

151254

BOR ADSORPSİYONU

151239

Senem KARAHAN

Ağustos, 2004

İZMİR

BOR ADSORPSİYONU

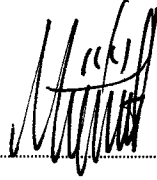
Dokuz Eylül Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Senem KARAHAN

Ağustos, 2004
İZMİR

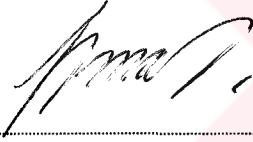
Yüksek Lisans Tezi Sınav Sonuç Formu

Senem KARAHAN, tarafından Doç. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ yönetiminde hazırlanan “BOR ADSORPSİYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ

Yönetici



Prof. Dr. Fadime UĞUR

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Kadir YURDAKOÇ

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Cahit Helvacı

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında yoğun emeği geçen, bana bilimsel çalışma şevkini kazandıran, karşılaştığım sorunları aşmamda sınırsız destek olan ve rehberlik yapan değerli hocam Doç. Dr. Mürüvvet Yurdakoç'a şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım süresince yardımını hiç esirgememiş olan Prof. Dr. Kadir Yurdakoç'a ve Arş. Gör. Yoldaş Seki'ye de katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamda 03. KB. FEN. 037 nolu proje ile destekte bulunan Dokuz Eylül Üniversitesi Rektörlüğü'ne ayrıca teşekkür ederim.

Bu tezi incelemek için değerli zamanlarını ayıran jüri üyesi hocalarıma teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi olarak sürekli yanımda olan ve beni her konuda destekleyen aileme sonsuz minnet duygularıyla saygılarımı sunarım.

Senem KARAHAN

ÖZET

Borun sudan uzaklaştırılması için kullanılan kil örnekleri ile modifiye kil örnekleri, sulu çözeltilerden adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich izoterm denklemlerine uygunlukları açısından karşılaştırılmıştır. Bentonit (B), illit (I) ve sepiyolit (S) doğal kil örnekleri olarak, dodesilamonyum bentonit (DB), nonilamonyum bentonit (NB), dodesilamonyum illit (DI), nonilamonyum illit (NI), dodesilamonyum sepiyolit (DS) ve nonilamonyum sepiyolit (NS) ise organo-kil örnekleri olarak değerlendirilmiştir. Tüm örneklerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Örneklerin özgül yüzey alanları, B.E.T. yöntemine göre 77 K'de azot gazı adsorpsiyonu ve desorpsiyonu izotermelerinden hesaplanmıştır. Veriler değerlendirildiğinde genel olarak, doğal killer, nonilamonyum modifiyeli killer ve dodesilamonyum modifiyeli killer sırasında bir azalma belirlenmiştir.

Kil örnekleri ve modifiye kil örnekleri olan organo-killerin X-ışını kırınımı (XRD) analizleri yaptırılarak, modifiye ajanların kilin tabakalı yapısına olan etkisi incelenmiştir. Modifikasyondan sonra d_{001} değerlerinde sepiyolit hariç bir artış gözlenmiştir. Organo-killerin organik madde içerikleri, element analiz cihazıyla incelenerek %H, %C ve %N değerleri bulunmuştur.

Tüm örneklerin Termogravimetrik Analizleri (TGA) incelenerek, yapıdan çeşitli sıcaklıklarda ayrılan adsorplanmış su, bağlı su ve örgü suyu miktarları belirlenmiş ve yapının bozunması gibi yapısal değişiklikler saptanmıştır.

Bütün örneklerin FTIR spektrumları, KBr disk yöntemiyle alınmış ve elde edilmiş olan spektrumlardaki bandlar adsorpsiyon öncesi ve sonrası için ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

Örneklerin adsorpsiyon özellikleri, borun sulu çözeltiden adsorpsiyonunun yapılmasıyla incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon denklemleri açısından değerlendirilerek, doğrusallaştırılmış izotermelere dayalı olarak ilgili parametreler belirlenmiştir. Tüm örneklerin Freundlich denklemine uyduğu, illitin ise ayrıca Langmuir denklemine de uyduğu görülmüştür. En yüksek K_f değeri $34,498 \times 10^{-3}$ mmol/g ile NB için bulunmuştur.

Ayrıca borun sulu çözeltiden adsorpsiyonu üzerine pH ve iyon şiddetinin etkisi araştırılmıştır. B, I, S, NB, NI ve NS için pH'ın sırasıyla 7,90, 7,82, 8,58, 9,03, 9,14 ve 9,54 olduğu değerlere çıkıldığında, bor adsorpsiyonunun maksimum düzeyde gerçekleştiği görülmüştür. Bunun yanında, iyon şiddeti arttıkça adsorpsiyon artmıştır.

Bu çalışmayla, boru sudan uzaklaştırmak için, nonilamonyum klorürle modifiye edilen bentonitin pH 8,50-9,50 arasında ve iyon şiddetinin 1M NaCl olduğu şartlarda etkili bir adsorplayıcı olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Bor, adsorpsiyon, kil, organo-kil, pH, iyon şiddeti

ABSTRACT

Clay samples and modified clay samples were used for the sorption of boron from water by measuring the adsorption isotherms and fitting the data to Langmuir and Freundlich equation. Bentonite (B), illite (I) and sepiolite (S) were chosen as clay samples and dodecylammonium bentonite (DB), nonylammonium bentonite (NB), dodecylammonium illite (DI), nonylammonium illite (NI), dodecylammonium sepiolite (DS) and nonylammonium sepiolite (NS) as organo-clays. These samples were also characterized.

Specific surface area of the samples were determined at 77 K with B.E.T. method showing a decrease in the order of natural samples, dodecylammonium and nonylammonium clays respectively.

X-ray powder diffraction analysis of the clay samples and modified clay samples which are organo-clays and the effects of modifying agents on the layer structure of clays were also investigated. After the modification, an increase in d_{001} values was observed except in the case of sepiolite. Organic matter contents of organo-clays were determined in an elemental analysis instrument and the percentage of H, C and N were also obtained.

Thermogravimetric Analysis (TGA) of the samples were carried out for determination of the amounts of adsorbed water, bounded water and lattice water and the changes of the structures such as decomposition of the adsorbed species.

FTIR spectra of all the samples were obtained in KBr. The bands in spectra were evaluated for before and after adsorption.

Adsorption properties of the samples were investigated in the adsorption of boron from aqueous solution. We checked the fit of the adsorption data of samples to Langmuir and Freundlich equations. These equations were used in linearized forms and the corresponding parameters were also calculated. It was seen that the adsorption data of all the samples were in agree with Freundlich equation. It was also found that there was a good correlation in the evaluation of the adsorption data of illite. The highest K_f value was found for NB as $34,498 \times 10^{-3}$ mmol/g.

The effects of pH and ionic strength onto adsorption of boron from aqueous solution were also investigated. Adsorption of boron was increased with the increase in pH up to 7,90, 7,82, 8,58, 9,03, 9,14 and 9,54 for B, I, S, NB, NI and NS respectively. It was also observed that adsorption was increased with the increase in ionic strength.

With this study, it was proved that nonylammonium chloride modified bentonite can be used as an effective adsorbent for the removal of boron from the water at pH 8,50-9,50, at ionic strength of 1 M NaCl solution.

Keywords: Boron, adsorption, clay, organo-clay, pH, ionic strength

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İçindekiler.....	IX
Tablo Listesi	XII
Şekil Listesi	XIII

Bölüm 1

GİRİŞ

1. Killer Üzerine Genel Bilgiler.....	1
1.1 Tanım ve Sınıflandırma.....	1
1.2 Killerin Oluşumu ve Yapıları.....	2
1.3 Killerde İyon Değişimi.....	7
1.4 Katyon Değişim Kapasitesi.....	7
1.5 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	9
1.6 Yüzey Alanının Belirlenmesi.....	9
1.7 X-Işını Toz Kırınımı Analizleri (XRD).....	9
1.8 Organo-Killerin Oluşumu ve Özellikleri.....	9
1.9 Organo-Killerin Sınıflandırılması.....	11

Bölüm 2

ADSORPSİYON VE DESORPSİYON

2. Adsorpsiyon ve Desorpsiyona Genel Bakış	12
2.1 Adsorpsiyon	12
2.2 Adsorpsiyon İzotermi.....	13
2.2.1 Langmuir İzotermi.....	14
2.2.2 Freundlich İzotermi.....	15
2.2.3 B.E.T. İzotermi	16
2.3 Desorpsiyon.....	16

Bölüm 3

BOR

3. Bor Hakkında Genel Bilgiler.....	18
3.1 Bor ve Bazı Bor Mineralleri	18
3.2 Bor'un Özellikleri.....	21
3.3 Bor'un Kullanım Alanları.....	21
3.4 Bor'un Canlılar Üzerindeki Etkileri.....	26
3.5 Bor Adsorpsiyonu.....	29

Bölüm 4

MATERYAL VE YÖNTEM

4. Denel Çalışmalar.....	31
4.1 Kil Örneklerinin Hazırlanması.....	31
4.2 Organo-Killerin Hazırlanması.....	31
4.3 Kil Örneklerinin Yüzey Karakterizasyonu.....	34
4.3.1 Yüzey Alanı Ölçümleri.....	34

4.3.2 X- Işını Toz Kırınımı Analizleri.....	34
4.3.3 Termogravimetrik Analizler.....	35
4.4 FTIR Spektroskopisi Analizleri.....	35
4.5 Bor'un Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu.....	35
4.5.1 Azometin-H Yöntemiyle Bor'un Denge Derişiminin Belirlenmesi.....	35
4.5.2 Kil Örnekleri Üzerine Bor Adsorpsiyonu.....	37
4.5.3 Organo-Killer Üzerine Bor Adsorpsiyonu.....	37
4.5.4 Bor Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	37
4.5.5 Sabit pH'da Bor Adsorpsiyonuna İyon Şiddeti Etkisi.....	38

Bölüm 5

SONUÇLAR

5.1 Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları ve Azot Gazı Adsorpsiyon Desorpsiyon İzotermi.....	39
5.2 X-Işını Toz Kırınımı Analiz Sonuçları.....	44
5.3 Termogravimetrik Analiz Sonuçları.....	49
5.4 FTIR Spektroskopisi Analiz Sonuçları	58
5.5 Adsorpsiyon İzotermi Sonuçları.....	65
5.5.1 Kil Örnekleri ve Organo-Killerin Adsorpsiyon İzotermi.....	65
5.5.2 Adsorpsiyon-pH İlişkisi.....	71
5.5.3 Adsorpsiyon-İyon Şiddeti İlişkisi.....	73

Bölüm 6

TARTIŞMA

6. Tartışma.....	74
KAYNAKLAR.....	81

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Bazı Kil Minerallerinin KDK'leri	8
Tablo 3.1 Ticari Değeri Olan Bor Mineralleri.....	19
Tablo 4.1 Kil Örneklerinin Özellikleri.....	31
Tablo 4.2 Modifikasyon İşleminde Kullanılan Organik Amin Tuz Miktarları.....	33
Tablo 4.3 Modifiye Killerin Özellikleri.....	33
Tablo 4.4 Kil Örnekleri ve Modifiye Killerin Tek Tabaka Kapasitesi ve Yüzey Alanı Değerleri	34
Tablo 5.1 Bor Adsorpsiyonu için Freundlich Parametreleri.....	70

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Düzgün Alümina Sekizyüzlü ve Silika Dörtüzlü Birimlerinin ve Bunların Tabaka Yapılarının Şematik Gösterimi.....	4
Şekil 1.2 Kaolinit Mineralinin Birim Katmanı.....	4
Şekil 1.3 Montmorillonit Mineralinin Birim Katmanı.....	5
Şekil 1.4 İdeal Sepiyolit Şematik Gösterimi.....	6
Şekil 1.5 İllitin Şematik Gösterimi.....	6
Şekil 3.1 Kolemanit.....	20
Şekil 3.2 Üleksit.....	20
Şekil 3.3 Bor'un Turunçgiller Üzerindeki Zehir Etkisi.....	27
Şekil 3.4 Bor Yetersizliğinin Elma Üzerindeki Etkisi.....	28
Şekil 4.1 Bor'un Çalışma Eğrisi.....	36
Şekil 5.1 N ₂ Gazının Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	39
Şekil 5.2 N ₂ Gazının Dodesilamonyum Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	40
Şekil 5.3 N ₂ Gazının Nonilamonyum Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	40
Şekil 5.4 N ₂ Gazının İllit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi...	41
Şekil 5.5 N ₂ Gazının Dodesilamonyum İllit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	41
Şekil 5.6 N ₂ Gazının Nonilamonyum İllit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	42
Şekil 5.7 N ₂ Gazının Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	42

Şekil 5.8 N ₂ Gazının Dodesilamonyum Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	43
Şekil 5.9 N ₂ Gazının Nonilamonyum Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi.....	43
Şekil 5.10 Bentonitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni.....	44
Şekil 5.11 Dodesilamonyum Bentonitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni.....	44
Şekil 5.12 Nonilamonyum Bentonitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni.....	45
Şekil 5.13 İllitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni.....	45
Şekil 5.14 Dodesilamonyum İllitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni.....	46
Şekil 5.15 Nonilamonyum İllitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni.....	46
Şekil 5.16 Sepiyolit X-Işını Toz Kırınımı Deseni.....	47
Şekil 5.17 Dodesilamonyum Sepiyolit X-Işını Toz Kırınımı Deseni.....	47
Şekil 5.18 Nonilamonyum Sepiyolit X-Işını Toz Kırınımı Deseni.....	48
Şekil 5.19 Bentonitin TGA Sonuçları.....	49
Şekil 5.20 Dodesilamonyum Bentonitin TGA Sonuçları.....	50
Şekil 5.21 Nonilamonyum Bentonitin TGA Sonuçları.....	51
Şekil 5.22 İllitin TGA Sonuçları.....	52
Şekil 5.23 Dodesilamonyum İllitin TGA Sonuçları.....	53
Şekil 5.24 Nonilamonyum İllitin TGA Sonuçları.....	54
Şekil 5.25 Sepiyolit TGA Sonuçları.....	55
Şekil 5.26 Dodesilamonyum Sepiyolit TGA Sonuçları.....	56
Şekil 5.27 Nonilamonyum Sepiyolit TGA Sonuçları.....	57
Şekil 5.28 Bentonit ve Borla Etkileştirilmiş Bentonit için FTIR Spektrumu....	58
Şekil 5.29 İllit ve Borla Etkileştirilmiş İllit için FTIR Spektrumu.....	59
Şekil 5.30 Sepiyolit ve Borla Etkileştirilmiş Sepiyolit için FTIR Spektrumu.....	59
Şekil 5.31 Boraks'ın FTIR Spektrumu.....	60
Şekil 5.32 Borik Asidin FTIR Spektrumu.....	60
Şekil 5.33 Bentonit, Dodesilamonyum Bentonit ve Nonilamonyum Bentonit Üzerine Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon İzotermi.....	66
Şekil 5.34 İllit, Dodesilamonyum İllit ve Nonilamonyum İllit Üzerine Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon İzotermi.....	67

Şekil 5.35 Sepiyolit, Dodesilamonyum Sepiyolit ve Nonilamonyum Sepiyolit Üzerine Sulu Çözüldüden Adsorpsiyon İzotermi.....	67
Şekil 5.36 Bentonit, Dodesilamonyum Bentonit ve Nonilamonyum Bentonit için Freundlich Çizgisel Adsorpsiyon İzotermi.....	68
Şekil 5.37 İllit, Dodesilamonyum İllit ve Nonilamonyum İllit için Freundlich Çizgisel Adsorpsiyon İzotermi.....	69
Şekil 5.38 Sepiyolit, Dodesilamonyum Sepiyolit ve Nonilamonyum Sepiyolit için Freundlich Çizgisel Adsorpsiyon İzotermi.....	69
Şekil 5.39 Bentonit, İllit ve Sepiyolit Örneklerinde pH'ın Bor Adsorpsiyonuna Etkisi.....	71
Şekil 5.40 Nonilamonyum Bentonit, Nonilamonyum İllit ve Nonilamonyum Sepiyolit Örneklerinde pH'ın Bor Adsorpsiyonuna Etkisi.....	72
Şekil 5.41 pH = 8,50'de İllit için İyon Şiddetinin Bor Adsorpsiyonuna Etkisi.....	73

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1. Killer Üzerine Genel Bilgiler

1.1 Tanım ve Sınıflandırma

Killeri hidratlaşmış alüminyum silikatlar olarak tanımlamak mümkündür. Feldspatlı volkanik kayaların kimyasal ve mekanik bozunmaları sonucu oluşmuşlardır. Kil minerallerinin sınıflandırılması aşağıdaki gibidir (Grim, 1968, Yariv & Cross, 2002).

1- AMORF YAPILILAR

- Alofan grubu

2- KRİSTAL YAPILILAR

A- İki tabakalı tip

I- Eşboyutlu - Kaolinit grubu (Kaolinit, Dikit, Nakrit)

II- Uzamış biçimli - Halloysit grubu

B- Üç tabakalı tip

a- Genişleyen örgülü

I- Eşboyutlu - Montmorillonit grubu (Montmorillonit, Saukonit)

-Vermikülit grubu

II-Uzamış biçimli - Montmorillonit grubu (Nontronit, Saponit, Hektorit)

b- Genişlemeyen örgülü

- İllit grubu

C- Düzgün, karışık - tabakalı tip

- Klorit grubu

D- Zincir yapılı tip

- Attapulgit

- Sepiyolit

- Paligorskit

1.2 Killerin Oluşumu ve Yapıları

Killer çoğunlukla yüzey veya yüzeye yakın şartlarda ısısal değişimler ya da kimyasal değişimler sonucu oluşmuştur. Kil minerallerinin oluştuğu maksimum sıcaklık aralığı 4-250 °C olarak verilebilmektedir.

Düşük sıcaklık ve basınç altında, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarını oluşturan kompleks silikatların asitli ortamda bozunmasıyla kaolin türü kil mineralleri oluşur. Kaolin kilinin temel bileşeni kaolinit mineralidir.

Volkanik küllerin sağladıkları bazik çözeltilerde volkanik kayaların bozunmasıyla bentonit türü killer oluşmaktadır. Bentonit, temel bileşeni montmorillonit olan kildir. Bentonit terimi çoğu zaman, eski literatürde yanlış olarak montmorillonitle eş anlamlı olarak kullanılmaktadır. Montmorillonitte ara tabaka kil olmayan öğeleri barındırır. Bunlar kuvars, feldspat ve mikadır. Ayrıca volkanik tozlar, fosil parçacıkları, sülfatlar, sülfidler ve karbonatlar da bulunabilir (Grim, 1968).

Sepiyolit, bataklık ortamlarda oluşan sedimenter yataklarda bulunur.

İllit, genişlemeyen örgülü tipte ve gerçek mika grubunda bulunan bir kildir. Topraklar, konsolide olmamış sedimentler ve sedimenter kayalardaki mika için bir alan terimi olarak, illit kullanılmaktadır.

Bir başka çalışma grubu tarafından, killi topraklardaki kil büyüklüğündeki mikamsı bileşikler için bir grup ismi olarak "illit" terimi önerilmiştir. Illit olarak adlandırılan çoğu killerin mikamsı tabakalara ilaveten büyüyeabilen tabakalar da içerdiği savunulmuştur.

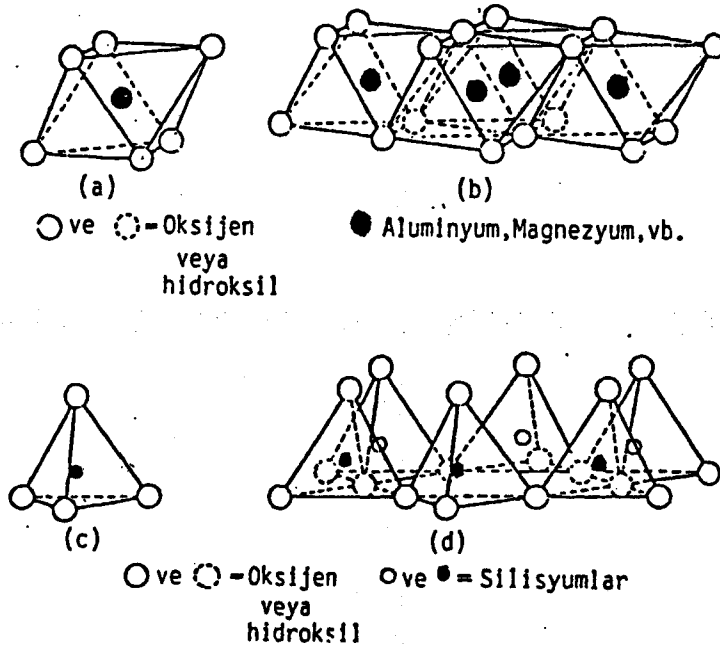
İllitin kimyasal bileşimi Muskovit'e benzer, ancak daha az K^+ iyonu ve daha fazla SiO_2 ve H_2O içerir.

Çoğu killer doğal yapısı itibariyle birer fillosilikattır ya da tabakalı yapılıdır. Bu tip bir yapı, yaprak sayfasına benzeyen tane boyutu oranlarını gösterir, yani, kalınlığından daha geniş ve daha uzundur.

Kil minerallerinin kristal örgüsü iki tür yapı içerir. Bunlar, silika dörtyüzlüsü (tetrahedron, T) ve alümina sekizyüzlüsü (oktahedron, O) dür.

Silika dörtyüzlüsünde merkezde silisyum atomu vardır ve bunlardan eşit uzaklıkta dört tane oksijen veya hidroksil iyonu bulunur. Silika dörtyüzlüleri altıgen ağ yapısı biçiminde olup, Si_4O_{10} veya $Si_4O_6(OH)_4$ bileşimleri ile sonsuz olarak tekrarlanan bir tabaka oluşturacak şekilde düzenlenmişlerdir. Dörtyüzlülerin tepeleri aynı doğrultuda, tabanları ise aynı düzlem içindedir.

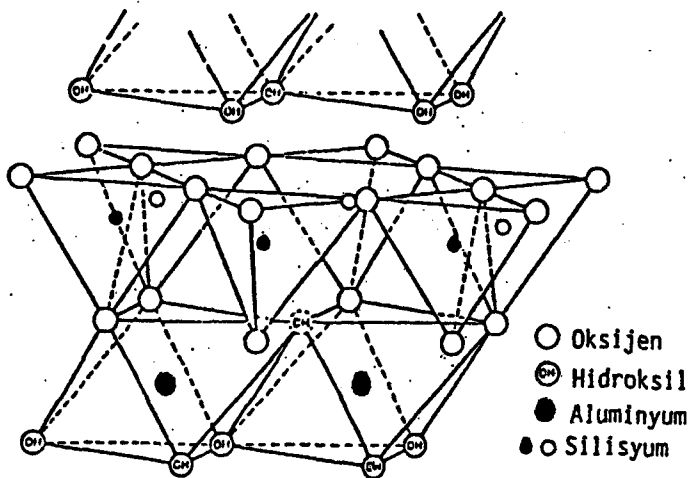
Alümina sekizyüzlüsünde ise merkezde alüminyum atomu bulunurken, çevresinde ona eşit uzaklıkta altı tane oksijen ya da hidroksil iyonu yerleşmiştir. Alümina sekizyüzlüsünde oksijen veya hidroksiller, sık yerleşik iki tabaka oluşturacak biçimde dizilmişlerdir.



- (a) Tek bir düzgün alümina sekizyüzlüsü birimi
- (b) Düzgün alümina sekizyüzlü birimlerinin tabaka sayısı
- (c) Tek bir silika dörtyüzlü birimi
- (d) Düzgün silika dörtyüzlü birimlerinin tabaka sayısı

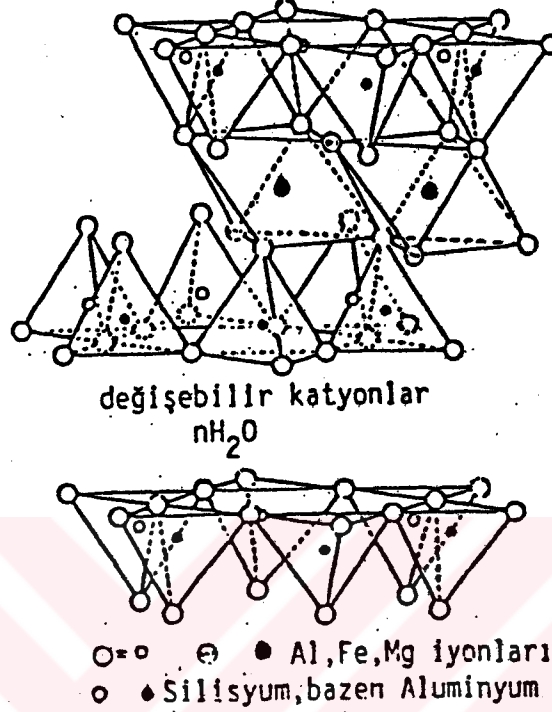
Şekil 1.1 Düzgün Alümina Sekizyüzlü ve Silika Dörtyüzlü Birimlerinin ve Bunların Tabaka Yapılarının Şematik Gösterimleri

TO şeklindeki sıralamayla, kaolinit minerali birim katmanı oluşmuştur.



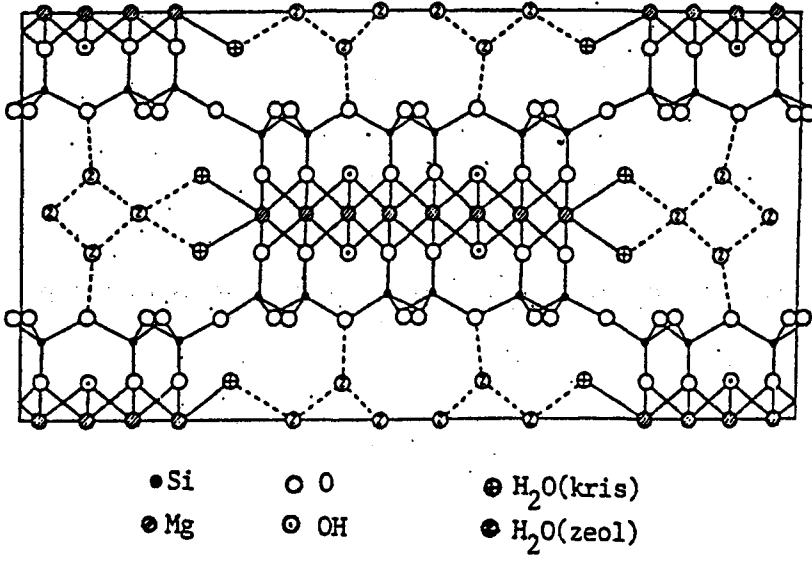
Şekil 1.2 Kaolinit Mineralinin Birim Katmanı

TOT şeklindeki üst üste sıralama ise montmorillonit mineralinin birim katmanını vermektedir. Katmanlar içindeki düzgün dörtyüzlüler, tepeleri düzgün sekizyüzlülerin merkezinden geçen eksene dik olacak şekilde durmaktadırlar.



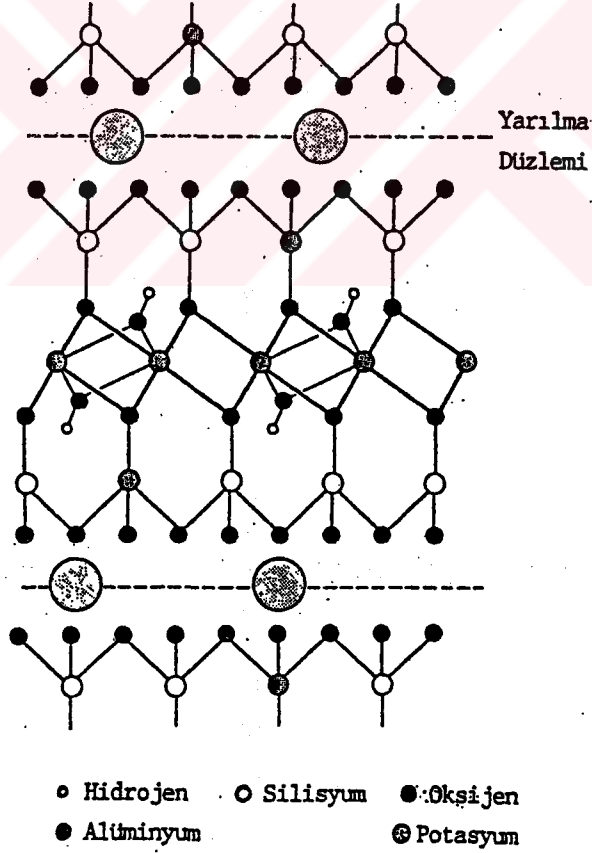
Şekil 1.3 Montmorillonit Mineralinin Birim Katmanı

Sepiyolit, fillosilikat grubuna dahil, 2:1 zincir yapısında olan kil mineralidir. Bu mineral grubu, tanımına uygun olarak T_2O_5 (T: Si, Al, Be...) bileşimli sürekli iki yönlü tetrahedral düzlem ve buna karşılık süreksiz oktahedral düzlemlerden oluşur. Oktahedral düzlemdeki süreksizlik, yapı içinde kanal şeklinde boşlukların oluşmasını sağlar ve bu durum minerallere yüksek adsorpsiyon yapma özelliği kazandırır. Teorik olarak sepiyolit, %55,6 SiO_2 ve %24,99 MgO içermektedir (İRKEÇ, 1991). Sepiyolitin şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.4 İdeal Sepiyolitin Şematik Gösterimi

İllit, dioktahedral yapıdadır. Yarıyarıya Al-tetrahedraline ve 1/8 kadar Mg²⁺ ya da Fe²⁺ bileşimli katyon oktahedraline sahiptir. İllitin birim katmanı aşağıda verilmiştir.



