

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PIRINÇ KABUĞU KÜLÜ VE ÇAMALTI TUZLASI ATIK TUZ ÇÖZELTİSİ
KULLANILARAK MAGNEZYUM SİLİKAT ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elif Zehra ATUKEREN**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

24 OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜ VE ÇAMALTI TUZLASI ATIK TUZ ÇÖZELTİSİ
KULLANILARAK MAGNEZYUM SİLİKAT ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elif Zehra ATUKEREN
(506071030)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Ocak 2011

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. A. Nusret BULUTÇU (İTÜ)
Doç. Dr. Sibel SARGUT (MÜ)**

24 OCAK 2011

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmamız sırasında tüm bilgi ve deneyimini benimle paylaşarak her aşamada yanımda olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hale GÜRBÜZ' e, gösterdiği ilgi için en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Selma TÜRKAY ve Sayın Prof. Dr. A. Nusret BULUTÇU' ya, her türlü destek ve yardımları için özel olarak çok teşekkür ediyorum.

Laboratuvar çalışmamız süresince analizlerimde yardımlarını esirgemeyen Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN' e, Kim. Yük. Müh. Işık YAVUZ' a ve çalışmalarımızda katkıları olan tüm Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı mensuplarına teşekkür ediyorum.

Bir grup analizimi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü' nde gerçekleştirmeme olanak sağlayan Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU' na, analizlerimi sürdürürken bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Kim. Müh. Z. İnci KOL' a ve yardımlarını esirgemeyen tüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü mensuplarına teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Çevre Müh. Başak BİTLİS, Kim. Müh. Özlem ÖZARPAT, Kim. Müh. Fatih ÇAKIROĞLU, Kim. Müh. Ahmet BAYKAN ve Kim. Müh. Ayşen AKTÜRK' e özel olarak teşekkür ediyorum.

Son olarak, tüm eğitim hayatım boyunca olduğu gibi, yüksek lisans eğitimim süresince de hep yanımda olan aileme, bana sundukları maddi ve manevi her türlü destek için sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ocak 2011

Elif Zehra ATUKEREN

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Özeti	3
1.2.1 Pirinç kabuğu külü	3
1.2.2 Tuzla atık tuz çözeltisi.....	5
1.2.3 Sentetik magnezyum silikatlar ve üretim yöntemleri.....	7
1.2.3.1 Çöktürme yöntemi	8
1.2.3.2 Sol-jel yöntemi	11
1.2.3.3 Hidrotermal yöntem	13
1.2.4 Magnezyum silikatların kullanım alanları.....	14
1.2.4.1 Magnezyum silikatın kızartma yağlarının rejenerasyonunda kullanılması	14
1.2.4.2 Magnezyum silikatın biyodizelin saflaştırılmasında kullanılması	17
1.2.4.3 Magnezyum silikatın çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanımı	18
1.2.4.4 Magnezyum silikatın boyalarda renk maddesi olarak kullanımı	20
1.2.4.5 Magnezyum silikatın polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanımı	21
2. DENEYSEL ÇALIŞMA	25
2.1 Reaksiyonda Kullanılan Hammaddeler ve Diğer Kimyasallar	25
2.2 Deneysel Yöntem	29
2.3 Analiz Yöntemleri	33
3. SONUÇLAR	39
3.1 Rektan Besleme Hızı, Reaksiyon Süresi ve Reaksiyon Karışımının Toplam Derişiminin $mMgO.nSiO_2.yH_2O$ Yapısı ve Bileşimi Üzerindeki Etkisi.....	39
3.2 Ultrases Enerjisinin $mMgO.nSiO_2.yH_2O$ Yapısı ve Bileşimi Üzerindeki Etkisi	43
3.3 Atık Çözeltiler ve Analitik Safılıkta Reaktanlar Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneylerde Elde Edilen $mMgO.nSiO_2.yH_2O$ ' nun Yapı ve Bileşimlerinin Karşılaştırılması	45
3.4 Deney Tekrarı ile Elde Edilen $mMgO.nSiO_2.yH_2O$ ' nun Yapı ve Bileşiminin Tekrarlanabilirliğinin Değerlendirilmesi	47
3.5 Ultrases Enerjisi Uygulanan Sentezde İncelenen Tüm Koşullar İçin, Katı Fazın Denge Nemi ve Safsızlık Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması.....	48

3.6 Reaktan Besleme Hızının Ürünün Tane Boyut Dağılımı Üzerindeki Etkisi....	49
3.7 Reaksiyon Karışımının Su İçeriğinin (Seyrelme) Ürünün Tane Boyut Dağılımı Üzerindeki Etkisi.....	57
3.8 Reaksiyon Süresinin Ürünün Tane Boyut Dağılımı Üzerindeki Etkisi.....	62
3.9 Ultrases Enerjisinin Ürünün Tane Boyut Dağılımı Üzerindeki Etkisi	66
3.10 Atık Çözeltiler ve Analitik Saflıkta Reaktanlar Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneylerde Elde Edilen Ürünlerin Tane Boyut Dağılımlarının Karşılaştırılması	73
3.11 Deney Tekrarı ile Elde Edilen Ürünlerin Tane Boyut Dağılımlarının Tekrarlanabilirliğinin Değerlendirilmesi.....	75
3.12 Magnesol İsimli Ticari Toz Numunenin Özelliklerinin, Deneylerde Elde Edilen Magnezyum Silikatların Özellikleri ile Karşılaştırılması	77
4. VARGILAR VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR.....	85
EKLER.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	125

KISALTMALAR

XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işınları Kırınımı)
ICP	: Inductively Coupled Plasma (İndüktif Eşleşmiş Plazma)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskop)
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
BET	: Branauer-Emmet-Teller
EDTA	: Ethylenediaminetetraacetic acid (Etilen diamin tetra asetik asit)
TEOS	: Tetraetyl ortosilicate (Tetraetil ortosilikat)
HPC	: Hydroxypropyl cellulose (Hidroksipropil selüloz)
PEG	: Polyethylene glycol (Polietilen glikol)
OSI	: Oil Stability Index (Yağ Stabilite İndeksi)
PVC	: Polyvinil chloride (Polivinil klorür)
PU	: Polyurethane (Poliüretan)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren bütadien kauçuk)
IR	: Infrared (Kızılötesi)
PCS	: Photon Correlation Spectroscopy (Foton Korelasyon Spektroskopisi)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Pirinç kabuğu külünün bileşimi.....	5
Çizelge 1.2 : Çamaltı Tuzlası üretim havuzlarına çekilen 3.5 Be' derecesine sahip suyun ortalama bileşimi	6
Çizelge 1.3 : 1995 yılı Çamaltı Tuzlası üretimi sonrasında denize verilen atık çözeltilerde bulunacağı hesaplanan toplam tuz miktarları	6
Çizelge 2.1 : Pirinç kabuğu külünün bileşimi.....	27
Çizelge 2.2 : Stok çözelti bileşimi.....	27
Çizelge 2.3 : Sentezde kullanılan sodyum silikat çözeltisi bileşimi.....	27
Çizelge 2.4 : Tuzla atık çözeltisi bileşimi.....	28
Çizelge 2.5 : Seyreltilmiş çözelti bileşimi	28
Çizelge 2.6 : Deneylerde uygulanan koşullar	29
Çizelge 2.7 : D11 ve D12 numaralı deneylerde uygulanan koşullar	30
Çizelge 3.1 : D5-D2: Reaktan besleme hızının ürün bileşimi üzerindeki etkisi.....	40
Çizelge 3.2 : D6-D4:Reaktan besleme hızının ürün bileşimi üzerindeki etkisi.....	41
Çizelge 3.3 : D8-D9:Reaktan besleme hızının ürün bileşimi üzerindeki etkisi.....	41
Çizelge 3.4 : D7-D10:Reaktan besleme hızının ürün bileşimi üzerindeki etkisi.....	42
Çizelge 3.5 : D1-D2: Ultrases enerjisinin ürün bileşimi üzerindeki etkisi.....	44
Çizelge 3.6 : D3-D4: Ultrases enerjisinin ürün bileşimi üzerindeki etkisi.....	44
Çizelge 3.7 : D10-D11: Saf reaktanlar ve atık çözeltiler kullanılarak aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde ürün bileşiminin karşılaştırılması.....	46
Çizelge 3.8 : D10-D12: Ürün bileşimi temel alınarak deney tekrarının değerlendirilmesi.....	48
Çizelge 3.9 : Toz numunenin ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının besleme hızı ile değişimi.....	56
Çizelge 3.10 : Toz numunenin ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının reaksiyon karışımının seyrelme oranı ile değişimi	62
Çizelge 3.11 : Toz numunenin ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının reaksiyon süresi ile değişimi	65
Çizelge 3.12 : Toz numunenin ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının ultrases enerjisi uygulanması ile değişimi	70
Çizelge 3.13 : Atık çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak elde edilen toz numunelerin ortalama tane boyutları ve tane boyutu dağılımlarının karşılaştırılması	75
Çizelge 3.14 : Deney tekrarı ile elde edilen toz numunelerin ortalama tane boyutları ve tane boyutu dağılımlarının karşılaştırılması	77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Magnezyum silikat yüzeyi.	7
Şekil 2.1 : Reaksiyon karışımının bileşiminin besleme hızına bağlı olarak zamanla değişimi.	31
Şekil 2.2 : Reaksiyon karışımının bileşiminin besleme hızına bağlı olarak zamanla değişimi.	31
Şekil 2.3 : Deney sistemi.	32
Şekil 3.1 : Ultrases uygulanan deneylerde parametreler.	39
Şekil 3.2 : Katı fazların MgO, SiO ₂ ve H ₂ O (hidrat suyu) içerikleri(Değişen parametreler: Reaktan besleme hızı, reaksiyon süresi ve toplam karışım derişimi).	43
Şekil 3.3 : Katı fazların MgO, SiO ₂ ve H ₂ O (hidrat suyu) içerikleri(Değişen parametre: Ultrases enerjisinin uygulanması).	45
Şekil 3.4 : Katı fazların MgO, SiO ₂ ve H ₂ O (hidrat suyu) içerikleri(D10 numaralı deney ve saf reaktan kullanılan D11 numaralı deneyin karşılaştırılması).	47
Şekil 3.5 : Katı fazların MgO, SiO ₂ ve H ₂ O (hidrat suyu) içerikleri(D10 numaralı deney ve D12 numaralı deney tekrarının karşılaştırılması).	48
Şekil 3.6 : Katı fazların içerdği Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , SO ₄ ⁻ , Cl ⁻ ve denge nemi.	49
Şekil 3.7 : Reaktan besleme hızının reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D5(4-1-100);D2(8-1-100).	50
Şekil 3.8 : Reaktan besleme hızının reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D5(4-1-100);D2(8-1-100).	51
Şekil 3.9 : Besleme hızının elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D2(8-1-100); D5(4-1-100).	51
Şekil 3.10 : Reaktan besleme hızının reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D6(4-1-200).	52
Şekil 3.11 : Reaktan besleme hızının reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D6(4-1-200).	52
Şekil 3.12 : Besleme hızının elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D6(4-1-200).	53
Şekil 3.13 : Reaktan besleme hızının reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200); D10(8-2-200).	53
Şekil 3.14 : Reaktan besleme hızının reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200); D10(8-2-200).	54
Şekil 3.15 : Besleme hızının elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D10(8-2-200); D7(4-2-200).	54
Şekil 3.16 : Reaktan besleme hızının reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D8(4-2-100); D9(8-2-100).	55
Şekil 3.17 : Reaktan besleme hızının reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D8(4-2-100); D9(8-2-100).	55
Şekil 3.18 : Besleme hızının elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100); D8(4-2-100).	56

Şekil 3.19 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D6(4-1-200); D5(4-1-100)	57
Şekil 3.20 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D6(4-1-200); D5(4-1-100)	58
Şekil 3.21 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D5(4-1-100); D6(4-1-200) .	58
Şekil 3.22 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D2(8-1-100)	58
Şekil 3.23 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D2(8-1-100)	59
Şekil 3.24 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D2(8-1-100); D4(8-1-200) .	59
Şekil 3.25 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200); D8(4-2-100)	60
Şekil 3.26 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200); D8(4-2-100)	60
Şekil 3.27 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200); D8(4-2-100) .	60
Şekil 3.28 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100); D10(8-2-200)	61
Şekil 3.29 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100); D10(8-2-200)	61
Şekil 3.30 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100); D10(8-2-200)	61
Şekil 3.31 : Reaksiyon süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D8(4-2-100); D5(4-1-100).....	62
Şekil 3.32 : Reaksiyon süresinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D5(4-1-100); D8(4-2-100)	63
Şekil 3.33 : Reaksiyon süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200); D6(4-1-200).....	63
Şekil 3.34 : Reaksiyon süresinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D6(4-1-200); D7(4-2-200)	64
Şekil 3.35 : Reaksiyon süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D10(8-2-200); D4(8-1-200)	64
Şekil 3.36 : Reaksiyon süresinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D10(8-2-200)	64
Şekil 3.37 : Reaksiyon süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100); D2(8-1-100).....	65
Şekil 3.38 : Reaksiyon süresinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D2(8-1-100); D9(8-2-100)	65
Şekil 3.39 : Ultrases enerjisinin reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D1(8-1-100-nUS); D2(8-1-100).....	66
Şekil 3.40 : Ultrases enerjisinin reaksiyon bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D1(8-1-100-nUS); D2(8-1-100).....	67
Şekil 3.41 : Ultrases enerjisinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D1(8-1-100-nUS); D2(8-1-100).....	67
Şekil 3.42 : Ultrases enerjisinin reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D3(8-1-200-nUS); D4(8-1-200).....	68

Şekil 3.43 : Ultrases enerjisinin reaksiyon bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D3(8-1-200-nUS); D4(8-1-200).....	68
Şekil 3.44 : Ultrases enerjisinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D3(8-1-200-nUS); D4(8-1-200).....	69
Şekil 3.45 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D2(8-1-100)-Reaktan bitimi; D2(8-1-100)-Reaksiyon bitimi	70
Şekil 3.46 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200)-Reaktan bitimi; D4(8-1-200)-Reaksiyon bitimi	70
Şekil 3.47 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D5(4-1-100)-Reaktan bitimi; D5(4-1-100)-Reaksiyon bitimi	71
Şekil 3.48 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D6(4-1-200)-Reaktan bitimi; D6(4-1-200)-Reaksiyon bitimi	71
Şekil 3.49 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200)-Reaktan bitimi; D7(4-2-200)-Reaksiyon bitimi	71
Şekil 3.50 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D8(4-2-100)-Reaktan bitimi; D8(4-2-100)-Reaksiyon bitimi	72
Şekil 3.51 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100)-Reaktan bitimi; D9(8-2-100)-Reaksiyon bitimi	72
Şekil 3.52 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D10(8-2-200)-Reaktan bitimi; D10(8-2-200)-Reaksiyon bitimi	72
Şekil 3.53 : Atık çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaktan bitiminde alınan numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D11(8-2-200-Saf reaktan).....	73
Şekil 3.54 : Atık çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D11(8-2-200-Saf reaktan).....	74
Şekil 3.55 : Atık çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D11(8-2-200-Saf reaktan)	74
Şekil 3.56 : Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde reaktan bitiminde alınan numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D12(8-2-200-Tekrar).....	76
Şekil 3.57 : Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D12(8-2-200-Tekrar).....	76
Şekil 3.58 : Aynı koşullarda gerçekleştirilen iki deneyin sonunda elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D12(8-2-200-Tekrar).....	76
Şekil 3.59 : Magnesol isimli ticari toz numunenin tane boyutu dağılımı.....	78
Şekil A.1 : D1 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.....	90
Şekil A.2 : D2 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.....	90
Şekil A.3 : D3 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.....	90
Şekil A.4 : D4 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni i.....	91
Şekil A.5 : D5 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.....	91

Şekil A.6 : D6 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni	91
Şekil A.7 : D7 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni	92
Şekil A.8 : D8 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni	92
Şekil A.9 : D9 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni	92
Şekil A.10 : D10 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni	93
Şekil A.11 : D11 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni	93
Şekil A.12 : D12 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni	93
Şekil A.13 : Magnesol isimli ticari toz numunenin X-ışınları kırınım deseni	94
Şekil B.1 : SEM görüntüleri alınan toz numunenin üzerinde bulunduğu karbon bandın 100 kez yakınlaştırılıp alınan görüntüsü	96
Şekil B.2 : D1 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	97
Şekil B.3 : D2 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	98
Şekil B.4 : D3 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	99
Şekil B.5 : D4 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	100
Şekil B.6 : D5 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	101
Şekil B.7 : D6 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	102
Şekil B.8 : D7 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	103
Şekil B.9 : D8 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	104
Şekil B.10 : D9 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	105
Şekil B.11 : D10 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	106
Şekil B.12 : D11 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	107
Şekil B.13 : D12 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri	108
Şekil B.14 : Magnesol isimli ticari toz numunenin SEM görüntüleri	109

PİRİNÇ KABUĞU KÜLÜ VE ÇAMALTI TUZLASI ATIK TUZ ÇÖZELTİSİ KULLANILARAK MAGNEZYUM SİLİKAT ÜRETİMİ

ÖZET

Yapısında silikat bulunan hammaddeler, seramik endüstrisi başta olmak üzere, demir-çelik, kimya, elektrokimya, radyokimya, metalurji, inşaat ve elektronik endüstrileri gibi birçok endüstri alanında sıklıkla kullanılırlar. Endüstrinin farklı alanlarında giderek artan hammadde ihtiyacı, bazı silikatların doğal kaynaklarına ulaşmanın zorluğu ve bunların işlenmesi sırasında karşılaşılabilecek sorunlar nedeniyle, sentetik silikatların önemi de giderek artmaktadır.

Sentetik silikatlar, doğal silikatlar gibi kristal veya amorf yapıda olabilirler. Çoğu zaman doğal olanlar ile benzer bir kimyasal bileşime sahiptirler. Fakat fiziksel özelliklerindeki farklılığın, kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli payı vardır. Genel olarak, seçilen bir metal tuzu çözeltisi ile sodyum metasilikatın reaksiyonu sonucunda elde edilirler.

Bu çalışmanın amacı; çeşitli alanlarda adsorban olarak kullanıldığı bilinen ve genel kimyasal yapısı $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ yapısına uygun olan bir magnezyum silikat bileşiğinin, silisyum kaynağı olarak pirinç kabuğu külü ve magnezyum kaynağı olarak tuzla atık çözeltisi kullanılarak sentezlenmesinin incelenmesidir. Pirinç üretiminin bir yan ürünü olan pirinç kabuğu külü, yüksek oranda silisyum dioksit içermektedir. Magnezyum kaynağı olarak seçilen tuzla atık çözeltisi ise deniz suyundan tuz (NaCl) üretiminden arta kalan çözelti olup, denize geri verilir. Bu çözelti önemli miktarda magnezyum tuzları (MgSO_4 ve MgCl_2) içermektedir. Böylelikle, magnezyum silikat üretiminde atık ürünlerin değerlendirilmesi ve dolayısıyla üretim maliyetinin düşürülmesi de başlıca hedefler arasındadır. Sentez, pirinç kabuğu külünden alkali ekstraksiyonla elde edilen sodyum silikat çözeltisi ile tuzla atık çözeltisinin sulu ortamdaki reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Reaktanların besleme hızları, reaksiyon karışımının seyrelme oranı (su içeriği) ve reaksiyon süresi, incelenen başlıca parametrelerdir. Diğer bir parametre ultrases etkisidir. Bu etki ile magnezyum silikatın tane boyutunda ve yüzey alanında olması beklenen değişiklikler ve bunlara bağlı olarak işlevsel özelliklerinde meydana gelmesi beklenen iyileşmeler dikkate alınarak, deneylerin çoğu ultrases uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen toz numunelerin XRD analizleri sonucunda, amorf yapıda oldukları belirlenmiştir. Numunelerin tane boyutu dağılımları, Mastersizer 2000 cihazı ile analiz edilmiştir. Spesifik yüzey alanları, azot adsorpsiyonu ile ölçülmüştür ve mikro-yapıları SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Aynı analizler, bir magnezyum silikat bileşiği olan Magnesol isimli ticari numune için de yapıldıktan sonra, sonuçlar sentezlenen ürünlerinki ile karşılaştırılmıştır. Numunelerin kimyasal bileşimleri, yaş analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atık özellikli çözeltilerden kaynaklanan ve ürünün yapısında bulunan iyonların konsantrasyonu çok düşük miktarda olduğu için, bu iyonların analizi ICP ve UV-spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

Ultrases uygulanan sentezde; reaktan besleme hızı 4 ve 8 mL/dak, reaksiyon süresi 1 ve 2 saat ve reaksiyon karışımının seyrelme oranının toplam çözünmüş madde derişimi cinsinden değeri 88 g/L ve 70 g/L olmak üzere her parametre için iki değeri seçilmiştir. Seçilen parametrenin her iki değeri için diğeri iki parametre sabit tutularak, toplam 8 deney gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelerin seçilen değeri aralıklarında, magnezyum silikatın yapı ve bileşimini önemli ölçüde değıştirmediği görülmüştür. Kısa reaksiyon süresi, düşük seyreltme oranı ve hızlı reaktan beslemesi koşullarında yürütölen (8-1-100 notasyonlu) deneyde elde edilen ve diğeriğine göre belirgin farklılık gösteren katı faz hariç olmak üzere; elde edilen katı fazların $MgO(1,8\pm0,1)SiO_2(1,5\pm0,1)H_2O$ yapısında olduğu belirlenmiştir. Ürün yapılarındaki benzerlik XRD analiz sonuçlarında da görölmektedir. Atık özelliğli çözeltilerden kaynaklanan ve ürünün yapısında bulunan iyonların konsantrasyonu, Na:% 0,5±0,1, K:% 0,4±0,1, Ca:% 0,1±0,05 olarak belirlenmiştir. Elde edilen katı ürünlerin tane boyutu analizleri sonucunda hesaplanan ortalama tane boyutu; reaksiyon süresi 1 saat olduğunda 48-80 µm arasında, 2 saat olduğunda 11-20 µm arasında değışmektedir. Ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının, artan reaksiyon süresi ile birlikte küçöldüğü, SEM görüntülerinde de belirgin olarak farkedilmektedir. Kısa reaksiyon süresinde elde edilen numunelerde yaklaşık 1 µm veya daha büyük tanelerin çok çeşitli boyutlarda topaklanmalar oluşturdüğö görölmektedir. Tane boyutu analizine göre bu topaklanmalar 300-400 µm seviyesine çıkabilmektedir. Uzun reaksiyon süresinde ise, SEM görüntülerinde topaklanmaların çok daha az ve tane boyutu dağılımının daha homojen olduğunu görmek mümkündür. Bu koşulda görölen topaklanmalar ise, en fazla 100-150 µm seviyesindedir. Reaksiyon süresi dışındaki parametreler, tane boyutu dağılımı üzerinde önemli bir etki göstermemiştir.

Reaktan besleme hızı, reaksiyon süresi ve reaksiyon karışımının seyrelme oranı sabit tutularak ultrases etkisinin incelendiğı deneylerde; ultrases etkisi ürünün bileşimi üzerinde önemli bir değışime neden olmamıştır. Ultrases etkisinin ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığın küçöltmesi beklenen bir etki olmasına rağmen, sonuçlar bunu destekleyememiştir. Bir deney grubunda, ultrases enerjisi uygulanmayan ürünün ortalama tane boyutu 26,87 µm ve uygulanan ürününki 59,87 µm' dir. Diğeri deney grubunda ise ultrases uygulanmayan ürünün ortalama tane boyutu 64,95 ve diğeriğinki 48,05 µm olarak hesaplanmıştır.

Reaktan olarak atık özelliğli çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak aynı şartlarda iki deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin sonunda, ürün bileşimlerinin benzer olduğu görölmüştür. Saf reaktanlar kullanıldığında, ürün yapısında başka bir iyon bulunmadığı ve atık özelliğli çözeltiler kullanıldığında bu çözeltilerden gelen bir miktar iyonun ürün yapısına girdiği belirlenmiştir. Saf çözeltilerden elde edilen ürünün spesifik yüzey alanı 567 m²/g iken, diğeri ürünün spesifik yüzey alanının 125 m²/g olması, atık özelliğli çözeltilerden kaynaklanan iyonların yapıya girmesi ile açıklanmıştır. Atık özelliğli çözeltilerden kaynaklanan iyonların konsantrasyonunun ihmal edilebilecek düzeyde olması ve iki ürünün bileşimlerinin benzer olması nedeniyle, magnezyum silikat üretiminde atık özelliğli çözeltilerin kullanılabileceğı sonucuna varılmıştır.

Yapılan bir deney tekrarı, seçilen koşullarda elde edilen ürün bileşiminin tekrarlanabilir olduğunu göstermiştir.

Son olarak Magnesol isimli ticari bir magnezyum silikat örneğinin fizikokimyasal özellikleri ölçölmüştür. Örneğinin tane boyutu dağılımı 0,45-148 µm aralığında ve

ortalama tane boyutu 46,15 μm ' dir. SEM görüntülerinde, bu çalışmada sentezlenen magnezyum silikatlara göre Magnesol' ün daha homojen bir tane boyutu dağılımı gösterdiği ve tanelerin daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Magnesol' ün spesifik yüzey alanı 526 m^2/g olup, saf maddelerle üretilen ürününe yakındır (567 m^2/g). Çalışmada sentezlenen magnezyum silikatların spesifik yüzey alanı genellikle 200-300 m^2/g arasındadır. Sonuç olarak, Magnesol' ün ortalama tane boyutu ve yüzey yapısı sentezlenen örneklerinki ile genel olarak benzerlik göstermektedir. Bileşimlerindeki benzerliği de XRD analiz sonuçlarında görebilmek mümkündür.

PRODUCTION OF MAGNESIUM SILICATE USING RICE HULL ASH AND CAMALTI SALTEN WASTE SOLUTION

SUMMARY

The raw materials containing silicate in their structures are frequently used in many industrial field such as ceramic industry foremost and iron-steel, chemistry, electrochemistry, radiochemistry, metallurgy, construction and electronic industries. The importance of synthetic silicates gains ground gradually because of the increasing necessity of raw materials in different areas of industry, the difficulty in attaining the natural sources of some silicates and the possible problems that can be faced during their processing.

Such as natural silicates, synthetic silicates can have crystal or amorphous structure. Usually, they have a similar chemical composition with the natural ones. Yet, the difference in their physical properties has an important contribution in the determination of their area of usage. Generally, they can be obtained as a result of the reaction of a selected metal salt solution with sodium metasilicate.

The aim of this study is the investigation of the synthesis of a magnesium silicate compound, known to be used as adsorbant in various areas and complying with $m\text{MgO}.n\text{SiO}_2.y\text{H}_2\text{O}$ in chemical structure, from rice hull ash as silicium source and saltren waste solution as magnesium souce. Rice hull ash, being the byproduct of rice production, contains high levels of silicium dioxide. The saltren waste solution selected as magnesium source, is the remaining solution after salt (NaCl) production from sea water and it is remanded to the sea. This solution contains magnesium salts (MgSO_4 ve MgCl_2) in significant amounts. Thus, the evaluation of waste materials in magnesium silicate production and thereby decreasing the production cost are among the main targets. Synthesis is carried out with the reaction of sodium silicate solution gained with alcali extraction from rice hull ash and saltren waste solution in aqueous medium. The rate of feed of the reactants, the dilution ratio (water content) of reaction mixture and reaction duration are the parameters mainly investigated. Another parameter is the ultrasound effect. Most of the experiments are carried out applying ultrasound considering the changes in the particle size and surface area of magnesium silicate and depending on these, the expected recruitment in functional properties.

It is determined that the gained powder samples are in amorphous structure as a result of XRD analysis. The particle size distribution of the samples are analyzed with Mastersizer 2000 device. The spesific surface areas are measured with nitrogen adsorption and the micro-structures are observed taking SEM images. After doing the same analyses for a commercial sample named as Magnesol which is a magnesium silicate compound, the results are compared with the results referring the synthesized products. Because the concentrations of the ions arising from waste featured solutions and existent in the structure of the product are very low, the analyses of these ions are made using ICP and UV-spectrophotometer.

In the ultrasound applied synthesis, values in twos are selected for each of the parameters of the rate of feed of the reactants (4 and 8 ml/min), reaction duration (1 or 2 h) and the dilution ratio of reaction mixture as the total concentration of dissolved components (88 and 70 g/L). Holding other two parameters steady for each value of the selected parameter, 8 experiments are carried out totally. It is determined that these parameters between the selected values don't have any significant effect on the structure and composition of magnesium silicate. The synthesized solid phases are in the structure of $\text{MgO} \cdot (1.8 \pm 0.1) \text{SiO}_2 \cdot (1.5 \pm 0.1) \text{H}_2\text{O}$ except the solid phase synthesized in conditions of short reaction duration, low dilution ratio and high speed of feed of reactants (with the notation of 8-1-100), which is considerably different from others. The similarity in composition of products may be seen in XRD analyses. The concentrations of the ions arising from waste featured solutions and existent in the structure of the product are determined as Na: % 0.5 ± 0.1 , K: % 0.4 ± 0.1 , Ca: % 0.1 ± 0.05 . The mean particle size, calculated as a result of the particle size analysis, is between 48-80 μm when reaction duration is 1 hour. The reduces in the mean particle size and particle size distribution range with increasing reaction duration can be determined also in SEM images. In images of products gained in short reaction duration, the agglomerates in various sizes can be seen, which consist of particles in size about 1 μm or greater. These agglomerates may reach the level of 300-400 μm . In the case of long reaction duration, it is possible to see in the SEM images that the agglomerates are more seldom and the particle size distribution is more homogeneous. In this case the agglomerates of the products are maximum at the level of 100-150 μm . The parameters except reaction duration don't have any significant effect on particle size distribution.

In the experiments where the efficiency of ultrasound is investigated, holding the rate of feed of the reactants, reaction duration and the dilution ratio of reaction mixture steady, it was seen that the ultrasound effect didn't have any significant influence on the composition of the product. Although the ultrasound effect is expected to be a particle size and particle size distribution range reducing action, this influence was not seen in the results. In a experiment group, the mean particle size of the product gained without the effect of ultrasound is 26.87 μm and with the effect of ultrasound is 59.87 μm . In other experiment group, the mean particle size of the product gained without the effect of ultrasound is 64.95 μm and with the effect of ultrasound is 48.05 μm .

Two experiments are carried out in the same conditions, using waste featured solutions as reactants and pure reactants. At the end of these experiments, it is seen that the compositions of the products are similar. It is defined that, when pure reactants are used there isn't another ion in the structure of the product and when waste featured solutions are used some ions arising from these solutions interfere the structure of the product. The specific surface area of the product synthesized with pure reactants is 566 m^2/g and the specific surface area of the other one is 125 m^2/g . This difference is explained as effect of ions arising from waste featured solutions. Since the concentration of the ions arising from waste featured solutions is at negligible level and the compositions of two products are similar, it is concluded that waste featured solutions may be used in magnesium silicate production.

The repeat of an experiment indicates the recurrency of the product compositions is in selected conditions.

Lastly, the physicochemical properties of a commercial magnesium silicate sample named Magnesol is analyzed. The particle size distribution of the sample is between 0.45-148 μm and the mean particle size is 46.15 μm . In the SEM images can be seen that the particle size distribution of Magnesol is more homogeneous and the surface of it is more smooth than synthesized magnesium silicates in this study. The specific surface area of Magnesol is 526 m^2/g and near the value of the specific surface area of the sample synthesized with pure reactants (566 m^2/g). Specific surface areas of magnesium silicates synthesized in this study are generally between 200-300 m^2/g . As a result, the main particle size and the structure of the surface of Magnesol are similar to those ones of synthesized samples. Also the similarity in the composition may be seen in XRD analyses.

1. GİRİŞ

Bileşiminde silikat bulunan hammaddeler teknolojik yönden çok büyük önem taşımaktadırlar. Seramik endüstrisinde en önemli mineral hammaddeler olarak değerlendirildikleri gibi, birçok başka endüstri alanında da doğrudan ya da dolaylı olarak sıklıkla kullanılırlar. Bu endüstrilerin başında, demir-çelik, kimya, elektrokimya, radyokimya, metalurji, inşaat ve elektronik endüstrileri gelmektedir [1].

Sentetik silikatlar endüstrinin çeşitli dalları için son yıllarda giderek önem kazanmıştır. Bazı silikatların doğal kaynaklarına ulaşmanın zorluğu ve doğal silikatların işlenmesi sırasında ortaya çıkabilecek sorunlar, sentetik silikatların öneminin artmasının başlıca sebepleridir. Ayrıca silikatların bazı kullanım alanları için, katkı maddesi olarak kullanıldıkları ortamda, kendi bileşimlerini koruyarak sürekli bir dağılım (dispersiyon) göstermeleri gereklidir. Sentetik silikatların avantaj sağlayan diğer bir özellikleri de doğal silikatlara göre daha iyi dispersiyon özelliği göstermeleridir [2].

Sentetik silikatlar genel olarak, seçilen bir metal tuzu çözeltisi ile sodyum metasilikatın reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Yüksek dispersiyon gösteren sentetik silikatların üretiminde en önemli etken, prosesin teknolojik koşullarıdır. Bu koşullar, ürünün fizikokimyasal özelliklerini etkilediği gibi, yüzey modifikasyonu yolu ile birtakım özelliklerinin geliştirilmesine de olanak sağlar [1].

Sentetik silikatlar doğal silikatlara benzer olarak kristal veya amorf yapıda olabilirler. Çoğu zaman doğal olanlar ile benzer bir kimyasal bileşime sahip olsalar da, fiziksel özelliklerindeki belirgin farklılık kullanım alanlarının belirlenmesinde kritik bir rol oynar [2].

Bu çalışmada atık özellikli hammaddeler olan pirinç kabuğu külü ve tuzla atık çözeltisinden üretimi deneysel olarak incelenen magnezyum silikat da yine yaygın kullanım alanı bulan bir silikat bileşiğidir. Literatürde yer alan bazı çalışmalar talk ($H_2Mg_3(SiO_3)_4$ veya $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), enstatit ($MgSiO_3$), diopsit ($MgCaSi_2O_6$) gibi

doğal magnezyum silikatların, birçok iyonun ve ağır metallerin adsorplanması [3], seramik üretimi [4] ya da gazlardan CO₂' in giderilmesi [5] gibi çeşitli alanlarda kullanıldığını göstermektedir. Bu minerallerin fizikokimyasal özellikleri yapılan çalışmalarda ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır [6,7]. Bu araştırmalar, sentetik magnezyum silikatların daha ekonomik olarak üretimi ve özelliklerinin geliştirilerek endüstride daha yaygın kullanım alanı bulması için temel oluşturmaktadır.

Sentetik magnezyum silikatların kullanılmış yemeklik yağların rejenerasyonunda, fermentasyon endüstrisi ürünleri, mineral yağlar ve biyodizelin saflaştırılmasında adsorban olarak kullanımı oldukça yaygındır [2]. Bunun yanında, polimerlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirdikleri için (örneğin daha yüksek gerilme direnci ve kopma direnci sağlayarak), dolgu maddesi olarak bileşimlerine katılırlar. Polimer malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini geliştirmeleri; üstün özelliklere, dolayısıyla çeşitli kullanım potansiyeline sahip kauçuk ürünler ve benzer organik polimerlerin üretilmesine olanak sağlar. Ayrıca, bileşimlerine katıldığı kauçuk karışımlarının işlenmesinde de kolaylıklar gözlenir [8]. Ek olarak; dispersif boyalarda dolgu ve renk maddesi, gıdalarda yapışma ve kekleşmeyi önleyici ajan, sindirim rahatsızlıkları için kullanılan ilaçların ve pestisidlerin bileşeni olarak ve seramik üretiminde de sıklıkla kullanılırlar [1].

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, çeşitli alanlarda adsorban olarak kullanıldığı bilinen ve genel kimyasal yapısı $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ yapısına uygun olan bir magnezyum silikat bileşiğinin, silisyum kaynağı olarak pirinç kabuğu külü ve magnezyum kaynağı olarak tuzla atık çözeltisi kullanılarak sentezlenmesinin incelenmesidir. Silisyum kaynağı olarak seçilen pirinç kabuğu külü pirinç üretiminin bir yan ürünüdür ve yüksek oranda silisyum dioksit içermektedir. Magnezyum kaynağı olarak seçilen tuzla atık çözeltisi ise deniz suyundan tuz (NaCl) üretiminden arta kalan çözelti olup, denize geri boşaltılır. Bu çözelti önemli miktarda magnezyum tuzları (MgSO_4 ve MgCl_2) içermektedir. Böylelikle, magnezyum silikat üretiminde atık ürünlerin değerlendirilmesi ve dolayısıyla üretim maliyetinin düşürülmesi de başlıca hedefler arasında yer almaktadır. Sentez, pirinç kabuğu külünden alkali ekstraksiyonla elde edilen sodyum silikat çözeltisi ile tuzla atık çözeltisinin sulu ortamdaki reaksiyonuna dayanmaktadır. Elde edilecek magnezyum silikatın adsorban olarak kullanımında

önemli olan spesifik yüzey alanı, tane boyutu gibi fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi sentez koşullarına bağlı olduğundan, çalışmada reaksiyon parametrelerinin etkileri deneysel olarak incelenmiştir.

İncelenen parametreler esas olarak reaktanların besleme hızları, reaksiyon karışımının seyrelme oranı (su içeriği) ve reaksiyon süresidir. Çökme veya kristalizasyon sonucu üretilen katı malzemelerin tane boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı gibi özelliklerinin sentez sırasında uygulanan ultrases enerjisi ile önemli ölçüde değiştiği literatürde bir çok çalışmada gösterilmiştir [9,10,11]. Bu çalışmada da, ultrases etkisi ile magnezyum silikatın tane boyutunda ve yüzey alanında olması beklenen değişiklikler ve bunlara bağlı olarak işlevsel özelliklerinde meydana gelmesi beklenen iyileşmeler dikkate alınarak, sentez ultrases uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

1.2 Literatür Özeti

1.2.1 Pirinç kabuğu külü

Pirinç (*Oryza sativa* L.) buğdaygiller familyasından gelen ve mısır ile buğdaydan sonra en fazla ekimi yapılan otsu bitki türüdür [12]. Türkiye’de pirinç her bölgede yetiştirilirken, en fazla üretim Marmara Bölgesi ve Karadeniz Bölgesi’nde yapılmaktadır [13]. Türkiye, ekolojik yönden çeltik tarımına uygun olması ve dünya ortalamasının üzerinde verim elde etmesine rağmen, yılda ortalama ikiyüz bin ton pirinç üretimi ile kendi için yeterli üretimi sağlayamamaktadır. Bu sebeple pirinç ithalatı yapılmaktadır [14]. Pirinç, koruyucu bir kabuk içinde muhafaza edilen tane olarak hasat edilmektedir. Hasat edilen pirinç taneleri ham pirinç veya çeltik olarak bilinir ve % 18-20 kadarını kabuk oluşturur [12]. “Lemma” ve”palea” adlı iki parçalı kısımdan oluşan kabuk, taneyi sıkıca sararak nem değişimlerinde ani dalgalanmaları engelleyici rol oynamaktadır. Pirincin çeltik fabrikasındaki değirmenlerde işlenmesi sırasında ayrılan pirinç kabuğu yüksek silisyum dioksit (SiO_2) içeriği nedeni ile benzersiz bir maddedir. Kabuk yaklaşık olarak % 20 oranında silisyum dioksit içermektedir. Silisyum dioksitin, pirinç bitkisinin kökleri vasıtasıyla çözünür halde, muhtemelen bir silikat veya monosilisilik asit halinde bitkiye girdiği ve daha sonra bitkinin dış yüzeyine göç ederek orada buharlaşma ile konsantre olduğu ve polimerize olarak bir selüloz-silisyum dioksit membranı oluşturduğu kabul edilmektedir [15]. Dış katmanlarda yeralan bu yüksek konsantrasyonlu silikat, lignin

ile birlikte böceklenmeye ve küflenmeye karşı koruma sağlamaktadır. Kabuğun % 2-6'sını oluşturan ve kabuğu kaplayan kütin ise uzun zincirli bir hidrosimonokarboksilik asit polimeri olup suyu uzaklaştırıcı özellik taşımaktadır. Kabuktaki en önemli karbonhidratlar selüloz, ham lif ve hemiselülozdur. Nişasta içermeyen kabuğun protein ve lipid içeriği de azdır [16].

Silisyum dioksitin esas olarak kabukta amorf yapıda inorganik bileşik halinde bulunduğu, ancak az miktardaki silisyum dioksitin organik bileşiklere kovalent bağlarla bağlı halde bulunduğuna dair genel bir kabul vardır. Bu tür silisyum dioksit, alkalilerde çözünmeye karşı yüksek sıcaklıkta bile direnç gösterir. Pirinç kabuğunun bileşimi bitki türü, iklim ve coğrafi koşullara bağlı olmakla birlikte ortalama % 20 kül, % 22 lignin, % 38 selüloz, % 18 pentosan ve % 2 organik madde içermektedir [15].

Pirinç üretimi sırasında ele geçen pirinç kabuğunun tamamına yakın bir kısmı yakılarak enerji üretiminde değerlendirilmektedir. Yakma işlemi sonunda elde edilen pirinç kabuğu külünün bileşimi ve yapısı, yakma işleminin koşulları ve kullanılan ekipmana göre değişmekte, ve genellikle % 55-97 silisyum dioksit içermektedir. 600 °C sıcaklığın altında gerçekleştirilen yakma işleminde küldeki silisyum dioksitin amorf yapıda olduğu saptanmıştır [15]. 600 °C' nin üzerinde gerçekleştirilen yakma işlemlerinin sonunda ise, külde kısmen kristal yapıda da silisyum dioksit oluşmaktadır. 900 °C sıcaklıkta ise küldeki silisyum dioksit esas olarak kristobalit ve az miktarda tridimit yapısındadır. 800 °C sıcaklığın altında elde edilen kül 2-5 µm' lik taneciklerden oluşan ve ortalama tane boyutu 20 µm civarında olan aglomere olmuş taneler içermektedir. 900 °C' nin üstünde ise kül taneciklerinin yüzeysel ergimesi sonunda tanecikler yapışarak ortalama tane boyutu 40-60 µm' ye çıkmaktadır.

Külde silisyum dioksit dışında çok daha az miktarlarda potasyum, sodyum, magnezyum ve kalsiyum gibi elementler de bulunmaktadır. Bunların dışındaki ana safsızlık karbondur. Külün karbon içeriği de doğal olarak yanma sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir [15].

