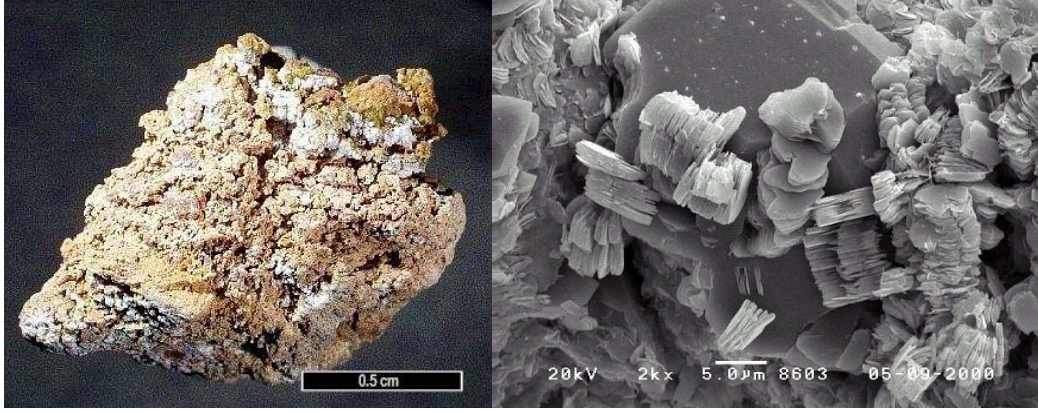
#### 1.7.2.a. Kaolinit

Düşük sıcaklık ve basınç altında, feldspatları oluşturan kompleks silikatların asitli ortamda bozunmasıyla kaolin türü kil mineralleri oluşur. Kaolin grubu mineralleri sulu alüminyum silikatlardır. Kaolinin en çok rastlanan minerali kaolinittir.

Kaolinleşme için, yüksek alüminyum/silisyum oranı ve H<sup>+</sup> iyonları konsantrasyonuna karşın sodyum, kalsiyum, demir, potasyum ve magnezyumun bulunmaması ideal şarttır. Yıkanmayı kolaylaştıran serbest drenaj şartları, ısı, yağış, kalsiyum ve magnezyum açısından fakir bir materyal kaolinleşmeyi hızlandırır (Grim 1968).

Yapı formülü Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O şeklinde olan kaolinitin blokları birbiri üzerine binmiş olup, aradaki hidrojen bağları ve aktif van der Waals kuvvetleri nedeniyle, suyun buralara girip şişmesini önler. Bu nedenle kaolinitler su ile karıştırıldıklarında stabilizelerini kaybetmezler. Seramik sanayinde kullanılmasının sebebi de budur.

Kaolinit tuğla, boru, çanak, çömlek yapımında ve seramik, kâğıt, kauçuk sanayinde kullanılan önemli bir endüstriyel hammaddedir (Ünsal 2006).



**Şekil 1.11.** Kaolinitin fotoğrafı ve SEM görüntüsü (<http://webmineral.com> 2008)

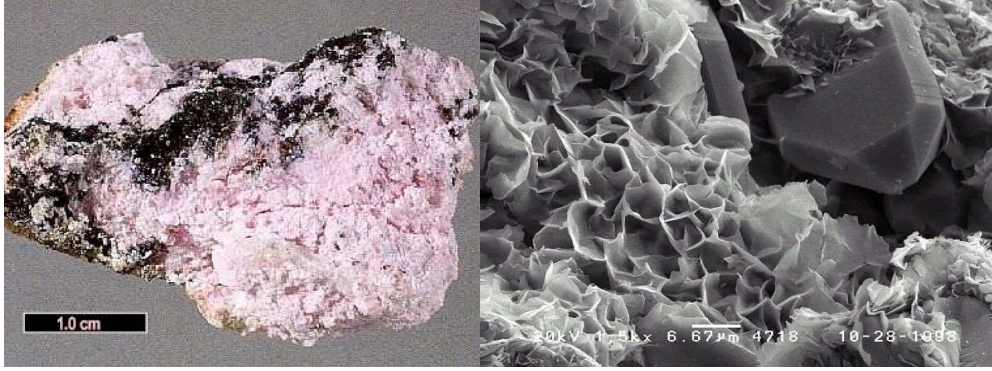
### 1.7.2.b. Smektit

Bu gruba dâhil olan mineraller, silikanın bol olduğu ortamda; örneğin silika ve alüminanın floklaşarak çöktüğü durumlarda oluşur. Yüksek pH, yüksek elektrolit konsantrasyonu, yoğun magnezyum ve kalsiyum iyonlarını gerektirir. Smektitler, buharlaşmanın yağış düzeyini geçtiği, dolayısıyla yıkanmanın yetersiz olduğu kurak ve yarı kurak iklimlerin tipik mineralleridir. Herhangi bir nedenle yıkanma etkinlik kazanırsa, smektitler kolayca kaolinite dönüşür (Önalp 2002).

Smektit grubu içerisinde yer alan montmorillonitin oluşumu için uygun kimyasal sistem; yüksek alüminyum/silisyum oranı, düşük  $H^+$  iyonları konsantrasyonuna karşılık yüksek magnezyum, demir, kalsiyum, sodyum ve potasyum iyonları ile karakterize edilir. Mafik kayalarla magnezyum, demir, kalsiyum bakımından zengin volkan külleri, montmorillonit oluşumu için uygun materyallerdir. Bu materyaller montmorillonitin O-Si-Al tabakaları arasında tutulan katyonları sağlayabileceği gibi; iki değerli katyonların silikayı çöktürmelerinden dolayı yıkanmasını önleyerek yüksek bir alüminyum/silisyum oranı sağlanmış olur (Grim 1968; Keller 1964).



Tabakalar arası bağlanma van der Waals kuvvetleri ve yük denkliliğine katkıda bulunan kanyonlarla sağlandığı için çok zayıftır. Bu nedenle montmorillonit 20 kata kadar suyu tabaka aralarına alabilmektedir.



Şekil 1.12. Montmorillonitin fotoğrafı ve SEM görüntüsü (<http://webmineral.com> 2008)

### 1.7.2.c. İllit ve Vermikülit

Bu killer, montmorillonitin olduğu koşullarda oluşur. İllit, mikaya benzer bir kil mineralidir. İllitin yapısı montmorillonite benzemekle birlikte, yapı blokları arasına giren potasyum iyonları bağın bir miktar kuvvet kazanmasını sağladığından, su moleküllerinin araya girmesi bir ölçüde önlenmiş olmaktadır (Ünsal 2006). Vermikülit de montmorillonitten, onun kadar genişlememesi ve tabakalarının istifinde daha az düzenlilik görülmesiyle ayrılır (Akıncı, 1968).



Şekil 1.13. Vermikülitin fotoğrafı ve illitin SEM görüntüsü (<http://webmineral.com> 2008)

#### **1.7.2.d. Klorit**

Kloritler, yapısında önemli miktarda demir, az miktarda krom, manganez ve diğer iyonları ihtiva eden, magnezyum ve alüminyum hidrosilikatlardır. Biyotit, hornblend ve diğer minerallerin değişimi ile meydana gelen sekonder bir mineraldir. Fakat klorit, püskürük kayaların bünyesinde primer mineral olarak da bulunur. Tortul kayalar içerisinde en fazla klorit mineraline rastlanır (Şimşek 1998).

#### **1.7.3. Kil minerallerinin teşhisinde kullanılan metotlar**

##### **1.7.3.a. X-ışınları yansıma tekniği**

Bu teknik, kristal yapılar içerisinde dizilmiş olan atomların oluşturduğu yüzeylerin X-ışınlarını yansıtması ve yansıyan ışınların yoğunluğunun tespit edilmesi esasına dayanır (Şimşek 1998).

##### **1.7.3.b. Elektron mikroskop tekniği**

Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin çoğunun morfolojik şekillere sahip olduğu tespit edilmiştir. Elektron mikrograflarından bu şekillerin yardımıyla kil mineralinin cinsi tayin edilmektedir (Akıncı 1968).

##### **1.7.3.c. Diferansiyel termal analiz (DTA)**

Termal metotlar, X-ışınları yansıma tekniği kadar hassas olmadıkları halde, genelde sekonder karakterde olan kil minerallerinin enerji absorpsiyonu ile serbest hale geçen farklı miktarlarda hidroksil grupları ihtiva etmeleri ve düşük sıcaklıkta ağırlık kaybetmelerinden dolayı kil mineralojisinde kullanılır. Bu metot, kavrulmuş bir dolgu maddesi ile aynı şartlarda bir hücrede, sabit bir hızla, belli bir sıcaklık derecesine kadar (1000°C) ısıtılan örneğin, bu ısınma süresinde, ağırlık ve ısı bakımından gösterdiği farkları tespit etme esasına dayanır (Şimşek 1998).

### 1.8. Araştırmanın Amacı ve Kapsamı

Endüstriyel büyüme ve buna bağlı olarak ortaya çıkan gelişmeler beraberinde çevresel problemleri de getirmektedir. Değişik endüstrilerden alıcı ortamlara boşaltılan atık sular, hem estetik hem de ekolojik açıdan önemli sorunlar doğurmaktadır (Gürses *et al.* 2004).

Yüzey aktif maddeler kimya endüstrisinde; motor yağlarında, ilaç yapımında, deterjanlarda, cevher zenginleştirmeye yönelik olarak flotasyon ünitelerinde çok yaygın olarak kullanılan ürünler arasındadır. Ayrıca, yüzey aktif maddelerin elektronik baskı, manyetik kaydetme, biyoteknoloji, mikroelektronik gibi ileri teknoloji alanlarındaki uygulamaları da giderek artmaktadır (Rosen 1989). Ancak; yüzey aktif maddelerin kullanımının artması çevresel kirlilik üretmekte, atık su arıtım tesislerini bir dizi problemlerle karşı karşıya getirmektedir (Paxeus 1996).

Endüstriyel atık sularındaki organik maddelerin uzaklaştırılmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri adsorpsiyondur. Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerden katı yüzeyine adsorpsiyonu, hem bilimsel hem de teknolojik açıdan önemli bir prosestir (Myers 1988). Bu sebeple adsorpsiyon mekanizmalarının aydınlatılması büyük önem taşımaktadır.

Sulu çözeltilerden organik maddelerin uzaklaştırılması için farklı adsorbentler kullanılmaktadır. Kömür, aktif karbon, inorganik oksitler, uçucu küller, linyit, odun ve wollastonit (McKay *et al.* 1991; Pollard *et al.* 1992; Gürses *et al.* 1995; Doğan *et al.* 2000; Ghosh *et al.* 2002) yaygın olarak kullanılan adsorbentler arasındadır. Adsorbent olarak aktif karbon yaygın olarak kullanılmasına rağmen, adsorpsiyon sonrası rejenerasyonun güçlüğü ve pahalılığı nedeniyle daha düşük fiyatlı alternatif adsorbentlerin kullanımı tercih edilmektedir. Kil ve zeolit gibi silikat mineraller üzerlerindeki net negatif yükten dolayı güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip olup, kolayca hazırlandıkları ve rejenerlene edilebildikleri için potansiyel adsorbent

konumundadırlar. Bu negatif yük, pozitif yüklü türlerin adsorpsiyonu ile ağır metaller gibi katyonları tutma kabiliyetini büyük oranda etkilemektedir (Gürses *et al.* 2003).

Bu çalışmada katyonik bir yüzey aktif madde olan CTAB'ın, kil yüzeyine sulu çözeltiden ve elektrolit çözeltilerinden monomerik ve miseler adsorpsiyonu üzerine başlangıç CTAB konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, süspansiyon pH'sı, iyonik şiddet gibi parametrelerin etkisi incelenmiş; izosterik adsorpsiyon entalpisi ve entropisinin hesaplanmasına çalışılmıştır. Böylece termodinamik veriler ışığında CTAB'ın tek başına ve polivalent katyon varlığındaki oryantasyonunun tahmini ve kilin bulk davranışının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu çalışmada temas açısı ölçümleriyle kilin hidrofobitesindeki değişimler ve bu değişimlerin surfaktant konsantrasyonuna bağımlılığı ve monomerik adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerin çeşitli adsorpsiyon izotermine uyumu da araştırılmıştır. Böylece bu çalışmadan elde edilen sonuçların çeşitli atık su arıtım proseslerinde, verimi arttırıcı şartların belirlenmesinde destek verileri olarak kullanılabilceği söylenebilir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Killerin yüzey aktif madde ve polimerler gibi çeşitli kimyasallarla modifikasyonu, nano teknolojideki gelişmelerin de etkisiyle, üzerinde sıklıkla çalışılan konulardandır. İyonik ve moleküler olarak çözünebilen bazı boyar maddelerin ve yüzey aktif maddelerin kil minerallerine yüksek verimlerde adsorplandıkları bu konuyla ilgili literatürlerden anlaşılmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verimiştir.

Gürses *et al.* (1995) tarafından linyit üzerine sulu çözeltiden CTAB adsorpsiyonu araştırılmış, adsorpsiyon deneylerinde ham, demineralize edilmiş, demineralize ve okside edilmiş linyit örnekleri kullanılmıştır. Deneyler 21°C'de ve 45°C'de yapılmış ve çözeltideki CTAB miktarı UV spektrofotometre ile analiz edilmiştir. CTAB adsorpsiyonunun demineralizasyon ve oksidasyonla azaldığı, tüm örneklerde adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla arttığı ve izosterik adsorpsiyon ısı ve entropi değişiminin negatif olduğu tespit edilmiştir. Demineralize edilmiş ve ham örneklerin  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerlerindeki belirgin farkın, demineralize edilmiş örnek yüzeyindeki CTAB moleküllerinin oryantasyonundan kaynaklandığı belirtilmiş; bu bağlamda ham örneğin adsorpsiyon mekanizması üzerinde elektrostatik etkileşmelerin baskın olduğu, demineralize edilmiş örnek üzerine CTAB adsorpsiyonunun ise elektrostatik etkileşmelerle birlikte hidrofobik etkileşmelerle meydana geldiği vurgulanmıştır. Ayrıca demineralize ve okside edilmiş örneklerin  $\Delta H$  değerinin, demineralize edilmiş örneklere göre daha düşük olmasından, oksidasyon prosesinin, hidrofobik etkileşmelerin CTAB adsorpsiyonuna katkısını azalttığı sonucuna varılmıştır.

Aynı yüke sahip bir polimer ve surfaktantın silika yüzeyine koadsorpsiyonunu incelemek amacıyla yapılan bir çalışmada, adsorbat olarak kullanılan polilisin ve CTAB'ın hem ayrı ayrı adsorpsiyonu hem de birlikte buldukları çözeltideki koadsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır. İki durum için de CMC ve yüzey gerilimi ölçümleri yapılmış, adsorpsiyon prosesinin kinetiği ve tersinirliği incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, ayrı ayrı yapılan polilisin adsorpsiyonunun tersinmez, CTAB

adsorpsiyonunun ise tersinir olduğunu ve her ikisi için de adsorpsiyon dengesine erişme süresinin 5-20 dakika olduğunu ortaya koymuştur. Polilisin ve CTAB'ın koasorpsiyonu incelenirken, CTAB adsorpsiyonu tersinir olduğu için önce polilisin sonra CTAB adsorpsiyonu yapılmıştır. İyonik şiddeti 0,01 M olan polilisin, hidrofilik silika yüzeyine düşük konsantrasyonlarda, tersinmez olarak adsorplanmıştır. Silika yüzeyine afinitesi yüksek olmakla birlikte CTAB molekülleri ne silika yüzeyine kimyasal olarak adsorplanmış polilisin tabakalarına adsorbe olmuş, ne de onunla yer değiştirmiştir (Furst *et al.* 1996).

Moulik *et al.* (1996) tarafından; dodesiltrimetilamonyum bromür, setiltrimetilamonyum bromür, tetradesiltrimetilamonyum bromür ve setilpridinyum klorür (DTAB, CTAB, TTAB, CPC) olarak seçilen dört katyonik surfaktantın tek başına ve birbirine karıştırıldıkları durumdaki miseler özelliklerinin incenmesi amacıyla kritik misel konsantrasyonu (CMC), misellerin karşı iyon bağlama kapasitesi, agregasyon sayısı, polarite ve miselizasyon termodinamiği tayinleri yapılmıştır. Miseler oluşumlar, misel içerisindeki bileşenlerin aktiviteleri ve karşılıklı etkileşimleri Rubingh'in teorisi esas alınarak değerlendirilmiştir. CMC ve misellerin karşı iyon bağlama kapasitesi, surfaktantların karıştırılmış hallerinde daha düşük bulunmuş, agregasyon sayısının zincir uzunluğuna bağlı olduğu belirtilmiştir. CMC ve miseler bileşenlerin aktivite katsayısının karıştırılmış durumda ideal olmadığı, miseler polarite değerlerinin ise düşük ve birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir.

Ghosh *et al.* (2002) tarafından, bazik bir boyar madde olan ve toksik özellik gösteren metilen mavisini alıcı sulara vermeden önce uzaklaştırmada yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yönteminde, adsorbent olarak kaolinit türü kilin kullanılabilirliği incelenmiştir. Kaolinitin ham ve beş modifiye formunun (saflaştırılmış, kalsine edilmiş ham ve saflaştırılmış, NaOH ile muamele edilmiş ham ve saflaştırılmış kaolinit örneklerinin) adsorptif özellikleri üzerinde çalışılmış ve sonuçta kaolinitin (bilhassa da ham kaolinitin) etkili bir adsorbent olduğu saptanmıştır.