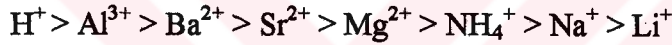
Şekil 1.5 İllitin Şematik Gösterimi

1.3 Killerde İyon Değişimi

Kil minerallerinin belirli anyon ve katyonları sorplayarak, onları değişebilir bir halde alıkoyma özelliği vardır. İyon değişim tepkimesi stokiyometrik olarak gerçekleşir ve basit sorpsiyondan farklıdır. Bu tepkime türü normalde tersinir olup, kütle etkisi yasasıyla korunur.

$B(OH)_3$ ve $B(OH)_4^-$ türlerinin ikisi de ligand değişimi yoluyla mineral yüzeyler üzerine adsorplanırlar (Chuming & Donald 1995).

İyon değişimi bir difüzyon işlemidir. İyon değişim hızı, iyon difüzyon hızından, sıcaklıktan, derişimden ve geçirgenlikten etkilenmektedir (El-Nahhal et al., 1999). Katyonların adsorplanabilme sırası, kolaydan zora doğru aşağıdaki gibidir:



İyon değiştiricinin değişebilir iyon içeriğine “iyon değişim kapasitesi” denir.

1.4 Katyon Değişim Kapasitesi

Katyon değişim kapasitesi (KDK), bir kilde bulunan toplam değişebilir katyonların miktarını ifade eder. KDK, genellikle 100 gram kil başına milieşdeğer gram cinsinden ölçülür. Belirlendiği ortamın pH'sı 7' dir.

Killerde en yaygın değişebilir katyonlar; Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ dir.

Değişebilir iyonlar, silika-alümina yapı birimlerinin dış tarafında bulunurlar. İyon değişim tepkimesi genellikle silika-alümina gruplarının yapısına etki etmez. Katyon değişimi kırık bağlardan ileri gelen kil minerallerinde, değişebilir katyonlar ince tabakaların yakınında bulunur. Katyon değişiminin örgü içi yer değiştirmelerden kaynaklandığı kil minerallerinde ise değişebilir katyonlar, temel düz yüzeyler üzerinde bulunur.

Killerde katyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir:

1. Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenen doymamış yükler oluşturur. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı dolayısıyla da KDK artar. Kaolinitteki kırık bağlar, katyon değişiminin en önemli nedenidir. Montmorillonitte ise katyon değişiminin %20'si kırık bağlardan kaynaklanırken, %80'i örgü içi yer değiştirmeden ileri gelir.
2. Dörtüzlü örgüde Al^{3+} 'ün Si^{4+} ile, sekizyüzlü örgüde ise Mg^{2+} 'nin Al^{3+} ile yer değiştirmesi söz konusudur. Meydana gelen bu örgü içi yer değiştirme sonucu, örgü içinde dengelenmeyen yükler oluşur ki bunlar da adsorplanan katyonlar vasıtasıyla dengelenir.
3. Açıktaki hidroksillerin hidrojeni, değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir. Kaolinitte bu etki de önemlidir.

Tipik kil minerallerinin pH 7'de belirlenen KDK değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1.1 Bazı Kil Minerallerinin KDK'leri

<u>Kil Minerali</u>	<u>KDK(meg/100g kil, pH: 7)</u>
Kaolinit	3-15
Halloysit.2H ₂ O	5-10
Halloysit.4H ₂ O	40-50
Smektit(montmorillonit)	80-150
İllit	10-40
Vermikülit	100-150
Klorit	10-40
Sepiyolit	3-15

Katyon değişim hızı, kil mineraline, anyon ve katyonların doğası ile derişimlerine bağlıdır.

1.5 Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, termal analiz yöntemlerindedir. Belirli bir zaman aralığında sıcaklığı sabit hızla artırılan bir örneğin, ağırlığının izlenmesine dayanmaktadır. Ağırlık kaybı, zamana ya da sıcaklığa karşı ölçülür.

1.6 Yüzey Alanının Belirlenmesi

Katı yüzeyinin adsorplananla bir molekül kalınlığında kaplanması durumunda, adsorplananın toplam kesit alanı yüzey alanı olarak ifade edilir. Bir gram katının sahip olduğu yüzey alanı değerine ise özgül yüzey alanı denmektedir.

Yüzey alanını belirlemede çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemler temelde, düşük sıcaklıklarda gazların (azot, argon, kripton gibi) fiziksel adsorpsiyonuna dayanır.

1.7 X –Işını Toz Kırınımı Analizleri (X-Ray Powder Diffraction, XRD)

XRD analizi, kilin mineral içeriğinin ve kristal yapısının incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. XRD, kilin tabakalı yapısının herhangi bir organik ya da inorganik bir modifikasyon işlemiyle değiştirilmek istendiğinde sonucun nasıl olduğunu öğrenmede ve organik türlerin yerleşimi ile sağlanan yapının, yüzey termal kararlılığını belirlemede kullanılan bir yöntemdir (Song & Sandi).

1.8 Organo-Killerin Oluşumu ve Özellikleri

Kil minerallerini modifiye etmenin bir çok yolu vardır. Bunlar, organik katyonlarla iyon değişimi, katyonik kompleks ve inorganik katyonlarla iyon değişimi, adsorpsiyon ve organik bileşiklerin aşılması şeklinde olabilir.

Organo-kil kompleksleri organik maddeler ve killer arasında oluşmaktadır. Kompleks yapan organik madde, katyonik ya da iyonik olmayan polar halde olabilir.

Yüksüz organik moleküller, değişebilir katyon çevresinde bulunan ligand durumundaki suyla yerdeğiştirir. Organik katyonlar ise değişebilir inorganik katyonlarla yerdeğiştirerek, kil ile kompleks oluşturmaktadır.

Kil örnekleri organo-killeri oluşturmak üzere modifiye edilirken, kildeki ara tabaka boşluğu, orijinal durumdaki inorganik katyon ve moleküllerle yerdeğiştirebilen organik molekül veya katyonları tutmak için uygundur (Lagaly, 1994, Lagaly, 1969, Socias & Viciano, 1998). Organik katyonların çoğu, killerin tabakaları arasında bulunan değişebilir inorganik katyonlarla stokiometrik olarak yerdeğiştirebilir. Bunun yanısıra fiziksel adsorpsiyon da oluşuyorsa, adsorplanan organik katyon miktarı yerdeğiştiren inorganik katyon miktarını aşar. N-alkilamonyum iyonları, bu şekilde kompleks oluşturup, en fazla olacak şekilde miktarlarını ayarlarlar.

Kil mineralleri izomorfik süstitüsyonlarından dolayı, yapısal iskeletlerinde sürekli bir negatif yük taşırlar. Doğal yapılarındaki bu pozitif yük eksikliğini, dıştan gelen eşdeğer miktardaki inorganik katyonların sorpsiyonu ile dengelerler. Pozitif yüklü organik maddeler de aynı yolla silikat tabakalarının anyonik iskeletini nötrelize etme yeteneğine sahiptir (Grim, 1968).

Killerle nötral bileşiklerin adsorpsiyonu konusunda yapılan çalışmalardan önemli sonuçlar çıkarılmıştır. Sulu çözeltiden adsorpsiyon için, en az 5-6 karbon atomlu zincir uzunluğu gerekir. Anyonik bileşikler, doğal olarak negatif yüklü olan kil yüzeyleri tarafından itilerek ya çok az adsorplanırlar ya da hiç adsorplanmazlar. Asidik koşullarda tabakalı örgü minerallerinin köşeleri, protonasyon ve pozitif yükler kazanabilir. Bu merkezler, anyonlar için sorpsiyon yerleri olabilir. Değişme pozisyonlarını işgal eden büyük değerlikli katyonlar ve bu katyonlara bağlanmış su molekülleri, organik anyon ile kil yüzeyi arasında bir köprü vazifesi oluşturabilir. Organo-kil, hidrofobik çevresinden dolayı özellikle organik kirlilikleri uzaklaştırmada kullanılır. Ayrıca son zamanlarda, organo-killerin sudaki polar pestisitler için iyi bir adsorplayıcı olduğu da ortaya çıkmaktadır (Yariv & Cross, 2002).

1.9 Organo-Killerin Sınıflandırılması

Organo-killer, organofilik killer ve adsorplayıcılar olarak iki genel tür altında sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma, sorplama mekanizmaları ve sorplama özelliklerine göredir. Organofilik killer, uzun alkil hidrokarbon R gruplarını içeren kuaterner amonyum katyonlarının eklenmesiyle sentezlenir. Sentez, ara tabaka ya da mineral yüzeyine yerleşen parafinin oluşumuyla sonuçlanır. Kısa kuaterner amonyum katyonları kullanıldığında killer, adsorplayıcı organo-killer olarak tanımlanabilir (Zhao, 1998).



Bölüm 2

ADSORPSİYON VE DESORPSİYON

2. Adsorpsiyon ve Desorpsiyona Genel Bakış

2.1 Adsorpsiyon

Bir katı ile bir gaz teması getirildiğinde, gazın bir kısmı katı tarafından tutulur. Bu tutulma, gaz moleküllerinin katının iç tarafına girmesi halinde gerçekleşiyorsa absorpsiyon, katının yüzeyinde oluyorsa adsorpsiyon adını alır. Her iki olay birlikte oluşuyorsa, bu kez sorpsiyon olayından sözedilir.

Gazın tutulduğu katıya adsorplayıcı, katının yüzeyine tutunan gaza da adsorplanan denilir (Yörükoğulları, 1997).

Gaz katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Birinci olaya fiziksel adsorpsiyon, ikincisine ise kimyasal adsorpsiyon adı verilir (Yörükoğulları, 1997).

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:

- a- Fiziksel adsorpsiyon sırasında, adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ve yüzey arasında bir kimyasal bağ genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır.
- b- Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı -20kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalar sözkonusu iken, kimyasal adsorpsiyonda adsorpsiyon

ısı -200kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonucundaki tutunmalar söz konusudur.

- c- Yeteri kadar düşük sıcaklıklarda, fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan arasında gerçekleşebilirken, kimyasal adsorpsiyon ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
- d- Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktiflenme enerjisi belirler.
- e- Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde, kimyasal adsorpsiyon artar.
- f- Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü biçimde gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde meydana gelebilir.
- g- Fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir.

Gazın katı üzerindeki adsorpsiyonu kendiliğinden olan bir olaydır. Böylece sistemin serbest enerjisinde bir azalma olur. Adsorpsiyondan önce gaz molekülleri üç boyutlu olarak, adsorplandıktan sonra ise iki boyutlu olarak hareket ederler. Dolayısıyla adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalmış olur. Adsorplanan gaz daha düzenli konuma geçtiğinden, entropi azalır.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

veya

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

bağıntılarına göre adsorpsiyon daima ısı veren (ekzotermik) bir olaydır.

2.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge olayıdır. Denge anında adsorplanan gaz miktarı, denge basıncının ve sıcaklığın fonksiyonudur.

$$V = f(p, T)$$

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözülden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir (Sarıkaya, 1997).

Varolan adsorpsiyon süreçlerine bağlı olarak çeşitli adsorpsiyon izotermi ve denklemleri önerilmiştir.

2.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir tarafından türetilmiş olan adsorpsiyon izotermi bağıntısı, kimyasal adsorpsiyon, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltilen adsorpsiyonlar için geçerlidir. Bu denklem oluşturulurken Langmuir tarafından üç kabul yapılmıştır. Bu kabüller sırasıyla şunlardır:

- 1- Adsorpsiyon, tek tabaka ötesine geçemez.
- 2- Tüm adsorpsiyon merkezleri eşdeğer karakterdedir. Adsorpsiyon merkezleri bakımından adsorplayıcı yüzeyi homojendir.
- 3- Bir merkeze adsorplanacak molekülün tutunma yeteneği, bu merkeze komşu merkezlerin dolu veya boş olmasına bağlıdır.

Langmuir izoterm kuramı tek tabaka adsorpsiyonunu yansıtır. Adsorpsiyonda birbirine zıt iki etki vardır:

- Gazın yüzeyde tutulması (adsorpsiyon)
- Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması (desorpsiyon)

Bu iki olayın hızı birbirine eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = k_a \cdot (1 - \theta) \cdot p$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} = k_d \cdot \theta$$

Adsorpsiyon hızındaki k_a adsorpsiyon hız sabitini, $(1-\theta)$ çıplak yüzey kesrini, p gaz basıncını ve desorpsiyon hızındaki k_d desorpsiyon hız sabitini, θ ise örtülü yüzey kesrini göstermektedir.

Denge durumunda;

$$k_a \cdot (1-\theta) \cdot p = k_d \cdot \theta \quad , \quad (k_a / k_d) = K \text{ olmak üzere}$$

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} = \frac{n}{n_m} = \frac{v}{v_m}$$

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{K \cdot n_m} + \frac{p}{n_m}$$

Çözeltiden adsorpsiyon için p denge basıncı yerine, c denge derişimi alınır. P değerlerine karşı (p/n) değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi (1/n_m), kayması ise (1/Kn_m) olan bir doğru elde edilir. Bu şekilde elde edilen iki basit denklemin ortak çözümünden K sabiti ve n_m tek tabaka kapasitesi bulunur.

Langmuir izoterm denklemine göre adsorpsiyon bir maksimuma erişmelidir. Bu denklemden sapış, katı yüzeyinin tamamen üniform olmaması ve adsorpsiyonun çok tabakalı olma olasılığı ile ilgilidir.

2.2.2 Freundlich İzotermi

İdeal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Freundlich izoterm denklemi önerilmiştir.

Freundlich izotermi, üstel bir izoterm olup, düşük basınçlarda adsorplanmış hacmin, basıncın birinci kuvvetiyle orantılı olduğunu gösterir ve Henry Kanunu ile özdeşleşir;

$$V = k_1 \cdot P$$

Yüksek basınçta, adsorplanmış hacim basınçtan bağımsızdır;

$$V = k_2$$

Orta basınçta ise adsorpsiyon, basıncın sıfır ile bir arasındaki bir kuvvetiyle orantılıdır;

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

Bu şekilde olan Freundlich izoterm denkleminin doğrusal biçimi;

$$\log V = \log k + 1/n \cdot \log P$$

şeklinindedir. Burada P, adsorplayıcı ile dengede bulunan gazın basıncı, k ve n terimleri ise sabitlerdir. k adsorplayıcının adsorpsiyon yeteneğini, n ise adsorplananın adsorplanma eğilimini verir.

Freundlich izoterm denklemi, adsorpsiyonun basınç ve derişimle sürekli olarak artması gerektiğini belirtir.

2.2.3 B.E.T. İzotermi

Çok tabakalı adsorpsiyon için Brunauer, Emmet ve Teller (B.E.T.) tarafından türetilen izoterm denkleminde sahiptir;

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c - 1) \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P_0}$$

ifadesi B.E.T. izoterm denkleminin çizgisel biçimidir.

Burada P_0 , adsorplananın deney sıcaklığındaki doygun buhar basıncı, V_m , tek tabaka kapasitesi, c ise adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir.

(P / P_0) bağıl basınç değerlerine karşı, $[P / V(P_0 - P)]$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $[(c-1) / V_m \cdot c]$, kayması ise $(1 / V_m \cdot c)$ dir.

Çok tabakalı adsorpsiyon kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere, yani buharlara uygulanır. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup, kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon meydana gelir.

2.3 Desorpsiyon

Bir katı yüzeyinde tutunan atom, iyon ya da moleküllerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir.

Düşük sıcaklıklarda yüzey üzerinde adsorplanmış olarak bulunan türler hemen hemen kararsız bir konumda bulunurlar. Adsorplayıcının sıcaklığı arttıkça, adsorplanan türlerin termal enerjilerinde oluşacak değişim aşağıdaki bazı olayları meydana getirebilir.

1. Moleküler türler ya gaz faz ürünleri ya da diğer yüzey türlerini meydana getirmek için ayrışabilirler.
2. Atomik olarak adsorplanan türler, adsorplayıcı ile spesifik bir yüzey bileşiği oluşturabilirler veya katının iç kısımlarına difüze olabilirler.
3. Adsorplanan türler yüzeyden desorplanabilirler ve tekrar gaz faza dönebilirler.

Bu seçeneklerden sonuncusu desorpsiyon olayıdır. Ayrışma veya bozunma olmadığı takdirde, desorplanan türler genellikle adsorlandıkları durumun aynısı olurlar. Ancak bu durumun her zaman gözlenmesi gerekmez.

Desorpsiyon olayı, kimyasal olarak adsorplanan maddelerden daha çok fiziksel olarak adsorplanan maddeler için uygundur.

BÖLÜM 3

BOR

3. Bor Hakkında Genel Bilgiler

3.1 Bor ve Bazı Bor Mineralleri

Bor, stratejik ve endüstriyel açıdan dünyada bulunan en önemli elementlerden biridir.

Yerkabuğunda ortalama 10 ppm'lik bir konsantrasyonda bulunan bor, hemen hemen pek çok kayacın yapısında bulunur. Genel olarak borat ve borosilikatlar olarak bulunan bor, oksijene olan aşırı ilgisinden dolayı doğada hiçbir zaman serbest olarak bulunmaz.

En yaygın bor bileşikleri kalsiyum, sodyum, magnezyum gibi metal iyonları içeren hidrate olmuş oksijenli bileşiklerdir. Bunların çoğunun bileşimi birbirinin aynıdır. Tek fark, yapılarında bulunan kristal suyu ve alkali bileşenlerin miktarlarında görülür. Ayrıca yapılarında hidroksit, halojen grubu elementleri, silikatlar ve diğer metalleri de içerebilirler. Ancak ticari önem taşıyanları oksijenli ve alkali bileşenler içeren hidratlı bileşikleridir. Doğada 200'ün üzerinde bor mineralinin bilinmesine karşın, ticari önem taşıyan ve ekonomik olarak işletilebilen mineraller sınırlı sayıdadır. Bunlar; tinkal (boraks), kolemanit, üleksit, probertit, kernit (razorit), pandemit (priseit), borasit, szaybelit, hidroborasit, tinkalkonit, meyerhofferit ve inyoittir (Helvacı, 1989). Bu minerallerin bazılarına ait kimyasal formüller, B_2O_3 ve H_2O içerikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Boraks (tinkal), doğada en bol bulunan ve ticari açıdan önemi büyük olan bor mineralidir. Monoklinik sistemde kristalleşir. Kristal haldeki sertliği 2 -2,5, özgül

ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Dilinimi nadiren iyi olup, gevrek yapıdadır. Genellikle renksizdir ve reçine ya da cam parlaklığı gösterir. Fakat içinde bulunan safsızlıklardan dolayı rengi pembe, grimsi, mavimsi, yeşilimsi veya sarı olabilir. Çizgi rengi beyazdır ve diamanyetiktir. Bünzen alevinde ergiyerek renkli boraks camı meydana getirir. En önemli özelliği suda kolay çözünmesidir. Suda çözünme özelliği sıcaklıkla artmakta olup, çözeltisi bazik karakterlidir. Yapısında bulunan 10 molekül suyunun 5'inin uçurulmasıyla boraks pentahidrat olan tinkalkonite dönüşür.

Tablo 3.1 Ticari Değeri Olan Bor Mineralleri

Adı	Kimyasal Formülü	Tenörler (%)	
		B ₂ O ₃	H ₂ O
Tinkal (boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	36,5	47,2
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ · 5H ₂ O	50,8	21,9
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ · 8H ₂ O	43,0	35,6
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ · 5H ₂ O	49,6	25,6
Kernit (razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4H ₂ O	51,0	26,4
Pandermit (priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ · 7H ₂ O	49,8	18,1
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	0,0
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	10,7
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ · 6H ₂ O	50,5	26,1
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5H ₂ O	47,8	30,9

Kolemanit de önemli bir bor mineralidir. Monoklinik sistemde ve iri boyutlarda kristalleşir. Bir çok yatakta prizmatik, parlak kristaller halinde ve oyuklar içinde bulunur. Sertliği 4 – 4,5, özgül ağırlığı $2,52 \text{ g/cm}^3$, parlaklığı camsıdır. Rengi beyaz, beyaz – gri, yeşilimsi gri, sarımsı beyaz veya çamurlu renklerde olabilir. Suda çok yavaş ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sudaki çözünürlüğü yaklaşık $0,81 \text{ g/L}$), sıcak HCl'de ise hızlı çözünür ve borik asit oluşturur.



Şekil 3.1 Kolemanit (Emet – Kütahya)

Ticari açıdan önemli olan ve miktar olarak bol bulunan minerallerden birisi de üleksittir. Triklirik sistemde kristalleşir. Doğada ufak yumrular, mercekler halinde karnabahar şeklinde, çoğunlukla ipek gibi lifli ve sütun yapılı olarak bulunur. Sertliği 2,5, özgül ağırlığı $1,95 - 2,00 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Saf olanlarının rengi beyaz olup, beyaza çalan hafif şeffaf olanları da vardır. Üleksit soğuk suda çok az, sıcak suda daha fazla soda eriyiği bırakarak, asit içinde ise kolayca çözünür. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sudaki çözünürlüğü $7,60 \text{ g/L}$ 'dir.



Şekil 3.2 Üleksit (Kırka – Eskişehir)

3.2 Bor'un Özellikleri

Bor, kimyasal formülü B olan ve periyodik cetvelin 3. grup (3A) elementlerinin ilk sırasında yer alan elementtir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve değeriği +3'tür. Özgül ağırlığı 2,34 g /cm³ ve atom çapı 0,98 Å olan borun ergime noktası 2190 + 20 °C, kaynama noktası ise 3660 °C'dir.

Bor elementinin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında çok düşük olmasına rağmen, ısıtıldıkça artmaktadır. Bu özellik metallere ait bir özellik olmadığından bor, 3A grubundaki tek ametal olarak nitelendirilir.

Yerkabuğunun 51. yaygın elementi olan B'un yerkabuğundaki konsantrasyonu yaklaşık olarak 10 ppm civarındadır. Deniz suyundaki konsantrasyonu ise 3 – 5 ppm arasındadır. Deniz suyunun içerdiği pek çok element içinde ilk bakışta önemli gibi gözükmeyen bor, jeokimyasal açıdan çok büyük miktarlar arz etmektedir. Doğada sırasıyla %19,10 - %20,31 ve %79,69 - %80,90 oranında bulunan ¹⁰B ve ¹¹B olmak üzere iki tane dengeli izotopu vardır.

Bor, element olarak doğada bulunmamakta, bunun yerine boratlar ve silikatlar olarak bulunmaktadır. Doğal olmayan elementel bor, amorf ve kristalin olmak üzere iki şekilde üretilebilmektedir. Amorf haldeki bor, koyu kahverengi, siyah ya da yeşilimsi sarı renkli, tatsız, kokusuz, toz halinde bir tuzdur. Kristalin haldeki bor ise parlak, sert, gevrek, katı ve siyah ya da sarımsı kahverengidir. Bor elementi kimyasal olarak incelendiğinde, 100 °C'de su, 700 – 750 °C üzerinde oksijen ve 840 °C üzerinde hidrojen ile reaksiyona girer.

3.3 Bor'un Kullanım Alanları

Ülkemizde bulunan hammaddeler içinde bor tuzları olarak tabir edilen maden grubunun ayrı bir yeri ve önemi bulunmaktadır. Çünkü ülkemiz dünya bor rezervinin yaklaşık olarak %65'ine sahip olup, dünyanın ikinci büyük üreticisi konumundadır.

Ayrıca bor yataklarımız, rezerv ve tenör açılarından, dünyanın en kaliteli yataklarıdır.

Üretilen bor minerallerinin %10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken, geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Element olarak doğrudan üretimde kullanılmadığı halde bileşikleri, gıda hariç hemen hemen bütün üretim alanlarında geniş uygulama alanına sahiptir.

Savunma, otomotiv, mikroelektronik, makine – imalat ve enerji gibi sanayilerde ileri teknolojinin gerektirdiği özel bor ürünleri kullanılmaktadır. Bordan üretilen ve önemli kullanım alanları olan bazı önemli bileşikleri arasında; bor karbür, ferrobör, borlu alaşımlar, bor-hidrürler, bor nitrür, çinko borat, boro silikat, alüminoboro silikat, alüminyum borat, amorf bor ve kristal bor yer almaktadır. Borun kullanımına ait bazı bilgiler aşağıda özetlenmiştir:

Cam Sanayii : Bor, pencere camı, şişe camı gibi sanayilerde ender olarak kullanılır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, borun rafine sulu/susuz boraks ya da kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılabilirliği yaygındır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamülüne katıldığında onun viskozitesini yükseltip, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından, ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam ürünlerine katılmaktadır.

Cam Elyafı : Ergimiş cama %7 bor oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak, sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazen de borik asitten yararlanılmaktadır. Kullanılan bor oksit daha çok yalıtıcı cam elyafı imalinde tüketilmektedir. Binalarda asbestin yerine ısı ve ses yalıtımında cam elyafı tercih edilmektedir.

Cam elyafları, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmakta olup, malzemenin de hafif olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle plastiklerde,

lastiklerde, elyaflarda, otomotiv, uçak ve diğer sanayi sektörlerinde çelik ve diğer metallerin yerine kullanılır.

Fiberoptik sanayiindeki lifler %6 borik asit içermektedir. Optik cam elyaf, ışık fotonlarının etkin biçimde transferlerini sağladığından, günümüzde telekomünikasyonda tercih edilmekte olup, kablo yerine kullanılmaktadır.

Borosilikat Camlar: Camın ısıya dayanımının artmasını ve cam imalatı sırasında çabuk ergimesinin önlenmesini sağlayan bor, aynı zamanda camın yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor, camı aside ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiğinin %0,5 ile %0,23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Ateşe dayanıklı Pyrex camlarda %13,5 B₂O₃ vardır. Cama genellikle boraks, kolemanit, borik asit halindeki karma ilaveyle borcam elde edilir. Otolar, fırınlar, çamaşır makinası gibi makinalarda bu tür camlar tercih edilir.

Seramik Sanayii : Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısısını azaltan borik oksit, %20'ye kadar kullanılmaktadır. Sulu boraks ve bazı hallerde borik asit veya susuz boraks da kullanılır. Mutfak aletleri, banyolar, su tankları, silahlar gibi bir çok alan emaye ile kaplanarak paslanmaları önlenmekte ve aside karşı dayanıklılıkları arttırılmaktadır.

Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3 – 24 oranında kolemanit halinde sırlara katılmaktadır.

Temizleme ve Beyazlatma Sanayii : Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat, beyazlatıcı etkisini arttırmak için ise toz deterjanlara %10 – 20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler : Bor kendisinin oksit olması, ergime ısısının 2300 °C'ye yakın olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici malzeme olarak kullanılır.

Borik oksit ve boratlar, selülozik maddelerde ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Özellikle çinko borat, boraks, amonyum florborat ürünleri olan yangın önleyiciler, antimuman trioksit ile birlikte kullanılmakta olup, dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı için tercih edilmektedir.

Tarım : Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini arttırmak veya önlemek maksadıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde bir çok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliğinin görüldüğü bitkilere susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre verilir. Ayrıca bitkilerde şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırdığı için büyümede etkilidir.

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi ya da toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

Metalurji: Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayiinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayiinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit, nikel kaplamada kullanılmaktadır.

Alaşımarda, özellikle çeliğin sertliğini arttırıcı olarak kullanılır. Bu konuda ferrobör oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşebilme yeteneğini geliştirmektedir.

Nükleer Uygulamalar: Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık olarak her bir bor atomu, bir nötron absorbe etmektedir.

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ^{10}B kullanılmaktadır.

Enerji Depolama : Isıl depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlığındaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüzün güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde, güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilir.

Bor, demir, ve nadir toprak elementleri bileşimi %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün, bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerdeki akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

Otomobil Hava Yastıkları ve Antifriz: Bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam süre 40 milisaniye'dir.

Ayrıca oto antifrizlerinde kullanılan boraks, demirli metallerin eriyikte korozyona uğramasını önlemektedir.

Atık Temizleme: Sodyum borohidrat, atık sularındaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Yakıt: Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor bileşikleri uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat pahalı ve toksik olup, yakıldıklarında çevresel sorunlar yaratan bor oksit açığa çıkarırlar.

$B_{10}H_{14}$ 'ün Lewis bazı içinde asetilen ile reaksiyona girmesi ile üretilen karboranlar olan N- heksil karboran'a geleceğin jet yakıtı gözüyle bakılmaktadır.

Sağlık : BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Bazı ülkelerde tabletler halinde bor üretimine başlanmıştır.

Diğer Kullanım Alanları: Ahşap malzeme koruması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa, bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayiinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor triflorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bor karbür ve bor nitrür, döküm çepelerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme olarak, püskürtme birimlerinde de aşınmaya dayanıklı malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Tekstil sanayiinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde olarak, boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde olarak, dericilikte kireç söktürücü madde olarak kullanılmaktadır.

Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayiidir.

3.4 Bor'un Canlılar Üzerindeki Etkileri

Bor, bir çok bitkinin normal gelişimi için gerekli yedi yararlı besinden biridir (Keren & O'Connor, 1982). Bitkilerin beslenmesinde almaları gerekli element olan borun gereken miktarı azdır. Bor, yeterli görülen konsantrasyon aralığının üstündeki değerlerde zehir etkisi gösterip, ürün verimini azaltır (Goldberg & Forster, 1991).