Çizelge 1.1'de, yüksek silisyum dioksit içerikli bir pirinç kabuğu külünün bileşimi örnek olarak verilmiştir [15].

Çizelge 1.1 : Pirinç kabuğu külü bileşimi [15].

SiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Cl (%)
86,9-97,3	0,58-2,5	0,0-1,75	0,2-1,5	0,12-1,96	0,54	0,2-2,85	0,42

Pirinç kabuğu külü yüksek silisyum dioksit içeriği nedeniyle ucuz bir çimento bileşeni ve metalurjik işlemlerde silisyum dioksit kaynağı olarak kullanım alanı bulmuştur. Literatürde pirinç kabuğu ve külünden silisyum karbür, silisyum nitrür, silisyum tetraklorür, silika, zeolit ve saf silisyum üretimleri ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır [15].

1.2.2 Tuzla atık tuz çözeltisi

Denizler dünyanın en büyük tuz rezervini oluşturmaktadır ve yaklaşık olarak 30 kg/m³ tuz içerirler. Denizlerden alınan tuzlu suyun, tuzlalardaki havuzlarda doğal buharlaşmaya (evaporasyon) tabi tutulması ile tuz kristallerinin çökmesi sağlanır. Çözeltinin güneş enerjisinden yararlanılarak derişik hale getirilmesi madencilik yönünden büyük avantaj sağlar. Ülkemizin en büyük ve dünyanın ikinci büyük deniz tuzlası, İzmir Körfezi' nde Gediz Deltası' nda yaklaşık 73 km² alan üzerinde bulunan Çamaltı Tuzlası' dır. Uzak geçmişi MÖ. 250-300 yıllarına dayanan ve yüzyıllar boyunca sahil gölcüklerinde biriken tuzların ilkel yöntemlerle toplanarak işlendiği Çamaltı Tuzlası' nı, 1863' te İtalyanların aldığı ve bugünkü işletme şeklini meydana getirdikleri bilinmektedir. Tuzlanın işletmesi, 1933' te Tekel Genel Müdürlüğü' ne devredilmiştir. 1952 yılından itibaren yapılan kamulaştırma ve genişletme çalışmaları ile üretim kapasitesi 400.000 tona çıkarılmıştır. Bu çalışmalara 1973 yılında Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Organizasyonu da (UNIDO) katkıda bulunmuş ve 20 km²' lik arazi kamulaştırılarak tuzla işletme alanı 73 km²' ye çıkarılmıştır.

Çamaltı Tuzlası' nda eğimi az olan geniş alanların varlığı, yağış miktarının azlığı, net buharlaşmanın yüksek olması, kurutucu rüzgarların varlığı ve uzun sıcak iklimin olması tuzun oluşum mekanizmasında önemli faktörlerdendir. Burada kristalizasyon havuzlarında çöktürülen tuz, bir nevi açık işletme yöntemi ile üretilmektedir. Yılın birçok ayında 3.500 m³/saat' lik pompalarla denizden alınan 3,5 Be' su, önce toplam 32.382.000 m² alana sahip 106 adetten oluşan evaporasyon havuzlarına alınır. Bu havuzlarda 25 Be'' e çıkarılan tuzlu su Eylül ayına dek 3.148.000 m² alana sahip 76

adetten oluşan kristalizasyon havuzlarına alınır. Yaklaşık 3 ay boyunca tuz kristallerinin çökmesi temin edildikten sonra çöken tuz, kürek ile kürenerek toplanıp, 1 tonluk yandan boşaltmalı vagonların kullanıldığı raylı sistemiyle yığın yerlerine taşınmaktadır. Yığın yerine getirilerek elevatör veya yığınlama makinası olarak adlandırılan eğimli bant konveyörlerle üçgen prizma şeklinde stoklanır. Bu şekilde yaklaşık 500.000-550.000 ton/yıl tuz üretilmektedir. Temmuz-Ağustos ayında stok yığın yerlerinin hazırlığı yapılarak Eylül ayında üretime girilir. Her yıl Eylül ayında üretim (hasat) mevsimi başlamaktadır ve yaklaşık olarak 2,5- 3 ay sümektedir [17].

Üretim havuzlarına çekilen 3,5 Be' derecesine sahip suyun ortalama bileşimi Çizelge 1.2' deki gibidir [17].

Çizelge 1.2 : Çamaltı Tuzlası üretim havuzlarına çekilen 3,5 Be' derecesine sahip suyun ortalama bileşimi [17].

NaCl (kg/m ³)	MgSO ₄ (kg/m ³)	MgCl ₂ (kg/m ³)	KCl (kg/m ³)	NaBr (kg/m ³)
30,18	5,18	3,30	0,52	0,57

Deniz suyunun içerdiği tuzun yaklaşık olarak % 72' sinin çöktürülerek ayrılmasından sonra denize verilen atık çözelti içerisindeki MgSO₄, MgCl₂, KCl, NaBr gibi tuzların derişimi oldukça artmaktadır. Bu tuzlar ekonomik değere sahiptir. Bu nedenle, deniz suyundan solar evaporasyonla yemeklik tuz üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilen tuzla atık çözeltileri, günümüzde sınırsız bir kimyasal madde kaynağı olarak dikkat çekmekte, fakat birkaç uygulama dışında değerlendirilmeden atılmaktadır. Oysa atık çözeltilerde, havuzlara çekilen deniz suyundaki mevcut tuzun % 27' si, MgCl₂, MgSO₄ ve KCl tuzlarının % 98-99' u, Br⁻ nin ise % 83' ü kalmaktadır [17].

1995 yılında tuzladaki havuzlara, 3.510 m³/saat kapasiteli 4 adet elektrikli pompa yılda 12.271 saat çalıştırılarak, 43.071.210 m³ deniz suyunun alındığı belirtilmektedir. Buna göre, yapılan hesaplamalar sonucunda artık çözeltilerde bulunabilecek tuz miktarları Çizelge 1.3' teki gibi olabilecektir [17].

Çizelge 1.3 : 1995 yılı Çamaltı Tuzlası üretimi sonrasında denize verilen atık çözeltilerde bulunacağı hesaplanan toplam tuz miktarları [17].

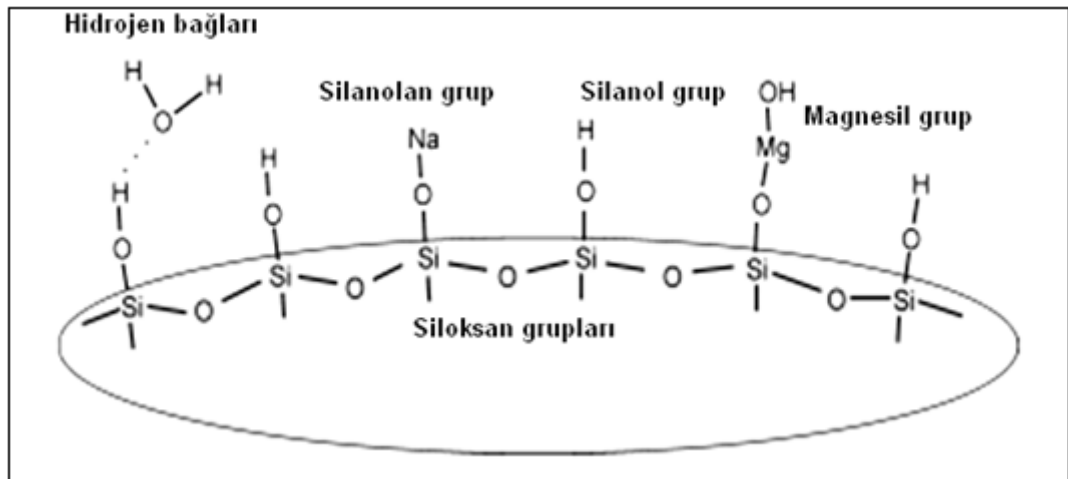
MgSO ₄ (ton/yıl)	MgCl ₂ (ton/yıl)	KCl (ton/yıl)	NaBr (ton/yıl)
218,800	139,710	22,268	20,416

Bu değerlendirme de, artık çözeltilerin hammadde kaynağı olarak değerlendirilebilecek durumda olduğunu desteklemektedir.

1.2.3 Sentetik magnezyum silikatlar ve üretim yöntemleri

Genel kimyasal yapısı $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ olarak gösterilen sentetik magnezyum silikatlar, suda çözünmeyen, beyaz ve amorf yapıda toz maddelerdir. Gözenekli bir iç yapıya sahip olan bu maddelerin yüzeyleri kısmen hidrofilik, kısmen hidrofobik özellikler göstermektedir. Hidrofobik kısımlar siloksan gruplarını (Si-O-Si) içerir. Hidrofilik kısımlar ise, hidroksil gruplarını (-Mg-OH), silanol gruplarını (Si-OH) ve komşu silisyum atomlarına bağlı hidroksil gruplarının yakınlığı nedeniyle oluşan hidrojen bağlarını içermektedir [2]. Hidrofilik silanol grupları, magnezyum silikat yüzeyindeki en reaktif gruplardır. Bu gruplar, organik taneciklerin fiziksel adsorpsiyonu için aktif bölgelerdir ve kolaylıkla yerdeğiştirme reaksiyonu verebilirler. Farklı atom grupları ile yer değiştirebildiklerinden dolayı, yüzey modifikasyonu için potansiyel bölgelerdir [1].

Şekil 1.2' te magnezyum silikatın hidrofilik ve hidrofobik kısımlarının gösterildiği yüzey yapısının şematik bir görünüşü verilmektedir [1].



Şekil 1.1 : Magnezyum silikat yüzeyi [1].

Sentetik magnezyum silikatlar, genellikle sodyum silikat çözeltisinin suda çözünür magnezyum tuzları ile reaksiyonu sonucunda üretilir. Sodyum silikat ise saf kum ve soda karışımlarının, cam ergitme fırınlarında $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ergitilmesi ile elde edilmektedir.



Ergitme fırınından çıkan ergimiş sodyum silikat, dikey çalışan bir konveyörün sepetlerine boşaltılır ve ergimiş kütle konveyörde yükselirken soğuyarak katılaşır. Konveyörün en üst noktasında, sepetler ters dönerek sodyum silikatı boşaltırlar ve

sodyum silikat toprakları, ya depoya ya da çözelti hazırlanmak üzere çözücüye gönderilir.

Sodyum silikat çözeltisi (su camı), katı sodyum silikat topraklarının bir otoklavda 5 atmosfer basınç ve 140 °C sıcaklıkta su buharı ile muamelesi ile veya ergimiş sodyum silikatın atmosfer basıncında yavaşça dönen bir döner kazan içindeki sudan geçirilmesi yolu ile hazırlanır. Her iki yöntemde de çözeltinin yeterli ölçüde seyreltik olması çok önemlidir. Aşırı derişik çözeltiler, ekipmanda katı hidrate kütlelerin oluşmasına neden olurlar. Üretilen sodyum silikat çözeltisi, içerdği ince ergimemiş kum ve safsızlıklar nedeni ile genelde bulanıktır. İri safsızlıklar geniş dinlendirme tanklarında çökelti olarak ayrılırlar. Bulanıklık yapan ince taneler ise bir filtrepresten geçirilerek giderilirler. Ticari sodyum silikat çözeltilerinin SiO₂:Na₂O oranı 1,6:1 ile 3,75:1 arasında; toplam katı içeriği ise % 37-54 arasında değişmektedir [18].

Sentetik magnezyum silikatlar için literatürde yer alan başlıca üretim yöntemleri çöktürme yöntemi, sol-jel yöntemi ve hidrotermal yöntemdir.

1.2.3.1 Çöktürme yöntemi

Çöktürme yönteminde, magnezyum silikat üretimi sodyum silikat çözeltisine bir magnezyum tuzu ilavesi ile meydana gelen aşağıdaki reaksiyon denkleminde göre gerçekleşmektedir.



Bu yöntemle ilgili olarak literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. En geniş kapsamlı çalışmalar, Polonya Poznan Teknoloji Üniversitesi, Kimya Teknolojisi ve Mühendisliği Enstitüsü'nde gerçekleştirilen çalışmalardır [1,2,19-22].

Bu çalışmalarda araştırmacılar, yüksek dispersiyon özelliğine sahip magnezyum silikat üretmek amacı ile sodyum metasilikat çözeltisine magnezyum sülfat, magnezyum klorür veya magnezyum nitrat çözeltilerini farklı koşullarda ekleyerek çöktürdükleri magnezyum silikatların özelliklerini belirlemişlerdir. Üretilen magnezyum silikatların kimyasal bileşimleri belirlenmiş; tane boyutları, yüzey alanları, su, dibutil ftalat ve parafin yağı için absorpsiyon kapasiteleri gibi bazı fizikokimyasal parametreleri de tayin edilmiştir [1].

Araştırmacıların magnezyum silikatı üretirken belirledikleri koşullar, genellikle bütün çalışmalarında aynıdır. Bu koşulların çoğunun bir arada verildiği bir çalışmadan alınan veriler aşağıda sıralanmıştır [1]:

- Sıcaklık: 80 °C
- Kullanılan sodyum metasilikat çözeltisinin silisyum dioksit (SiO₂) modülü: 3.3
- Sodyum metasilikat çözeltisindeki SiO₂ konsantrasyonu: Ağırlıkça % 5
- Çöktürme yöntemi: Sodyum metasilikat çözeltisi ve magnezyum sülfat(VI), magnezyum nitrat(V) veya magnezyum klorür çözeltilerinden biri, belirli bir miktar su içeren reaktöre beslenmiştir.
- Reaktanların beslenme hızı: 3.2 cm³/dak (Peristaltik pompa kullanılarak)
- Karıştırma hızı: 2000 r.p.m.
- Ürünün reaksiyon karışımından ayrılması: Karışım, vakum altında süzülerek, magnezyum tuzundan gelebilecek iyonları gidermek için belirli miktardaki su ile yıkanmıştır. Bu şekilde elde edilen ürün, 105 °C' ta 48 saat süresince kurutulmuştur [1].

Bu çalışmalarda kullanılan koşullarda elde edilen başlıca sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Magnezyum silikatın üretiminde üç uygulama denenmiştir. Bunlardan ilki, sodyum silikat çözeltisi üzerine magnezyum tuzu çözeltisinin eklenmesi; ikincisi, magnezyum tuzu üzerine sodyum silikat çözeltisinin eklenmesi; üçüncüsü ise, her iki çözeltinin belirli miktarda su içeren reaksiyon kabına paralel ve düşük hızda beslenmesidir [1,19]. İlk iki uygulama ile üretilen magnezyum silikatın, filtrasyon ile ayrılması güç olan jel yapılı bir çökelti oluşturduğu gözlenmiştir [1]. İlk ve üçüncü uygulama ile 40 °C' da üretilen magnezyum silikatlar daha fazla hidrofobiktir (ilk uygulama ile elde edilen ürünün dibutil ftalat absorplama kapasitesi, 400 cm³ dibutil ftalat/100 g magnezyum silikat ve üçüncü uygulama ile elde edilen ürününki ise 325 cm³ dibutil ftalat/100 g magnezyum silikat olarak; ilk uygulama ile elde edilen ürünün parafin yağı absorplama kapasitesi, 600 cm³ parafin yağı/100 g magnezyum silikat ve üçüncü uygulama ile elde edilen ürününki ise 400 cm³ parafin yağı/100 g magnezyum silikat olarak belirlenmiştir). Buna karşılık, ikinci uygulama ile elde

edilen ürünün diğerlerine göre daha yüksek hidrofilik karakter gösterdiği görülmüştür (organik madde absorplama kapasitesi, 200 cm³ organik madde/100 g magnezyum silikat olarak belirlenmiştir). Ayrıca, diğer bir fizikokimyasal özellik olan tane boyutu karşılaştırılması yapıldığında; üç yöntemle elde edilen örneklerin hepsinin tane boyut dağılımında birden fazla dağılım olduğu, fakat üçüncü uygulama kullanıldığında görece olarak daha küçük tane boyutlarına ulaşıldığı görülmüştür [19]. Bu sonuçlara dayanarak, üçüncü uygulamanın daha avantajlı olduğunu söylemek mümkündür.

Reaksiyon karışımına 15 cm³, ağırlıkça % 5, 10 ve 15' lik NaOH çözeltilerinin sodyum metasilikat çözeltisi ile birlikte eklenmesi, üretilen magnezyum silikatın fizikokimyasal özelliklerini daha da iyileştirmiştir. Örneğin, taramalı elektron mikroskop (SEM) ile şekli ve mikro-yapısı incelenen magnezyum silikatın dış yüzeyinde iyileşme olduğu belirlenmiştir. Ağırlıkça % 15' lik NaOH çözeltisi eklenerek sentezlenen örneğin tane boyutunda önemli oranda küçülmeler olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, eklenen NaOH konsantrasyonu azaldıkça, magnezyum silikatın yapısı olumsuz yönde değişim göstermektedir. NaOH ilavesi, ayrıca ürünün kimyasal bileşimini de değiştirmiştir. NaOH ilave edilmemiş magnezyum silikatın MgO içeriği % 20 iken, % 5'lik NaOH ile modifiye edilmiş olanın % 36 olmuştur [1].

20, 40, 60, 80 °C sıcaklıklarda yapılan üretimler sonucu, fizikokimyasal parametreleri en uygun magnezyum silikatın 20 °C' da üretildiği, fakat sıcaklığın ürün bileşimi üzerinde etkisinin olmadığı belirlenmiştir [19].

Magnezyum silikat üretimi ile ilgili bir diğer çalışmada, silisyum dioksit kaynağı olarak pirinç kabuğu külü kullanılmıştır [23]. Bu çalışmaya dayanarak alınan bir Amerikan patentinde, % 77 silisyum dioksit içeren ve Trakya' dan temin edilen 100 g pirinç kabuğu külü, 600 mL 1 N sodyum hidroksit çözeltisi ile bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırılarak kaynatılmış ve daha sonra süzgeç kağıdından süzülerek karbon kalıntısından ayrılmıştır. 50 mL sıcak su ile yıkandıktan sonra birleştirilen süzüntülerin 68,2 g/L silisyum dioksit içerdiği belirlenmiştir. Daha sonra bu çözeltilerden alınan 250 mL üzerine, 150 mL suda 18,7 g MgSO₄.7H₂O çözülerek hazırlanan çözelti ortam sıcaklığında eklenmiştir. Oluşan beyaz magnezyum silikat çökeleği, önce distile su sonra aseton ile yıkanarak 3 saat süresince 110 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Yapılan kimyasal analiz sonunda % 12,9

MgO ve % 62,8 SiO₂ içerdği ve yüzey alanının 245 m²/g (BET) olduğu bulunmuştur. Daha sonra elde edilen bu ürünün safsızlık olarak sodyum sülfat içerdği ve daha iyi yıkama yapıldığında yüzey alanının 600 m²/g civarına yükseldiği belirlenmiştir.

Bu çalışmada ek olarak, pirinç kabuğu külü kullanılarak üretilen magnezyum silikatın oleik asit adsorplama kapasitesi ölçülmüştür. Bu amaçla alınan 0,5 g adsorban, 50 mL 0,02 N oleik asit-hekzan çözeltisine eklendikten sonra, karışım 30 dakika süresince çalkalanmıştır. Ayrıca, oleik asit çözeltisi kullanılarak ve adsorban eklenmeden bir kontrol deneyi gerçekleştirilmiştir. Çözeltide kalan oleik asit miktarı, alkali titrasyonu ile belirlenmiştir. Adsorplanan oleik asit miktarı ise, 100 mg oleik asit/g adsorban olarak bulunmuştur.

Pirinç kabuğu külü kullanılarak üretilen magnezyum silikatın özellikleri, bir ticari magnezyum silikat örneği (Florisil RTM) ile karşılaştırılmıştır. Bu ticari ürün, % 15 MgO ve % 84 SiO₂ içermekte olup, yüzey alanı 181 m²/g (BET) olarak ölçülmüştür. Ayrıca, iki magnezyum silikat örneğinin X-Işınları kırınım desenleri birbiri ile neredeyse aynıdır. Bu ürünün oleik asit adsorplama kapasitesi ise, 87 mg oleik asit/g adsorban olarak bulunmuştur. Sonuç olarak; bu araştırmada pirinç kabuğu külü kullanılarak elde edilen magnezyum silikatın, biyodizelin saflaştırılması ve asidinin giderilmesi, kullanılmış kızartma yağlarının rejenerasyonu gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda adsorban olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur [24].

1.2.3.2 Sol-jel yöntemi

Sentetik magnezyum silikatın başlıca üretim yöntemlerinden biri olan sol-jel yöntemi camsı ve seramik malzemelerin üretimi için kullanılan yaş-kimyasal bir tekniktir. Sol-jel kelime anlamıyla çözelti-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Bir çözeltinin veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Genellikle sol-jel metodunda metal alkoksit, su ve alkol içeren çözelti kullanılır. Çözeltinin jelleşme reaksiyonlarını ve tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak üzere, çok az bir miktar baz veya asit katalizörü kullanılır. Başlangıç maddeleri olarak kullanılan çözelti, hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları yolu ile kolloid oluştururlar. Bu uygulamada, kullanılan çözelti kademeli olarak hem sıvı hem katı faz içeren, jel yapıda bir ağ oluşturur. Katı fazın temel yapısı, herhangi bir bölgede ayrı kolloidal partiküllerden sürekli zincir

yapıdaki polimer ağlarına kadar çeşitlilik gösterebilir. Çözeltilerdeki tanecikler arasındaki uzaklıkların kısaltılması, var olan uzaklıkların korunması için sol-jel iyi bir yöntemdir [25,26].

Sol-jel uygulaması ile ilgili ilk gelişmelerin, 19. yüzyılın ikinci yarısında yapılan bazı çalışmalara dayandığı düşünülmektedir. Bu çalışmalarda, tetraetil ortosilikatın (TEOS) asidik ortamdaki hidrolizinin SiO_2 oluşumuna yol açtığı gözlenmiştir. Sonrasında sol-jel uygulaması ile ilgili araştırmalara duyulan ilgi artmış ve 20. yüzyılda çok sayıda çalışma yayımlanmıştır [27]. Bununla birlikte, literatürde magnezyum silikat üretiminde sol-jel uygulamasını inceleyen sınırlı sayıda çalışma vardır.

Suda ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında, amorf magnezyum silikat (MgO-SiO_2) veya kalsiyum silikat (CaO-SiO_2) tozları, sol-jel yöntemini takiben iyon değiştirme kullanılarak sentezlenmiştir. Sol-jel yöntemi ile başlangıç maddesi olarak sodyum silikat ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$) sentezlenmiş, ardından $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ tozundaki Na iyonları ile Mg^{2+} veya Ca^{2+} iyonlarının yer değiştirmesi sağlanmıştır.

Öncelikle, tetraetilortosilikat (TEOS), etanol, hidroksipropil selüloz (HPC) ve su içeren bir çözelti ($\text{pH}=0,3$) hazırlanmış ve $40\text{ }^\circ\text{C}$ ' de, inert atmosferde 40 dakika süresince çalkalanmıştır. Etanol, su ve sodyum hidroksit (NaOH) içeren bir başka çözelti hazırlanmış, sodyum ve proton konsantrasyonları uygun değerlere ayarlanmış ve TEOS çözeltisine eklenmiştir. Son karışımdaki $[\text{TEOS}]:[\text{NaOH}]:[\text{H}_2\text{O}]:[\text{ethanol}]$ molar oranları $1:x:2,0:50$ olacak şekilde ayarlanmıştır ki, burada x değeri 0 ve 1,6 arasında değişmektedir. Son karışımdaki HPC konsantrasyonu da $6,0 \times 10^{-1}\text{ g dm}^{-3}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. 40 dakika karıştırmanın sonunda, hidroliz reaksiyonu ve iyon değiştirme yoluyla ıslak jel yapısındaki toz elde edilmiştir ve bu toz $0,1\text{ }\mu\text{m}$ por genişliğine sahip bir membran filtreden süzülerek, çözelti karışımından ayrılmıştır. Süzülen toz, etanol ile yıkanmış ve dondurularak kurutulmuştur. Çözelti karışımındaki sodyum ve proton konsantrasyonlarını uygun değerlerde ayarlayarak, elde edilen $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ tozunun Na:Si mol oranının 0 ve 0,8 arasında değişmesi sağlanmıştır. XRD ölçümleri sonucunda, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ tozunun amorf yapıda olduğu görülmüştür. Na:Si mol oranı 0,7 olan bir $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ tozu, deneysel çalışmanın bundan sonraki aşamasında örnek olarak kullanılmıştır.

Na₂O-SiO₂ tozu; etanol, su, HPC, HNO₃ ya da NH₄OH ve Ca(NO₃)₂ ya da Mg(NO₃)₂ içeren bir çözeltiye eklenmiş ve bu süspansiyon 40 °C’ de ve açık havada 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Böylelikle, Ca²⁺ ya da Mg²⁺ iyonları ile Na₂O-SiO₂ tozundaki Na⁺ iyonları arasındaki yer değişimi sağlanmıştır. Elde edilen CaO-SiO₂ ya da MgO-SiO₂ tozu, 0,1 µm por genişliğine sahip bir membran filtreden süzölmüş, etanol ile birkaç defa yıkanmış ve dondurularak kurutulmuştur. MgO-SiO₂ ve CaO-SiO₂’ in morfolojileri ve tane boyutu dağılımları SEM analizleri ile, bileşimleri ise EDS analizleri ile belirlenmiştir. MgO-SiO₂ ve CaO-SiO₂ tozlarındaki en yüksek toprak alkali metal oranı, sırasıyla Mg:Si=0,5 ve Ca:Si=0,8 olarak bulunmuştur [28].

1.2.3.3 Hidrotermal yöntem

Sentetik magnezyum silikatların üretimi için kullanılan bir diğer yöntem ise hidrotermal yöntemdir. Hidrotermal yöntem, normal şartlarda çözünmesi zor olan maddeleri çözmek ve geri kazanmak için yüksek sıcaklık ve basınç altında, kuvvetli çözücüler varlığında gerçekleşen heterojen reaksiyon olarak tanımlanabilir. Hidrotermal yöntem ürün özelliklerinde birçok avantaj sağlar. Yüksek ürün saflığı, homojenlik, kristal simetrisi, benzersiz özelliğe sahip metastabil bileşikler, düşük çözünürlüğe sahip kristaller, dar bir partikül boyutu dağılım aralığı, düşük sinterleşme sıcaklığı gibi üstün özellikler bu yöntemle elde edilebilir. Bu yöntem, nanomalzemeleri üretmek için de özel avantajlar sağlar. Çünkü fonksiyonel malzemeler olabilmeleri için, nanomalzemelerin fizikokimyasal özelliklerinin kontrol edilebilmesi gerekir ve bu yöntem ile kapalı bir sistemde, kuvvetli bir çözücü ortamında yüksek kontrollü difüzyon sağlanmaktadır [29]. Literatürde, çeşitli nanomalzemelerin ve nanosilikatların hidrotermal yöntemle üretimi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır, fakat magnezyum silikatların üretimi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma görölmektedir.

Wang ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında, hidrotermal olarak oyuk nanoküre ve nanotüp yapısında poröz magnezyum silikat sentezlenmiştir. Oyuk nanokürelerin hidrotermal olarak üretiminde, 0,2 M Mg(NO₃)₂ çözeltisinden 1 mL, 30 mL etanol ve 3 mL polietilen glikol (PEG) içeren karışıma eklenmiştir. Bu karışıma ayrıca, beyaz çökelek oluşturmak üzere 0,2 M Na₂SiO₃ çözeltisinden 1 mL eklenmiştir. Sonrasında 4 M NaOH çözeltisinden 0,1 mL eklenen çökelek, hidrotermal işlem görmek üzere teflon kenarlı otoklava konulup, 190 °C’ de 12 saat boyunca bekletilmiştir. Bu

şekilde elde edilen çökelek santrifüjlendikten sonra, deiyonize su ve etanolle yıkanmış ve 70 °C’ de kurutulmuştur. Aynı uygulamada, eklenen NaOH miktarları 0,1, 0,3 ve 0,5 olarak değiştirilmiş, ve elde edilen kürelerin kabuk kalınlığının sırasıyla 5-8, 10-13 ve 15-20 nm olarak değiştiği görülmüştür.

Magnezyum silikat nanotüplerin hazırlanmasında ise, 0,5 M $Mg(NO_3)_2$ çözeltisinden 1 mL ve 0,5 M Na_2SiO_3 çözeltisinden 1 mL, 25 mL etanol ve 5 mL etilen glikol içeren karışıma eklenmiştir. Sonrasında 0,5 g NaOH, bazikliği ayarlamak üzere eklenmiş ve karışım teflon kenarlı otoklava konulup, 120 °C’ de 12 saat boyunca bekletilmiştir. Bu şekilde elde edilen nanotüpler, santrifüjlenerek çözeltiden ayrıldıktan sonra, deiyonize su ve etanol ile yıkanmıştır.

Oyuk küre yapısındaki magnezyum silikatların sentezinde, NaOH konsantrasyonu önemli role sahipken, nanotüp magnezyum silikatların sentezinde, eklenen glikolün kritik rolü olmuştur [30].

1.2.4 Magnezyum silikatların kullanım alanları

1.2.4.1 Magnezyum silikatın kızartma yağlarının rejenerasyonunda kullanımı

Kızartma işlemi sırasında, kullanılan yemeklik yağlar yüksek sıcaklığa ısıtılır ve tekrarlanan kullanımları nedeniyle, bu yüksek sıcaklık trigliserid moleküllerinin bozunmasına neden olur. Trigliseridlerin hidrolizi, serbest yağ asitlerinin açığa çıkmasına yol açar. Serbest yağ asitlerinin artması, yağın dumanlanma noktasını düşürür ve duman artmasına neden olur. Ek olarak, havanın sıcak yağ ile temasından dolayı, yağ asitlerinin oksidasyonu gerçekleşir. Oksitlenmiş yağ asitleri, ısıtma sonucunda aldehit, keton ve polimer gibi yan ürünlere dönüşür. Ayrıca, yağın tekrarlanan kullanımı ile birlikte renginde de koyulaşma gerçekleşir. Bu bozunma ürünleri polar bileşikler olarak sınıflandırılır ve kızartılan gıdanın rengine, kokusuna ve tadına olumsuz etki eder. Yemeklik yağların kullanım ömrü, genellikle 2-10 gün arasındadır ve sıklıkla yenilenmesinin gerekliliği, yüksek bir maliyet getirmektedir [31]. Bu nedenle kullanılmış kızartma yağının filtrasyonu; endüstriyel alanda, yemeklik yağların bozunmasını yavaşlatmak ve kullanım ömürlerini uzatmak üzere, etkin ve ekonomik bir yol olarak oldukça uzun süredir kabul gören bir yöntemdir. Pasif filtrasyon işleminde sadece yağda çözünmeyen katı gıda parçacıkları inert bir filtre ortamından süzülerek uzaklaştırılırlar. Burada filtre malzemesi çelik veya plastik elek, kartuş veya filtre kağıdı gibi gözenekliliği ve gözenek büyüklüğü bilinen

bir tek ince tabaka halinde (yüzey filtrasyonu) veya sentetik elyaf, perlit veya diatome toprağı gibi inert ve poröz malzemelerden oluşturulmuş bir yatak (derin filtrasyon) olabilir.

Aktif filtrasyonda pasif filtrasyondan farklı olarak kızartma sırasında oluşan ve yağda çözünen bozunma ürünlerinin bir kısmı da uzaklaştırılır. Aktif filtrasyon işlemi de emülsiyon kırma/faz ayırma ve adsorpsiyon olmak üzere iki farklı şekilde uygulanır. İlk yöntemde kullanılmış yağ, bir sulu çözelti ile temas ettirilerek safsızlıklar su fazına alınır ve bu faz daha sonra yağdan ayrılır. Adsorpsiyon yönteminde ise yağ bir veya birden fazla adsorplayıcı madde ile muamele edilerek bozunma ürünlerinin adsorban tarafından tutulması sağlanır ve daha sonra süzülerek ayrılır. Adsorplayıcı toz halinde veya bir elyaf kılıf halinde olabilir. Patent literatüründe kızartma yağlarının rejenerasyonu için kullanılan pek çok doğal ve sentetik adsorplayıcı formülasyonları bulunmaktadır [32]. Aynı amaçla ağartma toprağı, alumina, silis, aktif karbon, sentetik magnezyum silikat gibi çeşitli adsorbanların ve karışımlarının incelendiğı bilimsel makaleler de bulunmaktadır. Aşağıda, bu çalışmalara bazı örnekler verilmiştir.

Farag ve El-Anany kullanılmış kızartma yağındaki bozunma ürünlerinin giderilmesi üzerine yaptıkları çalışmada, adsorplayıcı olarak diatome toprağı, magnezyum silikat (Magnesol XL) ve kaolin kullanmışlardır. Soya, ayçiçek, hurma ve pamuk yağı numunelerini 180 °C’ de 12 saat sürekli olarak ısıttıktan sonra % 1, % 2 ve % 4 oranlarında adsorplayıcı ile 105 °C’ de 15 dakika karıştırarak ısıtma işlemi uygulamışlardır. Kullanılmış yağlarda koyu rengin giderilmesinde en etkili olan adsorplayıcının Magnesol XL olduğu tespit edilirken; asitliğin azalmasında soya ve pamuk yağı numunelerinde her adsorplayıcının aynı etkiyi gösterdiği belirlenmiştir. Ayçiçek yağının asitliğinin giderilmesinde kaolin en etkili olurken; hurma yağında Magnesol XL’ in yaklaşık % 75 asit giderme oranı ile ilk sırada yer aldığı görülmüştür. Isıtma işlemi sonrasında yağların polimer madde içeriğı karşılaştırıldığında; diatome toprağı, Magnesol XL ve kaolinde, kullanılan adsorplayıcı konsantrasyonu ile (% 1 - % 2 - % 4) doğru orantılı olacak şekilde 1,11 - 1,67 - 3,33 kat oranında azalma olduğu saptanmıştır [33].

Bhattacharya ve çalışma arkadaşları, kullanılmış kızartma yağı rejenerasyonunda yağın % 10 oranında aktif karbon, alüminyum oksit, alüminyum hidroksit, aktifleştirilmiş kil, silika jel, Britesorb, Frypowder ve Magnesol kullanarak 150 °C’

de 15 dakika boyunca adsorpsiyon uygulamışlardır. Serbest yağ asidi miktarının giderilmesinde en etkili olarak % 59,06 oranıyla alüminyum hidroksit tespit edilirken, Magnesol % 55,49 oranıyla ikinci en etkin adsorplayıcı olmuştur. Yağ içindeki toplam polar madde miktarı incelendiğinde ise, silika jelin en etkin adsorplayıcı olduğu saptanmıştır [34].

Kızartma yağlarında farklı miktarlardaki Magnesol XL' nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon performansını inceleyen bir diğer çalışma 2005 yılında Ataç tarafından yapılmıştır. Adsorplayıcı madde miktarının artışına bağlı olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde, yağ içindeki serbest yağ asidi ve toplam polar madde içeriklerinin azaldığı belirlenmiştir. 150 °C' ye kadar yükselen adsorpsiyon işleminde, asit değerinde giderek azalma olduğu tespit edilirken, bunun yanı sıra toplam polar madde miktarı 100 °C' den sonra artmaya başlamıştır. Araştırmacı, bu artışın magnezyum silikatın adsorpsiyon işlemi sırasında aynı zamanda katalizör görevi yaparak yağın oksidasyonunu hızlandırmasından kaynaklandığını tespit etmiştir [35].

Bir Amerikan patent çalışmasında, gıda uygulamalarında kullanılabilirliği kabul gören bir magnezyum silikat örneğinin sahip olması gereken özellikler şöyle verilmektedir:

- Nem: maksimum % 15
- Kızdırma kaybı: maksimum % 15 (kuru bazda)
- MgO: minimum % 15 (kızdırılmış bazda)
- SiO₂: minimum % 67 (kızdırılmış bazda)
- Çözünabilir tuzlar: maksimum % 3
- MgO:SiO₂ mol oranı: 1:1,36- 1:3,82 arasında
- Yüzey alanı: en az 300 m²/g, tercihen 400-600 m²/g arasında
- Partikül boyutu: >400 meş (ağırlıkça minimum % 75, tercihen % 85)

>40 meş (ağırlıkça maksimum % 15, tercihen % 5) [31].

1.2.4.2 Magnezyum silikatın biyodizelin saflaştırılmasında kullanımı

Biyodizel; bitkisel ve hayvansal yağların, yağ asidi esterlerini oluşturmak üzere (genellikle metil esterler), bir alkol ile (genellikle metanol ve bazen etanol ya da diğer alkoller) transesterifikasyonu sonucunda oluşan ürünün genel ismidir. Oluşan yağ asidi esterleri, petrokimyasal dizel yakıtlarinkine benzer yakıt özellikleri gösterirler ve dizel motorlarda alternatif dizel yakıt olarak doğrudan kullanılabilirler.

Transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda gliserin de açığa çıkar ve bunun biyodizelden ayrılması gerekir. Biyodizel, bu ayırma işleminden sonra yakıtın kalitesini bozan birtakım safsızlıklar içerir ve bunlar giderilmelidir. Bu safsızlıkların suda çözünebilen kısmı, genellikle biyodizelin su ile yıkanması ile giderilir. Fakat bu yöntem uygulandığında, suda çözünmeyen safsızlıklar biyodizelde kalmakta ve atık su çevresel bir problem oluşturabilmektedir.

Berriosa ve çalışma grubunun bir çalışmasında; biyodizel yakıtı saflaştırmak için üç ayrı yöntem kullanılmış ve yöntemlerin yeterlilikleri birbiriyle karşılaştırılmıştır. Bu yöntemler, su ile yıkama, iyon değiştirici reçine kullanımı ve katı adsorban olarak magnezyum silikat (Magnesol) kullanımıdır. Üç yöntem de, sıcaklık, konsantrasyon, çalkalanma derecesi gibi parametrelerin değiştirilmesiyle, çeşitli reaksiyon koşullarında denenmiştir. Rafine ve kullanılmış yemeklik yağ kullanılarak, iki ayrı biyodizel yakıt elde edilmiş ve denemeler her iki yakıt üzerinde de yapılmıştır. Magnesol' ün kullanıldığı denemeler; Magnesol' ün konsantrasyonunun, saflaştırılacak yakıtın ağırlıkça % 0,25, 0,50, 0,75 ve 1' i olduğu durumlarda, oda sıcaklığında ve 60 °C' ta gerçekleştirilmiştir. Magnesol ve yakıt karışımı, 10, 20 ve 30 dakika olarak değişen temas süresinde, çalkalayıcıda bekletilmiştir. İşlem sonunda ise vakum altında süzülerek, son ürün elde edilmiştir. Magnesol nem çeken bir madde olduğu için, ek olarak yapılan bazı denemelerde, bir gece süresince 100 °C' da kurutulmuş olan Magnesol kullanılmıştır. Kurutulmuş ve nemli Magnesol' ün verdiği sonuçlar da birbiriyle karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları aşağıda verilmiştir.

İlk ayırma basamağında, ortamdaki gliserinin olabildiğince giderilmesinin (çöktürme veya santrifüjleme yolu ile) ve metanolün de flaş ayırma veya benzer bir yöntemle giderilmesinin mutlaka gerektiği tespit edilmiştir. Bu basamağın uygulanması, adsorbanın doygunluğa erken ulaşmasını önlemek için önemli bir gerekliliktir.

Gliserinden ayrılan biyodizelin, biyodizel yakıt için düzenlenmiş Avrupa Standardı'nda (EN 14214) belirlenen saflık düzeyine gelmesi, yalnızca su ile yıkama yöntemi kullanıldığında mümkün olmuştur. Fakat bu yöntem kullanıldığında, büyük su ihtiyacı ve maliyeti, emülsiyon oluşumu, atık su problemi ve son ürünün kurutulması gerekliliği gibi sorunlar da ortaya çıkmaktadır.

İki farklı iyon değiştirici reçine kullanılmış olup, her iki durumda da serbest gliserin düzeyi, EN 14214 Standardı'nda belirlenmiş olan düzeye (maksimum % 0,02) çok yaklaşmıştır (rafine yağdan elde edilen biyodizel yakıt için % 0,04 ve kullanılmış yağdan elde edilen için % 0,03). Buna karşılık, her iki reçine için de metanolü giderme kapasitesi oldukça düşüktür (yaklaşık 20 L biyodizel/kg reçine).

Magnesol uygulamasında, metanolün giderilmesi yönünden en iyi sonuçlar 60 °C'da, Magnesol'ün en yüksek konsantrasyonu kullanıldığında elde edilmiştir ve reçineye göre daha iyidir (rafine yağdan elde edilen biyodizel yakıt için % 0,51'e ve kullanılmış yağdan elde edilen için % 0,8'e düşürülmüştür). Fakat denemelerin hiçbirinde, EN 14214 Standardı'nda belirlenmiş düzeye (maksimum % 0,2) gelinebilmiştir. Serbest gliserin ve sabunun giderilmesi bakımından, kurutulmuş veya nemli Magnesol kullanımı arasında önemli bir fark görülmemiştir. Gliserin ve sabun konsantrasyonunu düşürmek için, biyodizel yakıtın en az % 0,75'i kadar Magnesol ile en az 10 dakika boyunca temas halinde bulundurulması gerekmektedir.

Üç saflaştırma yöntemi ile de, gliserin ve özellikle sabun başarılı bir şekilde giderilebilmektedir. Sadece su ile yıkama yöntemi, metanolü daha etkin olarak gidermektedir. Fakat gliserid, asit veya yağ stabilite indeksi (OSI) değerlerinin düşürülmesi yönünden, hiçbir yöntem yeterince etkin değildir. Kuru yıkama (Magnesol veya iyon değiştirici reçine kullanımı) yöntemlerinin her ikisi de, çözünmüş su içeriğini düşürememektedir. Farklı iki kaynaktan elde edilen biyodizel yakıtların saflaştırılması için, üç yöntem sonucunda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Buna dayanarak, bu yöntemlerin herhangi bir biyodizel üretiminde test edilebileceği öne sürülmüştür. Ayrıca, tüm yöntemler için reaksiyon koşullarının değiştirilmesi önemli farklar yaratmamıştır [36].

1.2.4.3 Magnezyum silikatın çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanımı

Çevre ve Mineral Mühendisliği alanlarındaki öneminden dolayı, metal iyonları adsorpsiyonunda silikat minerallerinin kullanılması ile ilgili çalışmalar oldukça ilgi

görmektedir. Fakat bu konuda, hidrofilik ve doğal olarak hidrofobik olan silikatların davranışlarını karşılaştıran çalışmalar sınırlı sayıdadır.

