

Asitle Aktiflenmiş Bentonitin Termal ve Gaz Adsorpsiyonu Özelliklerinin İncelenmesi

Burcu ERDOĞAN ALVER*, Meryem SAKIZCI, Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü / ESKİŞEHİR.

Alınış Tarihi:28.09.2011, Kabul Tarihi:05.06.2012

Özet: Bu çalışmada, Ünye yöresinden alınan doğal bentonit (B) ve 90 °C'de 2 saat süresince asitle işleme tabii tutulan formlarının (1 M (BH-1) ve 2 M (BH-2)) SO₂ adsorpsiyonu 20 °C sıcaklıkta ve 106 kPa basınçta incelenmiştir. Doğal ve asitle aktiflenmiş bentonit numuneleri, XRD, TG-DTA ve azot (N₂) adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Asit konsantrasyonu arttıkça bentonit numunelerinin hem yüzey alanlarında hem de SO₂ gaz adsorpsiyonunda artış görülmüştür. Doğal ve asitle aktiflenmiş bentonit numunelerinin SO₂ adsorplama kapasitelerinin B < BH-1 < BH-2 sırasında arttığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: adsorpsiyon, bentonit, SO₂, TG-DTA, XRD.

Investigation of Thermal and Gas Adsorption Properties of Acid Activated Bentonite

Abstract: In this study, The adsorption of SO₂ on natural (B) obtained from Unye region and on forms activated at 90 °C for 2 h (1 M (BH-1) and 2 M (BH-2)) was investigated at 20 °C and 106 kPa. Natural and acid activated bentonite samples were characterized by using XRD, TG-DTA and nitrogen (N₂) adsorption methods. It was found that both the specific surface area values and the SO₂ adsorptions of bentonite samples increased as the acid concentration increased. It was determined that adsorption capacity of SO₂ on natural and the acid activated bentonite samples increased in the order of B < BH-1 < BH-2.

Key words: adsorption, bentonite, SO₂, TG-DTA, XRD.

Giriş

Bentonit, montmorillonit içeren kil grubu minerallerinden biridir. Yapısal olarak, montmorillonit iki tane silika tetrahedral (T) tabakaları arasında bir tane alümina oktahedral (O) tabakasının yer aldığı 2:1 tabakaya sahiptir (Marshall, 1935). İzomorfik yer değişimleri nedeniyle meydana gelen negatif yük fazlalığı tabakalar arasında bulunan değişebilir kanyonlar tarafından dengelenmektedir (Murray, 1999; Murray, 2000).

Asitle aktifleştirme işlemi, doğal bentonitlerin adsorpsiyon ve katalitik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla yaygın olarak uygulanmaktadır. Montmorillonitin inorganik asitlerle işleme tabii tutulması sonucu kalsit ve dolomit gibi safsızlıklar yapıdan uzaklaşmakta, değişebilir kanyonlar hidrojen iyonu ile yer değiştirmekte ve tetrahedral tabakadaki bazı Al iyonları ile oktahedral tabakadaki bazı Fe, Al ve Mg kanyonları çözülmektedir (Christidis vd., 1997).

Bu nedenle, asitle aktifleştirme işlemi sonucunda bentonit yüzeyindeki gözenek çaplarında ve bu uygulamanın belirli bir miktarına kadar da yüzey alanı ve adsorplama kapasitesinde artış meydana gelmektedir (Christidis vd., 1997; Önal vd., 2002). Asitle aktifleştirme işlemi sırasında kullanılan asit miktarı gereğinden fazla olursa oktahedral tabakada bulunana Al iyonları daha çok çözülür ve bunun sonucunda mineral yapısı çökerek sadece silika dörtyüzlülerinden oluşan bir iskelet yapı kalır. Bu durum kilin adsorplama kapasitesini düşürür ve seçiciliğini bozar.

Kükürt dioksit (SO₂), renksiz ve keskin kokulu bir gazdır. Ana kaynakları termik santraller ve endüstriyel kazanlar olan SO₂ gazı, kömür ve petrol gibi fosil yakıtların

yanması sırasında, metal eritme işlemleri ve diğer endüstriyel işlemler sonucunda oluşur (Srivastava, 2003; İlhan vd., 2006).