Doğada borun zehir etkisi, bor yetersizliği kadar yaygın değildir. Zehir etkisi üç koşulda oluşur (Gupta et al., 1985).

- 1- Toprağın doğal olarak sahip olduğu yüksek bor miktarı veya doğal olarak biriken bor durumunda.
- 2- Yüksek bor içeriğine sahip minerallerle gübreleme sonucu.
- 3- Toprakta bor birikmesine sebep olacak şekilde yüksek bor içerikli sulama suyu kullanıldığında.

Bitkiler, toprak solüsyonundaki bor konsantrasyonuna doğrudan cevap verirken, toprak bileşenlerinin adsorpladığı bora dolaylı olarak cevap verirler. Bitkiler için borun kullanılabilirliğini etkileyen toprak faktörleri; solüsyon pH'ı, toprak türü, nem, sıcaklık, organik kısım ve kildir. Toprakta bor adsorplayan yüzeyler arasında kil mineralleri de bulunur (Goldberg, 1997).

Her bitkinin alması gereken ve sahip olduğu bor miktarı farklıdır. Baklagiller, pancar, elma gibi bitkilerin bor gereksinimleri yüksek; pamuk, tütün, marul, şeftali ve kiraz gibilerininki orta; tahıl, patates, ve çileğinkilerin azdır.

Vişne, elma, üzüm, fındık ve ceviz gibi meyvelerle fasulye, biber gibi sebzelerde yüksek miktarda, buğday ve öteki tahıl çeşitlerinde ise çok az bor vardır.

Gerektiğinde gübreye eklenen borla toprak zenginleştirilmektedir. Ne var ki toprak ve sudaki miktarı yükselir ve bu durum uzun süre devam ederse, bitkiye zarar verir, hatta herbisit etki göstererek kurumasına yol açar. Aşağıda, borun turuncgillere olan zehir etkisi ve elmadaki yetersizliği sonucu bitkilerde meydana gelen değişim görülmektedir.



Şekil 3.3 Bor'un Turuncgiller Üzerindeki Zehir Etkisi



Şekil 3.4 Bor Yetersizliğinin Elma Üzerindeki Etkisi

Bor, hayvan ve insan dokularında düşük konsantrasyonlarda bulunur. Hayvan hücrelerinde bulunan miktarı yaklaşık olarak 1 ppm kadardır. Fakat bilinen temel bir biyokimyasal görevi yoktur. İnsanlar günlük diyetlerinde en çok sebze ve meyvelerden 10- 20 mg civarında bor alırlar (Rajakovic & Ristic, 1996).

İçme suyu 1 ppm'den fazla bor miktarını nadiren içerir ve genelde 0,1 ppm'den daha az bor bulundurur. İnsan tüketimi için bu konsantrasyonun zararsız olduğu gözönünde tutulmuştur (Rajakovic & Ristic, 1996).

Dünya Sağlık Örgütü insanın alması gereken günlük bor miktarını uzun yıllar 1- 3 mg ile sınırlamıştır, ama çeşitli araştırma ve yayınlara dayanarak bu miktarı 1 – 13 mg/gün olarak yükseltmiştir.

Henüz insanlar için yararlı bir gıda olduğunun farkına varılmamasına karşın, insan ve hayvan çalışmalarındaki son veriler borun mineral metabolizması, beyin fonksiyon ve performansı için ayrıca osteoporoz ve osteoartrit önlenmesinde önemli olduğunu göstermektedir (Kelly & D., 1997).

Bor, başta kalsiyum ve D vitamini olmak üzere vücut minerallerinin düzenlenmesinde rol oynar, kalsiyum ve magnezyumun azalmasını önleyerek kemik yapısını korur. Atletik yapının gelişmesi ve sportif performans için tablet şeklinde bor alındığı bilinmektedir. Mikrop öldürücü, yara kurutucu etkileri de bulunmaktadır.

Bunların yanında kısa sürede ve yüksek miktarlarda bor alınınca veya tozuna maruz kalınca, kusma, ishal, baş dönmesi, titremeler gibi zehirlenme belirtileri gözlenirken, deride döküntüler oluşur, karaciğer, böbrekler ve merkezi sinir sisteminde bozukluklar ortaya çıkar.

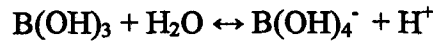
3.5 Bor Adsorpsiyonu

Borun toprak ve toprak mineralleri üzerindeki adsorpsiyonunu tanımlayan pek çok model yaklaşımı bulunmaktadır. Langmuir, Freundlich denklemleri gibi izoterm denklemleri denel modellerdir. Bunların parametreleri, sadece deneylerin yapıldığı belli koşullar için geçerlidir. Yüzey kompleksleşme modelleri kimyasal modeller olup, yüzey türlerini, kimyasal tepkimeleri, kütle denkliliklerini ve yük denkliliklerini tanımlamaktadır (Goldberg, 1997).

Borun amorf demir oksit üzerinde hem trigonal $B(OH)_3$, hem de tetragonal $B(OH)_4^-$ şeklinde adsorplanabildiği ATR - FTIR spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir (Su & Suarez, 1995).

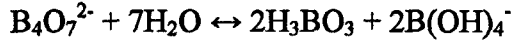
Borik asit çok zayıf olup, monobazik asittir ve borat anyonu oluşturmak için bir tane (OH) alarak, Lewis asidi gibi davranır (Goldberg, 1997).

Borik asidin seyreltik sulu çözeltileri baskın bir şekilde monomerik disosiye olmamış $B(OH)_3$ moleküllerini içerir (Rajakovic & Ristic, 1996).



Toprak tarafından bor adsorpsiyonu çözelti pH'ına bağlıdır. Tabaka silikat kil mineralleri, topraklarda bor adsorplayan önemli yüzeylerdir. Kil mineralleri, çözelti pH'ı arttıkça bor adsorpsiyonunda artış gösterip, çözelti pH'ı 8-10 arasında iken adsorpsiyon maksimumu verirler. Bor adsorpsiyonu, adsorpsiyon pH'ı üzerindeki pH değerlerinde azalır (Goldberg, 1997).

$B(OH)_4^-$, boraks gibi alkali metal boratların temel anyonudur (Rajakovic & Ristic, 1996).



Ca-montmorillonit, Ca-illit, ve Ca-kaolinit üzerine bor adsorpsiyonu pH ve çözeltideki bor derişimine bağı olarak incelenmiştir. Killerin ilgisinin $B(OH)_4^-$ borat anyonuna daha fazla olduğu, pH 9-9,7 aralığında maksimum adsorpsiyona erişildiğı bulunmuştur. Belirlenen adsorpsiyon maksimumları, Ca-kaolinit, Ca-montmorillonit ve Ca-illit için sırasıyla 2,94, 11,8, ve 15,1 $\mu\text{mol/g}$ olarak bulunmuştur (Keren & Mezuman, 1981).

Ca ve Na-montmorillonit ile Ca ve Na-illit üzerine pH 9'da bor adsorpsiyonuna NaCl ve $CaCl_2$ çözeltileri etkisi araştırılmıştır. Ca iyonlu killerde adsorpsiyonun fazla olduğu, illitin montmorillonitten daha fazla adsorpladığı ve iyon şiddetiyle adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir (Keren & O'Connor, 1982).

Yukarıdaki bilgiler ışığında gerçekleştirilen bu çalışmanın nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Çeşitli bor işleme endüstrileri ya da bor madenlerinden, gübrelerden, yıkama sularından ve sulama sularından yüksek derişimde bor, toprağa ve yer altı sularına karışmaktadır.
- İçme sularındaki yüksek bor derişimleri de insan ve hayvan sağlığını tehdit etmektedir.

Dolayısıyla bu çalışmada amaç, doğal killer ve uzun zincirli alkil amonyum tuzlarıyla modifiye edilerek hazırlanan kil tabanlı adsorplayıcıları kullanarak, sulu çözeltiden borun uzaklaştırılmasını sağlamak ve bunun için en uygun adsorplayıcıyı bulmaktır. Ayrıca, bor adsorpsiyonuna pH ve iyon şiddetinin etkilerini incelemek de çalışmadaki hedefler arasında yer almaktadır.

BÖLÜM 4 MATERYAL VE YÖNTEM

4. Denel Çalışmalar

4.1 Kil Örneklerinin Hazırlanması

Bu çalışmada adsorplayıcı olarak kullanılan kil örneklerinden bentonit, Edirne/Enez kaynaklıdır. Doğal sepiyolit, Eskişehir'den alınmıştır. Bunların yanısıra kullanılan illit, MTA'dan sağlanmıştır.

Bentonit, illit ve sepiyolit örneklerinin katyon değişim kapasiteleri, amonyum asetat yöntemine göre önceden yapılan bir çalışmayla belirlenmiştir (Akçay & Yurdakoç, 2000). Bu kil örneklerine ait özellikler aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo 4.1 Kil Örneklerinin Özellikleri

Örnek	KDK (meg / 100g kil)	B.E.T. Yüzey Alanı (m ² / g)	d ₀₀₁ Å
Bentonit	97	73	7,6286
İllit	49	200	10,1062
Sepiyolit	82	292	12,5614

4.2 Organo-Killerin Hazırlanması

Öncelikle, amin tuzları olan nonilamonyum klorür ve dodesilamonyum klorür hazırlanmıştır.

- 1- Nonilamonyum klorür, (C₉H₁₉-NH₃Cl), (M. A. = 179,73 g/mol): Nonilamin (Fluka katalog no: 74400) ve HCl'in (Fluka katalog no: 84426) etkileştirilmesi sonucu elde edilmiştir. HCl, nonilamin üzerine damla damla damlatılarak

eklenmiştir. Amin tuzu saflaştırıldıktan sonra modifikasyon işleminde kullanılmıştır.

- 2- Dodesilamonyum klorür, ($C_{12}H_{25}-NH_3Cl$), (M. A. = 221,82 g/mol): Dodesilamin (Fluka katalog no: 44170) ve HCl yukarıda anlatıldığı gibi etkileştirilerek hazırlanmıştır. Tepkime,



şeklindedir.

Kil örneklerinin modifikasyonu için her kil, kendi KDK'nden 5 meg daha fazla olacak şekilde organik amin tuzları ile etkileştirilmiştir. Bunun için kil örnekleri uygun derişimdeki dodesilamin ve nonilamin tuzlarıyla karıştırılmıştır. Bu işlemde kil örneklerinin amin tuzlarıyla mekanik bir çalkalayıcıda 24 saat çalkalanması sağlanmıştır. Çalkalama işlemi sonunda çözeltideki kolloidal kilin az miktarda etanol (Fluka katalog no: 02897) ile çökmesi sağlanarak süzgeç kağıdıyla süzölmüştür. Kil pastası, süzöntünün Cl^- testi negatif sonuç verene kadar etanol-su ve saf su ile defalarca yıkanmıştır. Modifiye örnekler $50^\circ C$ 'de kurutulduktan sonra, kullanılmak üzere öğütölmüştür.

Dodesilamonyum illitin (DI) hazırlanmasında kullanılan amin tuzunun miktarı için aşğıdaki hesaplama yapılmıştır:

$$100 \text{ g kil başına kullanılan amin tuzu (g)} = \frac{(1 \text{ meg org. kat.}) \times (\text{kilin KDK} + 5) \times (\text{tuzun M.A.})}{\text{Org. kat. M.A.}}$$

$$\text{İllitin KDK} = 49 \text{ meg} / 100 \text{ g kil}$$

$$100 \text{ g illit başına kullanılan dodesilamonyum klorür (g)} = \frac{(186,37 \cdot 10^{-3}) \times (49 + 5) \times (221,82)}{186,37}$$

$$= 11,978 \text{ g} / 100 \text{ g kil}$$

$$10 \text{ g kil için} = \frac{10 \times 11,978}{100} = 1,1978 \text{ g} / 10 \text{ g kil}$$

Nonilamonyum illit (NI) için gerekli amin tuzu miktarı ise:

$$\begin{aligned} 100 \text{ g illit başına kullanılan} & \quad (144,28 \cdot 10^{-3}) \times (49 + 5) \times (179,73) \\ \text{nonilamonyum klorür (g)} & = \frac{\quad}{144,28} \\ & = 9,705 \text{ g / 100 g kil} \end{aligned}$$

$$10 \text{ g kil için} = \frac{10 \times 9,705}{100} = 0,9705 \text{ g / 10 g kil}$$

Modifikasyon işleminde kullanılan organik amin tuzları miktarları aşağıdaki tablodaki gibidir.

Tablo 4.2 Modifikasyon İşleminde Kullanılan Organik Amin Tuz Miktarları

Organik Amin Tuzu	Bentonit	İllit	Sepiyolit
Nonilamonyum Klorür	1,8332 g	0,9705 g	1,5637 g
Dodesilamonyum Klorür	2,2626 g	1,1978 g	1,9298 g

Modifiye killere ait özellikler ise Tablo 4.3'de görülmektedir. Tabloda yer alan organik madde içerikleri C, H ve N element yüzdeleri olarak element analiz cihazında belirlenmiştir.

Tablo 4.3 Modifiye Killerin Özellikleri

Örnek	B.E.T. Yüzey Alanı (m ² /g)	d ₀₀₁ Å	% OC	%N	%H
DB	10	18,0590	16,825	1,428	3,298
NB	51	13,6890	6,994	0,583	1,250
DI	100	18,3916	6,409	0,580	2,614
NI	136	14,4815	3,557	0,400	1,847
DS	178	12,4701	13,104	0,941	1,425
NS	171	12,0960	1,899	0,018	2,958

4.3 Kil Örneklerinin Yüzey Karakterizasyonu

4.3.1 Yüzey Alanı Ölçümleri

Tüm örneklerin yüzey alanı değerleri ve tek tabaka kapasiteleri Chemnitz Teknik Üniversitesi'nde Sorptomatic 1990 Model Gaz Adsorpsiyon cihazı kullanılarak, N₂ gazının 77 K'de örnekler üzerindeki adsorpsiyonu-desorpsiyonu izoterminden elde edilen verilerin B.E.T. metoduyla değerlendirilmesi sonucunda belirlenmiştir. Bunun için öncelikle, örnekler 130 °C'de iki saat vakuma maruz bırakılıp, daha sonra 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyonu uygulanmıştır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi sonuçlar bölümünde yer almakta olup, aşağıdaki tabloda örneklerin yüzey alanları ve tek tabaka kapasiteleri görülmektedir.

Tablo 4.4 Kil Örnekleri ve Modifiye Killerin Tek Tabaka Kapasitesi ve Yüzey Alanı Değerleri

Örnek	Tek Tabaka Kapasitesi (cm ³ / g)	Yüzey Alanı (m ² / g)
Bentonit	16,67	73
DB	2,42	10
NB	11,54	51
İllit	46,06	200
DI	22,89	100
NI	31,25	136
Sepiyolit	67,07	292
DS	40,97	178
NS	39,34	171

4.3.2 X-Işını Toz Kırınımı Analizleri

Kil örnekleri ile organo-killerin bazal aralık değerleri, XRD yöntemiyle PTS 3000 (2θ = 3-10° aralığında), HZG 4 (2θ = 8-63° aralığında), (Chemnitz Teknik Üniversitesi/ Almanya) marka cihaz kullanılarak saptanmıştır. XRD ölçümlerine ait kırınım desenleri sonuçlar bölümünde bulunmaktadır. Kil örneklerinin ve organo-killerin bazal aralık değerleri ise sırasıyla Tablo 4.1 ve Tablo 4.3'de verilmiştir.

4.3.3 Termogravimetrik Analizler

Termogravimetrik analizler, Shimadzu TGA-50 Termogravimetric Analyser marka cihazda yapılmıştır. Kullanılan cihazın bazı teknik özellikleri aşağıda verilmiştir:

Terazi türü: Askılı yatay band

Sıcaklık aralığı: Oda sıcaklığı-1000 °C

Kullanılan termoçift: Kromel-alumel

Örnekleme aralığı: (Dara dahil) 1g

Duyarlık: 0,001 mg

Kütle ölçümü: ± 20 mg

Termogravimetrik analizlere ait şekiller sonuçlar bölümünde yer almaktadır.

4.4 FTIR Spektroskopisi Analizleri

FTIR spektroskopisi, adsorpsiyon öncesi boraks ve borik asit için, kil örnekleri ve organo-killer için de adsorpsiyon öncesi ve sonrası uygulanmıştır.

FTIR spektroskopisi analizleri, Perkin Elmer marka FTIR spektrometresinde, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alınmıştır. 1 mg'lık örnekler, 110 °C'de kurutulmuş olan 100 mg KBr (Fluka katalog no: 60090) içerisinde agat havanda öğütülüp, preslenerek tablet haline getirilmiştir. Boraks, borik asit, kil örnekleri ve organo-killere ait spektrumlar, sonuçlar bölümünde sunulmuştur.

4.5 Bor'un Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu

Tüm adsorpsiyon deneylerinde adsorplanan bor için, borik asit (H_3BO_3) (Fluka katalog no: 15665) ya da boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (Fluka katalog no: 72002) çözeltileri kullanılmış olup, bor adsorpsiyonu kesikli yöntemle, sabit sıcaklıkta su çalkalamalı bir çalkalayıcıda yürütülmüştür.

4.5.1 Azometin-H Yöntemiyle Bor'un Denge Derişiminin Belirlenmesi

Adsorpsiyon sonrasında borun denge derişimi Azometin-H yöntemi ile UV spektrofotometrik olarak $\lambda = 414$ nm'de, SHIMADZU UV-1601 Model UV-Görünür

Bölge Spektrofotometresi kullanılarak saptanmıştır. Azometin-H yönteminin uygulanmasında aşağıdaki çözeltiler kullanılmıştır:

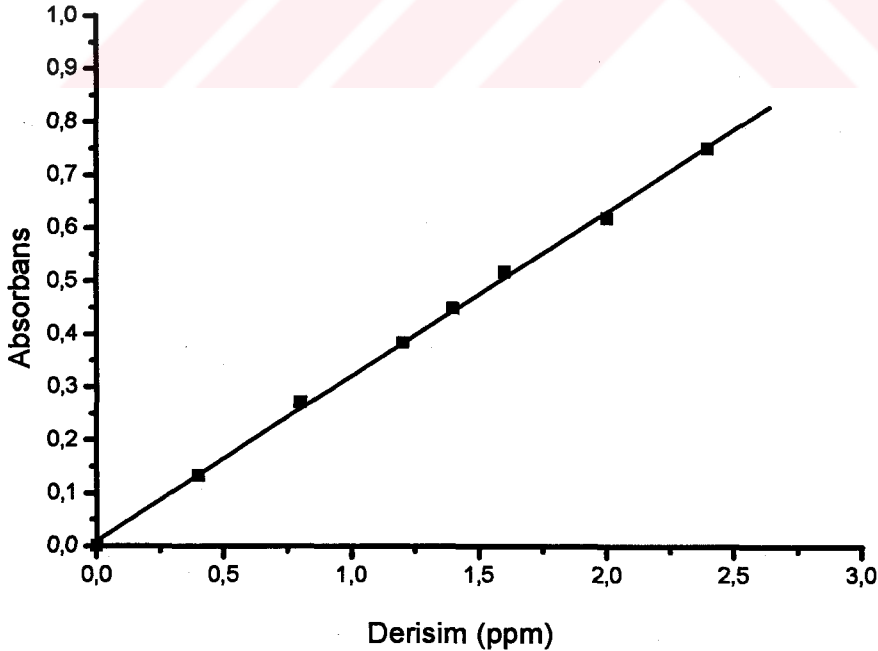
Standart Bor Çözeltisi: 100 ppm bor içeren stok çözeltiden 4 ppm bor çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden uygun seyreltmeler yapılarak, çalışma eğrisi oluşturulmuştur.

Azometin-H Çözeltisi: 1 g Azometin-H sodyum tuzu ($C_{17}H_{12}NaO_8S_2$) (Fluka katalog no: 11637) ve 3 g L(+) askorbik asit ($C_6H_8O_6$) (Merck katalog no: 1.00127.0250) saf suda çözülerek, 100 ml'ye tamamlanmış ve çözelti plastik kaptaki saklanmıştır.

Tampon Çözelti (pH=5,9): Sitrik asit (Fluka katalog no: 27487) (28,88 ml 0,002 M) ve sodyum sitrat (Merck katalog no: 1.11037.9050) (19,41 ml 0,001 M) karıştırılarak, saf suyla 100 ml'ye tamamlanmıştır.

Reaktif Çözeltisi : Azometin-H ve tampon çözeltilerinin eşit hacimleri analiz öncesinde karıştırılmıştır.

Kalibrasyon için hazırlanan çözeltilerin derişimlerine karşı absorbans değerleri grafiğe alınarak aşağıdaki çalışma eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 4.1 Bor'un Çalışma Eğrisi

4.5.2 Kil Örnekleri Üzerine Bor Adsorpsiyonu

Öncelikle, adsorplayıcı olarak kullanılan bentonit (B), illit (İ) ve sepiyolit (S) 110 °C'de bir saat süreyle kurutulmuş ve nem kaybetmeleri sağlanmıştır. Bu işlemde sonra, oda sıcaklığına gelen kil örneklerinden 0,1g alınarak, başlangıç derişimleri 4-175 ppm bor olan çözeltilerin 25 mL'si ile plastik çalkalama şişelerinde etkileşmeleri sağlanmıştır. Çözeltiler 25 °C'de, 3 saat süreyle çalkalandıktan sonra, 3000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj işleminin ardından, berrak kısımdaki denge sonrası bor derişimi, Azometin-H yöntemi ile UV spektrofotometrik olarak saptanmıştır (Rump & Krist, 1992). Başlangıç derişimleri ile denge derişimleri arasındaki fark ise adsorplanan miktar olarak alınmıştır.

4.5.3 Organo-Killer Üzerine Bor Adsorpsiyonu

Bu deney serisinde adsorplayıcı olarak, modifiye edilmiş kil örnekleri olan organo-killer kullanılmıştır. Bunlar, nonilamonyum bentonit (NB), nonil amonyum illit (NI), nonilamonyum sepiyolit (NS), dodesilamonyum bentonit (DB), dodesilamonyum illit (DI) ve dodesilamonyum sepiyolit (DS)'tir. Organo-killere de kil örneklerindeki gibi kurutma işlemi uygulandıktan sonra, oda sıcaklığına gelmeleri için beklenmiştir. Bunun ardından, organo-killerden tartılan 0,1g'lık kısımlar plastik çalkalama şişelerine konmuş ve başlangıç derişimleri 1,4 -50 ppm bor olan 25 mL'lik çözeltilerle etkileştirilmiştir. Çözeltiler organo-killerle, 25 °C sıcaklıkta, 3 saat süreyle çalkalanıp, 3000 rpm'de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonrası Azometin-H yöntemi uygulanmış, çizilen çalışma eğrisi yardımıyla berrak kısımdaki denge sonrası bor derişimi hesaplanmıştır. Adsorplanan bor miktarı olarak, başlangıç derişimleri ile denge derişimleri arasındaki fark alınmıştır.

4.5.4 Bor Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Bu grup deneylerde adsorplayıcı olarak, tüm kil örnekleri ile organo-killerin nonil serisi olan NI, NB ve NS kullanılmıştır. Adsorplanan bor için ise, sabit derişimli 10 ppm bor çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden belli hacimlerde alınarak, başlangıç pH'ları NaOH (Fluka katalog no: 71692) ile ayarlanmış olan çözeltiler elde

edilmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamaları, 10 ppm bor derişimini değiştirmeyecek şekilde, NaOH çözeltisinin damlatılmasıyla yapılmıştır. pH değerleri, WTW Inolab marka pH-metre ile ölçülmüştür.

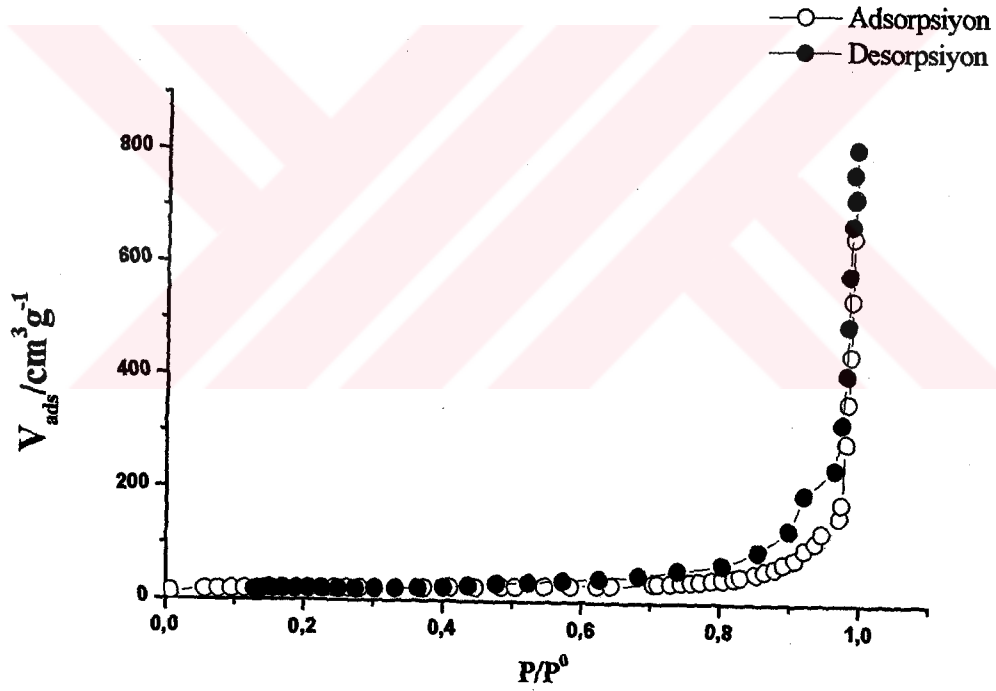
Hazırlanan değişik pH'lardaki çözeltilerden 25 mL alınıp, kısmen nemi giderilmiş 0,1 g'lık killere 25 °C sıcaklıkta, 3 saat süreyle çalkalanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında, çözeltiler 3000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenip, ayrılan sıvı kısmın tekrar pH'ı ölçülerek, denge pH'ları belirlenmiştir. Denge sonrası bor derişimleri ve adsorplanan bor miktarlarının bulunmasında, bundan önceki adsorpsiyon deneylerinde anlatılan yol izlenmiştir.

4.5.5 Sabit pH'da Bor Adsorpsiyonuna İyon Şiddeti Etkisi

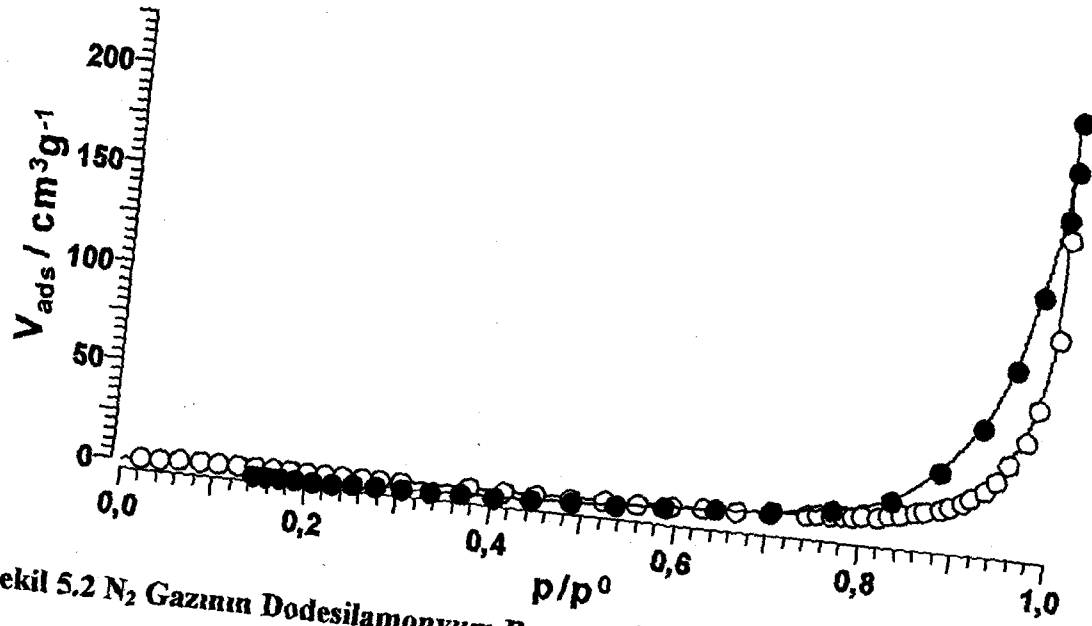
İyon şiddetinin bor adsorpsiyonuna etkisini göstermek için, adsorplayıcı olarak illit seçilmiştir. Bu deneyde çözeltilerin iyon şiddeti ayrı ayrı 0,1 M ve 1 M NaCl (Fluka katalog no: 71378) ile sabit tutulmuştur. Ayrıca aynı çözeltilerin pH değeri 8,50'de sabit tutularak çalışılmıştır. 110 °C'de bir saat süreyle kurutulan kil örneğinden, oda sıcaklığında iken 0,1g'lık kısımlar tartılıp, başlangıç derişimleri 4,5-85 ppm bor aralığında olan 25 mL hacmindeki çözeltilerle etkileşmeleri sağlanmıştır. Burada da çalkalama sıcaklığı 25 °C olup, çalkalama süresi 3 saattir. Adsorpsiyon sağlandıktan sonra, santrifüjleme yapılmış, denge sonrası ve adsorplanan bor miktarları belirlenmiştir.

