



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ASİDİK ÖN İŞLEM UYGULANAN DOĞAL BENTONİTİN HİDROJEN VE
KARBONDİOKSİT ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE NİSA BİNGÖL

DANIŞMAN: DOÇ.DR. EZGİ BAYRAKDAR ATEŞ

**YALOVA
OCAK 2025**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ASİDİK ÖN İŞLEM UYGULANAN DOĞAL BENTONİTİN HİDROJEN VE
KARBONDİOKSİT ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE NİSA BİNGÖL
228107004

DANIŞMAN: DOÇ.DR. EZGİ BAYRAKDAR ATEŞ

YALOVA
OCAK 2025

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “ASİDİK ÖN İŞLEM UYGULANAN DOĞAL BENTONİTİN HİDROJEN VE KARBONDİOKSİT ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İmza

Ayşe Nisa BİNGÖL





ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü sabır, emek, bilgi ve ilgisiyle süreci bana kolaylaştıran ve devam etmemi sağlayan, çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Ezgi BAYRAKDAR ATEŞ'e teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarımda tüm özverili destek, emek ve yardımları için Dilek GÜNDÜZ'e teşekkür ederim.

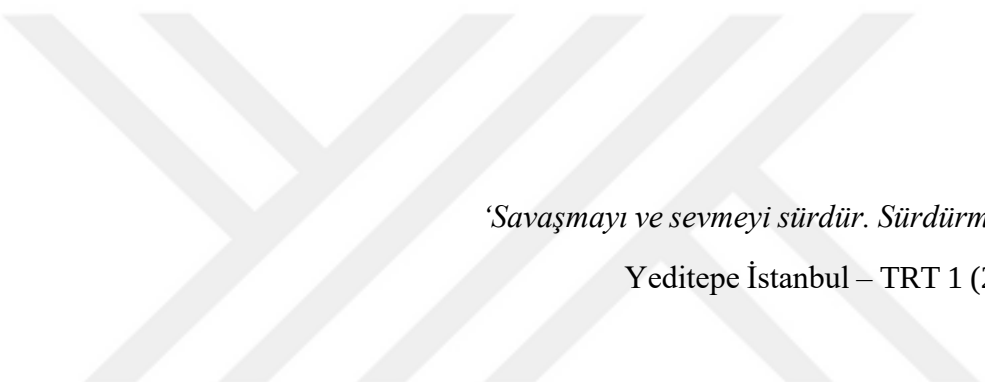
Evlatları olduğu için kendimi çok şanslı saydığım, her durum ve koşulda, her zaman yanımda ve arkamda olan annem Süheyla BİNGÖL'e ve babam Ahmet Seyfi BİNGÖL'e her şey için çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2023/YL/0013) teşekkür ederim.

Çalışmada kullandığımız bentonit örneklerini temin eden, Gökmenoğlu Bentonit'e teşekkür ederim.

Ocak – 2025

Ayşe Nisa BİNGÖL



‘Savaşmayı ve sevmeyi sürdür. Sürdürmeyi sürdür’

Yeditepe İstanbul – TRT 1 (2001-2002)

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ixx
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Depolama.....	5
1.1.1. Fiziksel hidrojen depolama.....	5
1.1.1.a. Sıkıştırılmış gaz.....	5
1.1.1.b. Soğutulmuş sıkıştırma.....	5
1.1.1.c. Sıvı hidrojen.....	5
1.1.1.d. Kriyojenik Sıvı.....	6
1.1.2. Malzeme bazlı depolama.....	6
1.1.2.a. Metal hidrürler.....	6
1.1.2.b. Aktif karbon.....	6
1.1.2.c. Metal organik kafesler	7
1.1.2.d. Zeolitler.....	7
2. KİL MİNERALLERİ.....	9
2.1. Türkiye ve Dünya’da Killer.....	14
2.2. Türkiye ve Dünya’da Bentonit.....	15
2.3. Bentonit Yapısı ve Kullanım Alanları.....	16
2.4. Literatür Özeti.....	22
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	25
3.1. Malzemeler.....	25
3.2. Yöntem.....	25
3.3. Karakterizasyon Testleri.....	27
3.3.1. X-Işını toz kırınım cihazı (XRD) analizi.....	27
3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi.....	27
3.3.3. Termogravimetrik analiz- dinamik termal analiz cihazı (TG-DTA) analizi.....	28
3.3.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	28

3.3.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) analizi.....	29
3.3.6. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) -N ₂ adsorpsiyonu analizi.....	30
3.3.7. Brunauer, Emmet ve Teller (BET)-CO ₂ adsorpsiyonu	31
3.3.8. Brunauer, Emmet ve Teller (BET)-H ₂ adsorpsiyonu.....	31
4. ANALİZLER.....	32
4.1. XRD Analizleri.....	32
4.2. FTIR Analizleri.....	34
4.3. TG-DTA Analizi	36
4.4. SEM-EDS Analizleri	40
4.5. BET (N ₂) Analizleri.....	42
4.6. BET (H ₂) Adsorpsiyonu Analizleri	47
4.7. BET (CO ₂) Adsorpsiyonu Analizleri.....	49
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	53
6. KAYNAKLAR.....	55
7. ÖZGEÇMİŞ.....	74

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

Al	: Alüminyum Elementi
Si	: Silisyum Elementi
Al ³⁺	: +3 Değerlikli Alüminyum İyonu
Ca ⁺²	: +2 Değerlikli Kalsiyum İyonu
Cl ⁻	: -1 Değerlikli Klor İyonu
Fe ⁺²	: +2 Değerlikli Demir İyonu
Fe ⁺³	: +3 Değerlikli Demir İyonu
H ⁺	: +1 Değerlikli Hidrojen İyonu
K ⁺	: +1 Değerlikli Potasyum İyonu
Mg ⁺²	: +2 Değerlikli Magnezyum İyonu
Na ⁺	: +1 Değerlikli Sodyum İyonu
[SiO ₄] ⁻⁴	: -4 Değerlikli Silisyum Oksit Anyonu
SO ₄ ⁻²	: -2 Değerlikli Sülfat İyonu
Al ₂ O ₃	: Alüminyum Oksit Bileşiği
Ca(OH) ₂	: Kalsiyum Hidroksit Bileşiği
Ca(NO ₃) ₂	: Kalsiyum Nitrat Bileşiği
Fe ₂ O ₃	: Demir Oksit Bileşiği
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
HNO ₃	: Nitrik Asit
K ₂ O	: Potasyum Oksit Bileşiği
KNO ₃	: Potasyum Nitrat Bileşiği
LiNO ₃	: Lityum Nitrat Bileşiği
MgO	: Magnezyum Oksit Bileşiği
Mg(NO ₃) ₂	: Magnezyum Nitrat Bileşiği
Na ₂ O	: Sodyum Oksit Bileşiği
NaNO ₃	: Sodyum Nitrat Bileşiği
NH ₄ ⁺	: Amonyum Katyonu
SiO ₂	: Silisyumdioksit Bileşiği

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
AYM	: Avrupa Yeşil Mutabakatı
(BET)-CO ₂	: Brunauer, Emmet ve Teller Karbondioksit Adsorpsiyonu
(BET)-H ₂	: Brunauer, Emmet ve Teller Hidrojen Adsorpsiyonu
(BET) -N ₂	: Brunauer, Emmet ve Teller Azot Adsorpsiyonu
CCS	: CARBON CAPTURE STORAGE CO ₂ Yakalama ve Depolama
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi Analizi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
TG-DTA	: Termogravimetrik Analiz- Dinamik Termal Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Toz Kırınım



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Köken ve ana kil minerali bileşenlerine göre kil mineralleri.....	10
Tablo 2.2. Bentonit çeşitlerinin bileşim yüzdeleri.....	18
Tablo 4.1. Doğal ve işlem görmüş bentonit örneklerine ait sıcaklık-kütle kaybı tablosu.....	37
Tablo 4.2. Doğal ve işlem görmüş bentonit örneklerine ait N ₂ ,H ₂ ,CO ₂ adsorpsiyonlarına ait BET analizleri.....	43





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Montromillonitin asit aktivasyonu ile yüzey ve tabakalarda oluşan değişimleri.....	12
Şekil 2.2. Türkiye’de bentonit rezervleri haritası.....	16
Şekil 2.3. Bentonit kimyasal yapısı şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.1. Doğal bentonitin asidik ve termal işlem proses akım şeması.....	26
Şekil 3.2. X-Işını Toz Kırınım Cihazı (XRD).....	27
Şekil 3.3. Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi Cihazı (FT-IR)	28
Şekil 3.4. Termogravimetrik Analiz- Dinamik Termal Analiz Cihazı (TG-DTA).....	28
Şekil 3.5. Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi Cihazı (SEM).....	29
Şekil 3.6. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi Cihazı (EDS).....	30
Şekil 3.7. Brunauer, Emmet ve Teller -N ₂ Adsorpsiyonu Cihazı (BET).....	31
Şekil 4.1. Doğal ve işlem görmüş bentonit örneklerine ait XRD spektrumları.....	32
Şekil 4.2. Doğal ve işlem görmüş bentonit örneklerine ait FT-IR analizleri.....	34
Şekil 4.3. Doğal ve işlem görmüş bentonit örneklerine ait TG-DTA analizleri.....	36
Şekil 4.4. BNT-BNT6502-BNT6505-BNT651 örneklerine ait SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.5. BNT-BNT8502-BNT8505-BNT851 örneklerine ait SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.6. BNT-BNT6502-BNT6505-BNT651 örneklerine ait EDS analizlerinde element içerikleri.....	41
Şekil 4.7. BNT-BNT8502-BNT8505-BNT851 örneklerine ait EDS analizlerinde element içerikleri.....	41
Şekil 4.8. BNT-BNT6502-BNT6505-BNT651 örneklerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek yarıçapı BET analizleri.....	44
Şekil 4.9. BNT-BNT8502-BNT8505-BNT851 örneklerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek yarıçapı BET analizleri.....	44
Şekil 4.10. Doğal ve ön işlem görmüş bentonit örneklerine ait H ₂ adsorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 4.11. Doğal ve işlem görmüş bentonit örneklerine ait CO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	50



ASİDİK ÖN İŞLEM UYGULANAN DOĞAL BENTONİTİN HİDROJEN VE KARBONDİOKSİT ADSORPSİYON KAPASİTELERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Artan tüketim alışkanlıklarının olumsuz getirileri olan giderek yükselişe geçen enerji ihtiyacının karşılanması ve endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan hava kirliliği emisyonlarının çevreye verdikleri zararlar sonucu hem alternatif enerji kaynakları hem de karbon azaltım faaliyetleri büyük önem kazanmıştır. Bu doğrultuda öne çıkan alternatif çözümlerden biri olan hidrojenin yaygın ve güvenli kullanımı için depolanma teknolojilerinin geliştirilmesi önemli bir konudur. Öte yandan, gerek hidrojen üretiminde hala geleneksel yöntemlerin kullanılıyor oluşuna bağlı olarak gerekse diğer enerji, sanayi ve bireysel faaliyetler sonucu ortaya çıkan CO₂ 'in salınımindaki artış ve bunun azaltımı için çeşitli karbon yakalama alternatiflerinin geliştirilme zorunluluğu gaz adsorpsiyonu konusunu ön plana çıkarmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda gözenekli yapılar ön plana çıkarken, oldukça gözenekli yapıya sahip doğal ya da yapay kil yapıları iyi bir alternatif olarak dikkat çekmektedir. Hem fiziksel hem kimyasal yapı avantajları sayesinde H₂ ve CO₂ gibi gazların adsorpsiyonu için oldukça uygundurlar. Ülkemizde farklı zeolit madenleri açısından önemli rezervlere sahipken, bunlar arasında en bol bulunanlarından biri bentonitlerdir. Bentonitin yapısal avantajları sayesinde adsorban olarak kullanılabilir. Ülkemizde bolca bulunan böyle bir kaynağın üretilen ve atık gaz gibi iki farklı alanda kullanılması çevresel sürdürülebilirlik, kaynak sürdürülebilirliği ve ekonomik sürdürülebilirlik açısından önem arz etmektedir. Bentonitler mevcut halleriyle de adsorban olarak kullanılmaya uygun olsa da, literatür çalışmaları bentonit ve diğer zeolit türlerine çeşitli ön işlemler uygulandığında adsorban yeteneklerinin önemli ölçüde geliştiğine işaret etmektedir. Enerji ve çevre konuları birbirinden ayrılmaz bir bütün olarak değerlendirildiğinde gerek üretilen gerekse faaliyet sonucu açığa çıkan emisyonların adsorpsiyonu üzerinde çalışılması gereken önemli bir alandır. Gaz adsorpsiyonu emisyonlar açısından bakıldığında önemli bir arıtım tekniği olarak da değerlendirilmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada kolay bulunabilen, ekonomik, kimyasal ve termal ön işlemlere uygun, adsorpsiyon yeteneği yüksek bir H₂ ve CO₂ adsorplayıcı malzeme hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, bentonite 65°C ve 85°C sıcaklıklarda ve 0.2M, 0.5M ve 1M derişimde HCl ile ön işlem uygulandıktan sonra, doğal ve aktivasyon işlemi gören bentonitlerin yapılarındaki değişim ile yüzey alanı ve gaz adsorpsiyon kapasiteleri gibi özelliklerinin değişimleri karşılaştırılmıştır. Yapılan incelemeler sonucu, artan sıcaklık ve asit konsantrasyonunun bentonitin fiziksel ve kimyasal yapıları üzerinde olumlu modifikasyonlar sağladığı tespit edilmiştir. XRD analizinde gerçekleşen kristallerin kırınımında, FTIR analiziyle yapısında bulunan grupların değişiminde, TG-DTA analizleriyle artan sıcaklıkla ağırlık kayıplarının belirlenmesiyle, SEM görüntüleri aracılığıyla da görünürlük kazanmakla birlikte EDS analizlerinde bentonitin yapısında bulunan elementlerin bileşim değişikliği görülmüştür. Yapılan BET yüzey alanı çalışmalarında, en yüksek yüzey alanı değerinin 70.8 m²/g, en yüksek N₂ adsorpsiyonun 78.52 cm³/g, en fazla H₂ adsorpsiyon kapasitesinin 51.07 cm³/g ve en yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin ise 2.32 cm³/g olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Doğal bentonit, Gaz adsorpsiyonu, Asidik ön işlem



INVESTIGATION OF HYDROGEN AND CARBON DIOXIDE ADSORPTION CAPACITY OF ACID PRE-TREATED NATURAL BENTONITE ABSTRACT

Both alternative energy sources and carbon reduction activities have gained great importance as a result of meeting the ever-increasing energy demand, which are the negative consequences of increasing consumption habits, and the environmental damage caused by air pollution emissions resulting from industrial activities. Developing storage technologies for the widespread and safe use of hydrogen, which is one of the prominent alternative solutions in this direction, is an important issue. On the other hand, due to the fact that traditional methods are still being used in hydrogen production, the increase in CO₂ emission resulting from other energy, industrial and individual activities and the necessity to develop various carbon capture alternatives for its reduction brings the issue of gas adsorption to the forefront. While porous structures come to the fore in physical adsorption, natural or artificial clay structures with a highly porous structure attract attention as a good alternative. Thanks to both physical and chemical structure advantages, they are very suitable for adsorption of gases such as H₂ and CO₂. While our country has significant reserves of different zeolite minerals, one of the most abundant among them is bentonite. Thanks to the structural advantages of bentonite, it can be used as an adsorbent. The utilization of such a resource, which is abundant in our country, in two different areas such as produced and waste gas, has a significant impact on environmental sustainability, resource sustainability and economic sustainability. Although bentonites are suitable for use as adsorbents in their current form, literature studies indicate that the adsorbent capabilities of bentonite and other zeolite species are significantly improved when various pretreatments are applied. Considering energy and environment as an inseparable whole, adsorption of both produced and operational emissions is an important area to be studied. Gas adsorption is also considered as an important treatment technique in terms of emissions. Therefore, the aim of this study was to prepare a readily available, economical, suitable for chemical and thermal pretreatments, and highly adsorptive H₂ and CO₂ adsorbent material. For this purpose, after pretreatment of bentonite with HCl at 65°C and 85°C temperatures and 0.2M, 0.5M and 1M concentrations, the changes in the structure of natural and activated bentonites and the changes in their properties such as surface area and gas adsorption capacity were compared. As a result of the investigations, it was determined that increasing temperature and acid concentration provided positive modifications on the physical and chemical structures of bentonite. The changes in the structure of bentonite were observed by XRD analysis in the diffraction of crystals, by FTIR analysis in the change of groups in its structure, by TG-DTA analysis in the determination of weight loss with increasing temperature, by SEM images, and by EDS analysis in the structure of bentonite. In the BET surface area studies, it was found that the highest surface area value was 70.8 m²/g, the highest N₂ adsorption was 78.52 cm³/g, the highest H₂ adsorption capacity was 51.07 cm³/g and the highest CO₂ adsorption capacity was 2.32 cm³/g.

Keywords: Natural bentonite, Gas adsorption, Acidic pretreatment



1. GİRİŞ

Günümüzün en önemli problemlerinden biri olan çevre kirliliği, tüm Dünya'yı hava, su, toprak, gürültü gibi çeşitli şekillerde etkilemekte ve geri dönüşü zor ve uzun zaman alacak şekilde zararlara neden olmaktadır. Canlılığın devamı için en önemli etkenler olan su ve havanın kirliliğinin giderimi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Evsel ve endüstriyel kaynaklı atıksu arıtımı için biyolojik ya da kimyasal arıtımın yanında alternatif teknikler de kullanılmaktadır. Çeşitli endüstrilerden kaynaklı ağır metal giderimi için, sulu çözeltilerden iyon değişimi, ters osmoz, kimyasal çöktürme, membran prosesleri ve doğal veya sentezlenmiş maddelerden adsorpsiyon kullanılabilir (Das ve Jana, 2005; Morales Futralana ve diğ., 2011; Krobba ve diğ., 2012; Sadeghalvad ve diğ., 2014).

Canlılık için kritik önemine rağmen, uygarlığın gelişmesi ve teknolojinin ilerlemesiyle birlikte hava kirliliği her geçen gün artan bir sorun olmaktadır (Wal ve diğ., 2021). Artan nüfus ve farklılaşan yaşam alışkanlıkları, yoğunlaşan enerji üretim ve tüketim faaliyetleri, artarak gelişen endüstriyel süreçler yoğun bir şekilde CO₂ başta olmak üzere çevreyi kirlетici tüm emsiyonların miktarında artışa neden olmuştur. CO₂ emisyonu arttıran faaliyetler arasında; fosil yakıtı ham madde olarak kullanan güç sistemleri (Herzog ve diğ., 1997; Dave ve diğ., 1999; Rao, 1999; Ruether, 1999), doğal gaz arıtımı (Burchell, ve diğ., 1997), hidrojen üretimi (Hufton ve diğ., 1999) gibi çeşitli enerji temelli endüstriyel faaliyetleri sayılabilir. Mevcut CO₂ emisyonlarının büyük kısmının enerji üretimi ve kullanımı kaynaklı olması alternatif enerji teknolojilerinin geliştirilmesini de beraberinde getirmektedir. Bu bağlamda öne çıkan sürdürülebilir enerji alternatiflerinden biri olan hidrojenin de üretimi ve yaygınlaştırılması büyük önem arz etmektedir. Hidrojenin üretimi en temel ve üzerinde en çok araştırmanın yapıldığı kısım olsa da hidrojenin depolanması hidrojenin daha yaygın kullanılması ve iletimi açısından kritik bir konudur. Hidrojenin yaygınlaşmasında hidrojenin uygun fiyatlı, yüksek güvenli ve minimum kayıpla depolanması önemli bir kriter olup, bu konuda kullanılan farklı yaklaşımlar mevcuttur. Öte yandan son yıllarda yeşil hidrojen kavramı öne çıkıp sürdürülebilir enerji üretim teknikleriyle hidrojen üretimi ön plana çıksa da çoğunluğu doğalgaz olmak üzere hala fosil kaynaklardan hidrojen üretimi ön plandadır. Bu durum hidrojenin kullanımı sırasında değil de üretimi sırasında karbon kaynaklı emisyonların salınımına neden olmaktadır. Bu nedenle, hidrojen üretim teknolojilerinde hidrojenin depolanmasının yanı sıra, mevcut CO₂ emisyonlarının da adsorblanarak uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu noktada ayrı ayrı olmak şartıyla H₂ ve CO₂ adsorplanması için çeşitli teknolojiler geliştirilmiş olsa da bu gazların kil yapısında adsorblanması son yıllarda öne çıkan bir yöntem olmuştur.

Geleceğin güç sistemleri için, potansiyel enerji kaynağı olarak H₂; yüksek enerji içeriği, karbon nötr olması ve enerji dönüşüm verimliliğiyle en önemli alternatif enerji kaynaklarından biridir (Shabbani ve diğ.,2021; Rubio ve diğ., 2023; Qazi ve diğ., 2023). 2019 yılında yıllık 70 milyon tona ulaşan küresel H₂ üretiminin %76'sının doğal gaz, %23'ünün kömürden ve geri kalan küçük kısmın alternatif kaynaklardan üretilmesi, H₂ üretiminde fosil yakıtlara olan bağımlılığının azaltılarak, yerine alternatif H₂ üretim tekniklerinin geliştirilmesinin önemini arttırmaktadır (Yan ve diğ.,2020; Abd ve diğ., 2023). Düşük karbon ekonomisinin önemini arttığı günümüz koşullarında; yanmasında sadece su üretimi açığa çıkmasından dolayı H₂'nin yeşil enerji kaynağı olarak ön plana çıkması beklenmektedir (Kovac ve diğ., 2021; Tashie-Lewis ve Nnabuiife,2021; Mingshan ve diğ., 2024). H₂'nin hacimsel enerji yoğunluğu, fosil kaynaklara oranla daha düşük olduğundan dolayı; gün geçtikçe artan enerji talebinin karşılanması için daha geniş hacimlerde depolamaya ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır (Graetz, 2009; Tashie-Lewis ve Nnabuiife,2021; Mingshan ve diğ., 2024). Dünya çapında net sıfır hedeflerine ulaşmada temiz enerji kaynağı olarak kullanılabilecek H₂'nin, endüstride güvenli ve verimli kullanımının önündeki en önemli sorun depolama problemleridir (Muther ve Dahaghi, 2024).

'Geleceğin yakıtı' olarak da tanımlanabilen Hidrojen; yüksek enerji düzeyi, düşük kütle yoğunluğu ve önemli çevresel ve ekonomik faydalarından dolayı önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir (Zgonnik, 2020; Wang ve diğ. 2023). Hidrojenin fosil yakıtlara alternatif olarak yaygın kullanımı düşük emisyon düzeyinden dolayı, hava kirliliğine neden olan gazların ve dolayısıyla sera etkisinin azaltılmasını sağlamaktadır (Nicoletti, 1995). Fiziksel ve kimyasal özellikleri enerji kaynağı olarak avantaj olsa da, depolama konusunda dezavantajlara yol açabilmektedir (Lim ve diğ., 2010; Wang ve diğ. 2023). Hidrojenin temiz enerji kaynağı olarak kullanılmasıyla depolanması birbiriyle doğrudan ilişkilidir (Schlapbach ve Zuttel, 2001). Bunun nedeni hidrojenin bir enerji taşıyıcısı olmasının yanı sıra aslında önemli bir enerji depolama potansiyeline sahip olmasıdır. Doğada doğal olarak bulunmayıp farklı kaynaklardan üretildiği için aslında o kaynaklardaki enerjinin depolandığı bir enerji depolayıcısı olarak düşünülebilir. Çevre dostu temiz bir enerji kaynağı olarak aynı zamanda sürdürülebilir bir enerji depolayıcısıdır. Hidrojen üretiminin yaklaşık olarak %90'lık kısmı, özellikle metanın kullanıldığı hidrokarbonların buhar reformasyonu ile üretilirken, geri kalan kısmı suyun hidrolizinden elde edildiğinden dolayı, CO₂ salınımının da artmasına neden olmaktadır (Wang ve diğ. 2023).

Ülkemizin de üyelerinden biri olduğu Uluslararası Enerji Ajansı'nın 2023 tarihli 'Küresel Hidrojen İnceleme' raporunda; iklim değişikliğiyle mücadele için düşük emisyonlu hidrojen enerjisi kullanımının teşvik edilme politikalarının başladığı ifade edilmektedir (Uluslararası Enerji Ajansı [IEA], Küresel Hidrojen Raporu (Fransa),2023: 13). Çevre dostu enerji kaynağı olan hidrojenin, üretim teknikleri sonucu ortaya çıkan emisyonların azaltılması hidrojenin alternatif enerji kaynağı olarak daha üst sıralara gelmesini sağlayacaktır. Gelişmekte olan hidrojen endüstrisinin, yaygın ve etkili biçimde kullanılabilmesi için düşük emisyonlu hidrojen kullanımının yaygınlaştırılması son derece önemlidir (IEA, Küresel Hidrojen Raporu, 2023:14). Uluslararası Enerji Ajansı'nın 2030 yılı için Net Sıfır Emisyon (NZE) politikasında, endüstriyel ve yakıt olarak kullanılabilecek hidrojenin, uluslararası ticarete %20'den fazla olması beklenmektedir (IEA, Küresel Hidrojen Raporu, 2023:14).

Geri dönüşü zor olan etkilerinden dolayı CO₂ emisyonlarının kontrol altına alınması, günümüzün öncelikli ve önemli sorunlarından biridir (Wang ve diğ., 2011a; Nandi ve Uyama, 2014; Hu ve diğ., 2021). CO₂ bertarafında istenen yöntem; uygun maliyetli, çevreye dost, kolay uygulanabilir ve etki düzeyi yüksek olmalıdır (Elkhalifah ve diğ., 2013). Devletlerin, özellikle kaynaklı CO₂ salınımı azaltma amacıyla enerji taleplerinin enerji verimliliğinde iyileştirme ve düşük karbon salınlı politikaların teşvik edilmesine ve geliştirilmesini amaçlamaktadır (Pera-Titus,, 2014; Chouikhi ve diğ., 2019). CO₂ emisyon miktarını azaltmak için sürdürülebilirlik stratejilerinin kısa ve orta vadeli hedefi olan CO₂ yakalama, depolama ve ayırma teknolojileri ön plana çıkmaktadır (Pera- Titus, 2014; Vilarrasa-García ve diğ., 2017a). Artan dünya nüfusuyla birlikte, artan enerji ihtiyacının sonuçlarından biri olan, atmosfere CO₂ salınımının azaltılması için yalnızca bir metot yeterli gelmemekte ve yeni bertaraf yöntemleri arayışlarına gerek olmaktadır (Pera-Titus, 2014; Chouikhi ve diğ., 2019).

Avrupa Birliği'ne üye ülkelerin uyguladığı Avrupa Yeşil Mutabakatı ile 2050 yılına kadar sera gazları emisyonlarının sıfır düzeyine indirilmesi amaçlanmaktadır (Yılmaz, 2022). Aynı zamanda AYM hedeflerinde, AB ülkeleriyle ticaret ilişkisinde bulunan ülkelerinde sera gazı emisyonlarının azaltılması vardır (Yılmaz,2022). Hem Paris İklim Sözleşmesi gereği hem de ülkemizin AB üyelik sürecinde getireceği katkılardan dolayı, sera gazı emisyon azaltımı ve bu yönde kullanılabilecek teknikler önemini artırarak devam etmektedir. 2021 yılında Ticaret Bakanlığı'na hazırlanan Yeşil Mutabakat Eylem Planı, yeşil dönüşüm proje ve politikalarıyla uyumlu olarak, yeşil enerji teknolojilerini destekleyen proje olarak hayata geçirilmiştir (Yılmaz, 2022). Ayrıca sürdürülebilir yeşil ekonomiye geçişte en önde gelen bölümlerinden olan enerji bölümünde, yenilebilir enerji yatırımları ve yeşil projeler teşvik edilip,

desteklenmelidir (Yılmaz,2022). Günümüz önemli yeşil enerji kaynaklarından olan hidrojenin kullanılması ve depolanması için ise çalışmalar sürmektedir. Ayrıca sürdürülebilir yeşil ekonomiye geçişte en önde gelen bölümlerinden olan enerji bölümünde, yenilebilir enerji yatırımları ve yeşil projeler teşvik edilip, desteklenmelidir (Yılmaz,2022).