Huang ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında, hidrofilik kuartz (SiO_2) ve hidrofobik talk ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) model adsorbanlar olarak, kurşun ve kadmiyum ise endüstriyel uygulamalardaki önemlerinden dolayı, adsorblanan metal iyonları olarak seçilmiştir. Araştırmanın odağı, hidrolizlenebilir kurşun ve kadmiyum iyonlarının eklenmesine göre, kuartz ve talkın katı-sıvı arayüzeyindeki davranışlarını pH' ın bir fonksiyonu olarak belirlemektir. Arayüzey davranışları hakkındaki bilgi, adsorpsiyon kapasitesi, zeta potansiyel ve süspansiyon bulanıklığı gibi birtakım arayüzey özellikleri ölçülerek elde edilmiştir. Özellikle üzerinde durulan konulardan biri, çeşitli metal iyonlarının adsorplanmasında, yüzey heterojenliği ve hidrofobikliğin kuartz ve talkın arayüzey davranışlarına olan etkisidir. Bir diğeri ise, adsorpsiyon kapasitesi, zeta potansiyel, süspansiyon bulanıklığı ve çözelti kimyası gibi arayüzey özellikleri arasındaki ilişkinin, eşzamanlı ölçümler yapılarak belirlenmesidir.

Sonuç olarak, kristal kimyası, yüzey heterojenliği ve yüzeydeki fonksiyonel gruplarının farklılığı nedeniyle, kuartz ve talkın Pb(II) ve Cd(II) iyonları varlığındaki arayüzey davranışlarının farklılık göstermesidir. Adsorpsiyon kapasitesi, zeta potansiyel ve süspansiyon yoğunluğu arasındaki ilişkinin, kuartz kullanılan durumda, talk kullanılabildiği göre daha iyi olduğu belirlenmiştir. Kuartz süspansiyonlarının kararlılığının, hidrolizlenebilir metal iyonlarının eklenmesiyle değiştiği görülmüştür. Kuartz süspansiyonu kararlılığı ile zeta potansiyelinde gözlenen değişim arasında bir ilişki kurulabilmiştir. Fakat talk süspansiyonları, çalışılan şartlarda kararlılık göstermemiştir. Araştırmacılar bu durumun, talkın doğal hidrofobikliği ve heterojenliğinden kaynaklanan hidrofobik katılma ve heterokoagülasyon nedeniyle olabileceğini savunmuştur [3].

Parks ve çalışma arkadaşları, doğal sulardaki borun daha fazla giderilebilmesi için, sertlik giderilmesi sırasında magnezyum silikat çöktürme ve borun bu amorf magnezyum silikat katısı üzerinde adsorplanması uygun bir yöntem olarak önerilmektedir. Sert sulardaki Mg:Si mol oranı 6:1' den daha az olduğunda, sertlik giderme sırasında amorf magnezyum silikat çöktürülerek, sudaki silis giderilir. Çöken magnezyum silikat, sitokiyometrik olarak forsterit (Mg_2SiO_4) minerali ile benzerlik gösterir. Sudaki borun giderilmesi ise, bu çöken magnezyum silikat yüzeyinde adsorplanması ile olur. Sertlik gidermeden önce daha yüksek

konsantrasyonda magnezyum silikat çöktürebilmek için, Mg:Si mol oranı limit değerine bağlı olarak, gerekirse suya magnezyum veya silis eklenebilir. Bu işlem sırasında pH' ı 10,8 civarına ayarlamak da gereklidir.

Deniz suyu için ise bu yöntemin pek iyi sonuç vermediği görülmektedir. Deniz suyundaki ortalama magnezyum, silis ve bor konsantrasyonları sırasıyla, 1, 290, 2,9 ve 4,5 mg/L' dir. Başlangıç deneyleri göstermiştir ki; sertlik gidermek için sodyum silikat veya sodyum hidroksit kullanıldığında, giderilebilen borun yüzdesi birbirine yakın değerdedir (sırasıyla % 59 ve 56), fakat bor giderme işlemi için kullanılması gereken sodyum hidroksitin 1/4' ü kadar sodyum silikat kullanmak yeterli olabilmektedir (11,5 mmol/L Na₂SiO₂' ye karşılık 43 mmol/L NaOH). Deniz suyunun çoklu bileşimi, çözünmüş toplam katı konsantrasyonunun yüksek olması veya deniz suyunun içerdiği başka özellikler nedeniyle, deniz suyundaki boru gidermek için bu çalışmada anlatılan yöntemi kullanmak, yeterince etkili bir sonuç vermemektedir [37].

Wang ve çalışma arkadaşlarının çalışmasında, hidrotermal olarak oyuk nanoküre ve nanotüp yapısında poröz magnezyum silikat sentezlenmiştir. Önceki bölümde, bu çalışmada magnezyum silikatın hangi yöntemle ve hangi şartlarda üretildiği anlatılmış olup, hidrotermal üretim yöntemlerine örnek olarak gösterilmiştir.

Anlatıldığı şekilde üretilen nano-magnezyum silikatlar, genellikle 200-400 m²/g BET yüzey alanına sahiptir. İyon değiştirme kapasiteleri ile ilgili yapılan araştırma göstermiştir ki, bu yapılar sulardaki Pb²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ gibi ağır metallerin adsorplanmasında mükemmel bir potansiyele sahiptir. Ayrıca, başka kullanım alanları bulmaları da beklenmektedir [30].

1.2.4.4 Magnezyum silikatın boyalarda renk maddesi olarak kullanımı

Lateks boyalar; kaplama etkinlikleri, opaklaştırma özellikleri ve kullanım kolaylıkları nedeniyle çok tercih edilir. Örneğin SPRED SATIN, bir SCM topluluğu markası olarak tipik bir lateks emülsiyon boyayı karakterize eder. Opaklaşmış lateks emülsiyon boyalar, genellikle su, opaklaştırıcı pigment, dolgu pigmenti, sulu bileşimde film oluşturan lateks, genellikle şekillendirici ajanlar ve dispersiyon yardımcıları içerir. Diğer geleneksel lateks boya bileşenleri; pestisitler, akış kontrol ajanları, koku vericiler, köpük kırıcılar, donma önleyici ajanlar, pH tamponları olabilir.

En yaygın opaklaşmış lateks emülsiyon boyaların başlıca özelliği, opaklaştırıcı pigment olarak titanyum dioksit içermeleridir. Bir Amerikan patentinde, lateks boyanın bileşimine opaklaştırıcı pigment olarak titanyum dioksit ile birlikte poröz sentetik magnezyum silikatın katılmasıyla, dayanıklı bir opaklaşma elde edildiği gösterilmiştir. Hatta titanyum dioksit yerine tamamen poröz sentetik magnezyum silikat kullanıldığında da mükemmel bir opaklaşma sağlanabilir. Bunun yanında, boyanın diğer fiziksel özellikleri de korunur. Poröz olmayan magnezyum silikatlar, yağ bazlı boyalarda kullanıldığında opaklaştırıcı özellikleri göstermedikleri veya çok az gösterdikleri için, bu buluş ayrıca dikkate değerdir.

Bu çalışmada, opaklaşmış lateks emülsiyon boyanın opaklaştırıcı pigment içeriği, kuru katı bazda hacimce % 5-50 arasında değişmektedir. Titanyum dioksit ve poröz sentetik magnezyum silikat içeren opaklaştırıcı pigment karışımı, kuru katı bazda hacimce % 1-30 arasında poröz sentetik magnezyum silikat içermektedir. Magnezyum silikatın ortalama partikül büyüklüğü 5-20 μ arasında, gözenekliliği hacimce % 30-80 arasında, gözenek genişliği çoğunlukla 0,03 ve 0,9 μ arasında ve yüzey alanı 80-300 m²/gram arasında değişmektedir [38].

1.2.4.5 Magnezyum silikatın polimerlerde dolgu maddesi olarak kullanımı

Mineral dolgu maddelerinin polimerlerin özelliklerini güçlendirme potansiyelleri, bu minerallerin hidrofilik yüzeylerine kısmen ya da tamamen hidrofobik özellik kazandırılarak artırılabilir. Bu amaçla çeşitli modifikasyon ajanları kullanılabilir ve dolgu maddesi ile polimer arasındaki etkileşimi (organofilik transformasyon) artırmak için de birkaç farklı yöntem uygulanabilir. Kullanılan teknikler; modifikasyon bileşiklerinin adsorpsiyonu yardımı ile dolgu maddesinin yüzeyel tabaka türünün değişimi, modifikasyon bileşiklerinin dolgu maddesinin yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu veya dolgu maddesini bu modifikasyon bileşiklerinin çözeltileri ile muamele ederek dolgu maddesinin yüzey özelliğini değiştirmek şeklinde olabilir. Yüzey modifikasyonundan sonra, mineral dolgu maddelerinin suda ıslanması zorlaşır ve polar olmayan organik maddelere karşı afinitesi artar. Bu durum, bileşimine katıldıkları polimerlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirmeleri bakımından avantaj sağlar (daha yüksek gerilme direnci, kopma direnci ve modül değerleri gösterirler). Bu şekilde üstün özelliklere, dolayısıyla çeşitli kullanım potansiyeline sahip kauçuk ürünler elde edilebilir. Bununla birlikte, kauçuk

karişımlarının işlenmesinde de kolaylıklar gözlenir (daha kısa hazırlama zamanı, daha kolay şekil verebilme, daha gelişmiş gerilme ve enjeksiyon  zellikleri) [8].

Krysztafkiewicz ve çalışma arkadaşları, kaynağı Güney Kore maden yatakları olan ve mikronize edilmiş talk mineralinin modifikasyonu için dört yöntem önerilmektedir. Bu modifikasyonlar, polioksietilenglikol, yüzey aktif maddeler, silan ve titanat bağlayıcı ajanlar kullanılarak yapılmıştır. Modifikasyonlar sonucunda, polimerin yapısına katılan talkın aktivitesi artmıştır. Bu işlemlerden sonra, talkın su ve benzendeki ıslanabilirliği kalorimetrik bir yöntemle  l  lm şt r. Böylelikle talk yüzeyinin kaplanması ve dalma ısısı arasındaki ilişki belirlenmiştir. Ardından, modifiye edilmiş talk mineralinin kauçuk karişımına (bütadien-stiren kauçuk (SBR)), poli vinil klorür (PVC) ve yüksek dispersiyona sahip boyalara uygulamaları denenmiştir. Çalışmanın sonuçları aşağıda özetlendiği gibidir.

Önerilen yönteme göre, dolgu maddesinin modifikasyon ajanının çözeltisi ile etkin olarak ıslatılması için, özel olarak tasarlanmış yarı teknik ölçekli bir kariştırıcı kullanılmalıdır.

Talk yüzeyine uygulanacak olan silan bağlayıcı ajanlar için metanol-su (4:1)   zeltisinin; titanat bağlayıcı ajanlar için CCl₄   zeltisinin ve yüzey aktif maddeler için sulu çözeltiler kullanılmalıdır.

Uygulanan tüm modifikasyon ajanları, talk yüzeyinin hidrofobik özellik kazanmasını artırır. Modifikasyonda kullanılan ajanların miktarlarının artmasıyla birlikte, yüzey adsorpsiyonu da kademeli olarak artar.

 zellikleri en iyi şekilde güçlendirilmiş SBR ebonitler, dolgu maddesi olarak sülfanil silan veya izostearoil titanat ile modifiye edilmiş talk kullanıldığında elde edilmiştir. Uygulanan her iki ajan da sadece hidrofobikliği artırmakla kalmamış, en önemlisi, yüzeyin sülfanil ve izostearoil fonksiyonel grupları ile kaplanmasını sağlamıştır. Bu fonksiyonel grupların polimer ile etkileşimi, kauçuğun mekanik özelliklerini güçlendirmiştir.

PVC için en iyi güçlendirici özellikler, metakriloksilan veya izostearoil titanat ile modifiye edilmiş talk kullanıldığında elde edilmiştir [8].

Torro-Palau ve çalışma arkadaşları, doğal olarak hidrate yapıda bir magnezyum silikat olan sepiyolit, poliüretan (PU) yapıştırıcı formülasyonlarında dolgu maddesi olarak kullanımı ile ilgili araştırma yapmıştır. Sepiyolit, elyaf yapısına ve

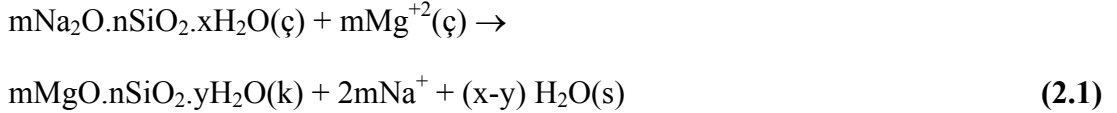
gözenekliliğine bağlı olarak çeşitli uygulamalarda kullanılır. Sepiyolitın genel formülü, $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir.

Daha önce gerçekleştirilmiş bazı çalışmalarda, sepiyolitın solvent bazlı PU yapıştırıcı formülasyonlarında dolgu maddesi olarak kullanımı yer almıştır. PUya sepiyolitın eklenmesi ile, polimer ve dolgu maddesi partiküllerinin arasındaki etkileşime bağlı olarak, PUnun performansının arttığı öne sürülmüştür. Bu hipotezi desteklemek üzere, bu çalışmada sepiyolitın yapısı termal işlem ile modifiye edilmiştir. Burda amaçlanan, polimer ile etkileşimin derecesini değiştirmektir.

Bir sepiyolit numunesi, yapısını modifiye etmek için 550 ve 1000 °C’ de ısıtılmış, solvent bazlı PU yapıştırıcıda dolgu maddesi olarak kullanılmıştır. İşlem görmüş sepiyolit XRD ve IR spektroskopisi ile karakterize edildiğinde, sepiyolitın yapısındaki suyun gözeneklerden dönüşümsüz olarak ayrıldığı ve sepiyolitın yapısının değiştiği belirlenmiştir. Sıcaklık artışı, sepiyolitın yapısında değişmeye neden olmuştur. Dolgu maddesi ile yüklenen PU yapıştırıcının reolojik, mekanik, termal ve adhezyon özellikleri ölçülmüştür. İşlem görmüş sepiyolitın PU yapıştırıcının yapıştırıcı özelliğini işlem görmemiş sepiyolite göre azalttığı, işlem sıcaklığındaki artışın da bu farklılığı artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, işlem görmüş sepiyolitın yapısının bozulması ve yüzeydeki silanol gruplarının yokolması nedeniyle, PU filmin mekanik ve termal mekanik özelliklerinin iyileştirilmesindeki etkisinin de daha az olduğu görülmüştür [39].

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki magnezyum silikat hidratların 2.1 eşitliğinde verilen reaksiyona göre çöktürme yöntemi ile sentezlenmesi incelenmiştir.



Sentez için silikat kaynağı olarak pirinç üretiminin bir yan ürünü olan pirinç kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisi ve magnezyum kaynağı olarak deniz suyundan tuz üretiminden arta kalan tuzla atık çözeltisi kullanılmıştır.

2.1 Reaksiyonda Kullanılan Hammaddeler ve Diğer Kimyasallar

- **Pirinç kabuğu külü**

Bu çalışmada hammadde olarak kullanılan pirinç kabuğu külü, Trakya-İpsala’ da kurulu olan Yetiş Çeltik Fabrikası’ ndan temin edilmiştir. Fabrikada, pirinç kabuğu külünü üretmek üzere tasarlanmış bir fırında 900 °C sıcaklıkta yakılan pirinç kabukları, hemen hemen tüm Türkiye’ de üretilen çeltik kabuklarıdır. Pirinç kabuğu külünün kimyasal analizinin sonuçları, aynı pirinç kabuğu külü kullanılarak daha önce yapılmış bir çalışmadan alınmıştır ve Çizelge 2.1’ de verilmiştir. Metalurji ve Malzeme Bölümü analiz laboratuvarında gerçekleştirilen kimyasal analizde, pirinç kabuğu külünden alınan örnek soda ergitmesi ile çözeltiye alınmıştır. Çözeltideki metaloksit bileşimleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Karbon içeriği ise karbon tayin cihazında numunenin yakılması ile oluşan karbondioksit miktarı ölçülerek yapılmıştır. Ayrıca, pirinç kabuğu külü 110 °C sıcaklıktaki etüvde kurutularak nem tayini ve 1100 °C sıcaklıktaki fırında yakılarak kül tayini yapılmıştır. Çizelge 2.1’ de verilen değerlere göre, oksit bileşenlerin numunenin % 84,6’ sını oluşturduğu görülmektedir. Oysa, 1100 °C’ de yakılan numunenin kül içeriği % 88 olarak bulunmuştur. Yaş yöntemle elde edilen sonuçların daha

düşük olmasının nedeni, kabuğun 900 °C’ de yakılmasından dolayı silisin (SiO_2) bir kısmının kristal yapıya dönüşmesi ve böylelikle numunenin çözeltiye tamamen alınamamış olması olabilir. Ancak kül analizi daha güvenilir bir yöntem olduğundan, deneylerde kullanılan pirinç kabuğu külünün yaklaşık olarak % 84 SiO_2 , % 4 diğer oksitler, % 0,8 nem % 11,2 oranında yanmamış karbon içerdiği söylenebilir [40].

- **Pirinç kabuğu külünden sodyum silikat çözeltisinin elde edilmesi**

Pirinç kabuğu külündeki silisin (SiO_2), sodyum silikat ($\text{mNa}_2\text{O} \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$) halinde ekstrakte edilmesi için daha önce yapılmış bir çalışmada belirlenen koşullar kullanılmıştır [40]. 50 g pirinç kabuğu külü, 300 mL 2 N NaOH çözeltisi ile geri soğutucu altında ve manyetik olarak karıştırılarak 150 dakika kaynatılmış, karışım filtre ortamı olarak kalitatif filtre kağıdı kullanılarak vakumda süzölmüştür. Kalan katı önceki ile aynı katı/sıvı oranında olmak üzere deiyonize su ile ikinci kez ekstrakte edilmiş ve bu kademedede elde edilen süzöntü de ilk süzöntüye eklenmiştir. Ekstraksiyon işlemi aynı koşullarda birkaç kez tekrarlanarak elde edilen stok çözelti depolanmıştır.

$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar oranı 1,94 olan ve çok küçük taneli çözünmeyen katı tanecikleri az miktarda içeren stok sodyum silikat çözeltisi, gözenek çapı 0,45 μm olan membran filtreden süzölmüş; $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar oranının sentez için belirlenen 3,30 değerine çıkarılması ve Na_2O ve SiO_2 derişimlerinin istenen değerlere ayarlanması için gerekli miktarda HCl çözeltisi (4,83 mL % 37’lik HCl/100mL orijinal stok çözelti) ile kısmen nötürleştirilmiş ve çözelti SiO_2 derişiminin % 5 olmasını sağlayacak şekilde, gerekli miktarda deiyonize su (49,24 mL/100mL orijinal stok çözelti) ile seyreltilmiştir.

Kullanılan pirinç kabuğu külü, elde edilen stok çözelti ve bileşimi sentez için ayarlanan sodyum silikat çözeltisinin bileşimleri Çizelge 2.1, 2.2 ve 2.3’ te verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Pirinç kabuğu külünün bileşimi [40].

Nem (%)	0,8
Kül (%)	88,0
SiO ₂ (%)	80,8
CaO (%)	1,94
MgO (%)	0,95
Fe ₂ O ₃ (%)	0,43
Al ₂ O ₃ (%)	0,47
C (%)	6,58

Çizelge 2.2 : Stok çözelti bileşimi.

SiO ₂ (%)	9,91
Na ₂ O (%)	5,72
H ₂ O (%)	84,37
SiO ₂ / Na ₂ O (molar)	1,94

Çizelge 2.3 : Sentezde kullanılan sodyum silikat çözeltisi bileşimi.

SiO ₂ (%)	5,00
Na ₂ O (%)	1,56
H ₂ O (%)	93,44
SiO ₂ / Na ₂ O (molar)	3,30

- **Tuzla atık tuz çözeltisi**

İzmir Çamaltı Tuzlası'nın 2009 yılı tuz üretimi sonunda kalan çözelti­lerden temin edilen tuzla atık tuz çözeltisi su ile belli bir oranda (yaklaşık1/2) seyreltilip, gözenek çapı 0,45 µm olan membran filtreden süz­üldükten sonra sentezde kullanılmıştır. Tuzla atık çözeltisinin bileşimi, kimyasal analizle ayrıca saptanmamıştır. Bu çözeltilerin bileşimini göstermek üzere, daha önce yapılan bir çalışmadan elde edilen sonuçlar Çizelge 2.4' te verilmektedir. Sentez için seyreltilen çözeltinin kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimi ise Çizelge 2.5' te verilmektedir.

Çizelge 2.4 : Tuzla atık çözeltisi bileşimi [41].

Na (% ağı)	4,45
K (% ağı)	0,95
Mg (% ağı)	3,77
Ca (% ağı)	0,00
Cl (% ağı)	14,57
SO ₄ (% ağı)	4,71
Yoğunluk (g/ml)	1,2573

Çizelge 2.5 : Seyreltilmiş çözelti bileşimi.

Na (% ağı)	3,61
K (% ağı)	0,78
Mg (% ağı)	1,08
Ca (% ağı)	0,01
Cl (% ağı)	8,42
SO ₄ (% ağı)	1,45
Yoğunluk (g/ml)	1,1207

- **Kullanılan kimyasal malzemeler**

Saf maddeler kullanılarak gerçekleştirilen sentezde analitik saflıkta sodyum silikat çözeltisi (% 27 SiO₂, % 8 Na₂O Sigma-Aldrich) ve MgSO₄.7H₂O (Merck); tüm kimyasal analizlerde yine analitik saflıkta kimyasallar EDTA (Merck), NaOH (Merck), NaCl (Merck), Na₂SO₄ (Merck), CaCO₃ (Merck), AgNO₃ (Merck), BaSO₄ (Merck), BaCl₂ (Merck), NH₄OH (% 25 Merck), HNO₃ (% 65 Merck), HCl (% 37-fuming-Merck), HF (% 38-40 Merck), H₂SO₄ (% 95-98 Merck), Hg(SCN)₂ (Merck), Hg(NO₃)₂.H₂O (Merck), NH₄Fe(SO₄)₂.12H₂O (Merck), CH₃OH (Merck), C₃H₈O₃ (% 87 Merck) kullanılmıştır. Tüm reaksiyonlarda ve analizlerde 0,067 mS/cm iletkenlik değerindeki (Purelab-ELGA cihazından sağlanan) deiyonize su kullanılmıştır.

2.2 Deneysel Yöntem

Doğal magnezyum silikatlar ve bunların sentetik eşdeğerleri, diğer birçok amaçla kullanımları yanında, adsorblayıcı özellikleri nedeniyle kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorblayıcı olarak kullanımlarında tane boyutu, tane boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, gözeneklilik gibi fizikokimyasal özellikleri önem taşımaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada sentez koşullarının elde edilen ürünün kimyasal yapısı, tane boyutu ve yüzey alanı üzerindeki etkileri kesikli olarak yürütülen deneylerde sistematik bir şekilde incelenmiştir. İncelenen ana parametreler, reaktanların besleme hızları, reaksiyon karışımının derişimi (karışımın su ile seyreltilme oranı), ve reaksiyon süresidir. Bu parametreler dışında reaksiyonda ultrases uygulanmasının ürün özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deney koşulları Çizelge 2.6’ da verilmektedir.

Çizelge 2.6 : Deneylerde uygulanan koşullar.

Deney No	*Reaktan Miktarı (ml)	*Reaktan Besleme Hızları (ml/dak.)	Su (ml)	Toplam Reaksiyon Süresi (dak.)	Ultrases	
					Süre (dak.)	Enerji (kJ)
D1	140	8	100	60	-	-
D2	140	8	100	60	54	91
D3	140	8	200	60	-	-
D4	140	8	200	60	54	91
D5	140	4	100	60	38	62
D6	140	4	200	60	50	85
D7	140	4	200	120	111	130
D8	140	4	100	120	98	108
D9	140	8	100	120	106	163
D10	140	8	200	120	102	171

* Pirinç kabuğu külü kullanılarak hazırlanan sodyum silikat ve tuzla atık çözeltisinin her biri için

Atık bazlı pirinç kabuğu külü ve tuzla çözeltisi kullanılarak elde edilen magnezyum silikatın kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerine, bu maddelerden kaynaklanan safsızlıkların etkisini belirlemek amacıyla, analitik saflıkta sodyum silikat çözeltisi (% 27 SiO₂, % 8 Na₂O) ve magnezyum (Mg²⁺) kaynağı olarak magnezyum sülfat (MgSO₄.7H₂O) çözeltileri kullanılarak ek bir deney de gerçekleştirilmiştir (D11). D10 numaralı deney ile aynı koşullarda yapılan bu deneyde kullanılan sodyum silikat çözeltisi, SiO₂/Na₂O molar oranının sentez için belirlenen 3,30 değerine çıkarılması ve Na₂O ve SiO₂ derişimlerinin istenen değerlere ayarlanması için, gerekli miktarda

NaOH çözeltisi ile kısmen nötürleştirilmiş ve gerekli miktarda deiyonize su ile seyreltilmiştir (37,04 g saf sodyum silikat çözeltisine, 0,21 g NaOH ve 162,75 g deiyonize su eklenmiş olup, bu karışımın 140 mL' si sentezde kullanılmıştır). Daha önce belirlendiği gibi ağırlıkça % 1 Mg^{2+} içeren bir $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ çözeltisi hazırlayabilmek için ise, gerekli miktarda $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ uygun miktarda deiyonize su içerisinde çözülmüştür (20,53 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 179,47 g deiyonize suda çözülmüş olup, bu çözeltinin 140 mL' si sentezde kullanılmıştır). Ayrıca, deneylerin tekrar edilebilirliğini incelemek amacıyla D10 numaralı deneyin tekrarı olan D12 numaralı deney yapılmıştır. D11 ve D12 numaralı deneylerin gerçekleştirildiği koşullar da, Çizelge 2.7' de verilmektedir.

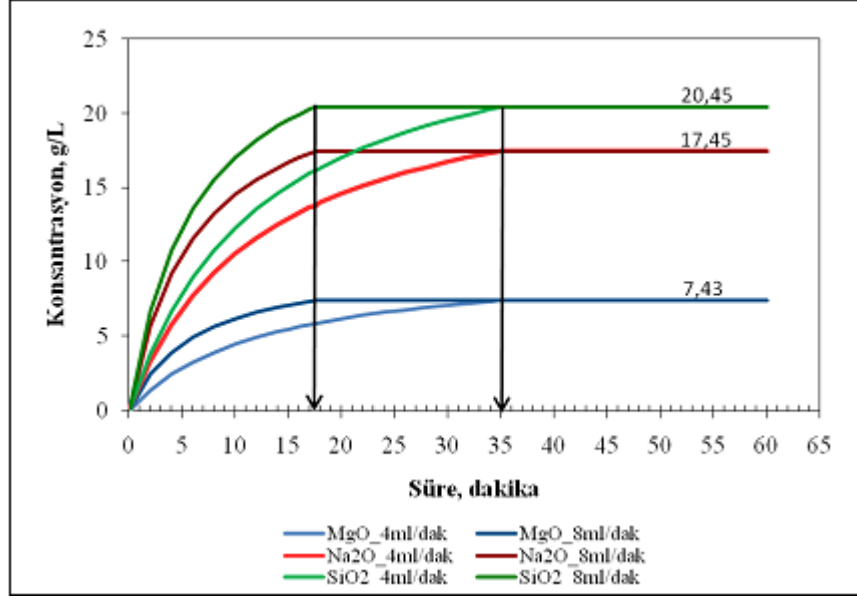
Çizelge 2.7 : D11 ve D12 numaralı deneylerde uygulanan koşullar.

Deney No	Reaktan Miktarı (ml)	Reaktan Besleme Hızları (ml/dak.)	Su (ml)	Toplam Reaksiyon Süresi (dak.)	Ultrases	
					Süre (dak.)	Enerji (kJ)
*D11	140	8	200	120	111	104
°D12	140	8	200	120	108	92

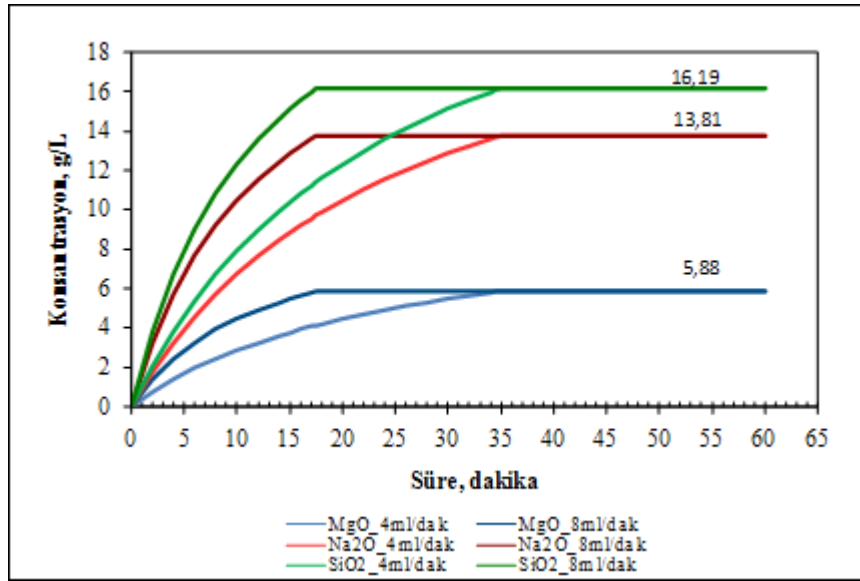
* Analitik saflıktaki kimyasallar ile yapılan deney

° D10 numaralı deneyin tekrarı

Tüm deneylerde reaktan miktarları sabit olup, reaksiyon karışımının toplam bileşimi seyreltme için kullanılan su miktarına ve bu bileşimin zamanla değişimi ise reaktan besleme hızına bağlı olarak değişmektedir. Bileşimi Çizelge 2.3' te verilen 140 mL sodyum silikat çözeltisinin ve bileşimi Çizelge 2.5' te bileşimi verilen 140 mL tuzla çözeltisinin tamamı, içerisinde 100 mL deiyonize su bulunan reaktöre beslendiğinde reaksiyon karışımının bileşimi 7,43 g/L MgO, 20,45 g/L SiO₂, 17,45 g/L Na₂O, 2,68 g/L K₂O, 34,77 g/L Cl, 5,99 g/l SO₄; SiO₂/Na₂O molar oranı 1,21, SiO₂/MgO molar oranı 1,83'tür. Seyreltme için reaksiyon başlangıcında reaktöre 200 mL deiyonize su beslendiğinde reaksiyon karışımının toplam bileşimi 5,88 g/L MgO, 16,19 g/L SiO₂, 13,81 g/L Na₂O, 2,12 g/L K₂O, 27,52 g/L Cl, 4,74 g/l SO₄; SiO₂/Na₂O molar oranı ise yine 1,21, SiO₂/MgO molar oranı 1,83'tür. Reaktör içindeki karışımın toplam bileşiminin besleme hızına bağlı olarak zamanla değişimi 100 mL seyreltme suyu ve 200 mL seyreltme suyu kullanıldığı durumlar için sırasıyla Şekil 2.1 ve 2.2' de görülmektedir.



Şekil 2.1 : Reaksiyon karışımının bileşiminin besleme hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam reaksiyon süresi: 1 saat, Su miktarı (seyreltme): 100 mL).



Şekil 2.2 : Reaksiyon karışımının bileşiminin besleme hızına bağlı olarak zamanla değişimi (Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam reaksiyon süresi: 1 saat, Su miktarı (seyreltme): 200 mL).

Reaktan miktarları ve kullanılan seyreltme suyu miktarı aynı olduğundan aynı toplam bileşim değerine 4 mL/dak ve 8mL/dak besleme hızlarında sırasıyla 35 ve 17,5 dakikada ulaşılmaktadır. Ancak, sentez sırasında karışımın sıvı fazındaki bileşen konsantrasyonlarının katı fazın yapısına ve çökme hızına bağlı olarak değişeceği; çökme (reaksiyon) hızı çok yüksek olduğundan sıvı fazdaki konsantrasyonların çok daha düşük değerlerde olacağı açıktır.

Şekil 2.3' te gösterilen deney sistemi 500 mL kapasiteli ceketli cam reaktör, mekanik bir karıştırıcı, bir termostat ve reaktan beslemesi için kullanılan peristaltik bir pompadan (IsmaTech sa MS-REGLO) oluşmaktadır.



Şekil 2.3 : Deney sistemi.

Sıcaklık (30 °C) termostattan reaktör ceketine devrettirilen su ile sabit tutulmuş ve reaksiyon sırasında reaksiyon karışımının sıcaklığı da ölçülerek kontrol edilmiştir. Buharlaşma kayıplarının önlenmesi için bir geri soğutucu kullanılmıştır. Çapı 7 cm olan pervaneli karıştırıcı elemanın reaktör tabanından yüksekliği ve karıştırma hızı (700 dev/dak) tüm deneylerde sabit tutulmuştur. Ultrases enerjisinin uygulandığı deneylerde, ultrases dalgaları reaktör içine daldırılan ultrases probu ile (Bandelin – Sonopuls HD 3200: 200 W maksimum çıkış gücü, 20 kHz frekans) sağlanmıştır.

Deney koşulları Çizelge 2.6' da verilen deneylerde belirli miktardaki su reaktör içinde reaksiyon sıcaklığına ısıtıldıktan sonra, sodyum silikat ve tuzla çözeltileri peristaltik pompa ile belirli besleme debilerinde reaktöre eş zamanlı olarak beslenmiştir. Beslemenin başlangıcı reaksiyon süresinin başlangıç anı (t_0) olarak kabul edilerek toplam reaksiyon süresi bir veya iki saat olarak değiştirilmiştir.

Ultrases uygulanan deneylerde probun karışıma daldığı (reaktör geometrisine, ultrases probun yüksekliğine ve reaktan besleme hızlarına bağlı olarak değişen) andan itibaren ultrases uygulanmaya başlanmış ve reaksiyon sonuna kadar devam ettirilmiştir.

Reaktan beslemesi bittiğinde, birinci saat sonunda ve reaksiyon sonunda karıştırma çok kısa durdurulup; çökelme olmadan homojen süspansiyon numuneleri alınarak tane boyut dağılımı, foton korelasyon spektroskopisi (dinamik ışık saçılımı) tekniğine dayanan ve He-Ne lazer kaynağı içeren Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instrument Co.) tane boyut dağılım cihazı ile belirlenmiştir. Deneylerde reaktan beslemesi bittiğinde ve reaksiyon süresi sonunda karışım pH'ı da kaydedilmiştir.

Reaksiyon süresi sonunda ise tüm karışım gözenek (porozite) numarası 3 olan cam filtrelerden süzülerek katı ürün ayrılmış, elde edilen katı süzüntüde Cl^- iyonları kalmayana kadar deiyonize su ile yıkandıktan sonra $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de etüvde bir gece kurutulmuştur. Cl^- iyonlarının kontrolü nitel olarak, süzüntüye gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisi eklenerek yapılmıştır. Kurutulan katı fazların tüm analizleri, denge nemine ulaşana kadar ortam sıcaklığında açıkta bekletildikten sonra yapılmıştır.

2.3 Analiz Yöntemleri

- **Nem tayini**

Denge nemine getirilen katı fazın belirli miktarı, $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tartıma getirilmiş olan platin kroze içerisinde, $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilerek, meydana gelen ağırlık kaybından katı fazın nem miktarı belirlenmiştir.

- **Kızdırma kaybı**

Denge nemine getirilen katı fazın belirli miktarı, $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tartıma getirilmiş olan platin kroze içerisinde, $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki fırında sabit tartıma gelinceye kadar bekletilerek, ağırlıkta meydana gelen azalma kızdırma kaybı olarak belirlenmiştir.

- **Sodyum silikat ($\text{mNa}_2\text{O} \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$) analizi**

1. Alkali analizi: Pirinç kabuğu külünden elde edilen sodyum silikat çözeltisinden alınan 10 mL numune deiyonize su ile 50 mL' ye tamamlanıp, metil oranj indikatörlüğünde ayarlı 0,5 N HCl ile titre edilmiştir. Harcanan HCl yardımıyla, çözeltinin alkali konsantrasyonu ve bunun karşılık geldiği sodyum oksit (Na_2O) miktarı hesaplanmıştır [42].

2. Silisyum dioksit (SiO₂) analizi: Toplam alkali tayini yapılan çözelti, bir porselen kapsüle alınarak, üzerine 25 mL derişik HCl eklenmiş ve çeker ocak altında kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı, üzerine 10 mL 1:1 HCl eklenerek tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Bundan sonra, kalıntının üzerine 10 mL 1:1 HCl ve 20 mL deiyonize su eklenerek, çözünebilen tuzların çözünmesi için kısa bir süre ısıtılmaya devam edilmiştir. Karışım, mavi band filtre kağıdı kullanılarak süzölmüştür. Filtre kağıdında kalan katı, içerdığı asit giderilinceye kadar belirli miktardaki sıcak su ile yıkanmıştır. Süzöntü, yıkama suyu ile birleştirilmiş ve önceki buharlaştırma işleminde kullanılan porselen kapsölde tekrar buharlaştırılmıştır. Kalıntı, 10 mL 1:1 HCl ile nemlendirilip kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra, tekrar 10 mL 1:1 HCl ve 20 mL deiyonize su eklenerek kısa bir süre ısıtılmıştır. Karışım, tekrar aynı koşullarda süzölmüş ve kalıntı belirli miktardaki sıcak su ile yıkanmıştır. İki süzme işleminin sonunda elde edilen kalıntılar, süzgeç kağıtları ile birlikte alınıp birleştirilerek, önceden 950 °C’ de sabit tartıma getirilmiş platin kroze içerisinde fırına konmuştur. Platin kroze içindeki süzgeç kağıdının sıçramaya sebep olmadan yanması için, fırın öncelikle yavaşça ısıtılmış ve 500 °C’ de 30 dakika beklenmiştir. Süzgeç kağıdı yandıktan sonra, fırının sıcaklığı 950 °C’ ye yükseltilmiş ve platin kroze, bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiştir. Platin krozenin ağırlığındaki artma yardımıyla, sodyum silikat çözeltisinin silisyum dioksit (SiO₂) yüzdesi hesaplanmıştır [42].

- **Magnezyum silikat (mMgO.nSiO₂.xH₂O) analizi**

1. Silisyum dioksit (SiO₂) analizi: Üretilen magnezyum silikatın SiO₂ içeriğinin bulunabilmesi için, öncelikle 0,5 gram civarında hassas olarak tartılan katı numune, platin kroze içerisine alınmış ve üzerine 2,5 gram sodyum karbonat (Na₂CO₃) eklenmiştir. Platin kroze, eritışı sağlamak üzere, kapağı kapalı olarak 950 °C sıcaklıktaki fırında 20 dakika bekletilmiştir. Fırından alınan platin kroze, 600 mL’ lik bir beher içerisinde bulunan 100 mL civarındaki deiyonize suyun içine konarak soğutulmuştur. Üzerine yaklaşık 30 mL derişik HCl yavaşça eklenirken, köpürmeden dolayı sıçrama olmaması için bir saat camı yardımıyla beherin üstü kapanmıştır. Beher bu şekilde bir süre ısıtılıp, eriyiğın platin krozeden

tamamen ayrılması sağlandıktan sonra, platin kroze ve kapağı beher içerisine deiyonize su ile yıkanarak dışarı alınmıştır. Beher içerisindeki su ve asit karışımı kuruluğa kadar buharlaştırılıp, üzerine 20 mL 1:1 HCl eklenmiş ve tekrar kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır.

Bundan sonra, kalıntı üzerine 20 mL 1:1 HCl ve 40 mL deiyonize su eklenerek, bir süre ısıtılmaya devam edilmiş ve çözünebilen tuzların çözünmesi sağlanmıştır. Bu karışım, kantitatif huni ve mavi band filtre kağıdı yardımıyla süzölmüştür. Süzgeç kağıdı üzerindeki kalıntı, belirli miktardaki sıcak su ile yıkanmış ve içerdığı asidin giderilmesi sağlanmıştır. Süzöntü ve yıkama suları birleştirilerek, belirli bir hacme tamamlanmış ve diğer iyonların analizleri için saklanmıştır. Kalıntı ise süzgeç kağıdı ile birlikte alınıp, daha önce 950 °C’ de sabit tartıma getirilmiş olan platin kroze içinde fırına konmuştur. Fırın, önce yavaşça 500 °C’ ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilen platin kroze içindeki süzgeç kağıdının yanması sağlanmıştır. Daha sonra fırın 950 °C’ ye ısıtılmış ve platin kroze bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiştir. Son olarak, platin krozenin ağırlığındaki artma belirlenmiş ve magnezyum silikatın SiO₂ yüzdesi hesaplanmıştır [43].

2. Magnezyum (Mg²⁺) analizi: Kompleksometrik EDTA titrasyonu yöntemi kullanılmıştır [44]. SiO₂ analizi sırasında elde edilen süzöntüden hazırlanan analiz çözeltilerinden alınan belirli miktardaki numunenin pH’ı önce 1 M NaOH çözeltisi ile pH-metre ile kontrol edilerek 7 civarına ayarlanmış, daha sonra Erchrom Black T indikatörü ve pH’ ın 10’ a ayarlanması için 10 mL tampon çözelti ilave (pH=10) ilave edilmiştir. Sonra 0,01 M EDTA çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. EDTA çözeltisinin sarfiyatı kullanılarak, çözeltinin Mg²⁺ içeriği ve katı faz için buna karşılık gelen MgO miktarı hesaplanmıştır.

- **Kalsiyum (Ca²⁺), sodyum (Na⁺) ve potasyum (K⁺) analizleri**

Reaktanlardan biri olan atık tuz çözeltisinden gelen Ca²⁺, Na⁺ ve K⁺ iyonlarının, üretilen katı magnezyum silikat yapısında tutulan çözelti veya katı yapısına doğrudan girerek eser miktarda bulunması beklendiğinden; silis analizi sırasında elde edilen süzöntüden hazırlanan çözeltide Ca²⁺, Na⁺

ve K^+ konsantrasyonları, Perkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP cihazı ile belirlenmiştir. Çözeltinin içerdiği iyonların konsantrasyon değerleri kullanılarak, üretilen magnezyum silikatın bu iyonları ne kadar içerdiği hesaplanmıştır.