Bölüm 5 SONUÇLAR

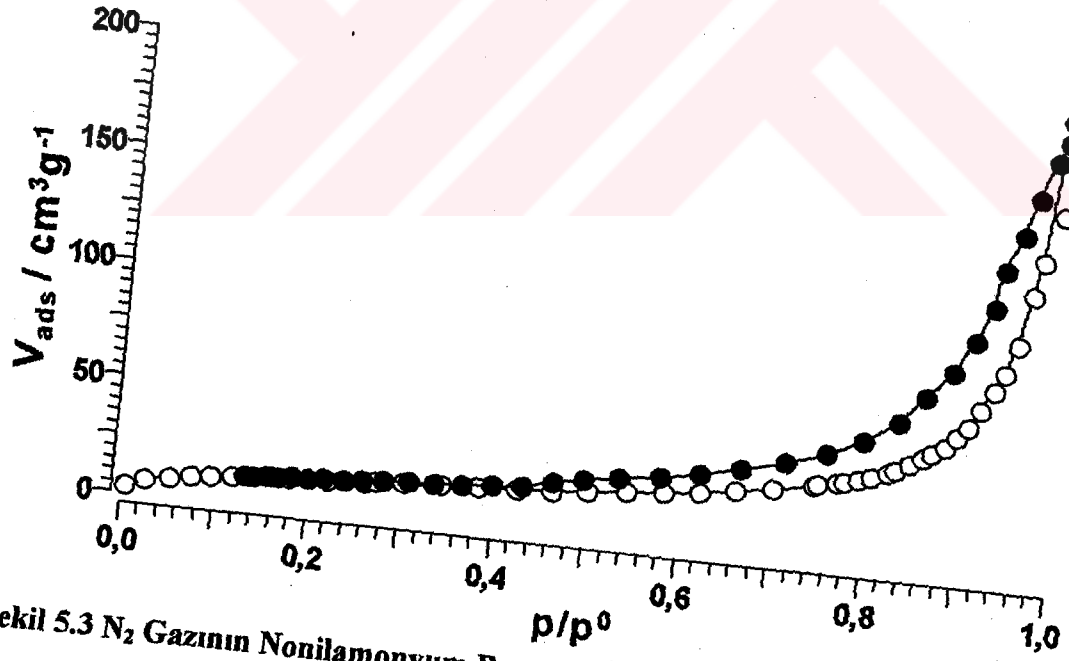
5.1 Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları ve Azot Gazı Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi



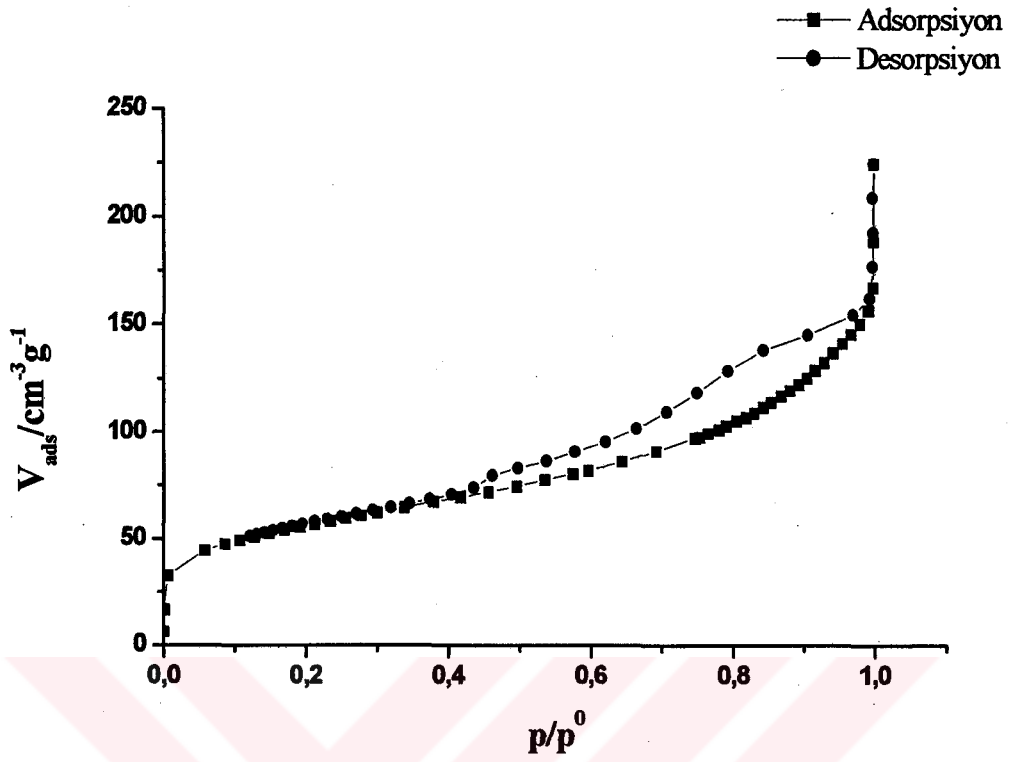
Şekil 5.1 N_2 Gazının Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi



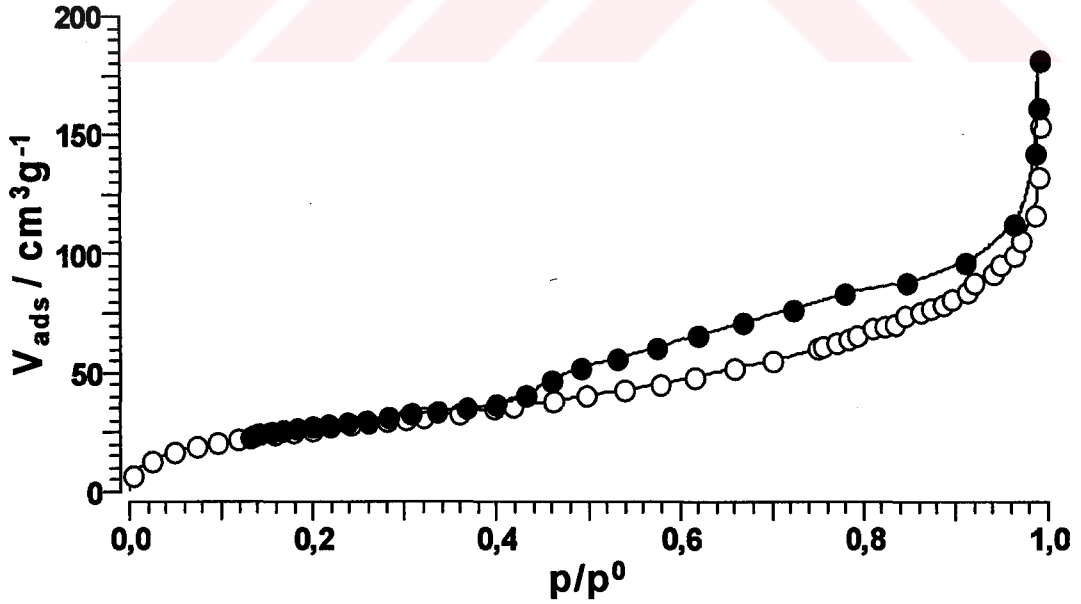
Şekil 5.2 N₂ Gazının Dodesilamonyum Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi



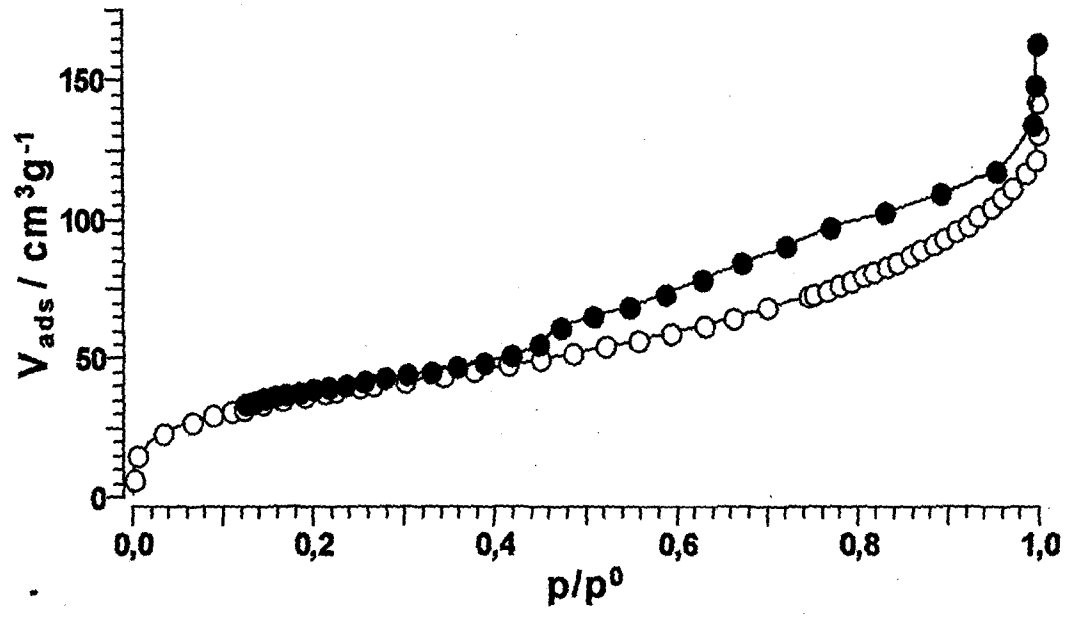
Şekil 5.3 N₂ Gazının Nonilamonyum Bentonit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi



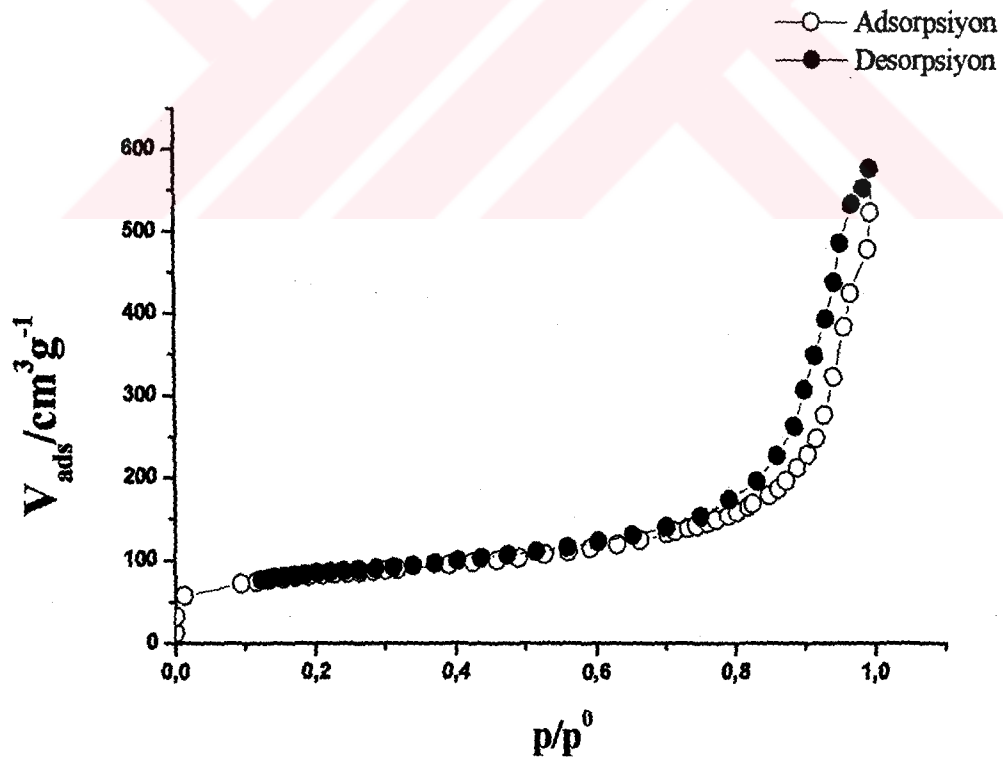
Şekil 5.4 N₂ Gazının İllit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi



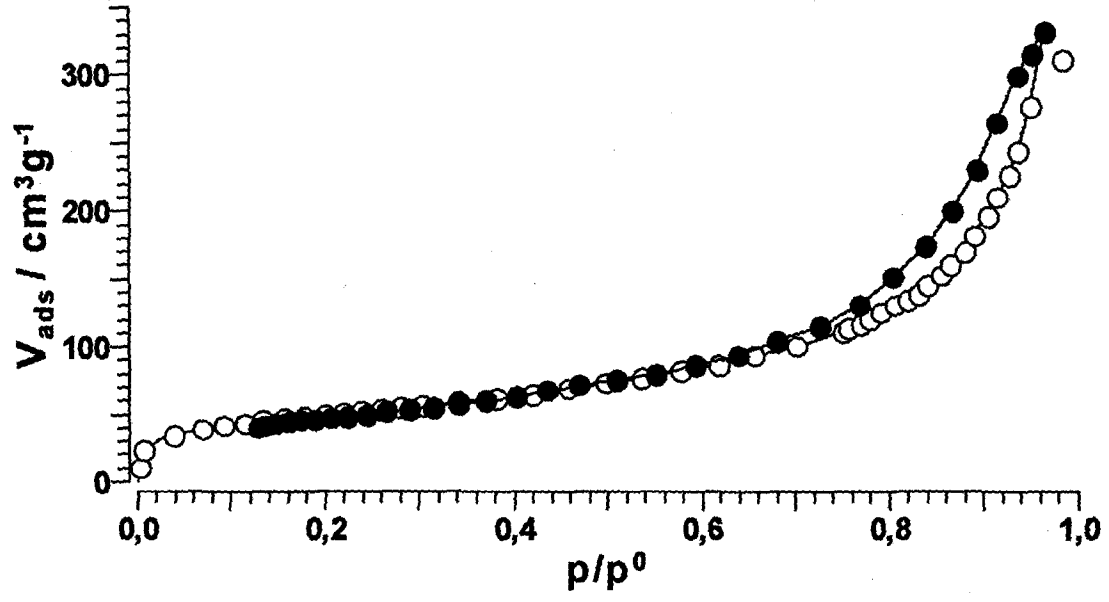
Şekil 5.5 N₂ Gazının Dodesilamonyum İllit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi



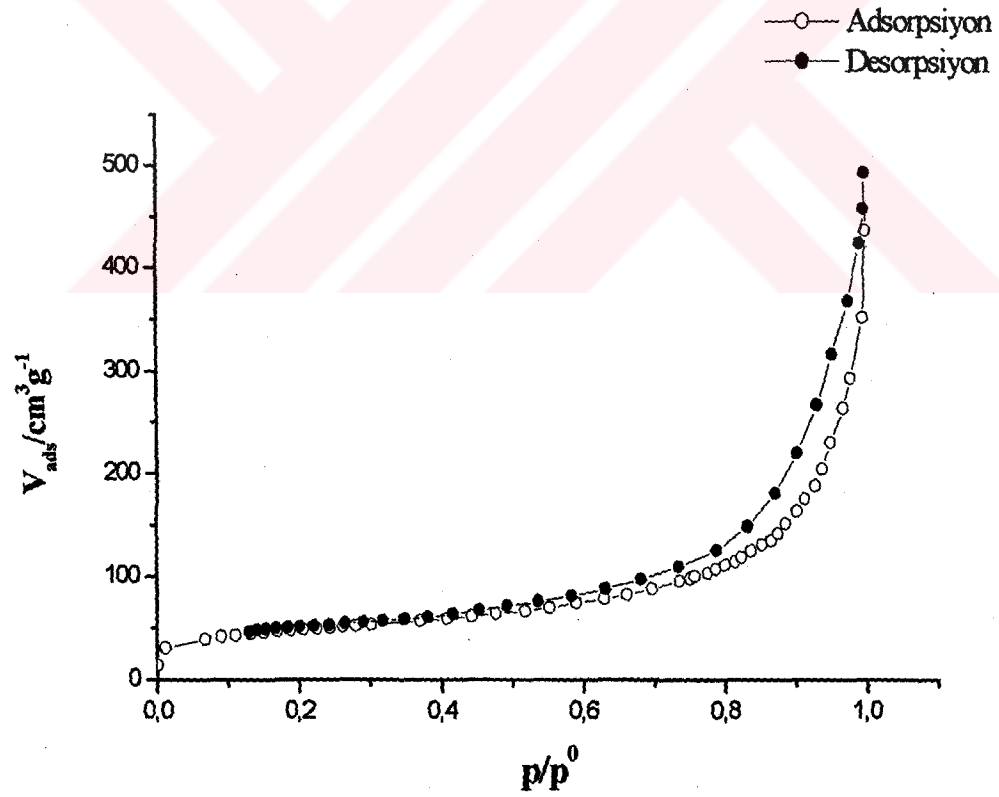
Şekil 5.6 N_2 Gazının Nonilamonyum İllit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermeleri



Şekil 5.7 N_2 Gazının Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermeleri

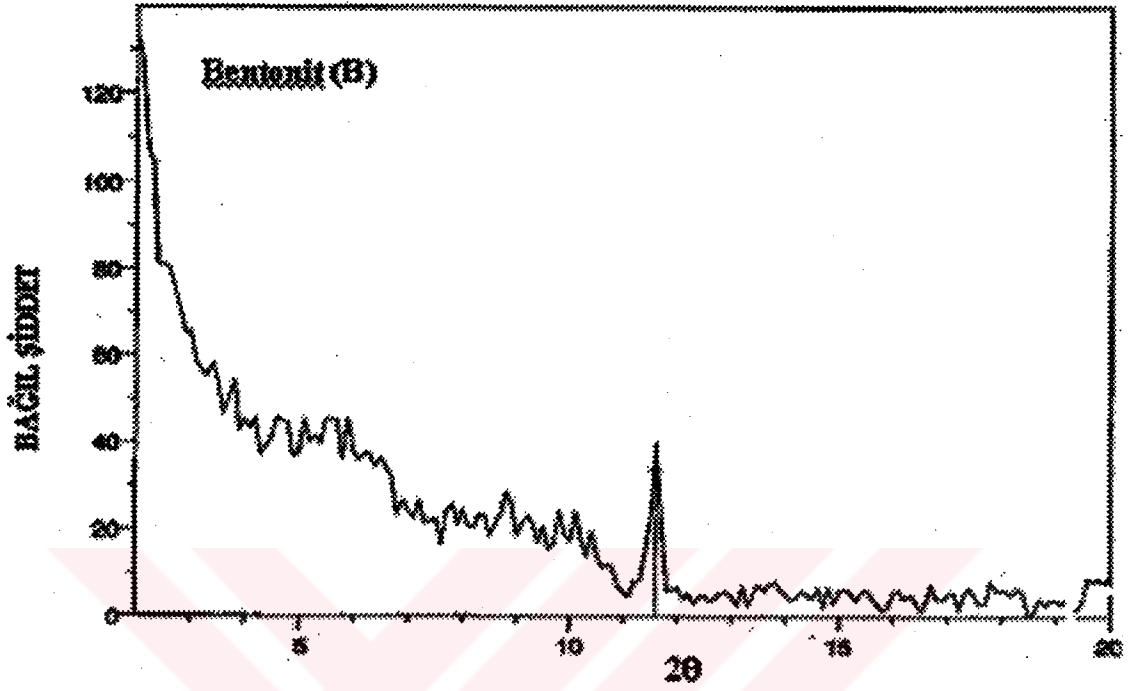


Şekil 5.8 N_2 Gazının Dodesilamonyum Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

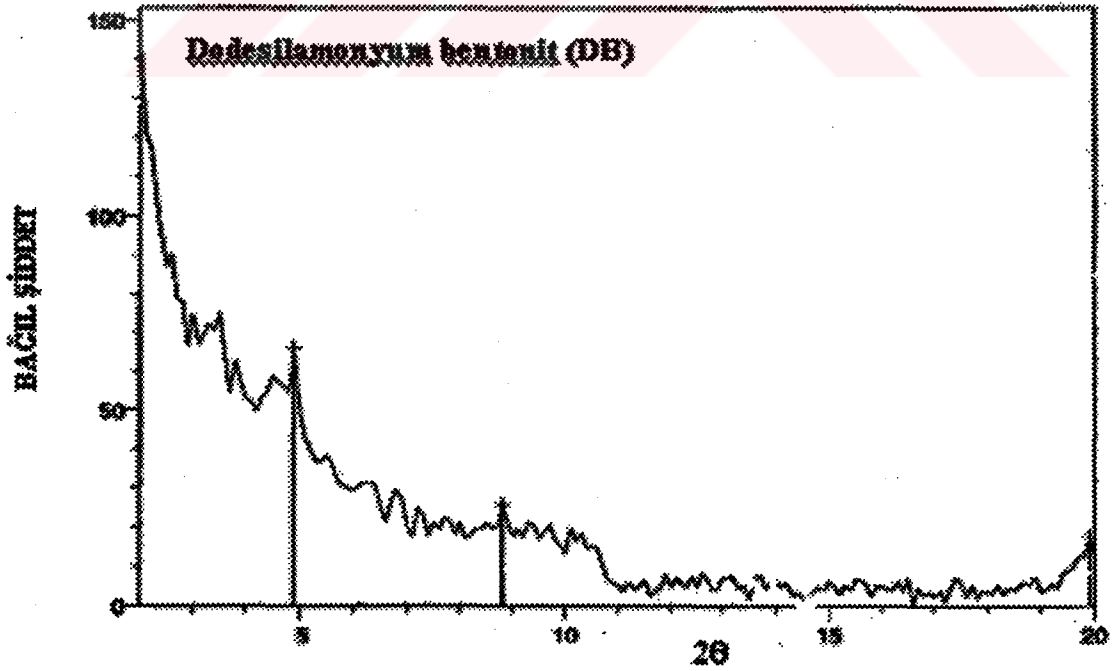


Şekil 5.9 N_2 Gazının Nonilamonyum Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

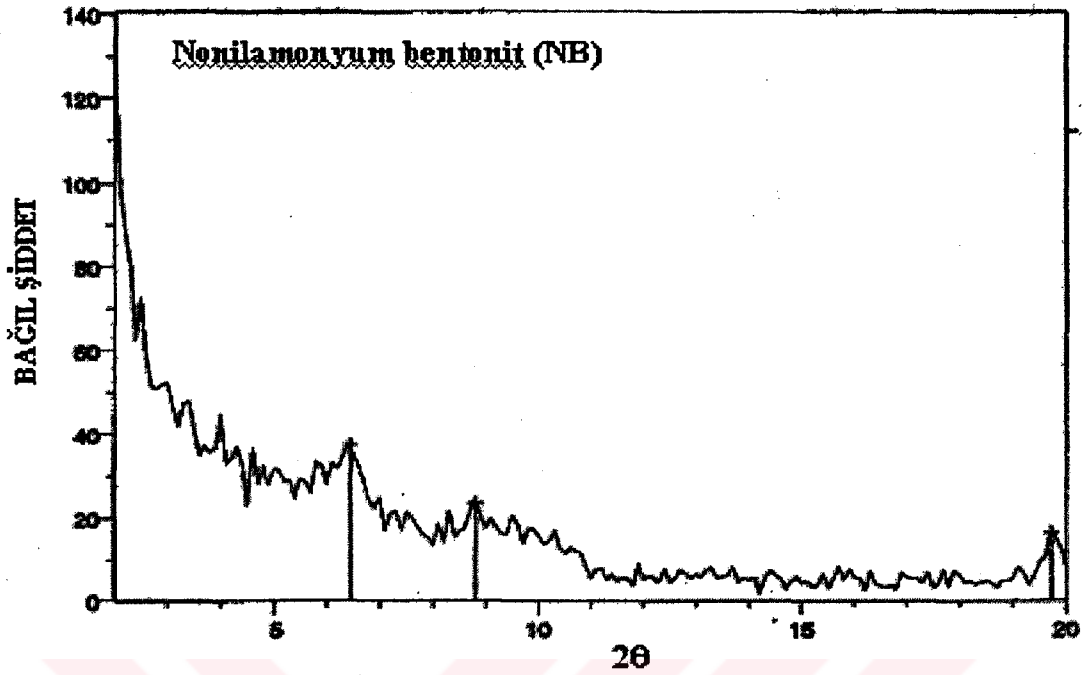
5.2 X-Işını Toz Kırınımı Analiz Sonuçları



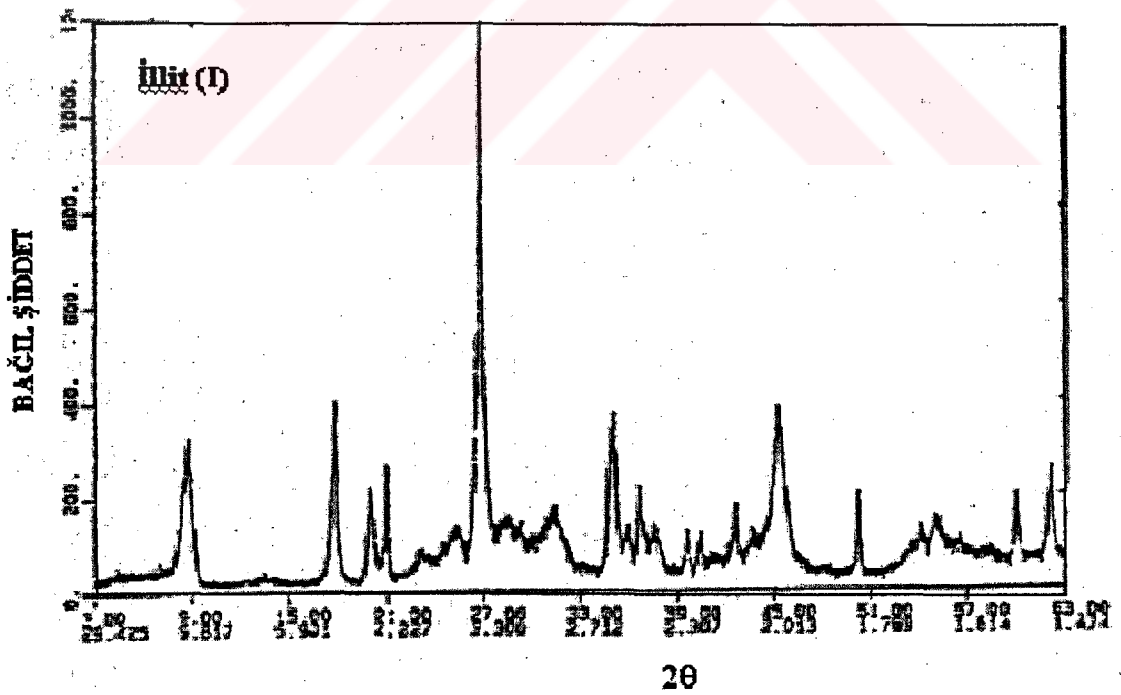
Şekil 5.10 Bentonitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni



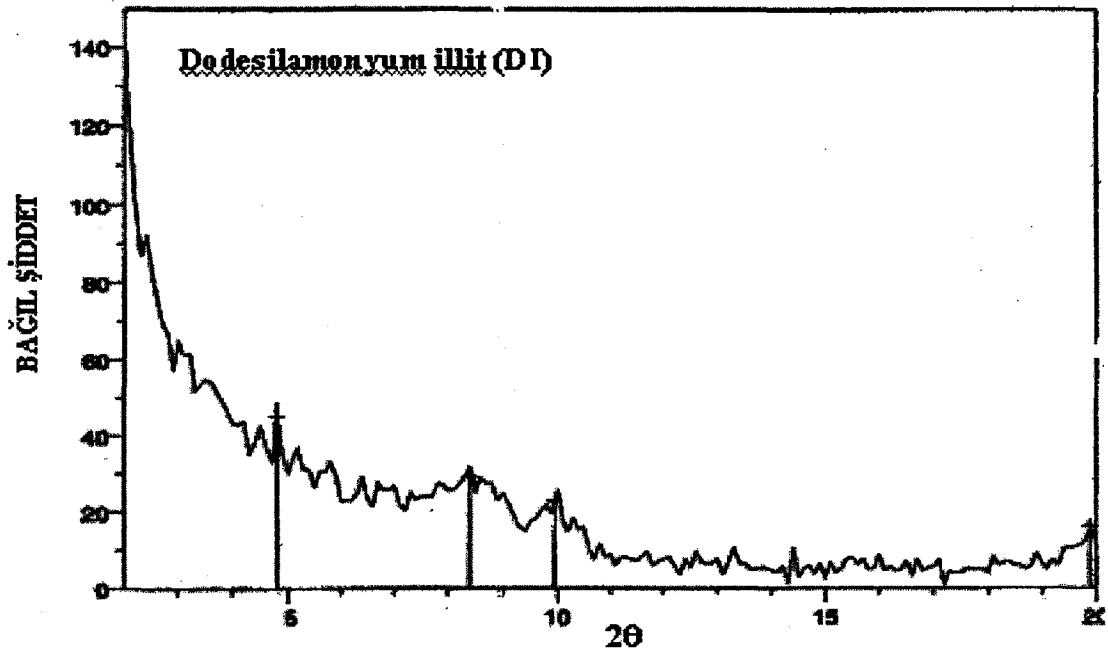
Şekil 5.11 Dodesilamonyum Bentonitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni



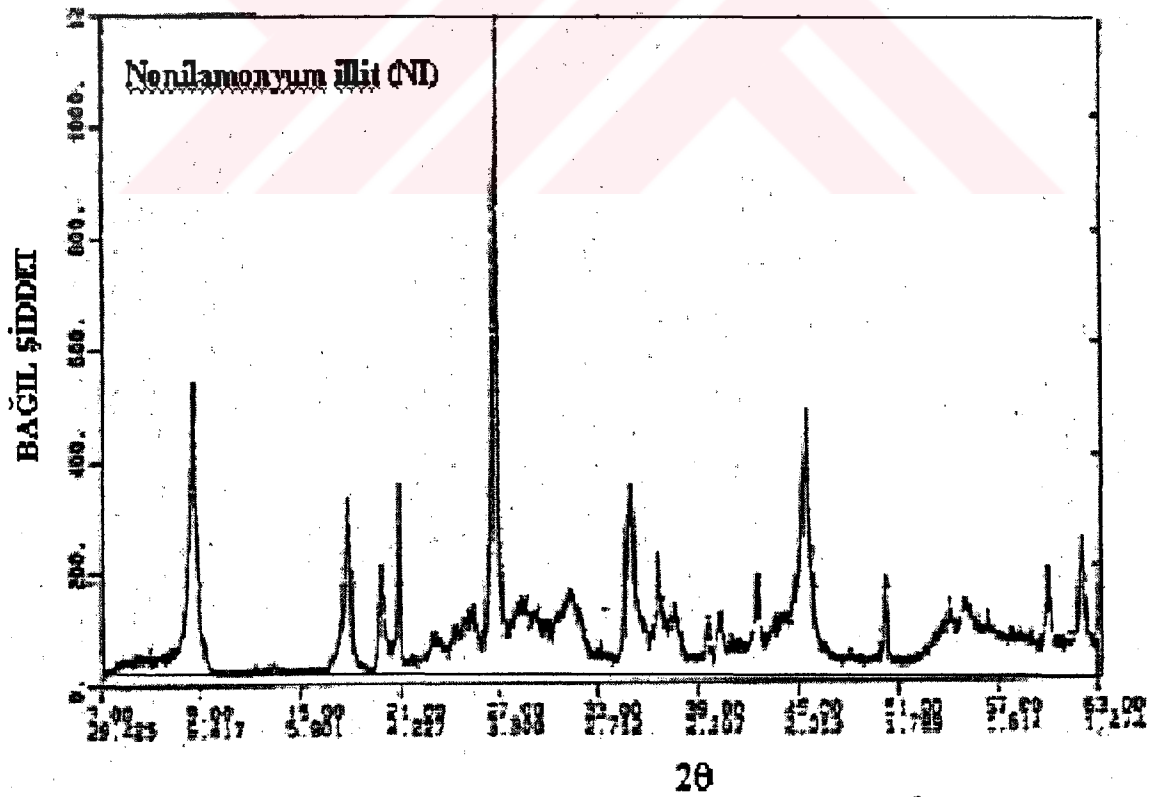
Şekil 5.12 Nonilamonyum Bentonitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni



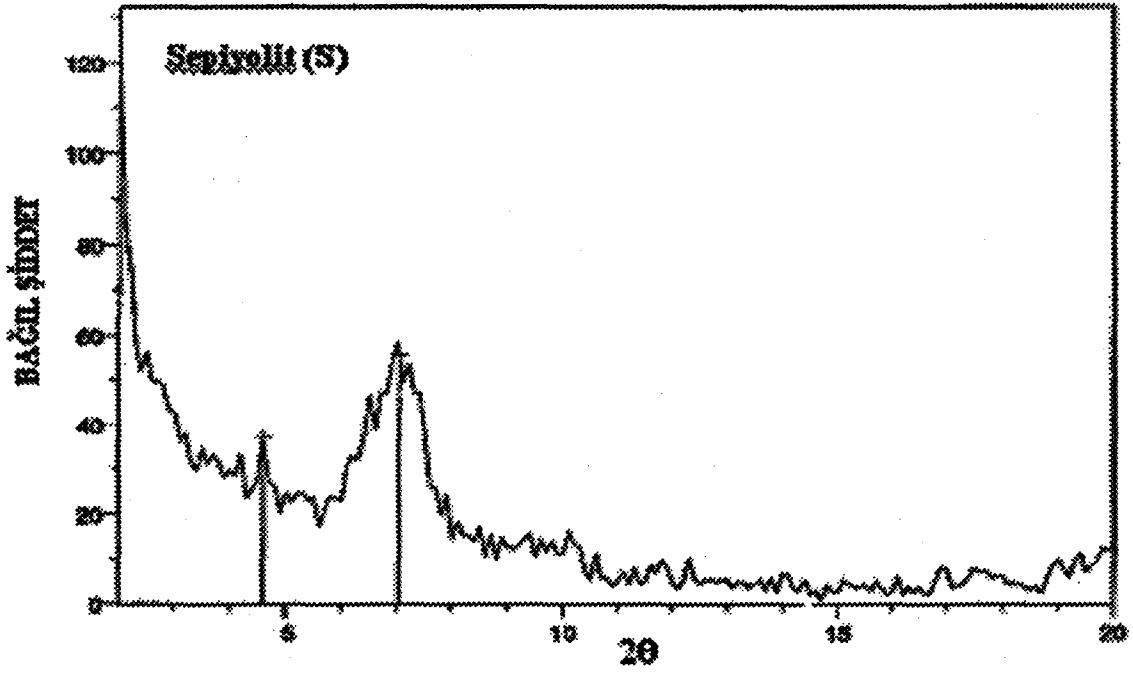
Şekil 5.13 İllitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni



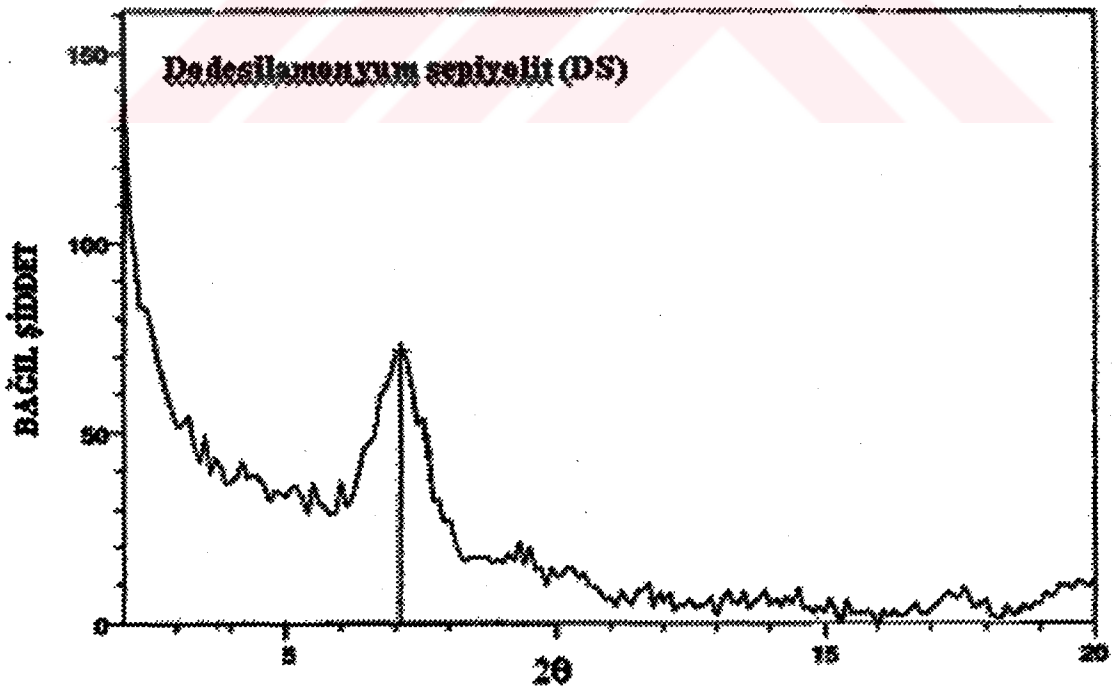
Şekil 5.14 Dodecylammonium İllitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni



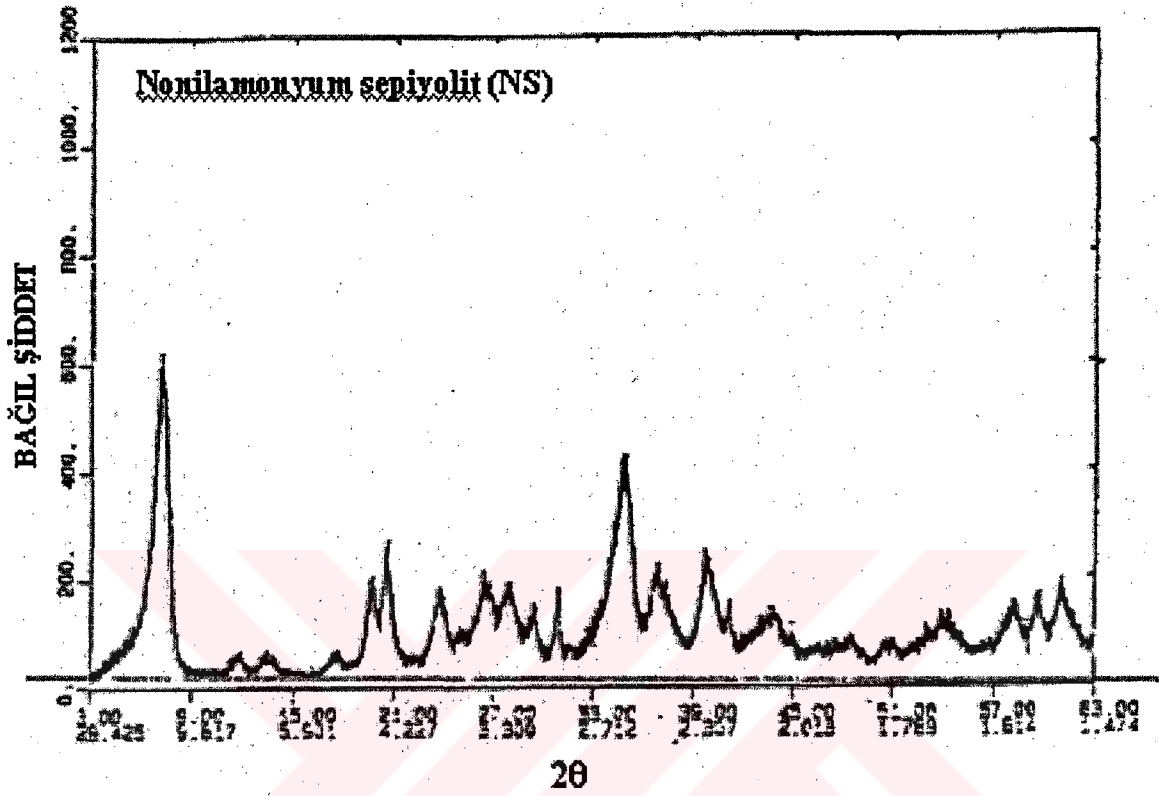
Şekil 5.15 Nonylammonium İllitin X-Işını Toz Kırınımı Deseni



Şekil 5.16 Sepiyolit'in X-Işını Toz Kırınımı Deseni



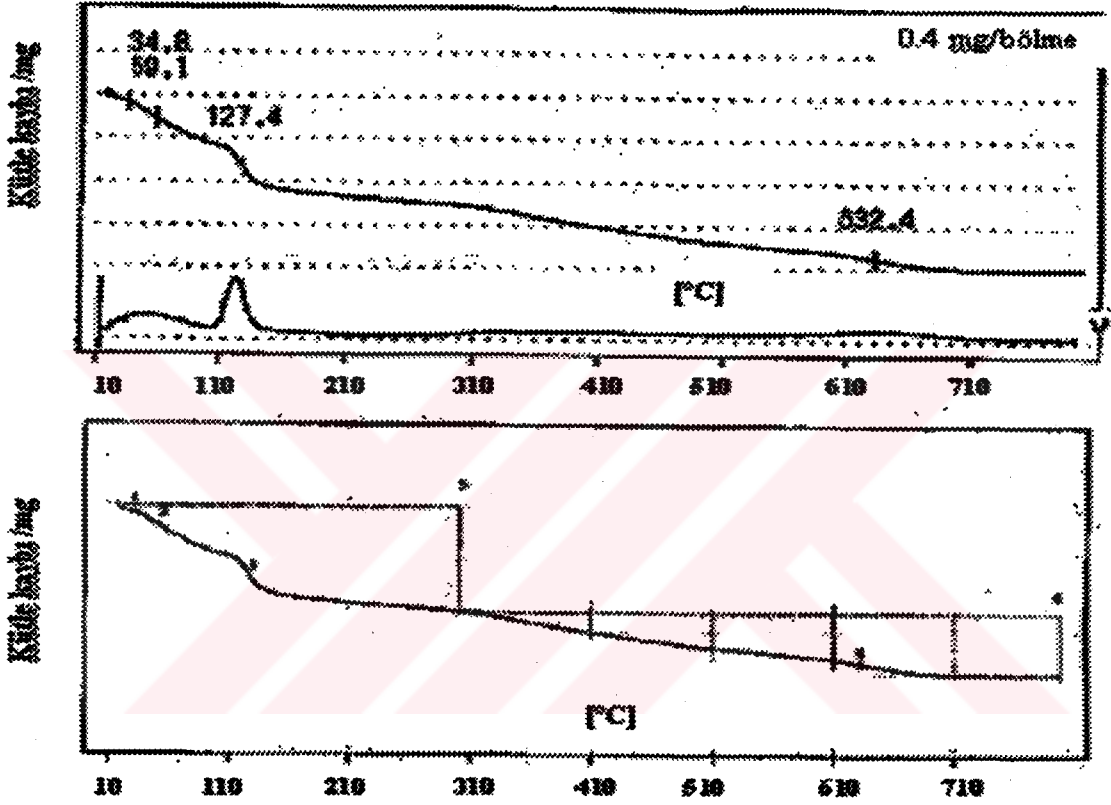
Şekil 5.17 Dodesilamonyum Sepiyolit'in X-Işını Toz Kırınımı Deseni



Şekil 5.18 Nonilamonyum Sepiyolit'in X-Işını Toz Kırınımı Deseni

5.3 Termogravimetrik Analiz(TGA) Sonuçları

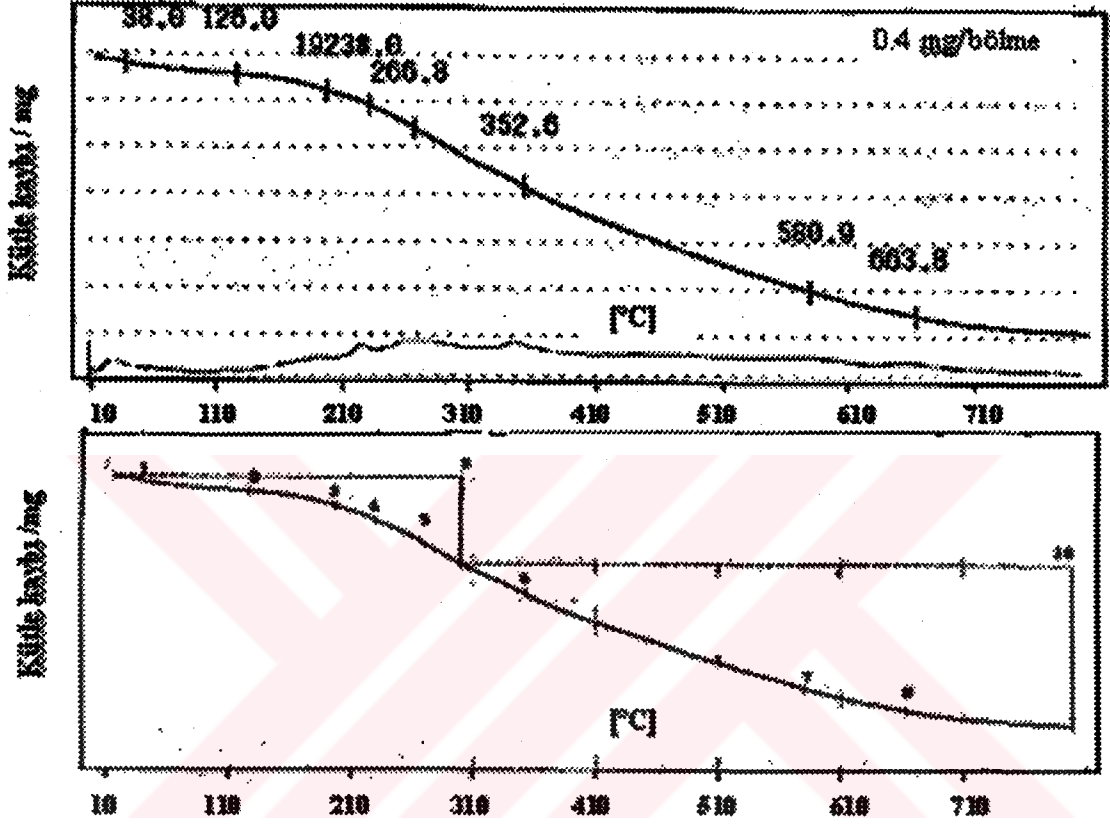
Örnek : Bentonit
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 10.9 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 10 °C /dk ısıtma hızıyla 10 °C'den 800°C'ye kadar



[SIC.]	SIC (°C)	Kütle (mg)	
1	34.8	-0.0841	
2	59.1	-0.2453	
3	127.4	-0.6901	
4	632.4	-1.5165	
[KÜTLE]	Ti (°C)	Ts (°C)	Kütle Değişimi (%)
5	18	300.1	-9.404
6	300.1	799.6	-5.412

Şekil 5.19 Bentonitin TGA Sonuçları

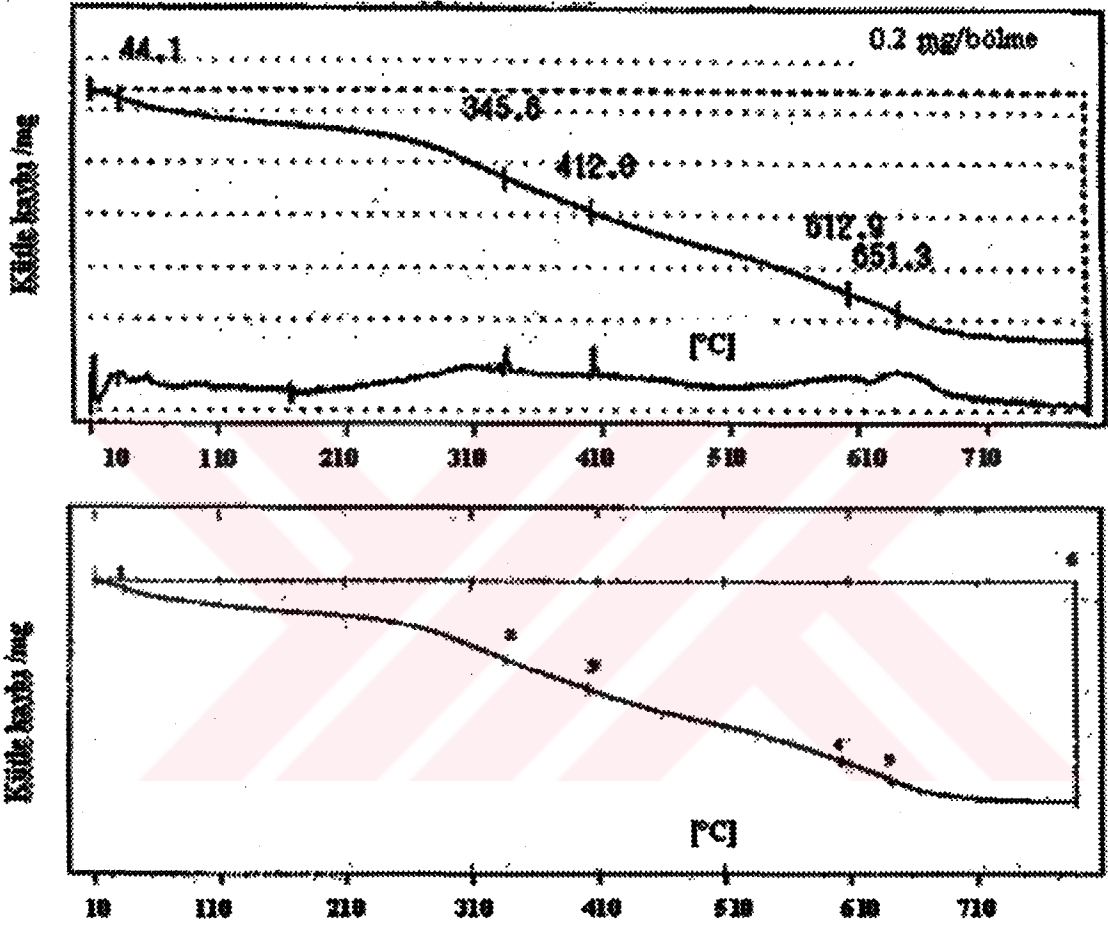
Örnek : DB
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 8.077 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 10 °C /dk ısıtma hızıyla 10 °C'den 800°C'ye kadar



[SIC.]	SIC (°C)	Kütle (mg)	
1	38	-0.04	
2	126	-0.1319	
3	197.8	-0.2714	
4	231	-0.3984	
5	266.8	-0.5935	
6	352.6	-1.0881	
7	580.9	-1.9706	
8	663.8	-2.1832	
[KÜTLE]	Ti (°C)	Ts(°C)	Kütle Değişimi (%)
9	16.3	299.9	-9.923
10	299.9	799.8	-18.78

Şekil 5.20 Dodesilamonyum Bentonitin TGA Sonuçları

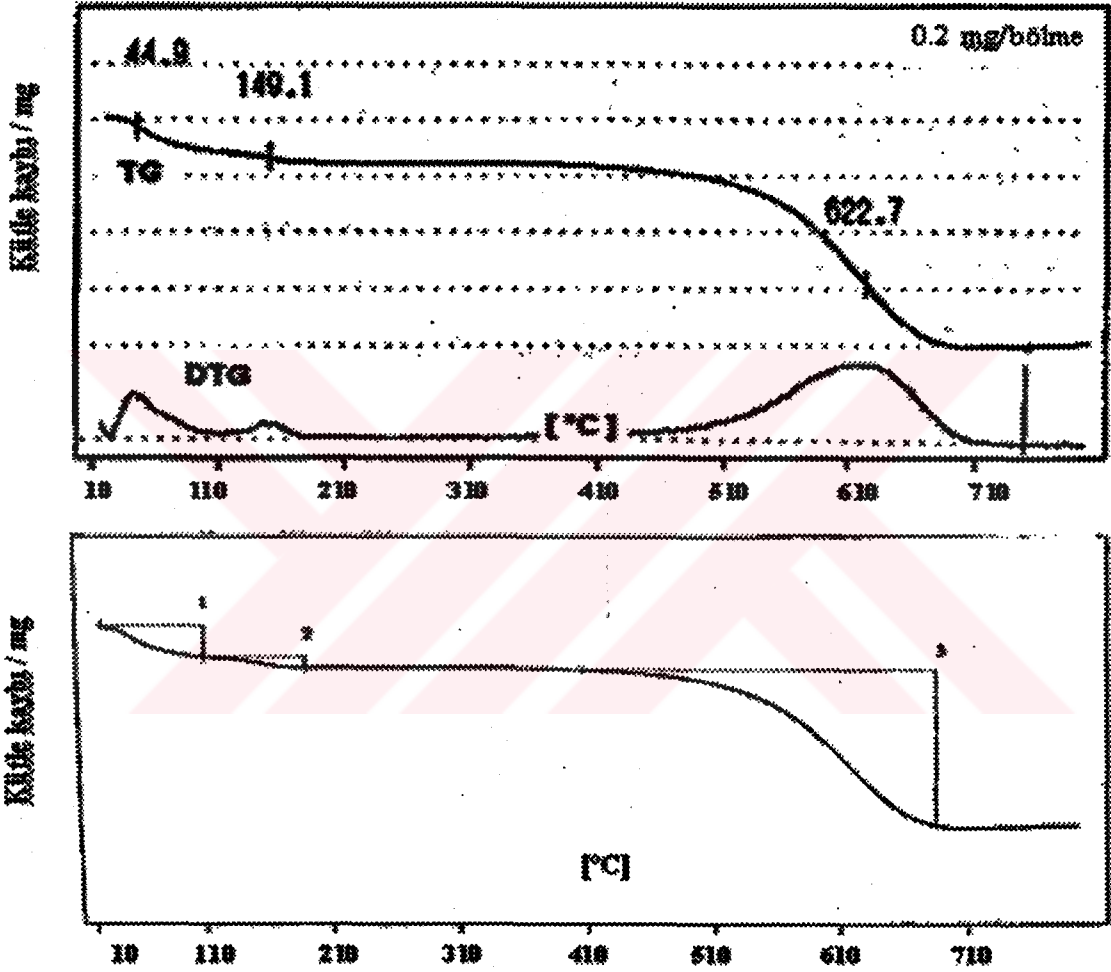
Örnek : NB
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 6.987 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 10 °C /dk ısıtma hızıyla 10 °C'den 800°C'ye kadar



[SIC.]	SIC (°C)	Kütle (mg)	
1	44.1	-0.0354	
2	345.6	-0.3423	
3	412	-0.4669	
4	612.9	-0.7752	
5	651.3	-0.8541	
[KÜTLE]	Ti (°C)	Ts (°C)	Kütle Değişimi (%)
6	20.3	799.6	-13.68

Şekil 5.21 Nonilamonyum Bentonitin TGA Sonuçları

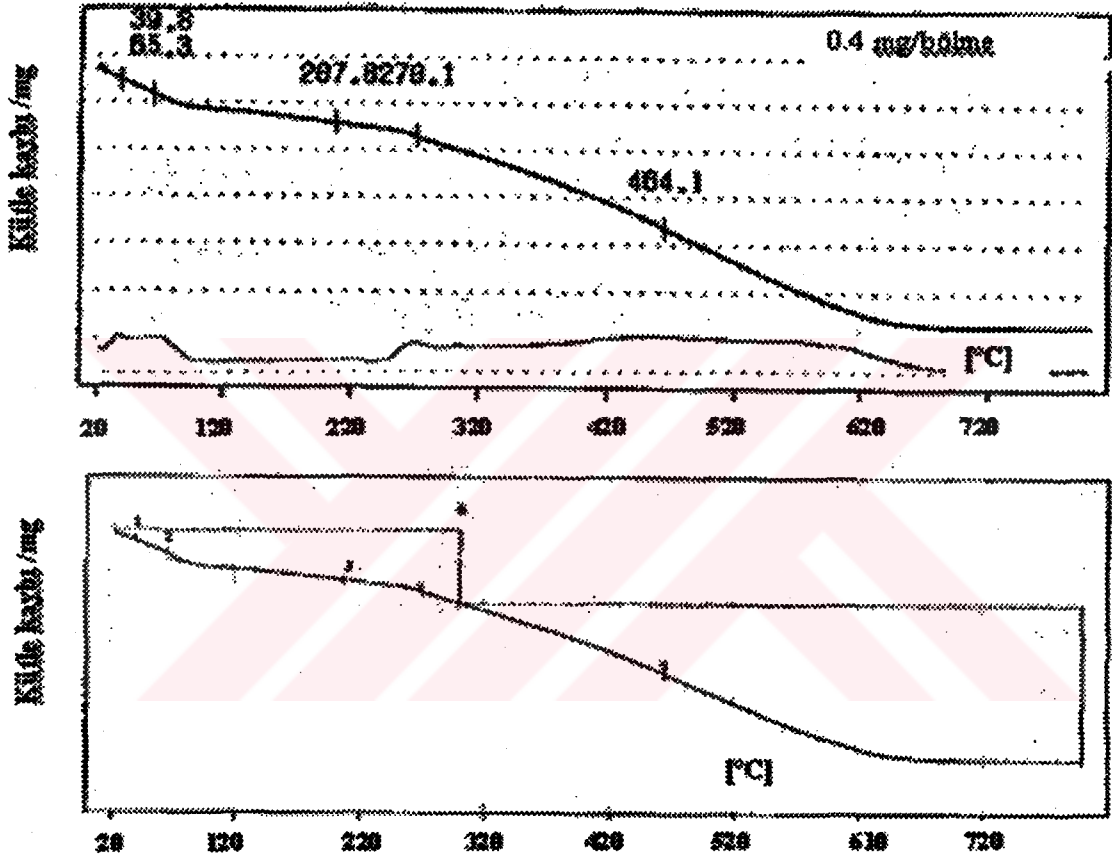
Örnek : İllit
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 17.34 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 15 °C /dk ısıtma hızıyla 15 °C'den 800°C'ye kadar



[KÜTLE]	Ti (°C)	Ts (°C)	Kütle Değişimi (%)
1	20.0	106.3	-0.73
2	106.3	186.2	-0.24
3	405.6	685.6	-3.64