CO₂'nin enerjiyle ilişkilendirilebilen arıtım teknikleri; kriyojenik arıtma, membran ayırma ve basınç salınım adsorpsiyon, sıcaklık salınım adsorpsiyon gibi teknikleri de içeren adsorpsiyon prosesleridir (Yong ve diğ., 2002). CO₂ yakalama ve depolama (CCS- CARBON CAPTURE STORAGE) teknolojilerinin en pahalı adımı olan CO₂ yakalamanın, ekonomik ve sürdürülebilir olması için pahalı olmayan adsorbanların bulunması büyük önem taşımaktadır (Chouikhi ve diğ., 2019). Kriyojenik distilasyon; küçük moleküllerde CO₂ yakalamada etkili ve yüksek enerji ihtiyacı olan yöntemdir (Chouikhi ve diğ., 2019). Kolay işletim teknikleri, yüksek enerji verimliliği, çevre dostu olması gibi avantajlarıyla katı adsorban adsorpsiyon teknolojileri günümüzde kullanılan adsorpsiyon teknikleri arasında ön plana çıkmaktadır (Wang ve diğ., 2017, Dong ve diğ., 2018). Membran ayırma; kolay kullanım ve nispeten düşük enerji ihtiyacına karşın, minör ölçekteki CO₂ yakalamada etkilidir (Choi, 2018). Zeolit (Li ve diğ., 2008; Merel ve diğ., 2008), aktif karbonlar (Plaza ve diğ., 2007; Pevida ve diğ., 2008), metal organik kafes (Millward, 2005; Bae ve diğ., 2008) gözenekli silika (Loganathan ve diğ., 2014; Pera- Titus,2014; Chang ve diğ., 2015; Vilarrasa-García ve diğ., 2015a; Vilarrasa-García ve diğ., 2015b) dar gözenek çaplarına sahip olmaları nedeniyle, CO₂ adsorpsiyonunda öne çıkan malzemelerdir (Chouikhi ve diğ., 2019). Belirtilen malzemeler dar gözenek boyutları sayesinde katı- gaz karışımının ayrılmasında moleküler elek işlemi görmektedir (Vilarrasa-García ve diğ., 2017a). Bunlara önemli bir alternatif olarak kil minerallerinin adsorpsiyon ve kataliz süreçlerindeki davranışları, kil minerallerinin öne çıkan malzemeler olmasını sağlamıştır (Bergaya ve Lagaly, 2013). CO₂ yakalama ve depolama teknolojilerinin %50- %90 oranında en pahalı adımı olan CO₂ yakalama için, ucuz adsorban maddelerin geliştirilmesi önemlidir (Pera- Titus,2014). Bu bağlamda iyon değiştirici, adsorbant veya katalizör olarak kullanıma imkân veren kil minerallerinin fizikokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla organik, inorganik veya asit eklemesi yapılabilir (Vaccari, 1999; Franco ve diğ., 2014; Franco ve diğ., 2016). CO₂ adsorpsiyonunda kullanılan malzemelerin; ham madde maliyetlerinin az, yüksek CO₂ adsorpsiyon kapasitesine ve seçiciliğine, termal, kimyasal ve mekanik olarak kararlı olmaları tercih edilme nedenleridir (Gomez-Pozuelo ve diğ., 2019). Kil minerallerinin doğada bol miktarda bulunmasına bağlı olarak ekonomik bir ham madde olmaları adsorbsiyon malzemesi seçiminde öne çıkmalarını sağlamaktadır (Gomez-Pozuelo ve diğ., 2019). Kil mineralleri içinde

montmorillonit (Azzouz ve diğ., 2009; Azzouz ve diğ., 2010; Azzouz ve diğ., 2013a; Azzouz ve diğ., 2013b; Azzouz ve diğ., 2013c; Nousir ve diğ., 2013; Rezaei ve diğ., 2014; S. Lee ve McGrail, 2014; Liu ve diğ., 2014). Kaolin (Chen ve Lu, 2015) ve bentonit (Elkhalifah ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2013) düşük maliyetli ham madde ve yüksek gözenek çaplarıyla CO₂ yakalama teknolojilerinde kullanılmaktadır (Gomez-Pozuelo ve diğ., 2019). Killerin gözenek hacimlerini arttırmak için asitle aktivasyon işlemi uygulanabilir (Gomez-Pozuelo ve diğ., 2019). CO₂ adsorpsiyonunda, zeolit ve bentonitlerin yapısında bulunan sodyum iyonlarından dolayı iyi bir alternatiftir (Ataş, 2024).

İdeal hidrojen depolama teknolojisi; yüksek hidrojen depolama yoğunluğu, uygun hidrojenin emilim ve salınımı, uygun yaşam döngüsü, düşük depolama maliyeti ve gelişmiş güvenlik sistemini içermelidir (Yang ve diğ., 2024). Hidrojen depolama yöntemlerini temel olarak, fiziksel bazlı (likit vb) ve materyal bazlı (fiziksel, kimyasal) olarak ayrılabilir. Son yılların giderek gelişen hidrojen depolama yöntemlerinden olan fizisorpsiyon, adsorpsiyon olarak tersinir reaksiyon olduğundan, adsorban geri dönüştürülebilir (Lowell ve diğ., 2006). Katmanlar arası değiştirilebilir katyon kapasitesi, geniş özgül yüzey alanlarıyla kil mineralleri adsorpsiyon kapasitesi yüksek malzemelerdir (Ball ve diğ., 2009; Yu ve diğ., 2021; Wang ve diğ., 2023)

1.1. Hidrojen Depolama

1.1.1. Fiziksel hidrojen depolama

Fiziksel hidrojen depolamada genel olarak kullanılan yaklaşım; sürdürülebilir kalkınma gereksinimlerinde kullanılan hidrojen ekonomisini destekleyen, ortam koşullarına bağlı olarak hidrojenin tersinir reaksiyon olarak kullanılabilir yüksek gözenek hacimli malzemelerde depolandığı yöntemlerdir (Arus ve diğ., 2018).

1.1.1.a. Sıkıştırılmış gaz

Hidrojeni sıkıştırılmış gaz halinde 200 – 350 bar basınçlarındaki tanklarda depolanmasıdır (Dalebrook ve diğ., 2013).

1.1.1.b. Soğutulmuş sıkıştırma

Soğutma ve banyandırma yardımıyla faz değişimi olmadan, hidrojenin hacmini ve miktarını arttırarak, depolama yoğunluğunu genişletmeyi amaçlayan tekniktir (Xu ve diğ., 2024).

1.1.1.c. Sıvı hidrojen

Gaz halindeki hidrojenin yoğunluğu 0.08342 kg/m^3 iken, sıvı halde gaz halin yaklaşık 850 kat daha yoğun halde bulunur ve gaz halinde %15 oranına kadar sıkıştırılmış halde getirilse de gelişen teknoloji sayesinde sıvılaştırmayla sahip olduğu en yüksek enerji yoğunluğuyla, uzun mesafelerde kullanılmasının önü açılmıştır (Andersson ve Gronkvist, 2019; Guo ve Ju, 2019; Yin ve diğ., 2024).

1.1.1.d. Kriyojenik Sıvı

Depolama sisteminde 20K gibi düşük sıcaklığın kullanıldığı sistemlerdir ancak 500 bar'dan daha yüksek basınç değerlerine dayanıklı özel tanklar kullanılması ve hidrojenin buharlaşma kayıplarına neden olmasından dolayı güvenlik endişelerine olanak vermektedir (Blanco ve diğ., 2012).

1.1.2. Malzeme bazlı depolama

Hidrojenin malzeme bazlı depolanmasında; kimyasal hidrür, metal hidrür ve adsorbent madde kullanılabilir. Yarıçapı yaklaşık olarak $2,89 \text{ Å}$ olan hidrojen molekülünün gözenekli yapılarda depolanma yöntemi, fiziksel adsorpsiyon kullanılarak kriyojenik koşullarda van der Waals etkileşimi yöntemiyle (Akbelen ve Özbay, 2022; Murray ve diğ., 2009; Walker, 2008; Tedds ve diğ., 2011).

Malzeme bazlı depolamada geniş kullanım alanına sahip adsorbent madde içinde; metal organik kafesler, karbon yapıları malzemeler ve zeolitleri içermektedir. Kıl mineralleri, metal organik kafes ve nano karbon yapıları karşı; daha yüksek kimyasal kararlılık, termal özellikleri, doğada bol miktarda bulunmasında dolayı maliyetinin az olması ve düşük basınçlarda, mikro gözenekli yapılarının iyi derecede adsorplama kapasitelerinden dolayı hidrojen depolamada tercih edilmektedir (Akbelen ve Özbay, 2022).

1.1.2.a. Metal hidrürler

Bazı metal ve alaşımlarla hidrür oluşturabilen hidrojenin, sıvı ve gaz depolanmasına göre daha güvenli şekilde orta sıcaklık ve basınçta depolandığı şekildedir (Sakintuna ve diğ., 2007).

1.1.2.b. Aktif karbon

Aromatik tabaka ve mikro gözeneklerden oluşan, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip ve odun, bitki ve meyve kabuk ve çekirdekleri, kömür çeşitleri gibi düşük maliyetli doğal malzemelerdir (Blanco ve diğ., 2012).

1.1.2.c. Metal organik kafesler

Organik bağlayıcı molekül ve metal bağlantıların kimyasal işlev ve geniş yüzey alanıyla oluşturduğu; ayırma, kataliz, adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan yeni gelişen nanomalzemelerdir (Yaghi ve diğ., 2003; Blanco ve diğ., 2012).

1.1.2.d. Zeolitler

Zeolitler, yüksek kristal içeriğine sahip, boşluk ve gözeneklerden oluşan geniş bir malzeme sınıfıdır (Dyer, 1998).

Sulu alüminosilikat ve gözenekli yapıda olan, klinoptilolit, mordenit, şabazit ve analşim gibi türleri HCl, H₂SO₄, HNO₃ gibi asitlerle adsorpsiyon kapasiteleri arttırılabilen kil mineralleridir (Akbelen ve Özbay, 2022). Hidrojen depolanmanın yüksek maliyetleri, geniş yüzey alanları, gözenek hacimleri ve kimyasal kararlılıklarıyla zeolitler kullanılarak düşürülebilir (Alver ve Sakızcı, 2019). Kil minerallerinin yüksek gözenekli doğal yapıları, çeşitli modifikasyonlarla iyileştirilebilir özellikleri hava kalitesinin iyileştirilmesinde kullanımlarının da önünü açmıştır (Wal ve diğ., 2021). H₂'nin killerde depolanması aynı zamanda nükleer atıkların, derin yer altında depolanmasını da sağlamaktadır (Mondelli ve diğ., 2015).

Özetle; İlerleyen teknolojinin getirdiği yeni tüketim alışkanlıkları, sağlık endüstrisinin gelişmesiyle uzayan insan ömrü modern toplumların tüketim ve enerji ihtiyaçlarının artmasına neden olmuştur. Endüstrileşmenin dezavantajları olan çeşitli çevresel kirliliklerin kümülatif etkileri, son yıllarda olumsuz etkilerini daha fazla hissettirmekte ve tüm Dünya'da canlılık faaliyetlerini çeşitli şekilde tehdit etmekte veya zarar vermektedir. Dolayısıyla endüstri faaliyetlerinin zararlı etkilerinin azaltılması, sürdürülebilir ve çevre dostu teknolojilerinin yaygınlaşması günümüz ülkelerinin ortak amaçlarından birisidir.

Endüstri faaliyetleri ve artan nüfus çevre kirliliğinin yanında, enerjiye olan talebin artmasına da neden olmaktadır. Yenilenemez enerji kaynaklarının sınırlı ömürleri ve neden oldukları kirliliklere alternatif olacak şekilde yenilenebilir enerji kaynağı arayışları sürmektedir. Yaygın ve kolay eldesiyle gözde enerji kaynağı olan H₂'nin günümüz teknolojisinde dezavantajı depolama ve taşıma süreçleridir. Bu doğrultuda literatürde H₂ depolama için kullanılan malzeme ve tekniklerin, kolay ulaşılabilir ve ekonomik olması H₂ teknolojisinin yaygınlaştırılması için önemlidir.

Doğada çeşitli formlarda bulunan kil mineralleri, endüstriyel faaliyetlerde geniş bir yer bulan doğal bir malzemedir. Kullanım miktarları ve kullanım alanları giderek artan kil minerallerinin

hem endüstriyel hava kirliliğinin kaynaklarından olan CO₂'nin hem de yeşil ve alternatif enerji kaynağı olan H₂'nin adsorpsiyonunda kullanılabilecek ideal malzemelerden olup, optimum depolama parametrelerinin araştırılması çalışmaları devam etmektedir. Bu çalışmada bentonit kilinin, 0.2, 0.5 ve 1 M konsantrasyonlarındaki HCl'ün, 65 ve 85°C sıcaklıklarda optimum H₂ ve CO₂ depolama koşulları araştırılmıştır.



2. KİL MİNERALLERİ

Antik çağlardan beri keşfedilen kil mineralleri, günümüz modern toplumunda da etkin şekilde kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly, 2006). Porselen, tuğla ve kiremit gibi seramik menşeli malzemelerin yanı sıra kâğıt, kauçuk, plastik endüstrisinde kullanılabilen temel ham maddelerden olan kil mineralleri, çevreye zararlı etkilerinin olmamasının yanı sıra kirlilik giderici proseslerde de kullanılabilir (Bergaya ve Lagaly, 2006). Katmanlı yapıları sayesinde; boya, elektrokimya, kataliz, adsorpsiyon, kozmetik ana uygulama alanlarındandır (Liang ve diğ., 2015; Jawaid ve diğ., 2016; Miyamoto ve Yamamoto, 2017). Dolgu malzemesi, baraj inşaatı, atık depo sahası gibi mühendislik faaliyetlerinde, tuğla, kiremit, kanalizasyon borusu, taş kap gibi seramik endüstrisinde kullanılabilir (Harvey ve Lagaly, 2006). Killer endüstrideki geniş kullanım alanlarının yanında bilimsel çalışmalarda da gerek farklı disiplinlerde gerekse disiplinler arası çalışmalarda araştırılan alanlardan birisi olarak önemini korumaktadır. Kil minerallerinden çevre, inşaat ve jeoloji mühendisliğinde çeşitli şekillerde yararlanılmaktadır (Geng ve Sun, 2018).

Tabakalı mineraller grubunun üyelerinden olan kil mineralleri, katmanlı yapıları ve bu yapılarının değiştirilebilen özellikleri olan malzemelerdir (Schoonheydt ve diğ., 2018). Farklı şekil ve boyutlu, adsorpsiyon ve yüzey alan boyutunu belirleyen mikro gözenek ve mezo gözenek yapılarıyla çeşitli alt sınıflara ayrılabilen malzemelerdir (Wal ve diğ., 2021). Ayrıca hidrofilik ya da hidrofobik yapıya sahiptirler (Wal ve diğ., 2021). Hidrofilik özellikleri sayesinde kâğıt ve boya endüstrisinde, plastik ve kauçuk malzemeleriyle birlikte dolgu malzemesi, pestisit gideriminde taşıyıcı ve seyreltici olarak (Harvey ve Lagaly, 2006). Ülkemizde Çankırı, Tokat, Kütahya, Ordu ve Eskişehir’de rezervleri bulunan değişik türdeki kil minerallerinden, inşaat, sondaj, çimento, ilaç, kozmetik endüstrilerinde ham madde kaynağı olarak yararlanılmaktadır (Kök ve diğ., 2024).

Genel tanım olarak içinde kaolinit, montmorillonit, illit, sepiyolit vb. kil mineralleriyle birlikte kuvars, dolomit, kalsit vb. safsızlıklarının bulunduğu doğal maddelere verilen isimdir (Güzel, 2005). Kil minerallerinin ilk tanımlanması, jeolojinin de kurucusu olan Georgius Agricola tarafından yapılmıştır (Guggenheim ve Martin-ü/, 1995). Daha dar bir çerçevede kil mineralleri; nanometre boyutunda katman yapısı (Örneğin; 1:1 TO yaklaşık 0.7 nm, 2:1 TOT katmanı yaklaşık 1 nm boyutlarındadır), dış düzlemsel, kenar, iç katman gibi yüzey yapıları olan (Annabi-Bergaya ve diğ., 1979) dış ve iç yüzeyinin adsorpsiyon, iyon değişimi gibi metotlarla modifiye edilmesi kolay olan, geniş özgül yüzey alanına sahip, ortam pH’nın da değişimden

etkilenerak geniş katyon değişim kapasitesine sahip yapılarıdır (Annabi-Bergaya ve diğ., 1979) olarak tanımlanabilir. ökeltmeyle oluşan kil minerallerinin oluşumunda; bulundukları bölgenin iklim koşulları ve litolojik özellikleri bileşimlerini etkilemektedir (Zhao ve diğ., 2023).

Filosilikat tabakalı yani silikat grupları tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında bulunan, homojen olmayan ve geniş mineral grubudur (Starý ve dię., 2021). Killer mineralojik incelendiklerinde en fazla bulunan kil grupları; kaolin, illit, montmorillonit ve klorittir (Velde, 1992). Kil mineralleri; köken ve ana bileşenlerine göre Tablo 2.1.'daki gibi sınıflandırılabilir.

Tablo 2.1. Köken ve Ana Kil Minerali Bileşenlerine göre Kil Mineralleri (Bergaya ve Lagaly, 2006)

Kil Minerali	Kökeni	Ana Kil Minerali Bileşeni
Yaygın Kil	Tortulanma	İllit- Smektit
Laponit	Sentetik Hektorit	Smektit
Bentonit	Volkanik Kayaç	Montmorillonit
Birincil Kaolin	Hidrotermal Modifikasyon	Kaolinit
İkincil Kaolin	Otijenik Tortul	Kaolinit
Ağartma Toprağı	Asit Aktif Bentonit	Ayrıştırılmış Montmorillonit

Killer inertlik ve stabilite özelliklerinden kaynaklı olarak geniş kullanım alanına sahiptirler (Harvey ve Lagaly, 2006). Bu doğrultuda killer, kullanımdaki tonajları bakımından ise 4 sınıfa ayrılırlar (Harvey ve Lagaly, 2006):

- a. Kullanım alanı en geniş ve mühendislik açısından da en çok kullanım alanına sahip olan ve farklı kil karışımlarından oluşan ‘yaygın killer’: İllit/smektit, kaolinit, mika ve smektit
- b. Yüksek miktarda kaolin ya da az miktarda kaliteli kaolin içeren ‘endüstriyel kaolinler’
- c. Bentonitler (Harvey ve Lagaly, 2006).
- d. Bentonite benzeri, yüzey özellikleri ve reaktivitelerinden dolayı tercih edilen sepiyolitler (Harvey ve Lagaly, 2006).

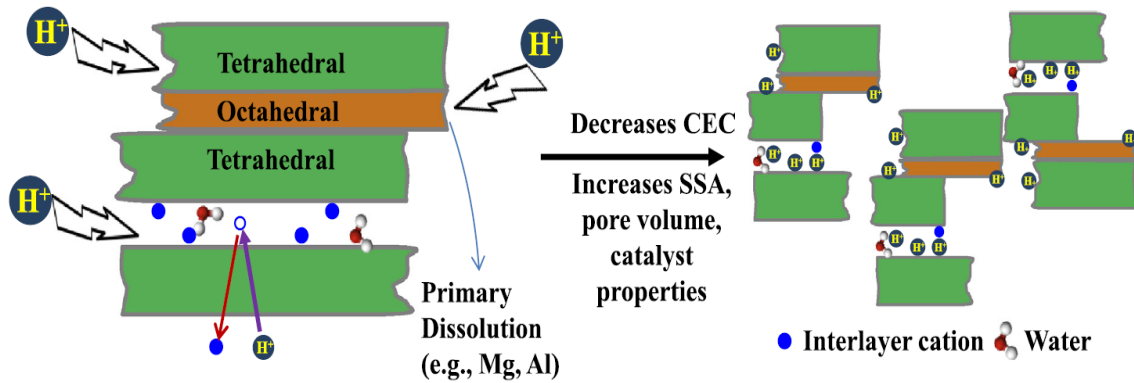
Öte yandan killerin endüstriyel kullanımlarına göre sınıflandırıldığında ise 4 grup altında incelenebilir (Bergaya ve Lagaly, 2006);

- a. Temel kil bileşeni olarak montromillonit içeren bentonitler
- b. Kaolinit içeren kaolinler
- c. Paligorskit ve sepiyolitler
- d. İllit-smektit içeren karışık katmanlı killer

Bununla birlikte killer filtre malzemesi, renk giderimi, hayvan yemi, pelet malzemesi, evcil hayvan kum adsorbanı, yağ ve gres adsorbanı, pestisit taşıyıcı, farmasötik ve kozmetik ürünlerinde, atık bertarafı, çimento ve harç dolgu malzemesi, su arıtım, gübre endüstrisi gibi farklı alan ve amaçlar için kullanılabilmektedir (Grim, 1962; Odom, 1984; Fahn ve Schall, 1985; Murray, 1986, 1999, 2000; Schall, 1988; Harvey ve Murray, 1997; Caine ve diğ., 1999; Panpanit ve Visvanathan, 2001; Philippakopoulou ve diğ., 2003).

Dünya üzerinde yaygın olarak bulunan ve çeşitli alt türlere ayrılabilen killer, yukarıda bahsedildiği gibi farklı alanlarda kullanılıyor olsa da öncesinde çeşitli işlemlerden geçirilerek geniş kullanım alanına sahip olmuşlardır. Çeşitli endüstriyel kullanımlarının yanı sıra; iyon değişimi ve adsorpsiyon özellikleriyle çevresel kirleticilerin bertarafında da kullanıma alanına sahip minerallerdir (Nwosu ve diğ., 2018). Killerin yapılarında bulunan Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^{+} , NH_4^{+} , Na^{+} , SO_4^{-2} vb iyonlar mineralin yapısını bozmadan diğer iyonlarla değişim içine girerek, kirletici gideriminde kullanılabilir (Nwosu ve diğ., 2018). Killerin geniş yüzey alanı, fiziksel ve kimyasal stabiliteleri, yüksek katyon değişim kapasiteleri gibi fizikokimyasal özellikleri adsorban madde olarak ön plana çıkmalarını sağlamaktadır (Nwosu ve diğ., 2018) (Bergaya ve Lagaly, 2006). Ayrıca kilin yapısında bulunan Bronsted ve Lewis tipi asitlik özellikleri adsorpsiyon kapasitelerinin artmasını sağlayan etmenler arasındadır (El-Bayaa ve diğ., 2009; Nwosu ve diğ., 2018).

Doğal kil minerallerinin çeşitli amaçlarla kullanımdan önce termal ve kimyasal işlemlerden geçirilip, fizikokimyasal özelliklerinin artırılması amaçlanır. Killerin en yaygın kimyasal modifikasyonlarından biri olan asitle işlem hem endüstriyel hem de bilimsel amaçlarla kullanılır (Komedal ve Madejova, 2006). Bu işlem için genellikle kullanılan asitler hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit ve fosforik asit olup, spesifik yüzey alanı, gözeneklilik ve yüzeydeki asiditeyi arttırmak amaçlanır (Komadel, 2003; España ve diğ., 2019). Genel prosedür olarak asitle aktivasyonda; elenerek homojen boyuta getirilen killerin, sabit sıcaklık ve uygun süre ve karıştırma hızında asitle temas ederek etkileşimle yapılır (España ve diğ., 2019). İşlemden sonucu; fazla miktarda bulunan serbest iyonlar (Cl^- , SO_4^{2-} gibi) su ile durulamada uzaklaştırılır ve son olarak uçucu maddelerin giderilip, kütlenin aynı kalana dek kurutma uygulanır (España ve diğ., 2019). Endüstriyel olarak ‘asit aktive edilmiş/ön işlem görmüş killer’ daha çok ‘asitle aktive edilmiş bentonit’ olarak kullanılmakta olup, uzun yıllardır kullanılan geleneksel bir üründür. Asitle gerçekleştirilen ön işlem sonucu Ca^{+2} bentonit yapılarındaki, Ca^{+2} iyonu, tek değerlikli hidrojen iyonu ile yer değiştirerek; demir, magnezyum ve alüminyum iyonlarını uzaklaştırarak, smektit tabakaları değiştirip yüzey alanı ve poroziteyi arttırmayı hedeflemektedir (Komedal ve Madejova, 2006). Böylece killer çeşitli ağartma ve renk giderme faaliyetleri için uygun hale gelmektedir (Siddiqui, 1968; Kendall, 1996).



Şekil 2.1. Montmorillonitin asit aktivasyonu ile yüzey ve tabakalarda oluşan değişimleri (Komadel ve Madejová, 2013; España ve diğ., 2019)

Kil minerallerinin yapısı ve bileşimini değiştiren yöntemlerden biri de termal işlemlerdir (Heller- Kallai, 2006). Gerçekleştiği sıcaklıklar; sıcaklık rejimine ve parçacık boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Killer farklı sıcaklık, süre ve prosedürlerde termal işleme maruz bırakılabilmektedir (Heller- Kallai, 2006). Yer altı enerji depolama, nükleer atıkların yer altında depolanması gibi enerji çalışmalarında kil mineralleri yüksek sıcaklıklarda kullanılır (Gens, 2010; Chen ve diğ., 2016). Kil minerallerinin yüksek sıcaklık altında; renk, gözeneklilik,

geçirgenlik, mukavemet gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri değişebilir (Milheiro, ve diğ., 2005; Sun ve diğ., 2016a; Sun ve diğ., 2016b; Han ve diğ., 2017). Doğal halde bulunan killerin, genellikle 2-4 saat süre arasında ve 200°C -1000°C sıcaklığa ulaşacak şekilde termal işlem uygulanması, kilde çeşitli değişiklikler meydana getirmektedir (España ve diğ., 2019). Ayrıca ısıtma işlemi, yüzeyde bulunan adsorpsiyon bölgelerinin, artmasına olanak sağlar (España ve diğ., 2019). Kil minerallerinde gerçekleştirilen termal ön işlem (aktivasyon) sayesinde, dehidrasyon veya dehidroksilasyon oluşturulabilir (Keppert ve diğ., 2024). Kalsinasyon işlemi gören killerde, termal dehidroksilasyon puzolanik reaksiyonla yani Ca(OH)_2 ile reaksiyon sonucu oluşan, alüminosilikat malzemeden kaynaklanmaktadır (Keppert ve diğ., 2024). Carvalho Costa ve diğ., (2013) çalışmalarında montmorillonitin 400°C termal ön işlem ve daha sonra gerçekleştirdikleri asit aktivasyonu sonucunda, kil yapısındaki organik madde ve suyun uzaklaştırıldığını, kilin yapısında herhangi bir hasar olmadan safsızlıkların giderildiğini gözlemlemişlerdir. Yılmaz (2011) çalışmasında 100°C-600°C bentonit ve kaolinin su içeriği, partikül boyutu, mukavemet gibi fiziksel özelliklerini, Han ve diğ., (2017) killerin 20°C -800°C termal iletkenliği ve difüzyonu, gözeneklilik ve kütle kayıplarını incelemişlerdir.

- a. Herhangi katkı maddesi ya da ön işlem olmadan ısıtma
- b. Isıtma öncesi çeşitli reaktiflerle karıştırma
- c. Asit aktivasyonu gibi ön işlemten sonra ısıtma
- d. Ön ısıtma ve ön işlemten sonra tekrar ısıtma.

Kil mineralinin gözenekliliği su içeriğiyle de bağlantılı olarak değişmektedir. Uygulanan termal işlem sonucu sıcaklık etkisiyle uzaklaştırılan su, gözenekliliğin artmasını sağlayabilmektedir (Heller- Kallai, 2006).

Kil minerallerinin yapısal ve adsorpsiyon özelliklerini geliştirmek için çeşitli yöntemler mevcut olup, bu yöntemlerden biri de asit çözeltisiyle kil mineralinin işlenmesidir (Alver, 2013). Asit çözeltisi içindeki H^+ iyonlarıyla işlem sonucu, kil mineralinde dealüminasyon meydana getirerek, Al- Si- Al bağlarının koparak Al molekülden uzaklaşmasını sağlar (Rozic ve diğ., 2005; Garcia- Basabe ve diğ., 2010). Bu sayede kil içerisindeki yüzey alanı ve gözeneklilik artarak, kimyasal ve adsorpsiyon özelliklerinin değişmesine olanak sağlar (Rozic ve diğ., 2005). HCl , HNO_3 gibi asitler kullanılarak yapılan işlem sayesinde, mineral içindeki safsızlıklar ve katyonlar giderilerek, yerlerine geçen H^+ sayesinde adsorpsiyon ve difüzyon kapasitelerinin artırılması hedeflenmektedir (Erdoğan Alver ve Esenli, 2017). Asit aktivasyonu kullanılarak gerçekleştirilmek istenen; kilin tabakalı yapısının bozulmadan, kullanılan asidin türü ve

derişimi, kilin türü ve fiziksel özellikleri, asit kil/oranı, aktivasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametreleri değiştirerek kullanılacak prosese göre kilin özelliklerinin modifiye edilmesidir (Çağlar ve diğ., 2010).

Kil minerallerinin yüzey alanının artmasını sağlamak için, asit ve termal aktivasyonun birlikte kullanılması etkili bir yöntemdir (Gonzalez ve diğ., 1990; Toor, 2010; Rusmin ve diğ., 2016; (Espana ve diğ., 2019). Bu aktivasyon şekli, genellikle adsorbanın gözenek ve boyut dağılımında etkilere neden olur (Espana ve diğ., 2019).

Tüm dünyada bol miktarda ve kolayca bulunabilen kil minerallerinin, asit ve termal aktivasyon prosesleri, uygulama kolaylığı ve düşük maliyetli şekilde yüzey alanının artmasını sağlamanın yanı sıra adsorpsiyon prosesinin toksik veya zararlı yan ürün oluşturmamasıyla da çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli maddelerdir (Crini, 2006; Espana ve diğ., 2019).