En yaygın hava kirleticilerden biri olan kükürt dioksit bileşikler, su damlacıkları ile birleşerek sülfürik asit (asit yağmuru) oluşumuna neden olmaktadır. Asit yağmuru, toprağın kimyasal yapısını ve biyolojik koşullarını etkilemektedir (İlhan vd., 2006). Ayrıca kükürt dioksit emisyonları sağlığa da son derece zararlı olup doğrudan gözleri, boğazı ve solunum yollarını etkilemektedir (Balmes, 1987).

Asitle aktifleştirme işlemi sonrası bentonitlerin yapısal özelliklerinde oluşan değişimler literatürde büyük oranda incelenmiş olmasına rağmen, bu numunelerin SO₂ gaz adsorpsiyonu konusundaki çalışmalar oldukça sınırlıdır (Venaruzzo vd., 2002; Volzone ve Ortiga, 2009). Bu nedenle, bu çalışmanın amacı asitle modifiye işlemi sonrası bentonitlerin termal ve SO₂ adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesidir.

Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan bentonit numunesi Ünye yöresi Tavkutlu madeninden Ünye Madencilik aracılığıyla temin edilmiştir. Kil numunesi (B) elenerek 45 µm' den küçük kısmı çalışmada kullanılmıştır. Bentonit numuneleri (5 g numuneye karşılık 100 ml asit çözeltisi kullanılarak) 1 ve 2 M HCl çözeltileriyle 2 saat boyunca 90 °C sıcaklıkta Batch yöntemi yardımıyla aktiflenmiştir. Asitle işleme tabii tutulmuş olan numuneler, Cl⁻ iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla sıcak deiyonize suyla yıkanmış ve oda koşulunda kurutulmuştur.

*burcuerdogan@anadolu.edu.tr

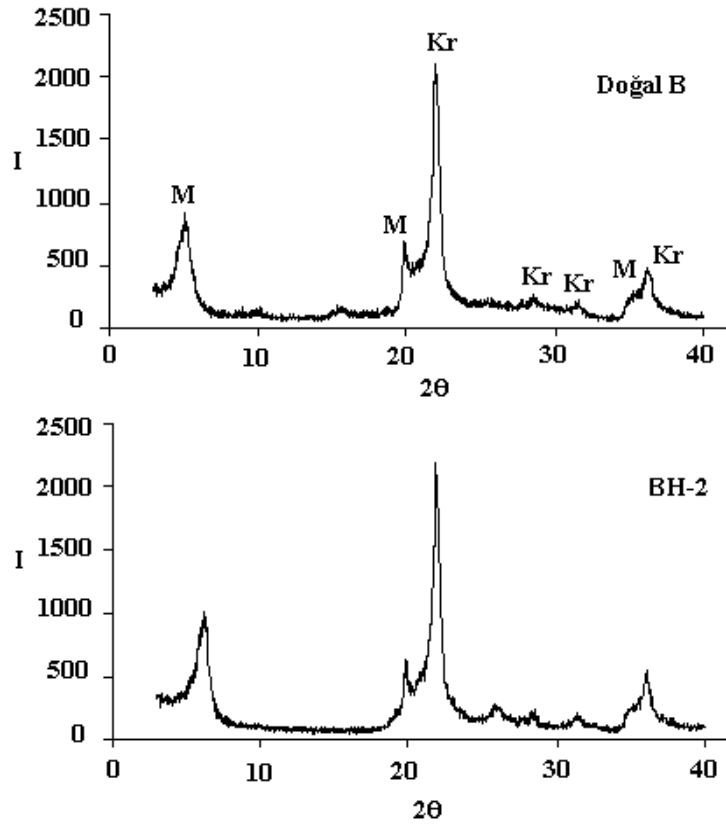
DeneySEL işlemler öncesi numunelerin tamamı 110 °C' de 17 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve desikatör içerisine alınmıştır. 1 ve 2 M' lık HCl çözeltileriyle yapılan modifiye işlemi nedeniyle numuneler sırasıyla BH-1 ve BH-2 olarak adlandırılmıştır. Modifiye işleminde Merck marka HCl kullanılmış olup tüm çözeltilerin hazırlanmasında deiyonize su kullanılmıştır.