Şekil 5.22 İllitin TGA Sonuçları

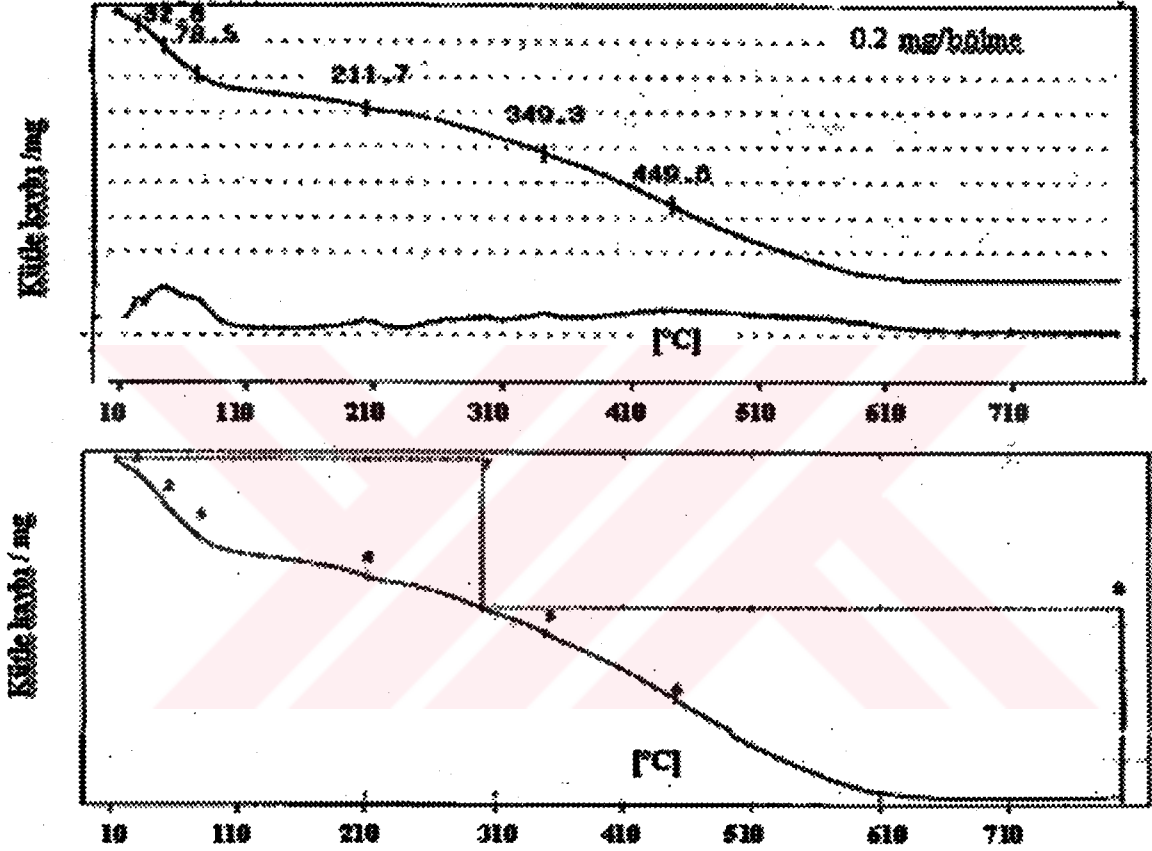
Örnek : DI
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 13.55 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 10 °C /dk ısıtma hızıyla 10 °C'den 800°C'ye kadar



[SIC.]	SIC (°C)	Kütle (mg)	
1	39.8	-0.0969	
2	65.3	-0.2212	
3	207.8	-0.4561	
4	270.1	-0.5682	
5	464.1	-1.351	
[KÜTLE]	Ti (°C)	Ts (°C)	Kütle Değişimi (%)
6	22.3	299.9	-4.98
7	299.9	799.8	-10.98

Şekil 5.23 Dodesilamonyum İllitin TGA Sonuçları

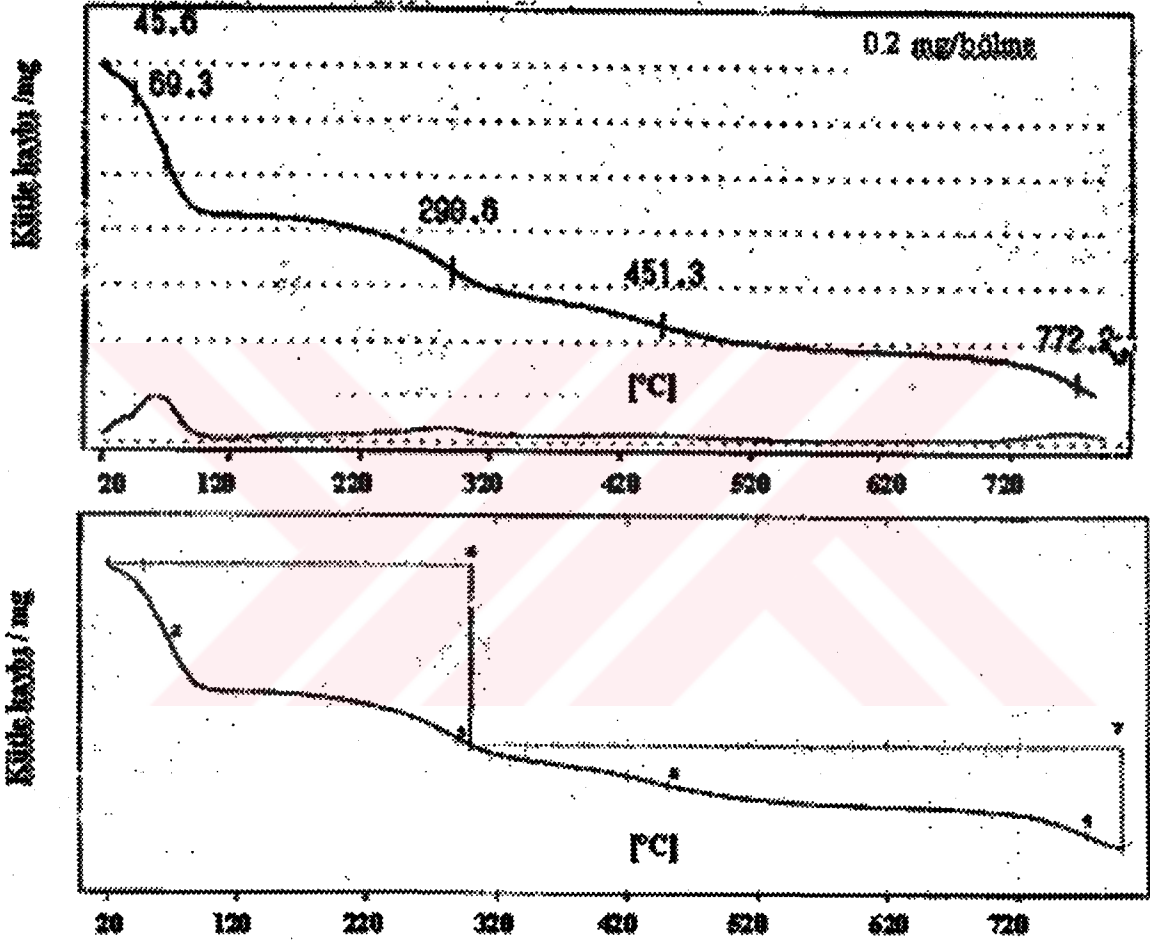
Örnek : NI
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 11.25 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 10 °C /dk ısıtma hızıyla 10 °C'den 800°C'ye kadar



[SIC.]	SIC (°C)	Kütle (mg)	
1	32.6	-0.0745	
2	51.8	-0.195	
3	78.5	-0.3604	
4	211.7	-0.548	
5	349.3	-0.8079	
6	449.6	-1.1057	
[KÜTLE]	Ti (°C)	Ts (°C)	Kütle Değişimi (%)
7	15.6	299.9	-6.111
8	299.9	799.8	-7.498

Şekil 5.24 Nonilamonyum İllitin TGA Sonuçları

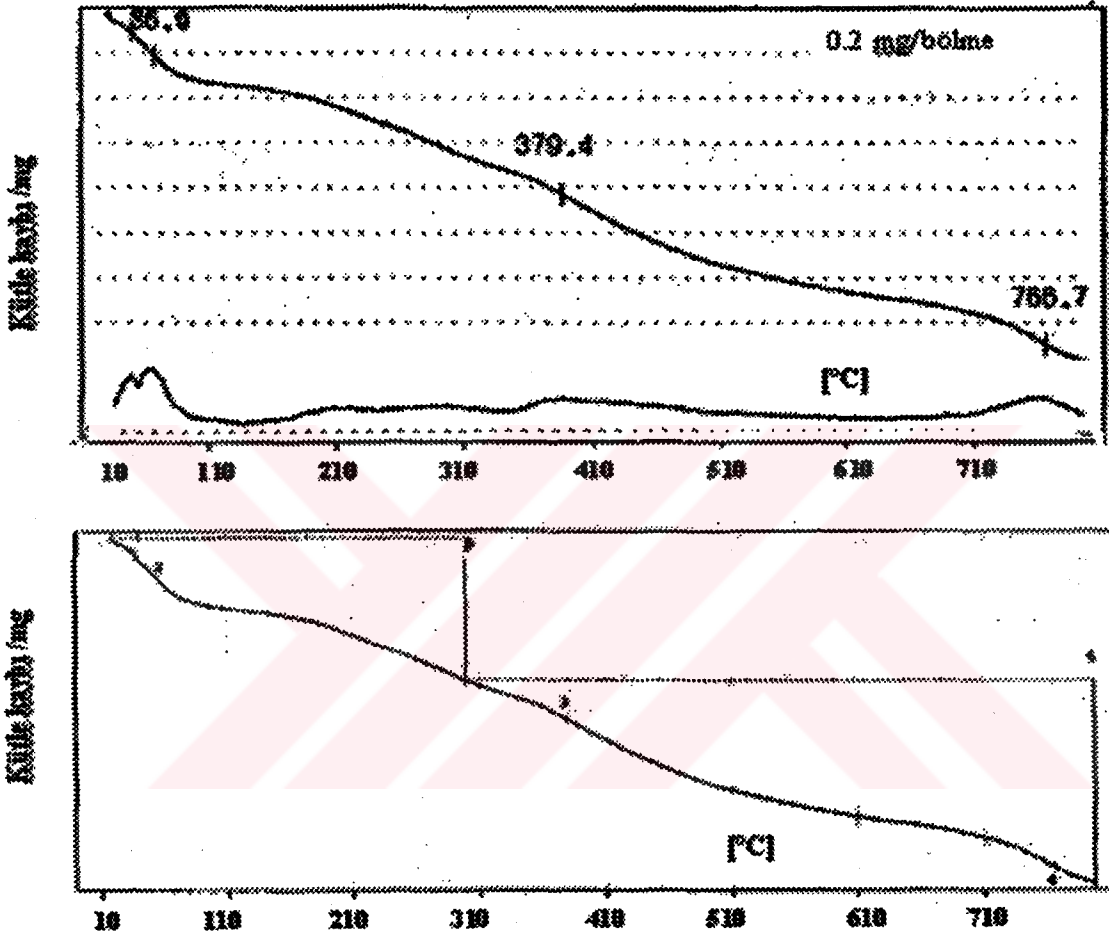
Örnek : Sepiyolit
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 8.19 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 10 °C /dk ısıtma hızıyla 10 °C'den 800°C'ye kadar



[SIC.]	SIC (°C)	Kütle (mg)	
1	45.6	-0.1006	
2	69.3	-0.3262	
3	298.6	-0.7355	
4	451.3	-0.9311	
5	772.2	-1.1414	
[KÜTLE]	Ti (°C)	Ts (°C)	Kütle Değişimi (%)
6	22	300	-9.317
7	300	799.5	-5.261

Şekil 5.25 Sepiyolit'in TGA Sonuçları

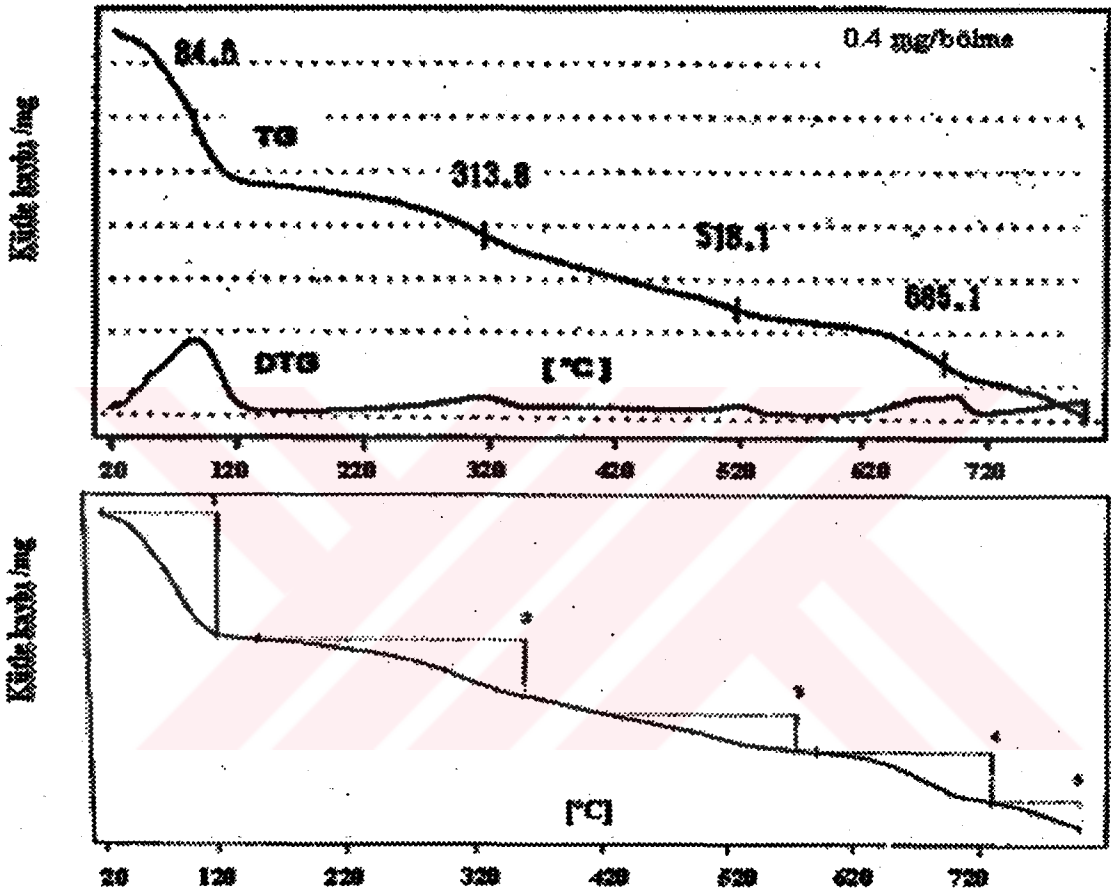
Örnek : DS
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 9.62 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 10 °C /dk ısıtma hızıyla 10 °C'den 800°C'ye kadar



[SIC.]	SIC (°C)	Kütle (mg)	
1	36.4	-0.0758	
2	55.9	-0.1858	
3	379.4	-0.8043	
4	766.7	-0.8043	
[KÜTLE]	Ti (°C)	Ts (°C)	Kütle Değişimi (%)
5	17.7	299.9	-6.522

Şekil 5.26 Dodesilamonyum Sepiyolit'in TGA Sonuçları

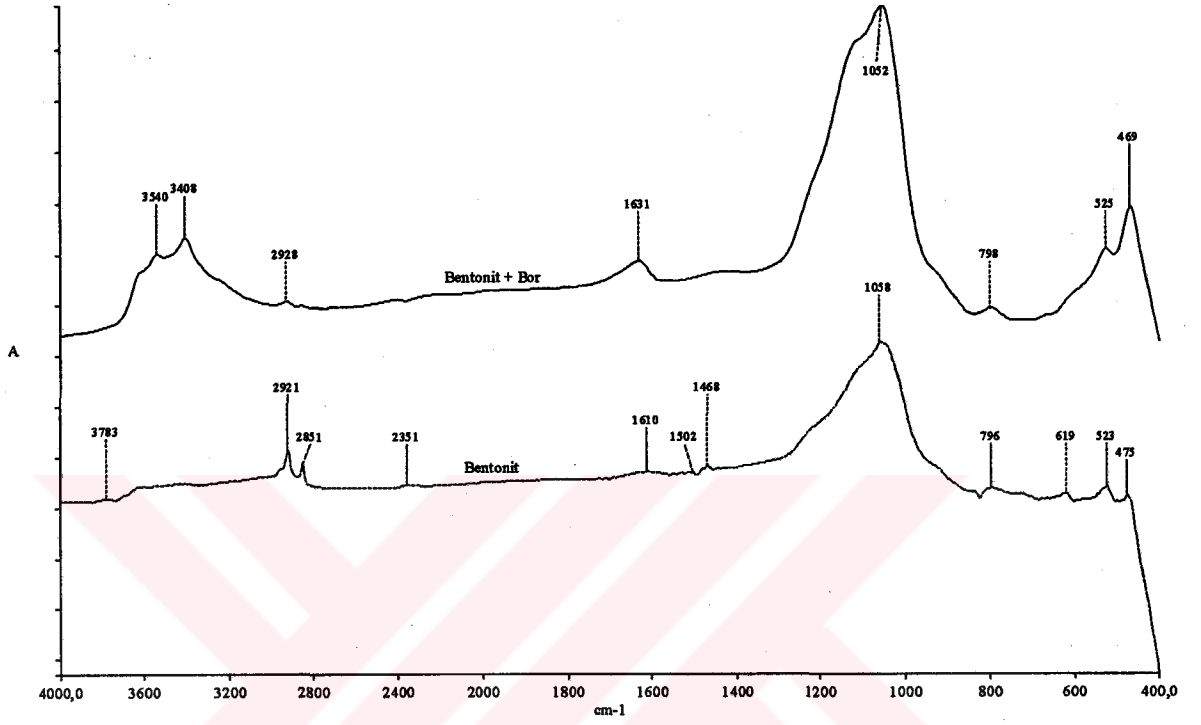
Örnek : NS
 Koşullar : 10°C/dk, N₂ akış hızı 15 mL/dk, Pt örnek hücresi
 Örnek miktarı : 16.10 mg
 Modül Tipi : TG
 Örnekleme zaman aralığı : 1s
 Sıcaklık programı : 15 °C /dk ısıtma hızıyla 15 °C'den 800°C'ye kadar



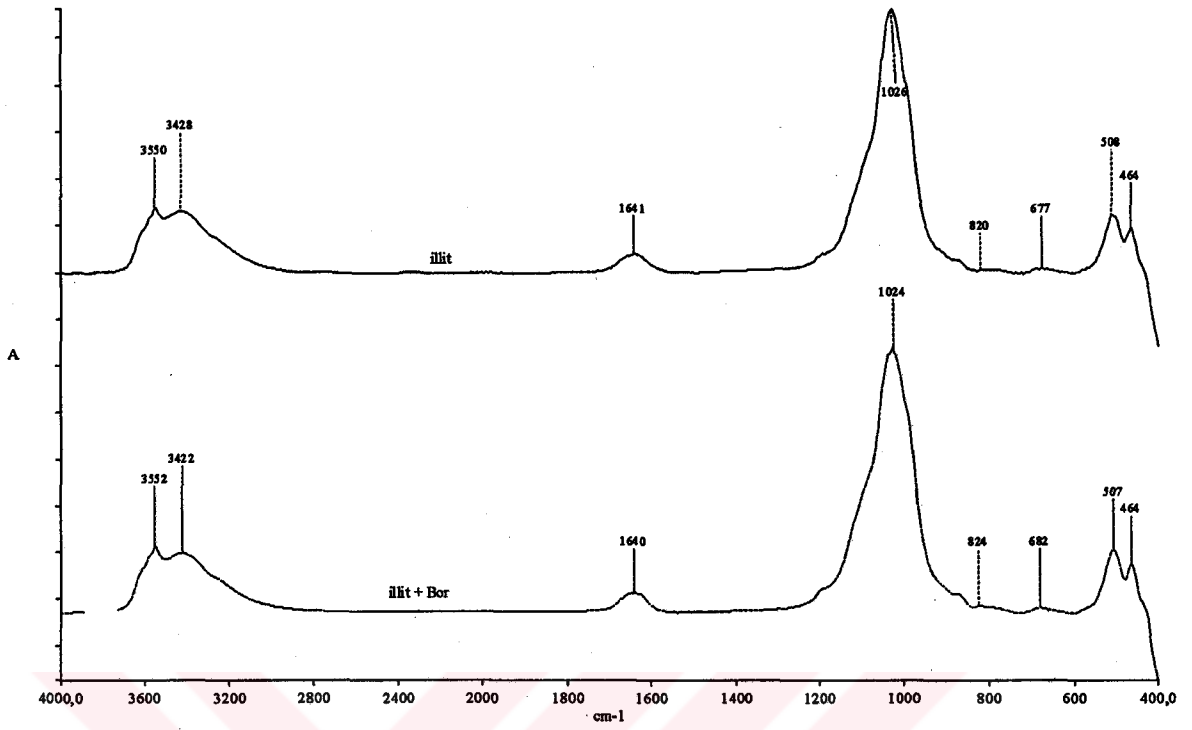
[KÜTLE]	Ti (°C)	Ts (°C)	Kütle Değişimi (%)
1	21.7	116.6	-6.76
2	149.0	357.0	-3.22
3	423.0	575.0	-2.06
4	592.2	729.0	-2.79
5	729.0	800.0	-1.52

Şekil 5.27 Nonilamonyum Sepiyolit'in TGA Sonuçları

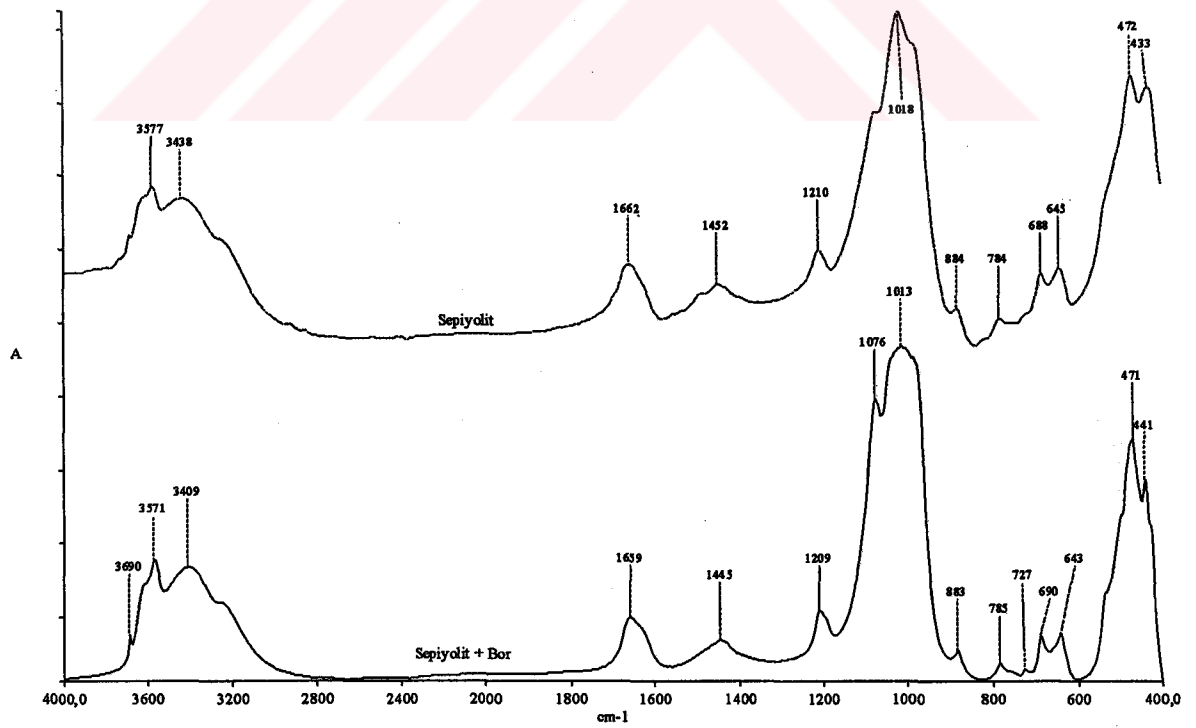
5.4 FTIR Spektroskopisi Analiz Sonuçları



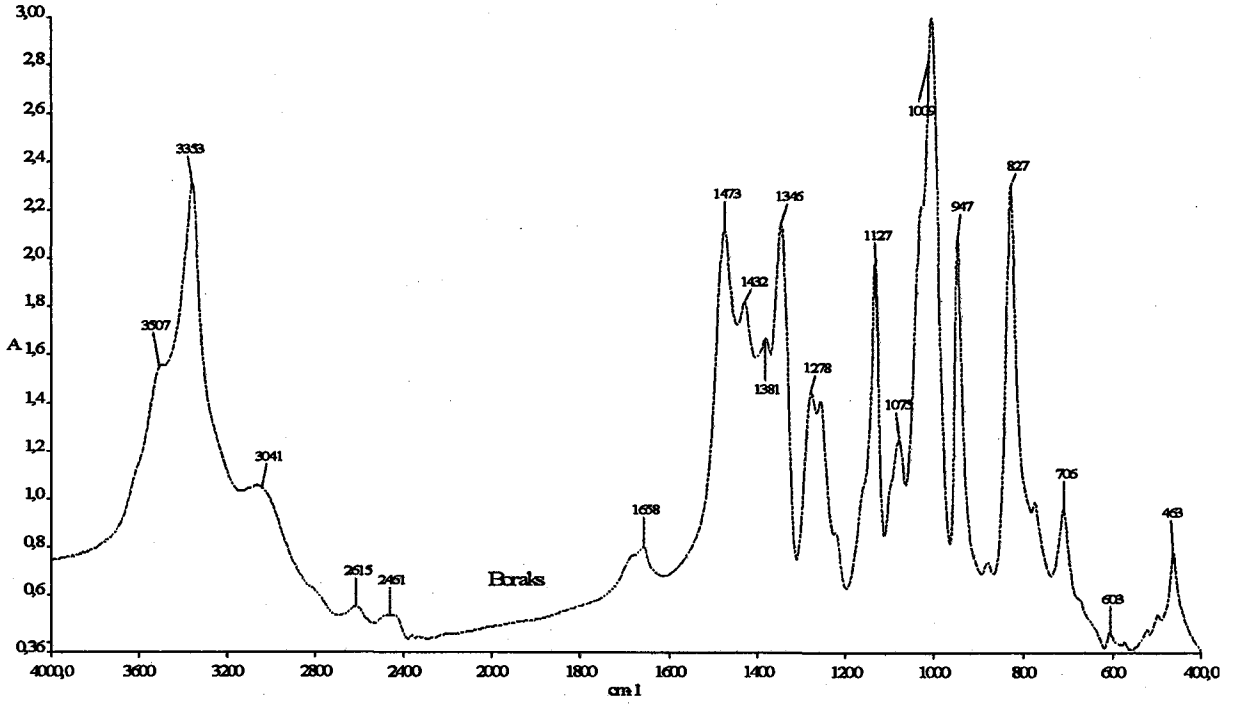
Şekil 5.28 Bentonit ve Borla Etkileştirilmiş Bentonit için FTIR Spektrumu



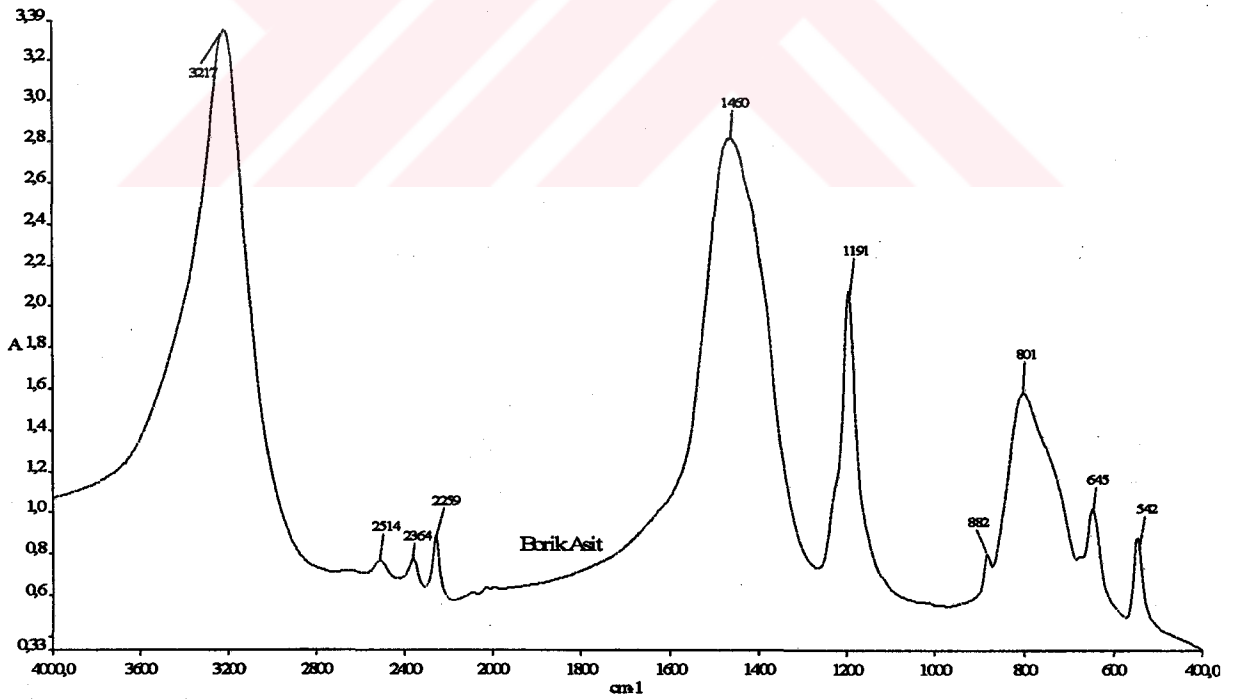
Şekil 5.29 İllit ve Borla Etkileştirilmiş İllit için FTIR Spektrumu



Şekil 5.30 Sepiyolit ve Borla Etkileştirilmiş Sepiyolit için FTIR Spektrumu



Şekil 5.31 Boraks'ın FTIR Spektrumu



Şekil 5.32 Borik Asidin FTIR Spektrumu

Adsorplanan bor türlerinin mineral yüzeyiyle olan koordinasyonunu açıklayabilmek için FTIR spektroskopisi uygulanmıştır. Burada, bu amaçla elde edilen spektrumlardan yalnızca B, I ve S'e ait olanları, Şekil 5.28, 5.29 ve 5.30'da verilmekle beraber, tüm örnekler için spektrum değerlendirilmesi yapılmıştır. Buna göre spektrumlardan yararlanarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

Si-OH bağına ait titreşimler, 3700 cm^{-1} 'de görülen geniş bir band ile birlikte, O-H deformasyonu nedeniyle yaklaşık 800 cm^{-1} 'de oluşan bir ikili band verirler. Bu bandlarda görülen kayma veya değişimler, silanol gruplarıyla bor türleri arasında bir etkileşim olduğunun kanıtıdır. Bu yüzden, borun nötral yüzeyler üzerine adsorpsiyonu olduğu söylenebilir.