Aktif karbon (AC) yüksek iç yüzey alanına ve poroziteye sahip olduğundan, organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında yaygın olarak kullanılan bir adsorbenttir. Bu amaçla yürütülen bir çalışmada, AC üzerine CTAB adsorpsiyonu termodinamik ve mekanistik açıdan incelenmiştir. Sıcaklık artışıyla adsorplanan CTAB miktarının azalması prosesin ekzotermik yapısına işaret etmiş, negatif bulunan izosterik adsorpsiyon entalpi değeri bunu desteklemiştir. Düşük CTAB konsantrasyonlarında iyon değişimi ve iyon çiftleşmesi, yüksek konsantrasyonlarda ise hidrofobik bağlanma mekanizmasının baskın olduğu ve adsorpsiyon dengesine erişme süresinin kısa oluşunun, adsorpsiyonun fiziksel etkileşmelerle gerçekleştiğini gösterdiği belirtilmiştir (Gürses *et al.* 2003).

Stodghill *et al.* (2004) tarafından yürütülen ve üç katyonik surfaktantın (DTAB, CTAB, TTAB) adsorpsiyon ve miselizasyon termodinamiğinin araştırıldığı bir çalışmada, substrat olarak hidrofilik silika (HiSil 233) kullanılmış ve sıcaklık parametresi üç seviyeli olarak (28, 30 ve 35°C) incelenmiştir. Miselizasyonun termodinamik özellikleri ve CMC değeri, izotermal titrasyon kalorimetri (ITC) analiz metoduyla tayin edilmiş olup; miselizasyon entalpi değişiminin ( $\Delta H_{mic}$ ) artan sıcaklık ve hidrofobik kuyruk uzunluğu ile arttığı, negatif bulunan Gibbs serbest entalpi değişiminin ( $\Delta G_{mic}$ ) olayın kendiliğinden gerçekleştiğine işaret ettiği belirtilmiştir. Ayrıca artan sıcaklıkla surfaktantın kuyruk kısmındaki metil gruplarının hidrofobisitesinin artmasından ötürü  $\Delta G_{mic}$  değerlerinin negatif yönde arttığı ve entropi değişiminin artan sıcaklıkla azalırken, artan hidrofobik kuyruk uzunluğu ile arttığı tespit edilmiş, sonuç olarak miselizasyon ve adsorpsiyon mekanizmasını termodinamik açıdan incelemede ITC'nin uygun bir metot olduğu belirlenmiştir.

Kil yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine adsorbent miktarı, karıştırma hızı, pH, sıcaklık, başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin etkisinin incelendiği çalışmalarda; elde edilen adsorpsiyon verilerinin çeşitli adsorpsiyon izotermine uyumuna bakılmış ve adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır. Ayrıca kullanılan kilin adsorptif karakteristiğini ortaya koymak için, porozite ve BET yüzey alanı tayinleri yapılmış, kilin mezoporoz yapıda ve BET yüzey alanının 30 m<sup>2</sup>/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak amacıyla CEC, zeta potansiyel

ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmış ve adsorpsiyon prosesinde yalancı ikinci mertebe mekanizmasının baskın olduğu sonucuna varılmıştır. Tüm sıcaklıklarda adsorpsiyon dengesine erişmek için 1 saatin yeterli olduğu, adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklık, karıştırma hızı ve pH (tabii pH dışında) ile azaldığı, kil miktarının artmasıyla adsorplanan miktarın arttığı, başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon etkinliğinin arttığı bulunmuştur. Deneysel verilerin Langmuir, Halsey, Henderson ve Harkins-Jura izoterm modellerine uyumu yansıttığı, özellikle yüksek boyar madde konsantrasyonlarında BET ve Freundlich modellerinden büyük ölçüde sapma gözlemlendiği belirtilmiştir. Hesaplanan termodinamik nicelikler adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermiştir. Bu bilgiler ışığında kilin, katyonik boyar maddelerin uzaklaştırılmasında etkili ve düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır (Gürses *et al.* 2004, 2006).

Amorf yapılı, camsı volkanik bir kayaç olan perlitin yüzey özelliklerini ve adsorbent olarak kullanılabilirliğini ortaya koymak amacıyla Alkan *et al.* (2005) tarafından yapılan çalışmada ham ve genleşmiş perlit örnekleri üzerine CTAB adsorpsiyonu iyonik şiddet, pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, ham perlit yüzeyine adsorplanan CTAB miktarının daha fazla olduğunu ve iki perlit örneği için de adsorpsiyon kapasitesinin artan iyonik şiddet ve pH ile ve azalan sıcaklıkla arttığını göstermiştir. Ayrıca deney sonuçları Langmuir ( $R^2$ : 0,64-0,99) ve Freundlich ( $R^2$ : 0,94-0,99) izotermiyle analiz edilmiş ve Freundlich adsorpsiyon izotermine daha yüksek bir uyum gözlenmiştir. Sonuç olarak perlit yüzeyine CTAB adsorpsiyonunun fiziksel etkileşmelerle gerçekleştiği ve ekzotermik olduğu belirtilmiştir.

Xi ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada; organo-killer kullanılarak içme suyundan organik moleküllerin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılması için bir mekanizma sağlanması amaçlanmıştır. Termal kararlılığı belirlemede termogravimetrik analizlerin bir kombinasyonu ve infrared emisyon spektroskopisi kullanılmıştır. İnfrared emisyon spektroskopisi (IES); yapıdaki değişimleri, suyun yüzey özelliklerini, montmorillonittaki surfaktant moleküllerini incelemek ve oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODTMAB)



surfaktantıyla hazırlanmış olan organo-kili araştırmak için kullanılmıştır. Çalışmada elde edilen spektrumlar, organo-killerin termal dekompozisyonu ve kil tabakalarındaki surfaktant moleküllerinin uygunluğu hakkında bilgi sağlamış, organo-killerin termal kararlılığındaki çalışmalar için infrared emisyon spektroskopisinin yararlı bir araç olduğu sonucuna götürmüştür. (Xi *et al.* 2007).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan kil örneği Erzurum'un Oltu ilçesinden temin edildi. Ham kil örneği 200 no.lu elekten geçirildikten sonra şu şekilde safsızlığı giderildi: 1,5 kg kil üzerine 12 L saf su ilave edilerek hazırlanan kil süspansiyonu, oda sıcaklığında 1 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra huni yardımıyla mezürlere dolduruldu ve 24 saat beklemeye bırakıldı. Dibe çöken safsızlıklardan ayrılmasını sağlamak için üst kısımdaki faz bir başka kaba aktarıldı ve bu kısım üzerinde aynı işlemler 4 kez tekrar edildi (ilk tekrarda 2 L, diğer tekraralarda 1 L saf su ilave edilmek suretiyle). Saflaştırılan örnek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kurutulmuş örnek öğütüldükten sonra ASTM standartlarındaki elekler kullanılarak elendi. Dane boyutu dağılımı 38–85 µm (-180 +400 mesh) olarak belirlenen kil örneği, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

#### 3.2. Kil Örneğinin Analizi

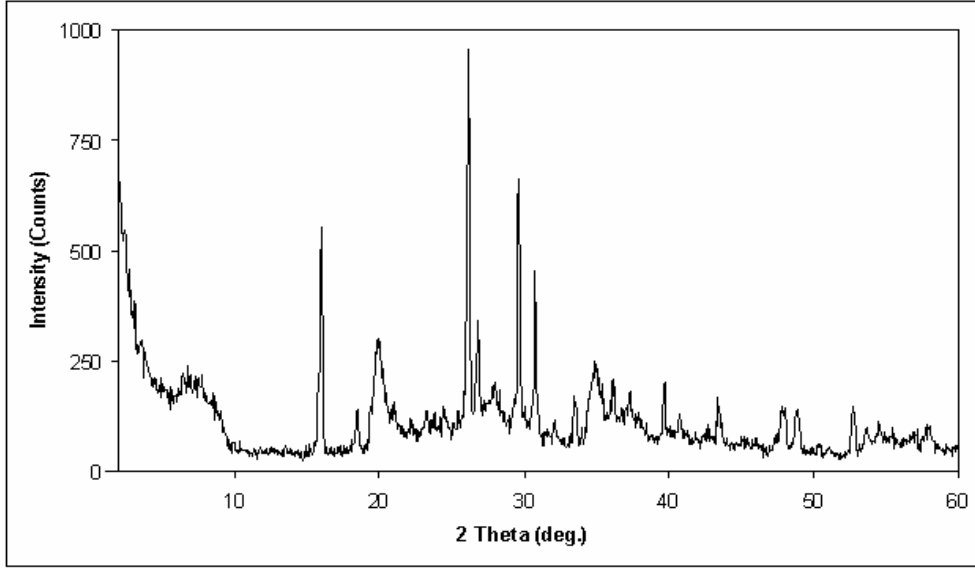
Deneyleerde kullanılan saflaştırılmış kil örneğinin katyon değişim kapasitesi (CEC), amonyum asetat metoduna göre (Rhoades 1982); 100 g kilde 16,7 meq olarak tayin edildi. Metot şu şekilde uygulandı: 100 mL'lik polietilen bir kaba kil örneğinden 5 gram alındı ve üzerine konsantrasyonu 1 mol/L, pH'sı 8,2 olan sodyum asetat çözeltisinden 33 mL ilave edildi. 210 rpm'de 5 dakika çalkalandıktan sonra 4200 rpm'de 5 dakika santrifüj edildi. Bu işlem her defasında süzüntü dökülerek üç kez yapıldı. Sodyum iyonlarına doyurulan kil örneğindeki sodyum iyonu fazlası etil alkol ile giderildi. Çözeltideki Na<sup>+</sup> iyonlarının NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iyonlarıyla yer değiştirmesini sağlamak için aynı işlemler 1 mol/L'lik ve pH'sı 7 olan amonyum asetat çözeltisiyle yapıldı ve süzüntüdeki Na<sup>+</sup> iyonu derişimi Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre ile ölçüldü.

Kil örneğinin BET yüzey alanı 77 K'deki N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonundan 64,2 m<sup>2</sup>/g; kil/su ara yüzeyinde ölçülen temas açısı değeri ise 23,07° olarak tayin edildi. Bu sonuçlar Çizelge 3.1'de, deneyleri İnşaat Mühendisliği'nde yapılmış olan kil/su karışımının kıvam limitleriyle birlikte verilmiştir. Çizelgede görülen likit limit (w<sub>L</sub>) kil/su karışımının sıvı halden plastiğe dönüştüğü su muhtevasını, plastik limit (w<sub>P</sub>) su ile karıştırılan kile şekil verildiğinde, kilin bu şekli çatlamadan aldığı ve değiştirmedığı en düşük su muhtevasını, plastisite indisi (I<sub>p</sub>) ise kil/su karışımının plastik özellikler taşıdığı su muhtevasını göstermektedir (Önalp 2002).

**Çizelge 3.1.** Kil örneğinin fiziksel özellikleri

|  |      |
|--|------|
| CEC (meq/100 g)  | 16,7 |
| Spesifik yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )                               | 2,6  |
| Organik madde (%)  | 5,1  |
| Likit limit, w <sub>L</sub> (%)                                      | 102  |
| Plastik limit, w <sub>P</sub> (%)                                    | 35   |
| Plastisite indisi, I <sub>p</sub> (w <sub>L</sub> - w <sub>P</sub> ) | 67   |
| Temas açısı (°)  | 23,8 |
| BET (N <sub>2</sub> ) yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)                | 64,2 |

Kullanılan kil örneğinin X-Ray Difraksiyonu Şekil 3.1'de, X-Ray Floresansı ile belirlenen kimyasal bileşimi Çizelge 3.2'de, elek analizi sonuçları ise Çizelge 3.3'de verilmiştir.



**Şekil 3.1.** Çalışmada kullanılan kil örneğinin X-Ray Difraksiyonu

**Çizelge 3.2.** Kil örneğinin XRF analizi sonuçları

| Bileşen                        | Bulunma yüzdesi |
|--------------------------------|-----------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 56,77           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15,16           |
| MgO                            | 8,79            |
| CaO                            | 8,44            |
| K <sub>2</sub> O               | 4,04            |
| Na <sub>2</sub> O              | 4,20            |
| SO <sub>3</sub>                | 0,91            |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,84            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,37            |

**Çizelge 3.3.** Kil örneğinin elek analizi ile belirlenen dane boyutu dağılımı

| <b>Dane Boyutu (X)</b>   | <b>%</b> |
|--------------------------|----------|
| X>85 $\mu$ m             | 5,94     |
| 38 $\mu$ m <X<85 $\mu$ m | 92,92    |
| X<38 $\mu$ m             | 1,13     |

Hacettepe Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılan tüm kayaç analizi ve kil fraksiyon analizi sonuçları Çizelge 3.4 ve 3.5'de verilmiştir. Bu sonuçlar, tüm kayacın %76 oranında kil minerali içerdiğini ve bu oranın %60'ını smektit ve klorit killerinin oluşturduğunu göstermektedir.

**Çizelge 3.4.** Tüm kayaç analizi

| <b>Mineral</b> | <b>%</b> |
|----------------|----------|
| Kil            | 76       |
| Analsim        | 11       |
| Kalsit         | 7        |
| Kuvars         | 3        |
| Feldspat       | 3        |

**Çizelge 3.5.** Kil Fraksiyon Analizi

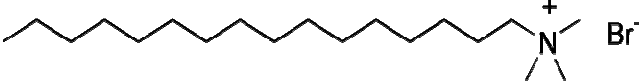
| Kil Minerali | %  |
|--------------|----|
| Smektit      | 34 |
| Klorit       | 26 |
| İllit        | 22 |
| Kaolinit     | 18 |

### 3.3. Deneysel Kısım

#### 3.3.1. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon deneyleri için adsorbat olarak CTAB alınmış ve üç kez kloroformla çözümlenip yeniden kristallendirildikten sonra kullanılmıştır. CTAB'ın bazı kimyasal özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

**Çizelge 3.6.** CTAB'ın kimyasal özellikleri

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b>Kimyasal Adı</b>   | Hexadecyltrimethylammonium bromide  |
| <b>Diğer İsimleri</b> | Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)<br>Cetrimonium bromide<br>N,N,N-trimethylhexadecan ammonium bromide   |
| <b>Formülü</b>        | <br>$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ |
| <b>Molar Kütlesi</b>  | 364,48 g/mol  |
| <b>CMC</b>            | $9,10^{-4}$ mol/L (328 mg/L)  |

Adsorpsiyon deneyleri, termostatlı bir çalkalayıcıya yerleştirilen 100 mL'lik balonlarda, doğal pH'da (7,82), çeşitli sürelerde, CTAB'ın farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve adsorbent dozajının incelendiği deneyler dışında 0,2g/100mL katı/sıvı oranında gerçekleştirildi. pH'ın etkisinin incelendiği deneylerde, çözeltinin pH'sı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Sıcaklık, karıştırma hızı ve adsorpsiyon süresi, bu parametrelerin etkisinin incelendiği deneyler dışındaki tüm deneylerde sırasıyla 293 K, 150 rpm ve 30 dakika olarak sabit tutuldu. Her bir deney serisi için CTAB içermeyen çözeltilerle kör deneme yapıldı. Adsorpsiyon deneylerinde incelenen parametreler ve nicel değerleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

**Çizelge 3.7.** Adsorpsiyon deneylerinde incelenen parametreler ve nicel değerleri

| Parametreler   | Nicel değerleri                                     |
|--|---|
| Başlangıç CTAB konsantrasyonu ( $C_0$ )                    | 50-100-150-200-250 mg/L<br>330-350-370-390-410 mg/L |
| Sıcaklık   | 293-303-313 K                                       |
| Adsorpsiyon süresi<br>Desorpsiyon süresi                   | 10-20-30-60 dak<br>10-20-30-60-360-1440 dak         |
| Karıştırma hızı  | 120-150-180 rpm                                     |
| Katı/sıvı oranı  | 0,1-0,2-0,8-1,0 g/100 mL                            |
| pH   | 3-5-7-8-9-11  |
| Elektrolit ( NaCl, CaCl <sub>2</sub> , AlCl <sub>3</sub> ) | 0,01-0,02-0,03 mol/L                                |

Adsorpsiyon işleminden sonra karışım ikiye bölündü; birinci bölümde zeta potansiyeli ve iletkenlik ölçümleri yapıldı, ikinci bölüm ise 3500 rpm'de 10 dakika santrifüj edildikten sonra çözelti içerisindeki CTAB konsantrasyonu (10 mL çözelti, 0,05 mL pikrik asit ve 4 mL 1,2-dikloretan varlığında) UV-Visible spektrofotometre ile, 375 nm dalga boyunda tayin edildi (Rosen and Goldsmith 1972).

Kilin birim gramında adsorplanan CTAB miktarı (q); Eşitlik 3.1'den faydalanılarak hesaplandı.

$$q \text{ (mg/g)} = (C_0 - C) \cdot V / m \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte  $C_0$  ve  $C$  sırasıyla CTAB'ın başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (mg/L),  $V$  CTAB çözeltisinin toplam hacmini (L),  $m$  ise kil örneğinin miktarını (g) göstermektedir.