- **Klorür (Cl^-) analizi**

Reaksiyon sırasında atık tuz çözeltisinden gelen Cl^- iyonlarının, üretilen katı magnezyum silikat üzerinde diğer iyonlar gibi eser miktarda tutulması beklendiğinden; belirli bir miktar magnezyum silikat numunesi, HNO_3 içerisinde hafifçe ısıtılarak çözülmüş ve belirli bir hacme tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltiye geçen Cl^- konsantrasyonu Thermo ELECTRON-Aquamate model UV Spektrofotometresi ile 460 nm dalga boyunda çalışılarak belirlenmiştir. Çözeltinin içerdiği Cl^- iyonu konsantrasyon değeri kullanılarak, üretilen magnezyum silikatın Cl^- içeriği hesaplanmıştır [45].

- **Sülfat (SO_4^{2-}) analizi**

Reaksiyon sırasında atık tuz çözeltisinden gelen SO_4^{2-} iyonlarının da, üretilen katı magnezyum silikat üzerinde diğer iyonlar gibi eser miktarda tutulması beklendiğinden; silis analizi sırasında elde edilen süzüntüden hazırlanan çözeltiye geçen SO_4^{2-} konsantrasyonu Thermo ELECTRON-Aquamate model UV Spektrofotometresi ile 420 nm dalga boyunda çalışılarak belirlenmiştir. Çözeltinin içerdiği SO_4^{2-} iyonu konsantrasyon değeri kullanılarak, üretilen magnezyum silikatın SO_4^{2-} içeriği hesaplanmıştır [46].

- **Suda çözünen madde analizi**

Denge nemindeki katıdan alınan 0,5 gram civarındaki numune önce 25 mL saf su içinde dağıtılarak ısıtıcı üzerinde 5 dakika kaynatılmış ve karışım mavi band filtre kağıdı yardımıyla süzülmüştür. Daha sonra filtre üzerinde kalan katı toplamı 25 mL olan sıcak suyun belirli porsiyonları ile filtre üzerinde yıkanmıştır ve tüm süzüntüler, 105 °C’de sabit tartıma getirilmiş bir porselen kapsüle alınmıştır. Süzüntüler kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra, kalıntıyı içeren porselen kapsül 105 °C’de etüvde

sabit tartıma getirilerek tartılmıştır. Porselen kapsülün ağırlığındaki fark hesaplanarak, üretilen magnezyum silikatın suda çözünen madde içeriği hesaplanmıştır [40].

- **Tane boyut dağılım analizi**

Tane boyut dağılımı, dinamik ışık saçılımına dayanan foton korelasyon spektroskopisi (PCS) prensibine göre ölçüm yapılan ve He-Ne lazer lambalı Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instrument Co.) cihazı ile yapılmıştır. Foton korelasyon spektroskopisinde saçılan ışının şiddetindeki değişime göre belirlenen diffüzyon katsayılarından süspansiyondaki partiküllerin hidrodinamik partikül çaplarının hesaplanması, $d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$ (Stokes-Einstein) eşitliğine dayanmaktadır. Eşitlikte, k:Boltzmann sabiti, T:sıcaklık, η :sıvı viskozitesi, D:diffüzyon katsayısı, d(H): hidrodinamik çap (partikül ile aynı diffüzyon katsayısına sahip bir kürenin çapı) olarak tanımlanmaktadır [47].

- **BET yüzey alanı ölçümü (Azot adsorpsiyonu)**

BET yüzey alanı ölçümleri, sıvı azot sıcaklığında (77 K) Micromeritics ASAP 2010 model adsorpsiyon analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Azot adsorpsiyonu analizlerine başlamadan önce, numuneler 410 K sıcaklıkta 24 saat süreyle vakum altında bekletilmişlerdir.

- **SEM analizi (Yüzey karakterizasyonu)**

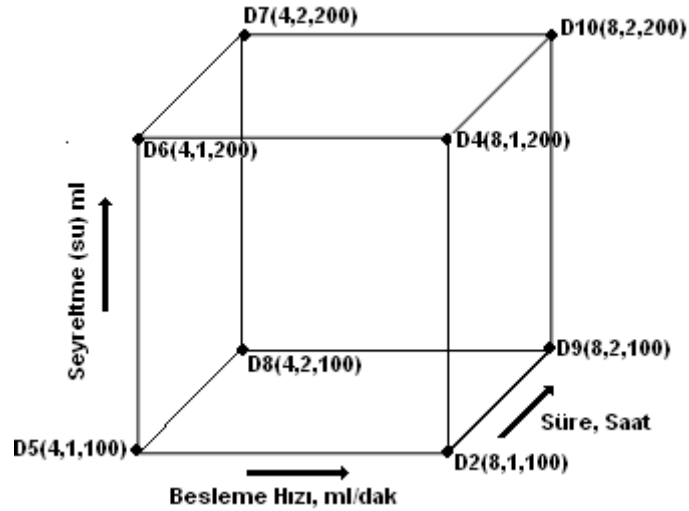
Katı numunelerin yüzey karakterizasyonu, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) (Jeol Jsm-6400) ile yapılmıştır. Toz numuneler, bir tablet yüzeyine yapıştırılan çift taraflı ve gözenekli bir karbon band üzerine yerleştirilip, 10-20 kV voltaj aralığında ve yüksek vakumda görüntüleri alınmıştır.

- **X-Işınları kırınım analizi**

PANalytical Xpert-PRO-MPD X-ışınları difraktometresi ile yapılan analizlerde, Cu-K α radyasyon kaynağı (40 kV, 40 kA) kullanılmıştır. 5-60° 2 θ aralığında ve 0,0167 °/s tarama hızında gerçekleştirilen X-ışınları kırınım analizi ile, katı numunelerin amorf yapıda oldukları belirlenmiştir.

3. SONUÇLAR

Ultrases enerjisi uygulanarak yürütülen sentezde, Şekil 3.1’ de gösterildiği gibi diğer parametrelerin sabit tutulmasıyla ve incelenen her parametrenin iki farklı değerinde olmak üzere 8 adet deney gerçekleştirilmiştir. Şekilde deney numaraları yanında parantez içinde verilen ilk rakamlar besleme hızını, ikinci rakamlar reaksiyon süresini ve üçüncü rakamlar reaksiyon ortamına ilave edilen su miktarını göstermektedir.



Şekil 3.1 : Ultrases uygulanan deneylerde parametreler.

3.1 Reaktan Besleme Hızı, Reaksiyon Süresi ve Reaksiyon Karışımının Toplam Derişiminin $m\text{MgO}.n\text{SiO}_2.y\text{H}_2\text{O}$ Yapısı ve Bileşimi Üzerindeki Etkisi

Şekil 3.1’den görüldüğü üzere D5-D2, D6-D4, D7-D10 ve D8-D9 diğer iki parametre sabit iken reaktan besleme hızının değiştiği ikili deney gruplarını göstermektedir. D5-D2, D6-D4, D8-D9 ve D7-D10 ikili deney gruplarında elde edilen katı fazların bileşimleri Çizelge 3.1’den Çizelge 3.4’e kadar verilmektedir. Katı fazların MgO, SiO₂ ve hidrat suyu bileşimlerinden $m\text{MgO}.n\text{SiO}_2.y\text{H}_2\text{O}$ yapısının belirlenmesi ile ilgili örnek bir hesaplama Çizelge 3.1’deki 4mL/dak besleme hızında elde edilen katı faz için aşağıda verilmektedir. Diğer tüm deneylerde de katı faz bileşimleri benzer şekilde belirlenmiştir.

Hesaplamaya Temel: 100 g katı (denge neminde)

MgO mol sayısı: (21,52 g)/(40 g/mol)=0,54 mol

SiO₂ mol sayısı: (54,62 g)/(60 g/mol)=0,91 mol

Hidrat suyu mol sayısı: (12,80 g)/(18 g/mol)=0,71mol

SiO₂/MgO molar oranı: 0,91/0,54=1,69

H₂O/MgO molar oranı: 0,71/0,54=1,32

mMgO·nSiO₂·yH₂O Yapısı: MgO 1,69SiO₂·1,32H₂O

Çizelge 3.1 : D5-D2: Reaktan besleme hızının ürün bileşimi üzerindeki etkisi
(Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam reaksiyon süresi: 1 saat, Su miktarı (seyreltme): 100 mL).

Reaktan Besleme Hızı	4 mL/dak (D5)	8 mL/dak(D2)
Ultras (süre/enerji)	38 dak/62Kj	54 dak/91 kJ
Denge Nemi (%)	12,56	12,35
Kızdırma Kaybı (%)	25,36	22,74
*Hidrat suyu (%)	12,80	10,40
MgO (%)	21,52	13,57
SiO ₂ (%)	54,62	63,22
Toplam Suda Çözünen (%)	2,30	4,76
Na (%)	0,62	0,66
K (%)	0,42	0,42
Ca (%)	0,15	0,06
SO ₄ (%)	0,00	0,00
Cl (%)	0,00	0,00
Reaktan Beslemesi Bitiminde Reaksiyon Karışımının pH' ı	8,87	8,68
Reaksiyon Sonunda Karışımın pH' ı	8,89	8,73
mMgOnSiO ₂ yH ₂ O Yapısı	MgO 1,69SiO ₂ ·1,32H ₂ O	MgO 3,11SiO ₂ ·1,7H ₂ O
BET yüzey alanı, m ² /g	234	351

* Hidrat suyu= Kızdırma kaybı – Denge nemi olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.2 : D6-D4:Reaktan besleme hızının ürün bileşimi üzerindeki etkisi (Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam reaksiyon süresi: 1 saat, Su miktarı (seyreltme): 200 mL).

Reaktan Besleme Hızı	4 mL/dak (D6)	8 mL/dak (D4)
Ultrases (süre/enerji)	50dak/85kJ	54 dak/90 K _j
Denge Nemi (%)	13,90	12,55
Kızdırma Kaybı (%)	27,50	24,63
*Hidrat suyu (%)	13,60	12,07
MgO (%)	19,75	20,65
SiO ₂ (%)	54,68	55,02
Toplam Suda Çözünen (%)	3,03	4,27
Na (%)	0,50	0,65
K (%)	0,44	0,58
Ca (%)	0,14	0,09
SO ₄ (%)	0,00	0,39
Cl (%)	0,00	0,00
Reaktan Beslemesi		
Bitiminde Reaksiyon	8,96	9,13
Karışımının pH' ı		
Reaksiyon Sonunda	8,89	9,08
Karışımın pH' ı		
mMgOnSiO ₂ yH ₂ O Yapısı	MgO·1,84SiO ₂ ·1,53H ₂ O	MgO·1,78SiO ₂ ·1,3H ₂ O
BET yüzey alanı, m ² /g	392	248

* Hidrat suyu= Kızdırma kaybı – Denge nemi olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.3 : D8-D9:Reaktan besleme hızının ürün bileşimi üzerindeki etkisi (Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam reaksiyon süresi: 2 saat, Summiktarı (seyreltme): 100 mL).

Reaktan Besleme Hızı	4 mL/dak (D8)	8 mL/dak (D9)
Ultrases (süre/enerji)	98 dak/108kJ	106 dak/163 kJ
Denge Nemi (%)	11,17	10,18
Kızdırma Kaybı (%)	24,83	24,37
*Hidrat suyu (%)	13,66	14,20
MgO (%)	21,3	20,81
SiO ₂ (%)	54,08	55,9
Toplam Suda Çözünen (%)	2,42	1,70
Na (%)	0,38	0,36
K (%)	0,46	0,31
Ca (%)	0,08	0,07
SO ₄ (%)	0,00	0,00
Cl (%)	0,00	0,00
Reaktan Beslemesi		
Bitiminde Reaksiyon	8,93	8,96
Karışımının pH' ı		
Reaksiyon Sonunda	8,84	8,86
Karışımın pH' ı		
mMgOnSiO ₂ yH ₂ O Yapısı	MgO·1,69SiO ₂ ·1,42H ₂ O	MgO·1,79SiO ₂ ·1,52H ₂ O
BET yüzey alanı, m ² /g	162	104

* Hidrat suyu= Kızdırma kaybı – Denge nemi olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.4 : D7-D10:Reaktan besleme hızının ürün bileşimi üzerindeki etkisi
(Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam reaksiyon süresi: 2 saat, Su miktarı (seyreltme): 200 mL)

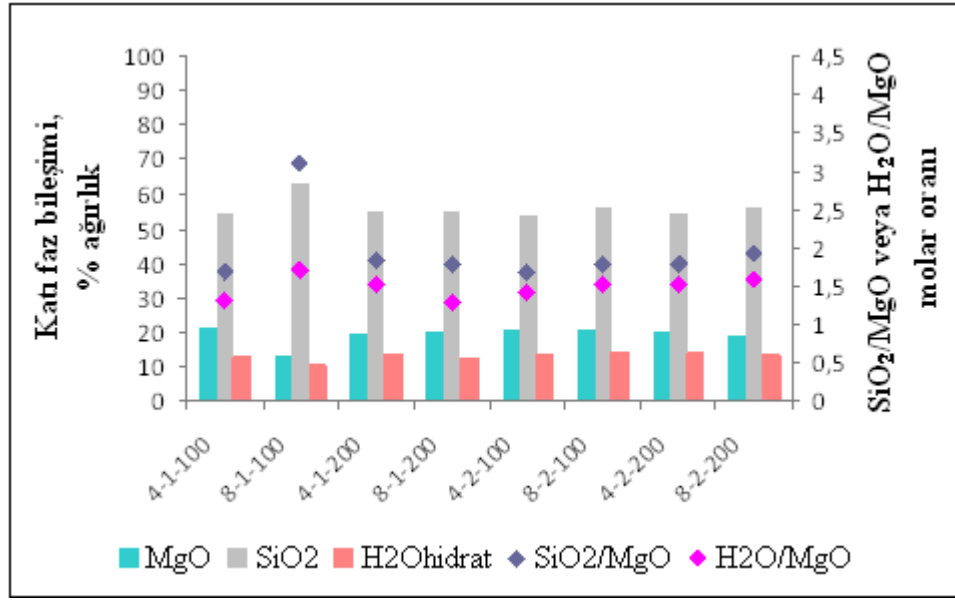
Reaktan Besleme Hızı	4 ml/dak (D7)	8 ml/dak (D10)
Ultras (süre/enerji)	111 dak/130kJ	102 dak/171 kJ
Denge Nemi (%)	11,82	10,35
Kızdırma Kaybı (%)	25,72	24,09
*Hidrat suyu (%)	13,91	13,74
MgO (%)	20,27	19,44
SiO ₂ (%)	54,67	56,14
Toplam Suda Çözünen (%)	2,56	1,67
Na (%)	0,37	0,40
K (%)	0,37	0,54
Ca (%)	0,10	0,11
SO ₄ (%)	0,00	0,00
Cl (%)	0,00	0,00
Reaktan Beslemesi Bitiminde Reaksiyon Karışımının pH' ı	8,98	9,10
Reaksiyon Sonunda Karışımın pH' ı	8,88	8,98
mMgO.nSiO ₂ .yH ₂ O Yapısı	MgO·1,8SiO ₂ ·1,52H ₂ O	MgO·1,92SiO ₂ ·1,57H ₂ O
BET yüzey alanı, m ² /g	226	125

* Hidrat suyu= Kızdırma kaybı – Denge nemi olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4’de verilen sonuçlara göre, incelenen üç parametrenin Şekil 3.1’de gösterilen farklı kombinasyonlarında elde edilen ve genel yapısı mMgO.nSiO₂.yH₂O olan katı fazların MgO, SiO₂ ve H₂O (hidrat suyu) içerikleri Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Şekilde ikinci dikey eksenle katı fazların SiO₂/MgO ve H₂O/MgO molar oranları verilmektedir.

Sonuçlar, D2 numaralı deneyde MgO içeriğinin diğer koşullardakine göre daha düşük dolayısıyla SiO₂/MgO ve H₂O/MgO mol oranlarının daha yüksek olduğunu, diğer tüm koşullarda ise katı fazın mMgO.nSiO₂.yH₂O yapısının hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, incelenen üç parametrenin ürünün bileşimi üzerinde etkisi olduğunu söylemek mümkün değildir.

Katı fazların X-ışınları kırınım desenleri (XRD) Ek A’ da yer almaktadır ve desenlerin çok benzer olması, ürün bileşimlerinin önemli derecede farklı olmadığını göstermektedir. XRD sonuçlarına göre, elde edilen her katının amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.2 : Katı fazların MgO, SiO₂ ve H₂O (hidrat suyu) içerikleri (Değişen parametreler: Reaktan besleme hızı, reaksiyon süresi ve toplam karışım derişimi).

3.2 Ultrases Enerjisinin mMgO_nSiO₂yH₂O Yapısı ve Bileşimi Üzerindeki Etkisi

D1-D2 ve D3-D4 ikili deney grupları, ultrases enerjisi uygulanması dışında tamamen aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, ultrases enerjisinin bu deneylerde elde edilen ürünlerin yapı ve bileşimine etkisi incelenmiş ve katı fazların bileşimleri Çizelge 3.5 ve 3.6’ da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.5 ve 3.6’da verilen sonuçlara göre, diğer tüm parametreler sabit tutularak ultrases enerjisi uygulanan ve genel yapısı mMgO_nSiO₂yH₂O olan katı fazların MgO, SiO₂ ve H₂O (hidrat suyu) içerikleri Şekil 3.3’te gösterilmektedir. Şekilde ikinci dikey eksen de katı fazların SiO₂/MgO ve H₂O/MgO molar oranları verilmektedir.

D1-D2 ikili deney grubundaki deneyleri karşılaştırdığımızda, ultrases enerjisi uygulanan D2 numaralı deneyin sonunda elde edilen katı ürünün MgO içeriğinin belirgin olarak daha düşük, dolayısıyla SiO₂/MgO ve H₂O/MgO oranlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Oysa D3-D4 ikili deney grubundaki deneyleri karşılaştırdığımızda, elde edilen katı ürünlerin bileşimlerinin birbirinden pek farklı olmadığı, dolayısıyla bileşimleri üzerinde ultrases enerjisinin etkisi olmadığı görülmektedir. Ek A’ da verilen XRD desenlerinin neredeyse aynı olması, ürünlerin bileşiminin birbirinden pek farklı olmadığını göstermektedir.

Çizelge 3.5 : D1-D2: Ultrases enerjisinin ürün bileşimi üzerindeki etkisi (Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam reaksiyon süresi: 1 saat, Su miktarı (seyreltme): 100 mL, Besleme hızı: 8 mL/dak).

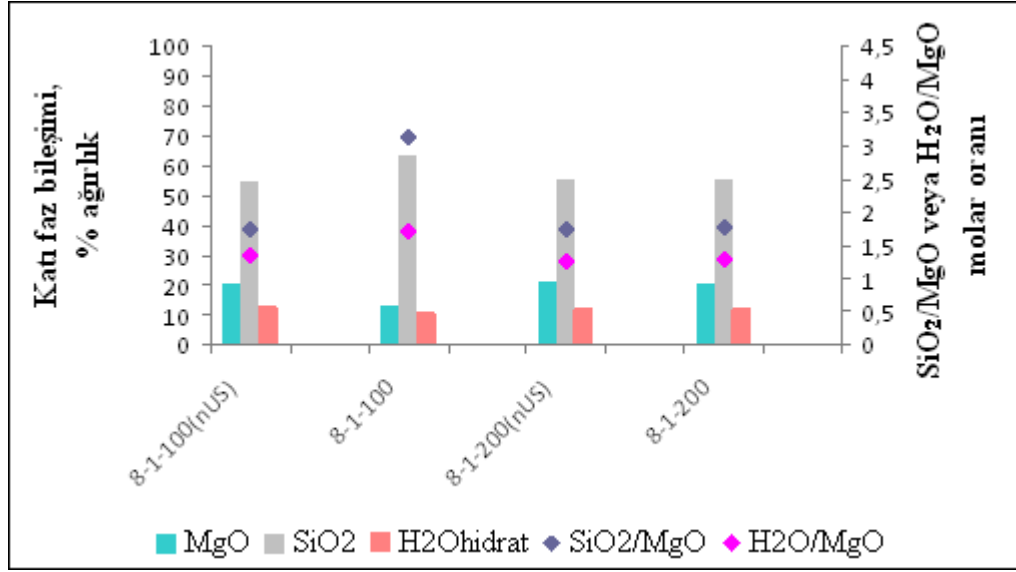
Deney No	D1	D2
Ultrases (süre/enerji)	-	54 dak/91 kJ
Denge Nemi (%)	12,48	12,35
Kızdırma Kaybı (%)	25,32	22,74
*Hidrat suyu (%)	12,84	10,40
MgO (%)	20,91	13,57
SiO ₂ (%)	54,73	63,22
Toplam Suda Çözünen (%)	2,70	4,76
Na (%)	0,36	0,66
K (%)	0,18	0,42
Ca (%)	0,07	0,06
SO ₄ (%)	0,00	0,00
Cl (%)	0,00	0,00
Reaktan Beslemesi		
Bitiminde Reaksiyon	9,07	8,68
Karışımının pH' ı		
Reaksiyon Sonunda	8,99	8,73
Karışımın pH' ı		
mMgOnSiO ₂ yH ₂ O Yapısı	MgO1,74SiO ₂ 1,36H ₂ O	MgO3,11SiO ₂ 1,7H ₂ O
BET yüzey alanı, m ² /g	243	351

* Hidrat suyu= Kızdırma kaybı – Denge nemi olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.6 : D3-D4: Ultrases enerjisinin ürün bileşimi üzerindeki etkisi (Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam reaksiyon süresi: 1 saat, Su miktarı (seyreltme): 200 mL, Besleme hızı: 8 mL/dak).

	D3	D4
Ultrases (süre/enerji)	-	54 dak/91 kJ
Denge Nemi (%)	12,52	12,55
Kızdırma Kaybı (%)	24,47	24,63
*Hidrat suyu (%)	11,95	12,07
MgO (%)	21,26	20,65
SiO ₂ (%)	55,08	55,02
Toplam Suda Çözünen (%)	4,67	4,27
Na (%)	1,06	0,65
K (%)	0,58	0,58
Ca (%)	0,09	0,09
SO ₄ (%)	0,00	0,39
Cl (%)	0,00	0,00
Reaktan Beslemesi		
Bitiminde Reaksiyon	9,14	9,13
Karışımının pH' ı		
Reaksiyon Sonunda	9,09	9,08
Karışımın pH' ı		
mMgOnSiO ₂ yH ₂ O Yapısı	MgO1,73SiO ₂ 1,25H ₂ O	MgO1,78SiO ₂ 1,3H ₂ O
BET yüzey alanı, m ² /g	307	248

* Hidrat suyu= Kızdırma kaybı – Denge nemi olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.3 : Katı fazların MgO, SiO₂ ve H₂O (hidrat suyu) içerikleri (Değişen parametre: Ultrases enerjisinin uygulanması).

3.3 Atık Çözeltiler ve Analitik Saflıkta Reaktanlar Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneylerde Elde Edilen $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ' nun Yapı ve Bileşiminin Karşılaştırılması

$m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ' nun üretiminde reaktan olarak, pirinç kabuğu külünden hazırlanan sodyum silikat çözeltisi ve tuzla atık çözeltisinin kullanılabilirliğini değerlendirmek üzere, D10 numaralı deneyin koşulları ve analitik saflıkta reaktanlar kullanılarak D11 numaralı deney gerçekleştirilmiştir.

Aynı koşullarda gerçekleştirilen iki deneyin sonunda elde edilen ürünlerin bileşimleri Çizelge 3.7' de karşılaştırılmıştır.

Çizelge 3.7' de verilen sonuçlara göre, genel yapısı $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ olan katı fazların MgO, SiO₂ ve H₂O (hidrat suyu) içerikleri Şekil 3.4' te gösterilmektedir. Şekilde ikinci dikey eksenle katı fazların SiO₂/MgO ve H₂O/MgO molar oranları verilmektedir.

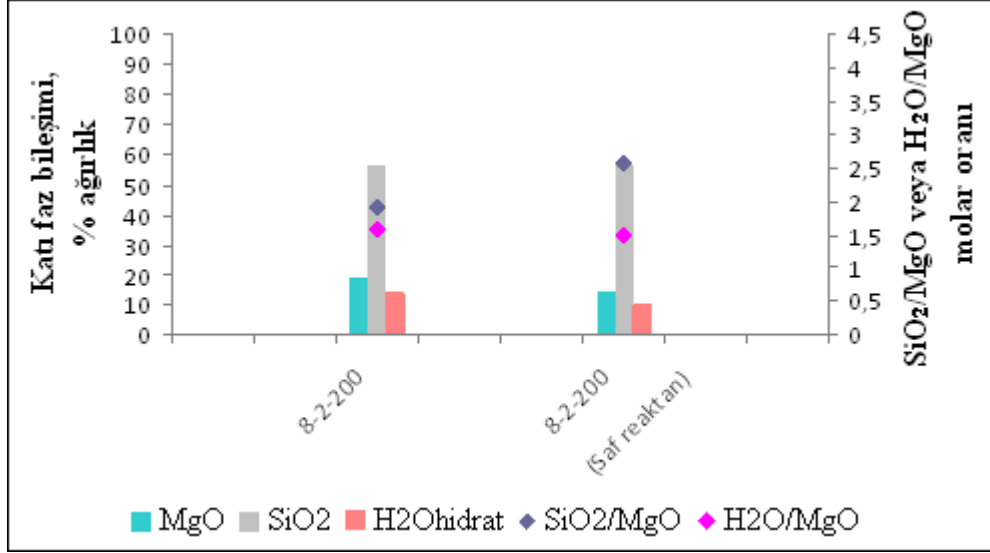
Çizelge 3.7 : D10-D11: Saf reaktanlar ve atık çözeltiler kullanılarak aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde ürün bileşiminin karşılaştırılması (Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam reaksiyon süresi: 2 saat, Su miktarı (seyreltme): 200 mL, Besleme hızı: 8 mL/dak).

	D10	D11(Saf reaktan)
Ultrases (süre/enerji)	102 dak/171 kJ	111 dak/104 kJ
Denge Nemi (%)	10,35	20,27
Kızdırma Kaybı (%)	24,09	30,17
*Hidrat suyu (%)	13,74	9,9
MgO (%)	19,44	14,64
SiO ₂ (%)	56,14	56,5
Toplam Suda Çözünen (%)	1,67	2,2
Na (%)	0,40	0,01
K (%)	0,54	0,00
Ca (%)	0,11	0,00
SO ₄ (%)	0,00	0,00
Cl (%)	0,00	0,00
Reaktan Beslemesi		
Bitiminde Reaksiyon	9,10	8,84
Karışımının pH' ı		
Reaksiyon Sonunda	8.98	8.75
Karışımın pH' ı		
mMgOnSiO ₂ yH ₂ O Yapısı	MgO·1,92SiO ₂ ·1,57H ₂ O	MgO·2,57SiO ₂ ·1,5H ₂ O
BET yüzey alanı, m ² /g	125	567

* Hidrat suyu= Kızdırma kaybı – Denge nemi olarak belirlenmiştir.

Sonuçlara göre, MgO içeriği saf reaktanların kullanıldığı D11 numaralı deneyde, D10 numaralı deneydekine göre % 4,8 daha düşük, SiO₂ içeriği ise neredeyse aynıdır. Buna bağlı olarak SiO₂/MgO oranı, D11' de elde edilen ürün için daha yüksektir ve H₂O/MgO mol oranlarının neredeyse aynı olduğunu söylemek mümkündür. Atık çözeltilerden kaynaklanan Na⁺, K⁺, Ca²⁺ iyonlarının elde edilen magnezyum silikatın yapısına belirli ölçüde girdiği görülmektedir. Saf reaktanlar ile elde edilen magnezyum silikatın yapısında, belirtilen iyonlar hiç bulunmamakta olup, spesifik yüzey alanı da atık çözeltilerden elde edilene kıyasla oldukça fazladır (Spesifik yüzey alanları, Ek C' de verilen azot adsorpsiyonu analiz sonuçlarında görülebilir).

Reaktanların saflık derecesinin, magnezyum silikatın (mMgOnSiO₂yH₂O) bileşimi üzerinde önemli bir etkisi görülmemektedir. Ek A' da verilen XRD desenleri de birbiriyle neredeyse aynı olup, ürün bileşimleri arasında pek fark olmadığını desteklemektedir.



Şekil 3.4 : Katı fazların MgO, SiO₂ ve H₂O (hidrat suyu) içerikleri (D10 numaralı deney ve saf reaktan kullanılan D11 numaralı deneyin karşılaştırılması).

3.4 Deney Tekrarı ile Elde Edilen $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ' nun Yapı ve Bileşiminin Tekrarlanabilirliğinin Değerlendirilmesi

$m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ genel yapısındaki magnezyum silikat sentezinin, ürün bileşimi ve özellikleri açısından tekrarlanabilirliğini kontrol etmek üzere, aynı koşullarda (8 mL/dak besleme hızı, 2 saat reaksiyon süresi ve yüksek seyreltme oranı) gerçekleştirilen deneylerde (D10 ve D12) elde edilen katı fazların bileşimleri Çizelge 3.8' de karşılaştırılmıştır. Elde edilen katı fazların MgO, SiO₂ ve H₂O (hidrat suyu) içerikleri SiO₂/MgO ve H₂O/MgO molar oranları Şekil 3.5' te gösterilmektedir.

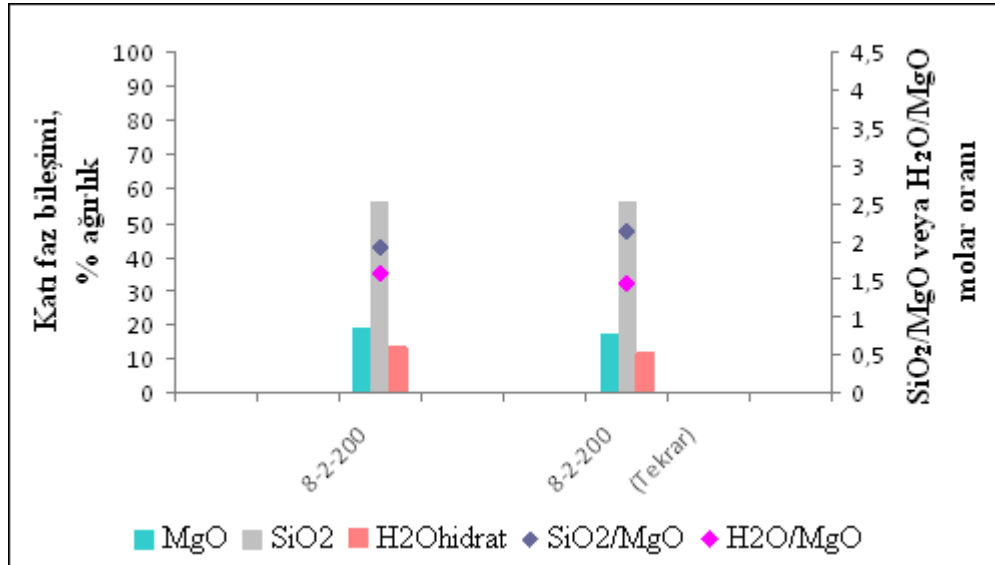
Sonuçlara göre, aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen magnezyum silikatın $m\text{MgO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ genel yapısında önemli bir farklılık olmaması, deneyin tekrarlanabilirliğini göstermektedir. Ek A' da verilen X-ışınları kırınım desenlerinin çok benzer olması, iki ürünün genel yapısının çok benzer olduğunu göstermektedir. Ancak, Na⁺, K⁺ ve Ca²⁺ safsızlıkları açısından yapılan kıyaslamada, safsızlık içeriği yüksek olan katının spesifik yüzey alanının diğerine kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir.

Yıkamada aynı koşullar uygulanmasına rağmen safsızlık içeriğinin ve buna bağlı olarak spesifik yüzey alanının farklı olması, filtrasyon ve yıkama sırasında kontrol edilemeyen etkenlere bağlanabilir.

Çizelge 3.8 : D10-D12: Ürün bileşimi temel alınarak deney tekrarının değerlendirilmesi (Reaktan miktarları: 140 mL, Toplam Reaksiyon Süresi: 2 saat, Su miktarı (seyreltme): 200 mL, Besleme hızı: 8 mL/dak).

	D10	D12(Tekrar)
Ultrases (süre/enerji)	102 dak/171 kJ	108 dak/92 kJ
Denge Nemi (%)	10,35	15,33
Kızdırma Kaybı (%)	24,09	26,85
*Hidrat suyu (%)	13,74	11,52
MgO (%)	19,44	17,54
SiO ₂ (%)	56,14	56,13
Toplam Suda Çözünen (%)	1,67	3,39
Na (%)	0,40	0,21
K (%)	0,54	0,04
Ca (%)	0,11	0,00
SO ₄ (%)	0,00	0,00
Cl (%)	0,00	0,00
Reaktan Beslemesi		
Bitiminde Reaksiyon	9,10	9,04
Karışımının pH' ı		
Reaksiyon Sonunda	8,98	8,98
Karışımın pH' ı		
mMgOnSiO ₂ yH ₂ O Yapısı	MgO·1,92SiO ₂ ·1,57H ₂ O	MgO·2,13SiO ₂ ·1,46H ₂ O
BET yüzey alanı, m ² /g	125	402

* Hidrat suyu= Kızdırma kaybı – Denge nemi olarak belirlenmiştir.

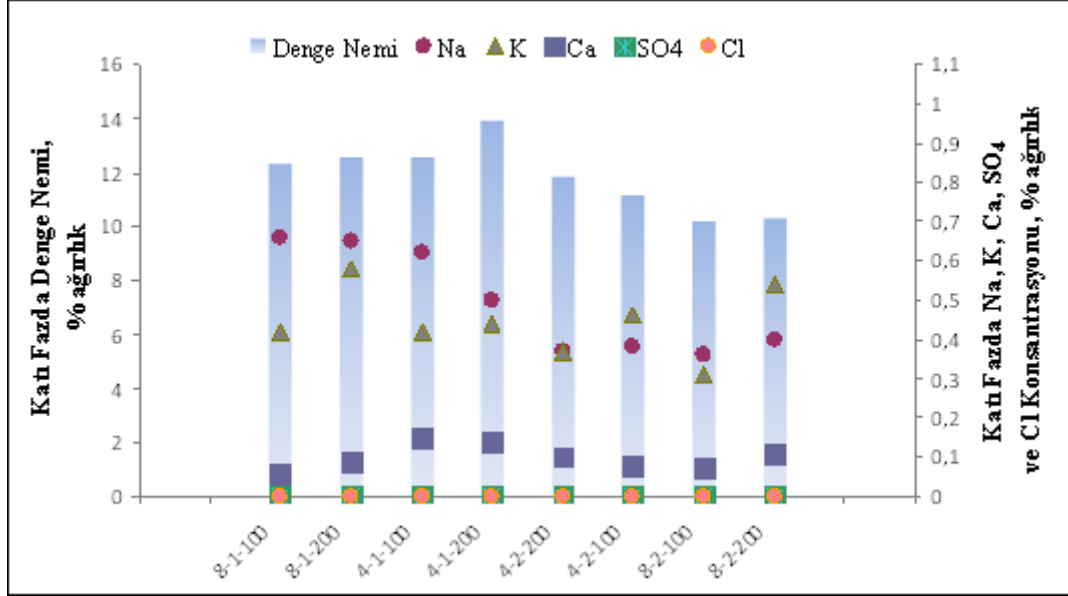


Şekil 3.5 : Katı fazların MgO, SiO₂ ve H₂O (hidrat suyu) içerikleri (D10 numaralı deney ve D12 numaralı deney tekrarının karşılaştırılması).

3.5 Ultrases Enerjisi Uygulanan Sentezde İncelenen Tüm Koşullar İçin, Katı Fazın Denge Nemi ve Safsızlık Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

Şekil 3.6' da incelen tüm koşullar için, tuzla atık çözeltisinden kaynaklanan ve katı fazların yapılarında safsızlık oluşturan çeşitli bileşenlerin konsantrasyonları ile katının ortam koşullarındaki denge nem değerleri verilmektedir. Birinci dikey

eksende denge nemi, ikinci dikey eksende ise diğer iyonların konsantrasyonları okunmaktadır. Gerek denge nemi, gerek safsızlık konsantrasyonları incelenen tüm koşullarda hemen hemen aynıdır. Denge nemi % 12 ± 2 , Na^+ konsantrasyonu % $0,5 \pm 0,2$, K^+ konsantrasyonu % $0,4 \pm 0,1$, Ca^{2+} konsantrasyonu % $0,1 \pm 0,05$ olarak değişmektedir. SO_4^{2-} ve Cl^- iyonları ise hiç bulunmamaktadır.



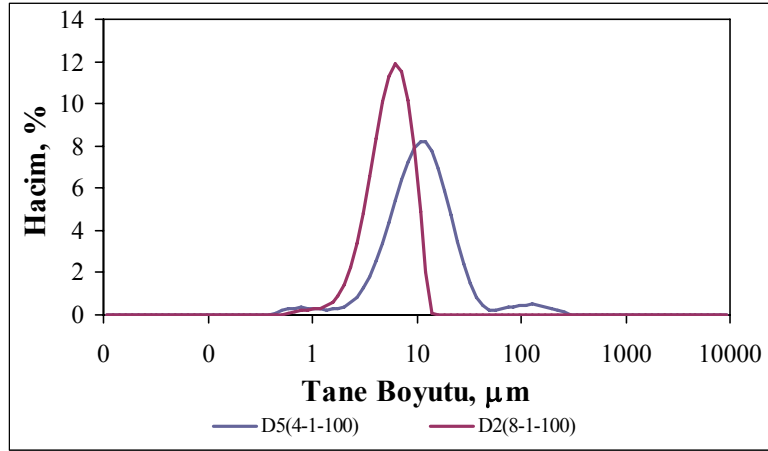
Şekil 3.6 : Katı fazların içerdiği Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- ve denge nemi.

Reaktan olarak tuzla atık çözeltisi kullanılması halinde, katı fazda tutunabilecek iyonların konsantrasyonu, iyi bir yıkama yapılarak oldukça düşürülmüştür. Sonuç olarak; tuzla atık çözeltisi kullanılarak üretilen $\text{mMgO} \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{yH}_2\text{O}$ ' nun içerdiği safsızlığın dikkate alınmayacak kadar düşük miktarda olduğunu ve dolayısıyla tuzla atık çözeltisinin $\text{mMgO} \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{yH}_2\text{O}$ ' nun üretiminde kullanılmasının bu yönden bir sakıncası olmadığını söylemek mümkündür.

3.6 Reaktan Besleme Hızının Ürünün Tane Boyut Dağılımı Üzerindeki Etkisi

Sabit reaksiyon süresi ve seyreltme oranları için reaktan besleme hızının tane boyut dağılımına etkisi, Şekil 3.7-3.18 arasındaki tane boyut dağılımları ile incelenmiştir. Besleme hızının değişken olduğu her ikili deney grubu için, reaktan beslemesi bitiminde ve reaksiyon süresi sonunda alınan numunelerin tane boyut dağılımları ve ortalama tane boyutları aşağıda verilmektedir. Her deney grubunda elde edilen toz ürünlerin belirli miktardaki su ile hazırlanan süspansiyonları, birer saat ultrases banyosunda bekletilmiştir. Bundan sonra ölçülen tane boyutu dağılımları ve ortalama

tane boyutları da karşılaştırılmış olup, değişkenin boyut dağılımı üzerindeki etkisi toz numunelerin ölçüm sonuçları ile değerlendirilmiştir.



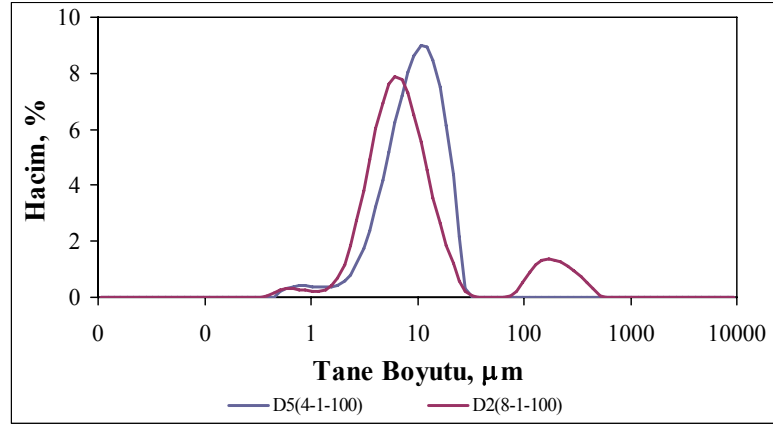
Şekil 3.7 : Reaktan besleme hızının reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D5(4-1-100);D2(8-1-100).

Şekil 3.7'teki verilere göre reaksiyon karışımının seyreltme oranı düşük (toplam çözünmüş madde: 88 g/L) olduğunda; 4mL/dak besleme hızı için reaktanların beslenmesi bittiğinde (35. dakika) oluşan katı, tek aralıkta (unimodal) tane boyut dağılımı göstermektedir ve bu aralık, 0,45-296 µm arasındadır. Katı fazın tümü için ortalama tane boyutu (aritmetik ortalama) 17 µm'dir. 8 mL/dak besleme hızı için ise reaktanların beslenmesi bittiğinde (17,5. dakika) oluşan katı, 0,6-14 µm aralığında tek tane boyut dağılımı göstermektedir ve ortalama tane boyutu 5,93 µm'dir.

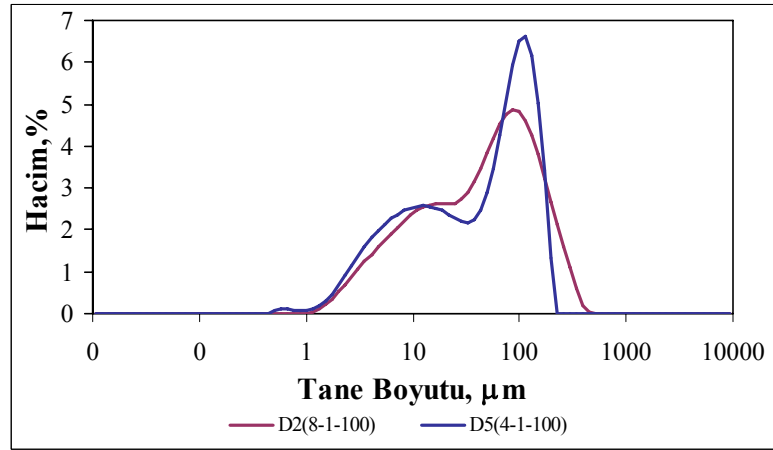
Şekil 3.8'deki verilere göre toplam çözünmüş madde içeriği 88 g/L olan reaksiyon karışımında, 4mL/dak besleme hızı için, toplam reaksiyon süresi 1 saatin sonunda oluşan katı 0,45-28 µm aralığında tek tane boyut dağılımı göstermektedir. Bu ürün için ortalama tane boyutu 10,41 µm'dir. 8 mL/dak besleme hızında oluşan ürün ise iki aralıkta tane boyut dağılımı göstermektedir. Bu dağılımların boyut aralıkları sırasıyla 0,4-32 ve 74-514 µm'dir ve bu ürünün ortalama tane boyutu 31,44 µm'dir.