Kil mineralleri incelendiğinde, kimyasal kompozisyonları ve farklı şekillerdeki doğal morfolojileriyle fillosilikat grubu dikkat çekmiştir (Chouikhi ve diğ., 2019). Fillosilikat yani tabaka silikatlar; ardışık olarak tetrahedral ve oktahedral tabakalardan oluşmaktadır (Chouikhi ve diğ., 2019). Tetrahedral tabaka $[\text{SiO}_4]^{4-}$ bileşiklerinden oluşur (Chouikhi ve diğ., 2019). Oktahedral tabaka da ise Oksijen atomlarının altıgen dizilimine ek olarak, Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ve Mg^{+2} katyonları bulunur (Chouikhi ve diğ., 2019). Fillosilikat tabakanın porozitesini arttırmanın en hızlı ve en kolay yöntemi, asitle aktivasyon işlemidir (Komadel ve diğ., 2013). İlk olarak 1950’li yıllarda Osthaus ve arkadaşları tarafından uygulanmaya başlanan işlem, ancak son yıllarda CO_2 yakalamada kullanılmaya başlanmıştır (Osthaus, 1953, 1955; Chouikhi ve diğ., 2019).

Önemli bir kil türü olan bentonitin yüzey özelliklerini geliştirmek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden biri de, bentonitin Si/Al oranını arttırmak için HCl, H_2SO_4 ya da HNO_3 gibi asitler kullanılarak asit aktivasyonunun arttırılmasıdır (Valenzuela, 2001; Foletto ve diğ., 2003; Motlagh ve diğ., 2011; Taha ve diğ., 2011). Al, Fe, Mg iyonlarının asit içinde çözülmesiyle birlikte, bentonitin kristallliğinde ya da iyon yapısında değişiklikler meydana gelir (Motlagh ve diğ., 2011). Optimum asit konsantrasyonu, silanol gruplarının çökmesine neden olmadan, bentonitin gözenekliliğini ve özgül yüzey alanını arttırır (Arus ve diğ., 2018).

2.1. Türkiye ve Dünya’da Killer

Ana bileşeni, kaolinit olan ve granit başta olmak üzere çeşitli volkanik kayaların bozunması sonucu oluşan kaolin beyaz, plastik ve yumuşak bir kil türüdür (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu). Dünya genelinde; Kuzey Amerika bölgesinde Amerika Birleşik

Devletleri, Kanada ve Meksika, Orta-Güney Amerika bölgesinde, Brezilya, Avrupa bölgesinde, Türkiye, Almanya, İngiltere ve Rusya, Asya-Pasifik bölgesinde, Avustralya, Çin, Güney Kore, Hindistan, Japonya, Orta Doğu-Afrika bölgesinde Suudi Arabistan'da kaolin yatakları bulunmaktadır (Kaolin Market Size, Share & Trends Report, 2030). Geniş kaolin yataklarına sahip Türkiye'de; Afyon-Sincanlı, Balıkesir-Ayvalık, Gönen, İvrindi, Bilecik-Söğüt, Bursa-Kemalpaşa, Çanakkale-Çan, Eskişehir-Mihalıççık, İstanbul-Arnavutköy, Kütahya-Altıntaş Emet, Gevrekseydi, Simav, Giresun-Bulancak, Kayseri-Felahiye, Konya-Sağlık, Nevşehir-Avanos, Ordu-Ulubey, Trabzon-Araklı, Arsin, Rize-Ardeşen, Fındıklı ve Uşak-Karaçayır bölgelerinde çeşitli kullanım alanları olan kaolin rezervleri bulunmaktadır (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu,2021).

Sepiyolit-Paligorskit grubu ipliğimsi yapıda magnezyumlu kil mineralleridir (Özbaş,2008). Yumrulu sepiyolitler, lületaşı olarak bilinmektedir (Özbaş, 2008). Tüm killeri mineralleri içinde en az rezerve sahip olan sepiyolit- paligorskitin ABD, Avustralya, Çin, Hindistan, İspanya,Rusya, Türkiye, Senagal, Ukrayna ve Yunanistan rezervleri bulunmaktadır (Murray ve diğ., 2011). En fazla paligorskit rezervi Çin'de bulunurken, en fazla sepiyolite İspanya ve Türkiye sahiptir (Murray ve diğ., 2011). Türkiye'de Eskişehir-Sarısu, Sivrihisar, Konya-Yunak, Malatya-Hekimhan Sivas-Çetinkaya,Kangal yatakları bulunmaktadır (Özbaş, 2008).

İllit-smektit içeren killer bir oktahedral tabakada sandviç bulunan iki tetrahedral tabakadan oluşur (Missana ve diğ., 2008). Genel olarak tuğla yapımında kullanılan illitik killer Çin, Fransa, Hindistan ve İspanya'da rezervlere sahiptir (Ito ve Wagai, 2017).

2.2. Türkiye ve Dünya'da Bentonit

Dünya genelinde geniş coğrafi alanlarda bulunabilen bentonit; ABD, İtalya, Yunanistan, Almanya ve İspanya'da önemli rezerv alanlarındandır (Maden Tetkik Arama,2018). Ancak bentonit üretiminin dünya geneli sıralamasında ilk sırayı Çin almaktadır, daha sonra gelen en büyük üreticiler ABD ve Hindistan'ken, Türkiye üretimde 5. Sıradadır (İstanbul Maden İhracatçıları Birliği Raporu).

Türkiye jeolojik yapısı sayesinde çeşitli bentonit türleri rezervlerine sahiptir (Maden Tetkik Arama). Ca-bentonit yatakları; Edirne-Enez, Çankırı- Çerkes, Eldivan, Ilgaz, Kurşunlu, Çorum-Sungurlu, Giresun, Trabzon, Ordu-Fatsa,Ünye, Na-bentonit yatakları; Tokat-Reşadiye, ara tip bentonit yatakları ise Ankara-Kalecik, Balıkesir-Kepsut ve Konya'da görülmektedir (Maden Tetkik Arama,2018).

Türkiye’de Na- bentonitin en önemli rezerv alanı, 300 milyon ton kapasitesiyle Dünya genelinde de önde gelen alanlardan biri olan Tokat – Reşadiye bölgesidir (Boylu ve diğ., 2010).



Şekil 2.2. Türkiye’de Bentonit Rezervleri Haritası (Maden Tetkik Arama,2018)

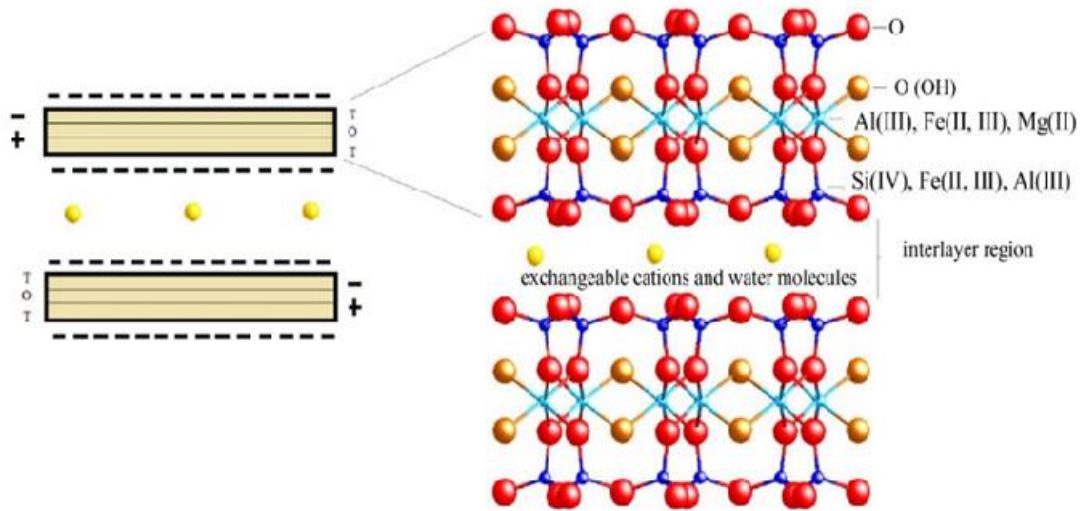
2.3. Bentonit Yapısı ve Kullanım Alanları

Volkanik küllerden ve geniş ölçüde montmorillonit tipi simektitlerden oluşan, suyu emme ve şişme özellikleri yüksek olan bentonit bir kayaç türüdür. Oluşum süreci hakkında çeşitli görüşler mevcut olup; orijinin volkanik küllerin göl, gölcük, lagün veya sığ deniz alanlarında çökmesiyle başladığı kabul edilir (Grimm ve Güven 1978; Velde,1985; Weaver, 1989; Meunier, 2005). Oluşum türlerine bağlı olarak, simektitlere ek olarak; kuvars, feldispat, kalsit, opal kristobalit/trydimit (Opal-CT), illit ve mika içerebilirler. Bentonit kilinin çok çeşitli endüstriyel alanda kullanılmasını sağlayan, smektit yani şişen kil minerallerine sahip olmasıdır (Kaufhold ve diğ., 2010). Smektitlerin ölçülmesiyle, dış özgül yüzey alanı ölçülebilir ve böylece adsorbe edilen maddelerin yoğunlukları ölçülebilir, yüzey reaksiyonları modelleme yapılabilir (Kaufhold ve diğ., 2010). Bunun için kullanılan en yaygın yöntemse, BET azot adsorpsiyonudur (Kaufhold ve diğ., 2010). Genel olarak $(OH)_4(Al_2Fe_4Mg_4)Si_8O_{20}H_2O$ ile formüle edilebilir (Ruiz-Hitzky, 2001; Alkan ve diğ., 2005). Bentonit minerali yapısında fazla bulunan iyonlara göre; sodyum-bentonit, kalsiyum-bentonit ve ara tip (Ca – Na) bentonit olarak 3 gruba ayrılabilir (Kök ve diğ., 2024). Endüstriyel kullanımdaki bentonitler genel olarak sodyum (Na), kalsiyum (Ca) veya sodyum- kalsiyum karışım iyonlarını baskın olarak içermektedir (Bain ve Morgan, 1982). Gang minerallerin bentonitten ayrılması için farklı yöntemler kullanılabilir (Boylu ve diğ., 2010). Bunlar; asitle aktivasyon sonucunda asit aktif bentonit ve

ağartma toprağı (Hassan ve Abdel-Khalek, 1998) elde edilmesi ya da organik yapılarla yapılan aktivasyon sonucu organo-bentonit elde edilmesidir (Boylu ve diğ.,2010). Bentonitlerin asitle aktive edilmesi safsızlıkların azaltılmasını ve katyon değişimini sağlayabilmektedir (Amari ve diğ., 2010). Bentonitte bulunan karbonat $\text{pH} < 3.5$ olan HCl ya da asetik asit kullanılabilir ancak bu kullanım yapısal hasar neden olabilmektedir (Barakan ve Aghazadeh, 2019). Bentonitin kristal yapısını oluşturan, oktahedral ve tetrahedral tabaka arasına girebilen, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O ve K_2O gibi çeşitli oksitler katmanlar arası boşluklara Na^+ , Ca^{+2} , K^+ gibi katyonlar olarak inorganik asitle katalizör görevi görmesini sağlayabilir (Maged ve diğ.; 2020; Sharma ve Bhavani, 2021; Moses ve diğ., 2024).

Montmorillonit ile benzer mineral özellikleri olan bentoniti oluşturan kafesler fazla negatif yüke sahiptirler (Bilgiç ve Bilgiç, 2019). Bu durumu oluşturan yapı ise iki silikat tabakasının arasında bulunan alüminat tabakası oluşturmaktadır (Bilgiç ve Bilgiç, 2019). 2:1 (TOT) katmanlı bentonitlerde negatif elektrik yükü Al^{+3} 'ün oktahedral bölgelerde Fe^{+2} ve Mg^{+2} 'nin, tetrahedral bölgelerde de Si^{+4} 'ün Al^{+3} ile yer değiştirmesi sonucu ara katmanlarda Na^+ ve Ca^{+2} tarafından dengelenir (Önal ve Sarıkaya, 2006). Burada değişebilir katyonun Na^+ veya Ca^{+2} olması Na^- bentonit veya Ca^- bentonit olmasını sağlar (Önal ve Sarıkaya, 2006). Ayrıca doğal bentonitin yapısında bulunan negatif elektrik yükünün, adsorbe edilen katyonlar ile dengelenmesi sağlanabilir (Sarran ve diğ., 2024).

Bentonitte bulunan mineraller nedeniyle hidrofilik yapıda olması, adsorpsiyon kapasitesinin sınırlar (Sarran ve diğ., 2024). Bentonitin adsorpsiyon kapasitesinde artış sağlama yollarından olan asit ve termal işlemlerin birleşmesiyle, bentonitin yapısal ve dokusal özellikleri geliştirilerek, kirletici arıtımında kullanılmak üzere az çeşitte kimyasalla hazırlanan ve kolay kullanım prosesiyle uygun maliyetli bir malzeme elde edilebilir (Sarran ve diğ., 2024). Öte yandan, bentonite uygulanan termal işlemler sonucunda; gözenek hacimlerinin ve yüzey adsorban alanlarının arttığı, siloksan ve hidroksil grup dengesinin düzenlendiği görülmüştür (Wu ve diğ., 2005; Gupta ve diğ., 2015).



Şekil 2.3. Bentonit Kimyasal Yapısı Şematik Gösterimi (Barakan ve Aghazadeh, 2019)

Tablo 2.2. Bentonit Çeşitlerinin Bileşim Yüzdeleri

Bentonit Çeşidi	% Al ₂ O ₃ Bileşim	% CaO Bileşimi	% Fe ₂ O ₃ Bileşimi	% K ₂ O Bileşimi	% MgO Bileşimi	% Na ₂ O Bileşimi	% SiO ₂ Bileşimi
Ca - Bentonit	19.7	1.7	5.9	0.2	5.5	0.2	59.0
Na- Bentonit	21	0.5	3.5	0.4	2.3	2.6	64.0
Na-Ca- Bentonit	15.9	4.5	3.0	1.0	2.6	2.0	62.0

Bentonit yapısındaki simektitin içinde katmanlar arası boşluklarda, katman yüzeylerinde ve gözeneklerde su bulunabilir (Güven, 1992). Katyonlar arasındaki değişimlerle, yüzey tabakalarda bulunan suyun şişme gibi özellikleriyle birlikte gaz adsorpsiyon özellikleri de değiştirilebilir (Erdoğan Alver, 2017). Kirletici gazların çevresel hasarlarını azaltmak için kullanılan yöntemlerden biri olan adsorpsiyonu, kil minerallerinin çeşitli metaller kullanılarak iyon değiştirme yöntemiyle adsorban olarak kullanmak mümkündür (Erdoğan Alver, 2017).

Bentonit adsorpsiyona ek olarak uzun yıllardır endüstride ham madde olarak çeşitli alanlarda kullanılan bir malzemedir. Gelişen teknolojiyle birlikte, bentonit geleneksel kullanım alanlarının yanında yeni alanlarda da kullanılan gözde bir materyal olmaktadır. Döküm, pelet, sondaj çalışmalarıyla birlikte adsorpsiyon, yüksek özellikli kimyasal malzeme gibi taşıyıcı ajan olarak kullanımı artmaktadır (Gong ve diğ., 2016). Bu alanlardan biri olarak bentonit tıp alanında; adsorpsiyon özelliğinden yararlanılarak detoksifikasyonla özofajit, kolit, gastrit gibi hastalıkların tedavisinde kullanılır (Shah ve diğ., 2013). Kimyasal olarak kararlı bir madde olması gıda endüstrisinde ve sağlık alanında yaygın kullanım alanı sağlamıştır (Mihaljevic ve diğ., 2006). Ayrıca, bentonitlerin doğal, asit aktif, soda aktif ve organo bentonit olarak çeşitli

alanlarda kullanımı görülmektedir. Diğer taraftan tarım ve peyzaj gibi toprak kullanılan alanlarda; toprak iyileştirme ve kompost malzemesi olarak doğal ve soda aktif olarak, kimya endüstrisinde; rafinasyon, renk giderimi, katalizör, pestisit taşıyıcı olarak kullanımı amacıyla doğal, asit aktif, soda aktif, organo bentonit olarak kullanılmaktadır (Bergaya ve diğ., 2006). Başka bir önemli alan olarak, kuru temizleme alanında sabun üretiminde, yıkama ve temizlik maddelerine katkı olarak doğal ve soda aktif bentonit, çevre teknolojisinde; orman ve sulak alanları koruma amacıyla, yangın söndürme tozu olarak, atıksuda yağ giderim amacıyla bağlayıcı madde olarak, arıtma çamuru peletlendirilmesinde ve kedi kumu olarak doğal ve asit aktif şekilde de tercih edilmektedir (Bergaya ve diğ., 2006). Önemli kullanım alanlarından biri olarak gıda endüstrisinde de; bitkisel ve hayvansal yağların stabilizasyonu, fermente içeceklerin saflaştırılması ve stabilizasyonu için doğal, asit aktif ve soda aktif olarak kullanılırken, mineral yağ endüstrisinde ise saflaştırma, renk giderme, stabilizasyon amacıyla doğal ve asit aktif bentonit kullanılabilmektedir (Bergaya ve diğ., 2006). Bentonit peletleri; geçirgenliklerinin az olması, su tutma ve şişme kapasitelerinin yüksek olması nedeniyle yüksek dereceli radyoaktif atıkların depolama sahalarında dolgu malzemesi olarak kullanmak mümkündür (Liu ve diğ., 2020).

Bentonitin asit aktivasyonunda genellikle HCl veya H₂SO₄ kullanılarak, kalsiyum katyonlarının yüzeyden uzaklaştırılarak negatif yükün artırılması amaçlanır (Komadel, 2016). Endüstriyel proseslerde maliyetinin daha uygun olmasından dolayı, hidroklorik asit yerine sülfürik asit tercih edilmektedir (Murray, 2007). Ayrıca HCl'in sahip olduğu çok fonksiyonlu gruplar, adsorban madde olarak kullanım avantajlarını arttırmaktadır (Sarran ve diğ., 2024). Asit aktivasyonunda kullanılan nitrik ve sülfürik asit, kilin doğal yapısında bulunan organik bileşikler okside etme özelliğine sahiptir ve genelde bentonit saflaştırma da kullanılır (Vezentsev ve diğ., 2021). HCl kullanılan aktivasyon proseslerinde, ek oksidasyon süreci olmadan smektitlerin H⁺ya dönüşümü sağlandığından, aktivasyonda tercih edilir (Vezentsev ve diğ., 2021). Genel olarak bentonitin asitle yıkama, bentonitin doğal yapısında bulunan safsızlıkların giderimi ve H⁺ iyonlarının katyon değişimiyle, yüzey alanının, reaktif bölgelerin ve gözenekli yapının artmasını sağlar (Zhang ve diğ., 2024). Asitle yıkama sırasında düşen pH, bentonit yüzeyinde biriken proton artışı sayesinde reaktif yüzey alanının artışı sağlamaktadır (Al- Essa, 2018). Endüstriyel literatürde kullanılan asitle aktifleştirilmiş bentonit çalışmaları genelde, Ca inorganik asitler kullanılarak demir, alüminyum ve magnezyum katyonlarının uzaklaştırılarak, bentonitin özgül yüzey alanı ve gözenekliliğinin artırılması şeklinde gerçekleşir (Komadel, 2016). Bu yöntemle; Christidis ve Kosiari, (2003) mısır ve ayçiçeği

yağlarının renk giderimini, Salem ve diğ., (2015) atık yağ rejenerasyonunda, Taxiarchou ve Douni (2014) ise ayçiçek yağının ağartma toprağı olarak kullanılmasını incelemişlerdir. En önemli antropojenik asit kaynaklarından biri olan, sülfür içeren maden atıklarının bertarafında da kullanılabilir (Komadel, 2016).

Tez kapsamında çalışılan gaz adsorbsiyonu hariç, bentonit farklı amaçlarla da kullanılabilir. Çeşitli atıksuların arıtımında bentonit oldukça etkilidir. Ravi (2019) metilen mavisi gideriminde, Spacilova ve diğ., (2023) bentonit kullanarak laboratuvar ölçeğinde %91-93 oranında mikroplastik gideriminde, Sun ve diğ., (2023) antibiyotik ve Farghali ve diğ., (2020) pestisit organik maddeleri arıtımında, Zahran ve diğ., (2019) uranyum ve Salah ve diğ., (2019) toryum radyonükleidlerde, Xue ve diğ., (2020) amonyum, fosfat için ise Mdlaose ve diğ., (2019) bentonit kullanmışlardır. Su konsantrasyonu içinde bulunduğu insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olan veya yüksek miktarda bulunması ötrofikasyona yol açan nitratın sularda bertarafında Xue ve diğ. (2024) tarafından bentonit kullanılmıştır. Aynı zamanda atıksulardan ağır metal gideriminde de bentonitten yararlanılabilir. Atıksularda bulunan; kurşun, kadmiyum, çinko, demir, civa, krom ve mangan sayılabilir (Sadeghalvad ve diğ., 2014; Koswojo ve diğ., 2010; Vieiraa ve diğ., 2010; Wang ve diğ., 2011b). Ayrıca atıksulardan fenol gideriminde bentonit kullanılabilir (Banat ve diğ., 2000).

Endüstriyel faaliyetlerde hangi bentonit çeşidinin kullanılacağı, smektit ve diğer minerallerinin miktar ve türüne, değiştirilebilir katyonların değerlik ve tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Önal ve Sarıkaya, 2006). Bentonitin gelişen kullanım alanlarından bir diğeri olan, sulu çözeltilerden ağır metalleri arıtımında; iyon değişim kapasitesi ve yüzey alanı geliştirilmesinden yararlanılmaktadır (Sadeghalvad ve diğ., 2014). Bentonitin diğeri bir kullanım alanlarından biri de katalizör olarak kullanılmasıdır. Belirli kullanım sayısı sonrası kolaylıkla yeniden aktifleştirilmesi ve rejeneratif özelliği sayesinde gözde katalizör maddelerden biri olarak kullanım alanına sahiptir (Nawaz ve diğ., 2022). Literatürde lignin ve otsu bitki dallarının piroliz tepkimelerinde katalizör olarak kullanılması üzerine çalışmalar bulunmaktadır (Elfadly ve diğ., 2017; Mohamed ve diğ., 2019; Ro ve diğ., 2019). Bentonitin kimyasal aktivasyonunda kullanılan asitler sayesinde Al, Fe ve Mg gibi atomların çözünmesi, kilin kristalliginde değişikliklere neden olarak yapıda iyonların yeniden düzenlenmesine neden olmaktadır (Nousir ve diğ., 2019). Böylece hem tetrahedral hem de oktahedral tabakalarda katyon değişim kapasitesinde değişikliklere yol açar (Christidis ve diğ., 1997; Didi ve diğ., 2009; Makhoukhi ve diğ., 2009; Nousir ve diğ., 2019).

Bentonitin bahsedilen bu farklı alanlarda kullanılmasından önce çeşitli fiziksel, termal ve kimyasal ön işlemlerden geçirilmesi gerekebilir. Ön işlem sonucu gözenek yapısının değişimi; bentonitin kimyasal bileşimine, kil dışı minerallere, asidin türüne, bentonit – asit karışımında asidin yüzde olarak kütle oranına, işlem sıcaklığına ve işlem süresine bağlıdır (Önal ve diğ., 2002). Bentonitler gözenek boyutu olarak; 2 nm’den küçük mikro gözenekler, 2 – 50 nm arası mezo gözenekler ve 50 nm’den büyük makro gözenekliler olmak üzere 3 sınıfa ayrılabilir (Önal ve diğ., 2002). Bentonitin asit aktivasyonu Bronsted ve Lewis asitliklerinden kaynaklanmaktadır (Alemdaroğlu ve diğ., 2003). Bronsted asitliği iç tabakadan, Lewis asitliği ise kenar yüzeyi kaynaklıdır (Çağlar ve diğ., 2010). Asitle aktivasyonda, kristal kafesteki oktet boşlukları oluşması Lewis asiditesinin artmasına neden olur (Alemdaroğlu ve diğ., 2003). Oktahedral tabakadaki Al^{+3} ve Mg^{+2} katyonlarının, tetrahedral tabakadaki Si^{+4} , Al^{+3} ve Fe^{+3} ile yer değiştirmesi Lewis asitliğini sağlar (Çağlar ve diğ., 2010). Ayrıca yük dengesini sağlamak için, H_2SO_4 protonlar yüzey asitliğine fazla katkı sağlamadığı için, Na^+ ve Ca^{+2} gibi değiştirilebilir katyonların yerini alır (Alemdaroğlu ve diğ., 2003). Asit aktivasyonu, protonlar mineral katmanlara ulaşarak, OH gruplarına karşı reaksiyona girer ve böylece dehidroksilasyon meydana getirerek, merkez atomların oktahedral tabakadan, Al atomlarının ise tetrahedral tabakadan salınımı sağlar (Komadel, 2016). Asitle aktivasyon sonucu tetrahedral ve oktahedral tabakalardan geçen katyonlar, hidrojen iyonlarıyla yer değiştirir (Erdoğan_ Alver ve Sakızcı, 2012). Ayrıca, kalsit ve dolomit gibi safsızlıklar da çözülür (Erdoğan_ Alver ve Sakızcı, 2012). Ancak uygun asit/kil oranının aşılması, oktahedral tabakada bulunan Al iyonlarının olması gereken miktardan fazla çözünmesine yol açarak, kilin kristal yapısını bozarak adsorplama kapasitesinin azalmasına yol açmaktadır (Erdoğan Alver ve diğ., 2012).

Bentonit asitle ön işleme koyulduğunda hidratlı su moleküllerinin ayrışması sonucu oluşan Bronsted asitliği, yüzeyde bulunan metal katyonlarla H^+ iyonlarının yer değişmesine neden olur (Nwosu ve diğ., 2018). Tetrahedral tabakada bulunan Si-O-Si bağlarının kopması ile oluşan yüzey silanol grupları (Si-OH) da Bronsted asitliğinin oluşmasını sağlar (Çağlar ve diğ., 2010). Killerin HCl asitle aktivasyonu sonucu; Al- O-Si bağlarının hidrolizi olarak adlandırılan dealüminasyon ve katyonların hidronyum (H_3O^+) ile değişimi meydana gelir (Çakıcıoğlu-Özkan ve Ülkü, 2004).

2.4. Literatür Özeti

Bir önceki bölümde de bentonite ait detaylar, uygulanabilecek potansiyel ön işlemler ve kullanım alanlarıyla ilgili bilgiler verilmiştir. Bu bölümde ise biraz daha detaya inilerek tez çalışma konusuyla da ilişkili olarak bentonitin özellikle gaz adsorbsiyonuna dair örneklerle ilgili bilgiler sunulacaktır. Literatürde zeolitlerin çeşitli sıcaklık ve basınçlarda hidrojen depolama kapasiteleri belirlenmiştir. Nijkamp ve diğ. (2001), çalışmalarında ZSM-5'i 77 K ve 0,1 MPa'da ağırlıkça %0,7 adsorpsiyon kapasitesine; Weitkamp ve diğ. (1995), farklı bileşimlere sahip zeolitleri 293K- 573K sıcaklık ile 2.5 MPa-10 MPa basınç değerleri arasında incelediklerinde sodalitin 300 °C ve 100 bar basınçta ağırlıkça %0,08 hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Şabazit içeriği en yüksek olan H-SSZ-13, H-ZSM-5 ve H-SAPO-34 zeolitleri içinde H-SSZ-13'ün en yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur (Zecchina ve diğ., 2005). MS-5A ve MS-13X zeolitlerinin, 77K ve 0.1 MPa hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla 0.318 ve 0.212 cm³/g olarak bulunmuştur (Bilanco ve diğ., 2012). Triebe ve diğ. (1996) metan, etan ve etilen için H-mordenite ve 13X, CaX, 4A, 5A zeolitlerinin de 233 K ve 473K incelemelerinde içlerinde hidrokarbon adsorpsiyonu için en ideal olanın CaX olduğunu bulmuşlardır. Masika ve Mokaya, (2013) zeolit 13X'in hidrojen adsorpsiyonunu 1.66 cm³/g olarak bulmuşlardır. Ataş, (2024) çalışmasında işlem görmemiş doğal zeolit ve bentonitin CO₂ adsorpsiyon kapasitesini 25°C ve 1 bar basınç altında; zeolit için 38,7 mg/g CO₂, bentonit için 20.53 mg/g CO₂ olarak bulmuştur.

Amari ve diğ. (2010) tarihli araştırmalarında, doğal ve H₂SO₄ ile aktive edilmiş Tunus bentonitinin 120°C, 140°C, 160°C ve 182 °C toluen adsorpsiyonunu 66 mg/g'den 197 mg/g çıktığını gözlemlemişlerdir. Wang ve diğ. (2023) çalışmalarında 45 ve 75 °C sıcaklıklarda ve 18 MPa basınçlarda montmorillonit, klorit, sepiyolit, palygorskit, kaolinit ve illit killilerinin hidrojen depolama kapasitelerini sırasıyla; 0.182 mmol/g, 0.023 mmol/g, 1.334 mmol/g, 0.465 mmol/g olarak bulurken, kaolin ve illit için tespit sınırından az olduğunu gözlemlemişlerdir.

Sakızcı ve Tanrıverdi, (2015) mordenitin metan adsorpsiyonu 0-25 °C sıcaklık aralığında ve 100 kPa basınç altında değerlendirmelerinde, 0.237 mmol/g-0.528 mmol/g arası değerlerde gözlemlemişlerdir. Montmorillonit ve smektitin (Volzone ve Ortiga, 2000) CO₂ adsorpsiyon kapasiteleri 25°C ve 1 bar basınçta 0 - 9,4 mg CO₂/g arasındayken, asit işlemlerinden sonra 3.4-15.7 mg CO₂/g değerine yükselmiştir (Volzone ve Ortiga, 2000). Chen ve Lu, (2015) doğal kaolinit ve H₂SO₄ ile aktive edilmiş kaolinitin 25°C'de CO₂ adsorplama kapasitesinin 0 mg-CO₂/g'den 3,4 mg-CO₂/g'a çıktığını bulmuşlardır.