B'in spektrumunda, $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki OH gruplarının gerilmesine ait absorpsiyon bandı görülmemektedir. Bor adsorpsiyonu sonrasındaki B'de ise 3540 cm^{-1} ve 3408 cm^{-1} 'de iki band bulunmaktadır. B'in spektrumundaki 2921 cm^{-1} ve 2851 cm^{-1} 'deki zayıf absorpsiyon bandlarının $-\text{CH}_2-$ gruplarına ait olduğu varsayılmaktadır. Bu bandlar, safsızlık olarak bulunan organik madde kaynaklı olabilir. Adsorpsiyon sonrasında $-\text{CH}_2-$ gerilme bandlarının şiddetlerinde azalma mevcuttur. Borun adsorpsiyonuyla birlikte, bazı organik safsızlıkların B yüzeyinden uzaklaşmış olduğu ve bor türleri ile bağlı suyun hidroksil grubu arasında hidrojen bağının oluştuğu düşünülmektedir.

B'in spektrumunda 1610 cm^{-1} 'deki küçük band, HOH deformasyon titreşimine aittir. Adsorpsiyondan sonra ise OH deformasyon bandının 1631 cm^{-1} 'e kaydığı borla etkileşmiş olan B spektrumundan görülmektedir.

B, 1502 cm^{-1} ve 1468 cm^{-1} 'de küçük absorpsiyon bandları vermiştir. Bu bandların humik maddeler gibi organik kalıntılardan dolayı oluştuğu söylenebilir. Bu bandlar, organik kalıntıların $-\text{CH}_2-$ gruplarına aittir. Bundan dolayı borla etkileşmiş olan B'de görülmemektedir.

B'de bulunan yoğun haldeki silikatlar (tabaka içindeki Si-O titreşimleri) spektrumunda 1058 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Bazı araştırmacılara göre tetrahedral borun asimetrik gerilmesi, 955 cm^{-1} 'de görülür. Ancak borla etkileşmiş olan B'in spektrumunda 1058 cm^{-1} civarında bandların üstüste binmesi sonucunda, tetrahedral borun absorpsiyon bandlarını tanımlamak zordur.

$800-600 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bandların Si-O-Si simetrik gerilmesinden kaynaklandığı düşünülüp, bu bandlarda borla etkileşmeden sonra pek bir kayma olmadığı görülmektedir. Bunun yanında 619 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandının, oktahedral kationun (Al-O-Si) dikey titreşiminden kaynaklanması olası olup, bu band borla etkileşmiş B'de mevcut değildir. Yine B spektrumunda Si-O-Al (oktahedral) ve Si-O-Si bükülme titreşimleri, sırasıyla 523 cm^{-1} ve 475 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Borla etkileşmiş B spektrumundan görüldüğü gibi, bu bandlar için kayma çok azdır.

I'in spektrumuna bakıldığında, 3550 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon bandının, örgüde yer alan OH gerilme titreşimlerine, 3428 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandının ise bağlı suyun gerilme titreşimlerine ait olduğu söylenebilir. Bor adsorpsiyonundan sonra, bu bandların 3552 cm^{-1} ve 3422 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. Bu kaymanın, kildeki su molekülleriyle bor türleri arasında oluşan hidrojen bağından kaynaklandığı şeklinde bir yorum yapmak mümkündür.

I'e ait su deformasyon bandı 1641 cm^{-1} 'de bulunurken, borla etkileşmiş I'te de bu band hemen hemen aynı yerdedir. I'te 1026 cm^{-1} 'de Si-O gerilme titreşimlerinin verdiği, şiddetli ve keskin bir band gözlenmekte olup, aynı band borla etkileşmiş durumdaki I'te de bulunmaktadır. Bu verilerden yararlanarak, bu sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyondan sonra, I'in tetrahedral tabakasına ait simetrisinin bozulmadığı söylenebilir.

820 cm^{-1} ve 677 cm^{-1} 'de, I'in spektrumunda kaydedilen bandların, Si-O-Si gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu bandlar için de bor adsorpsiyonundan sonra görülen değişim çok azdır. $600-400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi, yine I ve borla etkileşmiş I için aynıdır. Her iki spektrumda da görülen, yaklaşık olarak

507 cm^{-1} 'de ve 464 cm^{-1} 'de görülen bandların sırasıyla Si-O-Al (oktahedral) ve Si-O-Si bükülme titreşimlerinden kaynaklandığını söylemek mümkündür.

S'in spektrumunda, zeolitik suyun 3438 cm^{-1} 'de geniş bir band verdiği görülmektedir ki, bu band borla etkileşmiş durumdaki S'te 3409 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Bor türlerinin kanallar içine girişinin zeolitik suyun yapısını etkilediği söylenebilir. Bor türleri ve zeolitik su arasındaki olası birleşmenin, hidrojen bağı yoluyla oluştuğu düşünülmektedir.

S'in spektrumundan anlaşıldığı üzere bağlı su, 3688 cm^{-1} (bağlı olarak daha zayıf) ve 3577 cm^{-1} 'de iki gerilme bandı vermektedir. Bunlar adsorpsiyondan sonra sırasıyla, 3690 cm^{-1} ve 3571 cm^{-1} 'e kaymıştır. Absorpsiyon bandlarındaki kaymaların bor türleri ve bağlı su arasında oluşan hidrojen bağından kaynaklandığı söylenebilir.

HOH deformasyon titreşimi, S'in spektrumunda 1662 cm^{-1} 'de görülürken, adsorpsiyondan sonra bu bandın 1659 cm^{-1} 'e kaydığı görülmektedir. Bunun yanında 1018 cm^{-1} 'deki keskin band, adsorpsiyon sonrası 1013 cm^{-1} 'e kayarak geniş bir hal almıştır. Bu bozulma, bağlı suyun değişimiyle meydana gelmektedir.

S'in 884, 784, 688, 645, 472 ve 433 cm^{-1} 'de bazı absorpsiyon maksimumlarına sahip olduğu ve bu piklerin çoğunun adsorpsiyon sonrasında da hemen hemen aynı yerde bulunduğu da görülmektedir.

Tablo 4.3'den de görüldüğü gibi, nonilamonyum klorürle modifiye edilmiş killer içinde en yüksek organik karbon içeriğine sahip olanı NB'dir. Dolayısıyla FTIR spektrumu incelendiğinde, $-\text{CH}_2-$ grubunun simetrik ve antisimetrikliğine bağlı olarak ortaya çıkan sallanma ve makaslama biçimleri görülmüştür. Bunlara ait bandlar, borla etkileşmiş durumdaki NB için de hemen hemen aynı yerde gözlenmiştir. Bununla birlikte N-H gerilmesine ait band, bor adsorpsiyonundan sonra oldukça zayıflamıştır. Bunun nedeninin, bor türleri ile nonilamonyum iyonu arasında oluşması muhtemel organo-bor kompleksleri olabileceği düşünülmektedir.

NI'e ait spektrumlarda hem adsorpsiyon öncesi hem de adsorpsiyon sonrası için, -OH, -CH₂, -Si-O, Si-O-Al ve Si-O-Si gruplarına ilişkin küçük titreşimler gözlenmiştir. Ancak bu durum, adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için pek yeterli değildir.

NS'in FTIR spektrumuna göre, -CH₂, -CH₃ gruplarının gerilme titreşimleri zayıftır. Adsorpsiyondan sonra ise OH gerilme bölgesi ile Si-O ve amonyum absorpsiyon bandlarında küçük değişimlerin olduğu görülmüştür. Bu değişimlere bağlı olarak borun NS üzerindeki adsorpsiyonu için, aşağıdaki beş olası mekanizma önerilebilir:

- Su molekülleri ve bor türleri arasındaki hidrojen bağı
- Nonilamonyum katyonu ile bor türleri arasındaki hidrojen bağı
- Si-OH grupları ve bor türleri arasındaki reaksiyon
- Nonilamonyum katyonu ile bor türleri arasındaki reaksiyon (NS yüzeyinde iyonik bir çekim gibi)
- NS'in kırık kenarları üzerindeki adsorpsiyon

Tablo 4.3'den anlaşıldığı üzere, DB organik karbon içeriği en fazla olan organokildir. Bundan dolayı FTIR spektrumundan, -CH₂- grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait bandlar kolaylıkla görülmüştür. Aynı zamanda, DB'in spektrumunda OH ve Si-O gerilme bölgesindeki titreşimlerin bandları da mevcuttur. Bu bandlar, borla etkileşmiş durumdaki DB'de az miktarda kayma göstermiştir.

DI'in spektrumu incelendiğinde, -OH gerilme, -CH₂- grubu simetrik, antisimetrik gerilme, H-O-H bükülme ve deformasyon, Si-O gerilme, Si-O-Al ve Si-O-Si bükülme titreşimlerinin absorpsiyon bandları gözlenmiştir. Bunun yanında OH gerilme bölgesinde şiddetleri çok az olan fazla sayıda band mevcuttur ki, bunlar adsorpsiyondan sonra kaybolmuştur. Buna bağlı olarak, safsızlık durumundaki bazı grupların kil yüzeyinden uzaklaştığı söylenebilir. Diğer gruplara ait absorpsiyon bandları ise yerlerindeki hafif kaymalarla beraber aynen görülmüştür.

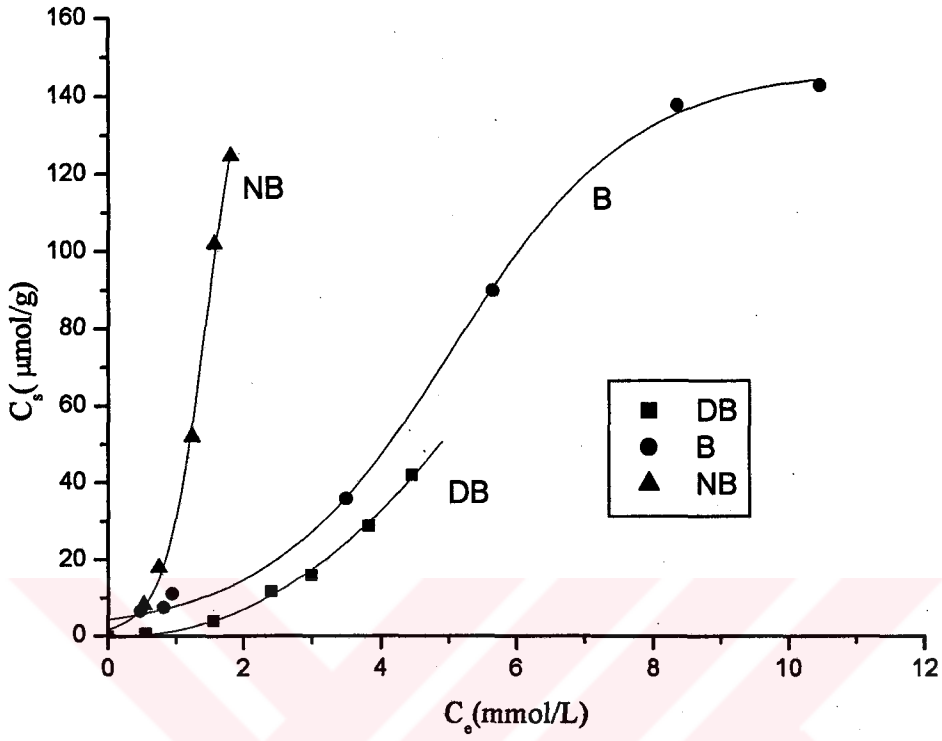
DS'e ait spektrumda adsorpsiyondan sonra, OH gerilme bölgesi ile Si-O ve amonyum absorpsiyon bandlarında NS'deki gibi değişimler mevcut olmakla beraber, OH gerilme bölgesindeki band kaymaları, Si-O ve amonyum bandlarındakine oranla daha fazladır. Bu değişimlerden yararlanarak, NS üzerindeki bor adsorpsiyonu için önerilen mekanizmaların DS için de geçerli olabileceği düşünülmektedir.

5.5 Adsorpsiyon İzotermi Sonuçları

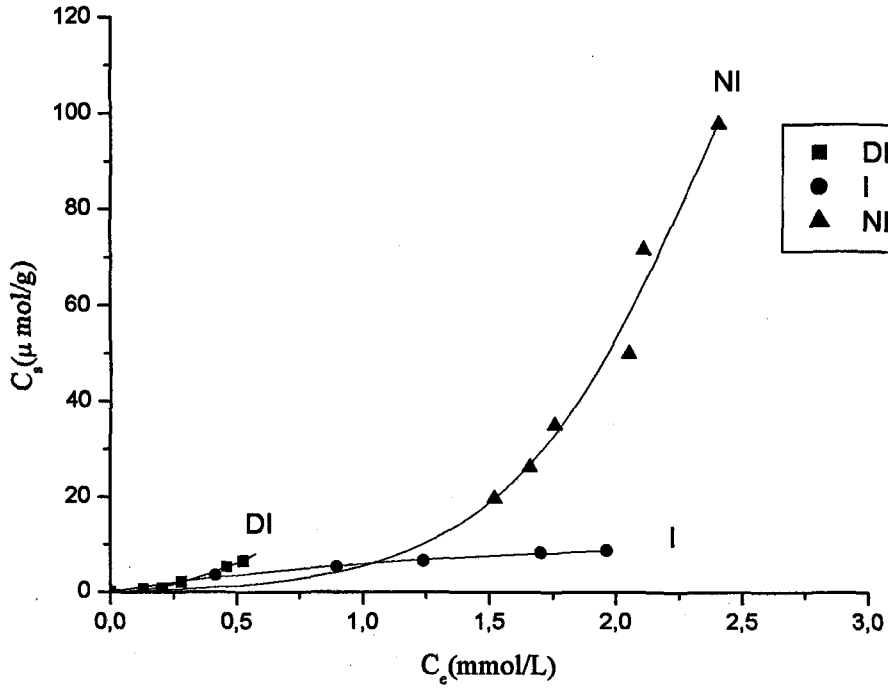
5.5.1 Kil Örnekleri ve Organo-Killerin Adsorpsiyon İzotermi

Borun kil örnekleri ve organo-killer üzerine sulu çözülden adsorpsiyonu için çizilen adsorpsiyon izotermi, denge derişimine (C_e , mmol/L) karşı, adsorplanan bor miktarının (C_s , $\mu\text{mol/g}$) grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir. Şekil 5.33, 5.34 ve 5.35'de kil örnekleri ve hazırlanan organo-killerin sulu çözülden borun adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon izotermi gösterilmektedir. Eğrilerin başlangıç kısımlarının eğimleri ve izotermi biçimlerine bakıldığında, izotermi Giles sınıflandırmasına göre genel olarak S tipi olduğu görülürken, I'de ise bu durum L tipi olarak ortaya çıkmaktadır. I'in eğri başlangıçta dışbükeylik gösterirken, 10 $\mu\text{mol/g}$ değerinde iken doygunluğa ulaşıp düzleşmektedir.

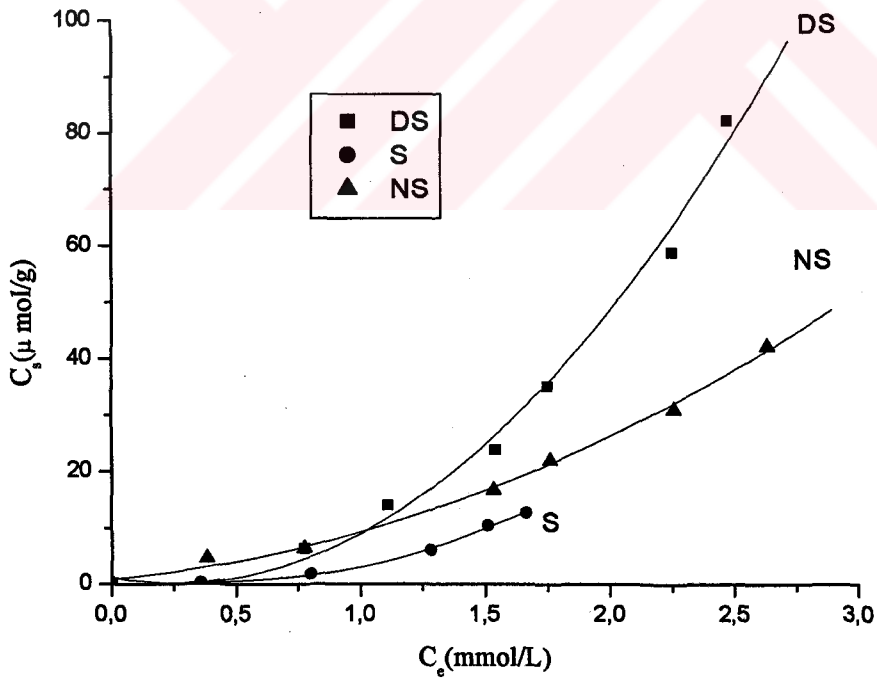
B, DB, NB, DI, NI, S, DS ve NS izotermi tipinin S tipi olması, adsorplanan-adsorplanan etkileşiminin adsorplanan-adsorplayıcı etkileşiminden daha kuvvetli olduğu ya da çözücünün kuvvetli olarak adsorplandığı anlamına gelmektedir. I'de ortaya çıkan L tipi izoterm ise I'in bor türlerine karşı ilgisinin orta düzeyde olduğunu ve su ile bor türleri arasında sorpsiyon siteleri için bir yarışın olabildiğini gösterir. Genellikle L tipi izotermi kimyasal adsorpsiyonu yansıttığı, S tipi izotermi ise fiziksel adsorpsiyonun belirtisi olduğu gözönüne alınırsa, I dışındaki örneklerde adsorpsiyonun muhtemelen fiziksel olarak gerçekleştiği sonucu çıkarılmaktadır.



Şekil 5.33 Bentonit, Dodesilamonyum Bentonit ve Nonilamonyum Bentonit Üzerine Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 5.34 İllit, Dodesilamonyum İllit ve Nonilamonyum İllit Üzerine Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon İzotermi



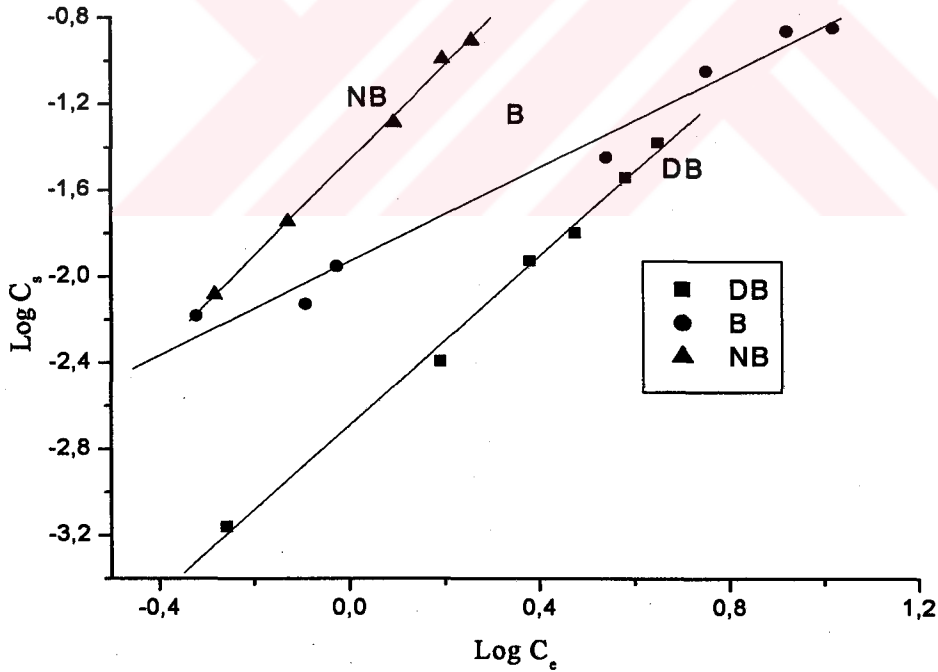
Şekil 5.35 Sepiyolit, Dodesilamonyum Sepiyolit ve Nonilamonyum Sepiyolit Üzerine Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon verileri, aşağıda lineerleştirilmiş haliyle verilen Langmuir ve Freundlich denklemlerine uygunlukları açısından değerlendirilmiştir.

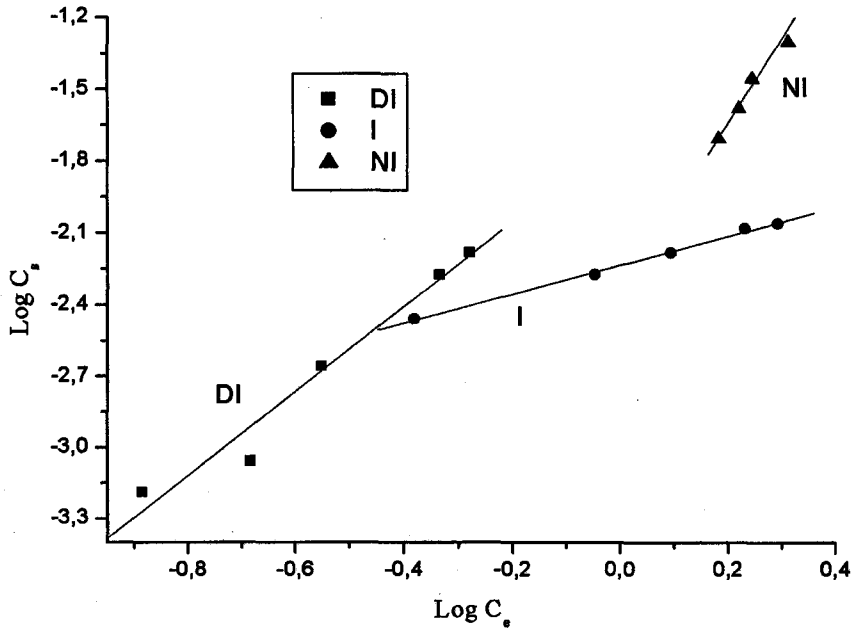
$$C_e / C_s = 1 / (C_m L) + C_e / C_m ; \quad \text{Log } C_s = \text{Log } K_f + n_f \text{Log } C_e$$

Burada, C_s ve C_e sırasıyla, çözünenin adsorplanan miktarını (mmol/g) ve denge derişimini (mmol/L), C_m , L , K_f ve n_f ise adsorplanan-adsorplayıcı sistemine özgü parametreleri göstermektedir. C_m değeri adsorpsiyon kapasitesini (mmol/g), L ise adsorpsiyon enerjisine bağlı bir sabiti temsil etmektedir. K_f ve n_f sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti olarak bilinir. K_f , C_e 'nin 1 olduğu durumda C_s 'nin değeri olduğundan, bağıl adsorpsiyon kapasitesinin ölçüsü olarak düşünülebilir.

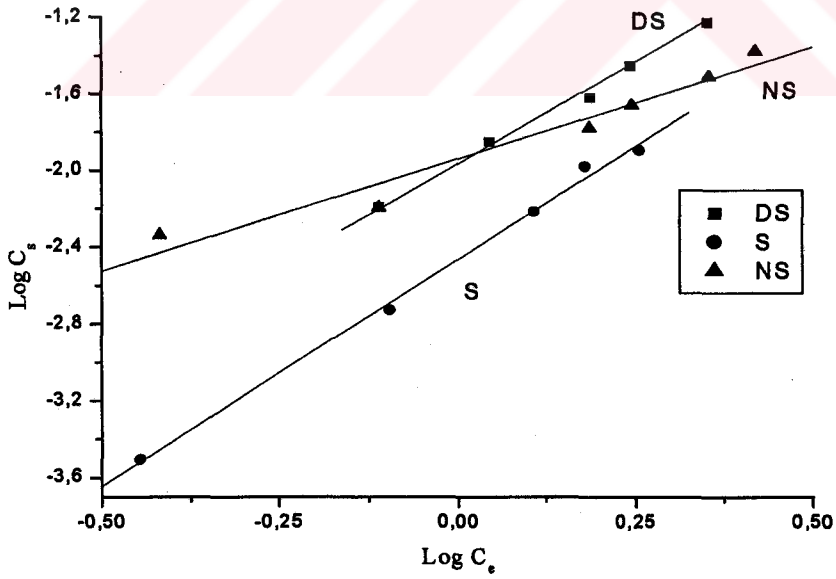
Şekil 5.36, 5.37 ve 5.38'de borun kil örnekleri ve organo-killer üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi verilmektedir.



Şekil 5.36 Bentonit, Dodesilamonyum Bentonit ve Nonilamonyum Bentonit için Freundlich Çizgisel Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 5.37 İllit, Dodesilamonyum İllit ve Nonilamonyum İllit için Freundlich Çizgisel Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 5.38 Sepiyolit, Dodesilamonyum Sepiyolit ve Nonilamonyum Sepiyolit için Freundlich Çizgisel Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich izotermlerinden görüldüğü üzere, $\text{Log } C_e$ değerlerine karşı, $\text{Log } C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların eğim ve kayma değerlerinden n_f ve K_f değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıda verilen tabloda yer almaktadır.

Tablo 5.1 Bor Adsorpsiyonu için Freundlich Parametreleri

Örnek	R	$K_f \times 10^{+3}$ (mmol/g)	n_f
B	0,990	11,726	1,091
DB	0,998	2,036	1,961
NB	0,999	34,468	2,217
I	0,998	5,827	0,607
DI	0,983	20,033	1,774
NI	0,990	4,568	3,509
S	0,998	3,425	2,361
DS	0,997	10,800	2,136
NS	0,978	11,473	1,171

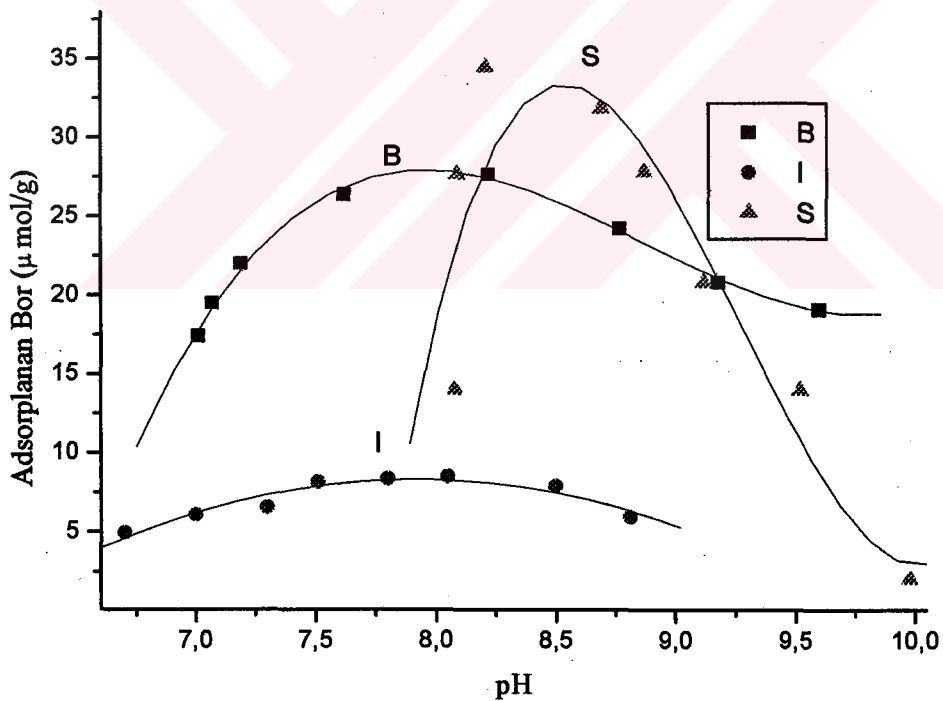
Tüm örneklerin adsorpsiyon verileri Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemlerine uyum açısından değerlendirildiğinde, hepsinin Freundlich denklemine, I'in ise hem Freundlich hem de Langmuir denklemine uyduğu gözlenmiştir.

Tablo 5.1'deki n_f değerleri Giles sınıflandırmasıyla ilgili olup, $n_f > 1$ durumu izotermin S, $n_f = 1$ durumu izotermin C ve $n_f < 1$ durumu ise izotermin L tipine ait olduğunu ifade etmektedir. Dolayısıyla B, DB, NB, DI, NI, S, DS ve NS üzerindeki bor adsorpsiyonu için bulunan n_f değerleri bu örnekler için izotermlerin S tipi, yalnızca I'de L tipi olduğunu göstermektedir. Bu değerler daha önce verilen adsorpsiyon izoterm şekilleriyle uyum içindedir. Regresyon katsayıları tüm örnekler için 0,978'den daha yüksektir.