### 3.3.1.1. Elektrolit etkisinin incelendiği adsorpsiyon deneyleri

Elektrolit ilavesinin adsorpsiyona olan etkisinin incelendiği deneylerde, elektrolit olarak NaCl, CaCl<sub>2</sub> ve AlCl<sub>3</sub> seçildi ve her birinin konsantrasyonu 3 seviyeli olarak incelendi. CTAB'ın farklı başlangıç konsantrasyonlarında (50–250 mg/L) hazırlanan kil/CTAB süspansiyonları üzerine, konsantrasyonu 0,01–0,02 ve 0,03 mol/L olan elektrolitlerden sırasıyla 0,5–1,0 ve 1,5 mL ilave edildi. Katı/sıvı oranı, sıcaklık, karıştırma hızı ve süresi sabit tutularak (0,2g/100mL, 293 K, 150 rpm ve 30 dak) adsorpsiyon deneyleri yapıldı.

### 3.3.2. Zeta potansiyeli, iletkenlik ve temas açısı ölçümleri

Kil/CTAB süspansiyonlarındaki katı taneciklerin zeta potansiyeli ve süpernatant çözeltilerin iletkenlik değerleri, Zeta-meter 3 cihazı ile ölçülmüştür. Cihazın çalışma prensibi mikroeletroforez tekniğine dayalı olup, bir kapiler içerisindeki süspansiyon ortamında bulunan parçacıkların elektriksel alanda göç etme hızını dikkate alır. Elektroforez hücresi adı verilen bu kapilerin iki ucuna yerleştirilmiş elektrotlara bağlı bir güç kaynağı yardımıyla, kapiler içerisinde bir elektriksel alan oluşturulmakta ve kapiler içerisine transfer edilmiş süspansiyondaki kolloidal taneciklerin hareketi mikroskop yardımıyla izlenerek elektroforetik mobilite otomatik olarak hesaplanıp,



Eşitlik 3.2’de verilen Smoluchowski denklemine göre (Adamson 1960) zeta potansiyeline dönüştürülmektedir.

$$\xi = \frac{4\Pi\eta}{D} \times EM \quad (3.2)$$

Bu denklemde  $\xi$  zeta potansiyeli,  $\eta$  süspansiyon sıvısının viskozitesi, D dielektrik sabiti, EM ise elektroforetik mobilitedir.

Bir malzemenin ıslanma özellikleri, katı/sıvı ara yüzeyinde ölçülen temas açısı değerleriyle karakterize edilmektedir. Temas açısı ölçümleri Gonyometre (CAM 101) ile yapılmıştır (1,2 ton/m<sup>2</sup>’lik bir basınçla pelet haline getirilen 0,5’er gramlık ham ve CTAB ile muamele edilmiş ürünler üzerine saf su damlası bırakılarak).

### 3.3.3. Desorpsiyon deneyleri

330 mg/L’lik başlangıç CTAB konsantrasyonunda ve 30 dakika süreyle gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen kil/CTAB süspansiyonlarının süzgeç kâğıtlarında süzülüp kurutulmasıyla elde edilen ürün (organokil) toz haline getirildi. Adsorpsiyon deneyleriyle aynı koşullarda ancak çeşitli sürelerde ve 0,2g/100mL organokil/saf su oranında desorpsiyon deneyleri yapıldı. Desorpsiyon işleminden sonra karışım ikiye bölündü; birinci bölümde zeta potansiyeli ve iletkenlik ölçümleri yapıldı, ikinci bölüm ise süzgeç kâğıtlarında süzülerek kurutuldu. Elde edilen ürünler toz haline getirilip preslendikten sonra, temas açısı ölçümleri yapıldı.

## **4. ARAŞTIRMA BULGULARI**

### **4.1. Monomerik Adsorpsiyon Deneylerine Ait Bulgular**

Monomerik adsorpsiyon deneylerinde başlangıç CTAB konsantrasyonu için st sınır 250 mg/L olarak belirlendi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklık, karıştırma hızı, adsorbent dozu, pH ve elektrolit ilavesinin etkisi, bu parametrelerin çeşitli seviyelerinde incelendi.

#### **4.1.1. Başlangıç CTAB konsantrasyonu ve sıcaklığın değişimini**

CTAB'ın kil yüzeyine adsorpsiyonuna başlangıç CTAB konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi sırasıyla 50-250 mg/L ve 293-313 K arasında deđiŐen değerlerde incelenmiş, sonuçlar izelge 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Çeşitli sıcaklıklarda ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında adsorplanan miktarın adsorpsiyon süresiyle değişimine ait veriler

| Sıcaklık (K) |                       | 293      |          | 303      |          | 313      |          |
|--------------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Süre (dak)   | C <sub>0</sub> (mg/L) | C (mg/L) | q (mg/g) | C (mg/L) | q (mg/g) | C (mg/L) | q (mg/g) |
| 10           | 50                    | 0,7      | 24,7     | 0,2      | 24,9     | 0,3      | 24,8     |
|              | 100                   | 1,1      | 49,7     | 0,4      | 49,8     | 0,4      | 49,8     |
|              | 150                   | 0,8      | 74,6     | 0,6      | 74,7     | 0,4      | 74,8     |
|              | 200                   | 1,2      | 99,4     | 1,9      | 99,1     | 1,5      | 99,3     |
|              | 250                   | 8,9      | 120,6    | 5,5      | 122,3    | 7,4      | 121,3    |
| 20           | 50                    | 1,3      | 24,4     | 0,5      | 24,8     | 0,6      | 24,7     |
|              | 100                   | 1,5      | 49,2     | 0,6      | 49,7     | 0,6      | 49,7     |
|              | 150                   | 1,1      | 74,5     | 0,6      | 74,7     | 0,8      | 74,6     |
|              | 200                   | 2,0      | 99,0     | 1,4      | 99,3     | 3,6      | 98,2     |
|              | 250                   | 5,2      | 122,4    | 5,3      | 122,3    | 7,7      | 121,1    |
| 30           | 50                    | 0,5      | 24,8     | 0,4      | 24,8     | 0,5      | 24,8     |
|              | 100                   | 0,7      | 49,7     | 0,4      | 49,8     | 0,6      | 49,7     |
|              | 150                   | 1,1      | 74,5     | 0,5      | 74,7     | 0,7      | 74,7     |
|              | 200                   | 2,5      | 98,7     | 1,3      | 99,4     | 1,4      | 99,3     |
|              | 250                   | 5,2      | 122,4    | 5,4      | 122,3    | 7,0      | 121,5    |
| 60           | 50                    | 0,0      | 25,0     | 0,3      | 24,9     | 0,7      | 24,7     |
|              | 100                   | 0,2      | 49,9     | 0,4      | 49,8     | 0,8      | 49,6     |
|              | 150                   | 0,2      | 74,9     | 0,7      | 74,7     | 0,8      | 74,6     |
|              | 200                   | 0,7      | 99,6     | 1,7      | 99,2     | 1,4      | 99,3     |
|              | 250                   | 5,0      | 121,4    | 5,4      | 122,3    | 5,4      | 122,3    |

#### 4.1.2. Karıştırma hızının değişimi

Çeşitli başlangıç CTAB konsantrasyonlarında gerçekleştirilen ve karıştırma hızının üç seviyeli olarak incelendiği adsorpsiyon deneylerine ait bulgular Çizelge 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Farklı karıştırma hızlarında adsorplanan miktarın adsorpsiyon süresiyle değişimine ait veriler (293 K)

| Karıştırma Hızı |                       | 120 rpm  |          | 150 rpm  |          | 180 rpm  |          |
|-----------------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Süre (dak)      | C <sub>0</sub> (mg/L) | C (mg/L) | q (mg/g) | C (mg/L) | q (mg/g) | C (mg/L) | q (mg/g) |
| 10              | 50                    | 0,6      | 24,7     | 0,7      | 24,7     | 0,7      | 24,6     |
|                 | 100                   | 1,1      | 49,5     | 1,2      | 49,5     | 0,8      | 49,6     |
|                 | 150                   | 1,1      | 74,5     | 0,8      | 74,6     | 2,1      | 74,0     |
|                 | 200                   | 1,1      | 99,4     | 1,2      | 99,4     | 3,4      | 98,3     |
|                 | 250                   | 6,1      | 121,9    | 8,9      | 120,6    | 5,1      | 122,5    |
| 20              | 50                    | 0,1      | 25,0     | 1,3      | 24,4     | 0,4      | 24,8     |
|                 | 100                   | 0,5      | 49,8     | 1,5      | 49,2     | 0,5      | 49,8     |
|                 | 150                   | 1,6      | 74,2     | 1,1      | 74,5     | 0,6      | 74,7     |
|                 | 200                   | 1,7      | 99,2     | 2,0      | 99,0     | 0,6      | 99,7     |
|                 | 250                   | 6,9      | 121,5    | 5,2      | 122,4    | 3,9      | 123,0    |
| 30              | 50                    | 0,1      | 25,0     | 0,5      | 24,8     | 0,1      | 25,0     |
|                 | 100                   | 0,3      | 49,9     | 2,5      | 48,7     | 0,1      | 50,0     |
|                 | 150                   | 0,5      | 74,7     | 1,1      | 74,5     | 1,1      | 74,5     |
|                 | 200                   | 0,9      | 99,6     | 0,7      | 99,7     | 1,2      | 99,4     |
|                 | 250                   | 8,4      | 120,8    | 5,2      | 122,4    | 3,5      | 123,2    |
| 60              | 50                    | 0,4      | 24,8     | 0,1      | 25,1     | 0,3      | 24,9     |
|                 | 100                   | 0,5      | 49,8     | 0,2      | 49,9     | 0,3      | 49,9     |
|                 | 150                   | 0,8      | 74,6     | 0,2      | 74,9     | 0,3      | 74,9     |
|                 | 200                   | 1,0      | 99,5     | 0,7      | 99,6     | 0,4      | 99,8     |
|                 | 250                   | 8,9      | 120,5    | 7,3      | 121,4    | 4,0      | 123,0    |

#### 4.1.3. Adsorbent dozajının değişimi

Kil/CTAB adsorpsiyonu üzerine adsorbent dozajının etkisini incelemek amacıyla 0,1-1 g arasındaki değerlerde kil örnekleri alınarak, 250 mg/L CTAB konsantrasyonunda geręekleřtirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar izelge 4.3’de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Adsorbent dozajıyla adsorplanan miktarın taneciklerin zeta potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi ( $C_0$ : 200 mg/L)

| Kil Miktarı (g) | C (mg/L) | q (mg/g) | $\xi$ (mV) | İletkenlik ( $\mu$ mhos/cm) |
|-----------------|----------|----------|------------|-----------------------------|
| 0,1             | 18,9     | 231,1    | 26,6       | 124,9                       |
| 0,2             | 5,2      | 122,4    | 6,3        | 184,0                       |
| 0,4             | 1,0      | 62,3     | -24,3      | 278,2                       |
| 0,8             | 3,1      | 30,9     | -          | 456,0                       |
| 1,0             | 4,7      | 24,5     | -          | 584,0                       |

#### 4.1.4. Süspansiyon pH’sının değişimi

Farklı sürelerde ve başlangıç pH’larında kil/su pH dengesinin incelendiği deneylerden elde edilen bulgular izelge 4.4’de, 30 dakikalık adsorpsiyon süresinde adsorplanan miktar, zeta potansiyeli ve iletkenlik üzerine süspansiyon pH’sının etkisi izelge 4.5’de verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Süspansiyon pH’larının şartlandırma süresiyle değişimi

| Süre (dak) | pH = 3 | pH = 5 | pH = 7 | pH = 8 | pH = 9 | pH = 11 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 15         | 9,3    | 6,6    | 9,3    | 9,5    | 9,7    | 11,0    |
| 30         | 9,3    | 7,1    | 9,2    | 9,2    | 9,4    | 11,0    |
| 45         | 9,2    | 7,6    | 9,1    | 9,2    | 9,4    | 11,0    |

**Çizelge 4.5.** Süspansiyon pH'sıyla adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi ( $C_0$ : 200 mg/L)

| pH | C (mg/L) | q (mg/g) | $\xi$ (mV) | İletkenlik<br>( $\mu$ mhos/cm) |
|----|----------|----------|------------|--------------------------------|
| 3  | 5,9      | 97,0     | 5,1        | 460,0                          |
| 5  | 5,1      | 97,4     | -10,1      | 171,0                          |
| 7  | 4,0      | 98,0     | -3,6       | 216,0                          |
| 8  | 2,5      | 98,8     | -6,6       | 170,0                          |
| 9  | 1,0      | 99,5     | -5,9       | 183,5                          |
| 11 | 0,7      | 99,7     | -33,6      | 1700,0                         |

#### 4.1.5. Elektrolit tür ve konsantrasyonunun değişimi

Elektrolit ilavesinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla; NaCl, CaCl ve AlCl<sub>3</sub> çözetilerinin konsantrasyonu 0,01-0,03 mol/L, başlangıç CTAB konsantrasyonu ise 50-250 mg/L aralığındaki değerlerde alınarak adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** NaCl konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

| M (mol/L) | C <sub>o</sub> (mg/L) | C (mg/L) | q (mg/g) | ξ (mV) | İletkenlik (µmhos/cm) |
|-----------|-----------------------|----------|----------|--------|-----------------------|
| 0,01      | 50                    | 0,1      | 25,0     | -13,7  | 1250                  |
|           | 100                   | 0,1      | 50,0     | -25,4  | 1140                  |
|           | 150                   | 0,2      | 75,0     | -31,1  | 1213                  |
|           | 200                   | 1,3      | 99,3     | 0      | 1150                  |
|           | 250                   | 7,1      | 121,4    | 16,4   | 1222                  |
| 0,02      | 50                    | 0,1      | 25,0     | -29,7  | 2160                  |
|           | 100                   | 0,2      |          | -33,4  | 1720                  |
|           | 150                   | 1,5      | 74,2     | -19,8  | 2200                  |
|           | 200                   | 1,9      | 99,1     | -13,9  | 1860                  |
|           | 250                   | 5,0      | 122,5    | 13,4   | 1970                  |
| 0,03      | 50                    | 0,1      | 25,0     | -34,0  | 3120                  |
|           | 100                   | 0,2      | 50,0     | -32,4  | 2840                  |
|           | 150                   | 1,2      | 74,4     | -31,5  | 2720                  |
|           | 200                   | 3,8      | 98,1     | -30,1  | 2770                  |
|           | 250                   | 3,8      | 123,1    | 0      | 2770                  |

**Çizelge 4.7.** CaCl<sub>2</sub> konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

| M (mol/L) | C <sub>o</sub> (mg/L) | C (mg/L) | q (mg/g) | ξ (mV) | İletkenlik (μmhos/cm) |
|-----------|-----------------------|----------|----------|--------|-----------------------|
| 0,01      | 50                    | 0,7      | 24,6     | -9,2   | 1770                  |
|           | 100                   | 1,7      | 49,1     | -20,5  | 1600                  |
|           | 150                   | 2,7      | 73,7     | -24,6  | 1540                  |
|           | 200                   | 7,2      | 96,4     | 8,4    | 1640                  |
|           | 250                   | 13,6     | 118,2    | 19,0   | 1520                  |
| 0,02      | 50                    | 0,1      | 25,0     | -30,8  | 3530                  |
|           | 100                   | 4,5      | 47,7     | -50,7  | 3500                  |
|           | 150                   | 6,8      | 71,6     | 0      | 3990                  |
|           | 200                   | 24,4     | 87,8     | -52,4  | 3440                  |
|           | 250                   | 32,8     | 108,6    | -18,4  | 3580                  |
| 0,03      | 50                    | 0,1      | 25,0     | 0      | 5530                  |
|           | 100                   | 1,1      | 49,5     | -74,5  | 4900                  |
|           | 150                   | 12,1     | 69,0     | -21,3  | 5380                  |
|           | 200                   | 19,1     | 90,4     | -61,1  | 5170                  |
|           | 250                   | 37,1     | 106,4    | -11,5  | 5090                  |



**Çizelge 4.8.**  $AlCl_3$  konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi

| $C_{elek.}$ (mol/L) | $C_o$ (mg/L) | $C$ (mg/L) | $q$ (mg/g) | $\xi$ (mV) | İletkenlik<br>( $\mu$ hos/cm) |
|---------------------|--------------|------------|------------|------------|-------------------------------|
| 0,01                | 50           | 7,7        | 21,2       |            | 2870                          |
|                     | 100          | 9,8        | 45,1       |            |                               |
|                     | 150          | 17,5       | 66,2       |            |                               |
|                     | 200          | 23,1       | 88,5       |            |                               |
|                     | 250          | 24,3       | 112,9      |            |                               |
| 0,02                | 50           | 4,6        | 22,7       | 38,7       | 5550                          |
|                     | 100          | 15,4       | 42,3       | 0          | 5290                          |
|                     | 150          | 22,9       | 63,5       | 0          | 5240                          |
|                     | 200          | 31,3       | 84,4       | 0          | 5340                          |
|                     | 250          | 32,3       | 108,9      | -45,6      | 3020                          |
| 0,03                | 50           | 1,3        | 24,4       | -43,8      | 8060                          |
|                     | 100          | 4,5        | 47,8       | 0          | 4310                          |
|                     | 150          | 8,8        | 70,6       | -30,7      | 6570                          |
|                     | 200          | 14,5       | 92,8       | -55,1      | 8140                          |
|                     | 250          | 35,9       | 107,0      | -58,3      | 7730                          |