Şekil 3.9' da reaktanların besleme hızının 8 mL/dak olduğu D2 numaralı ve 4 mL/dak olduğu D5 numaralı deneylerin sonunda elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır ve her iki dağılım da tek aralıktadır.

D5 numaralı deneyin sonunda elde edilen ürünün tane boyutu 0,4-224,41 µm aralığında değişmektedir ve bu ürünün ortalama tane boyutu 59,92 µm'dir. D2 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin tane boyutu ise, 1,18-447,75 µm aralığındadır ve ortalama tane boyutu 59,87 µm'dir.

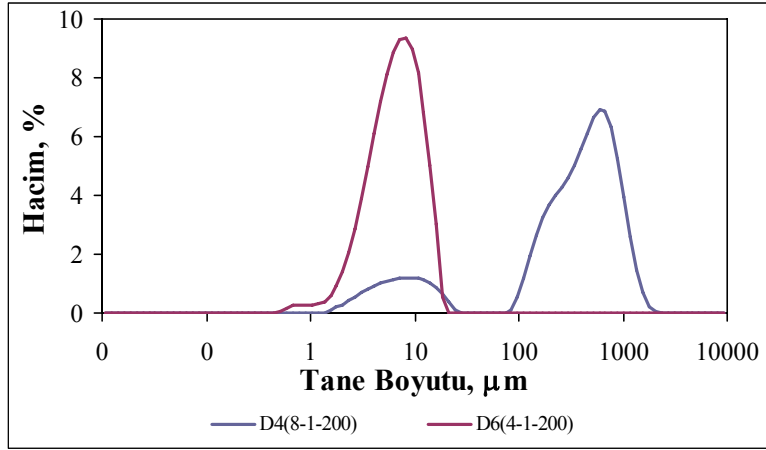


Şekil 3.8 : Reaktan besleme hızının reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D5(4-1-100);D2(8-1-100).



Şekil 3.9 : Besleme hızının elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D2(8-1-100); D5(4-1-100).

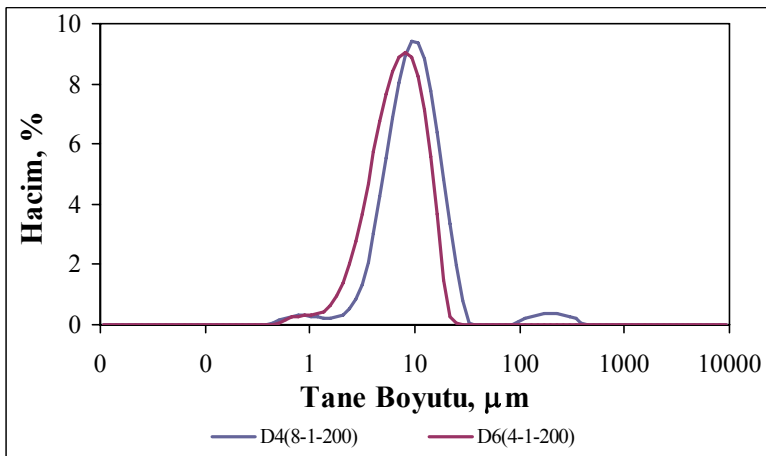
Şekil 3.10'da reaksiyon karışımının seyreltme oranı yüksek (toplam çözünmüş madde: 70 g/L) olduğunda reaktan besleme hızının besleme süresi sonundaki numunenin tane boyut dağılımına etkisi gösterilmektedir. 4mL/dak besleme hızında 35. dak. sonunda oluşan katı faz 0,5-19 µm aralığında ve ortalama tane boyutu 7,34 µm olan tek dağılım göstermektedir. 8 mL/dak besleme hızında ise 17,5 dak sonunda oluşan katı faz 1,4-24,6 µm ve 85,4-2047 µm aralığında iki farklı dağılım göstermektedir. Ortalama tane boyutu ise 446,56 µm'dir.



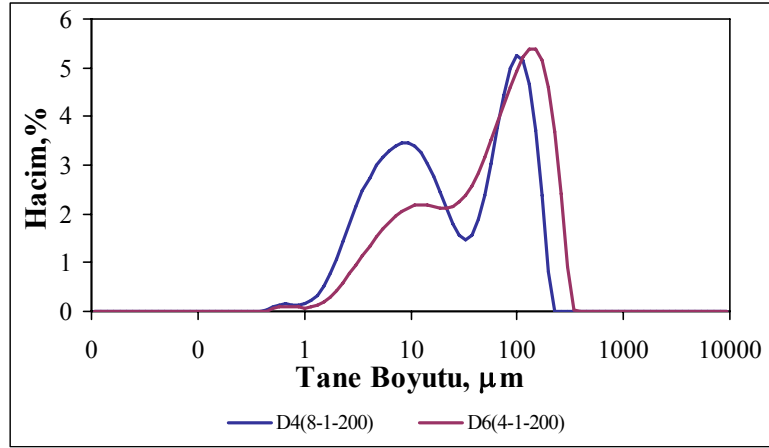
Şekil 3.10: Reaktan besleme hızınının reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D6(4-1-200).

Şekil 3.11'daki sonuçlar bir saatlik reaksiyon süresi sonunda her iki besleme hızında da dağılım şekillerinin değişmediğini göstermektedir. 4 mL/dak besleme hızında boyut aralığı 0,5-25 µm olup, ortalama tane boyutu 7,65 µm'dir. 8 mL/dak besleme hızında ise 0,45-32,4 ve 85-448 µm aralıklarında bulunan iki farklı tane boyutu dağılımı görülmektedir. Bu ürünün ortalama tane boyutu ise 16,14 µm'dir.

Şekil 3.12' de reaktanların besleme hızının 8 mL/dak olduğu D4 numaralı ve 4 mL/dak olduğu D6 numaralı deneylerin sonunda elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır. D6 numaralı deneyin sonunda elde edilen ürün tek tane boyutu dağılımı göstermekte olup, bu dağılım 0,45-339,65 µm aralığındadır ve bu ürünün ortalama tane boyutu 80,91 µm'dir. D4 numaralı deneyin sonunda elde edilen ürünün tane boyutu ise, 0,4-32,44 µm ve 32,44-224,41 µm aralıklarında değişim göstermektedir ve tüm ürünün ortalama tane boyutu 48,05 µm'dir.



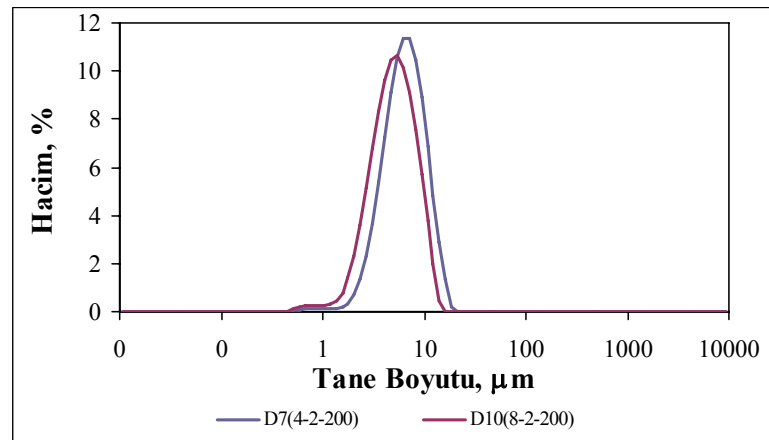
Şekil 3.11 : Reaktan besleme hızınının reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D6(4-1-200).



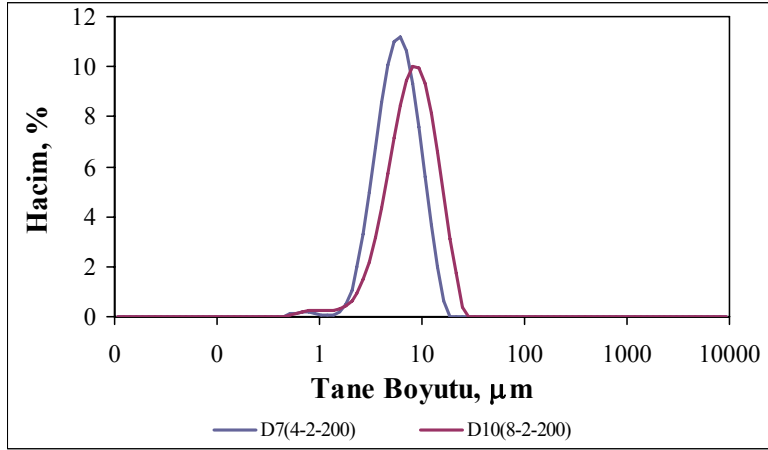
Şekil 3.12 : Besleme hızının elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D6(4-1-200).

Şekil 3.13'te reaksiyon karışımının seyreltme oranı yüksek (toplam çözünmüş madde: 70 g/L) olduğunda reaktan besleme hızının besleme süresi sonundaki numunenin tane boyut dağılımına etkisi gösterilmektedir. 4mL/dak besleme hızında 35. dak sonunda oluşan katı faz 0,5-19 µm aralığında tek dağılım göstermektedir. Ortalama tane boyutu 6,92 µm'dir. 8 mL/dak besleme hızında 17,5 dak sonunda oluşan katı faz ise 0,45-16,25 µm aralığında yine tek dağılım göstermektedir ve 5,43 µm ortalama tane boyutuna sahiptir.

Şekil 3.14'teki sonuçlar, iki saatlik reaksiyon süresi sonunda her iki besleme hızında da tek tane boyut dağılımının elde edildiğini göstermektedir. Tane boyut dağılımı, 4mL/dak besleme hızında 0,5-19 µm aralığında iken, 8 mL/dak besleme hızında 0,5-25 µm aralığındadır. Ortalama partikül boyutu, düşük hızda elde edilen ürün için 6,35 µm iken, yüksek hızda 8,83 µm' dir.

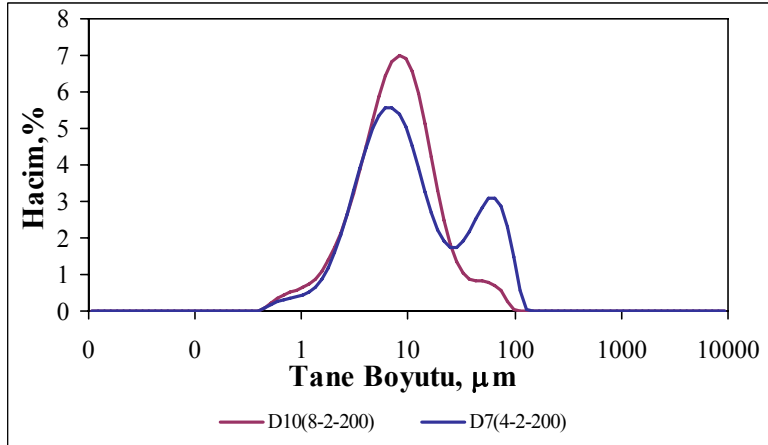


Şekil 3.13 : Reaktan besleme hızının reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi - D7(4-2-200); D10(8-2-200).



Şekil 3.14 : Reaktan besleme hızının reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200); D10(8-2-200).

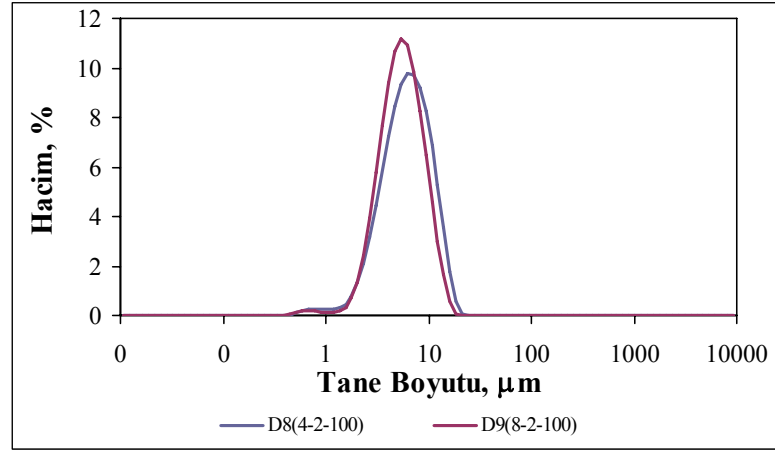
Şekil 3.15’ te karşılaştırılan tane boyutu dağılımları, reaktanların besleme hızı 8 mL/dak olan D10 numaralı ve 4 mL/dak olan D7 numaralı deneylerin sonunda elde edilen ürünlere aittir. D10 numaralı deneyde elde edilen ürün tek tane boyutu dağılımı gösterirken, D7 numaralı deneyde elde edilen ürün iki tane boyutu dağılımı göstermektedir. D10 numaralı deneye ait olan tane boyutu dağılımı 0,4-97,96 µm aralığındadır ve bu ürünün ortalama tane boyutu 11,15 µm’ dir. D7 numaralı deneyde elde edilen ürünün tane boyutu ise 0,4-24,6 ve 24,6-129,13 µm aralıklarında değişim göstermektedir ve ortalama tane boyutu 20,29 µm’ dir.



Şekil 3.15 : Besleme hızının elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D10(8-2-200); D7(4-2-200).

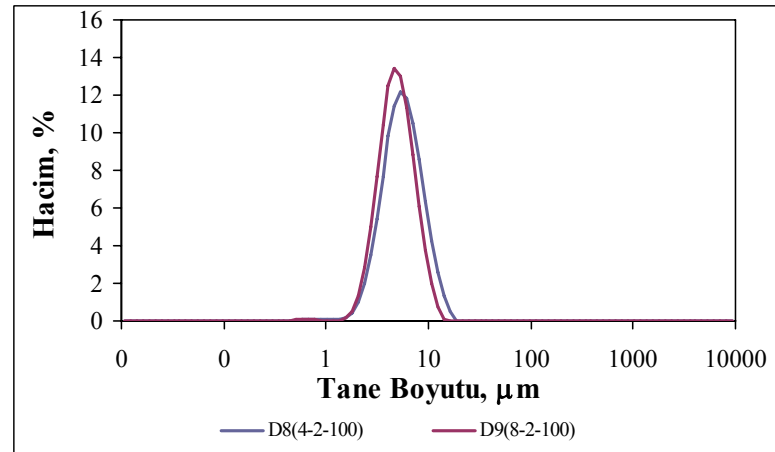
Şekil 3.16’daki verilere göre reaksiyon karışımının seyreltme oranı düşük (toplam çözünmüş madde: 88 g/L) olduğunda; her iki besleme hızı için reaktanların beslenmesi bittiğinde oluşan katı, tek aralıkta (unimodal) tane boyut dağılımı göstermektedir ve bu aralık, yaklaşık olarak birbirine eşittir. 4 mL/dak besleme hızı

için bu aralık, 0,5-21 μm arasındadır ve katı fazın ortalama tane boyutu (aritmetik ortalama) 6,85 μm 'dir. 8 mL/dak besleme hızı için ise reaktanların beslenmesi bittiğinde (17,5. dak) oluşan katı, 0,45-19 μm aralığında dağılım göstermedir ve ortalama tane boyutu 6,01 μm 'dir.



Şekil 3.16 : Reaktan besleme hızının reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi - D8(4-2-100); D9(8-2-100).

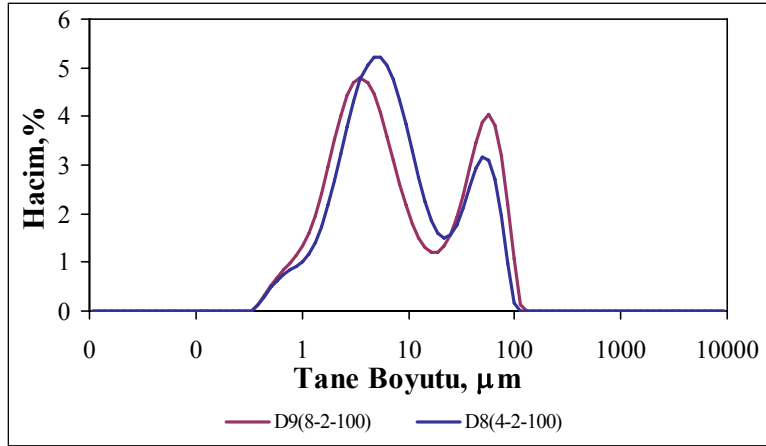
Şekil 3.17' teki sonuçlarda ise, iki saatlik reaksiyon süresi sonunda her iki besleme hızında da yine tek tane boyut dağılımının elde edildiği görülmektedir. Tane boyut dağılımı, 4mL/dak besleme hızında 0,45-19 μm aralığında iken, 8 mL/dak besleme hızında 0,45-14,16 μm aralığındadır. Ortalama partikül boyutu ise, düşük hızda elde edilen ürün için 6,02 μm iken, yüksek hızda 5,18 μm ' dir.



Şekil 3.17 : Reaktan besleme hızının reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi- D8(4-2-100); D9(8-2-100).

Şekil 3.18' de reaktanların besleme hızı 8 mL/dak olan D9 numaralı ve 4 mL/dak olan D8 numaralı deneylerin sonunda elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır. Her iki dağılım da iki aralıkta değişim göstermektedir. D9

numaralı deneyde elde edilen ürünün tane boyutu dağılımı 0,34-16,26 ve 16,26-112,47 μm aralıklarındadır ve tüm ürünün ortalama tane boyutu 19,93 μm ' dir.



Şekil 3.18 : Besleme hızının elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100); D8(4-2-100).

D8 numaralı deneyde elde edilen ürünün tane boyutu ise 0,34-21,43 ve 21,43-148,26 μm aralıklarında değişim göstermektedir ve ortalama tane boyutu 15,93 μm ' dir.

Çizelge 3.9 : Toz numunenin ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının besleme hızı ile değişimi.

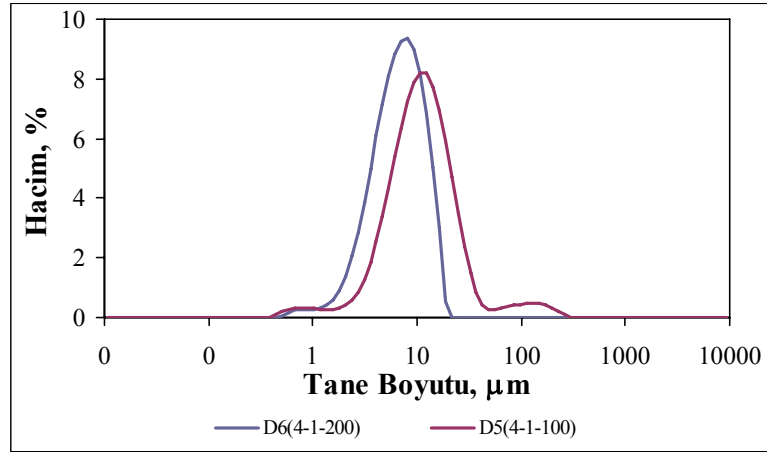
Deney No	Toz Numunenin Ortalama Tane Boyutu, μm	Tane Boyutu Dağılım Aralığı, μm	
		1. Dağılım	2. Dağılım
D2(8-1-100)	59.87	1,18-447,75	—
D5(4-1-100)	59.92	0,4-224,41	—
D4(8-1-200)	48.05	0,4-32,44	32,44-224,41
D6(4-1-200)	80.91	0,45-339,65	—
D10(8-2-200)	11.15	0,4-97,96	—
D7(4-2-200)	20.29	0,4-24,6	24,6-129,13
D9(8-2-100)	19.92	0,34-16,26	16,26-112,47
D8(4-2-100)	15.93	0,34-21,43	21,43-148,26

Çizelge 3.9' da ultrases uygulanan deneylerde edilen toz numunelerin ortalama tane boyutları ve tane boyutu dağılım aralıkları toplu olarak verilmiştir. Sonuç olarak; ultrases enerjisi uygulanan sentezde, reaktan besleme hızının ürünün tane boyutu dağılımı ve ortalama tane boyutu üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Ek B' de verilen taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri, her ikili deney grubu için karşılaştırıldığında, değişkenlerin tane boyutu dağılımı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Her toz numune için, 100 kez yakınlaşarak alınan görüntünün altında, bu görüntüde seçilen iki farklı bölgeye ayrı

ayrı 1000 ve 2000 kez yakınlaşarak alınan görüntüler verilmiştir. Tane boyutu analizinin sonucunda verildiği gibi, numunelerin tane boyutu dağılımlarının genel olarak homojen olmadığı SEM görüntülerinde de görülmektedir. Buna karşılık ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığı küçüldükçe artan tane boyutu homojenliği, görüntülerde farkedilmektedir.

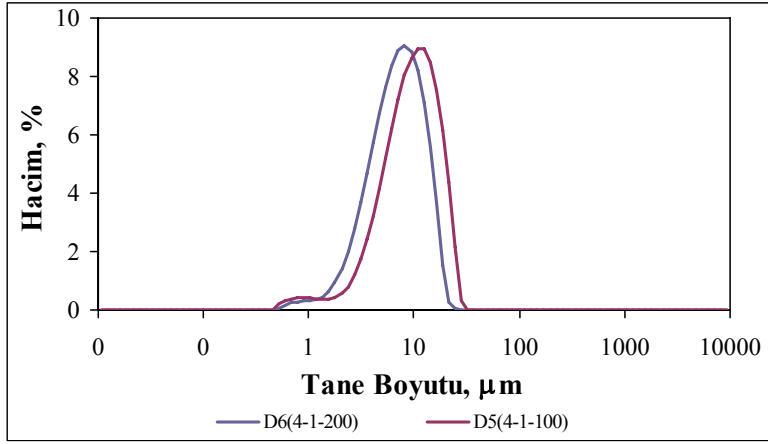
3.7 Reaksiyon Karışımının Su İçeriğinin (Seyrelme) Ürünün Tane Boyut Dağılımı Üzerindeki Etkisi

Reaksiyon karışımının seyrelme oranının ürünün tane boyutu dağılımı üzerindeki etkisini inceleyebilmek için, Şekil 3.19-3.30 arasında gerekli karşılaştırmalar gösterilmiştir. Reaksiyon karışımının seyrelme oranının değişken olduğu her ikili deney grubu için, reaktan beslemesi bitiminde ve reaksiyon süresi sonunda alınan numunelerin tane boyut dağılımları verilmiştir. Her deney grubunda elde edilen toz ürünlerin belirli miktardaki su ile hazırlanan süspansiyonları, birer saat ultrases banyosunda bekletilmiştir. Bundan sonra ölçülen tane boyutu dağılımları ve ortalama tane boyutları da karşılaştırılmış olup, değişkenin boyut dağılımı üzerindeki etkisi toz numunelerin sonuçlarıyla değerlendirilmiştir.

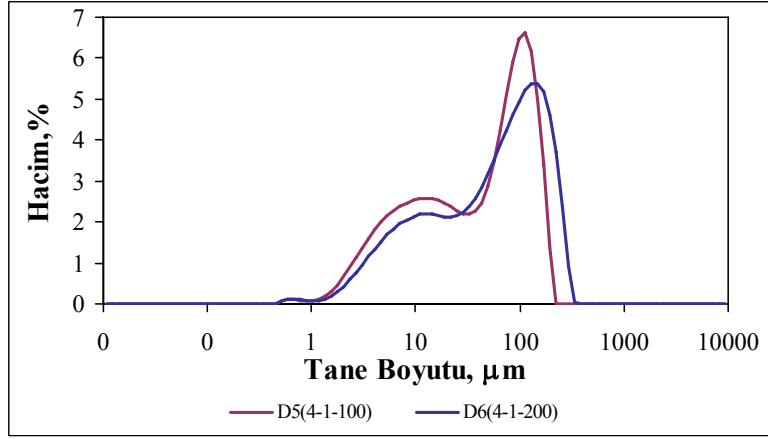


Şekil 3.19 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi - D6(4-1-200); D5(4-1-100).

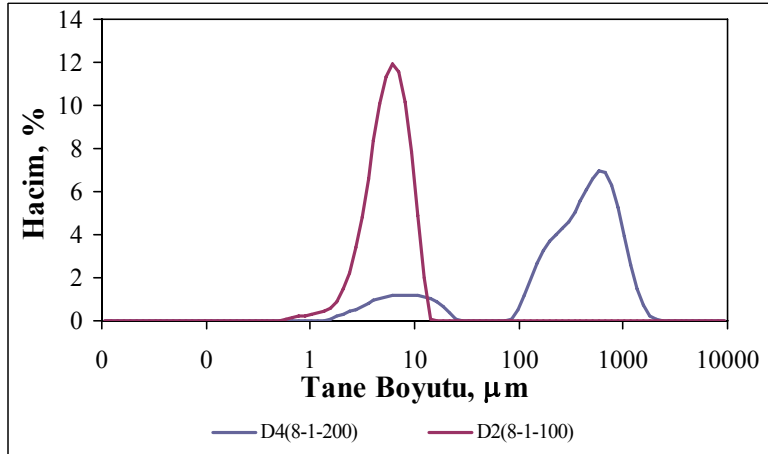
Şekil 3.19 ve 3.20' de reaktan besleme hızının 4 mL/dak ve reaksiyon süresinin 1 saat olduğu D5 ve D6 numaralı deneylerde reaktan beslemesi bitiminde ve reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları, Şekil 3.21' de ise bu deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır.



Şekil 3.20 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi - D6(4-1-200); D5(4-1-100).



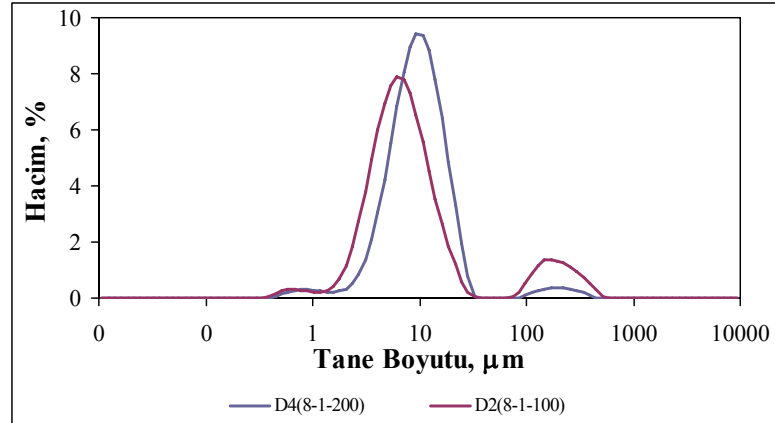
Şekil 3.21 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi – D5(4-1-100); D6(4-1-200).



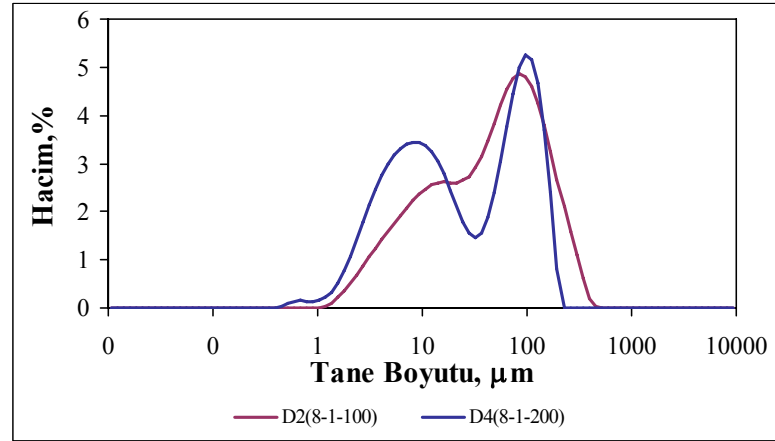
Şekil 3.22 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D2(8-1-100).

Şekil 3.22 ve 3.23' de reaktan besleme hızının 8 mL/dak ve reaksiyon süresinin 1 saat olduğu D2 ve D4 numaralı deneylerde reaktan beslemesi bitiminde ve reaksiyon

sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları, Şekil 3.24’ te ise bu deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır.



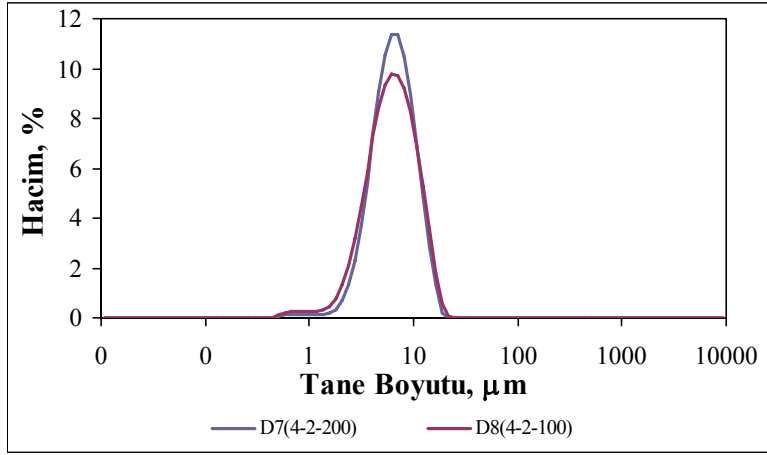
Şekil 3.23 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi - D4(8-1-200); D2(8-1-100).



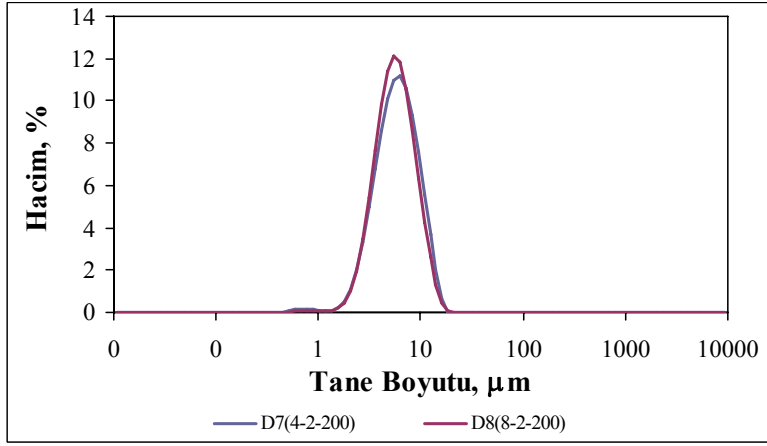
Şekil 3.24 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi – D2(8-1-100); D4(8-1-200).

Şekil 3.25 ve 3.26’ da reaktan besleme hızının 4 mL/dak ve reaksiyon süresinin 2 saat olduğu D7 ve D8 numaralı deneylerde reaktan beslemesi bitiminde ve reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları, Şekil 3.27’ de ise bu deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır.

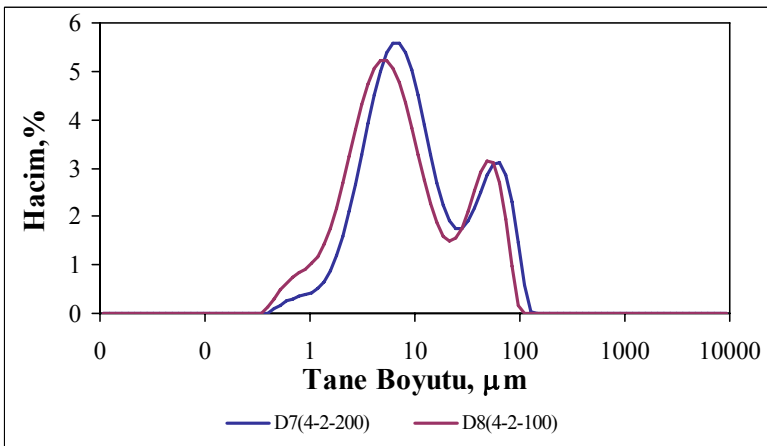
Şekil 3.28 ve 3.29’ da reaktan besleme hızının 8 mL/dak ve reaksiyon süresinin 2 saat olduğu D9 ve D10 numaralı deneylerde reaktan beslemesi bitiminde ve reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları, Şekil 3.30’ da ise bu deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır.



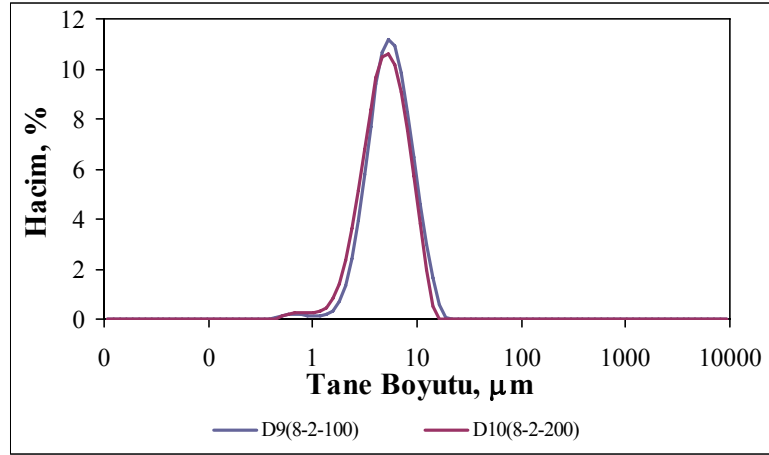
Şekil 3.25 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200); D8(4-2-100).



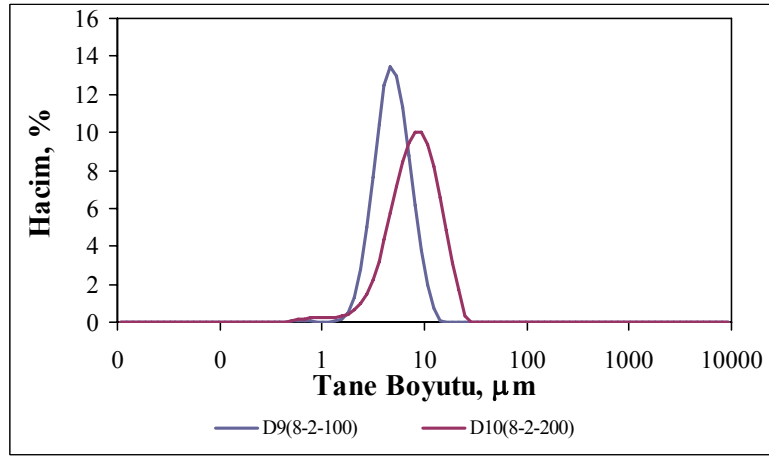
Şekil 3.26 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi - D7(4-2-200); D8(4-2-100).



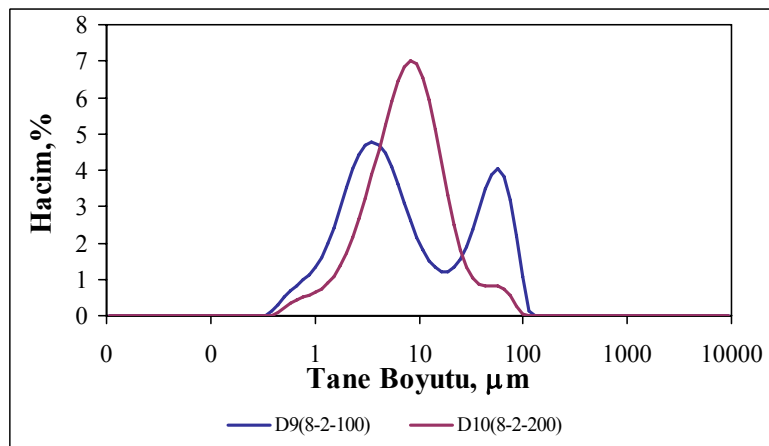
Şekil 3.27 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi - D7(4-2-200); D8(4-2-100).



Şekil 3.28 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100); D10(8-2-200).



Şekil 3.29 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) reaksiyon sonunda tane boyut dağılımına etkisi - D9(8-2-100); D10(8-2-200).



Şekil 3.30 : Reaksiyon karışımındaki su miktarının (seyrelmenin) elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100); D10(8-2-200).

Çizelge 3.10' da ultrases enerjisi uygulanan deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımları ve ortalama tane boyutları toplu olarak verilmiştir. Reaksiyon

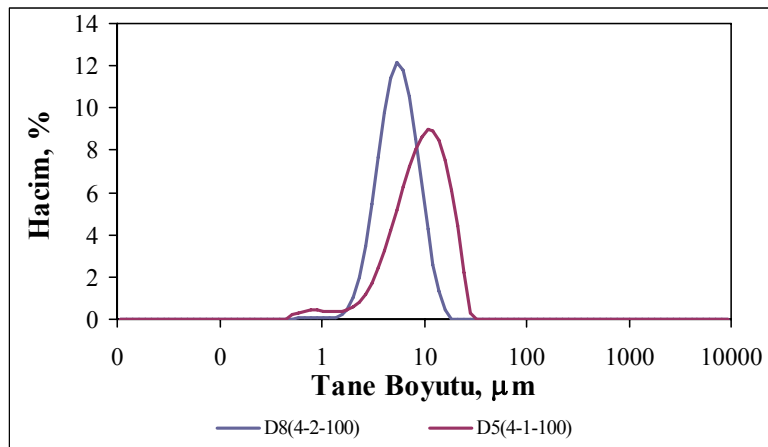
karişımının seyrelme oranının değişken olduğu her ikili deney grubuna ait sonuçları karişılaştırdığımızda, bu değişkenin ortalama tane boyutu veya tane boyutu dağılımı üzerinde belirleyici bir etkisinin olmadığı grlmektedir. Her ikili deney grubu için Ek B' de bulunan SEM görüntüleri karişılaştırıldığında da, seyrelme oranının tane boyutu dağılımı üzerinde önemli etkisinin olmadığı grlmektedir.

Çizelge 3.10 : Toz numunenin ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının reaksiyon karişımının seyrelme oranı ile değişimi.

Deney No	Toz Numunenin Ortalama Tane Boyutu, μm	Tane Boyutu Dağılım Aralığı, μm	
		1. Dağılım	2. Dağılım
D2(8-1-100)	59,87	1,18-447,75	—
D4(8-1-200)	48,05	0,4-32,44	32,44-224,41
D5(4-1-100)	59,92	0,4-224,41	—
D6(4-1-200)	80,91	0,45-339,65	—
D8(4-2-100)	15,93	0,34-21,43	21,43-148,26
D7(4-2-200)	20,29	0,4-24,6	24,6-129,13
D9(8-2-100)	19,92	0,34-16,26	16,26-112,47
D10(8-2-200)	11,15	0,4-97,96	—

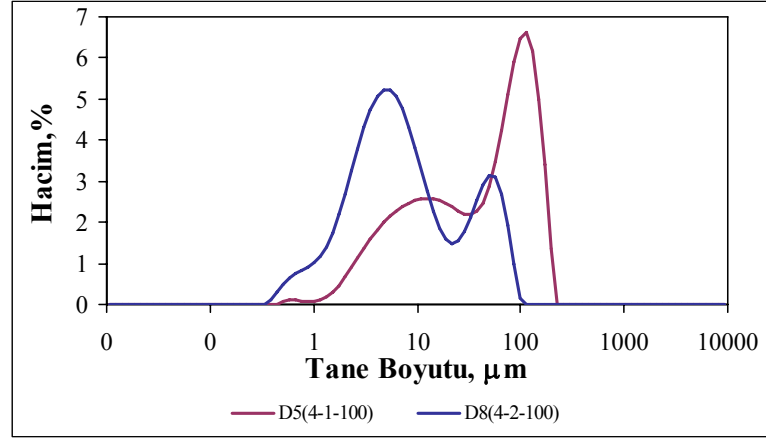
3.8 Reaksiyon Süresinin rnn Tane Boyut Dağılımı zerindeki Etkisi

Reaksiyon süresi dışındaki diğer tüm parametrelerin sabit tutulduğu ikili deney grupları için; reaksiyon sonunda alınan numunelerin ve birer saat süspansiyon halinde ultrases banyosunda bekletilen toz numunelerin tane boyut dağılımları, şekil 3.31-3.38 arasındaki grafiklerde karişılaştırılmıştır. Değişkenin tane boyutu dağılımı üzerindeki etkisi toz numunelerin sonuçlarıyla değerlendirilmiştir.



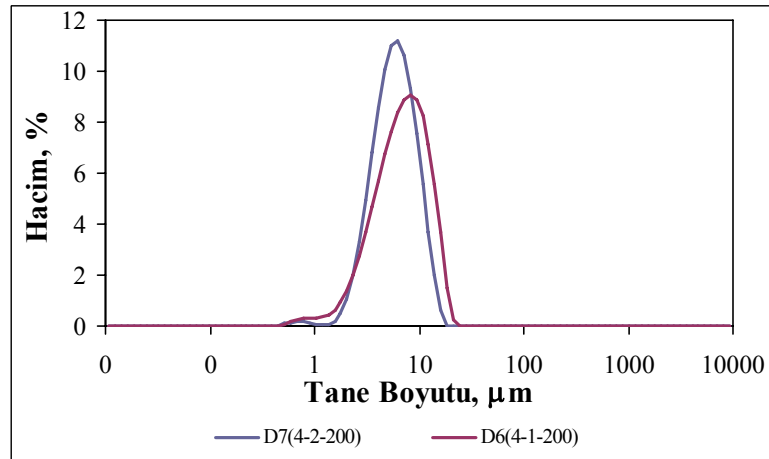
şekil 3.31 : Reaksiyon süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D8(4-2-100); D5(4-1-100).

Şekil 3.31’ de D5 ve D8 numaralı deneylerde reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları, Şekil 3.32’ de ise bu deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır.



Şekil 3.32 : Reaksiyon süresinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D5(4-1-100); D8(4-2-100).

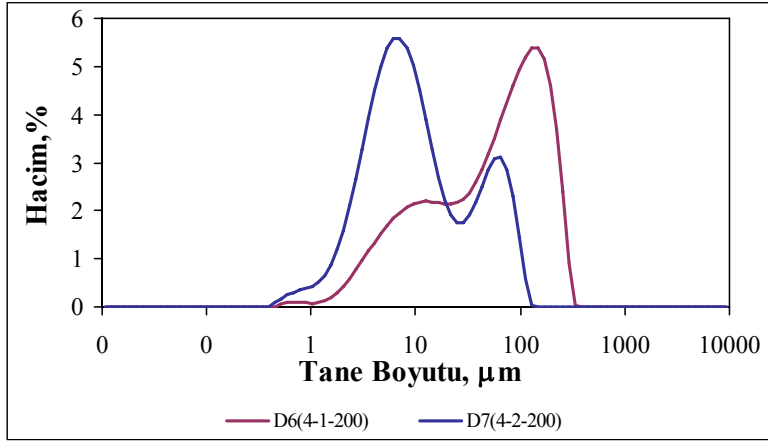
Şekil 3.33’ te D6 ve D7 numaralı deneylerde reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları, Şekil 3.34’ te ise bu deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır.