Venaruzzo ve diğ., (2002) yılında yayınladıkları çalışmalarında; 3 N ve 6 N HCl ile aktive edilen bentonitin CO, CO₂ ve SO₂ depolama kapasitelerini incelemişlerdir ve sırasıyla en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin; 1.231 mmol/g'a kadar miktarla SO₂'de, daha sonra 0,586 mmol/g ile CO₂ ve 0,119 mmol/g ile CO depolama kapasiteleri olduğunu gözlemlemişlerdir. Erdoğan Alver ve Sakızcı, (2012) ise bentonitin C₂H₄ adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için, 1 M HCl ile asit aktivasyonunu Çankırı ve Mihaliçcik bentoniti üzerinde karşılaştırdıklarında, sırasıyla 0.121 mmol/g ve 0.144 mmol/g olarak bulmuşlardır. Arus ve diğ. (2018) çalışmalarında bentonitin H₂ ve CO₂ gaz depolama çalışmaları için; 5 M H₂SO₄ kullanarak 1, 4, 8, 15 ve 24 saat sürelerinde asitle ön işlem yaparak, CO₂ kapasitesini 0.17 mmol g⁻¹'den 0.25- 0.26 mmol g⁻¹'e çıktığını gözlemlemişlerdir.

Chouikhi ve diğ., (2019) çalışmalarında farklı bentonit ve diğer kil örnekleri için CO₂ adsorbsiyonunun karşılaştırıldığı farklı çalışmaları incelemişlerdir. 25°C ve 1 bar basınçta; doğal kaolin, bentonit, montmorillonit, sepiyolit ve Paligorskit için CO₂ depolama kapasiteleri sırasıyla; 3 mg CO₂/g (Chen ve Lu, 2014), 6 mg CO₂/g(Chen ve diğ., 2013), 7mg CO₂/g(Vilarrasa-García ve diğ., 2017b), 65 mg CO₂/g(Cecilia ve diğ., 2018), 18 mg CO₂/g(Cecilia ve diğ., 2018) iken doğal sepiyolit 25 °C 120 bar koşullarında CO₂ adsorpsiyon değeri 137mg CO₂/g (Jeon ve diğ., 2014), 45 °C ve 1 bar basınç altında doğal bentonit ve montmorillonit, saponit, sepiyolit, paligorskit için sırasıyla 14 mg CO₂/g (Gómez-Pozuelo ve diğ., 2019), 10 mg CO₂/g(Gómez-Pozuelo ve diğ., 2019), 15 mg CO₂/g(Gómez-Pozuelo ve diğ., 2019), 41 mg CO₂/g(Gómez-Pozuelo ve diğ., 2019), 12 mg CO₂/g(Gómez-Pozuelo ve diğ., 2019) olarak bulunmuştur.

Koçer Kızılduman, (2023) çalışmasında doğal kaolinit ve 2,6-diaminopiridin (2,6-DAP) modifiye kaolinitin 0- 7 bar basınçta H₂ depolama kapasitesini ölçerek, 7 bar basınçta kaolinitin H₂ depolama kapasitesini ağırlıkça %0,002 ve yine 7 bar basınçta modifiye kaolinitin H₂ depolama kapasitesini ağırlıkça %0,018 olarak tespit etmişlerdir. Öte yandan, Davarpanah ve diğ., (2020), klinoptilolit, iyon değiştirilmiş Na- klinoptilolit ve Ca- klinoptilolit ve ticari zeolit 13X killerinin, 293K- 338K sıcaklıklarında CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin kırılma eğrilerini karşılaştırarak, 293K sıcaklığındaki kırılma eğrilerinden adsorpsiyon kapasitelerini çoktan aza olacak şekilde Z13X, Na- klinoptilolit, klinoptilolit ve Ca – klinoptilolit olarak sıralandığını belirtmişlerdir. Ayrıca, Horri ve diğ., (2019) çalışmalarında ham bentonit, HCl ile aktive edilmiş bentonit ve asit aktivasyonundan sonra aminopropil-trimetoksisilan ve dietilen-triamin-trimetoksisilan ile işlevselleştirilmiş bentonitlerin H₂ depolama kapasitelerini sırasıyla; 6.2 mg/g, 11.8 mg/g – 15.2 mg/g arasında, 29.2 mg/g ve 4.8–12.6 mg/g olarak bulmuşlardır.

Elkhalifah ve diğ., (2013) ham ve monoetanolamin, dietanolamin ve trietanolamin ile katyon değişim kapasiteli bentonitin CO₂ depolama çalışmasında sırasıyla; 0.93 mmol/g, 3.15 mmol/g, 2.99 mmol/g ve 2.68 mmol/g olarak bulmuşlardır. Öte yandan, Erdoğan Alver ve Günel, (2016) Ünye bentonitinin etilen adsorpsiyonu için, AgNO₃, Cu(NO₃)₂·3H₂O ve Fe(NO₃)₃·9H₂O ile aktive ederek 273 K ve 100 kPa sırasıyla 1.738 mmol/g, 0.239 mmol/g ve 0.167 mmol/g olarak bulmuşlardır. Ayrıca Erdoğan Alver ve diğ., (2016) alışmalarında, Ünye bentonitinin 273K sıcaklığında ve 100 kPa basıncında 0.1 M, 1 M ve 5 M HCl ile 3 saat ve 6 saat aktivasyonunda etilen depolama kapasitelerini karşılaştırarak, en iyi adsorpsiyon kapasitesini 5 M HCl ile 6 saat ön işlemler sonucu olduğunu belirlemişlerdir.



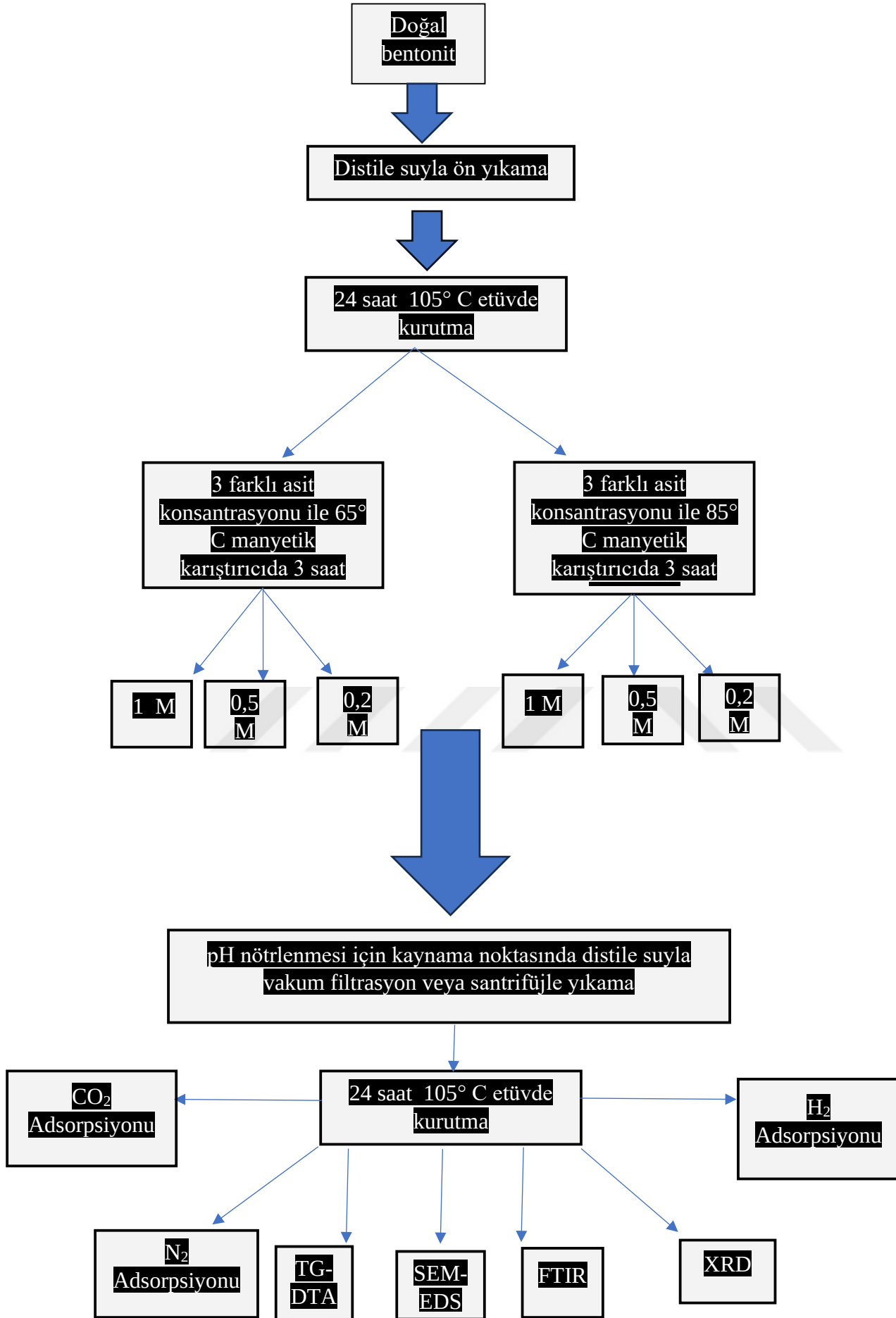
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Deneyisel çalışmada Çankırı ili, Kurşunlu ilçesi, Madenli Bölgesi'nden temin edilen doğal bentonit numunesi kullanılmıştır. Kullanılan inorganik kimyasal HCl ($\geq \%37$), Merck (Darmstadt, Almanya) tarafından sağlanmıştır ve kullanılan tüm bentonit numuneleri distile su kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2. Yöntem

Hassas terazi kullanılarak bentonitten 25 g ağırlığında numuneler tartılmıştır. Tartılan numuneler, behere koyularak distile suyla ön yıkama işlemine hazırlanmıştır. Yıkama işlemi ısıtma olmaksızın çok kısa süreli manyetik karıştırıcıda karıştırıp sonrasında santrifüjlenerek tamamlanmıştır. Asitle yıkama için birden fazla bentonit örneği bu şekilde hazırlanarak homojen karıştırma yapılarak ön işlemin ikinci aşamasına hazırlanmıştır. Yıkama sonrası örnek asitle aktivasyon öncesi kurutulmuş (105°C ve 20 sa) ve kurutma sonrası öğütülmüştür. Ön yıkama işlemiyle ön işlemin ilk aşamasından geçen bu bentonit, bentonit (g) / asit (mL) oranı 20 olacak şekilde farklı asit konsantrasyonları ve karıştırma sıcaklıklarında asit çözeltileriyle karıştırılarak ön işlemin ikinci aşaması gerçekleştirilmiştir. Isıtıcıli manyetik karıştırıcıya koyulan bentonit+asit karışımı, bentonitin içindeki kalsiyumun köpürmesi nedeniyle ilk önce düşük hızda karıştırılmaya başlanır. Köpürme kısa sürede sonlandıktan sonra, karıştırma hızı istenilen sıcaklığa ulaşıncaya kadar yükseltilir. İstenilen sıcaklığa ulaşıncaya (65°C veya 85°C), karıştırma hızı düşürülerek sıcaklığın sabit kalması sağlanır ve 3 saat boyunca karıştırılır. 0,2 M, 0,5 M ve 1 M konsantrasyondaki HCl ile 65°C ve 85°C 3 saat boyunca karıştırılan bentonitler, termal ve asidik işlemin bitmesinin ardından asitli çözeltiden ayrılarak sonrasında pH dengelenmesi için kaynama noktasına kadar ısıtılmış distile suyla yıkanır. pH dengelenmesi amacıyla yıkama ve ayırma işlemlerinde vakum altında süzme işlemi etkili olmuştur. Nötral pH aralığına getirilen bentonitler, 105°C ve 20 saat boyunca tekrar kurutulur. Kurutma sonunda havanda öğütülüp, homojen yapı elde edilir. Sürece ait akım şeması Şekil 3.1.'de verilmektedir. Doğal halde bulunan ön işlem görmemiş bentonit numunesi BNT adlandırılmıştır. 65°C 'de ön işlem gören bentonit numuneleri, BNT65(a) şeklinde; 85°C 'de ön işlem gören bentonit numuneleri BNT85(a) şeklinde sembolize edilmiştir. Burada 'a' sembolü, 0,2 M, 0,5 M ve 1 M olarak değişen asit konsantrasyonlarını ifade eder.



Şekil 3.1. Doğal Bentonitin Asidik ve Termal İşlem Proses Akım Şeması

3.3. Karakterizasyon Testleri

Doğal ve çeşitli sıcaklık değerleri (65°C, 85°C) ve asit konsantrasyonlarında (0.2 M, 0.5 M ve 1 M HCl) işlem görmüş bentonit numunelerinin, H₂ ve CO₂ depolama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Doğal ve ön işleminden geçirilmiş örneklerin karakterizasyonu için XRD, FT-IR, TG-DTA, BET (N₂), SEM-EDS ve gaz adsorpsiyonların belirlenmesi için de BET (H₂) VE BET (CO₂) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. X-Işını toz kırınım cihazı (XRD) analizi

Doğal ve işlem görmüş bentonitlerin mevcut kristal fazlarının yapısını bozmadan belirlenmesi, yapıda işlem sonrası önemli bir değişim ya da bozulma varsa tespit edilmesi, açıklanması amacıyla kullanılmaktadır. Cu-K radyasyonunda, 40 kV, 30 mA ile dakikada 2°'lik tarama hızında, 2 θ =4°-90° olacak şekilde çekim yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında incelenen tüm numunelerin XRD Analizleri, Rigaku SmartLab XRD cihazında analizler yaptırılmıştır.



Şekil 3.2. X-Işını Toz Kırınım Cihazı (XRD)

3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi

Fonksiyonel grupların tayini yapılarak, yapılan ön işlemin hangi grupları daha çok etkilediği bunun sonucunda da gaz adsorpsiyonunu nasıl etkilediğinin incelenmesi amaçlanır. 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Mineraller, kristal olmayan yapılar ve varsa organik içeriklerin belirlenmesini sağlar (Bilgiç ve Bilgiç, 2019).

Çalışmada incelenen tüm numunelerin, FT-IR Spektrometresi (Diamond/ZnSe Universal ATR) Perkin Elmer - Spectrum 100 cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Cihazı (FT-IR)

3.3.3. Termogravimetrik analiz- dinamik termal analiz cihazı (TG-DTA) analizi

Ön işlem sonucu yapıdaki ağırlık kaybı, termal dayanımın test edilmesi gibi gözlemlerin yapılması için 25°C'den 900°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında 10°C /dk ısıtma hızıyla ve 150 mL/dk debideki nitrojen atmosferi kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında incelenmesi yapılan tüm örneklerin TG-DTA Analizleri, Termogravimetrik Analizör Seiko-Hitachi -TG/DTA 6300 cihazında yapılmıştır.



Şekil 3.4. Termogravimetrik Analiz- Dinamik Termal Analiz Cihazı (TG-DTA)

3.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Doğal ve ön işlem görmüş bentonitlerin morfolojik yapısı ve partikül dağılımları görüntülemek için kullanılmıştır. Görüntü kalitesini arttırmak amacıyla, çekim öncesi numuneler altınla kaplanmış ve Argon gazı atmosferi kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında incelenen tüm numunelerin SEM Analizleri JEOL 6610 cihazında yaptırılmıştır.



Şekil 3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi Cihazı (SEM)

3.3.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) analizi

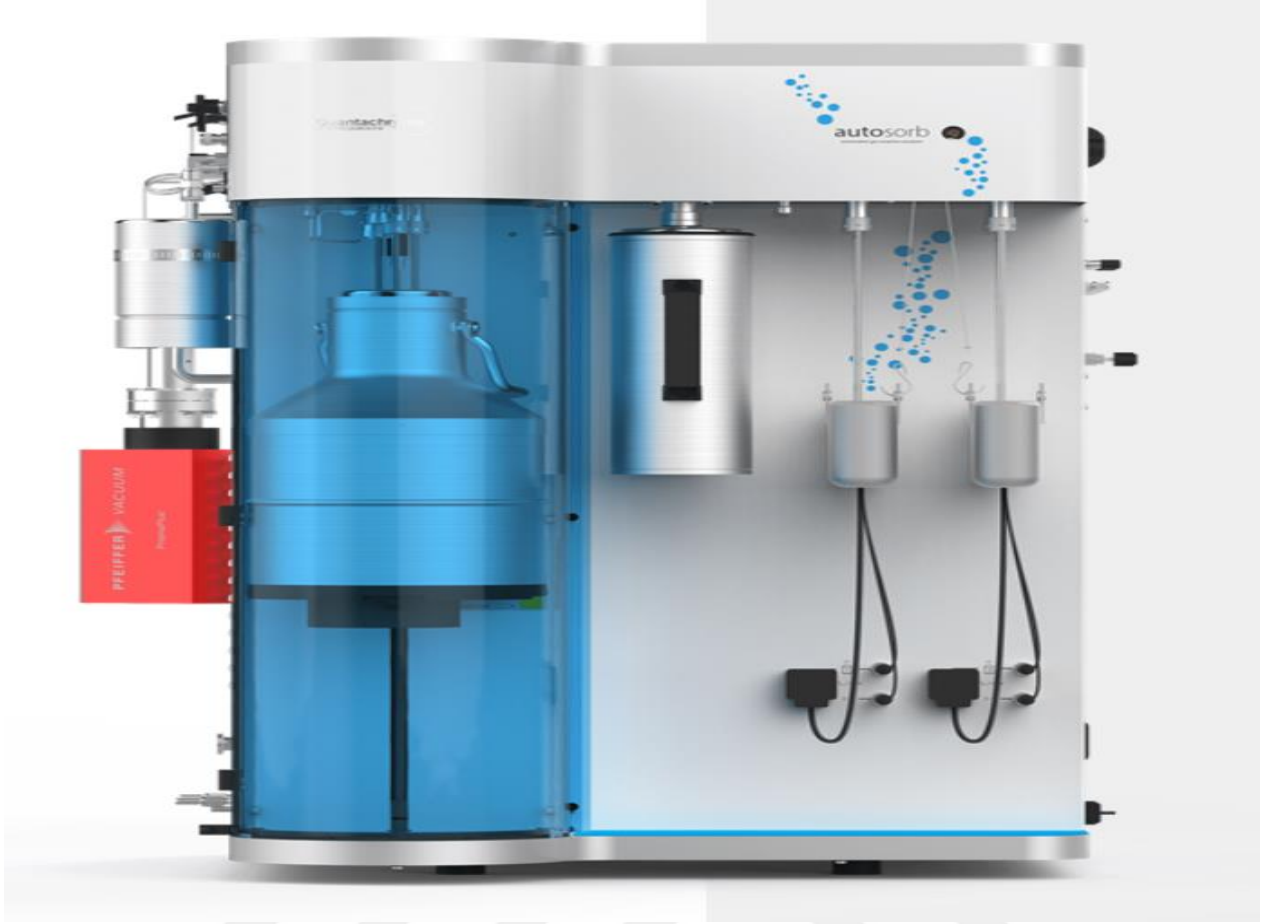
Bentonit yapısındaki elementlerin ayrıntılı haritalanmasının yapılması sağlanmıştır. Çalışma kapsamında incelenen tüm numunelerin EDS Analizleri, LECO / TRUESPEC MICRO cihazında yaptırılmıştır.



Şekil 3.6. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi Cihazı (EDS)

3.3.6. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) -N₂ adsorpsiyonu analizi

Yapılan analiz ile doğal ve işlem görmemiş bentonitlerin spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimleri ile azot adsorpsiyonlarının tespit edilmesi için 6-9 saat arasında ve 110°C degazlaştırma yapılmıştır. 77.35 K sıcaklığında, (%99,9) yüksek saflıkta N₂ gazı kullanılmıştır. Çalışma kapsamında incelenen tüm numunelerin BET N₂ Analizleri, +OANTACHROME AUTOSORB IQ2 cihazında yaptırılmıştır.



Şekil 3.7. Brunauer, Emmet ve Teller -N₂ Adsorpsiyonu Cihazı (BET)

3.3.7. Brunauer, Emmet ve Teller (BET)-CO₂ adsorbsiyonu

Yapılan analiz ile doğal ve işlem görmemiş bentonitlerin CO₂ adsorpsiyonlarının belirlenmesi için 6-9 saat arasında ve 150°C degazlaştırma yapılmıştır. 77.30 K sıcaklığında analiz yapılmıştır. (%99,9) yüksek saflıkta CO₂ gazı kullanılmıştır. Çalışma kapsamında incelenen tüm numunelerin BET CO₂ OANTACHROME AUTOSORB IQ2 cihazında yaptırılmıştır.

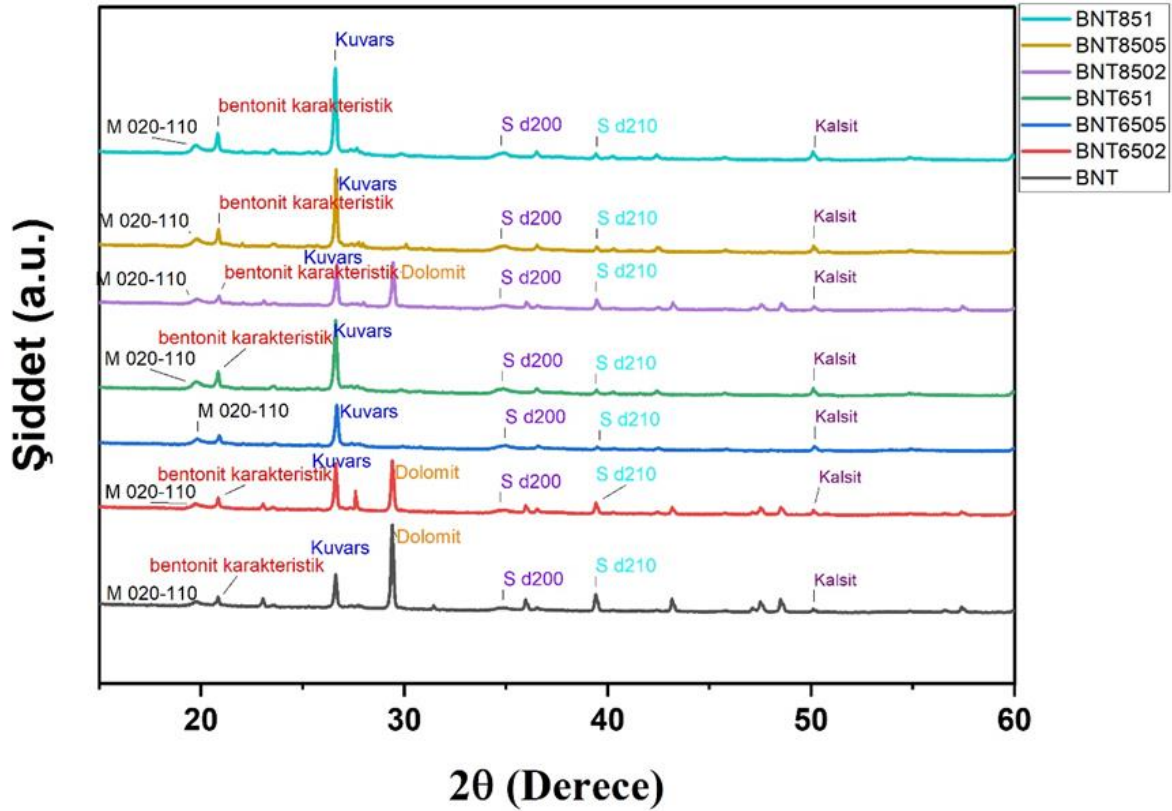
3.3.8. Brunauer, Emmet ve Teller (BET)-H₂ adsorbsiyonu

Yapılan analiz ile doğal ve işlem görmemiş bentonitlerin H₂ adsorpsiyonlarının incelenmesi için 6-9 saat arasında ve 180-200°C degazlaştırma yapılmıştır. 273.15 K sıcaklığında analiz yapılmıştır. (%99,9) yüksek saflıkta H₂ gazı kullanılmıştır.

4. ANALİZLER

4.1. XRD Analizleri

Doğal bentonit ve termal-asidik aktivasyon sonucu elde edilen bentonit numunelerin X- ışını kırınım desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Analizler $2\theta = 4^\circ - 90^\circ$ arasında çekilse de $2\theta = 15^\circ - 60^\circ$ arasında pikler tespit edildiğinden bu aralık spektrumlarda gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Doğal ve İşlem Görmüş Bentonit Örneklerine ait XRD Spektrumları

Tez çalışması kapsamında tüm örneklerde tespit edilen $2\theta = 19.8^\circ$ değeri Montmorillonit $d_{020-110}$ (Çağlar ve diğ., 2013) ait karakteristik piklerdir. Ayrıca $2\theta = 19.8^\circ$ değerini; Moore ve Reynolds (1997) ve Erdoğan Alver ve Günal (2016) çalışmalarında montmorillonit olarak bulmuşlardır. Artan sıcaklık ve asit konsantrasyonu değerleri, montmorillonit pik yoğunluğunun artmasını sağlamıştır. Montmorillonit pikinin yoğunluğunun artması ise, asidik ön işlem sonrasında montmorillonit artışını işaret eder (Barakan ve diğ., 2018).

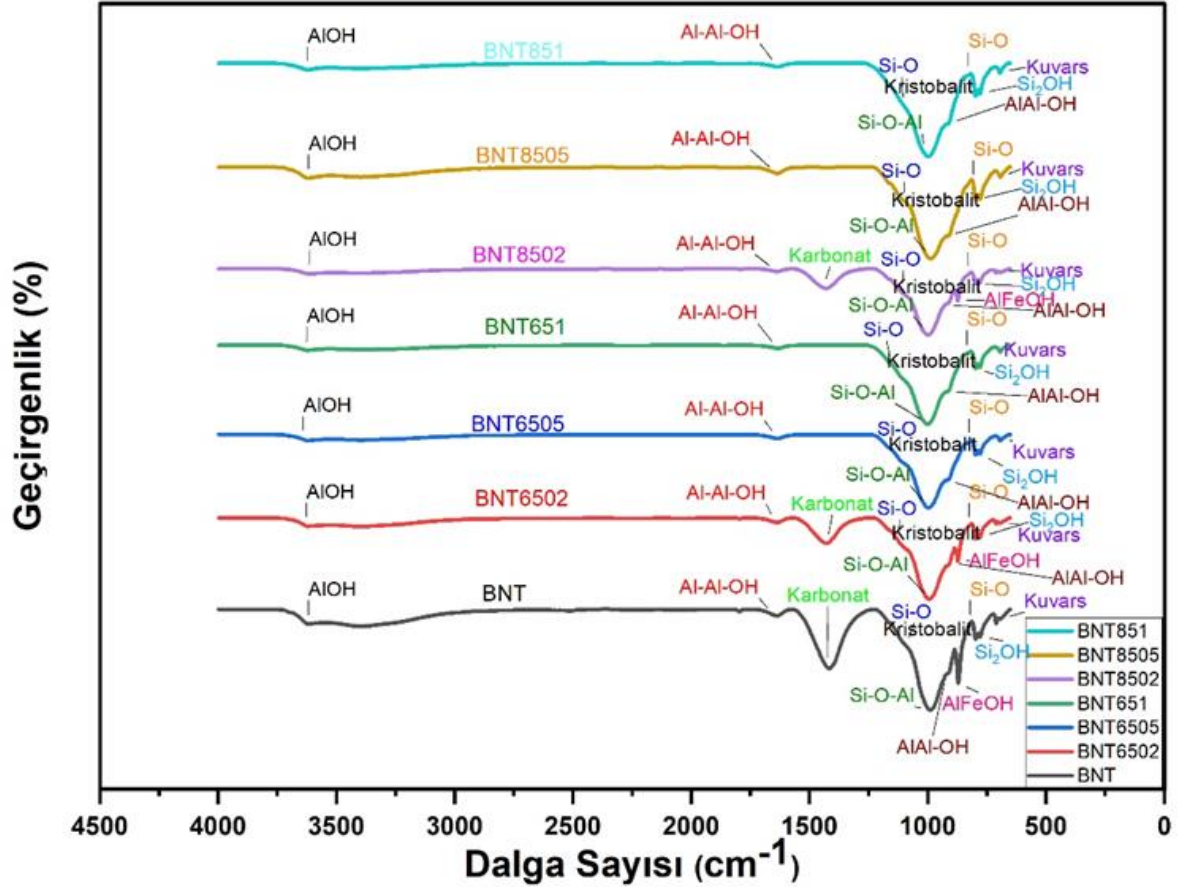
Tüm numunelerde görülen $2\theta = 20.8^\circ$ pik değeri, bentonitin karakteristik pik değerlerinden olan $2\theta = 21.92^\circ$ değeri belirlenebilir (Fakioğlu, 2023). Uygulanan ön işlemler sonucu, artan değerlerle birlikte bentonit karakteristik pik yoğunluğunda artış olduğunu gözlemlenmiştir.