#### 4.2. Miseler Adsorpsiyon Deneylerine Ait Bulgular

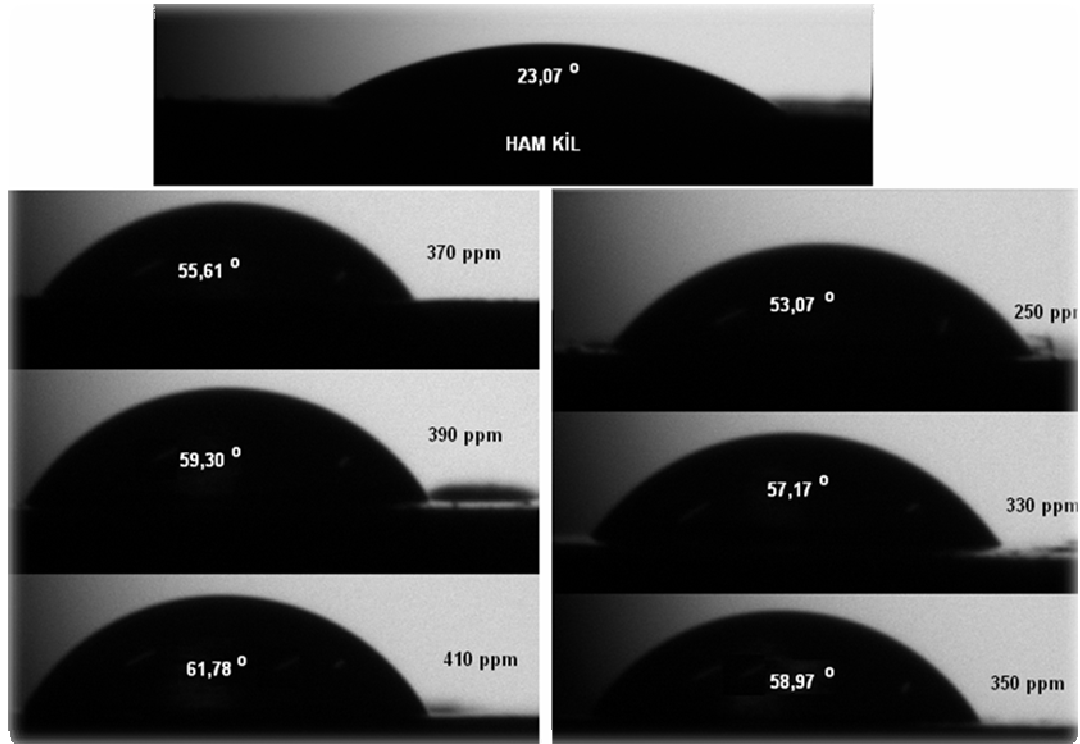
Kritik misel konsantrasyonu 328 mg/L (Huang *et al.* 1999) olan CTAB'ın miseler adsorpsiyonu incelenirken, başlangıç CTAB konsantrasyonu için alt sınır 330 mg/L olarak belirlendi ve adsorpsiyon deneyleri çeşitli sürelerde ve başlangıç CTAB konsantrasyonlarında gerçekleştirildi. Bu deney serisine ait bulgular Çizelge 4.9 ve 4.10'da, ıslatma özelliklerini temas açısı değerleriyle birlikte gösteren fotoğraflar Şekil 4.1'de verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** Farklı miseler konsantrasyonlarda adsorplanan miktarın süreyle değişimi

| Süre (dak) | C <sub>o</sub> (mg/L) | C (mg/L) | q (mg/g) |
|------------|-----------------------|----------|----------|
| 10         | 330                   | 25,7     | 152,2    |
|            | 350                   | 31,7     | 159,2    |
|            | 370                   | 36,1     | 166,9    |
|            | 390                   | 42,1     | 174,0    |
|            | 410                   | 54,0     | 178,0    |
| 20         | 330                   | 19,1     | 155,4    |
|            | 350                   | 31,2     | 159,4    |
|            | 370                   | 39,7     | 165,1    |
|            | 390                   | 40,8     | 174,6    |
|            | 410                   | 46,4     | 181,8    |
| 30         | 330                   | 18,9     | 155,5    |
|            | 350                   | 24,8     | 162,6    |
|            | 370                   | 28,4     | 170,8    |
|            | 390                   | 38,8     | 175,6    |
|            | 410                   | 46,1     | 181,9    |
| 60         | 330                   | 22,0     | 154,0    |
|            | 350                   | 27,6     | 161,2    |
|            | 370                   | 39,3     | 165,4    |
|            | 390                   | 42,7     | 173,7    |
|            | 410                   | 39,2     | 185,4    |

**Çizelge 4.10.** Farklı miseler konsantrasyonlarda; adsorplanan miktarın, taneciklerin zeta potansiyellerinin ve elektriksel iletkenlik değerlerinin değişimi (adsorpsiyon süresi: 30 dak)

| $C_o$ (mg/L) | $\xi$ (mV) | İletkenlik<br>( $\mu$ mhos/cm) | Temas açısı<br>( $^\circ$ ) |
|--------------|------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 330          | 8,3        | 189,4                          | 57,2                        |
| 350          | 18,2       | 190,1                          | 59,0                        |
| 370          | 17,3       | 190,7                          | 55,6                        |
| 390          | 12,7       | 191,3                          | 59,3                        |
| 410          | 28,0       | 197,3                          | 61,8                        |



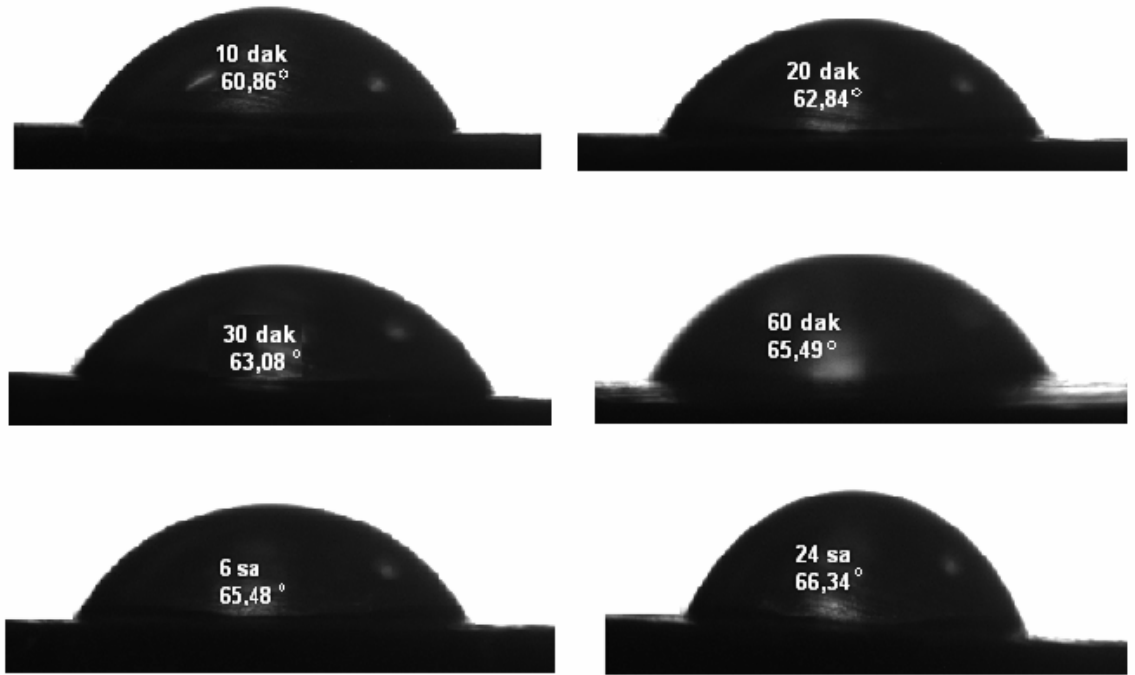
**Şekil 4.1.** Ham ve çeşitli başlangıç konsantrasyonlarındaki CTAB ile muamele edilmiş kil örneklerinin temas açılarıyla birlikte ıslatma özelliklerini gösteren fotoğraflar

### 4.3. Desorpsiyon Deneilerine Ait Bulgular

330 mg/L'lik başlangıç CTAB konsantrasyonunda gerçekleştirilen desorpsiyon deneilerine ait bulgular Çizelge 4.11'de, desorpsiyon işlemi sonrası elde edilen ürünlerin ıslatma özelliklerini temas açısı değerleriyle birlikte gösteren fotoğraflar ise Şekil 4.2'de verilmiştir.

**Çizelge 4.11.** Desorpsiyon işleminden sonra elde edilen ürünlerin; adsorplanan miktar, taneciklerin zeta potansiyelleri, elektriksel iletkenlik ve temas açısı değerlerinin desorpsiyon süresiyle değişimi ( $C_0$ : 330 mg/L)

| Süre (dak) | C (mg/L) | $\xi$ (mV) | İletkenlik<br>( $\mu$ mhos/cm) | Temas açısı ( $^\circ$ ) |
|------------|----------|------------|--------------------------------|--------------------------|
| 10         | 13,5     | 20,3       | 35,4                           | 60,9                     |
| 20         | 16,1     | 17,9       | 38,9                           | 62,8                     |
| 30         | 15,1     | 16,2       | 40,9                           | 63,1                     |
| 60         | 13,9     | 16,9       | 41,5                           | 65,5                     |
| 360        | 17,7     | 16,2       | 49,3                           | 65,5                     |
| 1440       | 14,1     | 14,7       | 45,6                           | 65,9                     |

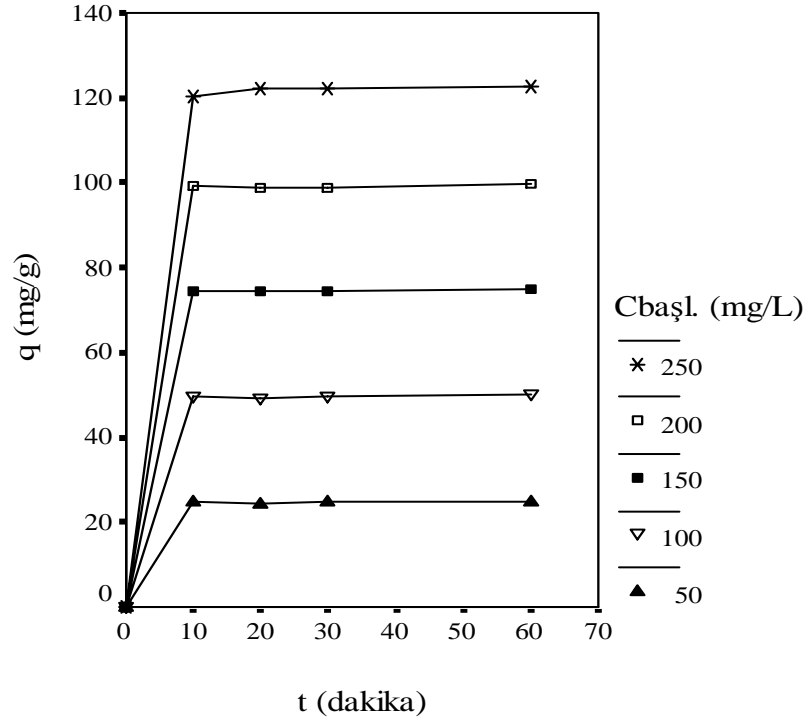


**Şekil 4.2.** Çeşitli desorpsiyon sürelerinde ve 330 mg/L'lik miseler CTAB konsantrasyonunda; desorpsiyon işleminden sonra elde edilmiş ürünlerin temas açılarıyla birlikte ıslatma özelliklerini gösteren fotoğraflar

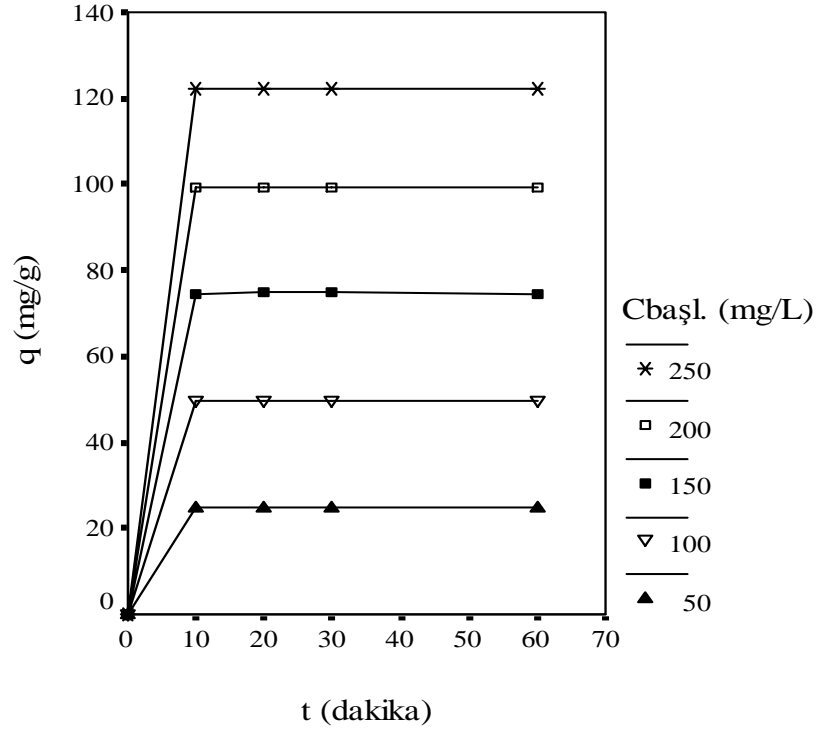
## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

### 5.1. Başlangıç CTAB Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi

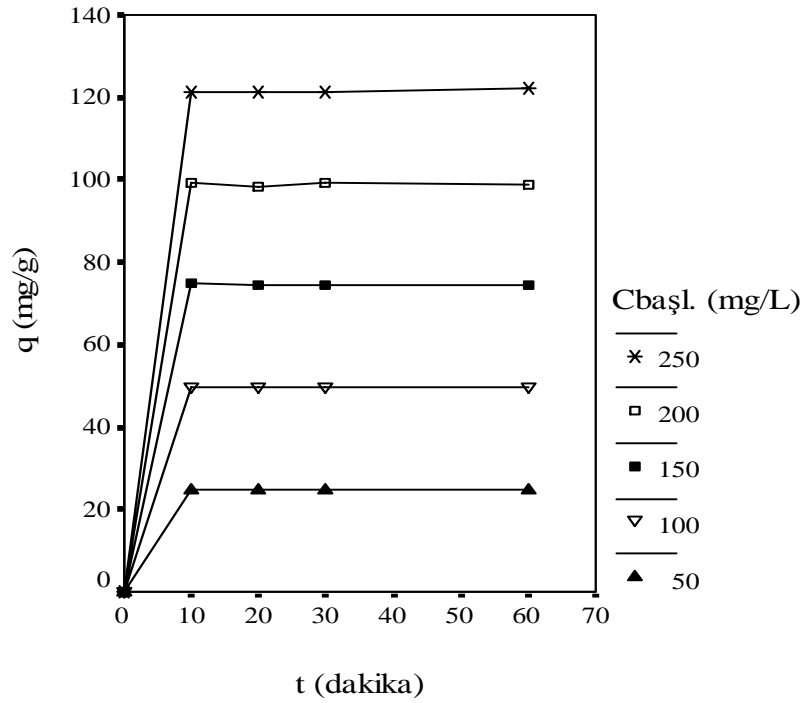
Üç farklı sıcaklık için adsorplanan CTAB miktarının süreyle değişimini, başlangıç CTAB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gösteren grafikler sırasıyla Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3’de; 60 dakikada elde edilen adsorpsiyon izotermi ise Şekil 5.4’de verilmiştir.



**Şekil 5.1.** 293 K’de, farklı başlangıç CTAB konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi

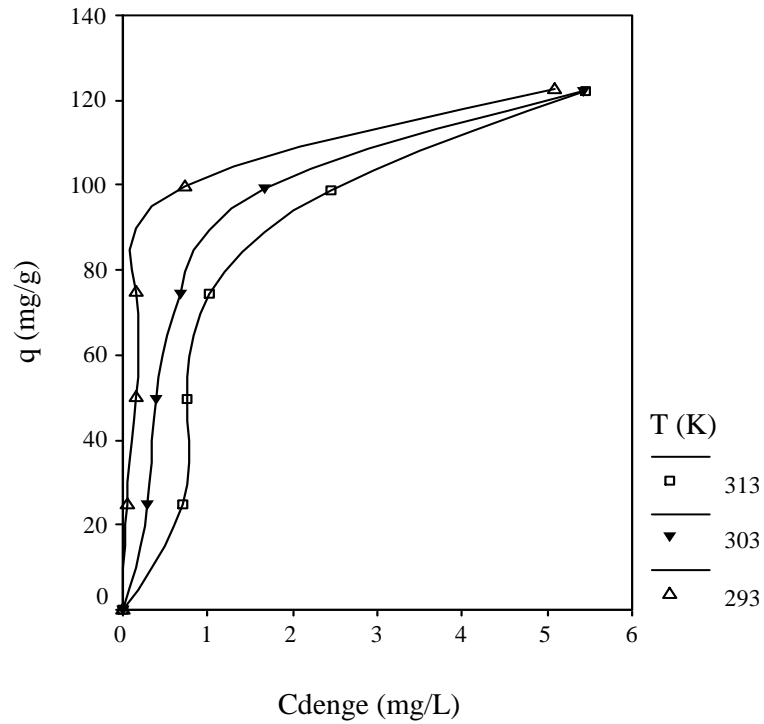


**Şekil 5.2.** 303 K'de, farklı başlangıç CTAB konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi



**Şekil 5.3.** 313 K'de, farklı başlangıç CTAB konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi

Şekil 5.1, 5.2, 5.3'de görüldüğü gibi CTAB adsorpsiyonu üç farklı sıcaklıkta da yaklaşık 10 dakika içerisinde dengeye ulaşmakta ve bu süreden sonra adsorplanan miktarda fazla bir değişim gözlenmemektedir. Dengeye ulaşma süresinin kısa olması, adsorpsiyonun fiziksel etkileşmelerle gerçekleştiğini göstermektedir. Çünkü fiziksel etkileşmelerin ağırlıklı olduğu adsorpsiyon proseslerinde, dengeye ulaşma süresinin kısa olduğu rapor edilmektedir (Boomgoord *et al.* 1987; Shulthess *et al.* 1996). CTAB' ın başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan miktarlarda gözlenen artma, bulk ve yüzey ile yüzeydeki akışkan film ve tabakalar arası bölge arasındaki konsantrasyon farkının artmasına bağlı olarak, CTAB moleküllerinin difüzyonunun artmasına atfedilebilir.