Bulgular

X-ışını analizi

Numunelerin X-ışını kırınım (XRD) desenleri RINT-2200 markalı cihaz yardımıyla CuK_α ışınması kullanılarak ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) 40 kV ve 20 mA' de, 3-40 °2 θ aralığında elde edilmiştir. XRD analizi sonucunda, bentonit numunesinin başlıca montmorillonit (M) olmak üzere az miktarda kristobalit (Kr) içerdiği belirlenmiştir. Doğal formu kıyasla 1 M' lık HCl çözeltisi kullanılarak hazırlanan modifiye formun XRD deseninde çok belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

Bu nedenle karşılaştırma amacıyla sadece doğal ve BH-2 numunelerinin XRD desenleri Şekil 1' de verilmiştir. 2 M' lık HCl çözeltisiyle aktifleştirme işlemi sonrasında bile BH-2 numunesinin yapısında büyük bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Doğal B ve BH-2 numunesinin XRD desenleri (M: montmorillonit, Kr: kristobalit)

Spesifik yüzey alanı

Numunelerin BET spesifik yüzey alanları, volumetrik NOVA 2200 (Quantachrome Instruments, U.S.A.) cihazı kullanılarak -196 °C sıcaklıkta belirlenmiştir. Ölçümler öncesi numuneler, 125 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulmuştur. Deneylerde yüksek saflıkta (N_2) azot gazı kullanılmıştır.

Hazırlanan numunelerin spesifik yüzey alanları $P/P_0 = 0.05-0.30$ aralığı (Brunauer vd., 1932; Gregg ve Sing, 1982) kullanılarak azot adsorpsiyon izotermi yardımıyla elde edilmiştir (Çizelge 1). Asitle aktifleme işlemi ardından numunelerin spesifik yüzey alanlarının asit konsantrasyonu arttıkça arttığı tespit edilmiştir.

Çizelge1. Doğal B, BH-1 ve BH-2 numunelerinin spesifik yüzey alanı ve SO_2 adsorpsiyon verileri

Numune	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Adsorplanan SO_2 Miktarı (mmol/g)
B	68.44	0.6629
BH-1	71.00	0.6784
BH-2	72.73	0.6956

Yüzey alanlarındaki söz konusu artış, uygulanan asit işlemi nedeniyle numunedeki safsızlıkların uzaklaştırılması ve değişebilir katyonların H^+ katyonuyla yer değiştirmesiyle açıklanabilir (Christidis vd., 1997; Novak ve Cicel, 1978; Nguetnkam vd., 2005). Asitle modifiye işleminin ardından bentonit türü killerin yüzey alanındaki artış literatürdeki diğer çalışmalarda da gözlenmiştir (Christidis vd., 1997; Srasra vd., 1989).

SO₂ adsorpsiyonu

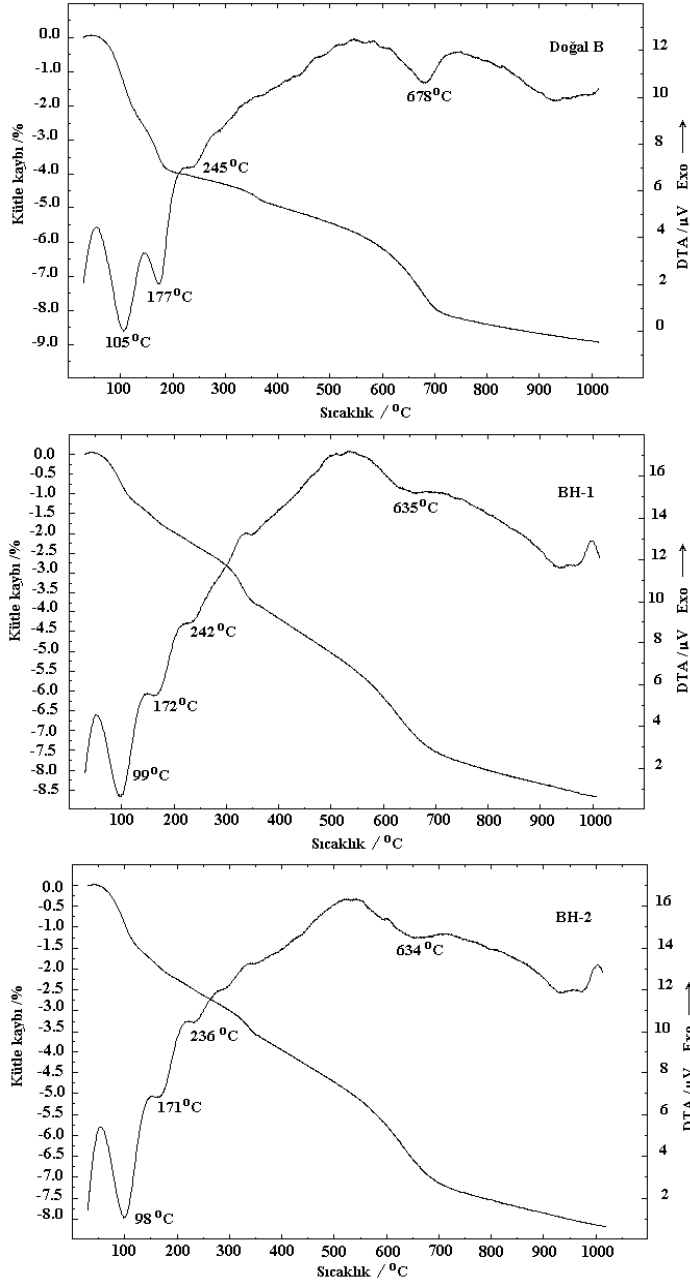
Doğal ve asitle aktiflenmiş bentonit numunelerinin SO₂ gaz adsorpsiyon deneyleri, volumetrik Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, U.S.A.) cihazı kullanılarak 20 °C sıcaklıkta ve 106 kPa basınçta tespit edilmiştir. SO₂ adsorpsiyonu deneylerinden önce yaklaşık 0.1 g numune, 125 °C sıcaklıkta 7 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulmuştur. Adsorban olarak yüksek saflıkta SO₂ gazı kullanılmıştır. Numunelerin gram başına adsorpladıkları