Örneklerin tamamında gözlenen $2\theta = 26.6^\circ$ piki, literatürde Çağlar (2008) ve Peltek (2012) çalışmalarında görülen $2\theta = 26.81^\circ$ değerinde kuvarsa ait değerdir. Artan sıcaklık ve asit konsantrasyonu değerleriyle, kuvars pikinin keskinliğinin artışı Şekil 4.1'deki XRD grafiğinde görülmektedir. Kuvars pik yoğunluğunun asit miktarıyla doğru orantılı şekilde artması, bentonitin kısmi miktarda çözündüğünü göstermektedir (Alver ve Esenli, 2017). Termal aktivasyon sonrası, safsızlıkların ve suyun giderimiyle kuvarsın pikinin keskinliğinin arttığı ve termal işlemlerin kuvars üzerinde etkisinin olmadığını gösterir (Musie ve Gonfa, 2023; Sarran ve diğ. 2024).

BNT, BNT6502 ve BNT8502 kodlu örneklerde $2\theta = 29.3^\circ$ değeri literatürde dolomit $2\theta = 29.83^\circ$ (Çağlar, 2008; Peltek, 2012) pikinin görüldüğü değer olarak belirlenmiştir. Doğal bentonitte daha yüksek kırınım değerine sahip dolomitin, konsantrasyon ve sıcaklığın artmasıyla kırınım değerinin azaldığı gözlenmiştir. Tüm numunelerde görülen $2\theta = 34.8^\circ$ ve $2\theta = 39.4^\circ$ pikleri ise, literatürde sırasıyla $2\theta = 34.79^\circ$ Smektit d_{200} ve $2\theta = 40.37^\circ$ Smektit d_{210} (Venaruzzo ve diğ., 2002) olarak bulunmuştur. Diğer taraftan, örneklerin tamamında $2\theta = 50.2^\circ$ değerinde görülen pik, Tasew (2020) çalışmasında $2\theta = 50^\circ$ değeri için kalsite atfedilmiştir. Ön işlemin artan değerlerinde, kalsit değerinin yoğunluğunun da arttığı gözlemlenebilir. Genel olarak kırınım piklerinin konumu ve yoğunluk değerleri ön işlemlerin bentonitte değişiklikler oluşturduğunu göstermektedir. Ancak asidik ön işlem uygulanan bentonit numunelerinin, doğal bentonitle karşılaştırıldığına X- ışını kırınım değerlerin de çok yüksek oranda belirgin bir fark olmaması; yüksek silika içeren zeolitlerin asidik şartlara daha dayanıklı olmasıyla açıklanabilir (Alver ve Esenli, 2017). Kili oluşturan alüminyum içeriğinin, tahrip olmadığını ya da az miktarda tahrip olduğunu göstermektedir (Alver ve Esenli, 2017). Erdoğan Alver, (2018) bentonitin artan molaritelerle H_2SO_4 kullanarak aktivasyonun H_2 depolamasına etkisi konulu çalışmasında, asit konsantrasyonunun değişmesinin XRD grafiğinde ve kristalitede farklılıklara neden olduğunu gözlemlenmiştir.

4.2. FTIR Analizleri

Doğal bentonit ve termal-asidik aktivasyon sonucu elde edilen bentonit numunelerinin FT-IR Analizleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Fonksiyonel gruplar 4000-400 cm^{-1} dalga boyu aralığında incelenerek, çeşitli fonksiyonel grupların pik değerleri bulunmuştur.



Şekil 4.2. Doğal ve İşlem Görmüş Bentonit Örneklerine ait FT-IR Analizleri

FTIR analizi sonuçlarında kil minerallerinden; hidroksil grupları, tetrahedral tabakadaki silikat/alüminat anyonları, oktahedral tabakadaki metal katyonları ve ara katman katyonlarının dağılımını bulunabilir (Bilgiç ve Bilgiç, 2019). Kil minerallerinin karakterizasyonundaki en öne çıkan karakteristik pikler; Si-O, Al-O ve O-H arasındaki gerilme ve bükülme bant gerilimleridir.

Tez çalışması kapsamında tüm örneklerde gözlemlenen 3640 cm^{-1} değeri, 3623 cm^{-1} bandında görülen AIOH gerilme titreşimlerinin asitle aktivasyon sonucu yoğunluk azalması, dealüminasyon sonucunda gerçekleşmiştir (Bieseki ve diğ., 2013, Çağlar ve diğ., 2013; Nousir ve diğ., 2019).

Çalışmada değerlendirilen tüm numunelerde görülen 1635 cm^{-1} piki, 1640 cm^{-1} OH deformasyonuna atfedilebilir (Eisazadeh ve diğ.; 2010). 1647 cm^{-1} 'deki Al-Al-OH bandının asidik işlem sonrası yoğunluğunun azalması, oktahedral tabakada bulunan Al^{+3} ve Mg^{+2} katyonlarının uzaklaşarak, oktahedral tabaka yapısının bozulmaya yol açtığını gösterir (Sarran ve diğ., 2024).

BNT, BNT6502 ve BNT8502 numunelerinde 1425 cm^{-1} bandında görülen pik değeri, Ayari ve diğ. (2005) çalışmalarında 1430 cm^{-1} dalga boyunda tespit etmiş ve bunun da karbonattan kaynaklandığını açıklamışlardır. Burada da pikteki kayma asitle ön işlemin etkisiyle açıklanabilir. Ayrıca, doğal örnekte yüksek yoğunlukta pik değeri görülen karbonatın, artan asit konsantrasyonu ile önce yoğunluğunun azaldığı, daha yüksek asit konsantrasyonlarında ise kaybolduğu görülebilir.

Tüm örneklerde 913 cm^{-1} bandında görülen pik, literatürde Eisazadeh ve diğ. (2010) ve Nousir ve diğ. (2019) çalışmalarında 915 cm^{-1} bandında görülen değer, AlAlOH bandına aittir. Bu pikin yoğunluğunun azalması asit aktivasyonu sonucu gerçekleşmiştir (Nousir ve diğ., 2019). Yine tüm ön işlem yapılmış numunelerde görülen 1000 cm^{-1} bandı, Si-O-Al'a ait olduğu ve doğal bentonit için 998 cm^{-1} bandında olduğu belirlenmiştir (Ajemba, 2014). 1070 cm^{-1} değerini, Sarran ve diğ., (2024) 1033 cm^{-1} ve Eisazadeh ve diğ. (2010) ise 1050 cm^{-1} bantlarında olmak kaydıyla Si-O gerilme titreşimine atfetmişlerdir.

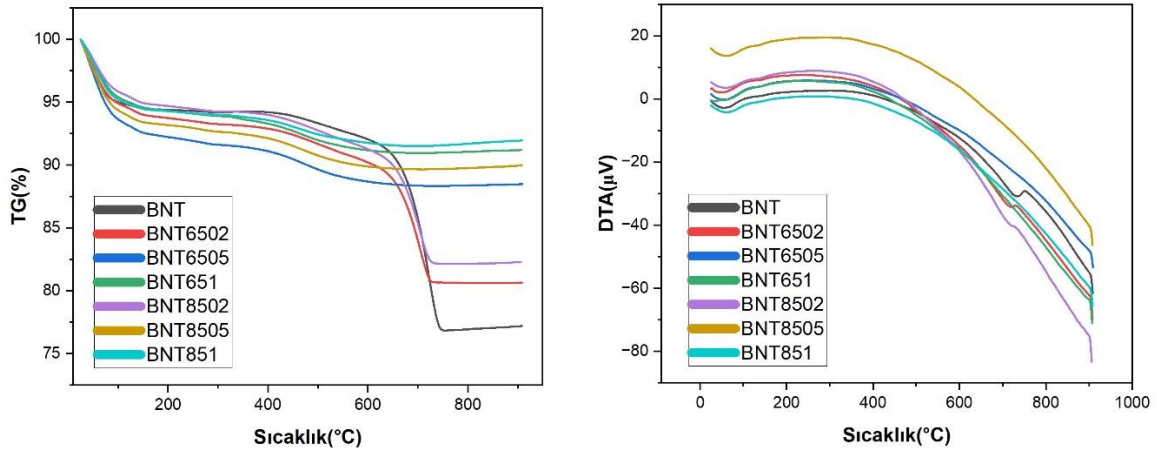
BNT, BNT6502 ve BNT8502 numunelerinde görülen 885 cm^{-1} dalga boyunda AlFeOH gerilmesi gözlenmiştir (Eisazadeh ve diğ., 2010; Çağlar ve diğ., 2013). Doğal ve 0.2 M HCl ile işlem görmüş bentonit numunelerinde bu pikin görülmesi, smektitin çözülmesiyle açığa çıkan uygun asit/kil oranından kaynaklanmaktadır (Çağlar ve diğ., 2013). Ayrıca belirtilen numunelerdeki pik yoğunluğunun azalması, Nousir ve diğ. (2019) çalışmalarında da 876 cm^{-1} ve 843 cm^{-1} bantlarında görülen yoğunluk azalmaları için belirttikleri AlFeOH ve AlMgOH gruplarındaki deformasyon sonucu Fe ve Mg kayıplarından kaynaklanmasıyla benzer şekilde açıklanabilir.

Yine tüm örneklerde görülen 820 cm^{-1} , 690 cm^{-1} , 780 cm^{-1} ve 792 cm^{-1} bantları, literatürde sırasıyla 840 cm^{-1} kaolin veya ilit gibi silikatların Si-O titreşimlerini göstermektedir. 690 cm^{-1} dalga boyundaki pik için kuvarsı, 798 cm^{-1} için kristobaliti, 795 cm^{-1} için ise Si_2OH bükülmesi gösterdiği söylenebilir (Zhirong ve diğ., 2011; Vilarrasa-García ve diğ., 2015b; Mekhamer, 2016; Bilgiç ve Bilgiç, 2019). Artan asit konsantrasyonları ve termal ön işlem sıcaklıkları, kuvars yoğunluğunun değerinin de artmasına neden olabilmektedir. Bu durum Şekil 4.1 'deki

XRD grafiğinde de artan koşullarda kuvars pik yoğunluğunun artmasıyla paralellik göstermektedir.

4.3. TG-DTA Analizi

TG-DTA Analizi 25°C'den 900°C'ye kadar 10°C/dakika ısıtma hızıyla 150mL/dakika sabit debiye sahip nitrojen ile ısıtılarak elde edilmiştir. Yapılan ön işlemlerin bentonit üzerindeki kütle kayıplarını karşılaştırmak ve ön işlemler sonucu yapının termal dayanım ve davranışını nasıl etkilediğini görmek için bu analiz işlemi uygulanmıştır. TG-DTA analizi sonuçları Şekil 4.3'te verilirken, sıcaklığa bağlı kütle kayıpları ile ilgili de bilgiler Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Doğal ve İşlem Görmüş Bentonit Örneklerine ait TG-DTA Analizleri

Tablo 4.1. Doğal ve İşlem Görmüş Bentonit Örneklerine Ait Sıcaklık-Kütle Kaybı Tablosu

Numune	Sıcaklık (°C)	Kütle Kaybı (%)
BNT	25- 100	5.01
	415-615	2.36
	650-750	13.88
BNT6502	25-140	5.86
	425-600	2.48
	610-725	9.21
BNT6505	25-130	7.06
	415-530	1.71
BNT651	25-150	5.42
	450-600	1.54
BNT8502	25-135	4.84
	430-630	3.04
	650-730	7.75
BNT8505	25-145	6.52
	430-590	1.87
BNT851	25-130	5.31
	450-550	0.99

Tez çalışması için incelenen doğal bentonit örneğinde ilk kütle kayıpları; 25°C -100°C arasında gerçekleşmiştir. Bu aşamada gerçekleşen kütle kaybı, doğal bentonit yapısı içindeki suyun uzaklaştırılmasından kaynaklanır. 415°C-615°C arasında gerçekleşen kütle kaybı hidroksil grubunun uzaklaştırılması sonucu gerçekleşmiştir. Doğal numunede toplam ağırlık olarak en fazla kütle kaybının gerçekleştiği, 650°C-750°C arasında kütle kaybı doğal bentonitte bulunan CaCO_3 içeriğinin ayrışması sonucu oluşan CaO oluşması ve CO_2 gazı oluşmasıyla açıklanabilir. Bu durum Şekil 4.2’de verilen FTIR grafiğinde BNT numunesinde bulunan karbonat pik yoğunluğuyla örtüşmektedir. Deney sırasında gözenekler suyu alıp geri verme aktivesinde bulunduğundan, pikler arasında düzenli değişiklik gözlemlenmeyebilir (Önal ve diğ., 2002).

İncelenen numunelerde doğal bentonit dışındaki en yüksek toplam kütle kaybı BNT6502 numunesinde gözlemlenmiştir. BNT6502 numunesi için 25°C-140°C’deki toplam kütle kaybı numunede bulunan suyun uzaklaştırılmasıyla, 425°C-600°C organik bileşiklerin buharlaşması şeklinde, 610°C-725°C görülen 9.21 kütle kaybı, doğal bentonit örneğinde olduğu gibi CaCO_3 ’ın ayrışması sonucu oluşmuş olabilir. BNT8502 örneğinde de 610°C-725°C sıcaklık aralığında, en yüksek kütle kaybı görülmektedir. BNT, BNT6502 ve BNT8502 numunelerinde, diğer numunelerde görülmeyen yüksek sıcaklıklarda ve ani kütle kayıpları bu örneklerde bulunan CaCO_3 ’tan kaynaklı görülebilir. Bu durum, kütle kaybı şeklinde Şekil 4.3’deki TG-DTA grafiğinde ve Şekil 4.2’deki FTIR grafiğinde de karbonat pikinin giderek yok olmasıyla görülebilmektedir. 400°C–900°C sıcaklık aralığında, Si-OH ve Al-OH gruplarının dehidroksilasyonu gözlenmiştir (Çağlar ve diğ., 2013). Erdoğan Alver ve Sakızcı, (2012) TG eğrisinde toplam kütle kayıplarının; dehidrasyon, dehidroksilasyon ve yeniden kristalleşme sonucu gerçekleştiğini açıklamışlardır. Moses ve diğ., (2024) çalışmalarında kütle kaybının üç aşamada gerçekleştiğini bulmuşlardır. İlk aşamada, 50°C-130 °C arasındaki kayıp suyun fiziksel olarak uzaklaşması; 250°C-300°C hidroksit ayrışması, 350°C-550°C organik bileşiklerin buharlaşması şeklinde olduğunu tespit etmişlerdir.

Çalışma sonuçlarımızla uyumlu olarak, Kök ve diğ., (2024) bentonite ait TG grafiğinde kütle kayıplarını sıcaklık ve gerçekleşen reaksiyonla çeşitli bölümlerden oluştuğunu bulmuşlardır. Çeşitli bentonit numunelerinde; 25°C–120 °C sıcaklıklara kadar olan kütle kayıpları, nemden ve yüzeye tutunmuş serbest su molekülleri kaynaklı olarak 110°C-190 °C sıcaklıklar arası kütle kayıpları tabakalar içindeki katyonlara adsorplanan suların kaybı, 200°C-550°C sıcaklık arası kütle kayıplarının kil dışı mineraller ve organik madde kaybından kaynaklandığını açıklamışlardır. Ayrıca, 475°C-725°C sıcaklık arası kütle kayıplarının dehidroksilasyonla hidroksil gruplarının uzaklaştırılması ile olurken, 750°C-800°C üstü sıcaklıklardan kaynaklı

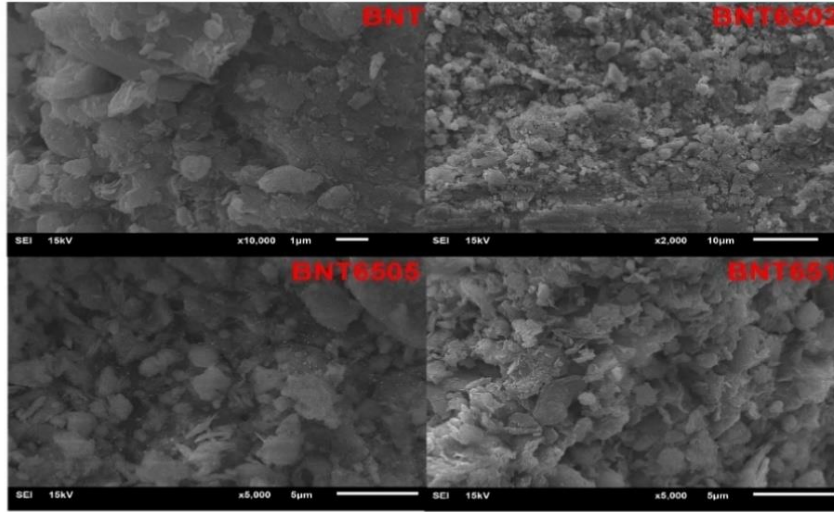
kütle kayıplarının ise bentonitin içerdiği CaCO_3 ve MgCO_3 bileşiklerinin ayrışması sonucu CaO ve MgO oluşmasından kaynaklı CO_2 gazının bertarafı sonucu oluşacağını belirtmişlerdir. Bu çalışmayla uyumlu olarak, BNT6505, BNT651, BNT8505 ve BNT851 örnekleri için benzer sıcaklıklarda ve benzer düzeyde kütle kayıpları görülmüştür. Bu örnekler için görülen 2 aşamalı kütle kayıplarında 25°C - 130°C arası su kaybına (Moses ve diğ., 2024) karşılık gelirken, 430°C - 530°C arası kütle kayıpları ise dehidroksilasyon ve kil dışı minerallerin kaybına atfedilebilir (Kök ve diğ., 2024; Moses ve diğ., 2024). Ayrıca bu sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kayıpları; yeni oluşan tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki Si-OH ve Al-OH grupları arasındaki kısmi kopmalar sonucu oluşan düzensizlikle açıklanabilir (Çağlar ve diğ., 2013).

Çalışma kapsamında incelenen asidik işlem görmüş tüm örnekler için; artan asit konsantrasyonu, numune kütle kayıpları arasında ters orantı gözlemlenmiştir. Yani en yüksek kütle kaybı doğal bentonit örneği ve ikinci olarak BNT6502’de görülürken, karıştırma sıcaklığı ve konsantrasyon arttıkça kütle kaybının da azaldığı görülmüştür. Chakraborty (2003) ve Erdoğan Alver ve Sakızcı (2012) de çalışmalarında; TG-DTA analizi sonucunda ham bentonitin toplam kütle kayıplarının asit aktif bentonite kıyasla daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir.

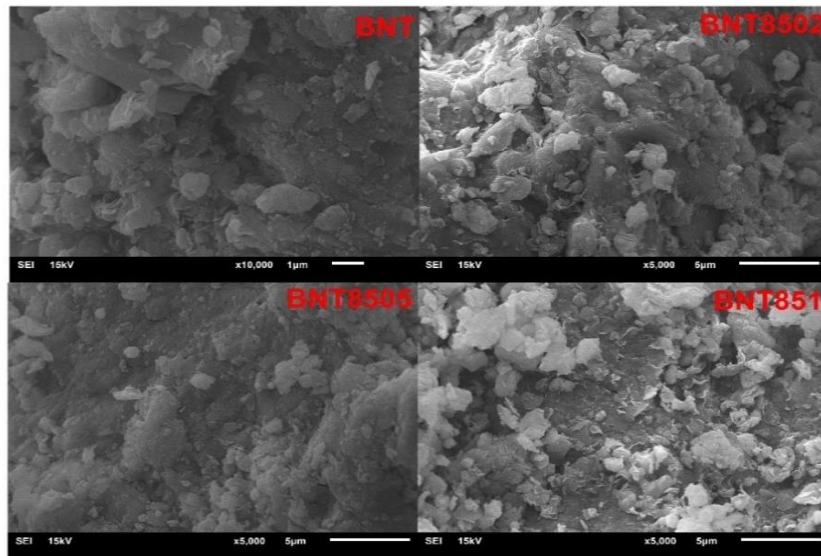
İncelenen tüm örneklerin ilk DTA endotermik pik değeri, 70°C değerindedir. Önal ve diğ., 2002 çalışmasında; 100°C endotermik piki gözeneklerdeki su kaybı yani dehidrasyonla açıklamışlardır. Erdoğan Alver ve Sakızcı, (2012) çalışmasında 93°C bentonitte endotermik piki, adsorplanan ve kilin kendi yapısında bulunan suya karşılık geldiğini belirtmişlerdir. BNT, BNT6502 ve BNT8502 numunelerinde 720°C endotermik pik, 630°C ve 731°C ’deki DTA pikleri konsantrasyon ve sıcaklıkla karbonatın ayrışmasına atfedilebilir (Ayarı ve diğ., 2005). Bu gözlem FTIR ve TG grafiklerinde aynı numuneler için açıklanan karbonat varlığının DTA grafiğinde de gözlemlenmesidir. Önal ve diğ. (2002) çalışmasındaki 750°C dehidroksilasyon gerçekleştiğini belirterek durumu açıklamışlardır. BNT6505, BNT651, BNT8505 ve BNT851 numunelerinde 2. Endotermik pik izlenmemektedir. Bu durum, Erdoğan Alver (2018) çalışmasında, yüksek asit konsantrasyonu varlığında 2. Endotermik piklerin kaybolduğu gözlemiyle aynı doğrultudadır. Bu durumun nedeni, doğal ve düşük konsantrasyonda asitle aktive edilen bentonitte, suyun daha fazla tutunmasıdır (Erdoğan Alver, 2018).

4.4. SEM-EDS Analizleri

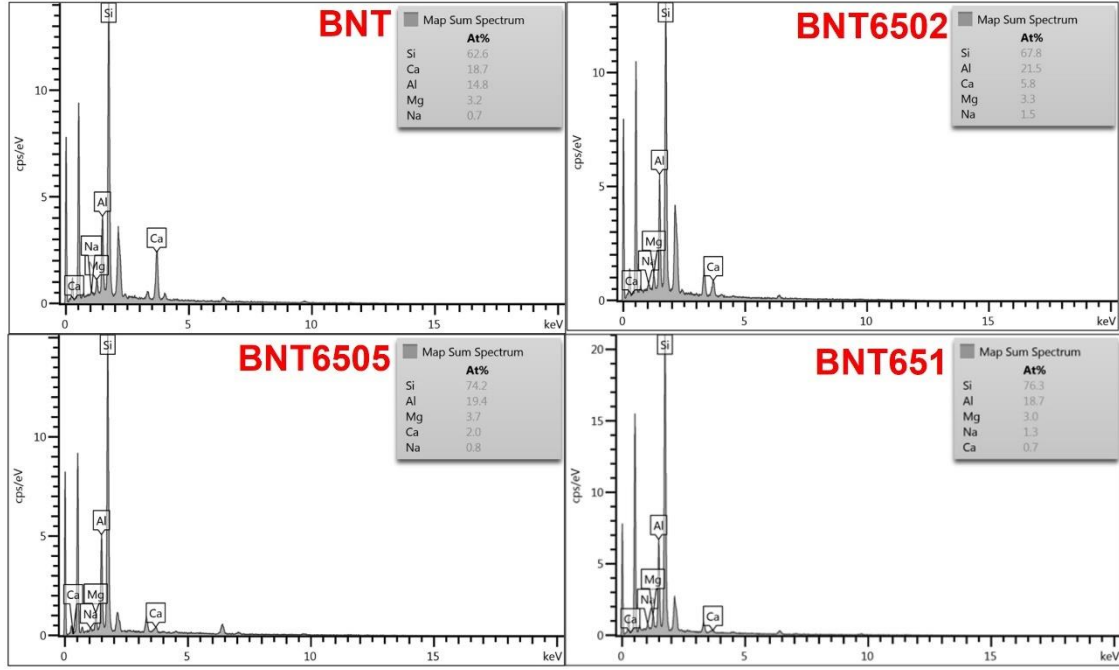
Tez çalışması kapsamında incelenmiş olan doğal ve asidik-termal ön işlem görmüş bentonit numunelerin morfolojik yapısını gösteren SEM fotoğrafları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te, örneklerin ortalama elementel dağılımını gösteren EDS spektrumları Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



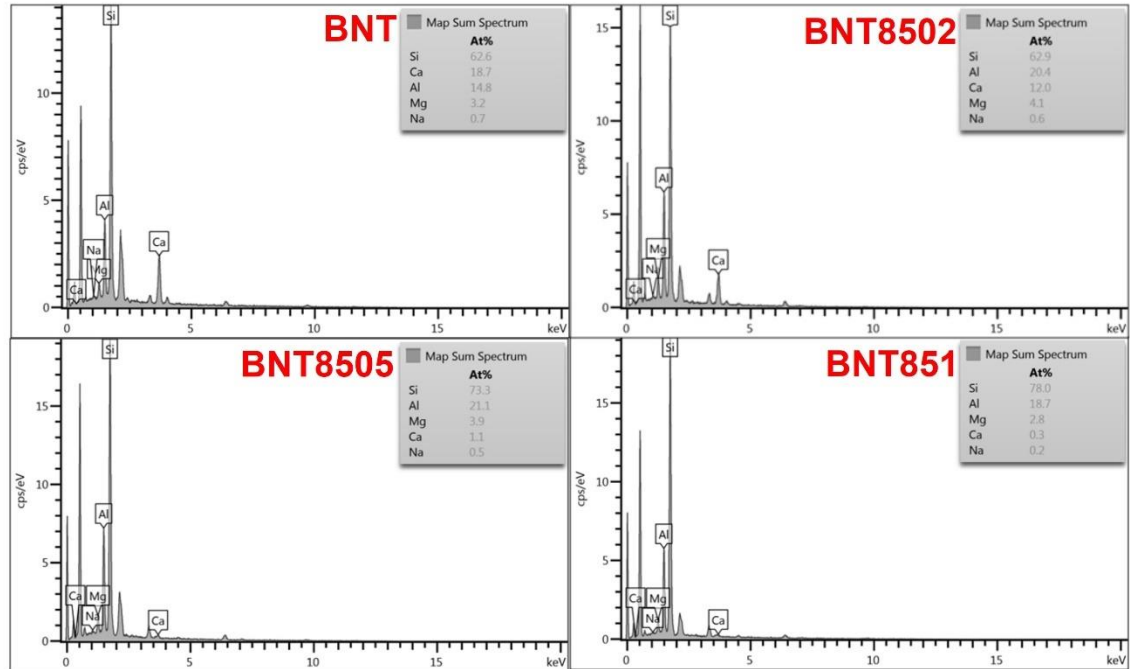
Şekil 4.4. BNT-BNT6502-BNT6505-BNT651 Örneklerine Ait SEM Görüntüleri



Şekil 4.5. BNT-BNT8502-BNT8505-BNT851 Örneklerine Ait SEM Görüntüleri



Şekil 4.6. BNT-BNT6502-BNT6505-BNT651 Örneklerine Ait EDS Analizlerinde Element İçerikleri



Şekil 4.7. BNT-BNT8502-BNT8505-BNT851 Örneklerine Ait EDS Analizlerinde Element İçerikleri

Doğal bentonit ve ön işlem geçirmiş bentonitlerin karşılaştırılmasında çeşitli farklılıklar göze çarpmaktadır. Doğal bentonitin görüntüsü pürüzsüz, daha düşük gözenekli ve pul şeklinde bir görünüme sahiptir (Zhang ve diğ., 2024; Wahyuningsih ve diğ., 2024). HCl ile ön işlem sonrası, doğal bentonitteki pulların daha küçük parçalara ayrılarak, pul şekillerinin birbirinden ayrıldığı görülmektedir (Yang ve Zhao, 2024). Asitle yapılan ön işlem sonrası daha fazla pul oluştuğu ve artan asit konsantrasyonuyla bu pulların miktarının arttığı ve yüzeyde yeni gözenekler oluştuğu gözlemlenebilir. Oluşan yeni gözenekler, Sarran ve diğ. (2024) HCl ile aktive edilen bentonitte safsızlıkların giderimiyle oluştuğunu belirtmişlerdir. Hatta, yüzeyde artan asit konsantrasyon değerlerinde yer yer çubuk şeklinde de az da olsa partiküllere rastlanmıştır. Asitle gerçekleşen ön işlem süreci sonrası, kilde gözenekler açılarak, gözeneklilik görünümü artması sağlanmıştır (Sarran ve diğ., 2024). Aynı asit konsantrasyonlarıyla, farklı sıcaklıklar arasındaki gözenek miktarının farklı olduğu görülebilir. Daha yüksek sıcaklık değerinde, daha fazla gözenek ve pul yapısı oluşmuştur. Bu durum gerçekleşen ön işlemdeki asit çözeltisiyle karıştırma sıcaklığındaki artışın daha fazla gözenek oluşumuna katkı sağladığını göstermektedir (Sarran ve diğ., 2024).