**Şekil 5.4.** 60 dakika adsorpsiyon süresinde, üç farklı sıcaklık için elde edilen adsorpsiyon izotermi

Tüm sıcaklıklarda Tip I ve V'i andıran izotermi, adsorbent mikro ve mezopoz yapısına, güçlü adsorbent-adsorbat etkileşimlerine ve yüksek denge konsantrasyonlarında kooperatif adsorpsiyona atfedilebilir (Rosen 1978).



Sıcaklığın artmasıyla izotermin L şeklinden S şekline doğru değişme eğiliminde olduğu görülmektedir. L şeklindeki adsorpsiyon izotermi düşük konsantrasyonlarda ortaya çıkan bir durum olup, güçlü adsorbent-adsorbat etkileşimlerine işaret etmektedir. Çözünen molekülleri arasında güçlü bir çekimle kooperatif adsorpsiyonun meydana gelmesi veya çözünen moleküllerinin çözelti içerisinde herhangi bir reaksiyonla, örneğin bir ligandla yapmış olduğu kompleksleşme reaksiyonu ise S tipi izotermilerin ortaya çıkmasına yol açmaktadır (Giles and Smith 1974).

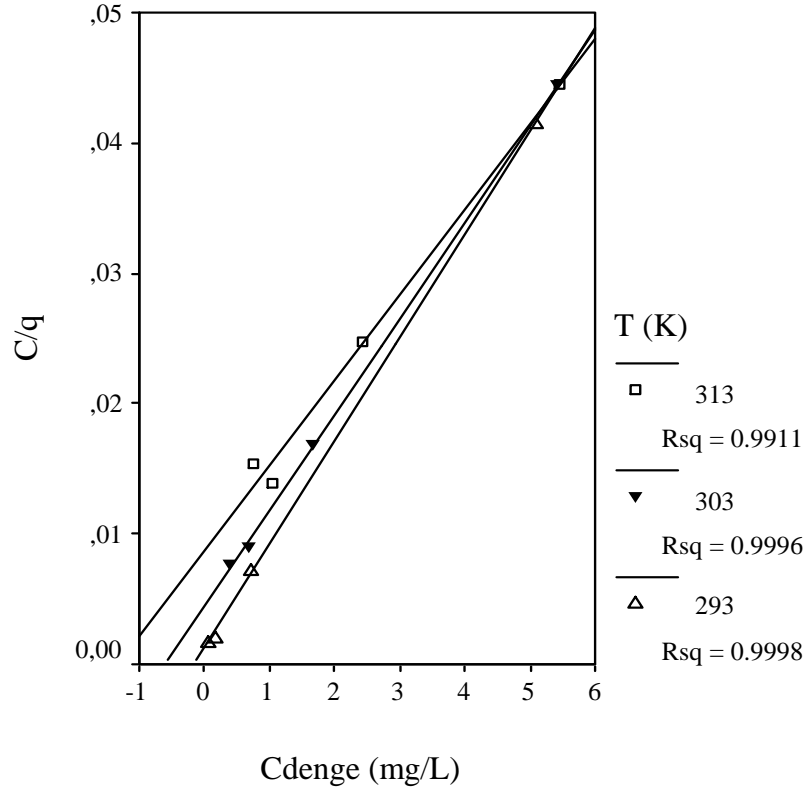
Sıcaklık artışıyla özellikle düşük denge konsantrasyonlarında gözlenen ve S şeklinin ortaya çıkmasına yol açan verim azalması, yüksekçe negatif yüklü kil partiküllerinin etrafındaki elektriksel çift tabakanın kalınlığındaki nispi artışın ve buna bağlı olarak da düşük konsantrasyonlarda baskın olan iyon değişim mekanizmasının gerçekleşme eğiliminin azalmasına atfedilebilir. Sıcaklık artışı elektriksel çift tabakanın difüze kısmında iyon hareketliliğinde artışa yol açarak tabakanın genişlemesine ve her bir kil partikülünün de termal hareketliliğinin artmasına yol açmaktadır. Bu durum  $CTA^+$  iyonlarının bulkdan katı yüzeyine erişme ihtimalini azaltmaktadır. Yani bulk ve iyon değişiminin gerçekleşeceği katı yüzeyi arasındaki konsantrasyon farkının difüzyon üzerindeki etkisinin baskın olmasına yol açmaktadır (Giles and Smith 1974; Rosen 1978; Kawabata *et al.* 1990; Zhao and Brown 1996).

Elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich, BET, Halsey, Harkins-Jura, Henderson, Smith izotermi gibi çeşitli adsorpsiyon modellerine uyumu araştırılmış; yüksek uyum yalnızca, çözeltiler için Eşitlik 5.1 ile verilen Langmuir modeli için bulunmuştur.

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m} \cdot C + \frac{1}{q_m \cdot K} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte;  $C$  ve  $q$  sırasıyla, adsorbatın denge konsantrasyonunu (mg/L) ve adsorplanan miktarı (mg/g),  $K$  sıcaklığa bağlı Langmuir sabitini,  $q_m$  (mg/g) ise monolayer adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir.

Farklı sıcaklıklar için çizilmiş Langmuir izotermi Şekil 5.5’de verilmiştir. 313 K’de bir miktar değişim gözlenmekle birlikte, diğer sıcaklıklarda yüksek bir uyum elde edilmiştir ( $R^2 > 0,99$ ).



**Şekil 5.5.** 60 dakikalık adsorpsiyon süresinde üç farklı sıcaklık için elde edilen Langmuir izotermi

Adsorpsiyon verilerinin bütün sıcaklıklarda Langmuir modeline yüksekçe uyumu, CTAB adsorpsiyonunun tek tabaka ile sınırlı olduğu ve kil yüzeyinin fonksiyonel gruplar açısından nispeten homojen olduğunu gösterir (Rosen 1978).

Langmuir parametreleri Çizelge 5.1’de her bir sıcaklık için hesaplanan  $\Delta G^\circ$ , izosterik  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleriyle birlikte verilmiştir. Termodinamik nicelikler Eşitlik 5.2 ve 5.3 kullanılarak hesaplanmıştır (Gürses *et al.* 2003).

$$\frac{d(\ln C)}{d(1/T)} = \frac{(\Delta H_{\text{ads}})_{q_m}}{R} \quad (5.2)$$

$$\frac{d(\ln C)}{d(\ln T)} = \frac{(\Delta S_{\text{ads}})_{q_m}}{R} \quad (5.3)$$

**Çizelge 5.1.** Langmuir parametreleri ve hesaplanan termodinamik nicelikler

| Sıcaklık<br>(K) | K    | $q_m$<br>(mg/g) | $R^2$ | $\Delta G^\circ$<br>(kJ/mol) | $(\Delta H_{\text{ads}})_{q_m}$<br>(kJ/mol) | $(\Delta S_{\text{ads}})_{q_m}$<br>(J/Kmol) |
|-----------------|------|-----------------|-------|------------------------------|---|---|
| 293             | 7,02 | 125,78          | 0,999 | -14,54                       |   |   |
| 303             | 1,64 | 136,04          | 0,999 | -11,37                       | -69,05                                      | 227,46                                      |
| 313             | 0,75 | 152,67          | 0,991 | -9,71                        |   |   |

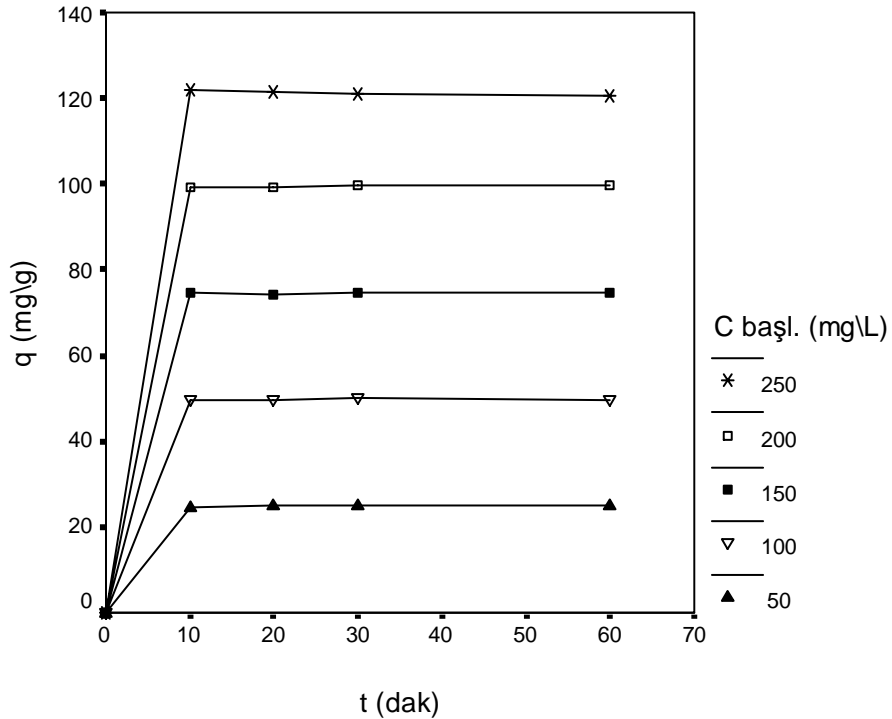
İzosterik adsorpsiyon entalpi değeri (-69,05 kJ/mol) prosesin ekzotermik yapısını ve  $\text{CTA}^+$  iyonları ile kil yüzeyindeki yüksekçe negatif yüklü aktif merkezler arasındaki yoğun elektrostatik etkileşmelerin varlığını destekler. Ayrıca yüksek izosterik entalpi değeri, adsorplanmış türlerin kuyrukları arasında yanal hidrofobik etkileşimlerin gerçekleşme ihtimalini de işaret eder İyon değişim kapasitesinin düşük oluşu da önerilen bu ihtimali ve iyon paylaşım mekanizmasının baskınlığını gösterir (Gürses *et al.* 1995; Goyal *et al.* 2008).

Oldukça yüksek ve pozitif entropi değeri ise sistemin düzenliliğinde bir azalmayı ve adsorpsiyonun etkin olarak tabakalar arasında değil, yüzeyde gerçekleştiğini gösterir.

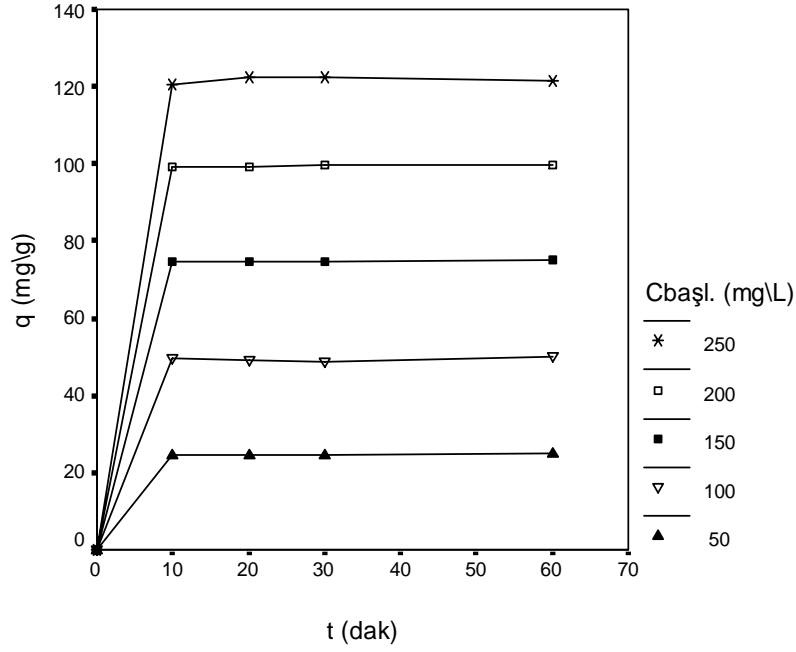
## 5.2. Karıştırma Hızının Etkisi

120, 150 ve 180 rpm karıştırma hızları için adsorplanan CTAB miktarının süreyle değişimini, başlangıç CTAB konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gösteren grafikler Şekil 5.6, 5.7 ve 5.8’de verilmiştir.

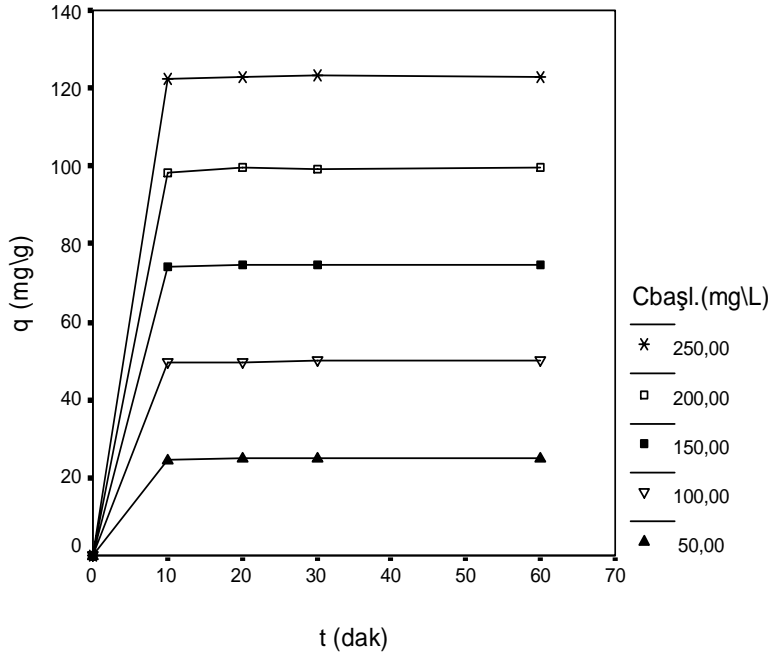
Genel olarak akışkan-katı reaksiyonlarında, akışkanın akma hızının veya karıştırma hızının, başka bir ifadeyle katı ve akışkanın birbirlerine göre rölatif hızlarının görünür reaksiyon hızını etkileyebildiği literatürden görülebilmektedir (Szekely 1976). Bir sıvı ile temasta olan katı, Nerst sınır tabakası olarak bilinen 0,03 mm kalınlığındaki durgun bir sıvı filmi ile örtülmektedir. Karıştırma hızının artmasıyla katı tanecikleri saran durgun akışkan filmi incelmektedir. Bu da durgun filmde reaktant geçişini kolaylaştırıcı bir etki yapmaktadır (Habashi 1991).



**Şekil 5.6.** 120 rpm’de ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında adsorplanan miktarın süreyle değişimi (293 K)



**Şekil 5.7.** 150 rpm'de ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında adsorplanan miktarın süreyle değişimi (293 K)

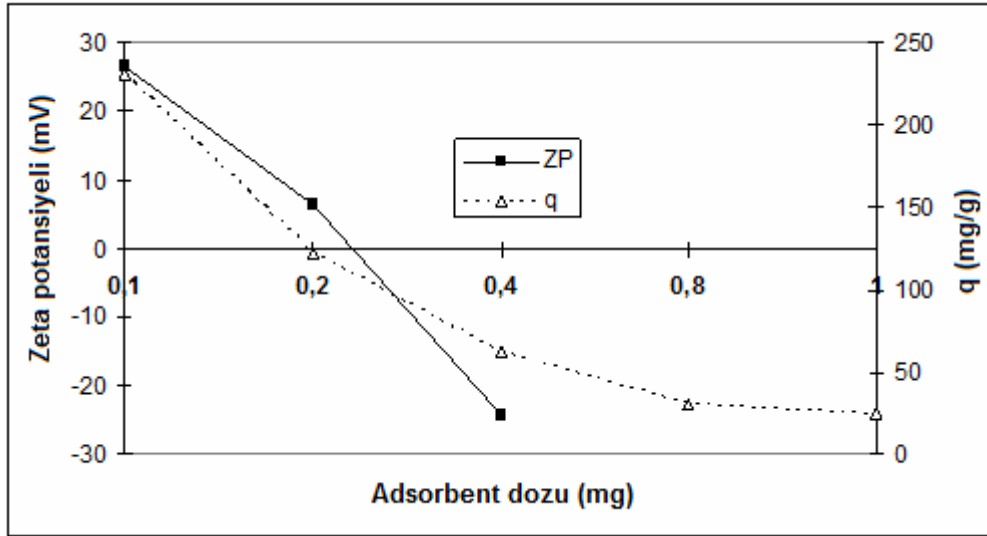


**Şekil 5.8.** 180 rpm'de ve farklı başlangıç CTAB konsantrasyonlarında adsorplanan miktarın süreyle değişimi (293 K)

Bu şekillerden görüldüğü gibi, karıştırma hızının artması adsorpsiyon verimini ve hızını etkilememektedir. Başlangıç CTAB konsantrasyonunun artması da karıştırma hızının değişimiyle herhangi bir sinerjistik etki doğurmamaktadır. Buna göre, bulkdan yüzey filmine madde transferinin hız tayin basamağı olmadığı, artan konsantrasyonla adsorplanan miktarlarda ve dolayısıyla adsorpsiyon hızında gözlenen kısmi artışın, yüzeydeki durgun akışkan film ile tabakalar arası bölge arasındaki konsantrasyon farkında meydana gelen artıştan kaynaklandığı söylenebilir.