SO₂ miktarları Çizelge 1’de verilmiştir. Asit molaritesi arttıkça, doğal forma B (0.6629 mmol/g) kıyasla asit modifiye BH-1 (0.6784 mmol/g) ve BH-2 (0.6956 mmol/g) numunelerinin daha fazla SO₂ adsorpladıkları belirlenmiştir.

Asitle aktifleştirme işlemi sonrasında oktahedral katyonların uzaklaşması nedeniyle kilin yapısında yeni asit bölgelerinin oluşması, spesifik yüzey alanı ve gözenekliliği arttırmaktadır. Dolayısıyla, yapısı değişen bentonit daha fazla gaz adsorplama özelliği gösterir (Christidis, 1997; Srasra vd., 1989). Bu çalışmada da 2 M HCl çözeltisiyle hazırlanan BH-2 numunesinin SO₂ adsorplama kapasitesinin en fazla olduğu tespit edilmiştir.

Termal Özellikler

Numunelerin Termogravimetrik (TG) ve Diferansiyel Termal (DTA) analizlerinde Setsys Evolution Setaram markalı termal cihaz kullanılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Doğal B, BH-1 ve BH-2 numunelerinin TG-DTA eğrileri

Analizler 10 °C/dak ısıtma hızında 30-1000 °C sıcaklık aralığında yaklaşık olarak 30 mg kadar numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TG analizi sonucu elde edilen sıcaklık aralıkları ve kütle kaybı değerleri Çizelge 2' de verilmiştir. Doğal B, BH-1 ve BH-2 numunelerinin DTA eğrilerinde sırasıyla 105, 99 ve 98 °C' de görülen endotermik pikler, fiziksel olarak adsorplanmış olan suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Bentonit numunelerinin DTA eğrilerinde 150-300 °C sıcaklık aralığında görülen endotermik pikler tabakalar arasındaki suyun dehidrasyonunu göstermektedir. Doğal B, BH-1 ve BH-2 bentonit numunelerine ait sırasıyla 678,

635 ve 634 °C' de görülen endotermik pikler ise numunelerin dehidroksilasyonunu göstermektedir. DTA eğrilerinde, asit aktiflenmiş (BH-1 ve BH-2) numunelerin endotermik pik değerlerinin, değişebilir kanyonların artan asit konsantrasyonu sonucuyla yapıdan uzaklaşması nedeniyle doğal numuneye kıyasla daha düşük değerlere kaydığı belirlenmiştir. Artan asit konsantrasyonuyla beraber endotermik pik sıcaklıklarının daha düşük değerlere kayması, literatürde yapılan benzer çalışmalarda da gözlenmiştir (Lopez-Gonzalez ve Deitz, 1952; Christidis, 1997; Önal vd., 2002).