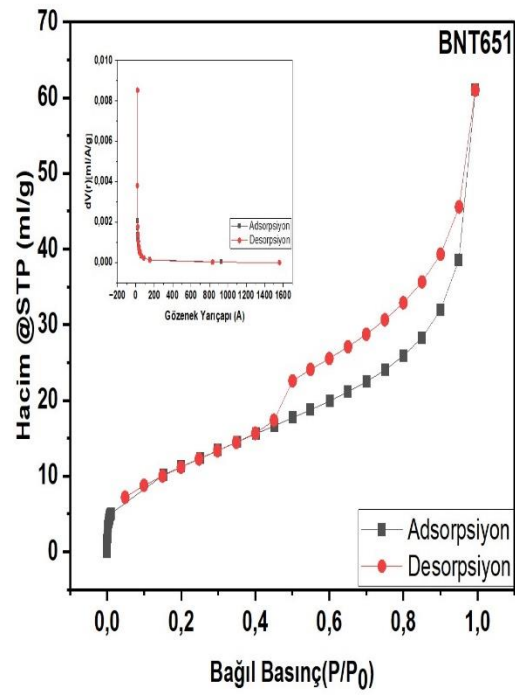
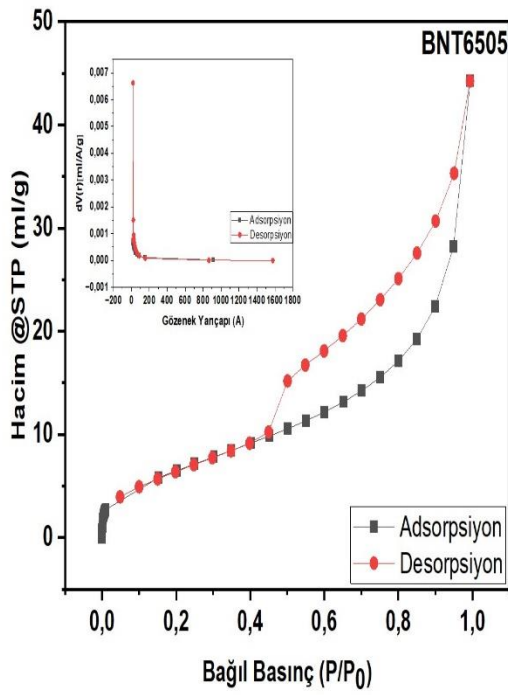
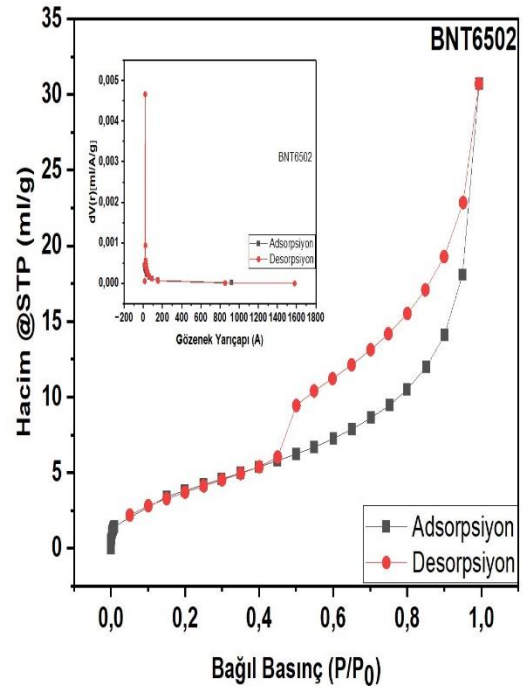
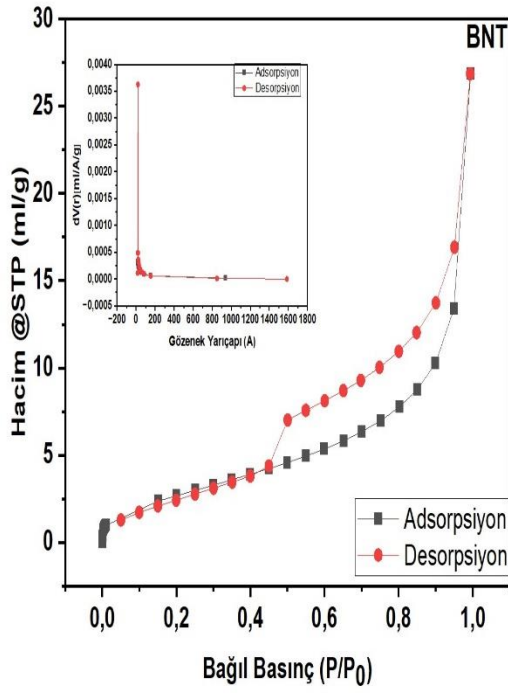
Çalışma kapsamında incelenen doğal ve ön işlem görmüş bentonit numunelerinin elementel kompozisyonları rastgele 2 noktada EDS analizi ile gerçekleştirilmiştir. EDS spektrumları incelendiğinde, bentoniti oluşturan temel öğelerinin Al, Ca, Mg, Na ve Si içerdiği görülmektedir. Doğal ve ön işlem görmüş bentonit örneklerinin karşılaştırılmasında; Al içeriğinin artması, safsızlıkların uzaklaştırıldığını gösterir (Barakan ve Aghazadeh, 2019). Ca içeriği ise tüm ön işlem görmüş numunelerde azalma göstermiştir. Ancak BNT6502 ve BNT8502 örneklerinde, diğer örneklerle kıyasla fazla miktarda Ca rastlanmaktadır. Bu durum XRD ve FTIR sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. 0.2M asit konsantrasyonuna sahip çözelti kullanımının, bentonit içindeki Ca gidermeye yeterli olmadığı görülebilir. Asitle aktivasyonun Mg ve Na değerleri üzerinde ciddi etki oluşturmadığı tespit edilmiştir. Si içeriğinde BNT kodlu doğal bentonit ile BNT6502 ve BNT8502 kodlu işlem görmüş bentonitler benzer değerlere sahipken, 0.5 M ve 1 M asit konsantrasyonlarındaki çözeltilerle ön işlem uygulandığında Si içeriğinde artış meydana getirdiği görülmüştür. Görülen bu durumu Venaruzzo ve diğ. (2002), oktahedral tabakaların yüksek konsantrasyondaki asit aktivasyonunda daha fazla çözünmesiyle açıklamışlardır.

4.5. BET (N₂) Analizi

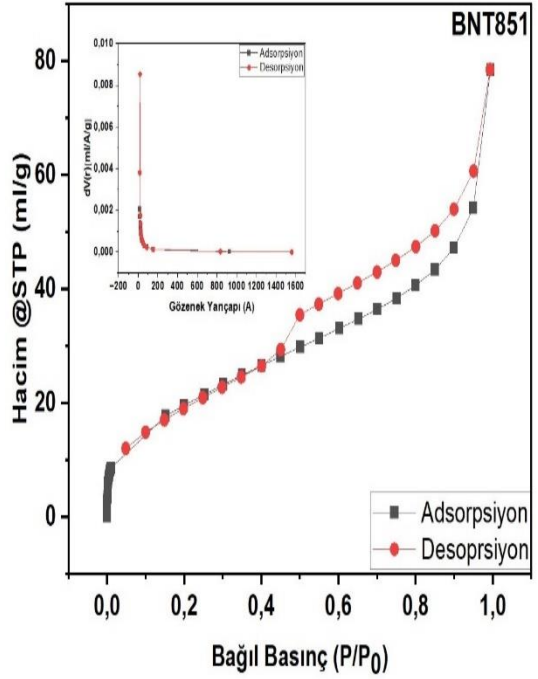
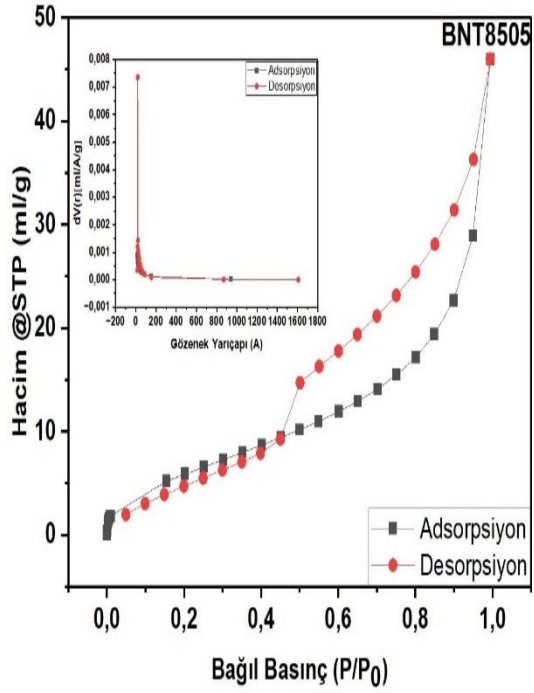
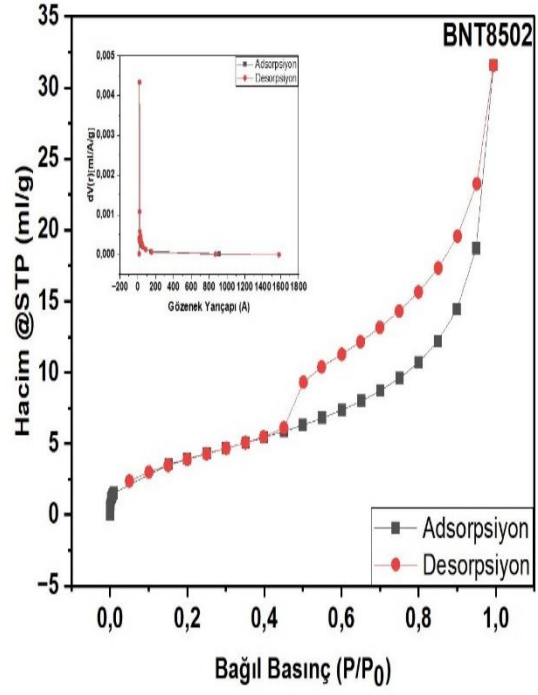
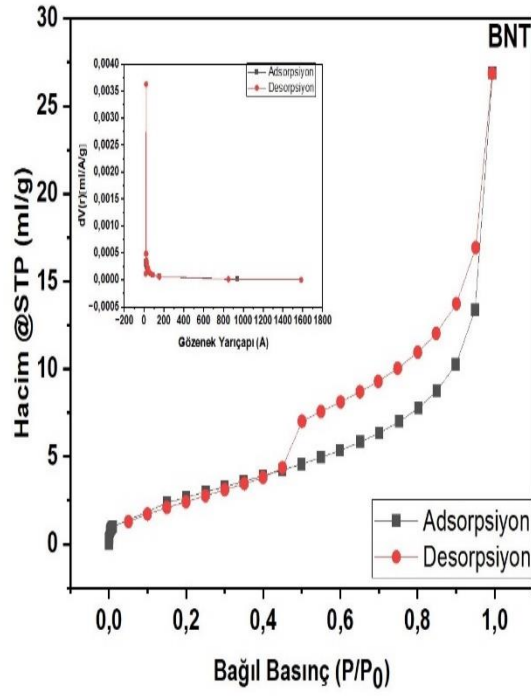
Doğal ve asidik- termal ön işlem görmüş bentonit numunelerinin azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi ile gözenek boyut dağılımları Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da, yüzey özellikleri Tablo 4.2 ‘de verilmiştir.

Tablo 4.2. Doğal ve işlem görmüş bentonit örneklerine ait N₂,H₂,CO₂ adsorpsiyonlarına ait BET analizleri

Numune	BET yüzey alanı (m ² /g) N ₂ atmosferinde	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g) N ₂ atmosferinde	Ortalama gözenek Çapı (Å) N ₂ atmosferinde	H ₂ adsorpsiyon (cm ³ /g)	CO ₂ adsorpsiyon (cm ³ /g)	N ₂ adsorpsiyon (cm ³ /g)
BNT	9.883	4.157	8.411	18.70	2.00	26.872
BNT6502	14.220	4.753	6.685	24.80	1.06	30.730
BNT6505	23.586	6.847	5.806	51.07	1.36	44.267
BNT651	41.272	4.573	9.438	27.44	1.95	61.016
BNT8502	14.527	4.883	6.722	17.41	1.26	31.566
BNT8505	21.951	7.118	6.485	18.34	1.72	46.016
BNT851	70.801	1.215	3.431	46.58	2.32	78.528



Şekil 4.8. BNT-BNT6502-BNT6505-BNT651 Örneklerine Ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Yarıçapı BET Analizleri



Şekil 4.9. BNT-BNT8502-BNT8505-BNT851 Örneklerine Ait Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Yarıçapı BET Analizleri

Örnekler IUPAC sınıflandırılmasına göre bentonitler Tip 2 ve histerezis 3 izoterm özelliklerine sahip olduğunu bulunmuştur. BET analizlerinde özgül yüzey alanı; öğütme, sıcaklık gibi ön işlemlere, mikroporozite ve katyonların değişme özelliklerine bağlıdır (Kaufhold, 2010). Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri arasındaki fark, gözeneklerde meydana gelen yoğunlaşma ve adsorpsiyon-desorpsiyon proseslerinin gaz mekanizmalarının aynı olmaması kaynaklıdır (Horri ve diğ., 2019).

Çalışma kapsamında artan asit konsantrasyonu ve sıcaklıkla, yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Asit aktivasyonu sonucu ham bentonitin N₂ adsorpsiyon kapasitesinin artması, Horri ve diğ. (2019) bentonitin önce HCl ile aktive edip daha sonra aminlerle reaksiyonun CO₂ kapasitesini inceledikleri çalışmalarında belirtildiği gibi oktahedral tabakadaki H⁺ iyonlarının yeni gözenekler oluşturmasıyla açıklanabilir. Sarra ve diğ., (2024) HCl ile ön işlem yaptıkları bentonitte, küçük boyutlu gözenek oluşumlarının nedeninin; yapıda H⁺ iyonlarının katyonlarının yerine geçmesiyle safsızlıkların giderimi sayesinde oluştuğunu açıklamışlardır (Erdoğan Alver ve Sakızcı, (2019). Diğer taraftan, Chen ve Lu (2015) kaolini H₂SO₄ ile aktive ettiklerinde, yüzey alanı ve gözenek hacminin artmasının, asit ve kil arasındaki reaksiyon sonucu metal iyonlarının çözünerek, kristal yapının yeniden düzenlemesinin etkisiyle olduğunu açıklamışlardır. Tez çalışması kapsamında, 0,2 M ve 0.5 M asit konsantrasyonlarında ön işlem yapıldığında yakın değerlerde yüzey alanı, gözenek hacmi ve boyutu, adsorpsiyon değerleri gözlemlenirken, 1 M asit konsantrasyonlarında yüzey alanı ve adsorpsiyon değerlerinin sıcaklıkla doğru orantılı arttığı gözlemlenmiştir. Yani 85°C karıştırma sıcaklığında artan asit konsantrasyonunun yüzey alanı ve hacminin artmasını 65°C'deki karıştırma sıcaklığında göre biraz daha fazla sağladığı tespit edilmiştir.

BET analizinde ince taneli malzemeler ve kaba taneli numunelerin karşılaştırılmasında, ince taneli malzemelerin daha fazla özgül yüzey alana sahip oldukları gözlemlenebilir (Bilgiç, 2019). Bu durum bu tez çalışmasında 1 M asit konsantrasyonu ile ön işleme tabii tutulan bentonit numunelerin, farklı sıcaklık değerlerindeki SEM görüntülerindeki tanecik boyutu ve boşluk görüntülerinin farklı olmasıyla örtüşmektedir. BNT851 numunesinin gözenek hacmi ve gözenek çapı, BNT651 numunesine göre daha küçük olduğu için toplam yüzey alanı da beklenildiği gibi en yüksek değerde olduğu görülmektedir. Bu durum yüksek yüzey alanına sahip olmaya bağlı olarak en yüksek azot adsorpsiyonunun da BNT851 örneğinde görülmesiyle uyumludur.

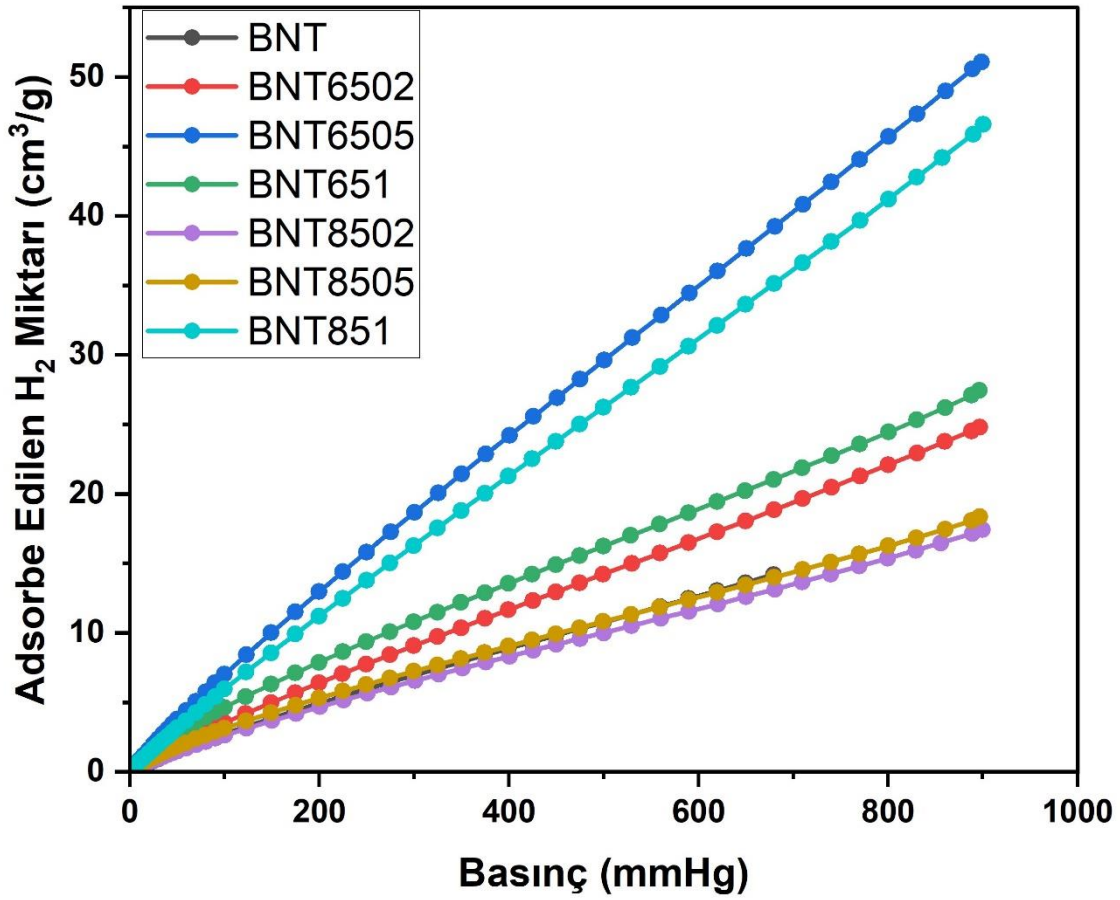
Erdoğan Alver ve Sakızcı (2019) klinoptilolitin N₂ adsorpsiyonunda; HCl, KNO₃, LiNO₃, NaNO₃, Mg(NO₃)₂ ve Ca(NO₃)₂ ile aktive edilince en fazla yüzey alanını HCl ile bularak, bunun

H^+ ile katyonların yer değiştirmesi ve gözenekleri tıkayan safsızlıkların ortadan kaldırılması sonucu olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu gözleme dayanarak, bentonitin aktivasyonunda kullanılan HCl sayesinde, H^+ iyonlarının kristal yapıda gözenekleri ve yüzey alanını arttırdığı sonucuna ulaşılabilir. Tüm sıcaklık değerleri için artan asit konsantrasyonun, yüzey alanında meydana getirdiğı artışı, Çağlar ve diğ.(2013) çalışmalarında bentonitin H_2SO_4 ile aktivasyon sonucu yüzey alanında buldukları artışın, oktahedral ve tetrahedral tabakalardaki Al, Mg ve Fe atomlarının uzaklaştırılmasından kaynaklandığını belirterek açıklamışlardır (Srasra ve diğ., 1989; He ve diğ., 2002; Dellisanti ve Valdré, 2005). Bu durum, FTIR grafiğinde; BNT, BNT6502 ve BNT6505 örneklerinde AlFeOH, AlMgOH gerilme bandının yoğunluğunun azalması, tüm numuneler için ise AlAlOH bandındaki yoğunluğunun azalmasıyla bağlantı göstermektedir. Uygun asit/kil konsantrasyonu ile Al, Mg, Fe atomlarının kristal yapıdan uzaklaştırılması, yüzey alanında artış sağlamaktadır. Yüzey alanının en az olduğı örneğin, doğal bentonit olduğı görölmüştür. Bu durumu, Akbelen ve Özbay (2022) HCl ile aktive edilen zeolit ile yaptıkları çalışmada Al katyonların çerçeve yapıdan süzölmesiyle yeni mikro gözenekler olduğunu ve bu gözenek kanallarının yerinde olan katyonların, asit aktivasyonundan önce gaz adsorpsiyonunu engellediğini açıklamışlardır.

İncelenen BNT6505-BNT8505 ve BNT6502-BNT8502 numunelerinde; aynı asit konsantrasyonunda yüksek sıcaklıkta düşük sıcaklığa oranla daha fazla adsorpsiyon olduğı bulunmuştur; yüksek basınç sayesinde adsorplamada görölen hafif artış, safsızlıklarla ilişkilendirilebilir ve kristal yüzeyde oluşan çerçeve yapılarla bağlantılıdır (Yamanaka ve diğ., 1989).

4.6. BET (H_2) Adsorpsiyonu Analizleri

Doğal ve termal-asidik ön işlem görmüş bentonit numunelerine ait H_2 adsorpsiyon grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. H_2 adsorpsiyon ölçümleri yüksek saflıkta H_2 kullanılarak 77 K sıcaklıkta elde edilmiştir, maksimum H_2 depolama miktarları Tablo 4.2'de belirtilmiştir.



Şekil 4.10. Doğal ve Ön İşlem Görmüş Bentonit Örneklerine ait H₂ Adsorpsiyon İzotermi

Buradan artan basınçla birlikte H₂ depolama kapasitesinin arttığı görülebilir. H₂'nin sıkıştırılarak depolanma özelliği sayesinde, yüksek basınçlarda gözenek hacmi arttığından daha fazla H₂ adsorpsiyonu sağlanabilmektedir (Chung, 2010).

H₂ adsorpsiyon düzeyleri incelendiğinde; BNT8502 kodlu numunenin, tüm numuneler içinde en az kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Bu durum, safsızlıkların çökmesi için asit ve sıcaklık oranının uygun olmasıyla, kil bileşenlerinin daha yoğun olmasıyla açıklanabilir (Venaruzzo ve diğ., 2002). Öte yandan, doğal ve diğer işlem görmüş numuneler karşılaştırıldığında, belirli bir doğrusal değişim tespit edilmemiştir. 0.5 M HCl ile işlem gören bentonit, yüksek sıcaklıkta daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahipken; 1 M çözelti ile işlem gören örnekte yüksek sıcaklıkta daha yüksek depolama alanına sahiptir.

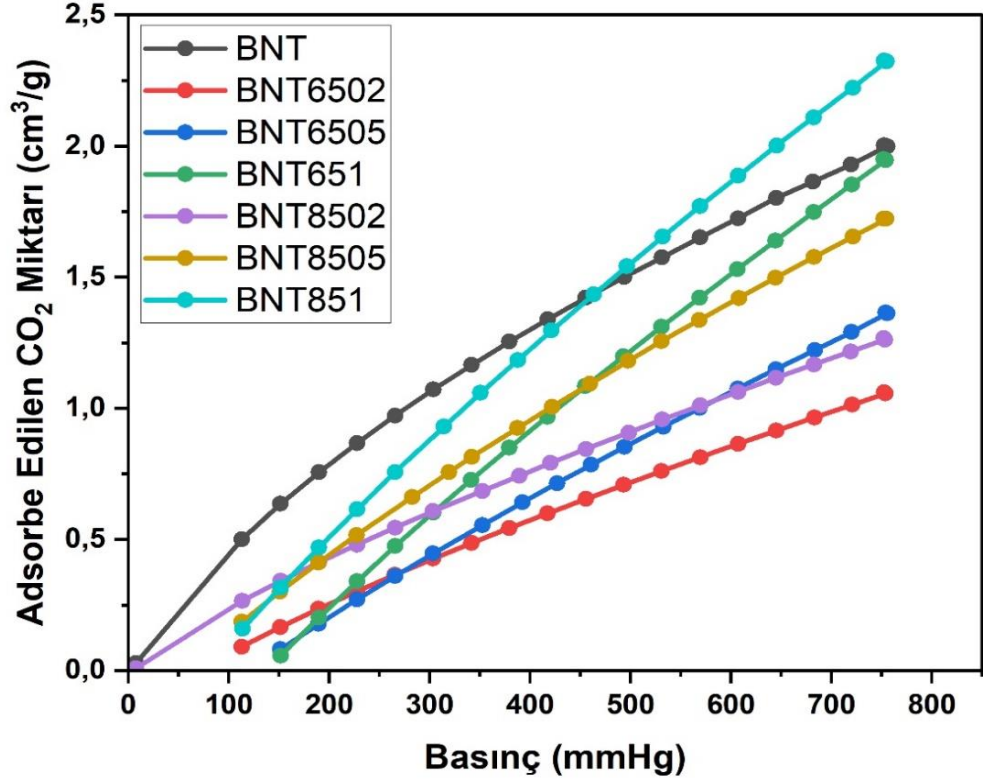
Kilin gaz adsorpsiyon kapasitesi; gazın fizikokimyasal özellikleri, kilin yüzey alanı ve kildeki katyonların türü parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Inukai ve diğ., 1994). En yüksek

H₂ adsorpsiyon değerine sahip olan, BNT6505 ve BNT851 kodlu örneklerde, bentonit içeriğindeki montromillonitin çok fazla sayıda ince tabakalardan oluşan yapısı da bentonitin yüzey alanı ve dolayısıyla gaz adsorpsiyon kapasitesinin de artmasını sağlamasından kaynaklanmaktadır (Murray, 2007). Asit konsantrasyonundaki fazla miktarda artış, kristal yapıyı ayrıştırarak BET yüzey alanı, gözenek alanı ve H₂ adsorpsiyon kapasitesinde düşüşe neden olmaktadır (Erdoğan Alver, 2018). Bu durum, tüm ön işlem görmüş bentonitler içinde en yüksek H₂ adsorpsiyon kapasitesinin BNT6505 örneğinde olmasının, H₂ depolama için en uygun asit/kil oranına sahip olduğunun göstergesidir. Dealüminasyonla gerçekleşen baziklik azalması H₂ adsorpsiyonunda artışa neden olur (Arus ve diğ., 2018). Ayrıca CO₂ adsorpsiyonu için bazik yüzey etkili olurken, H₂ için ters etki gösterir (Arus ve diğ., 2018). Asit aktivasyonu ile değiştirilebilir katyonların H⁺ iyonlarıyla yer değiştirmesini sağlayarak, Al iyonlarının ayrılmasına ve safsızlıkların giderilmesini sağlayarak H₂ depolama kapasitesinde artışı sağlar (Akbelen ve Özbay, 2022). Uygun asit konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklıkla Si içeriğinin artırılmasıyla birlikte alüminosilikatın yüzeyinde hidrojene karşı içsel afinite artar (Arus ve diğ., 2018). Bir kil üzerindeki H₂ adsorpsiyonu, kimyasal yapısında bulunan Al miktarına bağlıdır ve 1,6 ila 10,8 H₂ mol/mol Al arasında değişkenlik göstermektedir (Chung, 2010). H₂ adsorpsiyon miktarı ayrıca zeolitlerin gözenek hacmi ve yüzey alanına bağlı olarak değişim gösterebilmektedir (Chung, 2010).

Ayrıca Serafin ve diğ., (2024) çalışmalarında H₂ depolanmasında kullanılan malzemenin fizikokimyasal yapısının da etkili olduğunu vurgulayarak, mikro gözenek yapısının depolama açısından daha iyi bir seçenek olduğunu söylemişlerdir. Bu bağlamdan yola çıkarak, artan asit konsantrasyonu ve sıcaklığın gözenek çapının artmasını sağlarken, H₂ depolaması için optimum gözenek çapından daha fazla artışa neden olduğu için bazı örneklerde beklenenin altında bir hidrojen depolanması sağlanabildiği sonucuna varılmıştır.