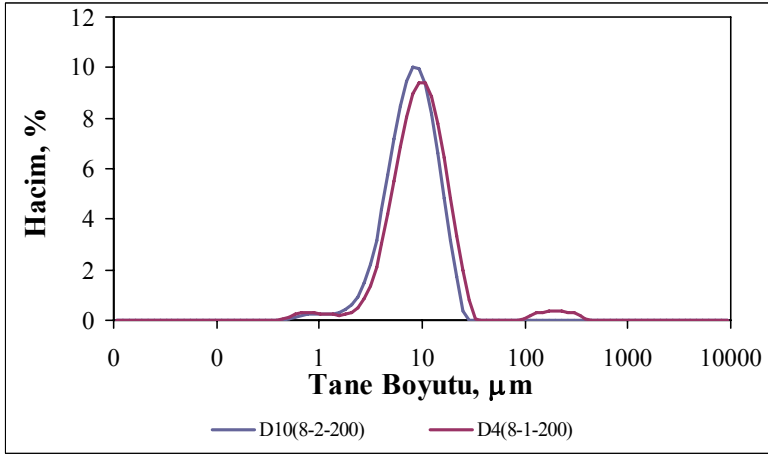
Şekil 3.33 : Reaksiyon süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200); D6(4-1-200).

Şekil 3.35’ te D4 ve D10 numaralı deneylerde reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları, Şekil 3.36’ da ise bu deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır.

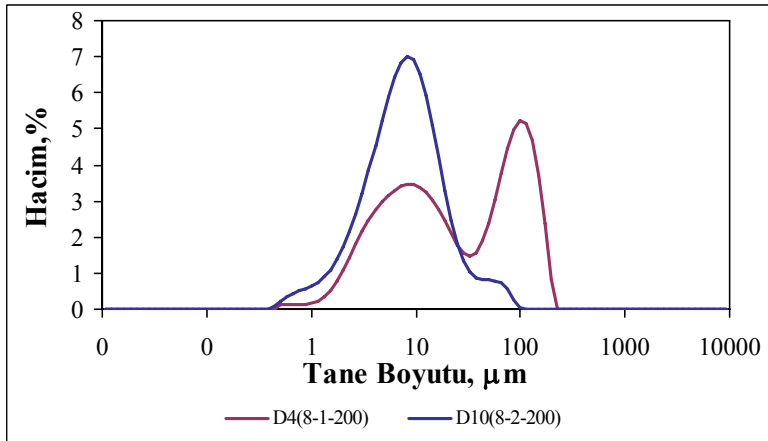
Şekil 3.37’ de D2 ve D9 numaralı deneylerde reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları, Şekil 3.38’ de ise bu deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır.



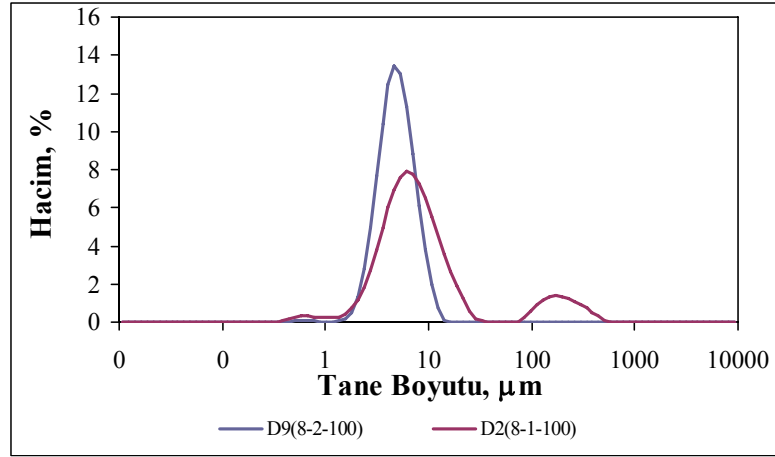
Şekil 3.34 : Reaksiyon süresinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D6(4-1-200); D7(4-2-200).



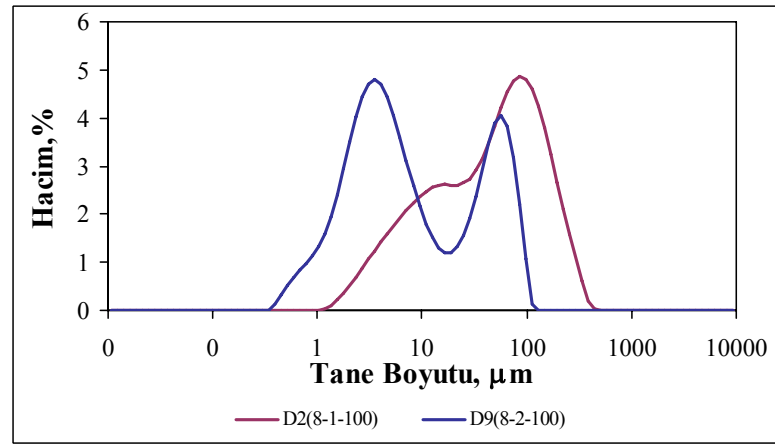
Şekil 3.35 : Reaksiyon süresinin tane boyut dağılımına etkisi-D10(8-2-200); D4(8-1-200).



Şekil 3.36 : Reaksiyon süresinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D4(8-1-200); D10(8-2-200).



Şekil 3.37 : Reaksiyon süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100); D2(8-1-100).



Şekil 3.38 : Reaksiyon süresinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D2(8-1-100); D9(8-2-100).

Çizelge 3.11 : Toz numunenin ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının reaksiyon süresi ile değişimi.

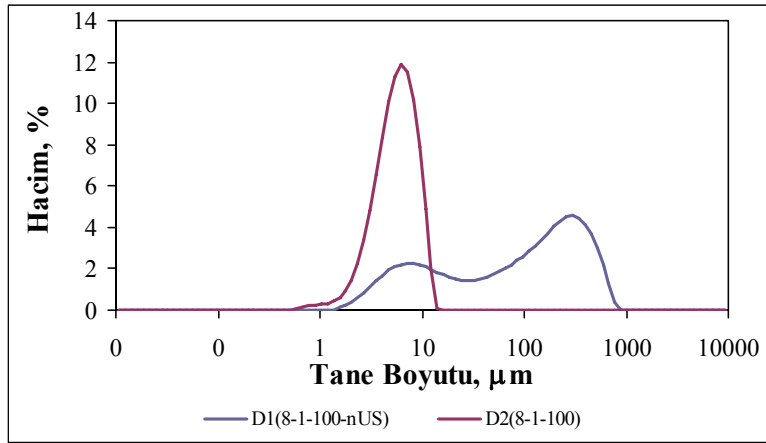
Deney No	Toz Numunenin Ortalama Tane Boyutu, μm	Tane Boyutu Dağılım Aralığı, μm	
		1. Dağılım	2. Dağılım
D2(8-1-100)	59,87	1,18-447,75	—
D9(8-2-100)	19,92	0,34-16,26	16,26-112,47
D4(8-1-200)	48,05	0,4-32,44	32,44-224,41
D10(8-2-200)	11,15	0,4-97,96	—
D5(4-1-100)	59,92	0,4-224,41	—
D8(4-2-100)	15,93	0,34-21,43	21,43-148,26
D6(4-1-200)	80,91	0,45-339,65	—
D7(4-2-200)	20,29	0,4-24,6	24,6-129,13

Çizelge 3.11' de ultrases enerjisi uygulanan deneylerde elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımları ve ortalama tane boyutları toplu olarak verilmiştir. Reaksiyon süresinin değişken olduğu her ikili deney grubuna ait sonuçları karşılaştırdığımızda;

reaksiyon süresi artışının ortalama tane boyutunu önemli ölçüde azalttığı ve tane boyutu dağılım aralığını daralttığı görülmektedir. Reaksiyon süresinin bu yöndeki etkisi, Çizelge 3.11’ de verilen her ikili deney grubu için, Ek B’ de bulunan SEM görüntüleri karşılaştırıldığında da belirgin olarak farkedilmektedir. Bu sonuç, reaksiyon süresinin artmasıyla birlikte hem daha etkin bir karıştırma sağlanmış olması hem de uygulanan toplam ultrases enerjisi miktarının artması ile açıklanabilir.

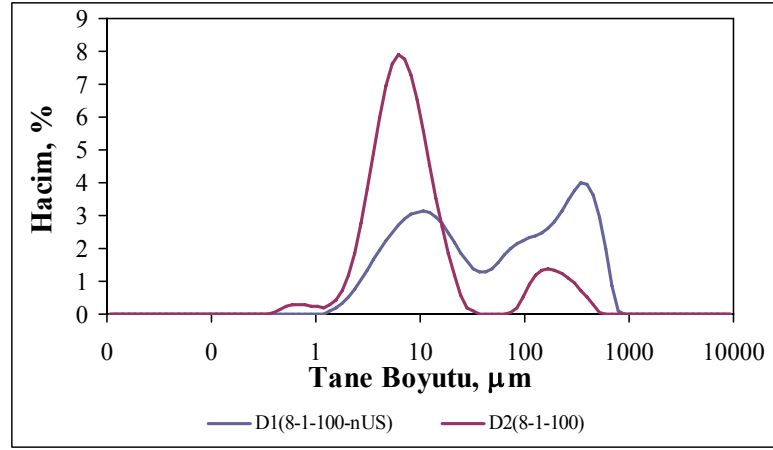
3.9 Ultrases Enerjisinin Ürünün Tane Boyut Dağılımı Üzerindeki Etkisi

Ultrases enerjisi uygulanması dışındaki diğer tüm koşulların sabit tutulduğu ikili deney grupları için; reaktan beslemesi bitiminde ve reaksiyon sonunda alınan numunelerin ve birer saat süspansiyon halinde ultrases banyosunda bekletilen toz numunelerin tane boyut dağılımları, Şekil 3.39-3.44 arasındaki grafiklerde karşılaştırılmıştır. Değişkenin tane boyutu dağılımı ve ortalama tane boyutu üzerindeki etkisi, toz numunelerin sonuçlarına göre değerlendirilmiştir.



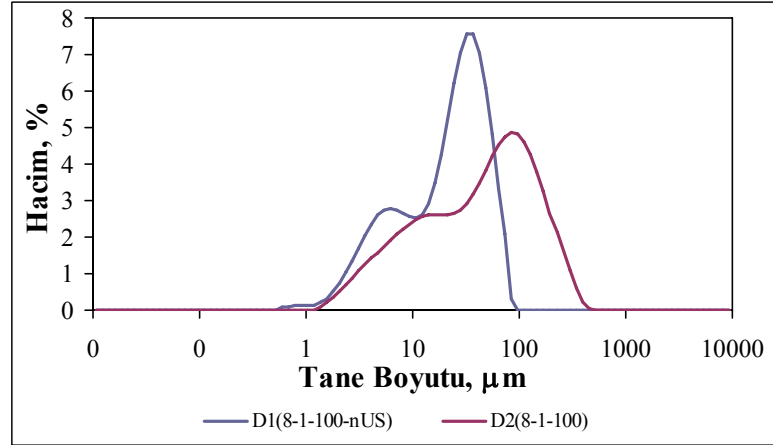
Şekil 3.39 : Ultrases enerjisinin reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D1(8-1-100-nUS); D2(8-1-100).

Şekil 3.39’ da ultrases uygulanmayan D1 numaralı ve ultrases uygulanan D2 numaralı deneylerde, reaktan beslemesi bitiminde alınan numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır. D1 numaralı deneydeki numune, 1,35-28,25 ve 28,25-778 µm aralıklarında olmak üzere iki tane boyutu dağılımı göstermektedir ve ortalama tane boyutu 163,32 µm’ dir. Buna karşılık, ultrases uygulanan D2 numaralı deneydeki numune tek tane boyutu dağılımına sahiptir. Bu dağılım 0,6-14,16 µm aralığındadır ve numunenin ortalama tane boyutu 5,93 µm’ dir.



Şekil 3.40 : Ultrases enerjisinin reaksiyon bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D1(8-1-100-nUS); D2(8-1-100).

Şekil 3.40' ta, D1-D2 ikili deney grubu için, bu kez reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır. Her iki deney sonunda elde edilen ürün de iki tane boyutu dağılımı göstermektedir. D1 numaralı deneyin sonunda elde edilen ürün, 1,18-37,24 ve 37,24-778 µm aralıklarında tane boyutu dağılımı gösterirken D2 numaralı deneyin sonunda elde edilen ürünün tane boyutu dağılımı 0,4-32,44 ve 74,31-514 µm aralıklarındadır. D1 numaralı deneyde elde edilen ürünün ortalama tane boyutu 139,32 µm, D2 numaralı deneyde elde edileninki ise 31,44 µm' dir.

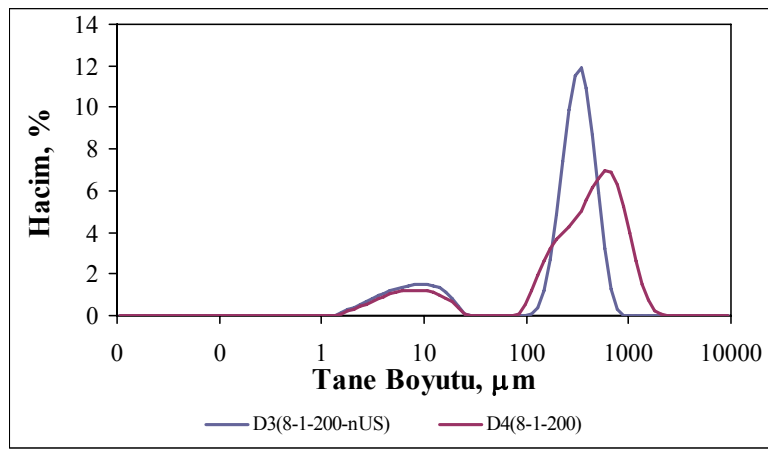


Şekil 3.41 : Ultrases enerjisinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D1(8-1-100-nUS); D2(8-1-100).

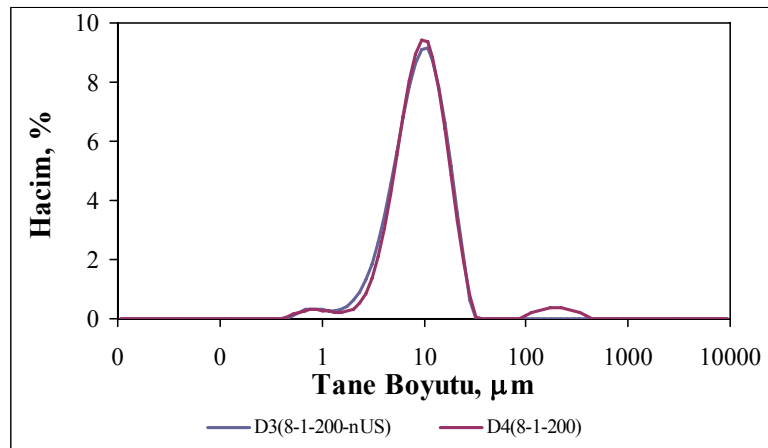
Şekil 3.41' de her iki deney sonunda elde edilen numunenin de tek aralıkta tane boyutu dağılımı gösterdiği görülmektedir. Ultrases enerjisi uygulanmayan D1 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin tane boyutu, 0,6-85 µm arasında değişmektedir ve ortalama tane boyutu 26,37 µm' dir. Ultrases enerjisi

uygulan D2 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin tane boyutu ise, 1,18-447,75 μm aralığındadır ve ortalama tane boyutu 59,87 μm ' dir.

Şekil 3.42' de ultrases uygulanmayan D3 numaralı ve ultrases uygulanan D4 numaralı deneylerde, reaktan beslemesi bitiminde alınan numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır. Her iki deney için reaktan bitiminde alınan numuneler iki dağılım göstermektedir. D3 numaralı deneydeki numune, 1,35-24,6 ve 98-893,38 μm aralıklarında tane boyutu dağılımına sahiptir ve ortalama tane boyutu 276,96 μm ' dir. D4 numaralı deneydeki numunenin tane boyutu dağılımı ise, 1,35-24,6 ve 85,32-2047 μm aralıklarındadır ve numunenin ortalama tane boyutu 446,56 μm ' dir.



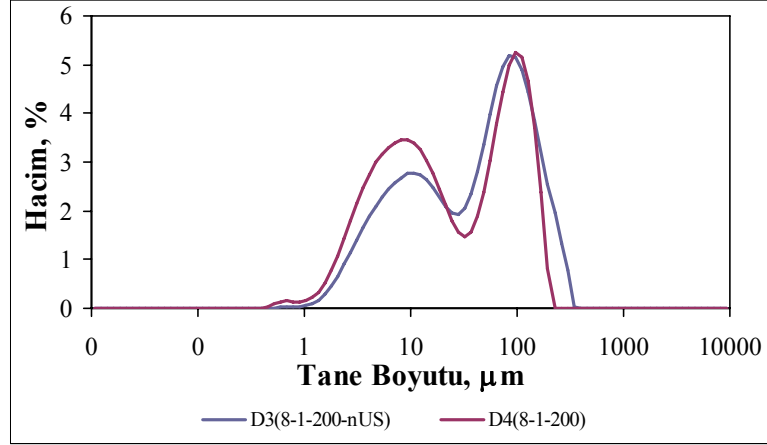
Şekil 3.42 : Ultrases enerjisinin reaktan beslemesi bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D3(8-1-200-nUS); D4(8-1-200).



Şekil 3.43 : Ultrases enerjisinin reaksiyon bitiminde tane boyut dağılımına etkisi- D3(8-1-200-nUS); D4(8-1-200).

Şekil 3.43' te, D3-D4 ikili deney grubunda reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır. D3 numaralı deneyin sonunda elde edilen ürün tek tane boyutu dağılımına sahiptir ve bu dağılım 0,5-28,25 μm aralığındadır.

D4 numaralı deneyin sonunda elde edilen ürün ise, ilki D3' teki ürün ile aynı aralıkta bulunan iki tane boyutu dağılımı göstermektedir. Bu dağılımların ikincisi ise 85,32-447,75 μm aralığında olup, % hacmi çok düşüktür. D3 numaralı deneyde elde edilen ürünün ortalama tane boyutu 26,62 μm iken, D4 numaralı deneyde elde edilenin ortalama tane boyutu 16,14 μm ' dir.



Şekil 3.44 : Ultrases enerjisinin elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımına etkisi- D3(8-1-200-nUS); D4(8-1-200).

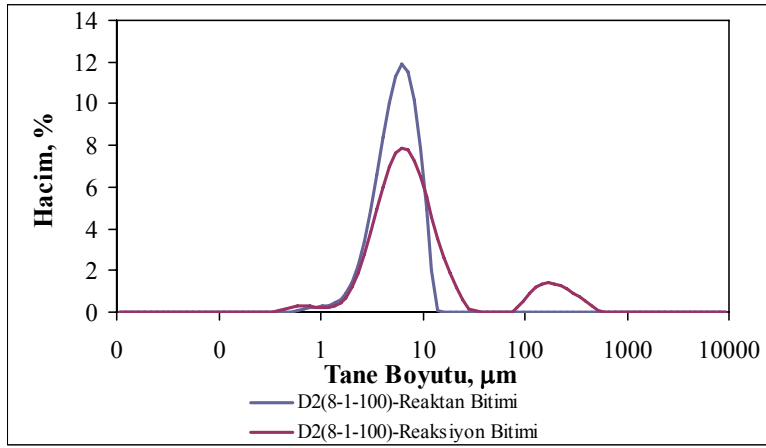
Şekil 3.44' te her iki deney sonunda elde edilen numunenin de iki aralıkta tane boyutu dağılımı gösterdiği görülmektedir. Ultrases uygulaması olmadan yapılan D3 numaralı deneyin sonunda, tane boyutu dağılımı 0,51-28,25 μm ve 28,25-339,65 μm aralıklarında olan bir ürün elde edilmiştir ve bu ürünün toplam ortalama tane boyutu 64,95 μm ' dir. Ultrases uygulanan D4 numaralı deneyin sonunda elde edilen ürünün tane boyutu ise, 0,4-32,44 μm ve 32,44-224,41 μm aralıklarında değişim göstermektedir ve tüm ürünün ortalama tane boyutu 48,05 μm ' dir.

Çizelge 3.12' de değişkenin ultrases enerjisi olduğu ikili deney gruplarının ortalama tane boyutları ve tane boyutu dağılımları toplu olarak görülmektedir. D1-D2 ikili deney grubunda; ultrases uygulanan D2' de elde edilen ürünün ortalama tane boyutu D1' dekine göre daha yüksek, D3-D4 ikili deney grubunda; ultrases uygulanan D4' te elde edilen ürünün ortalama tane boyutu D3' tekine göre daha düşüktür. Ultrases enerjisinin tane boyutu üzerinde etkili olduğunu bu sonuçlara dayanarak söylemek mümkün değildir. Ek B' de verilen SEM görüntüleri de bu sonucu desteklemektedir.

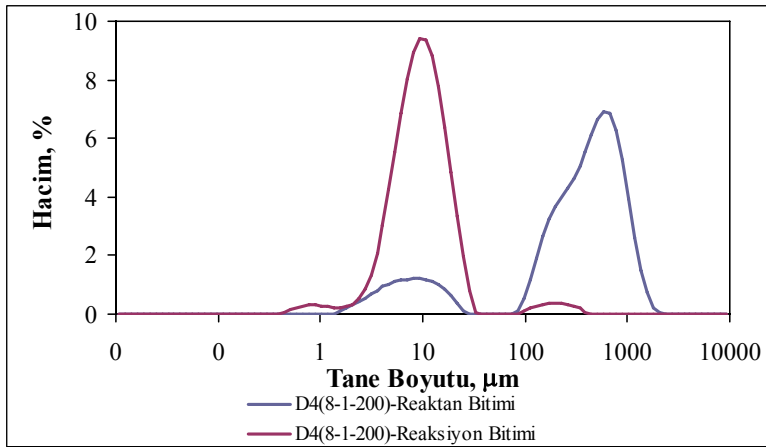
Çizelge 3.12 : Toz numuneninin ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının ultrases enerjisi uygulanması ile değişimi.

Deney No	Toz Numuneninin Ortalama Tane Boyutu, μm	Tane Boyutu Dağılım Aralığı, μm	
		1. Dağılım	2. Dağılım
D1(8-1-100-nUS)	26,37	0,6-85	—
D2(8-1-100)	59,87	1,18-447,75	—
D3(8-1-200-nUS)	64,95	0,51-28,25	28,25-339,65
D4(8-1-200)	48,05	0,4-32,44	32,44-224,41

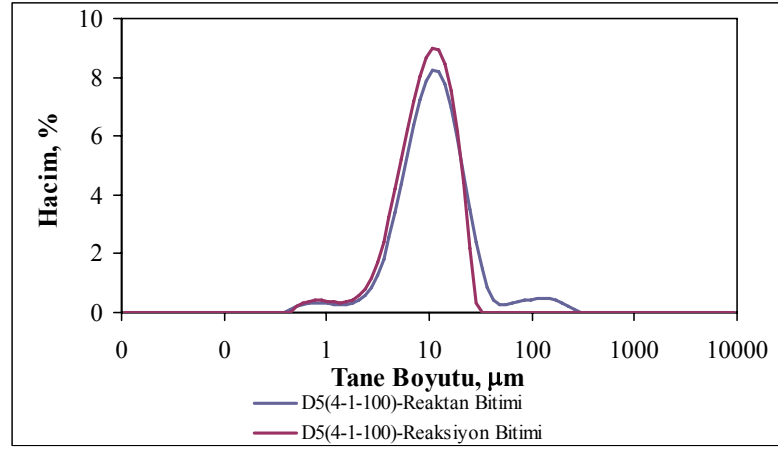
Ultrases enerjisinin tane boyutunu reaksiyon süresince nasıl değiştirebileceğini değerlendirmek için, ultrases uygulanan deneylerde reaktan bitimi ve reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımlarının karşılaştırılması da Şekil 3.45-3.52 arasındaki grafiklerde verilmektedir.



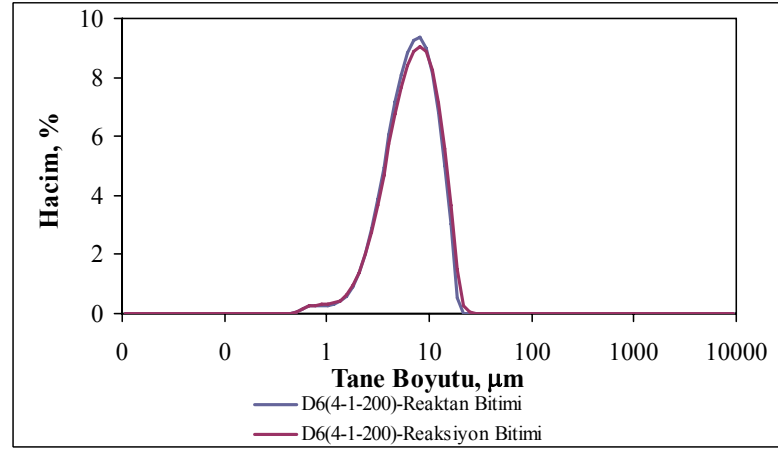
Şekil 3.45 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi-D2(8-1-100)-Reaktan bitimi; D2(8-1-100)-Reaksiyon bitimi.



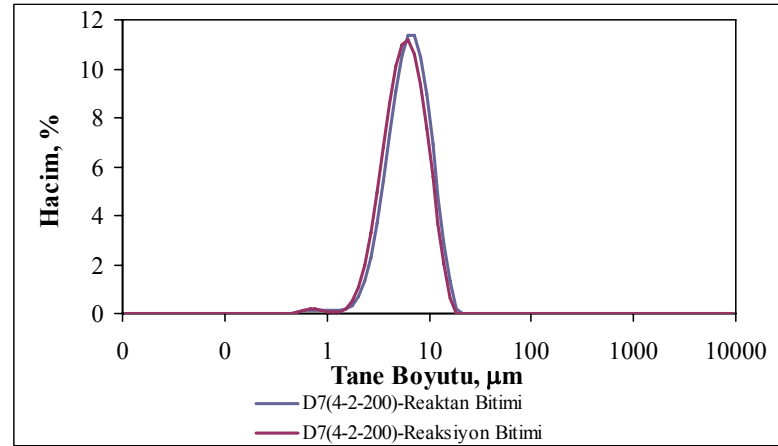
Şekil 3.46: Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi-D4(8-1-200)-Reaktan bitimi; D4(8-1-200)-Reaksiyon bitimi.



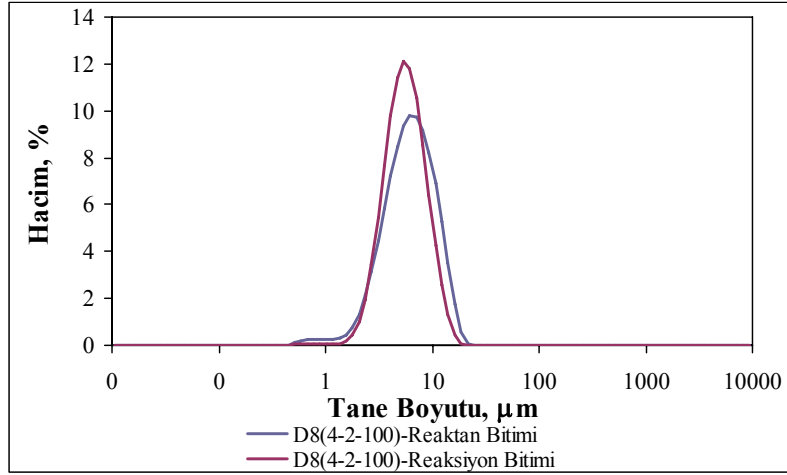
Şekil 3.47 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D5(4-1-100)-Reaktan bitimi; D5(4-1-100)-Reaksiyon bitimi.



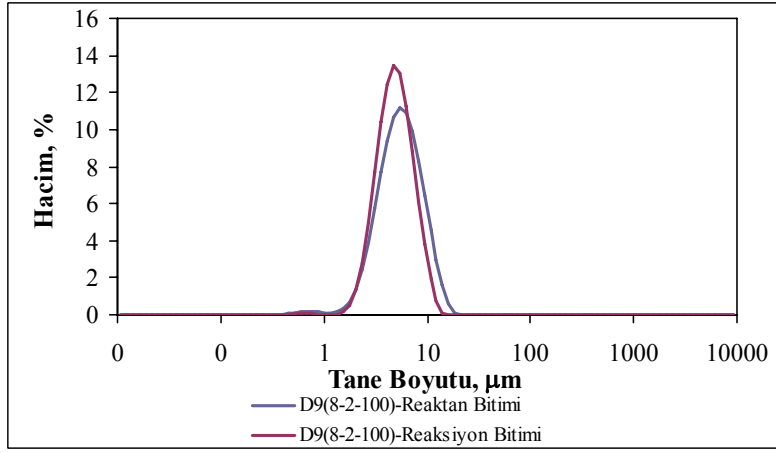
Şekil 3.48 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D6(4-1-200)-Reaktan bitimi; D6(4-1-200)-Reaksiyon bitimi.



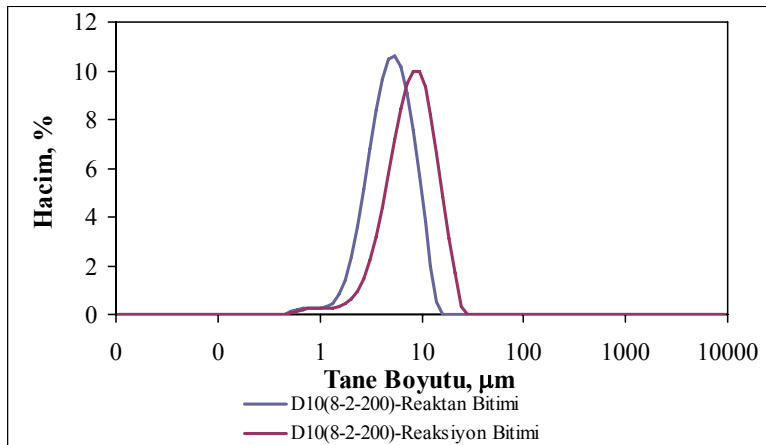
Şekil 3.49 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D7(4-2-200)-Reaktan bitimi; D7(4-2-200)-Reaksiyon bitimi.



Şekil 3.50 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D8(4-2-100)-Reaktan bitimi; D8(4-2-100)-Reaksiyon bitimi.



Şekil 3.51 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D9(8-2-100)-Reaktan bitimi; D9(8-2-100)-Reaksiyon bitimi.



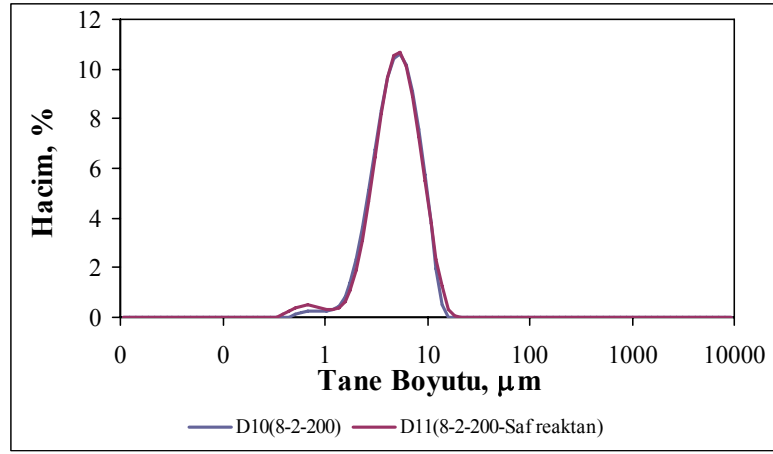
Şekil 3.52 : Ultrases enerjisinin uygulanma süresinin tane boyut dağılımına etkisi- D10(8-2-200)-Reaktan bitimi; D10(8-2-200)-Reaksiyon bitimi.

Şekil 3.45 ve 3.52 arasındaki grafiklerin incelenmesi sonucunda; D2 ve D4 numaralı deneyler dışındaki deneylerde reaktan beslemesi bitiminde ve reaksiyon sonunda

alınan numunelerin tane boyutu dağılımı genellikle aynıdır. Ultrases enerjisinin uygulanma süresini artırmanın tane boyutu dağılım aralığını daraltması beklenen bir sonuçtur, fakat ultrasesin bu yönde bir etkisi olduğunu, bu sonuçlara dayanarak söylemek mümkün değildir.

3.10 Atık Çözeltiler ve Analitik Saflıkta Reaktanlar Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneylerde Elde Edilen Ürünlerin Tane Boyut Dağılımlarının Karşılaştırılması

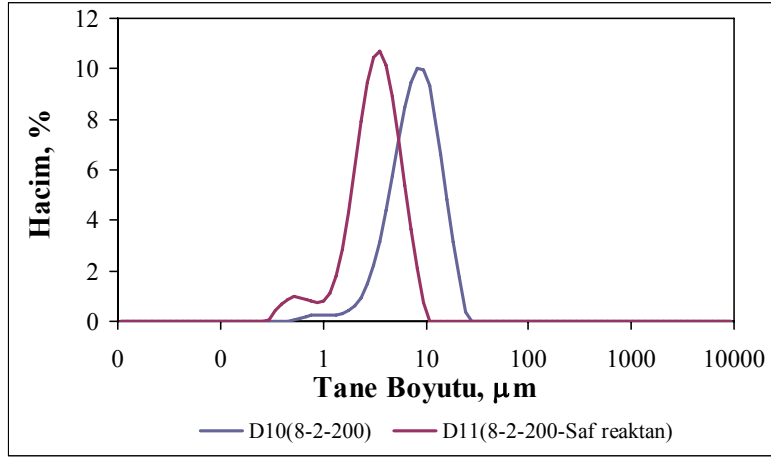
Şekil 3.53 ve 3.54’ te, atık çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar için, reaktan beslemesi ve reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutları karşılaştırılmaktadır.



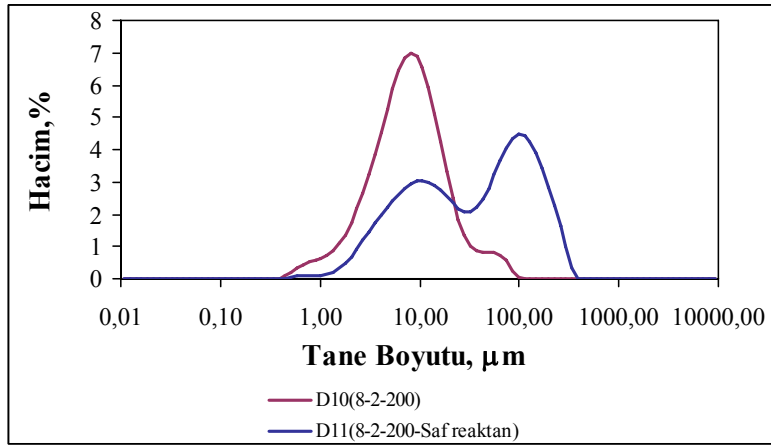
Şekil 3.53 : Atık çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaktan bitiminde alınan numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D11(8-2-200-Saf reaktan).

Şekil 3.53’ te D10 ve D11 için reaktan beslemesi bitiminde alınan numunelerin tane boyutu dağılımı karşılaştırması yer almaktadır ve her iki numunenin tane boyutunun aynı dağılım aralığında olduğu görülmektedir. Numunelerin tane boyutu dağılımı, 0,3-19 µm aralığındadır ve ortalama tane boyutu 5,5 µm’ dir.

Şekil 3.54’ te yapılan tane boyutu dağılımı karşılaştırması, D10 ve D11’ de reaksiyon sonunda alınan numunelere aittir. D10 numaralı deneyde elde edilen numunenin tane boyutu dağılımı, 0,5-24,6 µm aralığındadır ve ortalama tane boyutu ise 8,83 µm’ dir. D11’ de elde edilen numunenin tane boyutu dağılımı 0,3-9,5 µm arasında olup, ortalama tane boyutu 3,5 µm’ dir.



Şekil 3.54 : Atık çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D11(8-2-200-Saf reaktan).



Şekil 3.55 : Atık çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D11(8-2-200-Saf reaktan).

Şekil 3.55' te, D10 numaralı deneyde ve bununla aynı koşullarda saf reaktanlar kullanılarak gerçekleştirilen D11 numaralı deneyde elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımları karşılaştırılmıştır. D10 numaralı deneyin tane boyutu dağılımı, 0,5-25 µm aralığındadır ve ortalama tane boyutu 11,15 µm' dir. D11 numaralı deneyin sonunda iki tane boyutu dağılımı gösteren ürün elde edilmiştir. Bu dağılımlar, sırasıyla 0,5-28,25 µm ve 28,25-390 µm aralıklarındadır. Bu ürünün ortalama tane boyutu ise 65,57 µm' dir. D10 ve D11' de elde edilen toz numunelerin tane boyutu dağılımındaki farklılık, Ek B' de verilen SEM görüntülerinde de belirgin olarak farkedilmektedir.

Çizelge 3.12' de, D11' de elde edilen ürünün iki tane boyutu dağılım aralığına ve D10' da elde edilene göre daha yüksek ortalama tane boyutuna sahip olduğu

görülmektedir. Bunun sebebinin, D11 numaralı deney sırasında verilen toplam ultrases enerjisinin (104 kJ), D10 sırasında verilene (171 kJ) göre daha düşük olduğu önesürülebilir. Bu cihazdan kaynaklanan ve deney sırasında kontrol edilemeyen bir durumdur. Uygulanan ultrases enerjisi, D11 numaralı deney sırasında oluşan topaklanmaları parçalamaya yetmemiş ve 2. tane boyutu dağılım aralığının oluşmasına sebep olmuş olabilir.

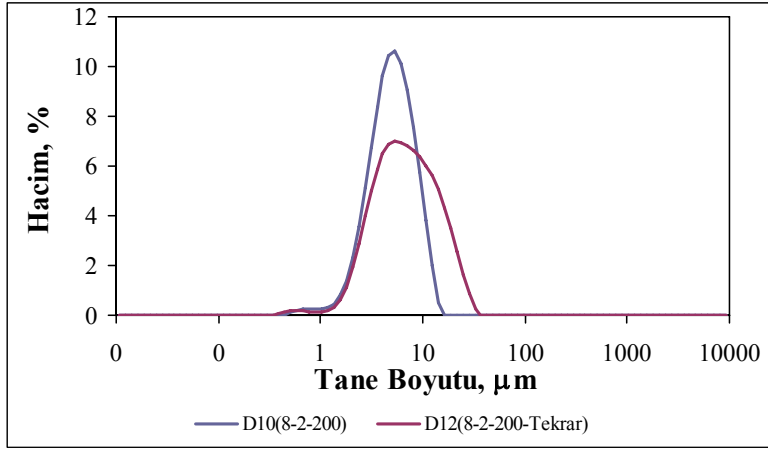
Çizelge 3.13 : Atık çözeltiler ve saf reaktanlar kullanılarak elde edilen toz numunelerin ortalama tane boyutları ve tane boyutu dağılımlarının karşılaştırılması.

Deney No	Toz Numunenin Ortalama Tane Boyutu, μm	Tane Boyutu Dağılım Aralığı, μm	
		1. Dağılım	2. Dağılım
D10(8-2-200)	11.15	0.5-25	—
D11(8-2-200-Saf reaktan)	65.57	0.5-28.25	28.25-390

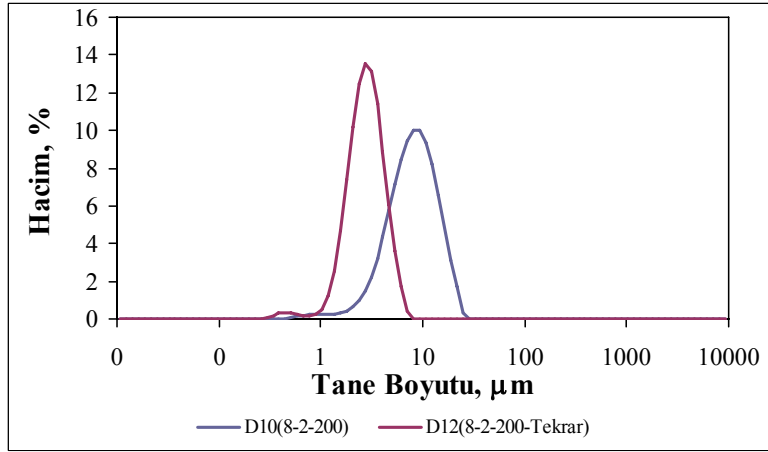
3.11 Deney Tekrarı ile Elde Edilen Ürünlerin Tane Boyut Dağılımlarının Tekrarlanabilirliğinin Değerlendirilmesi

Şekil 3.56 ve 3.57’ de aynı koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için, reaktan beslemesi ve reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmıştır. Şekil 3.56’ da gösterildiği gibi, D10 ve D12’ de reaktan beslemesi bitiminde alınan numunelerin tane boyutu dağılımları neredeyse aynı aralıktadır. D12’ de alınan numunenin tane boyutu dağılımı, 0,4-32,5 μm aralığında ve ortalama tane boyutu 8,3 μm ’ dir. Şekil 3.57’ de D10 ve D12’ de reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır. D12’ de alınan numunenin tane boyutu dağılımı, 0,3-7 μm aralığında olup, ortalama tane boyutu 2,93 μm ’ dir.