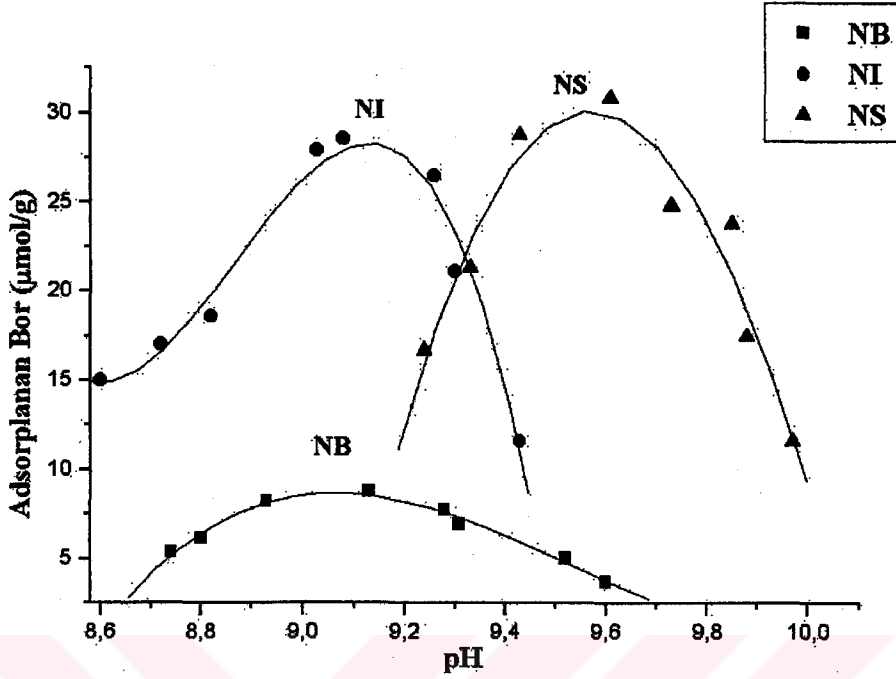
Örneklerin K_f değerleri 2,036 - 34,468 $\mu\text{mol/g}$ arasında değişmekte olup, en yüksek K_f değeri 34,468 $\mu\text{mol/g}$ ile NB'e aittir. Organo-killer içerisinde daha sonraki sıralama DI > NS > DS > NI > DB şeklindedir. Modifiye edilmeyen kil örneklerinde ise B > I > S şeklinde bir sıralama vardır. Genel olarak bakıldığında, killeri nonilamonyum ve dodesilamonyum tuzlarıyla modifiye etmekle bor adsorpsiyonu için, doğal killere göre daha iyi sonuçlara ulaşılmıştır. NB için, borun sulu çözeltiden adsorpsiyonunda en etkili adsorplayıcı olduğu düşünülmekte olup, doğal killer arasında ise B'in en iyi adsorplayıcı olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

5.5.2 Adsorpsiyon - pH İlişkisi

Bor adsorpsiyonuna pH'nın etkisinin araştırılması sonucunda B, I, S ile NB, NI ve NS'e ilişkin aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 5.39 Bentonit, İllit ve Sepiyolit Örneklerinde pH'ın Bor Adsorpsiyonuna Etkisi



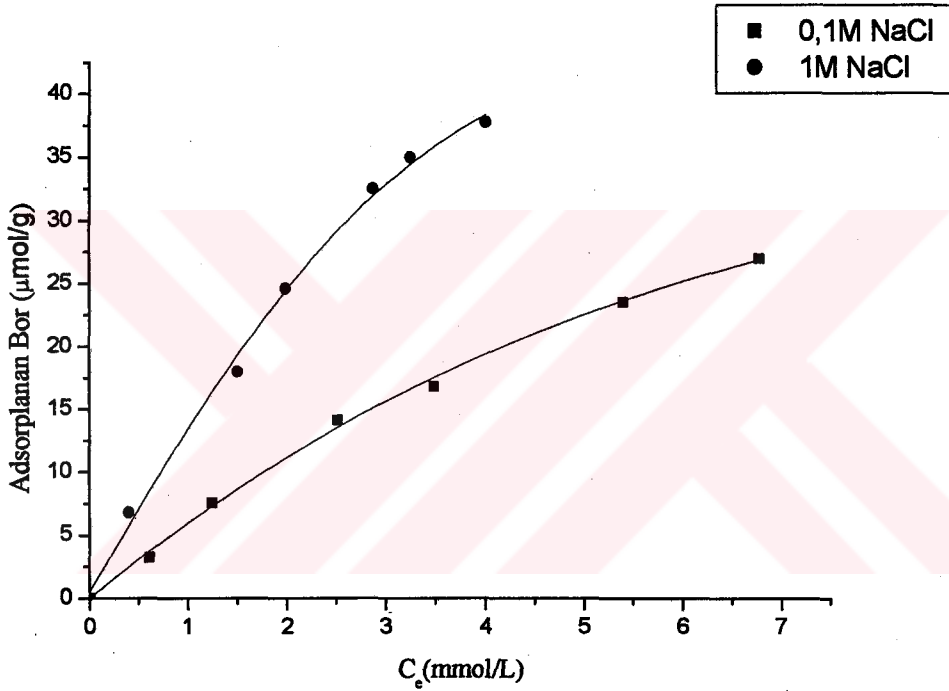
Şekil 5.40 Nonilamonyum Bentonit, Nonilamonyum İllit ve Nonilamonyum Sepiyolit Örneklerinde pH'nın Bor Adsorpsiyonuna Etkisi

Şekil 5.39 ve 5.40 incelendiğinde, başlangıçta adsorpsiyonun çözelti pH'ı arttıkça arttığı, B, I, S, NB, NI, NS için sırasıyla yaklaşık olarak pH 7,90, 7,82, 8,58, 9,03, 9,14, 9,54 civarında maksimuma ulaştığı ve bu değerlerden sonra azaldığı görülmektedir. Bu veriler değerlendirildiğinde, adsorpsiyonda yer alan çözeltideki bor türlerinin pH değerleriyle çeşitlilik gösterdiği söylenebilir. Ayrıca, düşük pH'larda çözeltide baskın tür olan $B(OH)_3$ 'e, örneklerin ilgisinin bağıl olarak az olduğu, pH arttıkça $B(OH)_4^-$ ve OH^- iyonlarının oluştuğu ve adsorpsiyonun maksimum olduğu pH değerlerinde örneklerin $B(OH)_4^-$ türlerini fazla miktarda adsorpladığı, pH'nın daha da artmasıyla derişimi iyice yükselen OH^- iyonlarının $B(OH)_4^-$ ile aynı adsorpsiyon sitesi için yarışa girip adsorpsiyonu azalttığı düşünülmektedir.

Grafiklerden anlaşıldığı üzere, tüm örnekler için çalışılması gereken pH aralığı bazık olup, nonilamonyum klorürle modifiye edilen örnekler için bu aralık daha da bazık bölgeye kaymaktadır.

5.5.3 Adsorpsiyon – İyon Şiddeti İlişkisi

Şekil 5.41’de iyon şiddetinin illit üzerindeki bor adsorpsiyonuna olan etkisi görülmektedir.



Şekil 5.41 pH=8,50’de İllit için İyon Şiddetinin Bor Adsorpsiyonuna Etkisi

İzotermlerden görüldüğü gibi iyon şiddeti arttıkça, adsorpsiyonun da arttığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç artan iyon derişimi ile kil yüzeyindeki artan yük dağılımının adsorpsiyon için etkili olduğunu göstermektedir.

BÖLÜM 6

TARTIŞMA

Çalışılmış tüm örneklerin, B.E.T. yöntemi kullanılarak 77 K'de N₂ adsorpsiyonuyla belirlenmiş olan özgül yüzey alanı değerleri, m²/g olarak Tablo 4.4'de verilmiştir. B, I ve S örneklerinde, nonilamonyum ve dodesilamonyum katyonlarıyla işlem sonucunda özgül yüzey alanlarında azalma gözlenmektedir. B, NB ve DB'de bu değerler sırasıyla 73, 51, 10 m²/g iken, I, NI ve DI'de durum 200, 136 ve 100 m²/g şeklindedir. Sepiyolit ve modifiye sepiyolitler arasındaki sıralamada ise DS ile NS'in yer değiştirdiği görülmekte olup, S, DS ve NS sırasında bir azalma mevcuttur. Sayısal olarak sepiyolit örnekleri için bulunan değerler sırasıyla 292, 178 ve 171 m²/g'dir.

Bu azalmalar, genel olarak tabakalı yapı gösteren B, I ve S türü killerde tabakalar arasına nonilamonyum ve dodesilamonyum katyonlarının girerek, buradaki değişebilir katyonlarla yer değiştirmeleri sonucunda gözenekli yapıyı bozmaları, mikro gözenek ağzalarını bloke etmeleri ve daha çok mikro gözeneklerin açılıp, makro gözenekli bir yapı oluşması şeklinde açıklanabilir.

Tablo 4.4'den görüldüğü gibi NB'in yüzey alanı DB'inkinden, NI'in yüzey alanı da DI'inkinden daha büyüktür. Çünkü nonilamonyum iyonu, dodesilamonyum iyonundan daha kısadır. DB ve DI'in kendi türleri içinde en küçük yüzey alanına sahip olmalarının nedeni, gözeneklerinin uzun alkil zinciriyle örtülmesidir. Bunlara rağmen DS ve NS'in yüzey alanı değerleri arasında çok fazla fark görülmemektedir. Ancak, S için nonilamonyum iyonu ile daha iyi bir doyurulma meydana geldiği söylenebilir. Yüzey alanları için yapılan sıralamalar, yine Tablo 4.4'de verilen tek tabaka kapasiteleri için de geçerli olup, sayısal değerler bu sıralamalarla paralel olarak değişmektedir.

Şekil 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 ve 5.9'da yer alan N₂ gazı adsorpsiyon izotermeleri, BDDT sınıflandırmasına göre Tip II türündendir. Bu sonuç, yapının mezo gözenekli bir yapı olduğunu göstermektedir.

Tüm örneklerle XRD analizi uygulanarak, bazal aralık değerleri ve XRD verileri belirlenmiştir. B ve modifiye B örneklerinin bazal aralık değerleri Tablo 4.1 ve 4.3'de görülürken, XRD verileri Şekil 5.10, 5.11 ve 5.12'de yer almaktadır. B, NB ve DB için bazal aralık değerleri sırasıyla 7,6286 Å, 13,6890 Å ve 18,0590 Å olarak artış göstermektedir. Bu sonuçlar, nonilamonyum ve dodesilamonyum klorür uygulamalarının B açısından bazal aralık açılması yarattığını ifade etmekte olup, bu açılma aynı zamanda adsorpsiyonun etkili olarak gerçekleşeceğini göstermektedir. Dolayısıyla, bu çalışmada nonilamonyum iyonu ile modifikasyon sonucu ortaya çıkan 6,06 Å'lük organik tabaka kalınlığının bor adsorpsiyonunda artışa neden olduğu görülmüştür. Ancak aynı durum, DB için geçerli değildir.

I ve modifiye I'ler için bulunan bazal aralık değerleri Tablo 4.1 ve 4.3'de, XRD verileri ise Şekil 5.13, 5.14 ve 5.15'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, bazal aralık değerlerinin I, DI ve NI için sırasıyla 10,1062 Å, 18,3916 Å ve 14,4815 Å şeklinde değiştiği görülmektedir. Bundan dolayı d açıklığı yönünden, DI > NI > I şeklindeki bir sıralama uygundur. DI örneğinde meydana gelen genişlemenin en fazla olması, dodesilamonyum katyonunun en uzun modifiye edici tür olmasıyla açıklanabilir. Bazal aralık değerlerindeki bu artışa paralel olarak ortaya çıkan organik tabaka kalınlığı da NI ve DI için sırasıyla 4,38 Å ve 8,29 Å'dür. DI'deki organik tabaka kalınlığının NI'dekine göre daha fazla olması, DI'in bor adsorpsiyonunda daha etkili olmasını sağlamıştır.

S ve modifiye S'lerin bulunan bazal aralık değerleri Tablo 4.1 ve 4.3'de yer almaktadır. XRD verilerine ilişkin şekiller ise Şekil 5.16, 5.17 ve 5.18'de gösterilmiştir. Sonuçlar, S, NS ve DS için sırasıyla 12,5614 Å, 12,0960 Å ve 12,4701 Å şeklindedir. Bu değerler ve XRD verileri doğrultusunda S ile modifiye S'ler arasında çok fazla fark olmadığı anlaşılmaktadır. Bu da dodesilamonyum ve

nonilamonyum iyonlarının S'deki kanallar içine pek giriş yapmadığı sonucunu ortaya koymaktadır.

B'in TGA ve DTG eğrileri Şekil 5.19'da verilmiştir. 18-300 °C arasında, adsorplanmış su ve nemin uzaklaşmasına ait, %9,404'lük bir kütle kaybı meydana gelmektedir. 610-710 °C bölgesinde örgü OH suyunun uzaklaşması gerçekleşmektedir. Bu pik DTG'de geniş bir pik olarak görülmektedir. NB'in TGA ve DTG eğrileri Şekil 5.21'de verilmiştir. TGA eğrisinden görüldüğü gibi kütle kaybı beş basamakta gerçekleşmektedir. Pik maksimumları 44, 346, 412, 613 ve 651 °C'de bulunmaktadır. 310-410 °C arasında nonilamonyum iyonlarının bozulması gözlenmektedir. Örgü OH suyu 610-710 °C arasında iki basamakta uzaklaşmaktadır. Şekil 5.20'de verilen DB'in TGA ve DTG eğrilerine bakıldığında, sekiz basamak içerdikleri görülür. 210-410 °C bölgesindeki kütle kaybı muhtemelen dodesilamonyum iyonunun bozulmasından ileri gelmektedir. Örgü OH suyu, NB'deki gibi iki basamakta uzaklaşmaktadır.

TGA sonuçlarına göre toplam kütle kayıpları, B, NB ve DB için sırasıyla %14,860, %13,680 ve %28,703 şeklindedir. B ve NB arasındaki fark çok az olmakla beraber, B ve DB için durum böyle değildir. Bu sonuç, dodesilamonyum iyonunun nonilamonyum iyonuna göre daha fazla iyon değişimine girdiğini göstermektedir.

I'e ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 5.22'de gösterilmiştir. 20-180 °C arasındaki kütle kaybı %1'den daha az olup, bu durum adsorplanmış su ve nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Örnek için 500 °C'den yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, örgü OH suyunun kaybı meydana gelmektedir. Bu durum DTG eğrisindeki büyük pike karşılık gelir. NI'in TGA ve DTG eğrileri 5.24'de görülmektedir. TGA eğrisindeki kütle kaybı, altı basamaktan oluşan ısıtma sürecini içermektedir. Pik maksimumları 33, 52, 79, 212, 350 ve 450 °C'de yer almaktadır. 10-110 °C arasındaki pikler, adsorplanmış suyun kaybından ileri gelmektedir. 210-360 °C aralığında ise nonilamonyum iyonunun bozulması gerçekleşmiştir. 410 °C'den 510 °C'ye ulaşana kadar meydana gelen kütle kaybı, OH örgü suyunun kaybına karşılıktır. Bu pik, DTG eğrisinde geniş bir hal almıştır. DI için verilen TGA

ve DTG eğrileri ise Şekil 5.23 olarak gösterilmiştir. 10-110 °C arasındaki kütle kaybı, adsorplanmış su ve nemin uzaklaşması ile oluşmuştur. 180-320 °C arasında dodesilamonyum iyonunun bozulması meydana gelirken, 420-520 °C bölgesinde ise dehidroksilasyon meydana gelmektedir.

20-800 °C arasındaki TGA sonuçları toplu olarak değerlendirildiğinde, toplam kütle kayıplarının I için %4,68, NI için %13,69 ve DI için %15,96 olduğu sonucu çıkarılmaktadır. I ve NI arasındaki %9,01 olan fark nonilamonyum iyonuna, I ve DI için %11,28 olan fark ise dodesilamonyum iyonuna karşılık gelmektedir. Dolayısıyla hem dodesilamonyum, hem de nonilamonyum iyonuyla yapılan modifikasyon işlemi başarılı olmakla birlikte, dodesilamonyum iyonuyla yapılan modifikasyonun daha iyi olduğu, yani dodesilamonyum iyonunun daha fazla iyon değişimine girdiği söylenebilir.

S ve modifiye S'lerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 5.25, 5.26 ve 5.27'de gösterilmiştir. S, yapısında zeolitik su, bağlı su ve yapı suyu (OH örgü suyu) olmak üzere üç farklı türde su içerir. S'in TGA eğrisinde beş basamak görülmektedir. 45,6 °C ve 69,3 °C'deki toplam kütle kaybı zeolitik suyun uzaklaşmasına aittir. DTG eğrisinde ise şiddetli bir pikle, bu kayıp izlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda bağlı suyun uzaklaşması iki basamakta meydana gelmektedir. 720-800 °C arasında meydana gelen kütle kaybının nedeni ise OH örgü suyudur. Bu durum, DTG eğrisinde 772 °C'de görülmektedir. NS'in TGA eğrisinde beş kütle kaybı basamağı mevcuttur. 20-120 °C arasında yaklaşık olarak %6,8'lik bir kütle kaybı görülmektedir ki, bu kayıp zeolitik sudan dolayıdır. 149-357 °C arasındaki kütle kaybı %3,22 olup, bu sıcaklık aralığında nonilamonyum iyonunun bozulması gerçekleşmektedir. 420-620 °C bölgesindeki kütle kaybının ise bağlı sudan ileri geldiği düşünülmektedir. Bu pik, DTG eğrisinde 520 °C'de yer almaktadır. OH örgü suyu, 620-800 °C arasında uzaklaşmaktadır. DS'in TGA ve DTG eğrilerine bakıldığında, pik maksimumlarının 36,4, 55,9, 379,4 ve 766,7 °C'de olduğu görülür. DTG eğrisinde, 36,4 °C ve 55,9 °C'de iki kütle kaybı vardır. Dodesilamonyum iyonunun bozulması 310-410 °C arasında gerçekleşmektedir. 720-800 °C arasındaki kütle kaybı OH örgü suyunun uzaklaşmasından ileri gelmektedir.

TGA sonuçlarına göre S'ler içindeki toplam kütle kayıpları, S, DS ve NS için sırasıyla %14,57, %16,02 ve %16,35'dir. S ve DS arasındaki fark %1,45 iken, S ve NS arasındaki fark %1,78'dir. Görüldüğü gibi NS ve DS'deki farklar çok yakındır. Dodesilamonyum ve nonilamonyum iyonları zayıf bir iyon değişimine girmişlerdir.

Kil örneklerinin FTIR analiz sonuçları B, I ve S için sırasıyla Şekil 5.28, 5.29 ve 5.30'da verilmiştir. Spektrumlara ilişkin yorumlar ise Bölüm 5.4'de hem kil örnekleri hem de modifiye türler olan organo-killer için ayrı ayrı yapılmıştır. Borik asit ve boraksın FTIR spektrumları, bor adsorpsiyonu sonrası alınan örneklerin FTIR spektrumları ile karşılaştırıldığında; adsorpsiyon sonrası örneklerin FTIR spektrumlarında borik asit ve boraksa özgü bandlar gözlenmemiştir. Bu durum, adsorplanan bor miktarının göreceli olarak az olması ve killere özgü bandların matriks etkisinden ileri geldiği şekliyle açıklanabilir.

Kil örnekleri ve organo-killer üzerine bor adsorpsiyonu için çizilen adsorpsiyon izotermi Şekil 5.33, 5.34 ve 5.35'de verilirken, adsorpsiyona ait Freundlich parametreleri ise Tablo 5.1'de toplanmıştır. B, DB ve NB için verilen Freundlich verileri ve adsorpsiyon izotermine bakıldığında, izotermilerin Giles sınıflandırmasına göre S tipi olduğu ve örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinin DB, B ve NB sırasında arttığı gözlenmektedir. NB yalnız B'ler arasında değil, çalışılan tüm örnekler arasında en büyük adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorplayıcıdır.

I, DI ve NI'e ait adsorpsiyon izotermi Şekil 5.34'de verilmiştir. DI ve NI'in izotermilerinin S tipi, I'inkin ise L tipi olduğu görülmektedir. Örneklerin adsorpsiyon kapasiteleri için $NI < I < DI$ şeklinde bir sıralama mevcuttur. Dolayısıyla dodesilamonyum iyonuyla yapılan modifikasyon işleminin adsorpsiyonu arttırdığı, aynı durumun nonilamonyum iyonuyla modifikasyon için geçerli olmadığı söylenebilir.

S ve modifiye S'ler için verilmiş olan adsorpsiyon izotermi Şekil 5.35'de görülmektedir. Tüm S'lerin adsorpsiyon izotermi S tipi olup, en büyük adsorpsiyon kapasitesi NS'e aittir. Onu sırasıyla DS ve S takip etmektedir.

Freundlich parametreleri incelendiğinde, hem dodesilamonyum iyonu ile yapılan hem de nonilamonyum iyonu ile yapılan modifikasyon işleminin adsorpsiyon kapasitesini oldukça arttırdığı anlaşılmaktadır.

Borun tüm örnekler üzerindeki adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon verileri, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm denklemlerine uygulandığında, Tablo 5.1 doğrultusunda tüm örneklerin Freundlich denklemine uyduğu, I'in ise aynı zamanda Langmuir denklemine de uyum gösterdiği görülmektedir. Yani bütün örneklerin R değerleri 1'e çok yakın bulunmuştur. K_f değerleri örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinin kıyası için bir gösterge olurken, n_f değerleri ise adsorpsiyon izotermelerinin Giles sınıflandırmasındaki yerinin belirlenmesinde yardımcı olmuştur. Bu verilerin toplu olarak değerlendirilmesi sonucunda genel olarak modifikasyon işleminin adsorpsiyonunu arttırdığı söylenebilir.

Kil örnekleri ve organo-killer üzerindeki bor adsorpsiyonuna pH'ın etkisini görmek amacıyla yapılan deneyler sonucunda Şekil 5.39 ve 5.40'daki grafikler elde edilmiştir. Şekillerden de anlaşıldığı üzere, adsorplanan bor miktarı pH'ın artışıyla artarak, maksimum bir değere ulaşmış, bu değerdeki pH'dan daha yüksek pH'larda ise azalmıştır. Maksimum bor adsorpsiyonunun tüm örneklerde bazik pH aralığında gerçekleştiği, bununla birlikte nonilamonyum iyonu ile modifikasyon sonucunda adsorpsiyonun daha da bazik pH değerlerine kaydığı görülmektedir. Buna göre kil örneğinin modifikasyon işlemi sonucunda yüzey yapısının değiştiği düşünülmektedir.

İyon şiddetinin de bor adsorpsiyonunda etkili bir faktör olduğu Şekil 5.41'den görülmektedir. İyon şiddeti arttıkça, adsorplanan bor miktarında artış olmuştur. Adsorpsiyondaki bu artışın nedeni, iyon şiddetinin artışıyla kil yüzeyindeki yük dağılımının değişerek, adsorplanan bor türleri için uygun hale gelmesidir. Yük dağılımındaki bu değişim, adsorplanan tür ile adsorplayıcı arasındaki itmeyi azaltmaya yöneliktir.

Sonuç olarak, killer üzerine bor adsorpsiyonunun genel olarak organo-killer ile bazik bölgede, 1 M NaCl' lük iyon şiddetinde ve 25°C sabit sıcaklıkta yürütülmesi uygundur. Bu şartlar altında çalışma esas alındığında özellikle de NB, borun sudan uzaklaştırılmasında kullanılabilir olan en etkili adsorplayıcı olarak önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Barrow, N. J. (1989). Testing a mechanistic model. X. The effect of pH and electrolyte concentration on borate sorption by a soil. Journal Soil Science, 40, 427-435.
- Datta, S. P. & Bhadoria, P. B. S. (1999). Boron adsorption and desorption in some acid soils of West Bengal, India. J. Plant Nutr. Soil Sci., 162, 183-191.
- El-Nahhal, Y., Nir, S., Polubesova, I., Morgulies, L. & Rubin, B. (1999). Movement of metachlor in soils effect of new organo-clay formulations. Pesticide Science, 55, 857-867.
- Goldberg, S. & Glaubig, R. A. (1986). Boron adsorption and silicon release by the clay minerals kaolinite, montmorillonite and illite. Soil Sci. Soc. Am. J., 50, 1442-1448.
- Goldberg, S., Forster, H. S., Lesch, S. M. & Heick, E.L. (1996). Influence of anion competition on boron adsorption by clays and soils. Soil Science, 161, 99-103.
- Goldberg, S., Forster, H. S. & Heick, E. L. (1993). Temperature effects on boron adsorption by reference minerals and soils. Soil Science, 316-321.
- Goldberg, S. & Forster, H. S. (1991). Boron sorption on calcareous soils and reference calcites. Soil Science, 152, 304-310.
- Goldberg, S., Forster, H.S. & Heick, E. L. (1993). Boron adsorption mechanisms on oxides, clay minerals and soils inferred from ionic strength effects. Soil Sci. Soc. Am. J., 57, 704-708.
- Goldberg, S. (1997). Reactions of boron with soils. Plant and Soil, 193, 35-48.
- Gregory, S. & Kelly, N.D. (1997). Boron: A review of its nutritional interactions and therapeutic uses. Alt Med Rev. 2(1), 48-56.
- Grim, R. E. (1968). Clay Mineralogy. 2nd Ed., McGraw-Hill, New York.
- Gupta, U. C., Jame, Y. W., Campbell, C. A., Leyshon, A. J. & Nicholaichuk, W. (1985). Boron toxicity and deficiency: A review. Canadian Journal of Soil Science, 65, 381-409.

- Helvacı, C. (1989). Türkiye bor madenciliğinin işletme, stoklama ve pazarlama sorunlarına mineralojik bir yaklaşım. Jeoloji Mühendisliği, No:34-35, 5-17, Ankara.
- İrkeç, T. (1991). V. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri Kitabı. Eskişehir.
- Keren, R., Grossl, P. R. & Sparks D. L. (1994). Equilibrium and kinetic of borate adsorption-desorption on pyrophyllite in aqueous suspensions. Soil Sci. Soc. Am. J., 58, 1116-1122.
- Keren, R., Bingham, F. T. & Rhoades, J. D. (1985). Effect of clay content in soil on boron uptake and yield of wheat. Soil Sci. Soc. Am. J., 49, 1466-1470.
- Keren, R. & Gast, R. G. (1983). pH dependent boron adsorption by montmorillonite hydroxy-aluminum complexes. Soil Sci. Soc. Am. J., 47, 1116-1121.
- Keren, R. & Mezuman, U. (1981). Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. Clays and Clay Minerals, 29, 198-204.
- Keren, R. & O'Connor, G. A. (1982). Effect of exchangeable ions and ionic strength on boron adsorption by montmorillonite and illite. Clays and Clay Minerals, 30, 341-346.
- Keren, R. & Sparks, D. L. (1994). Effect of pH and ionic strength on boron adsorption by pyrophyllite. Soil Sci. Soc. Am. J., 58, 1095-1100.
- Keren, R., Gast, R. G. & Bar-Yosef, B. (1981). pH-dependent boron adsorption by Na-montmorillonite. Soil Sci. Soc. Am. J., 45, 45-48.
- Keren, R. & Talpaz, H. (1984). Boron adsorption by montmorillonite as affected by particle size. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 555-559.
- Lagaly, G. (1994). Bentonites: Adsorbent of toxic substances. Prog. Colloid & Polym. Sci., 98, 61-72.
- Lagaly, G. & Weiss, A. (1969). Determination of the layer charge of mica-type layer silicates. In Proc. Int. Clay Conf., Tokyo 1969. L. Heller (ed), Israel University Press, 1, 61-80.
- Mattigod, S. V., Frampton, J. A. & Lim, C. H. (1985). Effect of ion-pair formation on boron adsorption by kaolinite. Clays and Clay Minerals, 33, 433-437.

- Peak, D., Luther, G. W. & Sparks, D. L. (2003). ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67, 2551-2560.
- Rajakovic, Lj. V. & Ristic, M. Dj. (1996). Sorption of boric acid and borax by activated carbon impregnated with various compounds. Elsevier Science, 34, 769-774.
- Rump, H. H. & Krist, H. (1992). Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil. VCH, Weinheim. pp. 92-95.
- Sarıkaya Y. (1997). Fizikokimya. Ankara.
- Singh, M. (1971). Equilibrium adsorption of boron in soils and clays. Geoderma, 5, 209-217.
- Song, K., Sandi, G. Characterisation of montmorillonite surfaces after modification by organosilane. Clays and Clay Minerals, 49, 119-125.
- Su, C. & Suarez, D. L. (1995). Coordination of adsorbed boron: A FTIR spectroscopic study. Environmental Science & Technology, 29, 302-311,
- Şahin, S. (2002). A mathematical relationship for the explanation of ion exchange for boron adsorption. Elsevier Science, 35-43.
- Yermiyaho, U. & Chen, Y. (1988). Boron sorption on composted organic matter. Soil Sci. Soc. Am. J., 52, 1309-1313.
- Yariv, S., Michaelian, K. H. Organo-Clay Complexes and Interactions. Yariv, S. & Cross, H. Marcel Dekker, Inc., New York, 2002, Structure and surface acidity of clay minerals.
- Yörükoğulları, E. (1997). Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları. Eskişehir, Anadolu Üni. Yayınları.
- Zhao, H. (1998). Sorption of hazardous organic compounds by modified mineral surfaces. Ph. D. Thesis, pp. 10-11.