Çizelge 2. Doğal ve asitle aktiflenmiş bentonitlerin TG/DTA verileri

Numune	Sıcaklık aralığı (°C)	Pik sıcaklığı (°C)	Kütle kaybı (%)
B	30-150	105	2.73
	150-220	177	1.28
	220-300	245	0.31
	575-750	678	2.29
BH-1	30-150	99	1.47
	150-225	172	0.70
	225-300	242	0.64
	550-745	635	2.25
BH-2	30-150	98	1.77
	150-220	171	0.62
	220-300	236	0.61
	540-725	634	2.21

Doğal B, BH-1 ve BH-2 bentonit numunelerinin TG analizi sonucunda 1000 °C' deki toplam kütle kayıplarının sırasıyla % 8.89, % 8.65 ve % 8.15 olduğu tespit edilmiştir.

Tartışma ve Sonuç

Doğal ve asitle modifiye edilmiş bentonit numuneleri XRD, TG-DTA ve azot adsorpsiyon metotları kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD analizleri sonucunda HCl çözeltileriyle aktiveleme işleminin bentonit numunesinde büyük yapısal değişmelere yol açmadığı belirlenmiştir. DTA analizlerinde asit modifiye (BH-1 ve BH-2) numunelerin doğal bentonit numunesine kıyasla

endotermik piklerin daha düşük sıcaklıklara kaydığı ve bu numunelerin doğal forma göre daha az su bileşeni içerdiği belirlenmiştir.

Ayrıca bentonit numunesinin asitle işleme tabi tutulması, artan asit molaritesiyle doğru orantılı olarak hem spesifik yüzey alanı hem de adsorplanan SO₂ miktarında artışa neden olmuştur. SO₂ adsorplama kapasitesi açısından en uygun formun 2 M' lık HCl çözeltilisiyle aktiflenen BH-2 numunesi olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, sağlığa son derece zararlı olan SO₂ gazının uzaklaştırılmasında adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla, bentonit türü killerin asitle modifiye edilmesinin faydalı olacağı sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

Balmes, J.R., Fine, J.M., Sheppard, D. 1987. Symptomatic bronchoconstriction after short-term inhalation of sulphur dioxide. The American review of respiratory disease, 136, 1117-1121.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1932. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319.

Christidis, G.E., Scott, P.W., Dunham, A.C. 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. Applied Clay Science, 12, 329-347.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W. 1982. Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London, 52 pp.

Ilhan, A.I., Öz, N., Dündar, C., Kenet, F., Balta, T. 2006. Asit Yağmurları ve Hava Kirliliği, Değerlendirme Raporu, Ankara, 1 pp.

Lopez-Gonzalez, J.D., Deitz, V.R. 1952. Surface changes in an original and activated bentonite. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 48, 325-333.

- Marshall, C.E. 1935. Layer lattices and base-exchange clays. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 91, 433-449.
- Murray, H.H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Minerals*, 34, 39-49.
- Murray, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science*, 17, 207-221.
- Nguetnkam, J.P., Kamga, R., Villieras, F., Ekodeck, G.E., Razafitianamaharavo, A., Yvon, J. 2005. Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, 104-115.
- Novak, I., Cícel, B. 1978. Dissolution of smectites in hydrochloric acid; II, Dissolution rate as a function of crystallochemical composition. *Clays and Clay Minerals*, 26, 341-344.
- Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, İ. 2002. The effect of acid activation on some physicochemical properties of a bentonite. *Turkish Journal of Chemistry*, 26, 409-416
- Srasra, E., Bergaya, F., van Damme, H., Arguib, N.K. 1989. Surface properties of an activated bentonite. Decolorization of rape-seed oil. *Applied Clay Science*, 4, 411-421.
- Srivastava, R.V. 2003. Controlling of SO₂ Emissions, A Review of Technologies, Nova Science Publishers, Inc., New York, 1 pp.
- Venaruzzo, J.L., Volzone C., Rueda M.L., Ortiga J. 2002. Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO₂ and SO₂ gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 56, 73-80.
- Volzone, C., Ortiga, J. 2009. Adsorption of gaseous SO₂ and structural changes of montmorillonite. *Applied Clay Science*, 44, 251-254.