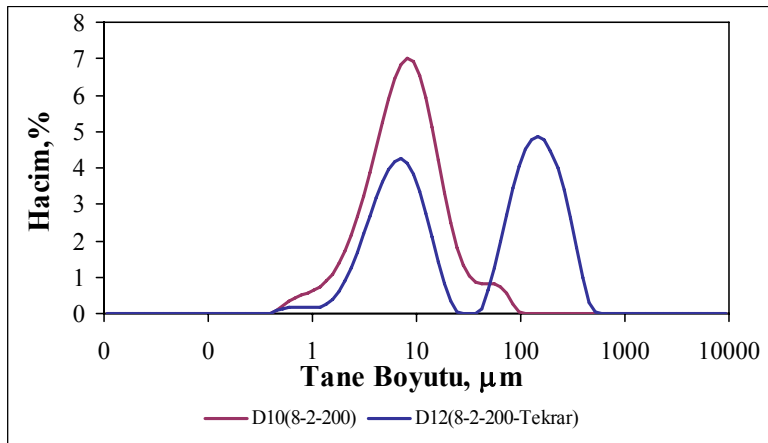
Şekil 3.58’ de aynı koşullarda gerçekleştirilen D10 ve D12 numaralı deneylerde elde edilen ürünlerin tane boyutu dağılımları karşılaştırılmaktadır. D12 numaralı deneyde iki tane boyutu dağılımı gösteren bir ürün elde edilmiştir. Bu dağılımlar, sırasıyla 0,45-24,6 μm ve 42,76-514 μm aralıklarında olup, tüm ürünün ortalama tane boyutu ise 87,39 μm ’ dir. Ek B’ de verilen SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, iki numunenin tane boyutu dağılımındaki farklılık belirgindir.



Şekil 3.56 : Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde reaktan bitiminde alınan numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D12(8-2-200-Tekrar).



Şekil 3.57 : Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon sonunda alınan numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D12(8-2-200-Tekrar).



Şekil 3.58 : Aynı koşullarda gerçekleştirilen iki deneyin sonunda elde edilen toz numunelerin tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması- D10(8-2-200); D12(8-2-200-Tekrar).

Çizelge 3.14 : Deney tekrarı ile elde edilen toz numunelerin ortalama tane boyutları ve tane boyutu dağılımlarının karşılaştırılması.

Deney No	Toz Numunenin Ortalama Tane Boyutu, μm	Tane Boyutu Dağılım Aralığı, μm	
		1. Dağılım	2. Dağılım
D10(8-2-200)	11.15	0.5-25	—
D12(8-2-200-Tekrar)	87.39	0.45-24.6	42.76-514

Çizelge 3.13’ te, D12’ de elde edilen ürünün iki tane boyutu dağılım aralığına ve D10’ da elde edilene göre daha yüksek ortalama tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir. D12 numaralı numunenin birinci tane boyutu dağılım aralığı, D10’ un tane boyutu dağılım aralığı ile çakışmaktadır. 2. tane boyutu dağılım aralığının olmasının sebebi, 12 numaralı deney sırasında verilen toplam ultrases enerjisinin (92 kJ), D10 sırasında verilene (171 kJ) göre daha düşük olması ve deney sırasında oluşan topaklanmaların parçalanamamış olması olabilir.

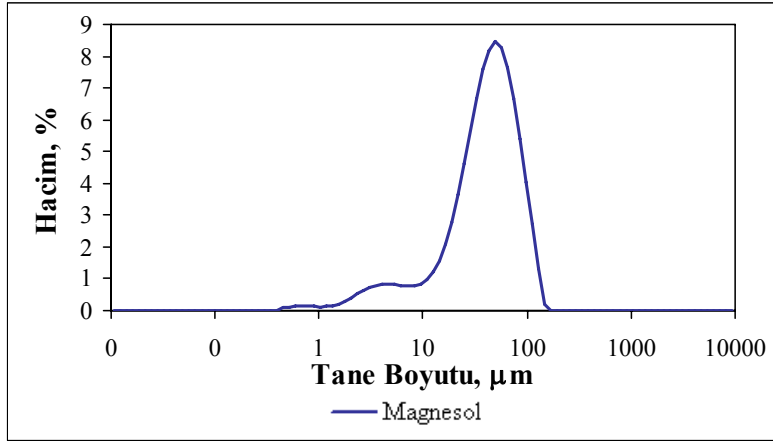
3.12 Magnesol İsimli Ticari Toz Numunenin Özelliklerinin, Deneylerde Elde Edilen Magnezyum Silikatların Özellikleri ile Karşılaştırılması

Bu bölümde; biyodizel saflaştırılmasında ve kullanılmış yemeklik yağların rejenerasyonunda kullanılan Magnesol isimli ticari bir ürün olan magnezyum silikat örneğinin özelliklerinin, denemeler sonucunda elde edilen magnezyum silikat örneklerinin özellikleri ile karşılaştırılması yapılmıştır.

Şekil 3.59’ da Magnesol örneğinin tane boyutu dağılımı verilmektedir. Bu ürünün tane boyutu, 0,45-148 μm aralığında değişim göstermektedir ve tüm numunenin ortalama tane boyutu 46,15 μm ’ dir. Numunenin Ek B’ de yeralan SEM görüntüleri, deneylerde elde edilen toz numunelerin SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, Magnesol’ ün diğerlerine göre daha homojen tane boyutu dağılımına sahip olduğu belirgindir. Taneler diğer numunelere göre daha düzgün şekillenmiştir.

Ek A’ da yeralan XRD analizi sonuçları, sentezlenen ürünlerin Magnesol gibi amorf yapıda olduğunu ve kimyasal yapılarının benzer olduğunu göstermiştir.

SEM görüntülerine göre yüzey yapılarının ve XRD desenlerine göre kimyasal yapılarının benzerlik göstermesi nedeniyle; denemelerde elde edilen ürünlerin işlevsel özelliklerinin, Magnesol’ ünkilerle benzer olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, sentezlenen ürünlerin Magnesol’ ün kullanıldığı alanlarda kullanılabileceği önesürülebilir.



Şekil 3.59 : Magnesol isimli ticari toz numunenin tane boyutu dağılımı.

Ek C’ de verilen azot adsorpsiyonu analizi sonuçlarına göre; Magnesol’ ün spesifik yüzey alanı $526 \text{ m}^2/\text{g}$ olup, diğer numunelere göre çok daha büyüktür ve saf reaktanlar kullanılarak sentezlenen ürününkiyle ($566 \text{ m}^2/\text{g}$) çok yakındır. Bu sonucun büyük olasılıkla atık çözeltilerden gelen safsızlıkların ürün yapısına girmesinden kaynaklandığı, 3.3 ve 3.4 numaralı bölümlerde de belirtilmiştir.

4. VARGILAR VE ÖNERİLER

Pirinç kabuğu külündeki silisyum dioksiti (SiO_2) NaOH ile ekstrakte ederek hazırlanan sodyum silikat çözeltisi ve tuzla atık tuz çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen, $m\text{MgO}\cdot n\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ genel yapısındaki magnezyum silikat üretiminin deneysel olarak incelendiği bu çalışmada varılan sonuçlar aşağıdaki gibidir:

1. Ultrases uygulanan sentezlerde;

- Reaktan besleme hızı (4 ve 8 mL/dak), reaksiyon süresi (1 ve 2 saat) ve reaksiyon karışımının seyrelme oranının (toplam çözünmüş madde derişimi cinsinden değeri 88 g/L ve 70 g/L) magnezyum silikatın ($m\text{MgO}\cdot n\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$) yapısı üzerindeki etkisi ayrı ayrı incelenmiş olup, bu değışkenlerin yapı ve bileşimi etkilemediği görölmüştür. Düşük reaksiyon süresi, düşük seyreltme oranı ve hızlı reaktan beslemesi koşullarında yürütölen (8-1-100) notasyonlu deneyde elde edilen ve diğerklerine göre belirgin farklılık gösteren katı faz hariç olmak üzere; $m=1$ için, n değeri $1,8\pm 0,1$ aralığında, y ise $1,5\pm 0,1$ aralığındadır.
- Reaktan besleme hızı ve reaksiyon karışımının seyrelme oranının sabit tutulduğu denemelerde, reaksiyon süresindeki artışın, ürünün tane boyutu dağılım aralığını daralttığı ve ortalama tane boyutunu küçölttüğü görölmüştür. Elde edilen katı ürünlerin tane boyutu analizleri sonucunda hesaplanan ortalama tane boyutu; reaksiyon süresi 1 saat olduğunda 48-80 μm arasında, 2 saat olduğunda 11-20 μm arasında değışmektedir. Ortalama tane boyutu ve tane boyutu dağılım aralığının, artan reaksiyon süresi ile birlikte küçöldüğü, SEM görüntülerinde de belirgin olarak farkedilmektedir. Kısa reaksiyon süresinde elde edilen numunelerde yaklaşık 1 μm veya daha büyük tanelerin çok çeşitli boyutlarda topaklanmalar oluşturduğu görölmektedir. Tane boyutu analizine göre bu topaklanmalar 300-400 μm seviyesine çıkabilmektedir. Uzun reaksiyon süresinde ise, SEM görüntülerinde topaklanmaların çok daha az ve tane boyutu dağılımının daha homojen olduğunu görmek mümkündür. Bu

koşulda görülen topaklanmalar ise, en fazla 100-150 µm seviyesindedir. Reaksiyon süresi arttıkça daha etkin bir karıştırma sağlanabilmesi ve uygulanan toplam ultrases enerjisi miktarının artması nedeniyle, oluşan topaklanmaların daha iyi dağıtılması ve tane boyutunun küçülmesi beklenen bir sonuçtur.

- Reaktan besleme hızı ve reaksiyon karışımının seyrelme oranındaki değişimin, ürünün tane boyutu dağılım aralığı veya ortalama tane boyutu üzerinde önemli bir değişim oluşturmadığı görülmektedir.

2. Reaktan besleme hızı, reaksiyon süresi ve reaksiyon karışımının seyrelme oranı sabit tutulup, ultrases enerjisinin değişken olarak değerlendirildiği sentezlerde;

- Ultrases uygulamasının, $mMgO \cdot nSiO_2 \cdot yH_2O$ ’ nun yapısı ve bileşimini etkilemediği belirlenmiştir.
- Bir deney grubunda, ultrases enerjisi uygulanmayan ürünün ortalama tane boyutu 26,87 µm ve uygulanan ürününki 59,87 µm’ dur. Diğer deney grubunda ise ultrases uygulanmayan ürünün ortalama tane boyutu 64,95 ve diğerindeki 48,05 µm olarak hesaplanmıştır. Literatürde yeralan çalışmalara dayanarak, ultrases enerjisi uygulamanın tane boyutunu küçültmesi beklenmiştir. Ama elde edilen sonuçlar bunu desteklememektedir. Ultrases enerjisinin tane boyutu dağılımı üzerindeki etkisini gösterebilmek için, farklı koşullarda gerçekleştirilen ikiden fazla deney grubundan elde edilen veriler değerlendirilmelidir.

3. Atık çözeltiler ve analitik saflıkta reaktanlar kullanılarak aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında;

- Reaktanların saflık derecesinin, $mMgO \cdot nSiO_2 \cdot yH_2O$ ’ nun bileşimi üzerinde önemli bir etkisi görülmemektedir.
- Atık çözeltilerden kaynaklanan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} iyonlarının elde edilen magnezyum silikatın yapısına belirli ölçüde girdiği görülmektedir ($Na: \% 0,5 \pm 0,1$, $K: \% 0,4 \pm 0,1$, $Ca: \% 0,1 \pm 0,05$). Saf reaktanlar ile elde edilen magnezyum silikatın yapısında, belirtilen iyonların hiç bulunmadığı belirlenmiştir.

- Saf çözeltilerden elde edilen ürünün spesifik yüzey alanı $567 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, diğer ürünün spesifik yüzey alanının $125 \text{ m}^2/\text{g}$ olması, atık özellikli çözeltilerden kaynaklanan iyonların yapıya girmesi ile açıklanmıştır.
- Atık özellikli çözeltiler kullanıldığında, katı fazdaki safsızlık konsantrasyonunun aslında dikkate alınmayacak kadar düşük olduğu görülmektedir. Daha saf ve spesifik yüzey alanı daha büyük ürün elde edebilmek için daha kontrollü bir yıkama yapılması önerilebilir.
- Atık özellikli çözeltilerden kaynaklanan iyonların konsantrasyonunun ihmal edilebilecek düzeyde olması ve iki ürünün bileşimlerinin benzer olması nedeniyle, magnezyum silikat üretiminde atık özellikli çözeltilerin kullanılabilirliği desteklenmiştir.
- Saf reaktanlar ile gerçekleştirilen deneyde elde edilen ürünün ortalama tane boyutunun ($65,57 \mu\text{m}$) ve tane boyutu dağılım aralığının, diğer ürününe ($11,15 \mu\text{m}$) göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonucun, saf reaktanlar ile yapılan deneyde uygulanan ultrases enerjisinin diğer deneydekine göre daha düşük olması nedeniyle topaklanmaların daha az parçalanmasından ileri geldiği önesürülebilir. Bu durumu engellemek için, ultrases enerjisinin daha kontrollü bir şekilde uygulanması önerilebilir.

4. Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında;

- Elde edilen magnezyum silikatın $\text{mMgO} \cdot \text{nSiO}_2 \cdot \text{yH}_2\text{O}$ genel yapısında önemli bir farklılık olmadığı görülmektedir.
- Bir deneyin sonunda elde edilen ürünün ortalama tane boyutunun ($87,39 \mu\text{m}$) ve tane boyutu dağılım aralığının, diğer ürüne göre ($11,15 \mu\text{m}$) daha büyük olduğu görülmüştür. Bu deneyde uygulanan ultrases enerjisinin diğerine göre daha düşük olması, önceki kısımda önesürüldüğü gibi, ultrases enerjisinin kontrollü olarak uygulanması gerektiğini desteklemektedir.
- Safsızlık içeriği yüksek olan katının spesifik yüzey alanının ($125 \text{ m}^2/\text{g}$) diğerine göre ($402 \text{ m}^2/\text{g}$) daha düşük olduğu görülmektedir. İki ürün de aynı koşullarda yıkanmasına rağmen bu sonucun elde edilmesi, filtrasyon ve yıkama sırasında kontrol edilemeyen etkenlere bağlanabilir.

5. Denemeler sonucunda elde edilen ürünlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri incelendiğinde, büyük tanelerin yüzeyinde birleşen küçük taneler görülmektedir. Görüntülerde verilen ölçeğe göre, bu tanelerin boyutu mikron altına kadar inmektedir. Fakat topaklanmalar genel olarak yeterince dağıtılamamıştır. Tane boyutunun küçülmesi ile spesifik yüzey alanının artması ve işlevsel özelliklerin iyileşmesi beklendiğinden dolayı, topaklanmaların dağıtılması gerekmektedir. Böylece tane boyutu dağılım aralığını daraltmak ve daha homojen karakterde ürün elde etmek mümkün olacaktır. Sentez sırasında topaklanmayı dağıtmak için getirilebilecek öneriler, yeterince kontrollü olarak ultrases enerjisinin uygulanması ve etkin bir karıştırmanın sağlanması olabilir. Ürünü kuruttuktan sonra da etkin bir öğütme işlemi ile homojen karakterde bir ürün elde edilebilir.
6. Denemelerde üretilen magnezyum silikat numuneleri ve ticari bir ürün olan Magnesol' ün fizikokimyasal özellikleri karşılaştırıldığında;

Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntülerinde, Magnesol' ün yüzey yapısı ile sentezlenen ürünlerin yüzey yapısının benzer karakterde olduğu görülmektedir. Fakat, tane şekli ve tane boyutu yönünden, Magnesol daha homojen bir karakter göstermektedir.

- Magnesol' ün tane boyutu dağılımı 0,45-148 μm aralığında ve ortalama tane boyutu 46,15 μm ' dir. Magnesol' ün ortalama tane boyutunun, denemeler sonunda elde edilen ürünlerin çoğunun ortalama tane boyutuna yakın olduğu görülmektedir. Hatta bazı denemelerde, bu değer altında ortalama tane boyutuna (11-20 μm) sahip ürünler elde edilmiştir.
- Magnesol' ün spesifik yüzey alanının (526 m^2/g), saf reaktanlardan sentezlenen ürününki (567 m^2/g) ile yakın olduğu görülmektedir. Çalışmada sentezlenen magnezyum silikatların spesifik yüzey alanı genellikle 200-300 m^2/g arasındadır. Yüzey alanlarındaki büyük farklılık, atık çözeltilerden üretilen magnezyum silikatın daha kontrollü bir filtrasyon ve yıkama işleminden geçmesi gerektiğini desteklemektedir.
- Magnesol' ün yüzey yapısı ve ortalama tane boyutunun (46,15 μm) üretilen magnezyum silikat numunelerinininki ile benzerlik göstermesi, atık çözeltiler kullanılarak sentezlenen magnezyum silikatın işlevsel özelliklerinin olumlu

olduğunu desteklemektedir. Sentezlenen magnezyum silikatın etkinliği, Magnesol' ün kullanım alanı olan biyodizel saflaştırılmasında ve kullanılmış yemeklik yağların rejenerasyonunda test edilebilir. Bunun sonucunda, bu alanlarda kullanılabilcek magnezyum silikatın üretim koşullarının ne derece iyileştirilmesi gerektiği belirlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Krysztafkiewicz, A., Lipska, L. K., Ciesielczyk, F. and Jesionowski, T., 2004. Amorphous magnesium silicate-synthesis, physicochemical properties and surface morphology, *Advanced Powder Technol.*, **15**, No. 5, pp. 549–565 .
- [2] Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A. and Jesionowski, T., 2004. Influence of precipitation parameters on physicochemical properties of magnesium silicates, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **38**, pp. 197-205.
- [3] Huang, P. and Fuerstenau, D. W., 2001. The effect of the adsorption of lead and cadmium ions on the interfacial behavior of quartz and talc, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **177**, pp. 147-156.
- [4] Shu, C., Mingxia, X., Cailou, Z. and Jiaqi, T., 2002. *Mater. Res. Bull.*, **37**, pp. 1333.
- [5] Kalinkina E., Kalinkin, A., Forsling, W. And Makarov, V., 2001. *Int. J. Miner. Proc.*, **61**, pp. 289.
- [6] Weis, N. L., 1985. SME mineral processing handbook, Society of Mining Engineers, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Inc., New York
- [7] Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J., 1982. An introduction to the rock forming minerals. Longman, Essex.
- [8] Krysztafkiewicz, A. and Domka, L., 1997. Surface-modified microporous talcs as fillers of polymers and pigments, *J. Mater. Chem.*, **7**, pp. 1655-1659.
- [9] Rahman, I. A., Vejayakumaran, P., Sipaut, C. S., Ismail, J., Abu Bakar, M., Adnan, R. and Chee, C. K., 2007. An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **294**, pp. 102-110.
- [10] Andaç, Ö., Tatlıer, M., Sirkecioğlu, A., Ece, A. and Erdem-Şenatalar A., 2005. Effects of ultrasound on zeolite A synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials*, **79**, pp. 225-233.
- [11] Patil, M. N., Gore, G. M. and Pandit, A. B., 2008. Ultrasonically controlled particle size distribution of explosives: A safe method, *Ultrasonics Sonochemistry*, **15**, pp. 177-187.
- [12] Childs, N. W., 2004. Production and utilization of rice, *Rice: Chemistry and Technology*, 3rd Edition, pp.1-91, Ed. Champagne, E.T., AACC Press, Minnesota, USA.

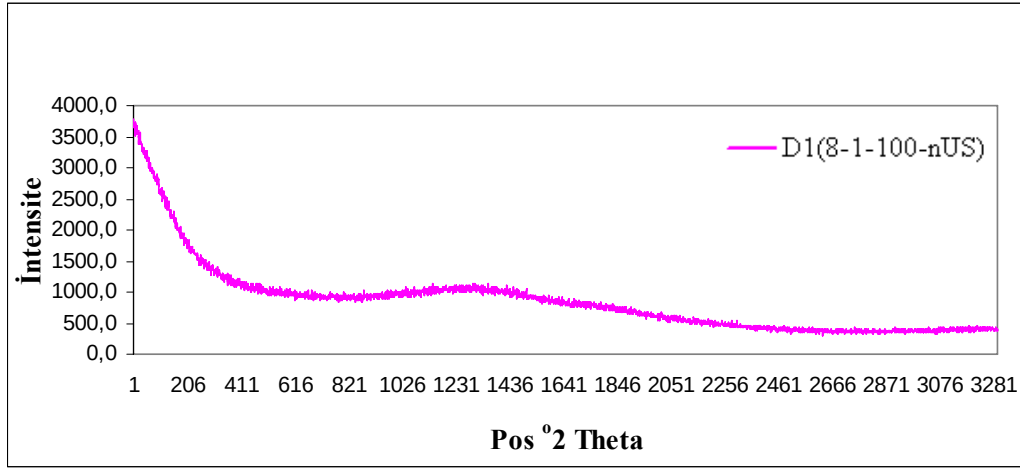
- [13] Beşer, N. ve Sürek H., n.d. Çeltik üretimi, pirince işleme, pazarlama ve tüketimde kalite ve kaliteye etki eden unsurlar, *Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü*.
- [14] Gül, U., 2003. Çeltik, *T.E.A.E. Bakış*, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü, **3**, pp. 1303-8346.
- [15] Sun, L. and Gong, K., 2001. Silicon-based materials from rice husks and their applications, *American Chemical Society*, **40**, pp. 5861-5877, USA.
- [16] Marshall, W. E. and Wadsworth, J. I., 1994. Rice Science and Technology, pp. 1-3, Marcel Dekker, New York, USA.
- [17] 1997. Çamaltı Tuzlası atık çözeltilerinin değerlendirme olanakları, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir.
- [18] Thoor, T. J. W., 1968. Materials and Technology. **1**, pp. 543-556. Longmans-J. H. de Bussy, Amsterdam.
- [19] Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A. and Jesionowski, T., 2007. Physicochemical studies on precipitated magnesium silicates, *J. Mater. Sci.*, **42**, pp. 3831–3840.
- [20] Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A. and Jesionowski, T., 2006. Sedimentation and wettability of synthetic magnesium silicates, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **40**, pp. 255-263.
- [21] Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A. and Jesionowski, T., 2007. Magnesium silicates-adsorbents of organic compounds, *Applied Surface Science*, **253**, pp. 8435–8442.
- [22] Ciesielczyk, F., Krysztafkiewicz, A. and Jesionowski, T., 2007. Adsorptive properties of synthetic magnesium silicates, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **41**, pp. 185-193.
- [23] Yücel, S. Ö., Tolay, M., Erdağ, S. and Türkay, S., 2004. Magnesium silicate synthesis from rice hull ash, *JAOCS*, **81**, pp. 619-620.
- [24] Türkay, S., Yücel, S. Ö., Tolay, M. and Erdağ, S., 2005. Method of producing an adsorbent from rice hull ash, *United States Patent*, No. 7,279,147, dated 25.05.2005.
- [25] Klein, L.C. and Garvey, G.J., 1980. Kinetics of the Sol-Gel Transition, *Journal of Non- Crystalline Solids*, **38**, pp. 45.
- [26] Brinker, C.J., et al., 1982. Sol-Gel Transition in Simple Silicates, *J. Non-Crystalline Solids*, **48**, pp. 47.
- [27] Hench, L.L., West J. K., 1990. The Sol-Gel Process, *Chemical Reviews*, **90**, pp. 33.
- [28] Suda, S., Tashiro, T. and Umegaki, T., 1999. Synthesis of MgO-SiO₂ and CaO-SiO₂ amorphous powder by sol-gel process and ion exchange, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **255**, pp. 178-184.
- [29] Byrappa, K. and Adschiri, T., 2007. Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **53**, pp. 117-166.

- [30] Zhuang, Y., Yang, Y., Xiang, G. and Wang, X., 2009. Magnesium silicate hollow nanostructures as highly efficient absorbents for toxic metal ions, *J. Phys. Chem. C.*, **113**, No. 24, pp. 10441-10445.
- [31] 1993. Filters including magnesium silicate, *World Intellectual Property Organization*, No. 023142, dated 25.11.1993.
- [32] Yates, R. A., 2007. Evaluation of passive and active filter media, *Deep Frying, Chemistry, Nutrition and Practical Applications*, 2nd Edition, pp. 343-357, Ed. Erickson, M. D., AOCS Press, Urbana, USA.
- [33] Farag , R. S. and El-Anany, A. M., 2006. Improving the quality of fried oils by using different filter aids, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**, pp. 2228-2240.
- [34] Bhattacharya, A. B., Sajilata, M. G., Tiwari, S. R. and Singhal, R. S., 2008. Regeneration of thermally polymerized frying oils with adsorbents, *Food Chemistry*, **110**, No. 3, pp. 562-570.
- [35] Ataç, Ö., 2005. Kızartma yağının ve biyodizelin adsorpsiyon yöntemi ile saflaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [36] Berriosa, M. and Skelton, R. L., 2008. Comparison of purification methods for biodiesel, *Chemical Engineering Journal*, **144**, pp. 459-465.
- [37] Parks, J. L. and Edwards M., 2007. Boron removal via formation of magnesium silicate solids during precipitative softening, *Journal of Environmental Engineering*, **133**, No. 2, pp. 149-156.
- [38] Ramig Jr., A. and Bowell, S. T., 1974. Mixtures of titanium dioxide and porous synthetic magnesium silicate in opacified emulsion paints, *United States Patent*, No. 3,945,965, dated 24.05.1974.
- [39] Torro-Palau, A., Fernandez-Garcia, J. C., Orgiles-Barcelo, A. C., Pastor-Blas, M. M. and Martin-Martinez, J. M., 1997. Structural modification of sepiolite (natural magnesium silicate) by thermal treatment: effect on the properties of polyurethane adhesives, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **17**, pp. 111-119.
- [40] Olgun, Z., 2008. Pirinç kabuğu külünden magnezyum silikat üretimi ve üretilen magnezyum silikatların kızartma yağlarının rejenerasyonunda kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [41] Bulutçu, A. N., 1980. Tuzla atık çözeltilerinden potasyum ve magnezyum tuzlarının kazanılması, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [42] Snell-Ettre, 1973. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, **18**, pp. 42-45, Interscience Publishers, USA.
- [43] ASTM, 2008. D 717 – 86, *Standard Test Methods for Analysis of Magnesium Silicate Pigment*, American National Standards Institute.
- [44] Franson, M. A. H., 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th Edition, American Public Health Association, Washington, USA.

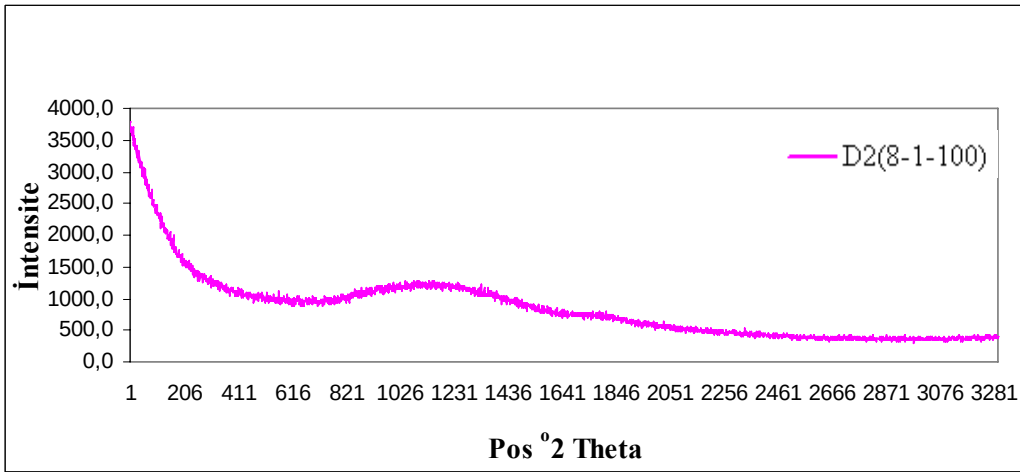
- [45] TS EN 1911-3, 2002. Sabit kaynak emisyonları-Manuel metot HCl tayini- Bölüm 3: Absorpsiyon çözeltilerinin analizi ve hesaplamalar *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [46] EPA-Method-375.4, 1978. Sulfate (Turbidimetric), *Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes* (EPA/600/4-79/020), United States Environmental Protection Agency.
- [47] Berne, B. J., Pecora, R., 1976. Dynamic Light Scattering, Wiley, New York.

EKLER

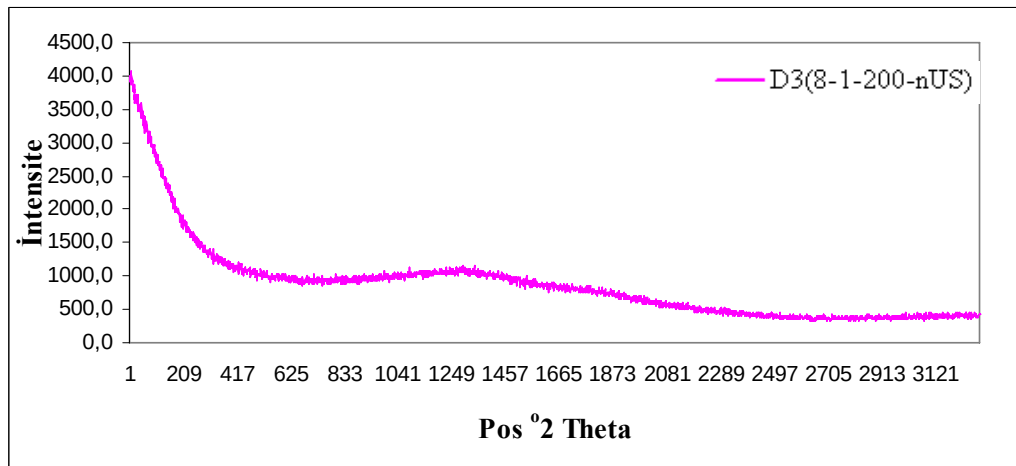
EK A : Deneylerin Sonunda Elde Edilen Toz Numunelerin X-Işınları Kırınım Desenleri



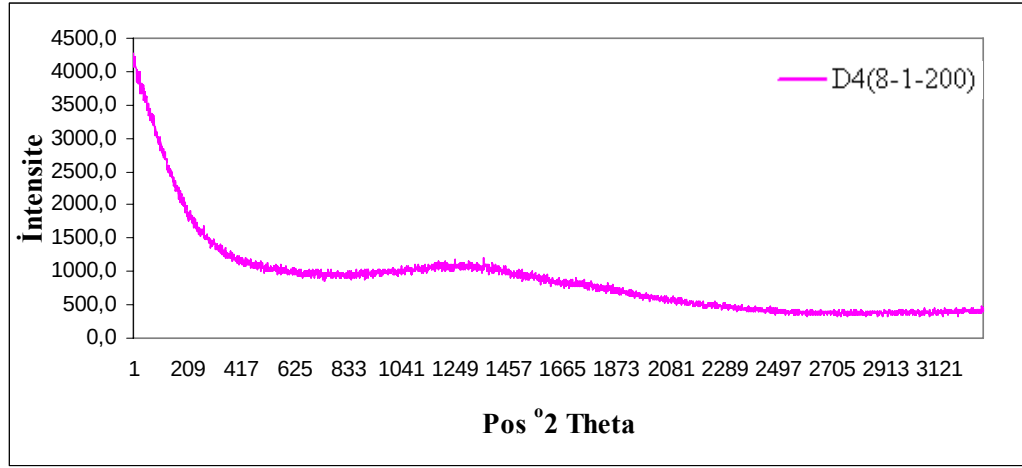
Şekil A.1 : D1 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



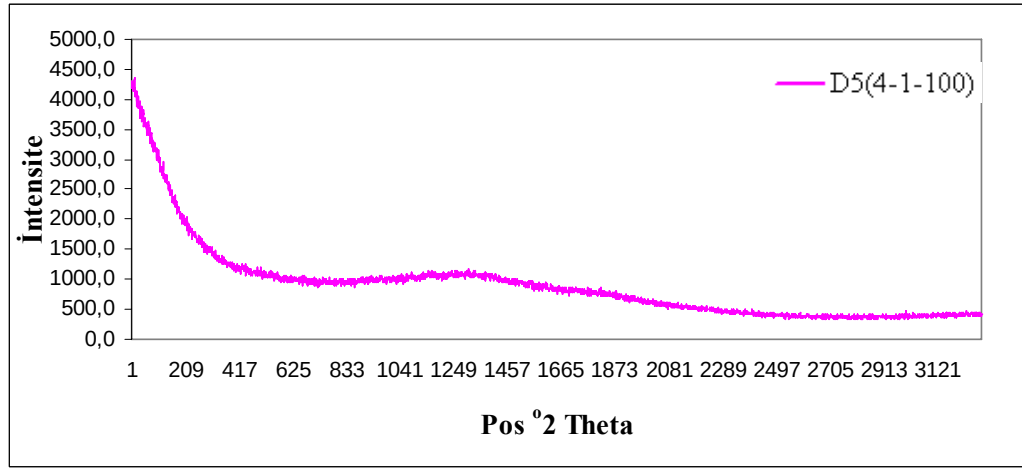
Şekil A.2 : D2 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



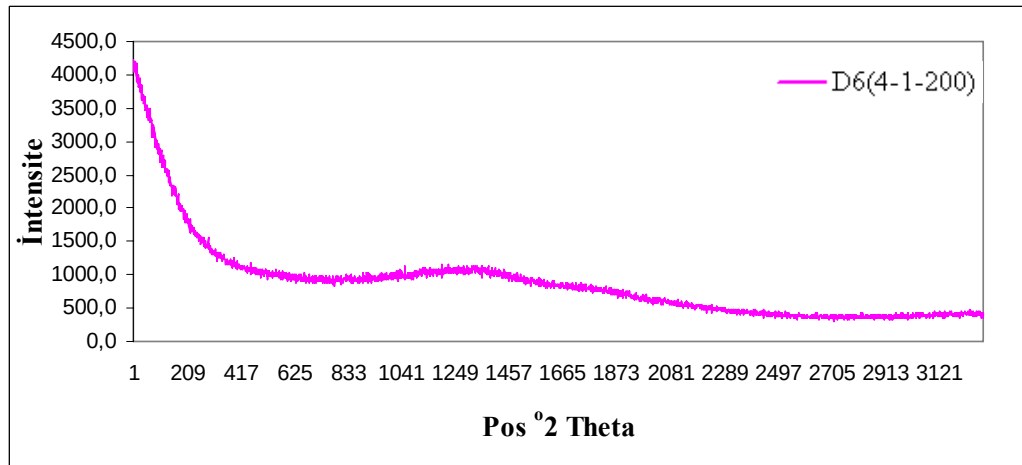
Şekil A.3 : D3 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



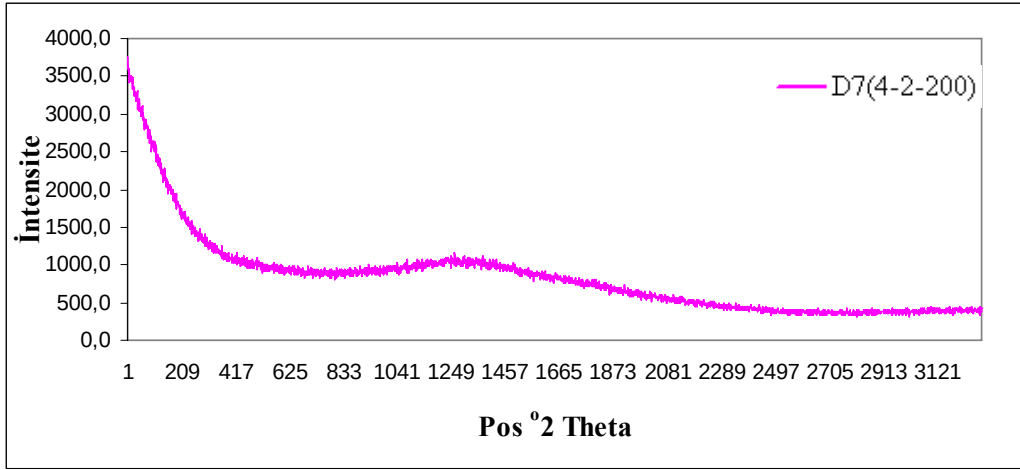
Şekil A.4 : D4 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



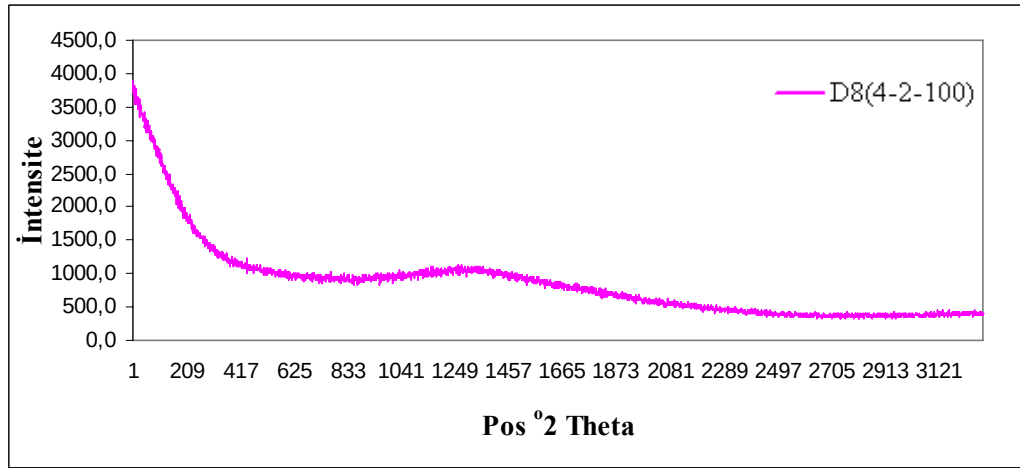
Şekil A.5 : D5 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



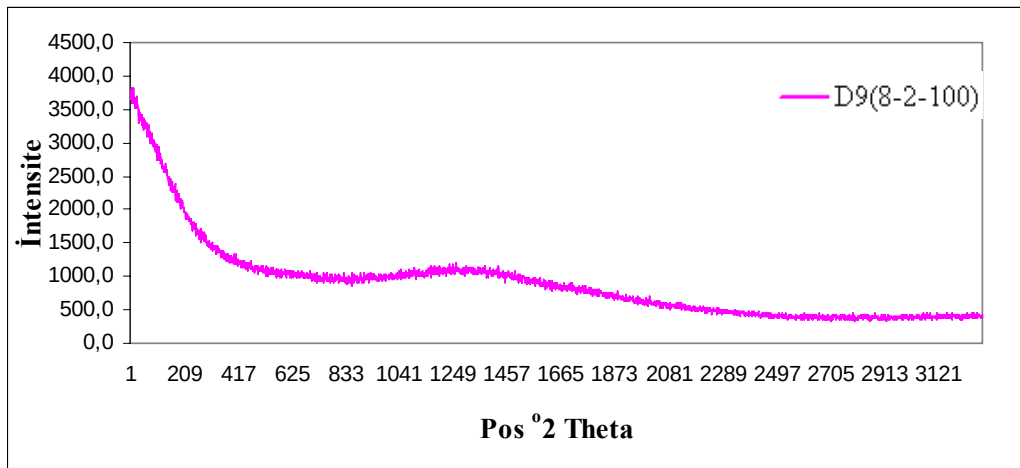
Şekil A.6 : D6 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



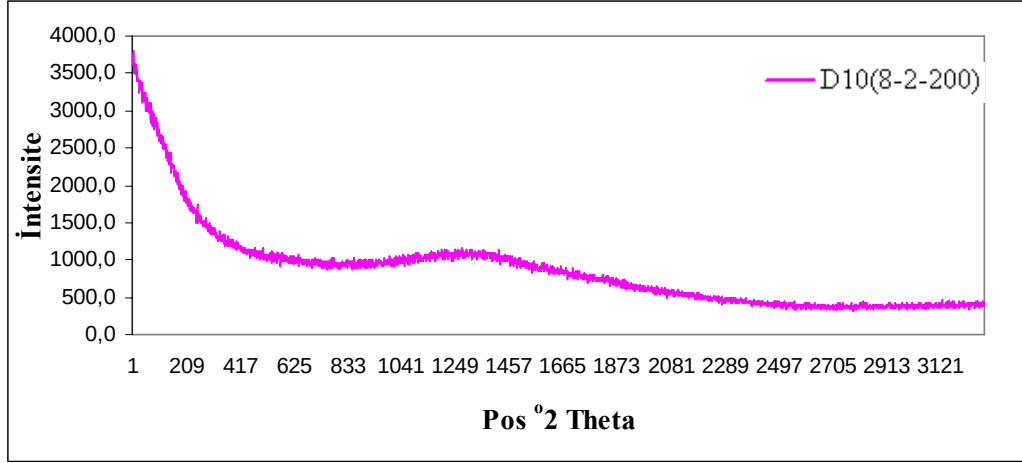
Şekil A.7 : D7 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



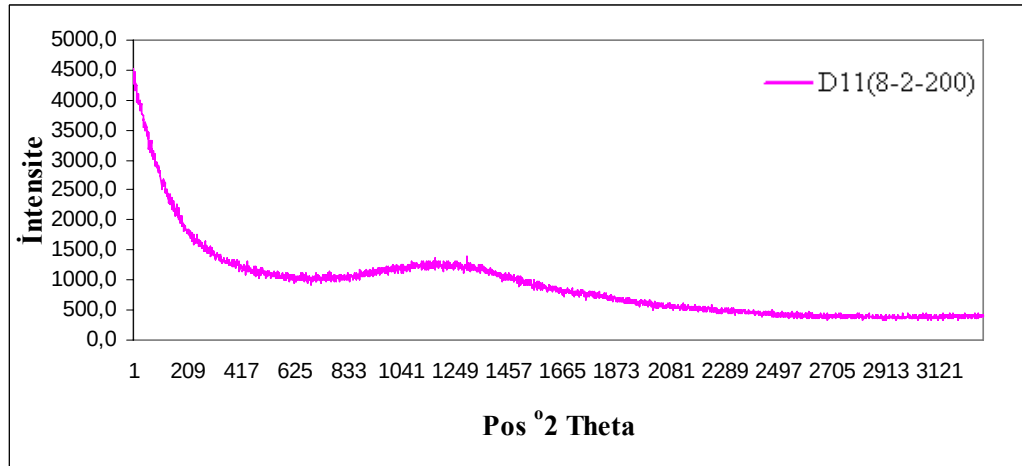
Şekil A.8 : D8 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



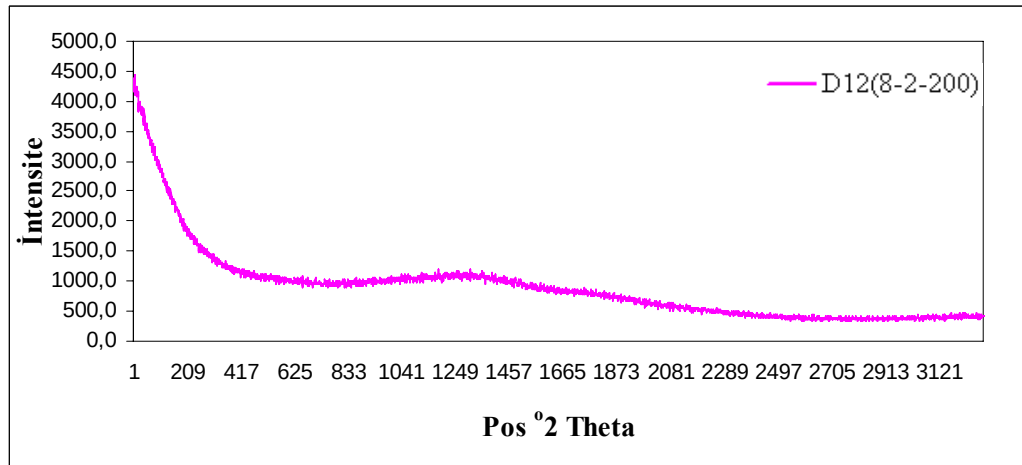
Şekil A.9 : D9 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



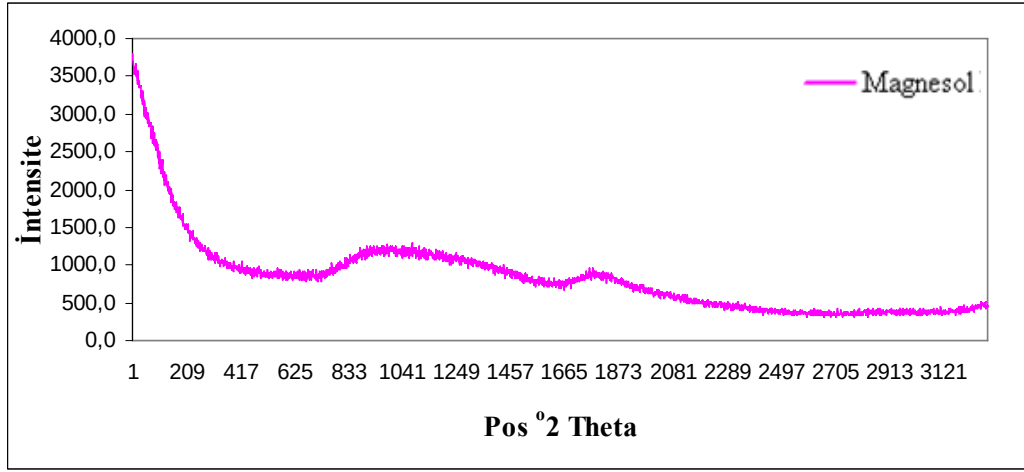
Şekil A.10 : D10 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



Şekil A.11 : D11 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



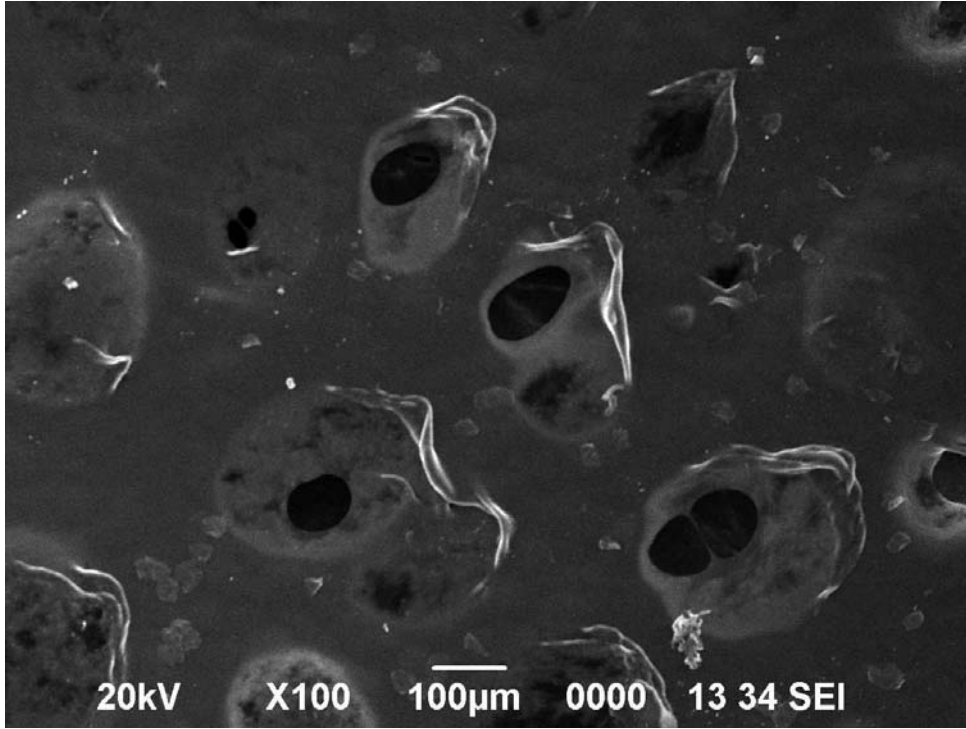
Şekil A.12 : D12 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.