### 5.3. Adsorbent Dozajının Etkisi

Şekil 5.9’da adsorbent dozajının artmasıyla partiküllerin zeta potansiyelleri ve adsorplanan miktarın değişimi birlikte gösterilmiştir.



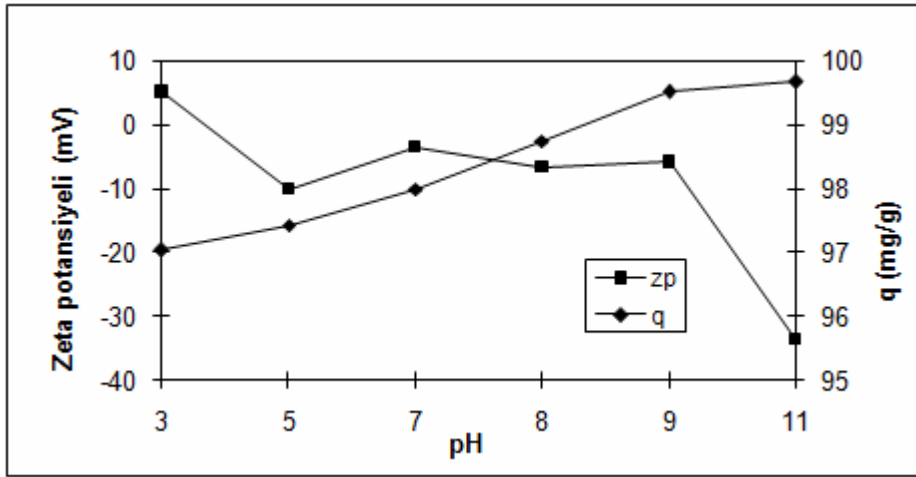
**Şekil 5.9.** Taneciklerin zeta potansiyelinin ve adsorplanan miktarın adsorbent dozu ile değişimi (293 K,  $C_0$ : 250 mg/L)

Bu şekilde, 0,1g/100 mL’lik dozajda hem adsorplanan miktarın fazla olduğu, hem de zeta potansiyelinin yüksekçe bir pozitif değer aldığı, dozajın artmasıyla adsorplanan miktarın ve partiküllerin zeta potansiyellerinin azalmaya başladığı görülmektedir. Daha yüksek adsorbent dozajlarında zeta potansiyeli değerleri büyük negatif değerlere

erişmekte, adsorplanan miktarlar da önemli ölçüde azalmaktadır. Bu durum CTAB-yüzey arası etkileşmelerin tanecik-tanecik arası etkileşmelerin şiddetine son derece bağımlı olduğunu göstermektedir. Yüksek kil dozajlarında yüksekçe hidrate olmuş kil partikülleri arasındaki etkileşmeler, CTAB'ın kil tabakaları arası bölgelere difüzyonunu engelleyecek boyuta ulaşabilmektedir (Gürses *et al.* 2006).

#### 5.4. Süspansiyon pH'sının Etkisi

200 mg/L'lik başlangıç CTAB konsantrasyonunda, zeta potansiyeli ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi Şekil 5.10'da, iletkenlik ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi ise Şekil 5.11'de verilmiştir.

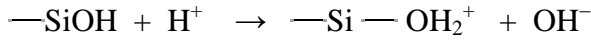


**Şekil 5.10.** Zeta potansiyeli ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi ( $C_0$ : 200 mg/L)

Düşük süspansiyon pH'larında, partiküllerin zeta potansiyelleri pozitif değerler almakta, muhtemelen  $pH \approx 3,5$ 'da yükün sıfır noktasından geçilmekte ( $zpc$ ),  $pH= 5-9$  aralığında sabit kalmakta ve  $pH= 11$ 'de çok yüksek bir negatif değere erişmektedir. Süspansiyon pH'sının artmasıyla zeta potansiyeli değerlerinin negatif değerlere doğru gidişine paralel olarak adsorplanan miktarlar artmaktadır. Bu, ortamda  $CTA^+$  gibi yüzey aktif madde iyonlarının varlığından dolayı beklenen bir sonuçtur. Çünkü doğal pH'sında da negatif yüzey yüküne sahip olan adsorbent için düşük pH'larda  $H^+$  iyonu

adsorpsiyonundan dolayı katyonik yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu azalacak, bazik bölgedeki OH<sup>-</sup> iyonu adsorpsiyonundan dolayı adsorpsiyon artacaktır. Bu sonuçlar ayrıca H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonlarının kil örneği için potansiyeli tayin eden iyonlar olduğu ve CTA<sup>+</sup> iyonlarının da bunlarla yarışmalı bir adsorpsiyon sergilediğini gösterir. Bu durum aşağıdaki şekilde şematize edilebilir (Sarı *et al.* 2007);

Düşük pH değerlerinde (pH 2-6 aralığında) kil yüzeyi pozitif yüklenir ve yüzeyle hidrojen iyonları arasında itme meydana gelir.

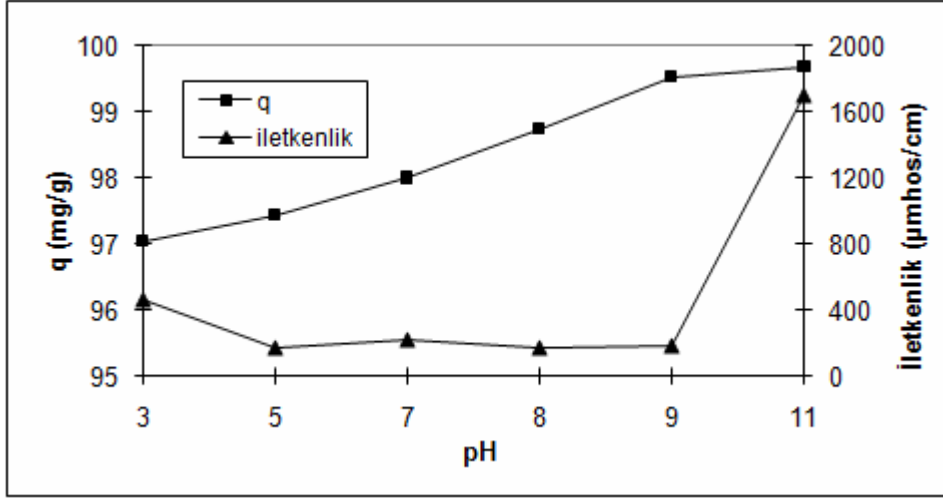


Bazik ortamda (pH > 7), kil yüzeyi negatif yüklenir ve pH artışına bağlı olarak elektrostatik itme azalır. Bu mekanizma aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Bu sonuçlar bazı araştırmacıların rapor ettikleri sonuçlarla benzerlik göstermektedir (Sekar *et al.* 2004; Feng *et al.* 2004; Srivastava *et al.* 2006).





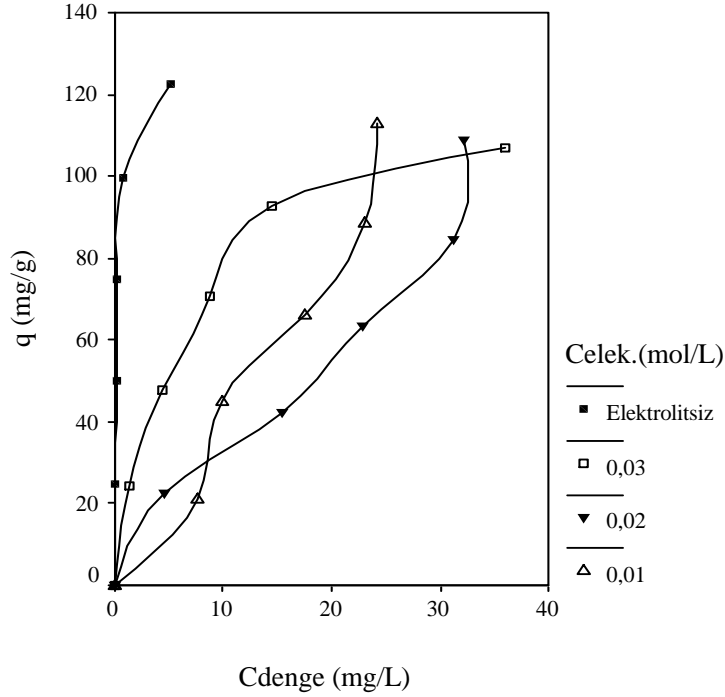
**Şekil 5.11.** İletkenlik ve adsorplanan CTAB miktarının pH ile değişimi ( $C_0$ : 200 mg/L)

Şekil 5.11'den artan süspansiyon pH'sıyla 5-9 aralığında adsorplanan miktardaki artmaya karşılık, elektriksel iletkenlik değerlerinin hemen hemen sabit kaldığı görülmekte ve bu durum  $CTA^+$  iyonlarının iyon değişimi ve iyon çiftleşmesi mekanizmasıyla adsorplandığına işaret etmekte ve ortamda uzaklaşan  $CTA^+$  iyonlarının elektriksel iletkenliğe katkısının adsorbentten bazı bileşenlerin hidrolizi ile oluşan iyonlarca tolere edildiği düşünülmektedir. Düşük pH'da elektriksel iletkenlikteki hafif artış  $CTA^+$  iyonlarının daha az adsorpsiyonuyla; yüksek pH'daki anormal artışa hem  $OH^-$  iyonlarının varlığı ile hem de adsorbentteki bazı bileşenlerin çözünmesi ile ve/veya hidrolizi ile ilişkilendirilebilir (Ghosh and Bhattacharyya 2002; Gürses *et al.* 2004; Alkan *et al.* 2005).

### 5.5. Elektrolit İlavesinin Etkisi

Katı/sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon üzerine elektrolit etkisini inceleyen araştırmacılar, elektrolit ilavesinin negatif yüklü katı yüzeyinde surfaktant adsorpsiyonunu etkilediğini rapor etmektedirler (Maeder and Fries 1952; Wängnerud and Olofsson 1992; Koopal *et al.* 1995; Nevskaiya *et al.* 1998; Behrends and Herrmann 1998; Paria *et al.* 2003).

Farklı konsantrasyonlarda  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  kullanılarak, CTAB'ın kil yüzeyine adsorpsiyonuna elektrolit ilavesinin etkisinin incelendiği deneylerden alınan veriler ışığında oluşturulan izotermeler Şekil 5.12, 5.13 ve 5.14'de gösterilmiştir.

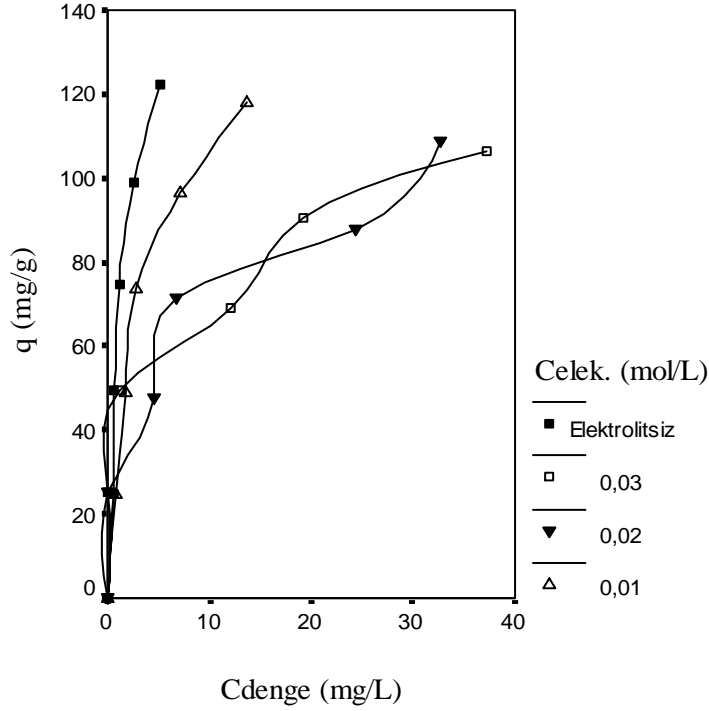


**Şekil 5.12.** Farklı  $\text{AlCl}_3$  konsantrasyonlarında CTAB adsorpsiyonu için elde edilen izotermeler (293 K, 0,2 g/100 mL, 30 dak)

Şekil 5.12'de görüldüğü gibi CTAB'ın kil yüzeyine adsorpsiyonunda  $\text{AlCl}_3$  ilavesi, verimde önemli düşümlere neden olmuştur. 0,03 mol/L'lik  $\text{AlCl}_3$  konsantrasyonunda önemli bir etkinlik düşüşü gözlenirken, daha düşük konsantrasyonlarda artan denge konsantrasyonuyla adsorplanan miktarın sürekli artma eğiliminde olduğu ve izoterm şekillerinin Tip I izotermi şeklinden giderek uzaklaştığı da görülebilir.

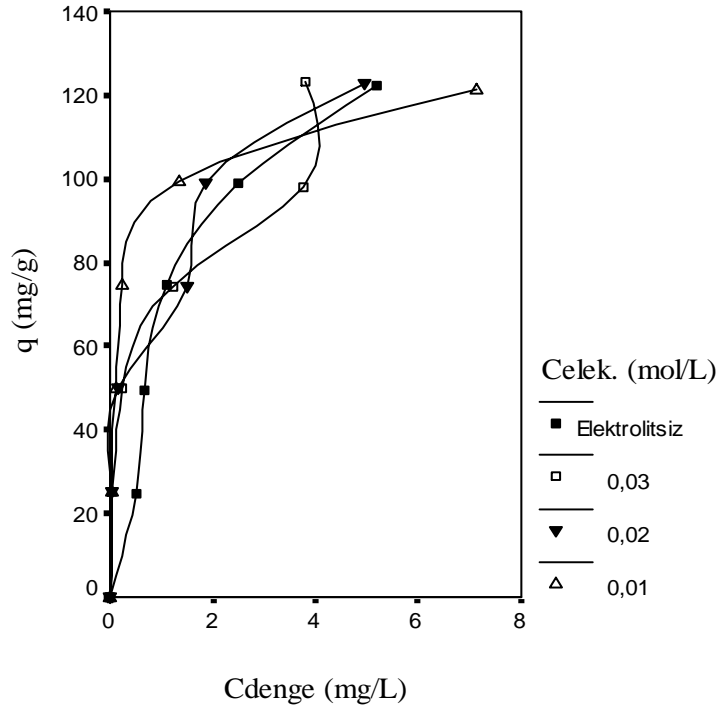
Yüksek  $\text{AlCl}_3$  konsantrasyonunda izoterm şeklinde gözlenen düşük deformasyon, yoğun  $\text{Al}^{+3}$  iyonlarının etkin spesifik adsorpsiyonuna ve  $\text{CTA}^+$  iyonlarının hem hidrofobik hem de elektrostatik adsorpsiyonuna atfedilebilir.

Düşük  $\text{AlCl}_3$  konsantrasyonlarında ise  $\text{Al}^{+3}$  ve  $\text{CTA}^+$  iyonlarının birlikte ve yarışmalı adsorpsiyonu söz konusudur (Koopal *et al.* 1995).



**Şekil 5.13.** Farklı  $\text{CaCl}_2$  konsantrasyonlarında CTAB adsorpsiyonu için elde edilen izoterm verileri (293 K, 0,2 g/100 mL, 30 dak)

Şekil 5.13'de hem izoterm şeklinin deforme olduğu hem de adsorpsiyon verim ve etkinliğinin artan elektrolit konsantrasyonuyla azaldığı görülmektedir. Ancak izoterm şeklindeki deformasyon, izotermi tipik Langmuir karakteristiğinden fazla uzaklaşacak şekilde gerçekleşmemektedir. Bu durum  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının kil yüzeyine adsorpsiyonunun  $\text{Al}^{+3}$  iyonlarına kıyasla daha düşük bir etkinlikle gerçekleştiğine işaret eder. Yani  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının ortama ilavesi yarışmalı bir adsorpsiyondan çok, elektronötralizasyona dayalı olarak  $\text{CTA}^+$  iyonlarının yüzeye adsorpsiyonunun belli oranda engellemesi yönündedir (Nevskaia *et al.* 1998).



**Şekil 5.14.** Farklı NaCl konsantrasyonlarında CTAB adsorpsiyonu için elde edilen izoterm verileri (293 K, 0,2 g/100 mL, 30 dak)

Şekil 5.14'de, 0,01 mol/L'lik NaCl konsantrasyonunda adsorpsiyon veriminin bir miktar arttığı, etkinliğin ise azaldığı; 0,03 mol/L'lik NaCl konsantrasyonunda ise adsorplanan miktarın bir miktar arttığı görülmektedir.