4.7. BET (CO₂) Adsorpsiyonu Analizleri

Doğal ve asidik ve termal işlem görmüş bentonit numunelerin maksimum CO₂ depolama kapasiteleri Şekil 4.11’de verilmiştir, analizler 273 K sıcaklığında elde edilmiştir. Doğal ve işlem görmüş bentonitlerin maksimum CO₂ depolama kapasiteleri Tablo 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Doğal ve İşlem Görmüş Bentonit Örneklerine ait CO₂ Adsorpsiyon İzotermi

Kil minerallerinin kristallik özellikleri çevresel parametrelere karşı oldukça hassas olduğundan, CO₂ adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması zordur (Vilarrasa-García ve diğ., 2017a). CO₂ tutulumunda, kation ve yüzey silanol gruplarının oluşturduğu elektrik alan etkili olmaktadır (You ve diğ., 2013). Doğal bentonitin CO₂ adsorpsiyonu zayıf fiziksel adsorpsiyon yoluyla sağlanırken, kimyasallarla modifiye edilerek CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin artması sağlanır (Chen ve diğ., 2013). Ayrıca CO₂ adsorpsiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğundan, yüksek sıcaklık desorpsiyon reaksiyonlarının oluşmasına neden olmaktadır (Chen ve diğ., 2013). Yapılan çalışmada tüm numunler içinde en fazla CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin, BNT851, en az CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin ise BNT6502 numunesine ait olduğu gözlemlenmiştir. Volzone ve Ortiga, 2000; Venaruzzo ve diğ., 2002 çalışmalarında da görülebileceği üzere, kilin yüzey alanı ve boşluklarında meydana getirilen artışlar sayesinde CO₂ depolama kapasitesinin de artmasına neden olmaktadır. N₂ adsorpsiyonuyla da paralel olarak artan sıcaklık ve ön işlemden kullanılan asit konsantrasyonu, CO₂ adsorpsiyon kapasitesinin artışını sağlamaktadır. Ancak, kilde adsorplanabilecek CO₂ miktarı mineralojik ve kimyasal içerik (Volzone ve Ortiga, 2006; Irani ve diğ., 2015; Vilarrasa-García ve diğ., 2017c), yüzey alanı ve gözenek hacmi

(Volzone ve Ortiga, 2006) gibi başka parametrelere de bağlıdır. Bu doğrultuda en az CO₂ adsorpsiyonuna sahip BNT6502 numunesinde bulunan kuvars ve karbonatın adsorpsiyonu negatif etki etmektedir. Ön işlem görmüş numuneler içinde en yüksek CO₂ adsorbsiyon kapasitesine sahip örnekler; BNT851 ve BNT651 örnekleridir. CO₂ adsorpsiyonun artmasına neden olan parametrelerden biri olan, asit aktivasyonu ile birlikte Si içeriğinin artmasıyla CO₂ adsorpsiyonun artmasıdır (Horri ve diğ., 2019). Bu durumu Volzone ve Ortiga (2006) da kaolinit kiliyle yaptıkları çalışmada gözlemlemişlerdir. BNT6505-BNT8505 ve BNT6505-BNT8505 örneklerinde, ön işlem sıcaklığı yüksek olan numunenin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Arus ve diğ., (2018) bentonitin H₂SO₄ ile aktivasyon süresinin artmasıyla birlikte CO₂ depolama kapasitesinin artmasını; CaO, MgO ve K₂O gibi bazik metal oksitlerin kısmi giderimi ve değiştirilebilir katyonların ve bu katyonların Bronsted asitliklerinin giderimi sonucu meydana geldiğini açıklamışlardır. Ancak ön işlem süresinin fazla uzun olmasının yüzey alanı ve bağlantılı olarak gaz adsorpsiyonunda azalmaya neden olduğunu bu durumun da dealüminasyondan kaynaklı olduğunu belirtmişlerdir (Arus ve diğ., 2018). H₂ ve CO₂'in farklı adsorplama kapasitelerine sahip olmaları; adsorbantların kritik boyut, polarizasyon gibi farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olmalarıyla bağlantılıdır (Baksh ve diğ., 1992). Deng ve diğ. (2022) araştırmalarında kalsitin H₂ ve CO₂ adsorpsiyonu için oluşturdukları simülasyon çalışmaları; H₂ adsorpsiyonun lineer bir grafik oluşturma eğiliminde olurken, CO₂ adsorpsiyonun doğrusal bir grafik izlemeyip, hızla artan değerlere ulaşp daha sonra sabir bir adsorpsiyon değerine ulaştığını ve bu durumun gözenek çapındaki artışın, gaz adsorpsiyonu yerine yalnızca gözenek içinde bulunan gaz molekülü sayısının artışa neden olduğunu açıklamışlardır. Benzer durum, çalışma kapsamında incelenen bentonit örneği için geçerli olup, gaz adsorpsiyonun gözenek çapı ve gözenek hacmiyle doğru orantılı artmama nedenini açıklamaktadır. Ayrıca gözeneklere adsorbe edilen H₂ ve CO₂ moleküllerinin difüzyon kat sayıları, adsorpsiyon prosesinin davranışını etkiler (Deng ve diğ., 2022). H₂ ve CO₂ için öz difüzyon kat sayıları, düşük basınçlarda birbirine zıt şekilde hareket eder (Deng ve diğ., 2022), dolayısıyla incelenen gazların aynı basınç koşullarındaki farklı artış gösterme eğilimlerinin nedenlerinden biri olarak açıklanabilir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında; doğal bentonitin farklı konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde asit-termal ön işlem görmüş bentonitlerin H_2 ve CO_2 depolama kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda, gerçekleştirilen ön işlemlerin bentonitin yapı, yüzey alanı ve gözenekliliğinde değişiklikler oluşturduğu tespit edilmiştir. HCl kullanılarak gerçekleştirilen ön işlem sonrası, kuvars pik yoğunluğunun arttığı, dolomit pikinin asit konsantrasyonu ve sıcaklığına artması ile kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca yapılan FT-IR analizinde doğal örnekte bulunan karbonatın, 0.2M asit konsantrasyonu ile ön işlem sonucu ciddi oranda azaldığı, artan sıcaklık ve konsantrasyon sonucu kaybolduğu gözlenmiştir. Doğal numune ve 0.2M konsantrasyonuna sahip asit çözeltisi ile ön işlem gören numunenin aynı zamanda, kütle kayıplarının en fazla olduğu örnekler olduğu, EDS analizlerinde de bu örneklerin en fazla Ca'ya sahip oldukları belirlenmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, bentonit yapısındaki artan ön işlem koşullarının, yapıda küçülmeleri ve gözeneklilik artışını sağladığı ve bununla bağlantılı olarak yüzey alanı ve gözenek hacminin de arttığı görülebilmektedir. Yüzey alanı için optimum asit konsantrasyonu, 1M iken, toplam gözenek hacmi için optimum konsantrasyon 0.5M'ın uygun olduğu görülebilir. H_2 adsorpsiyon kapasitesi, BNT6505 kodlu numune için $51.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak en yüksek değerdeyken, CO_2 adsorpsiyon kapasitesinin bu numune için optimum olduğu görülmemektedir. $2.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ ile en yüksek CO_2 adsorpsiyon kapasitesine sahip olan BNT851 numunesi, aynı zamanda $46.58 \text{ cm}^3/\text{g}$ H_2 depolama kapasitesiyle ikinci en yüksek H_2 adsorpsiyon değerine ve en yüksek yüzey alanı değerine sahip olduğundan, incelenen tüm numuneler içinde optimum davranışı sergilediği görülebilir. Çalışma kapsamında üzerinde çalışılan deney parametrelerinin H_2 depolanması için, CO_2 depolanmasına kıyasla daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında incelemesi yapılan bentonit Çankırı ili Kurşunlu ilçesinden temin edilen Ca-bentonittir. Kullanılan kimyasal olan HCl'in artan konsantrasyonu ve ön işlem yapılan sıcaklık değerinin artmasıyla, gaz adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Ülkemizde rezerv bakımından zengin bentonit kilinin; kolay proses işletmesi, düşük maliyet, çevreye karşı toksik olmayan etkileriyle sürdürülebilirlik kapsamında öne çıkmasındaki özelliklerinden dolayı, H_2 ve CO_2 gaz adsorpsiyon kapasitelerinin artması için çeşitli öneriler sunulmuştur.

- Bentonit tipi: Bentonit, Ca-bentonit, Na-bentonit veya ara tip olmak üzere üç çeşittir. Tez kapsamında kullanılan Ca- bentonit yerine Na-bentonit veya ara tip bentonit tercih edilebilir.

- Aktivasyon malzemesi çeşidi: Bentoniti asit veya baz kullanarak, yüzey özelliklerinin değişimi sağlanabilir. Çalışma kapsamında kullanılan HCl asit yerine, farklı bir asit veya baz kullanılabilir.
- Kil/kimyasal oranı: Bentonit(g)/ asit(ml) oranı 20 olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiş olup, bentonit/asit-baz oranında artış sağlanarak, aktivasyon daha güçlü şekilde sağlanabilir.
- Kimyasal derişiminin değiştirilmesi: Tez çalışması deneylerinde kullanılan asit molariteleri; 0.2M, 0.5M ve 1M olarak seçilmiştir. Artan asit konsantrasyonun yüzey özelliklerinde artışı sağlamasından yola çıkarak, bentonit çeşidine en uygun asit derişimiyle, adsorpsiyon kapasitesinin artışı gerçekleştirilebilir.
- Termal işlem sıcaklığı değiştirilmesi: Deney kapsamında kullanılan sıcaklık değerleri, 65°C ve 85°C olup, yüksek sıcaklığının bentonit yapısında meydana getirdiği değişimler göz önüne alınarak, daha yüksek sıcaklık değerlerinde inceleme yapılabilir.
- Ön işlem süresinin uzatılması: Asidik-termal ön işlemlerle gerçekleşen aktivasyon, 3 saat boyunca gerçekleştirilmiş olup; aktivasyon süresinin uzatılmasıyla bentonitin kullanılan kimyasalla daha fazla sürede temas ettirilmesi sağlanarak, morfolojik değişiklikler oluşturulabilir.
- Difüzyon katsayısı: Seçilen gazların difüzyon katsayılarının artması gaz adsorpsiyon değerinde artmasını sağlayacağı için, difüzyonu artmasını sağlayan uygun sıcaklık ve basınç değerlerinin seçilmesi sağlanabilir.

Yukarıda bahsedilen uygulamaların biri veya birkaçı kullanılarak, bentonitte gerçekleştirilecek fiziksel ve kimyasal değişimlerle gaz adsorpsiyon kapasitesinin gelişmesi sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- Abd, A. A., Seong, L. K., Othman, M. R. (2023). Optimized hydrogen purification for fuel cell quality from quinary coke oven gas via layered pressure swing adsorption under non-isothermal conditions. *Chemical Engineering Research and Design*, 200, 753–775.
- Abukhadra, M. R., Shaban, M., Sayed, F., & Saad, I. (2018). Efficient photocatalytic removal of safarnin-O dye pollutants from water under sunlight using synthetic bentonite/polyaniline@ Ni₂O₃ photocatalyst of enhanced properties. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 33264-33276.
- Ajemba, R. O. (2014). Structural alteration of bentonite from nkaliki by acid treatment: studies of the kinetics and properties of modified samples. *International Journal of Advances in Engineering & Technology*.
- Akbelen M., Özbay N. (2022). Influence of acid activation on hydrogen adsorption properties of analcime-rich tuff from Turkey. *Turkish Journal of Chemistry*, 46, 5.
- Al-Essa, K. (2018). Activation of Jordanian bentonite by hydrochloric acid and its potential for olive mill wastewater enhanced treatment. *Journal of Chemistry*, 2018(1), 8385692.
- Alemdaroğlu, T., Akkuş, G., Önal, M., Sarıkaya, Y. (2003). Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment. *Turkish Journal of Chemistry*, 27.
- Alkan, A., Demirbas, Ö., Doğan, M. (2005). Electrokinetic properties of kaolinite in mono and multivalent electrolyte solutions. *Microporous Mesoporous Materials*, 83, 51-59.
- Amari, A., Chlendi, M., Gannouni, A., Bellagi, A. (2010). Optimised activation of bentonite for toluene adsorption. *Applied Clay Science*, 47, 457–461.
- Andersson, J., & Grönkvist, S. (2019). Large-scale storage of hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 44(23), 11901-11919.
- Arus, V. A., Nousir, S., Sennour, R., Shiao, T. C., Nistor, I. D., Roy, R., Azzouz, A. (2018). Intrinsic affinity of acid-activated bentonite towards hydrogen and carbon dioxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 7964-7972.
- Annabi-Bergaya, F., Cruz, M.I., Gatinéau, L., Fripiat, J.J. (1979). Adsorption of alcohols by smectites. I. Distinction between internal and external surfaces. *Clay Minerals*, 14, 249–258.
- Ataş, M. Ş. (2024). Doğal zeolit ve bentonitin karakterizasyonu ve CO₂ tutumunda kullanımı. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(2), 568-574.
- Ayari, F., Srasra, E., & Trabelsi-Ayadi, M. (2005). Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination*, 185(1-3), 391-397.
- Azzouz, A., Ursu, A. V., Nistor, D., Sajin, T., Assaad, E., & Roy, R. (2009). TPD study of the reversible retention of carbon dioxide over montmorillonite intercalated with polyol dendrimers. *Thermochimica acta*, 496(1-2), 45-49.

- Azzouz, A., Assaad, E., Ursu, A. V., Sajin, T., Nistor, D., & Roy, R. (2010). Carbon dioxide retention over montmorillonite–dendrimer materials. *Applied Clay Science*, 48(1-2), 133-137.
- Azzouz, A., Nousir, S., Platon, N., Ghomari, K., Hersant, G., Bergeron, J.-Y., Shiao, T. C., Rej, R., Roy, R. (2013a). Preparation and characterization of hydrophilic organo-montmorillonites through incorporation of non-ionic polyglycerol dendrimers derived from soybean oil. *Materials Research Bulletin*, 48(9), 3466-3473.
- Azzouz, A. Nousir, S., Platon, N., Ghomari, K., Shiao, T. C., Hersant, G., Bergeron, J.-Y., Roy, R. (2013b). Truly reversible capture of CO₂ by montmorillonite intercalated with soya oil-derived polyglycerols. *International journal of greenhouse gas control*, 17, 140-147.
- Azzouz, A., Platon, N., Nousir, S., Ghomari, K., Nistor, D., Shiao, T. C., Roy, R. (2013c) OH enriched organo-montmorillonites for potential applications in carbon dioxide separation and concentration. *Separation and Purification Technology*, 108, 181-188.
- Bae, Y. S., Mulfort, K. L., Frost, H., Ryan, P., Punnathanam, S., Broadbelt, L. J., Hupp, J. T., Snurr, R. Q. (2008). Separation of CO₂ from CH₄ using mixed-ligand metal– organic frameworks. *Langmuir*, 24(16), 8592-8598.
- Bain, J. A., Morgan, D. J. (1982). Laboratory separation of clays by hydrocycloning. *Clay Minerals*, 18, 33–47.
- Baksh, M. S. A., & Yang, R. T. (1992). Unique adsorption properties and potential energy profiles of microporous pillared clays. *AIChE journal*, 38(9), 1357-1368.
- Ball, M., & Wietschel, M. (2009). The future of hydrogen—opportunities and challenges. *International journal of hydrogen energy*, 34(2), 615-627.
- Banat, F. A., Bashir B. A., Asheh, S. A., Hayajneh, O. (2000). Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*, 107, 391–398.
- Barakan, S., & Aghazadeh, V. (2019). Separation and characterisation of montmorillonite from a low-grade natural bentonite: using a non-destructive method. *Micro & Nano Letters*, 14(6), 688-693.
- Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. Netherlands: Elsevier Ltd.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science*, 1, 1-18.
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). Some other materials related to clay minerals. In *Developments in Clay Science* (Vol. 5, p. 743). Elsevier.
- Bieseki, L., Bertell, F., Treichel, H., Penha, F. G., & Pergher, S. B. (2013). Acid treatments of montmorillonite-rich clay for Fe removal using a factorial design method. *Materials Research*, 16, 1122-1127.
- Bilgiç, C. (2019). Inverse Gas Chromatographic Determination of the Surface Properties of ZSM-5 Zeolite. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8(IMSMA TEC Özel Sayı) 63-70.

- Bilgiç, C., Bilgiç, Ş. (2019). Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Analysis of Clays. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8-46.
- Blanco, A. A. G., Vallone, A. F., Gil, A., Sapag, K. (2012). A comparative study of various microporous materials to store hydrogen by physical Adsorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 14870-14880.
- Boylu, F., Çinku, K., Esenli, F., Çelik, M. S. (2010). The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. *International Journal of Mineral Processing*, 94,196–202.
- Burchell, T. D., Judkins, R. R., Rogers, M. R., Williams, A. M. (1997). A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures, *Carbon*, 35, (9), 1279–1294.
- Caine, M., Dyer, G., Holder, J.V., Osbourne, B.N., Matear, W.A., McCabe, R.W., Mobbs, D., Richardson, S., Wang, L. (1999). The use of clays as sorbents and catalysts. *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*.
- Carvalho Costa, T. C., Diniz Melo, J. D., Paskocimas, C. A. (2013). Thermal and chemical treatments of montmorillonite clay. *Ceramics International*, 39, 5063–5067.
- Cecilia, J., Vilarrasa-García, E., Cavalcante, C.C., Jr., Azevedo, D., Franco, F., Rodríguez-Castellón, E. (2018). Evaluation of two fibrous clay minerals (sepiolite and palygorskite) for CO₂ Capture. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 4573-4587.
- Chang, S. C., Chien, S. Y., Chen, C. L., Chen C. K. (2015). *Applied surface science*, 331, 225-233.
- Chakraborty, A. K. (2003). *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 71(3), 799-808.
- Chen, C., Park, D.- W., Ahn, W.-S. (2013). Surface modification of a low cost bentonite for post-combustion CO₂ capture. *Applied Surface Science*, 283, 699-704
- Chen, Y. H., Lu, D. L. (2014). Amine modification on kaolinites to enhance CO₂ adsorption. *J. Colloid Interface Sci*, 436, 47–51.
- Chen, Y.-H., Lu, D.-L. (2015). CO₂ capture by kaolinite and its adsorption mechanism. *Applied Clay Science*, 104, 221-228.
- Chen, Z. F., Zhu, H. H., Yan, Z. G., Zhao, L., Shen, Y., Misra, A. (2016). Experimental study on physical properties of soft soil after high temperature exposure. *Engineering Geology*, 204, 14-22.
- Choi, S., Drese, J. D., Jones, C. W. (2018). An efficient and effective convolutional auto-encoder extreme learning machine network for 3d feature learning. *Neurocomputing*, 174, 49–61.
- Chouikhi, N., Cecilia, J. A., Vilarrasa-García, E., Besghaier, S.,
- Chlendi, M., Duro, F. I. F., Castellon, E. R., Bagane, M. (2019). CO₂ Adsorption of Materials Synthesized from Clay Minerals: A Review. *Minerals*, 9, 514.

- 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(4), 329-347.
- Chung, K.-H. (2010). High-pressure hydrogen storage on microporous zeolites with varying pore properties. *Energy*, 35, 2235-2241.
- Christidis, G. E., Kosiari, S. (2003). Decolorization of vegetable oils: a study of the mechanism of adsorption of β -carotene by an acid-activated bentonite from Cyprus. *Clays and clay Minerals*, 51(3), 327-333.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.
- Çağlar, B. (2008). *Asitle aktifleştirilmiş, metal ve karışık metal işli bentonitlerin bronsted ve lewis asitliklerinin çeşitli yüzey analiz teknikleriyle incelenmesi* [Yayınlanmış doktora tezi]. Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- Çağlar, B., Afşin, B., Çubuk, O., Tabak, A., Eren, E., Porikli, S. (2010). Asitle aktifleştirilmiş bentonit (ünve) numunelerindeki asidik merkezlerin teşhisi. *EÜFBED- Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3-1, 73-89.
- Çağlar, B., Afşin, B., Köksal, E., Tabak, A., Eren, E. (2013). Characterization of unye bentonite after treatment with sulfuric acid. *Quim. Nova*, 36, 7, 955-959.
- Çakıcıoğlu Özkan, F., Ülkü, S. (2005). The effect of HCl treatment on water vapor Adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77, 47-53.
- Dalebrook, A. F., Gan, W., Grasemann, M., Moret, S., Laurenczy, G. (2013). Hydrogen storage: Beyond conventional methods. *Chemical communications*, 49(78), 8735-8751.
- Das, N., Jana, R. K. (2005). Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by manganese nodule leached residues. *Colloid Interface Sci*, 293, 254-262.
- Davarpanah, E., Armandi, M., Hern'andez, S., Fino, D., Arletti, R., Bensaid, S., Piumetti, (2020). CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites. *Journal of Environmental Management*, 275, 111229.
- Dave, R., Houghton, J., Kane, B., Ekmann, J., Benson, S., Clarke, J., Dahlman, R., Herdrey, G., Herzog, H., Cevera, J. H., Jacobs, G., Judkins, R., Ogden, J., Palmisano, A., Stringer, J., Surles, T., Wolsky, A., Woodward, N., York, M. (1999). *Carbon Sequestration: State of the Science*, US Department of Energy Report.
- Dellisanti, F., Valdré, G. (2005). *Applied Clay Science*, 28(1-4), 233-244
- Deng, X., Zhang, Q., Zhang, Z., Li, Q., Liu, X. (2022). Adsorption and diffusion behavior of CO₂/H₂ mixture in calcite slit pores: A molecular simulation study. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 118306.

- Didi, M. A., Makhoukhi, B., Azzouz, A., Villemin, D. (2009). Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 336-344.
- Dong, K. Y., Nazmul A. K., Sung H. J. (2018). Polyaniline-loaded metal-organic framework MIL-101(Cr): promising adsorbent for CO₂ capture with increased capacity and selectivity by polyaniline introduction. *Journal of CO₂ Utilization*, 28, 319-325.
- Dyer, A. (1998). *An introduction to zeolite molecular sieves*. Chichester: Wiley.
- El-Bayaa, A. A., Badawy, N. A., Alkhalik, E. A. (2009). Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 1204-1209.
- Eisazadeh, A., Kassim, K. A., Nur, H. (2010). Physicochemical characteristics of phosphoric acid stabilized bentonite. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*.
- Elfadly, A. M., Zeid, I. F., Yehia, F. Z., Abouelela, M. M., Rabie, A.M. (2017). Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay *Fuel Processing Technology*, 163, 1-7.
- Elkhalifah, A. E. I., Maitra, S., Bustam, M. A., Murugesan, T. (2013). Effects of exchanged ammonium cations on structure characteristics and CO₂ adsorption capacities of bentonite clay. *Applied Clay Science*, 83–84, 391–398.
- Elkhalifah, A. E. I., Bustam, M. A. B., Shariff, A. B. M., Murugesan, T. (2014). Carbon dioxide retention on bentonite clay adsorbents modified by mono-, Di- and triethanolamine compounds. *Advanced Materials Research*, 917, 115-122.
- España, V. A. A., Sarkar, B., Biswas, B., Rusmin, R., Naidu, R. (2019). Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals: Current status of the art. *Environmental Technology & Innovation*, 13, 383–397.
- Erdoğan Alver, B., Sakzı, M. (2012). Ethylene Adsorption on Acid-treated Clay Minerals. *Adsorption Science & Technology*, 30, 3.
- Erdoğan Alver, B., Sakız, M., Yörükoğulları, E. (2012). Asitle Aktiflenmiş Bentonitin Termal ve Gaz Adsorpsiyonu Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16-2, 162-166.
- Erdoğan Alver, B. (2013). A comparative adsorption study of C₂H₄ and SO₂ on clinoptilolite-rich tuff: Effect of acid. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 627– 633.
- Erdoğan Alver, B., Alver, Ö., Günal, A., Dikmen, G. (2016). Effects of hydrochloric acid treatment on structure characteristics and C₂H₄ adsorption capacities of Ünye bentonite from Turkey: a combined FT-IR, XRD, XRF, TG/DTA and MAS NMR study. *Adsorption*, 22, 287–296.
- Erdoğan Alver, B., Günal, A. (2016). Thermal, structural and ethylene adsorption properties of Ag-, Cu- and Fe-modified bentonite from Turkey *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126, 1533-1540.

- Erdoğan Alver, B. (2017). Adsorption studies of hydrogen and ethyleneon cation-exchanged bentonite. *Clay Minerals*, 52, 67–73.
- Erdoğan Alver, B., Esenli, F. (2017). Acid treated mordenites as adsorbents of C₂H₄ and H₂ gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 244, 67-73.
- Erdoğan Alver, B. (2018). Hydrogen adsorption on natural and sulphuric acid treated sepiolite and bentonite *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 831- 838.
- Erdoğan Alver B., Sakızcı M. (2019). Hydrogen (H₂) adsorption on natural and cation-exchanged clinoptilolite, mordenite and chabazite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44-6748-6755.
- Fakioğlu, M. (2023). *Asit aktive nano bentonit kullanılarak sulu çözeltilerden kafein adsorpsiyonunda reaksiyon değişkenlerinin optimizasyonu [Yayınlanmış yüksek lisans tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi.*
- Fahn, R., Schall, N. (1985). Über die Verwendung von Bentoniten in Wasch- und Reinigungsmitteln. *Tenside Detergents*, 22
- Farghali, R. A., Sobhi, M., Gaber, S. E., Ibrahim, H., Elshehy, E. A. (2020). Adsorption of organochlorine pesticides on modified porous Al₃O₃/bentonite: kinetic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(8), 6730-6740.
- Foletto, E. L., Volzone, C., Porto, L.M (2003). Performance of an Argentinian acid-activated bentonite in the bleaching of soybean oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 20(2), 139-145.
- Franco, F., Pozo M., Cecilia, J. A., Benítez-Guerrero, M., Pozo, E., Martín Rubí, J. A. (2014). *Applied Clay Science*, 102, 15-27.
- Franco, F., Pozo, M., Cecilia, J. A., Benítez-Guerrero, M., Lorente, M. (2016). *Applied Clay Science*, 120, 70-80.
- Garcia-Basabe, Y., Rodriguez-Iznaga, I., de Menorval, L., Llewellyn, P., Maurin, G., Lewis, D. W., Binions, R., Autieg, M. A., Ruiz-Salvadora, R. (2010). Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization *Microporous and Mesoporous Materials*, 135(1-3), 187-196.
- Geng, J., Sun, Q. (2018). Effects of high temperature treatment on physical-thermal properties of clay. *Thermochimica Acta*, 666, 148–155.
- Gens, A. (2010). Soil-environment interaction in geotechnical engineering, *Geotechnique*, 60, 3–74.
- Gomez-Pozueloa, G., Sanz-Perez, E. S., Arencibi, A., Pizarro, P., Sanza, P., Serrano, D. P. (2019). CO₂ adsorption on amine-functionalized Clays. *Microporous and Mesoporous Materials*, 282, 38–47.
- Gong, Z., Liao, L., Lv, G., Wang, X. (2016). A simple method for physical purification of bentonite. *Applied Clay Science*, 119, 294–300.

- Graetz, J. (2009). New approaches to hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 73-82.
- Grimm, R. E. ve Güven, N. (1978). Bentonites. *Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Elsevier*, 216.
- Gonzalez, F., Pesquera, C., Blanco, C., Benito, J., Mendioroz, S., Pajares, J.A. (1990). Structural and textural evolution under thermal treatment of natural and acid-activated Al-rich and Mg-rich palygorskites. *Appl. Clay Sci*, 5, 23–36.
- Guo, Z. F., Ju Y. L. (2019). Status and problems of cryogenic liquid hydrogen storage. *Cryogen Superconduct*, 47, 21–9.
- Guggenheim, S., Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43, 255–256.
- Gupta, V.K., Sharma, M., Vyas, R. K. (2015). Hydrothermal modification and characterization of bentonite for reactive adsorption of methylene blue: an ESI-MS study. *Journal of environmental chemical engineering*, 3(3), 2172-2179.
- Güven, N. (1992) Molecular aspects of clay–water interactions. *Clay–Water Interface and its Rheological Implications*.
- Güzel, B. (2005). *Bazı Yöresel Killerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Anadolu Üniversitesi.
- Grim, R. E. (1962). *Applied Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill.
- Han, J., Sun, Q., Xing, H. F., Zhang, Y. L., Sun, H. (2017). Experimental study on thermophysical properties of clay after high temperature. *Applied Thermal Engineering*, 111, 847-854.
- Hassan, M. S., Abdel-Khalek, N. A. (1998). Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite. *Applied Clay Science*, 13, 99–115.
- Harvey, C. C., Lagaly, G. (2006). *Handbook of Clay Science*. The Netherlands: Elsevier Ltd.
- Harvey, C. C., Murray, H. H. (1997). Industrial clays in the 21st century: a perspective of exploration, technology and utilization. *Applied Clay Science*, 11, 285–310.
- Hayakawa, T., Oya, M., Minase, M., Fujita, K., Teepakakorn, A. (Pleng), Ogawa, M. (2019). Preparation of sodium-type bentonite with useful swelling property by a mechanochemical reaction from a weathered bentonite. *Applied Clay Science*, 175, 124-129.
- He, H., Guo, J., Xie, X., Lin, H., Li, Y. (2002). *Clay Minerals*, 37(2), 337-344.
- Heller-Kallai. (2006). *Handbook of Clay Science*. The Netherlands: Elsevier

- Herzog, H., Drake, E., Adams, E. (1997). CO₂ Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change : *A White Paper, Final Report*. Energy Laboratory, Massachusetts Institute of Technology.
- Horri, N., Sanz-Pérez, E. S., Arencibia, A., Sanzd, R., Frini-Srasra, N., Srasra, E. (2019). Amine grafting of acid-activated bentonite for carbon dioxide capture. *Applied Clay Science*, 180, 105195.
- Huften, J., Mayorga, S., Nataraj, S., Sircar, S. (1999). Sorption-enhanced reaction process for the hydrogen production. *AIChE Journal*, 45(2), 248-256..
- Hu, P., Wang, S., Zhuo, Y. (2021). Research on CO₂ adsorption performances of metal-doped (Ca, Fe and Al) MgO. *Separation and Purification Technology*, 276, 119323.
- Jawaid, M., el Qaiss, A.K., Bouhfid, R. (2016). Nanoclay Reinforced Polymer Composites. *Springer*.
- Jeon, P. R., Choi, J., Yun, T.S., Lee, C. H. (2014). Sorption equilibrium and kinetics of CO₂ on clay minerals from subcritical to supercritical conditions: CO₂ sequestration at nanoscale interfaces. *Chemical Engineering Journal*, 255, 705-715.
- IEA, Uluslararası Enerji Ajansı, Küresel Hidrojen Raporu, Fransa, 2023. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>
- Inukai, K., Miyawaki, R., Tomura, S., Shimosaka, K. and Irkeç, T. (1994). *Applied Clay Science*, 9(1), 11-29.
- Irani, M., Fan, M., Ismail, H., Tuwati, A., Dutcher, B., Russell, A. G. (2015). Modified nanosepiolite as an inexpensive support of tetraethylenepentamine for CO₂ sorption. *Nano Energy*, 11, 235–246.
- Ito, A., Wagai, R. (2017). Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies. *Scientific data*, 4(1), 1-1.
- İstanbul Maden İhracatçıları Birliği Raporu, 2020, <https://imib.org.tr/wp-content/uploads/bentonit.pdf>, (21 Kasım 2024).
- Kaolin Market Size, Share & Trends Report, 2030, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/kaolin-market>, (Erişim tarihi: 20 Kasım 2024).
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Klinkenberg, M., Siegesmund, S., Ufer, K. (2010). N₂-BET specific surface area of bentonites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 275–282.
- Kendall, T. (1996). Smectite clays. In: Kendall, T. (Ed.), *Industrial Clays* (1-12). London: Industrial Minerals Information Ltd.
- Keppert, M., Pommer, V., Šádková, K., Krejsová, J., Vejmelková, E., Černý, R., Koňáková, D. (2024). Thermal activation of illitic-kaolinitic mixed Clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.