Kil yüzeyine spesifik olarak adsorplanamayan ve sadece partiküllerin elektriksel çift tabakalarının daralmasına yol açarak  $CTA^+$  iyonlarının difüzyon eğilimlerini değiştirebilen  $Na^+$  iyonları için beklenen bir sonuçtur. Yüksek NaCl konsantrasyonunda gözlenen etkinlik artışı, spesifik olarak adsorplanamayan monovalent iyonların yüzey gerilimini artırıcı yöndeki etkisiyle,  $CTA^+$  iyonu gibi hidrofobik kısımlar içeren iyonik moleküllerin bulktan yüzeye kaçma eğilimlerinin artmasına atfedilebilir (Wängnerud and Olofsson 1992).

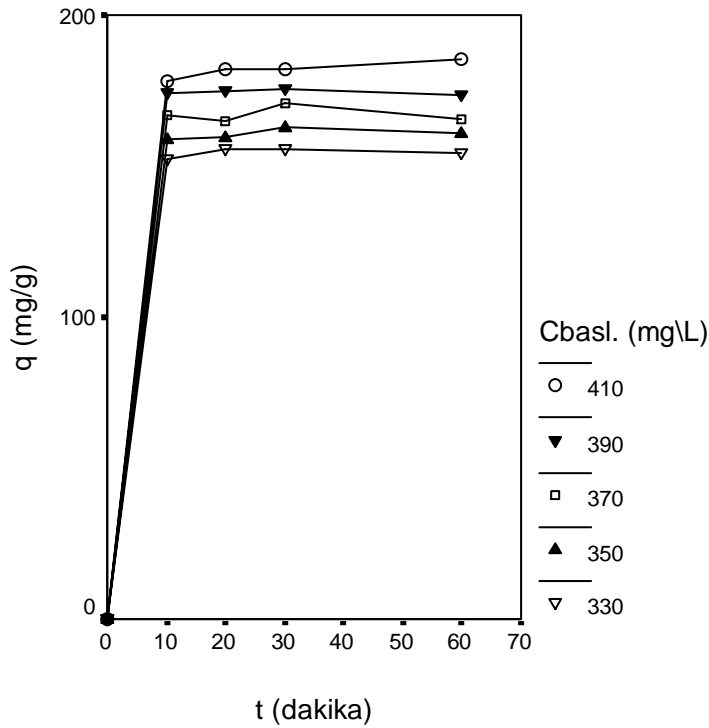
Çizelge 5.2'de verilen  $\Delta G^\circ$  değerleri de bu düşünceleri destekler niteliktedir.

**Çizelge 5.2.** Elektrolit etkisine ait termodinamik parametreler

| Elektrolit        | K    | $q_m$ (mg/g) | $R^2$ | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) |
|-------------------|------|--------------|-------|---------------------------|
| Elektrolitsiz     | 0,77 | 152,65       | 0,997 | -9,15                     |
| NaCl              | 2,60 | 119,03       | 0,959 | -12,12                    |
| CaCl <sub>2</sub> | 0,30 | 146,31       | 0,993 | -6,85                     |
| AlCl <sub>3</sub> | 0,14 | 128,81       | 0,996 | -5,08                     |

### 5.6. Miselizasyonun Etkisi

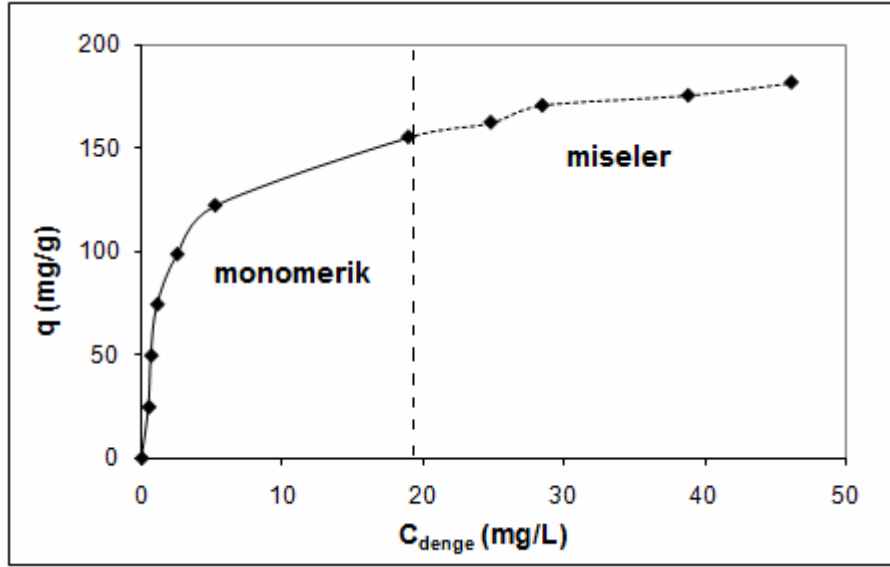
Kritik misel konsantrasyonunun üzerindeki farklı başlangıç CTAB konsantrasyonları için adsorplanan miktarın süreyle değişimi Şekil 5.15’de verilmiştir.



**Şekil 5.15.** Adsorplanan CTAB miktarının süre ve başlangıç konsantrasyonuyla değişimi (293 K)

Şekil 5.15’de görüldüğü gibi CTAB adsorpsiyonu, 10 dakika gibi kısa bir süre içerisinde dengeye ulaşmakta ve bu süreden sonra adsorplanan miktarda fazla bir değişim gözlenmemektedir. Dengeye ulaşma süresinin kısa olması, adsorpsiyonun fiziksel etkileşmelerle gerçekleştiğini göstermektedir (Boomgoord *et al.* 1987; Shulthess *et al.* 1996). CTAB’ın başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan miktarın artması, CTAB moleküllerinin difüzyonunun artmasına atfedilebilir.

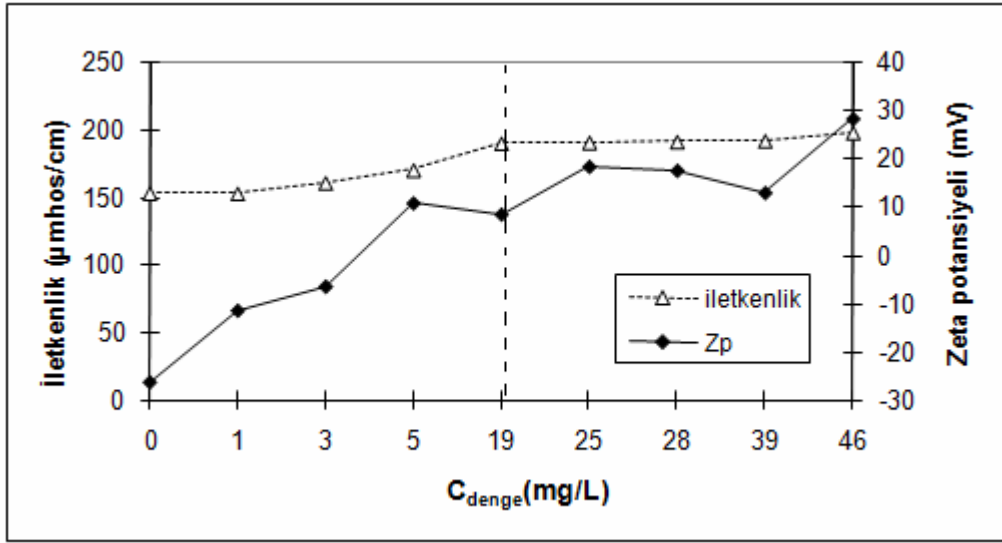
CTAB’ın monomerik ve miseler adsorpsiyonuna ait izoterm Şekil 5.16’da verilmiştir.



Şekil 5.16. Monomerik ve miseler adsorpsiyona ait izoterm

Şekil 5.16’da görüldüğü gibi, elde edilen izoterm Tip I izotermiyle uyumludur (Rosen 1978). Özellikle CMC’ye kadar olan kısım tipik Langmuir karakteri taşımaktadır. Miseler adsorpsiyon için elde edilen izoterm de Tip I izotermine benzemektedir, ancak adsorplanan miktar denge konsantrasyonuyla fazla değişmemektedir.

Denge konsantrasyonuyla iletkenlik ve zeta potansiyelinin değişimi Şekil 5.17’de, başlangıç konsantrasyonuyla zeta potansiyelinin ve temas açısının değişimi Şekil 5.18’de verilmiştir.

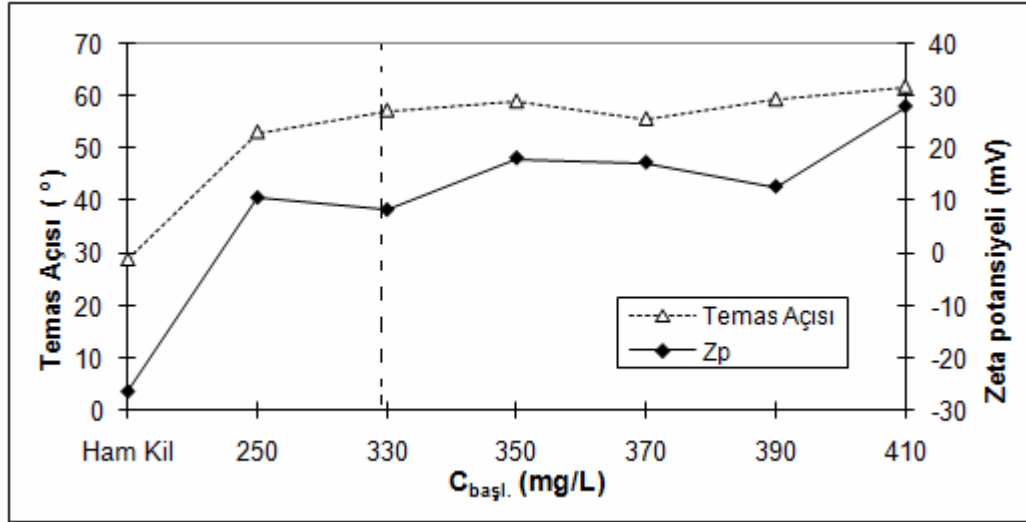


**Şekil 5.17.** Denge konsantrasyonu ile zeta potansiyeli ve iletkenliğin değişimi

Şekil 5.17’de iletkenlik değerlerinin CMC’ye kadar belirgin bir değişme göstermediği, ancak CMC’den sonra kısmi bir artış ve yine sabit kalma eğiliminde olduğu gözlenmiştir.

İletkenlik değerleri açısından değişim aralığı son derece darken, zeta potansiyellerindeki sabit kalma eğilimi ve değişim aralığı daha geniş bir denge konsantrasyonu aralığına düşmektedir. Düşük denge konsantrasyonlarında bile denge konsantrasyonunun ve ona bağlı olarak miktarın artmasına paralel bir şekilde zeta potansiyeli değerlerindeki pozitif doğru değişim, iyon çiftleşmesine dayalı spesifik adsorpsiyona işaret etmektedir (Rosen 1978). Ancak geniş bir denge konsantrasyonu aralığında zeta potansiyeli değerlerinin pozitif olmakla birlikte nispeten sabit kalma eğilimi ve iletkenlik değerlerinde de görülen artma, adsorpsiyon mekanizmasındaki değişimin varlığını gösterir. Bu durum CMC’den sonra belli bir denge konsantrasyonu aralığında tabakalar arası bölgede de adsorpsiyonun gerçekleştiğini ve bölgedeki lokal yüksek iyon konsantrasyonunun tabakalar arasında iki veya üç boyutlu CTAB adsorpsiyonuna bağlı olarak ozmotik etki ile düşmesi ve iyonların bulk faza difüzyonu veya bulk fazda mevcut iyonik türlerin konsantrasyonu ile açıklanabilir. Bu açıklama, daha yüksek

denge konsantrasyonlarında iletkenlik değerlerinin sabit kalmasıyla da uyumludur (Stodghill *et al.* 2004).



**Şekil 5.18.** Başlangıç CTAB konsantrasyonu ile temas açısı ve zeta potansiyelinin değişimi

Şekil 5.18 incelendiğinde, 250 mg/L konsantrasyonunda pozitif zeta potansiyeli değerleri elde edilmekte ve bu değerlerde 390 mg/L'ye kadar belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Bu konsantrasyondan sonra ise taneciklerin zeta potansiyeli değerleri sarp bir şekilde artmaktadır.

Benzer eğilim temas açısı değerlerinde de gözlenmekte olup, 250 mg/L'ye çıkıldığında temas açısı değeri iki katlık bir artma göstermekte daha sonra 370 mg/L'ye kadar benzer temas açısı değerleri ölçülmekte, bu konsantrasyondan sonra ise belirgin bir şekilde artmaktadır.

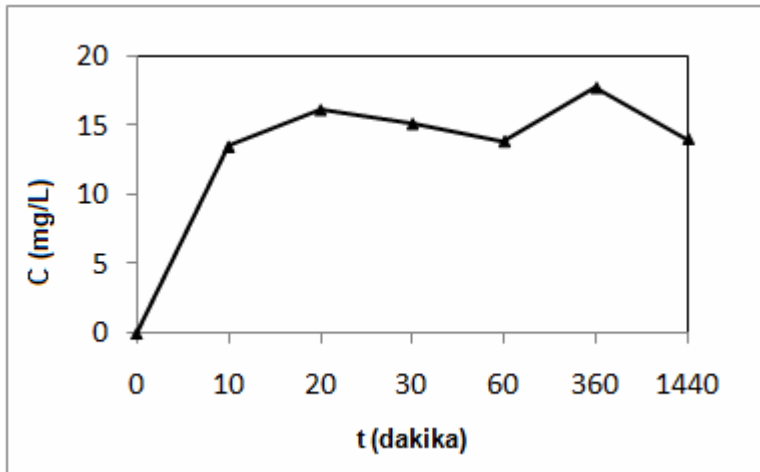
390 mg/L'den sonraki zeta potansiyeli artışı, stabil misel adsorpsiyonuna atfedilebilir. 370 mg/L'ye kadar, yüksekçe negatif yüklü merkezler içeren tabakalı yapıdaki kil partikülleri miselleşmeye alternatif oluşturmakta, kil ilavesi öncesinde oluşması muhtemel miseller ya da serbest monomerler, miselleşmek yerine kil yüzeyine veya tabakalar arasına iki veya üç boyutlu olarak ancak baskın olarak monomer formunda



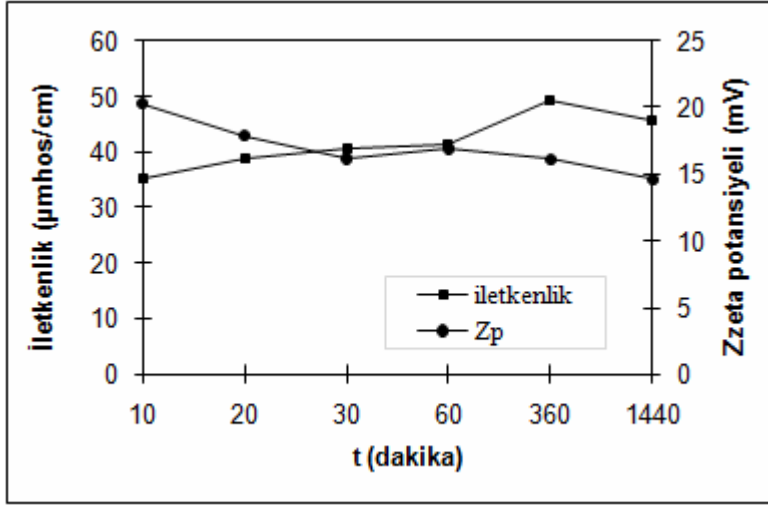
adsorplanabilmektedirler. Bu arada, tabakaların yanal yüzeylerinde yarı misel oluşumu ve CTAB'ın kuyrukları arasında lateral etkileşmeler söz konusu olmaktadır. Temas açısı ölçümleri de bu düşünceyi destekler niteliktedir. Çünkü miselleşmenin gerçekleşeceği konsantrasyon aralığında doğrudan miseller adsorpsiyon, temas açısında sarp düşüslere yol açabilir. Bunun sebebi, aynı negatif yüklü merkeze miseller bir tutunmanın, çok sayıda pozitif ucun tanecik tarafından kazanılması anlamına gelmesidir. Alternatif bir tutunma mekanizması da, miseller yapı bozulmaksızın muhtemelen silindirik formdaki misellerin, tabakalar arasında suya yönelen pozitif uçlarıyla birden fazla negatif yüklü merkezlerle etkileşmesidir. Bu mekanizma kile gevreklik kazandırmakta ve temas açısının artmasına yol açmaktadır.

### 5.7. Desorpsiyon Etkisi

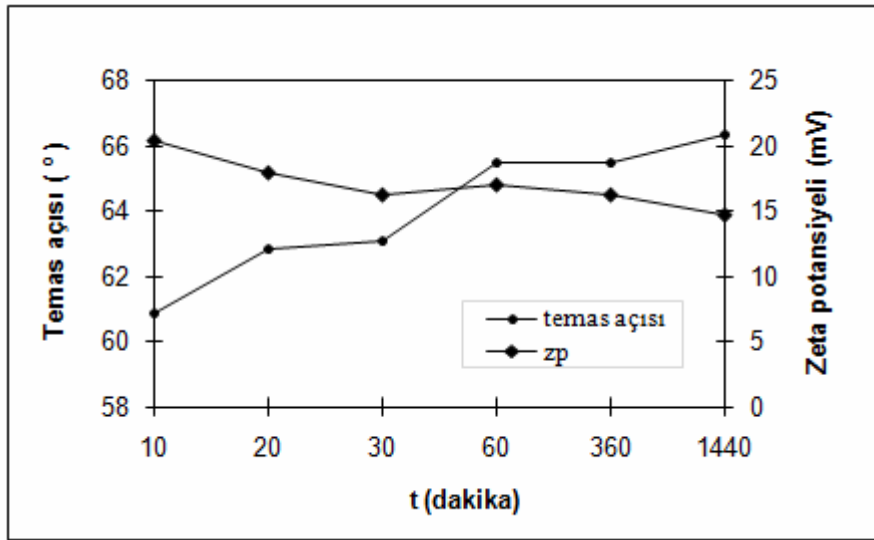
330 mg/L'lik başlangıç CTAB konsantrasyonunda gerçekleştirilen desorpsiyon deneyleri için, denge konsantrasyonunun desorpsiyon süresi ile değişimi Şekil 5.19.a'da; iletkenlik, zeta potansiyeli ve temas açısının desorpsiyon süresiyle değişimi ise Şekil 5.19.b ve 5.19.c'de verilmiştir.



**Şekil 5.19.a.** Denge konsantrasyonunun desorpsiyon süresi ile değişimi (Adsorpsiyon süresi: 30 dak,  $C_0$ : 330 mg/L)



**Şekil 5.19.b.** İletkenlik ve zeta potansiyelinin desorpsiyon süresi ile değişimi (Adsorpsiyon süresi: 30 dak,  $C_0$ : 330 mg/L)



**Şekil 5.19.c.** Temas açısı ve zeta potansiyelinin desorpsiyon süresi ile değişimi (Adsorpsiyon süresi: 30 dak,  $C_0$ : 330 mg/L)

Şeki 5.19. a, b ve c'den görüldüğü gibi 330 mg/L'lik başlangıç CTAB konsantrasyonuyla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyinde elde edilen ürünün desorpsiyon süresiyle denge CTAB konsantrasyonunun değişiminin 15 mg/L'lik bir değerde hemen hemen sabit kaldığı ki bunun yaklaşık olarak bu başlangıç konsantrasyonuna karşılık gelen denge konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Bu sonuç

CTA<sup>+</sup> iyonlarıyla kil yüzeyi arasındaki yoğun ve stabil elektrostatik etkileşmelerin varlığını gösterir. Şekil 5.19.b'den süre ile iletkenlik ve zeta potansiyeli değerlerinde belirgin bir değişim olmadığı anlaşılmakta ve bu da önerilen mekanizmanın geçerliliğini desteklemektedir. Şekil 5.19.c'deki temas açısı değerlerinin de desorpsiyona dayalı olarak minimal düzeyde değiştiği görülmekte ve uzun sürelerde gözlenen hafif artışın kil örneğinden bazı çözünebilir grupların uzaklaşmasıyla ilişkili olduğu söylenebilir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1. Başlangıç CTAB konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon kapasitesi artmıştır.
2. Adsorpsiyon dengesine erişme süresi, üç sıcaklık seviyesi için de 10 dakika olarak tespit edilmiştir.
3. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon verim ve etkinliğinin azaldığı, izoterm şekillerinin L formundan S formuna kaydığı gözlenmiştir.
4. Deneysel veriler çeşitli adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmış; yalnızca Langmuir modeline yüksek uyum elde edilmiştir.
5. Karıştırma hızının artırılmasının, CTAB adsorpsiyonunun verimi ve hızı üzerinde etkili olmadığı görülmüştür.
6. Adsorbent dozajının artmasıyla, hem adsorplanan miktarların hem de partiküllerin zeta potansiyeli değerlerinin azaldığı belirlenmiştir.
7. CTAB/kil sisteminde pH'nın, adsorpsiyon kapasitesi ve partiküllerin zeta potansiyeli değerleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Süspansiyon pH'sının artmasıyla zeta potansiyeli değerlerinin negatif değerlere doğru gidişine paralel olarak adsorplanan miktarlar artmıştır.
8. AlCl<sub>3</sub> ilavesi CTAB'ın kil yüzeyine adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olmuştur.
9. CaCl<sub>2</sub> ilavesi ile hem izoterm eğrisi deforme olmuş, hem de artan elektrolit konsantrasyonu ile adsorpsiyon verim ve etkinliği azalmıştır.

10. Düşük konsantrasyonda NaCl ilavesi adsorpsiyon verimini artırırken, adsorpsiyon etkinliğini azaltmış; yüksek NaCl konsantrasyonlarında ise adsorpsiyon etkinliği artmıştır.
11. Miseler adsorpsiyonda dengeye erişme süresi 10 dakika olarak tespit edilmiştir.
12. İletkenlik değerlerinin CMC'ye kadar belirgin bir değişme göstermediği, CMC'den sonra kısmi bir artış ve yine sabit kalma eğiliminde olduğu gözlenmiştir.
13. 250 mg/L'lik başlangıç CTAB konsantrasyonunda pozitif zeta potansiyeli değeri elde edilmiştir. 390 mg/L'ye kadar bu değerde belirgin bir değişim gözlenmezken, bu konsantrasyondan sonra taneciklerin zeta potansiyeli değerlerinin arttığı görülmüştür. Benzer eğilim temas açısı değerlerinde de gözlenmiştir.
14. Desorpsiyon deneylerinde, desorpsiyon süresiyle temas açısının minimal düzeyde arttığı, zeta potansiyeli değerlerinin ise azaldığı görülmüştür.

Bu çalışmada, endüstriyel atık suların bünyesindeki organik kirleticilerin adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında, adsorbent olarak düşük maliyetli ve temini kolay bir malzeme olan kilin kullanılabilirliğini ortaya koyan önemli sonuçların elde edildiği; ayrıca çalışmadan elde edilen sonuçların, zamanla mukavemeti azalmış olan killi zeminlerin geoteknik özelliklerini iyileştirmede destek verileri olarak kullanılabilceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak; termodinamik ve mekanistik incelemesi yapılmış olan CTAB/kil sistemine ait adsorpsiyon sonuçlarının, benzer adsorbat ve adsorbentlerin kullanıldığı adsorpsiyon proseslerine ışık tutacağı söylenebilir.

**KAYNAKLAR**

- Adamson, A.W., 1960. Physical Chemistry of Surfaces. Interscience publishers, 629 p, New York.
- Akıncı, Ö., 1968. Seramik Killeri ve Jeolojisi, MTA Dergisi, 63-72.
- Alkan, M., Karadaş, M., Doğan, M., Demirbaş, Ö., 2005. Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 291 (2), 309-318.
- Behrends, T. and Herrmann, R., 1998. Partitioning Studies of Anthracene on Silica in the Presence of a Cationic Surfactant: Dependency on pH and Ionic Strength. Phys. Chem. Earth, 23, 229-235.
- Benefield, L.D., Judkinds, J.F. and Weand, B.L., 1982. Proces Chemistry for Water and Wastewater Treatment, 201-205, New Jersey.
- Berkün, M., 2006. Atık Su Arıtma ve Deniz Deşarjı Yapıları. Seçkin Yayıncılık, 374 s, Ankara.
- Boomgoord, V., Tadros, F., Lyklema, J., 1987. Adsorption of nonionic surfactants on latices and silica in combination with stability studies. Journal of Colloid Interface Science, 116, 8-16.
- Doğan, M., Alkan, M., Onganer, Y., 2000. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. Water, Air and Soil Pollution, 120 (3-4), 229-248.
- Ejder, M., 2004. Ham ve Kalsine Edilmiş Dolomit Yüzeyine Sulu çözeltilerden Fosfat Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Erhan, E., 1995. P. Putida Yardımıyla Fenol Uzaklaştırma Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S. And Shoya, M., 2004. Adsorption of Lead and Mercury by Rice Husk Ash. Journal of Colloid Interface Science, 278, 1-8.
- Furst, E.M., Pagac, E.S. and Tilton, R.D., 1996. Coadsorption of polylysine and the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide on silica. Ind. Eng. Chem. Res., 35 (5), 1566-1574.
- Ghosh, D. And Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. Applied Clay Science, 20 (6), 295-300.
- Giles, C.H., Smith, D., General, J., 1974. Treatment and classification of the solute adsorption isotherm I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, 47, 755-765.
- Goyal, M., Dhawan, R. and Bhagat, M., 2008. Adsorption of Dimethyl Sulfide Vapors by Activated Carbons. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 322 (1-3), 164-169.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press Inc., 303 p, New York.
- Gregg, S.J., 1961. The Gas-Solid Interface. The Surface Chemistry of Solids, 2<sup>nd</sup> ed., Reinhold Publishing corporation, New York, 55-56.
- Grim, R.E, 1968. Clay minerology, 2<sup>nd</sup> ed. Mc.Graw-Hill Book Company, 596 p, New York.

- Guisti, D.M., Conway, R.A., Lawson, C.T., 1974. Activated carbon adsorption of petrochemical. *Journal WPCF*, 210-250.
- Gürses, A. ve Bayrakçeken, S., 1996. Deneysel Fizikokimya. Atatürk Üniversitesi Yayını No: 807, Erzurum, 59-65.
- Gürses, A., Bayrakçeken, S., Doymuş, K., Gülaboğlu, M.Ş., 1995. Adsorption of CTAB at lignite-aqueous solution interface. *Fuel Processing Technology*, 45 (2), 75-84.
- Gürses, A., Yalçın, M., Sözbilir, M., Doğar, Ç., 2003. The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. *Fuel Processing Technology*, 81 (1), 57-66.
- Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkyıldız, M. and Yalçın, M., 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (2), 310-314.
- Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkyıldız, M. and Yalçın, M., 2006. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1-3), 217-228.
- Habashi, F., 1991, Exploiting The Boundary Layer, *Educ. Chem.*, 28, 52-54.  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kil> (5.08.2008)  
<http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id> (20.07.2008).  
<http://www.soils.umn.edu/academics/classes/soil2125/doc/s12ch1.htm> (18.07.2008).
- Huang, X., Yang, J., Zhang, W., Zhang, Z., An, Z., 1999. Determination of the Critical Micelle Concentration of Cationic Surfactants. *Journal of Chemical Education*, 76 (1), 93-94.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2002. Metallerin Çevresel Etkileri-I, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kawabata, K., Sumiyoshi, K. and Tanaka, M., 1990. Selective adsorption of cationic surfactants on crosslinked poly (p-hydroxystyrene). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1889-1893.
- Keller, W.D., 1964. Processes of origin and alteration of clay minerals: in soil clay mineralogy a symposium, Ed: C.I. Rich and G.W. Kunze, The Univ. of North Carolina Press, Chapel Hill, 3-76.
- Kelly, E.G. and Spottiswood, D.J., 1982. *Introduction to Mineral Processing*. Wiley, 95 p, New York. (*Journal of Colloid Interface Science*, 65(2), 331)
- Koopal, L.K., Lee, E.M., Böhmer, M.R., 1995. Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Charged Metal Oxide Surfaces. *Journal of Colloid Interface Science*, 170, 85-97.
- Levine, I.M., 1988. *Physical Chemistry 3th Edition*. Mc Graw-Hill, Inc, 364-379, U.S.A.
- Maeder, A.L. and Fries, B., 1952. Adsorption in the Detergent Process. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44 (7), 1636.
- McKay, G. and Al Duri, B., 1991. Multicomponent dye adsorption onto carbon using a solid diffusion mass-transfer model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 385-395.
- Moulik, S.P., Haque, Md.E., Jana, P.K. and Das, A.R., 1996. Micellar properties of cationic surfactants in pure and mixed states. *J. Phys. Chem.*, 100 (2), 701-708.
- Muslu, Y., 2000. Çözümlü Problemlerle Temel Prosesler. Giriş. Aktif Yayınevi, İstanbul, 1-2.

- Muslu, Y., 2001. Çevre Kirlenmesinde Eşik Seviyeleri. Su ve Atıksu Mühendisliği, 2. Cilt, Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü. Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 1-2.
- Myers, D., 1988. Surfactant Science and Technology, VCH Publishers, 351 p, New York.
- Nevskaia, D. M., Guerrero-Ruiz, A., López-González, J.D., 1998. Adsorption of polyoxyethylenic nonionic and anionic surfactants from aqueous solution: effects induced by the addition of NaCl and CaCl<sub>2</sub>. Journal of Colloid Interface Science, 205, 97-105.
- Önalp, A., 2002. Geoteknik Bilgisi I, Çözümlü Problemlerle Zeminler ve Mekaniği. Birsen yayınevi, 408 s, İstanbul.
- Paria, S., Manohar, C. and Khilar, K.C., 2003. Experimental studies on adsorption of surfactants onto cellulosic surface and its relevance to detergency. Journal of Institution of Engineers, Singapore, 43(2), 34-44.
- Paxeus, N., 1996. Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. Water Research, 30, 1115-1122.
- Pollard, S.J.T., Fowler, G.D., Sollars, C.J., Perry, R., 1992. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment : a review. Science of the total environment, 116 (1-2), 31-52.
- Rhoades, J.D., 1982. Cation exchange capacity. Methods of Soil Analysis, Part 2, Chemical and Microbiological Properties, 2<sup>nd</sup> ed., Ed: A.L. Page. Soil Science Society of America Inc., Madison, Wisconsin, 149-157.
- Rosen, M.J. and Goldsmith, H.A., 1972. Systematic Analysis of Surface-Active Agents. Wiley, Interscience publication, New York, USA.
- Rosen, M.J., 1978. Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley, Interscience publication, 304 p, New York, USA.
- Samsunlu, A., 2006. Atık Suların Arıtılması. Birsen Yayınevi, 647 s, İstanbul.
- Sarı, A., Tuzen, M., Cıtaç and Soylak, M., 2007. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. Journal of Hazardous Materials, 149 (2), 283-291.
- Sarikaya, Y., 1993. Yüzey Kimyası ve Kolloitler. Fizikokimya, I. Baskı, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 633-650.
- Sekar, M., Sakthi, V. and Rengaraj, S., 2004. Kinetics and equilibrium adsorption study of Lead (II) on activated carbon prepared from coconut shell. Journal of Colloid Interface Science, 279, 307-313.
- Shah, D.B., 1994. Fundamentals of Adsorption. Chemical Engineering Education, Fall, 250-253
- Shulthess, C.P., Tokunaga, S., 1996. Adsorption isotherms of Poly (vinyl alcohol) on silicon oxide. Soil Science Society of America, 60, 86-91.
- Sözbilir, M., 1997. Yüzey Aktif Maddelerin Aktif Karbon Yüzeyindeki Adsorpsiyon Mekanizmalarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, 9-10, Erzurum.
- Sposito, G., 1989. The Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York, <http://jan.ucc.nau.edu/~doetqp-p/courses/env320/lec12/Lec12.html> (4.08.2008).
- Srivastava, V.C., Mall, I.D. and Mishra, I.M., 2006. Characterization of mesoporous Rice Husk Ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. Journal of Hazardous Materials, 134, 257-267.

- Stodghill, S.P., Smith, A.E. and O'Haver, J.H., 2004. Thermodynamics of micellization and adsorption of three alkyltrimethylammonium bromides using isothermal titration calorimetry. *Langmuir*, 20 (26), 11387-11392.
- Szekely, J., Ewans, J.W. and Sohn, H.Y., 1976. *Gas-Solid Reactions*, Chap. b., Academic Press, New York, 205-247.
- Şimşek, G., 1998. Erzurum ve Elazığ Civarında Benzer Topografik Şartlar Altında Farklı Ana Metaryallerden Oluşmuş Bazı Toprakların Kil Minareleri Üzerine Bir Araştırma, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları, Erzurum.
- Tatus, A. ve Eroğlu, H., 1998. Kağıt fabrikası atık sularının çevreye olan zararları ve arıtılması. 1. Atık Su Sempozyumu, Kayseri.
- Tchobanoglous, G., Burton, L.F., 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill Professional, 1819 p, New York.
- Uğurlu, M., 2002. Kağıt Endüstri Atık Sularının Adsorpsiyon ve Elektrokimyasal Metotlarla Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Uysal, Y. ve Zeren, O., 1998. Yüzen su bitkisinin (*Lemma minor L*) atık su arıtım sistemlerinde kullanımı. 1. Atık su sempozyumu, Kayseri, 242-248.
- Ünsal, N., 2006. İnşaat Mühendisleri için Jeoloji. Alp yayın evi, Ankara, 48-50.
- Wängnerud, G. and Olofsson, P., 1992. Adsorption isotherms for cationic surfactants on silica determined by in situ ellipsometry. *Journal of Colloid Interface Science*, 153, 392-398.
- Xi, Y., Zhou. Q., Frost. R. L., and He. H., 2007. Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay. *Journal of Colloid Interface Science*, 311, 347-353.
- Yıldız, Y.Ş., 1998. Endüstriyel Atık Sulardan MF-PAC Projesi ile Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Zhao, J. and Brown, W., 1996. Comparative study of the adsorption of nonionic surfactants: Triton X-100 and C<sub>12</sub>E<sub>7</sub> on polystyrene latex particles using dynamic light scattering and adsorption isotherm measurements. *Journal of Phys. Chem.*, 100, 3775-3782.



## **ÖZ GEÇMİŞ**

1983 yılında Erzurum'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 2001 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kâzım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği, lisansla birleştirilmiş tezsiz yüksek lisans programını, 2006 yılında tamamladı. Aynı yıl başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Fizikokimya bilim dalındaki yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.