- Koçer Kızılduman, B. (2023). Kaolinit kilinin hidrojen depolama amaçlı kullanımı için modifikasyonu ve karakterizasyonu. *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, 25(1), 186-202.
- Komadel, P. (2003). Chemically modified smectites. *Clay Minerals*, 38, 127–13.
- Komadel, P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, 131, 84–99.
- Komadel, P., Madejová, J. (2013). Acid activation of clay minerals. *Developments in Clay Science*, 385–409.
- Komadel, P., Madejova, J. (2006). Institute of Inorganic Chemistry. *Slovak Academy of Sciences*.
- Koswojo, R., Utomo, R. P., Ju, Y., Ayucitra, A., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J., Ismadji, S. (2010). Acid Green 25 removal from wastewater by organo-Bentonite from Pacitan *Applied clay science*, 48(1-2), 81-86.
- Kovac, A., Paranos, M., Marcus, D. (2021). Hydrogen in energy transition: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(16), 10016-10035
- Kök, O. E., Yaşar, E., Erdoğan, Y., Akça İ., Kurumuş, İ. (2024). Seyitgazi-Eskişehir Bölgesi Bentonitlerinin Termogravimetrik Analizleri. *Journal of Engineering and Basic Sciences*, 02, 1497387.
- Krobba, A., Nibou, D., Amokrane, S., Mekatel, H. (2012). Adsorption of copper (II) onto molecular sieves NaY. *Desalination and water treatment*, 37(1-3), 31-37.
- Lee, M.-S., McGrail, B. P., Glezakou, V.-A. (2014). Microstructural response of variably hydrated Ca-rich montmorillonite to supercritical CO₂. *Environmental science & technology*, 48(15), 8612-8619.
- Li, G., Xiao, P., Webley, P., Zhang, J., Singh, R., Marshall, M. (2008). Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X. *Adsorption*, 14, 415–422.
- Liang, J., Ma, R., Sasaki, T. (2015). Layered rare earth hydroxides: structural aspects. In: *Photofunctional Layered Materials*, 69–103.
- Liu, F. Q., Wang, L., Huang, Z. G., Li, C. Q., Li, W., Li, R. X., Li, W. H. (2014). Amine-tethered adsorbents based on three-dimensional macroporous silica for CO₂ capture from simulated flue gas and air. *ACS applied materials & interfaces*, 6(6), 4371-4381.
- Liu, J.-F., Ni, H.-Y., Cao, X.-L., Ma, L.-K., Guo, J.-N., Chen, X. (2020). Laboratory investigation on gas permeability of compacted GMZ bentonite under a coupled hydraulic-mechanical effect. *Engineering Geology*, 276, 105761.
- Lim, K. L., Kazemian, H., Yaakob, Z., Daud, W. R. W. (2010). Solid-state materials and methods for hydrogen storage: A critical review. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 33(2), 213-226.

- Loganathan, S., Tikmani, M., Edubilli, S., Mishra, A., Kumar Ghoshal, A. (2014). *Chemical Engineering Journal*, 256, 1-8.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M. (2006). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer, 2006.
- MTA, Maden Tetkik Arama, https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/turkiyedemadencilik/images/maden_yataklari/b_h/kil_bentonit.jpg, (Erişim tarihi: 20 Kasım 2024).
- MTA, Maden Tetkik Arama, 2018, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/Bentonit.pdf>, (Erişim tarihi: 20 Kasım 2024).
- MTA, Maden Tetkik Arama, 2011, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/kaolen.pdf>, (Erişim tarihi: 20 Kasım 2024).
- Maged, A., Iqbal, J., Kharbish, S., Ismael, I.S., Bhatnagar, A. (2020). Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121320.
- Makhoukhi, A., Didi, M. A., Villemin, D., Azzouz, A. (2009). Acid activation of Bentonite for use as a vegetable oil bleaching agent. *Grasas Aceites*, 60, 343–349.
- Masika, E., Mokaya, R. (2013). Preparation of ultrahigh surface area porous carbons templated using zeolite 13X for enhanced hydrogen storage. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(3), 308–316.
- Mdlalose, L., Balogun, M., Setshedi, K., Chimuka, L., Chetty, A. (2019). Adsorption of phosphates using transition metals-modified bentonite clay. *Separation Science and Technology*, 54(15), 2397-2408.
- Mekhamer, W. K. (2016). Energy storage through adsorption and desorption of water vapour in raw Saudi bentonite. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S264-S268.
- Merel, J., Clausse, M., Meurier, F. (2008). Experimental investigation on CO₂ post-combustion capture by indirect thermal swing adsorption using 13X and 5A zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(1), 209-215.
- Meunier, A. (2005). *Clays*. Berlin Heidelberg New York: Springer.
- Mihaljevic, M., Ettler, V., Hradil, D., Sebek, O., Strnad, L. (2006). Dissolution of bentonite and release of rare earth elements at different solid/liquid ratios in a simulated wine purification process. *Applied clay science*, 31(1-2), 36-46.
- Milheiro, F. A. C., Freire, M. N., Silva, A. G. P., Holanda, J. N. F. (2005). Densification behaviour of a red firing Brazilian kaolinitic clay. *Ceramics International*, 31(5), 757-763.
- Millward, A. R., Yaghi O. M. (2005). *J. Am. Chem. Soc*, 27, 17998-17999.

- Mingshan, Z., Yandong, Y., Bin, P., Zaobao, L., Zhehui, J., Stefan, I. (2024). Molecular simulation on H₂ adsorption in nanopores and effects of cushion gas: Implications for underground hydrogen storage in shale reservoirs. *Fuel*, 361, 130621.
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Alonso, U. (2008). Sorption of strontium onto illite/smectite mixed Clays. *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, 156–162.
- Miyamoto, N., Yamamoto, S. (2017). Functional layered compounds for nanoarchitectonics. In: *Supra-Materials Nanoarchitectonics*, 173–192.
- Mohamed, B. A., Ellis, N., Kim, C .S., Bi, X. (2019). Understanding catalytic effects of bentonite/clinoptilolite on biomass pyrolysis. *Renewable energy*, 142, 304-315.
- Mondelli, C., Bardelli, F., Vitillo, J. G., Didier, M., Brendle, J., Cavicchia, D. R., Robinet, J.-C., Charlet, L. (2015). Hydrogen adsorption and diffusion in synthetic Na-montmorillonites at high pressures and Temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 2698-2709.
- Moore, D. M, Reynolds, R. C. Jr. (1997). *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed. New York: Oxford University Press; 1997.
- Moses, K. K., Tanimu, G., Aliyu, A., Hamza, A., Mohammed-Dabo, I. A. (2024). Zn-doped bentonite catalysts for waste engine oil cracking: Thermal treatment offers a cleaner alternative to acid activation. *Chemical Engineering Science*, 300, 120638.
- Motlagh, M. M. K., Youzbashi, A. A., Rigi, Z. A. (2011). Effect of acid activation on structural and bleaching properties of a bentonite. *Iranian Journal of materials science and Engineering*, 8.
- Morales Futralana, C., Chuan Kanb, C., Lourdes Dalidac, M., Jung Hsienb, K., Pascuad, C., WeiWanb, M. (2011). Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on Bentonite. *Carbohydrate polymers*, 83(2), 528-536.
- Musie, W., Gonfa, G. (2023). Thermal activation, characterization and performance evaluation of Ethiopian bentonite for sodium removal. *Water Science & Technology*, 87(4), 998-1008.
- Muther, T., Dahaghi, A. K. (2024). Calculation of hydrogen adsorption isotherms and Henry coefficients with mixed CO₂ and CH₄ gases on hydroxylated quartz surface: Implications to hydrogen geo-storage. *Journal of Energy Storage*, 87, 111425.
- Murray, H.H. (1986). *Clays*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*(109-136). Weinheim: VCH.
- 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*, 7, 207–221.
- Murray, H. H. (2007) *Applied Clay Mineralogy*. Netherlands: Elsevier.

- Murray, L.J., Dinca, M., Long J. R. (2009). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 8, 1294–1314.
- Murray, H. H., Pozo, M., Galán, E. (2011). *An Introduction to Palygorskite and Sepiolite Deposits—Location, Geology and Uses. Developments in Clay Science Volume 3*. UK: Elsevier.
- Nandi, M., Uyama, H. (2014). Exceptional CO₂ adsorbing materials under different conditions. *The Chemical Record*, 14(6), 1134–1148.
- Nawaz, S., Ahmad, M., Asif, S., Klemeš, J. J., Mubashir, M., Munir, M., Zafar, M., Bokhari, A., Mukhtar, A., Saqib, S., Khoo, K. S., Show, P. L. (2022). Phyllosilicate derived catalysts for efficient conversion of lignocellulosic derived biomass to biodiesel: A review. *Bioresource Technology*, 343, 126068.
- Nicoletti, G. (1995). The hydrogen option for energy - a review of technical, environmental and economic-aspects *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 759–65.
- Nijkamp, M. G., Raaymakers, J. E. M. J., van Dillen, A. J., de Jong, K. P. (2001). Hydrogen Storage Using Physisorption – Materials Demands. *Applied Physics*, 72 (5), 619–623.
- Nousir, S., Platon, N., Ghomari, K., Sergentu, A.-S., Shiao, T. C., Hersant, G., Bergeron, J.-Y., Roy, R., Azzouz, A. (2013). Correlation between the hydrophilic character and affinity towards carbon dioxide of montmorillonite-supported polyalcohols. *Journal of colloid and interface science*, 402, 215–222.
- Nousir, S., Arus, V.-A., Shiao, T. C., Bouazizi, N., Roy, R., Azzouz, A. (2019). Organically modified activated bentonites for the reversible capture of CO₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 290, 109652.
- Nwosu, F. O., Ajala, O. J., Owoyemi, R. M., Raheem, B. G. (2018). Preparation and characterization of adsorbents derived from bentonite and kaolin Clays. *Applied Water Science*, 8, 195.
- Odom, E. (1984). Smectite clay minerals: properties and uses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 311, 391–409.
- Osthaus, B. B. (1953). Chemical determination of tetrahedral ions in nontronite and montmorillonite. In *Clays and Clay Minerals (National Conference on Clays and Clay Minerals) (Vol. 2, pp. 404-417)*. Cambridge University Press & Assessment.
- Osthaus, B. B. (1955). Kinetic studies on montmorillonites and nontronite by the acid-dissolution technique. *Clays and Clay Minerals*, 4, 301–321.
- 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.
- Önal, M., Sarıkaya, Y. (2006). Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders. *Powder Technology*, 172, 14–18.
- Özbaş, Ü. (2008). *Türkiye’deki Farklı Sepiyolit Paligorskit Oluşumları Kökeni Ve Diyajenetik Evrimi* [Yayınlanmış doktora tezi]. Dokuz Eylül Üniversitesi.

- Panpanit, S., Visvanathan, C. (2001). The role of bentonite addition in UF flux enhancement mechanisms for oil/water emulsion. *Journal of Membrane Science*, 184, 59–68.
- Peltek, H. (2012). *Yüzey aktif katyonlarla modifiye edilmiş ünye bentonit ve tartrazin boyar maddesi arasındaki etkileşimlerin XRD, TG/DTA, FTIR analiz tekniklerinin kullanılmasıyla ve adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesiyle incelenmesi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi].Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi.
- Pera-Titus, M. (2014). Porous inorganic membranes for CO₂ capture: Present and prospects. *Chemical reviews*, 114(2), 1413-1492.
- Philippakopoulou, T., Simonetis, S., Economides, D. (2003). The use of bentonites in newspaper recycling. Part 2: Influence on wash deinked and post-bleached pulp optical properties. *Appita Journal*, 56, 284–289.
- Plaza, M.G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J. (2007). CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*, 86, 2204–2212.
- Pevida, C., Plaza, M.G., Arias, B., Feroso, J., Rubiera, F., Pis, J.J. (2008). Surface modification of activated carbons for CO₂ capture *Applied Surface Science*, 254(22), 7165-7172.
- Qazi, I. A., Abd, A. A., Hasan, M. M., Othman, M. R. (2023). Optimizing hydrogen purification performance by membrane from industrial waste of methanol production. *Chemical Engineering Journal Advances*, 14, 100490.
- Rao, M. (1999). CO₂ Capture from Industrial Process Gases.
- Ravi, L. M. P. (2019). Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue. *Applied Clay Science*, 169, 102-111.
- Repacholi, M.H. (2012). *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods*. Springer Science & Business Media.
- Rezaei, M., Ismail, A. F., Hashemifard, S. A., Bakeri, G., Matsuura, T. (2014). Experimental study on the performance and long-term stability of PVDF/montmorillonite hollow fiber mixed matrix membranes for CO₂ separation process. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 26, 147-157.
- Ro, D., Shafaghat, H., Jang, S.-H., Lee, H. W., Jung, S.-C., Jae, J., Cha, J. S., Park, Y.-K. (2019). Production of an upgraded lignin-derived bio-oil using the clay catalysts of bentonite and olivine and the spent FCC in a bench-scale fixed bed pyrolyzer. *Environmental research*, 172, 658-664.
- Rozic, M., Cerjan-Stefanovic, S., Kurajica, S., Rozmari Maeefat, M., Margeta, K., Farkas, A. (2005). Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammoniumexchange on acid-modified tuff *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 48-56.
- Rubio, F., Llopis-Albert, C., Besa, A. J. (2023). Optimal allocation of energy sources in hydrogen production for sustainable deployment of electric vehicles. *Technological Forecasting and Social Change*, 188, 122290.

- Ruether, J. A. (1999). FETC Programs for Reducing Greenhouse Gas Emissions (No. DOE/FETC-98/1058). USDOE Federal Energy Technology Center, Pittsburgh, PA (United States).
- Ruiz-Hitzky E. (2001). Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal Material Chemistry*, 11, 86–91.
- Rusmin, R., Sarkar, B., Biswas, B., Churchman, J., Liu, Y., Naidu, R. (2016). Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Applied Clay Science*, 134, 95-102.
- Sadeghalvad, B., Karimi, H. S., Hosseinzadegan, H., Azadmehr, A. R. (2014). A comparative study on the removal of lead from industrial wastewater by adsorption onto raw and modified Iranian Bentonite (from Isfahan area). *Desalination and Water Treatment*, 52, 6440–6452.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1121 – 1140.
- Sakızcı, M., Özgül Tanrıverdi, L. (2015). Influence of acid and heavy metal cation exchange treatments on methane adsorption properties of mordenite. *Turkish Journal of Chemistry*, 39, 970-983.
- Salah, B. A., Gaber, M. S., Kandil, A. H. T. (2019). The removal of uranium and thorium from their aqueous solutions by 8-hydroxyquinoline immobilized bentonite. *Minerals*, 9, 626.
- Salem, S., Salem, A., & Babaei, A. A. (2015). Preparation and characterization of nano porous bentonite for regeneration of semi-treated waste engine oil: Applied aspects for enhanced recovery. *Chemical engineering journal*, 260, 368-376.
- Sarran, M. A., AbdulRazak, A. A., Abid, M. F., Jawad, A. D. (2024). Oily wastewater treatment using low-cost and highly efficient natural and activated Iraqi bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 319, 100412.
- Shabbani, H. J. K., Khairunnisa Shamsudin, I., Dezaini, N. N., Abd, A. A., Othman, M. R. (2021). Effect of adsorption–desorption on hydrogen purity and recovery in nonadiabatic pressure swing mediated by microporous palm kernel shell adsorbent. *Fuel*, 122550.
- Schall, N. (1988). Bentonite. Wechselwirkungen von kationischen und anionischen Tensiden in Gegenwart von Bentonit. *Tenside Surfactants Detergents*, 25, 14–20.
- Schlapbach, L., Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353-8.
- Schoonheydt, R. A., Johnston, C.T., Bergaya, F. (2018). Clay minerals and their surfaces. *In Developments in clay science (Vol. 9, pp. 1-21). Elsevier.*
- Serafin, J., Dziejarski, B., Fonseca-Bermúdez, O., J., Giraldo, L., Sierra-Ramírez, R., Bonillo, M. G., Farid, G., Moreno-Pirajan, J. C. (2024). Bioorganic activated carbon from cashew nut shells for H₂ adsorption and H₂/CO₂, H₂/CH₄, CO₂/CH₄, H₂/CO₂/CH₄ selectivity in industrial applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 86, 662–676.

- Shah, L. A., Silva-Valenzuela, M. G., Ehsan, A. M., Valenzuela-Diaz, F. R., Khattak, N. S. (2013). Characterization of Pakistani purified bentonite suitable for possible pharmaceutical application. *Applied Clay Science*, 83, 50-55.
- Sharma, P., Bhavani, A.G. (2021). Green, cost effective barium loaded montmorillonite catalyst for biodiesel synthesis from waste cooking oil. *Materials Today: Proceedings*, 45, 4544-4549.
- Shen, Y., Jiao, S., Ma, Z., Lin, H., Gao, W., Chen, J. (2020). Humic acid-modified bentonite composite material enhances urea nitrogen use efficiency. *Chemosphere*, 255, 126976.
- Siddiqui, M. H. K. (1968). *Bleaching Earths*. London: Pergamon Press.
- Spacilova, M., Dytrych, P., Lexa, M., Wimmerova, L., Masin, P., Kvacek, R., Solcova, O. (2023). An innovative sorption technology for removing microplastics from wastewater. *Water*, 15, 892.
- Srasra, E., Bergaya, F., Van Damme, H., Ariguib, N. K. (1989) *Applied Clay Science*, 4(5-6), 411-421.
- Starý J., Jirásek, J., Ptíčen, F., Zahradník, J., Sivek, M. (2021). Review of production, reserves, and processing of clays (including bentonite) in the Czech Republic. *Applied Clay Science*, 205, 106049.
- Sun, Q., Zhang, W., & Qian, H. (2016). Effects of high temperature thermal treatment on the physical properties of clay. *Environmental Earth Sciences*, 75, 1-8.
- Sun, Q., Zhang, W. Q., Zhang, Y. L., Yang, L. N. (2016b). Variations of strength, resistivity and thermal parameters of clay after high temperature treatment. *Acta Geophys*, 64, 2077-2091.
- Sun, J., He, M., Zhang, J., Fu, T., Huang, G., Wang, L., Liu, K., Tong, Z., Zhang, H. (2023). Insight into the synergistic effect of metal surface plasmon resonance and clay loading to boost the antibiotics degradation of Bentonite/BiOBr/bismuth. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 166, 107739.
- Taha, K. K., Tagelsir, S. M., Musa, M. A. (2011). Performance of Sudanese activated bentonite in bleaching cottonseed oil. *J. Bangladesh Chem. Soc*, 24(2), 191-201.
- Tashie-Lewis, B. C., Nnabuife, S. G. (2021). Hydrogen production, distribution, storage and power conversion in a hydrogen economy-a technology review *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100172.
- Tasew, A.T. (2020). *Physicochemical characterization and activation of local bentonite to adsorb dye and chemical oxygen demand from the effluent of a textile factory*. [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Addis Ababa Science and Technology University.
- Tashie-Lewis, B. C., Nnabuife, S. G. (2021). Hydrogen production, distribution, storage and power conversion in a hydrogen economy-a technology review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100172.

- Taxiarchou, M., Douni, I. (2014). The effect of oxalic acid activation on the bleaching properties of a bentonite from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, 49(4), 541-549.
- Tedds, S., Walton, A., Broom, D. P., Book, D. (2011). Characterisation of porous hydrogen storage materials: carbons, zeolites, MOFs and PIMs. *Faraday Discussions*.
- Toor, M. K. (2010). *Enhancing adsorption capacity of bentonite for dye removal: physiochemical modification characterisation* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. The University of Adelaide.
- Triebe, R. W., Tezel, F. H., Khulbe, K. C. (1996). Adsorption of methane, ethane and ethylene on molecular sieve zeolites. *Gas separation & purification*, 10(1), 81-84.
- Vaccari, A. (1999). *Applied Clay Science*, 14(4), 161-198.
- Valenzuela, D. F. R., Santos, P. (2001). Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Qui'm Nova*, 24, 345-53.
- Velde, B. (1985). *Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. Developments in Sedimentology*, Amsterdam: Elsevier.
- Velde, B. (1992). *Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance*. London: Chapman & Hall.
- Venaruzzo, J. L., Volzone, C., Rueda, M. L., Ortega, J. (2002). Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO₂ and SO₂ gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, 56, 73–80.
- Vezentsev, A. I., Volovicheva, N. A., Korol'kova, S. V., Sokolovskiy, P. V. (2021). Effect of the Acidic and Alkaline Activation of Bentonite-Like Clays on Sorption Properties in Relation to Fe³⁺ Ions under Static Conditions. *Russian Journal of Physical Chemistry*, A, 96, 2, 381–386.
- Vieiraa, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenesb, M. L., da Silva, M. G. C. (2010). Removal of nickel on Bofe Bentonite calcined clay in porous bed *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 109-118.
- Vilarrasa-García, E., Cecilia, J. A., Ortigosa-Moya, E. M., Cavalcante Jr., C. L., Azevedo, D. C. S., Rodríguez-Castell E. (2015a). *Materials*, 8, 2495-2513.
- Vilarrasa-García, E., Ortigosa-Moya, E. M., Cecilia, J. A., Cavalcante Jr., C. L., Jimenez-Jimenez, J., Azevedo, D. C. S., Rodríguez-Castell, E. (2015b). *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 172-183.
- Vilarrasa-García, E., Cecilia, J. A., Azevedo, D. C. S., Cavalcante Jr., C. L., Rodríguez-Castell, E. (2017a). Evaluation of porous clay heterostructures modified with amine species as adsorbent for the CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 249, 25-33.
- Vilarrasa-García, E., Cecilia, J. A., Aguado, E. R., Jiménez-Jiménez, J., Cavalcante, C. L., Jr. Azevedo, D. C. S., Rodríguez-Castellón, E. (2017b). Amino-modified pillared adsorbent

- from water-treatment solid wastes applied to CO₂/N₂ separation. *Adsorption*, 23, 405–421.
- Vilarrasa-García, E., Cecilia, J.A., Bastos-Neto, M., Cavalcante, C. L., Azevedo, D. C. S., Rodríguez-Castellón, E. (2017c). Microwave-assisted nitric acid treatment of sepiolite and functionalization with polyethylenimine applied to CO₂ capture and CO₂/N₂ separation. *Applied Surface Science*, 410, 315-325.
- Volzone, C., Ortiga, J. (2000). O₂, CH₄ and CO₂ gas retentions by acid smectites before and after thermal treatment. *Journal of materials science*, 35, 5291-5294.
- Volzone, C., Ortiga, J. (2006). Removal of gases by thermal-acid leached kaolinitic clays: Influence of mineralogical composition. *Applied Clay Science*, 32(1-2), 87-93.
- Yaghi, O. M., O’Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423, 705-14.
- Yamanaka, S., Malla, P. B., Komarneni, S. (1989). *Zeolites*, 9,18.
- Yan, Y., Manovic, V., Anthony, E. J., Clough, P. T. (2020). Techno-economic analysis of low-carbon hydrogen production by sorption enhanced steam methane reforming (SE-SMR) processes. *Energy Conversion and Management*, 226, 113530.
- Yang, X., Kong, J., Lu, X., Su, J., Hou, Q., Wenxuan, L. (2024). Hydrogen storage properties of metal borohydrides and their improvements: Research progress and trends. *International Journal of Hydrogen Energy Volume*, 60, 308-323.
- Yang, X., Zhao, F. (2024). Adsorption thermodynamics and kinetics of hydrochloric-acid-modified bentonite for Zn(II) in wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 317,100279.
- Yilmaz, G. (2011). The effects of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonite. *Scientific research and essays*, 2011, 6.9.
- Yılmaz, F. (2022). Enerji Yönetimi ve Türkiye: Avrupa Yeşil Mutabakatı Çerçevesinde Bir Değerlendirme. *Akademia Doğa ve İnsan Bilimleri Dergisi*, 2717-85288(1), 19-37.
- Yin, L., Yang, H., Ju Y. (2024). Review on the key technologies and future development of insulation structure for liquid hydrogen storage tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 57, 1302–1315.
- Yong, Z., Mata V., Rodrigues A. E. (2002). Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review-. *Separation and Purification Technology*, 26, 195–205.
- You, H.S., Jin, H., Mo, Y.H., Park, S.E. (2013). CO₂ adsorption behavior of microwave synthesized zeolite beta. *Materials Letters*, 108, 106-109.
- Yu M, Wang K, Vredenburg H. (2021). Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(41), 21261-21273.

- Zahran, F., El-Maghrabi, H. H., Hussein, G., Abdelmaged, S. M. (2019). Fabrication of bentonite based nanocomposite as a novel low cost adsorbent for uranium ion removal. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 11, 100205
- Zecchina, A., Bordiga, S., Vitillo, J. G., Ricchiardi, G., Lamberti, C. (2005). Liquid hydrogen in protonic chabazite. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 6361–6366.
- Zgonnik, V. (2020). The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review *Earth-Science Reviews*, 203, 103140.
- Zhang, B., Zhu, W., Hou, R., Yue, Y., Feng, J., Ishag, A., Wang, X., Qin, Y., Sun, Y. (2024). Recent advances of application of bentonite-based composites in the environmental remediation. *Journal of Environmental Management*, 362, 121341.
- Zhao, T., Xu, S., Hao, F. (2023). Differential adsorption of clay minerals: Implications for organic matter enrichment. *Earth-Science Reviews*, 246, 104598.
- Zhirong, L., Uddin, M. A., Zhanxue S. (2011). FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu (II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc*, 79(5), 1013–6.
- Qazi, I. A., Abd, A. A., Hasan, M. M., Othman, M. R. (2023). Optimizing hydrogen purification performance by membrane from industrial waste of methanol production. *Chemical Engineering Journal Advances*, 14, 100490.
- Wahyuningsih, P., Muslimah, M., Yusnawati, Y. (2024). Local Salt Purification in Aceh Timur Regency Using Alkaline Activated Bentonite. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 30(1), 25-34.
- Wal, K., Rutkowski, P., Stawiński, W. (2021). Application of clay minerals and their derivatives in adsorption from gaseous phase. *Applied Clay Science*, 215, 106323.
- Walker, G. (2008). *Solid-state hydrogen storage: Materials and chemistry*. New York: Woodhead Publishing.
- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z. (2011a). CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends. *Energy & Environmental Science*, 4(1), 42-55.
- Wang, Q., Chang, X., Li, D., Hu, Z. Li, R., He, Q. (2011b). Adsorption of chromium(III), mercury(II) and lead(II) ions onto 4-aminoantipyrine immobilized bentonite *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1076-1081.
- Wang, W., Wang, X., Song, C., Wei, X., Ding, J., Xiao, J. (2013). Sulfuric acid modified bentonite as the support of tetraethylenepentamine for CO₂ capture. *Energy Fuels*, 27, 1538–1546.
- Wang, Y., Du, T., Song, Y., Che, S., Fang, X., & Zhou, L. (2017). Amine-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolite adsorbents for carbon dioxide capture. *Solid State Sciences*, 73, 27-35.

- Wang, L., Cheng, J., Jin, Z., Sun, Q., Zou, R., Meng, Q., Liu, K., Su, Y., Zhang, Q. (2023). High-pressure hydrogen adsorption in clay minerals: Insights on natural hydrogen exploration. *Fuel*, 344, 127919.
- Weaver, C. E. (1989). *Clays, muds, and shales. Developments in Sedimentology*. Amsterdam: Elsevier.
- Weitkamp, J., Fritz, M., Ernst, S. (1995). Zeolites as media for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 967–970.
- Wu, P, Wu H, Li R. (2005). The microstructural study of thermal treatment montmorillonite from Heping, China. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(13-14), 3020-3025.
- Xu, J., Huang, F., Chen, X., Yan, Q., Zhang, H. (2024). Design and optimization of cryogenic supercritical hydrogen storage system coupled with mixed refrigerant and gas expansion cycle. *Applied Thermal Engineering*, 243, 122606.
- Xue, R., Gu, J., Yang, M., Wei, G., Yang, C., Zhang, L. (2024). Effective nitrate removal with high N₂ selectivity by active-site-rich particle electrode of bentonite-based Cu-Fe LDH composite. *Journal of Environmental Management*, 371, 123-214.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. 2012 yılında girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2016 yılında mezun oldu. 2022 yılından beri Yalova Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans yapmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Bingol Ayse Nisa, Bayrakdar Ates Ezgi, “Thermal Structure Of Bentonite In Hydrogen Adsorption: Effect Of Treatment Temperature Change”, *12th Global Conference on Global Warming (GCGW-2024)*, 16-19 Mayıs 2024, Şanlıurfa, Türkiye (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum), 2024.