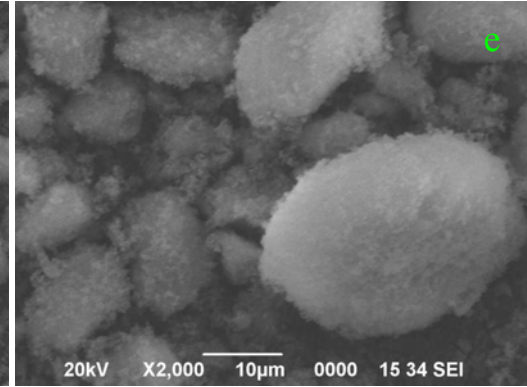
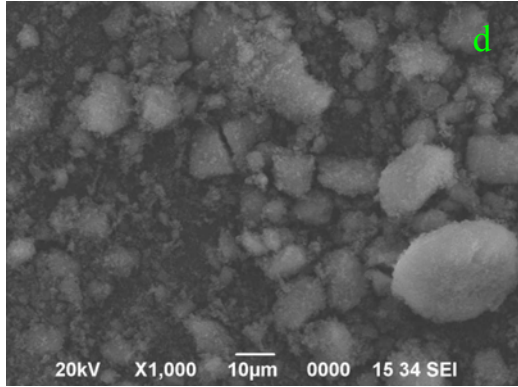
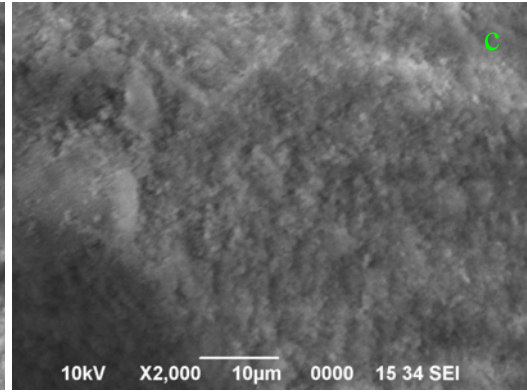
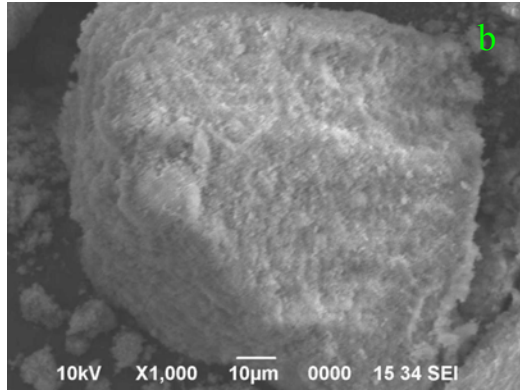
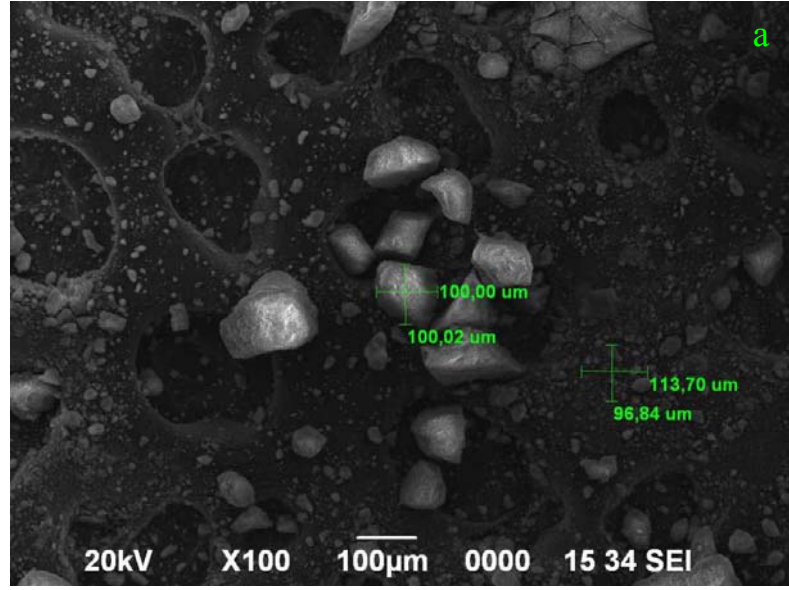
Şekil A.13 : Magnesol isimli ticari toz numunenin X-ışınları kırınım deseni.

**EK B : Deneylerin Sonunda Elde Edilen Toz Numunelerin Taramalı Elektron
Mikroskop (SEM) Görüntüleri**

Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri alınan toz numuneler, bir tablet yüzeyine yapıştırılan, çift taraflı ve gözenekli bir karbon band üzerine konmaktadır. Görüntüler incelenirken, toz numunelerin yapısının üzerinde bulundukları karbon banttıan ayırdedilebilmesi için, öncelikle bu karbon bandın yapısı Şekil B.1' de gösterilmiştir.

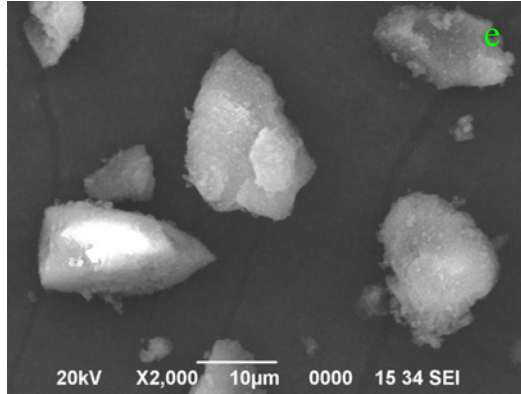
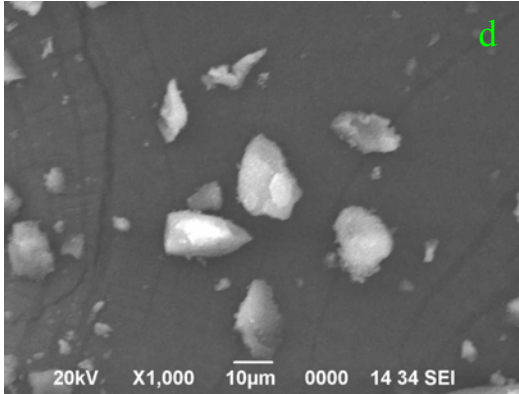
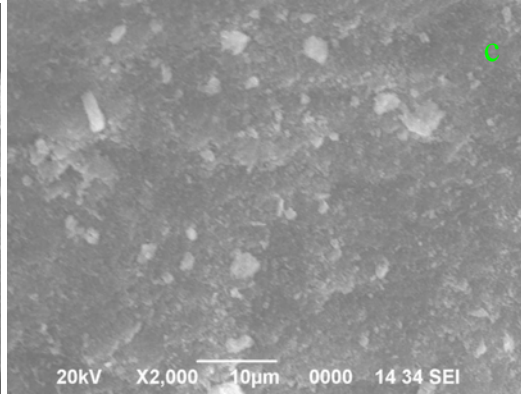
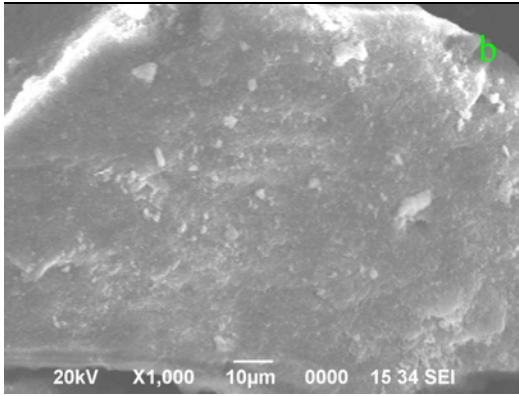
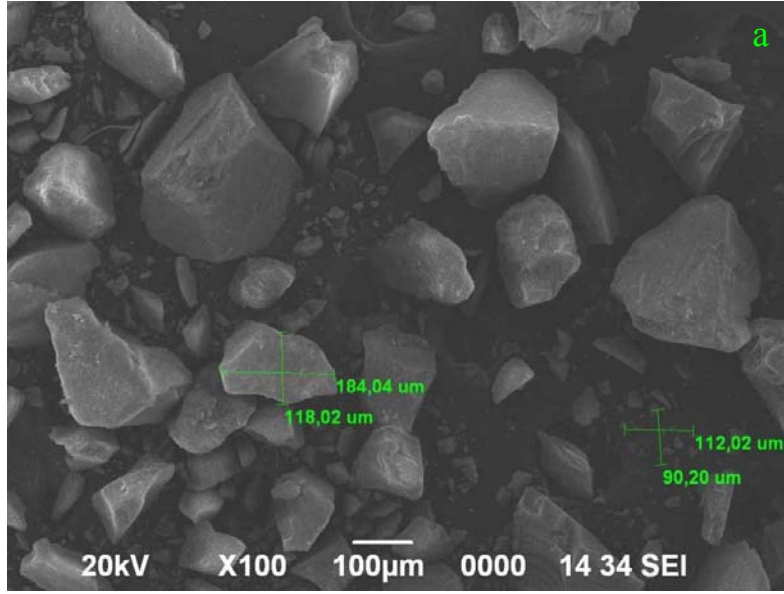


Şekil B.1 : Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri alınırken toz numunenin üzerinde bulunduğu karbon bandın 100 kez yakınlaştırılıp alınmış görüntüsü.

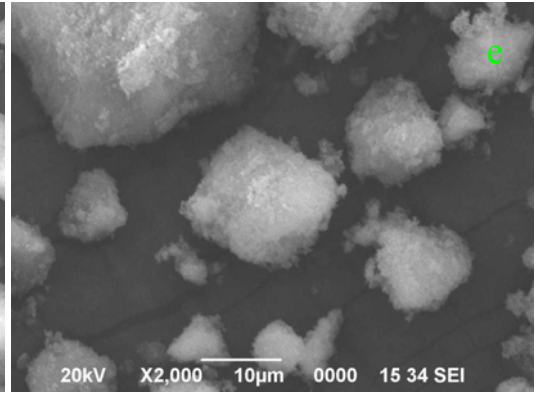
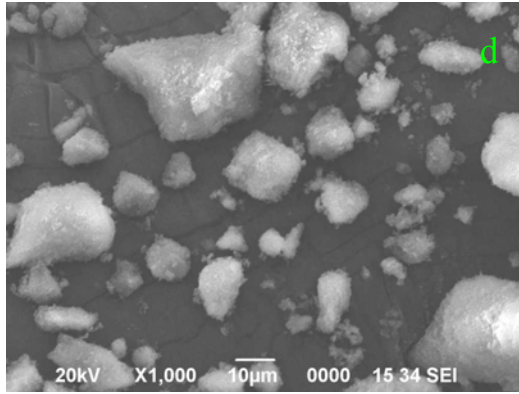
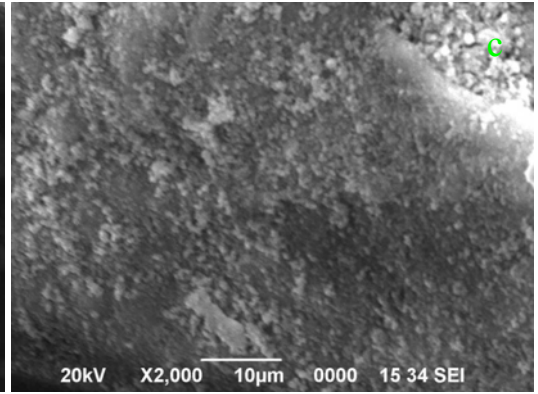
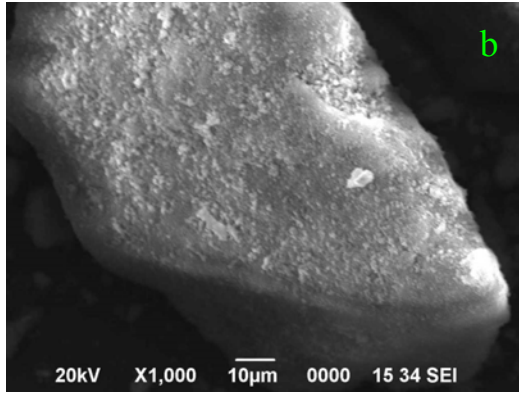
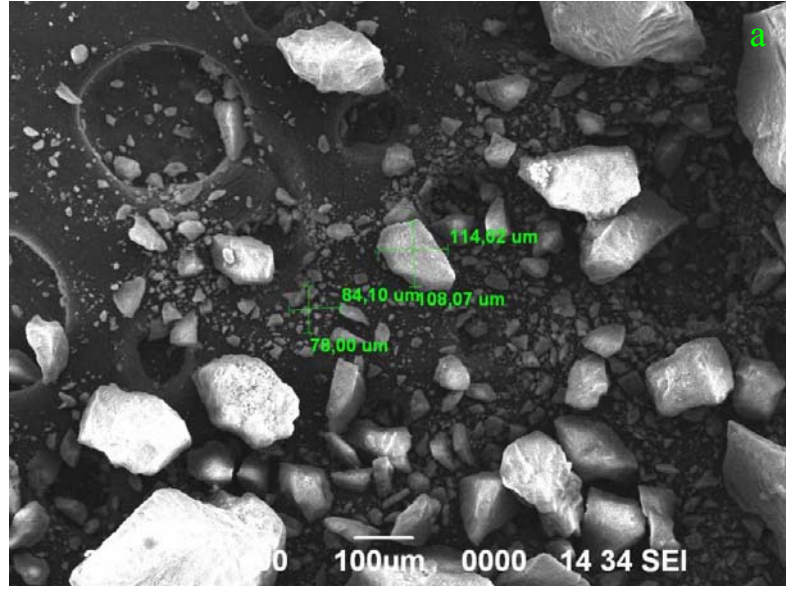


Şekil B.2 : D1 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.

a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde solda işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde solda işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde sağda işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde sağda işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.

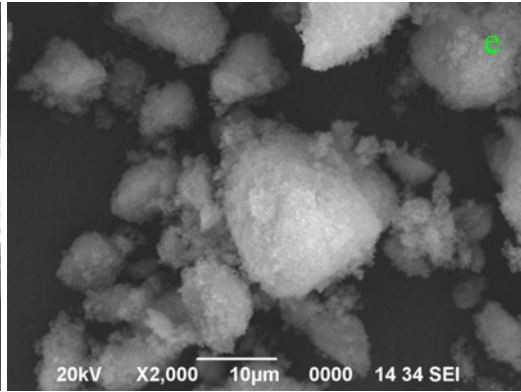
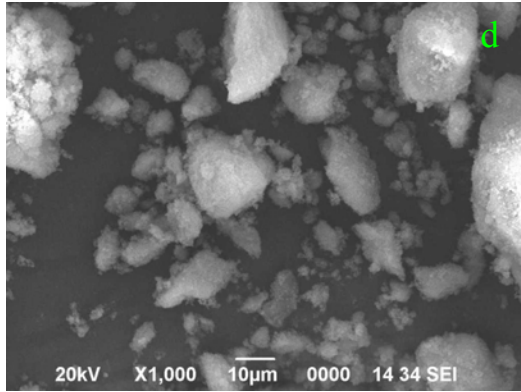
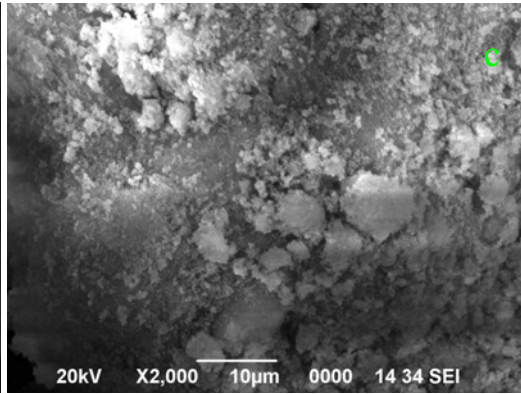
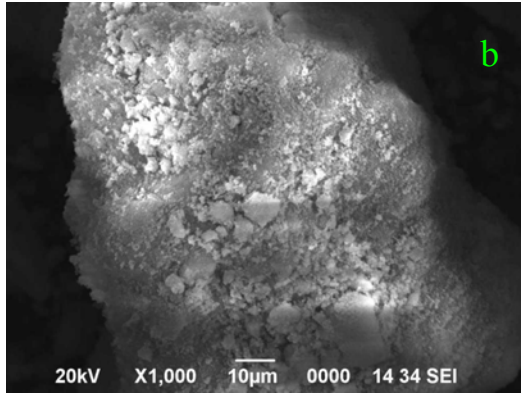
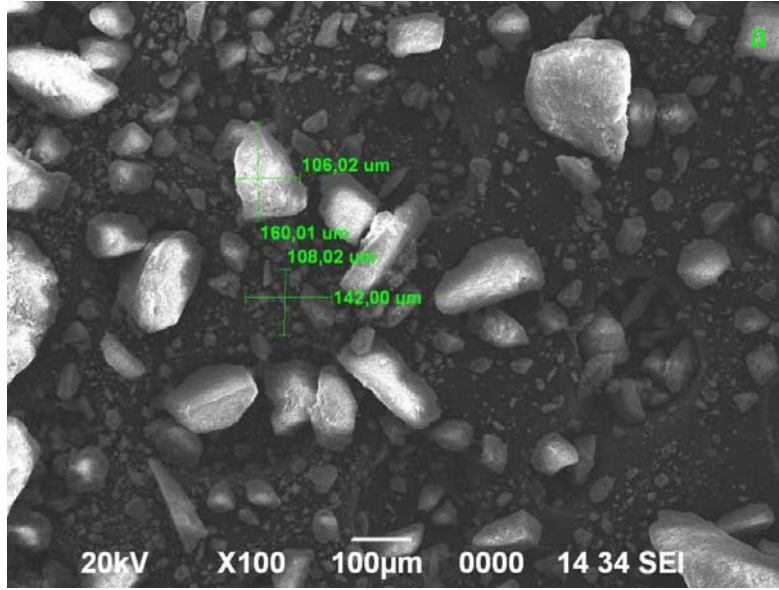


Şekil B.3 : D2 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde solda işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde solda işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde sağda işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde sağda işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.

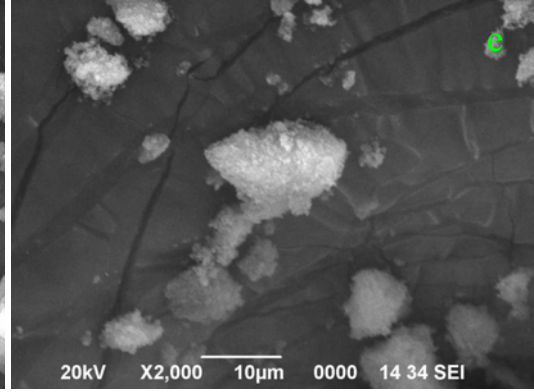
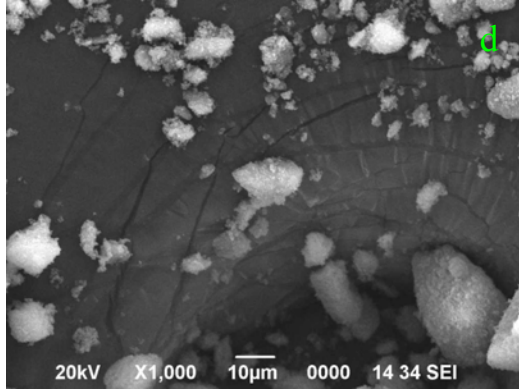
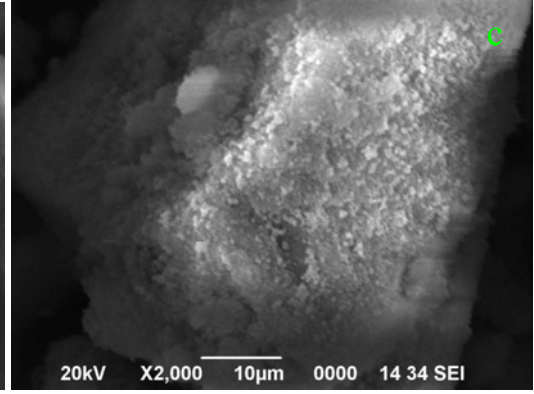
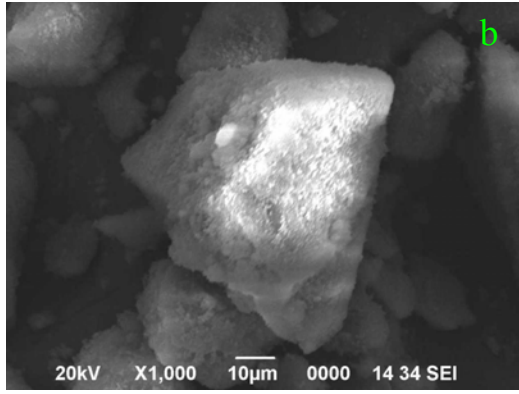
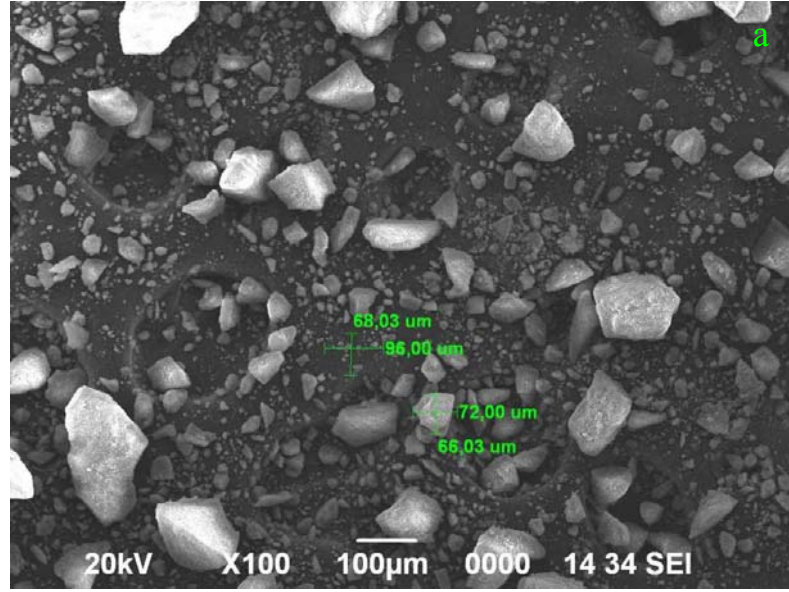


Şekil B.4 : D3 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.

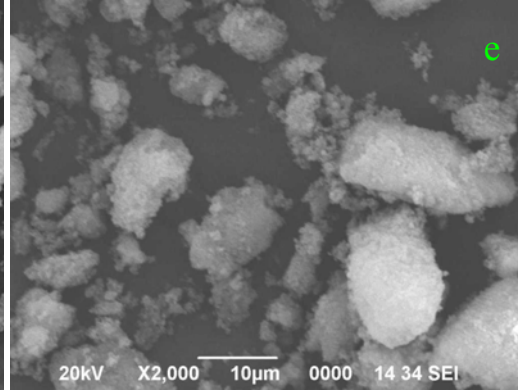
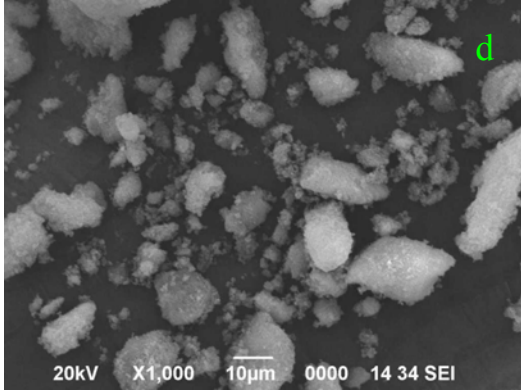
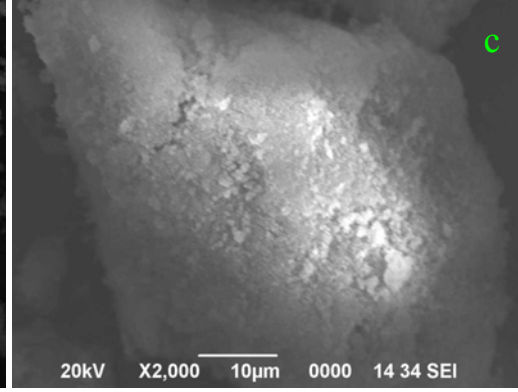
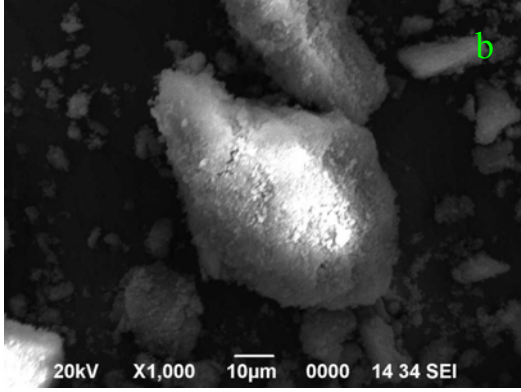
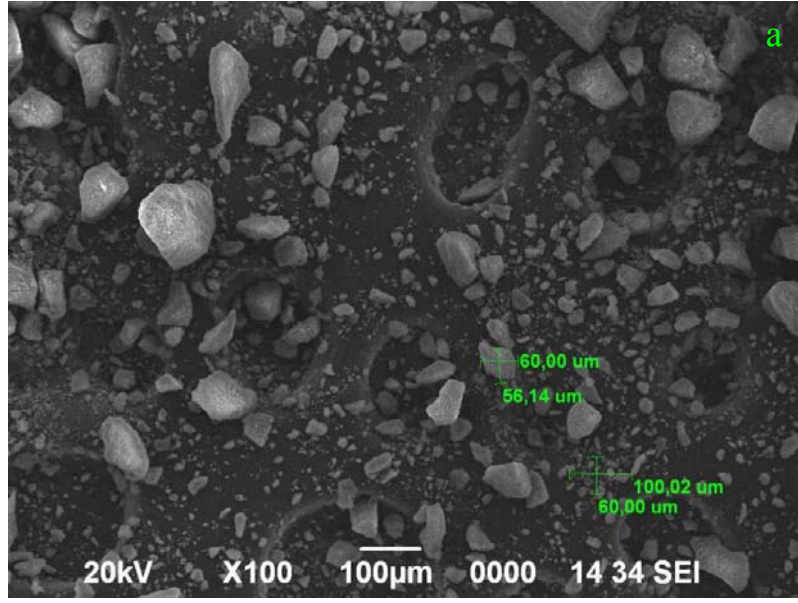
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.



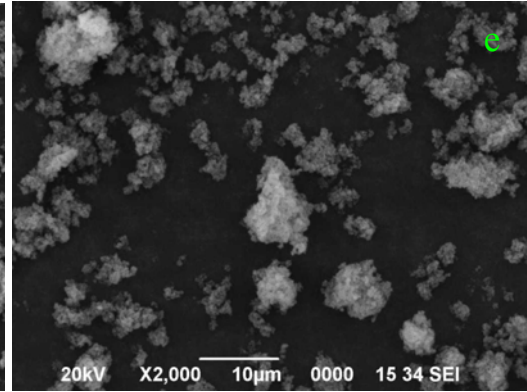
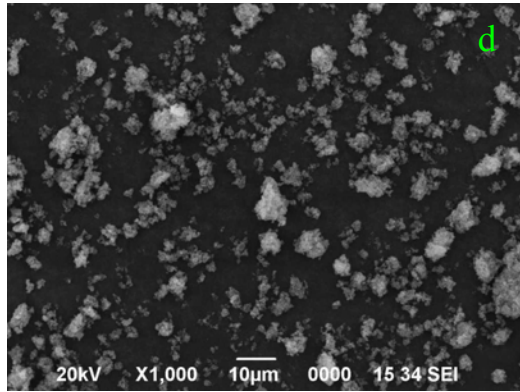
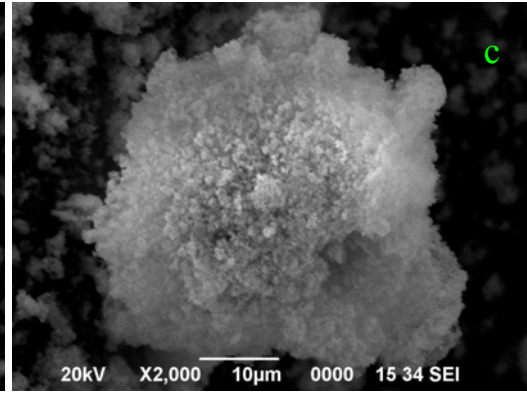
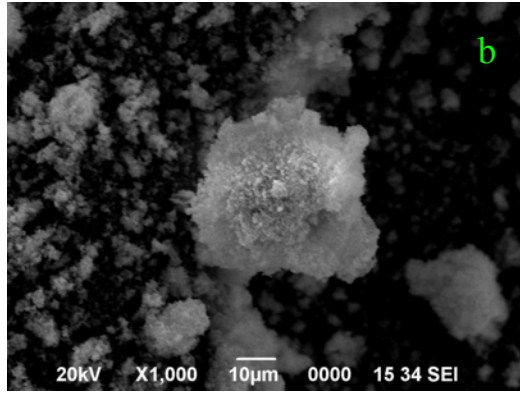
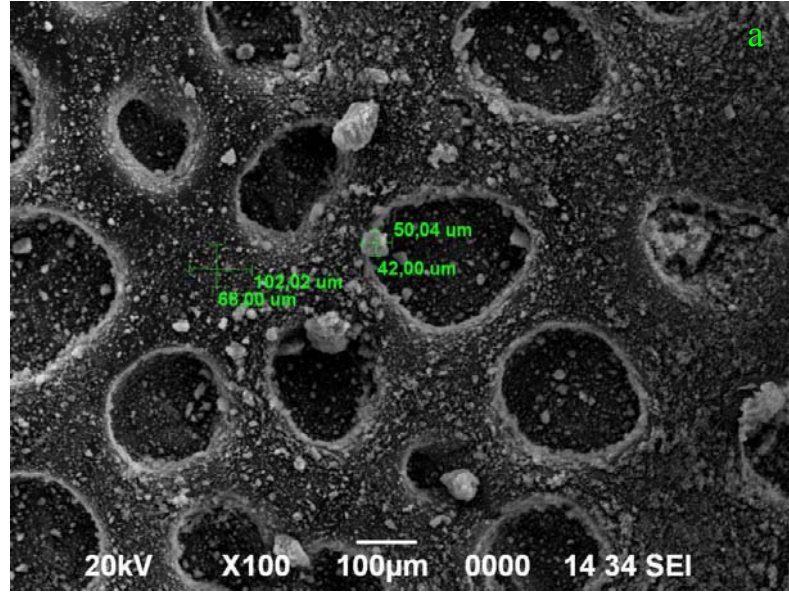
Şekil B.5 : D4 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.



Şekil B.6 : D5 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.

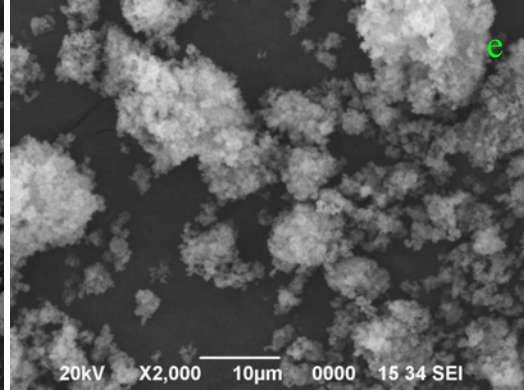
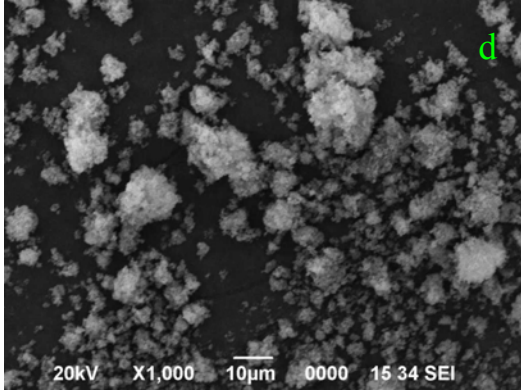
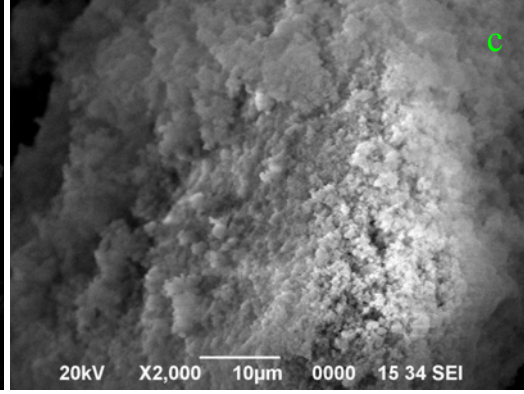
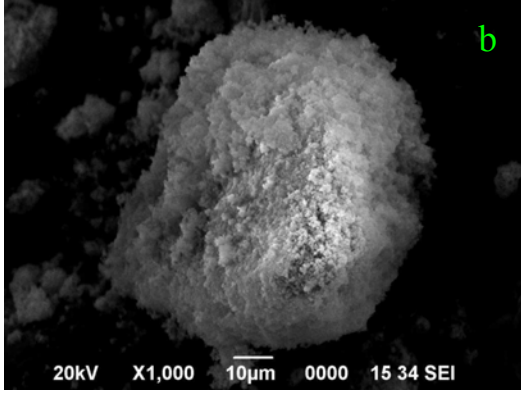
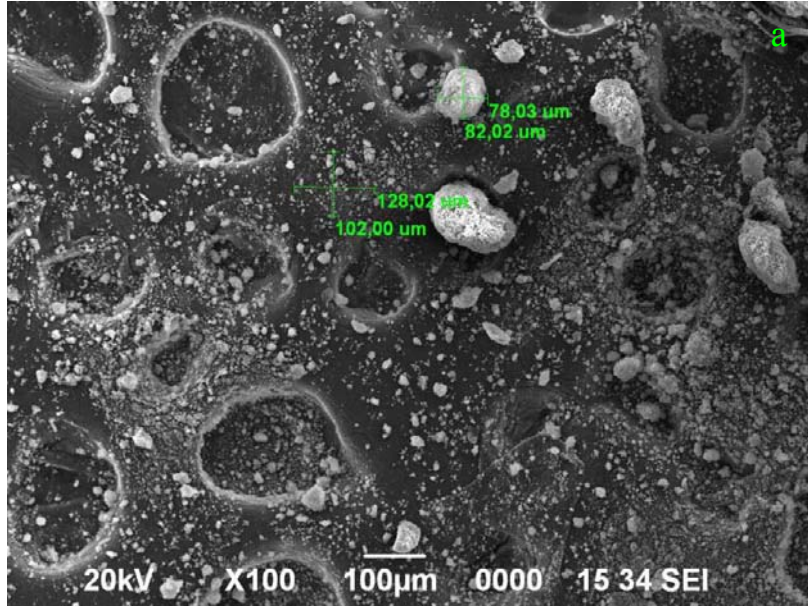


Şekil B.7 : D6 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.

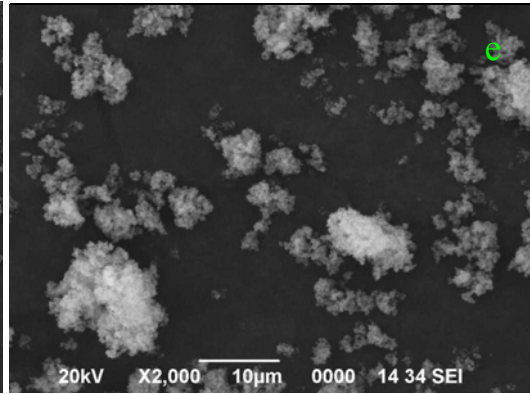
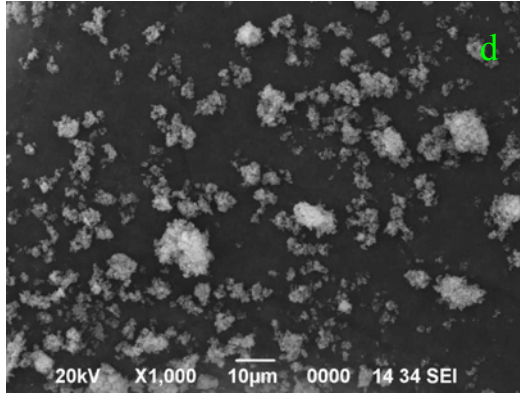
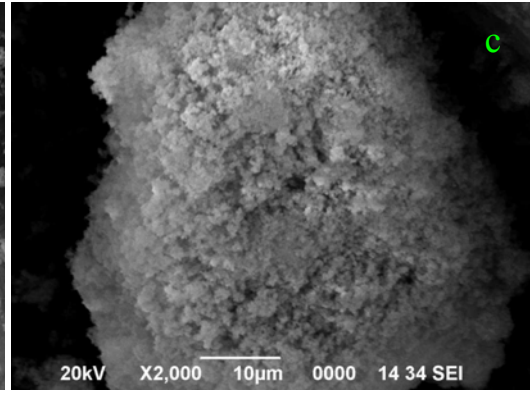
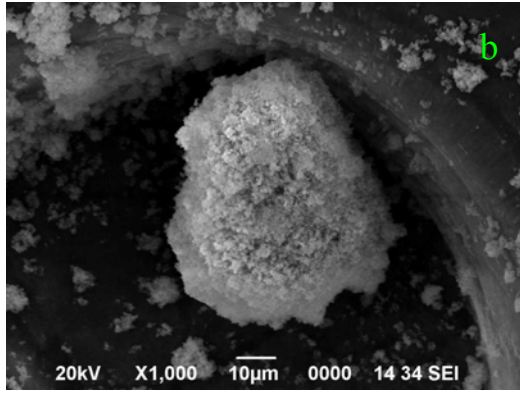
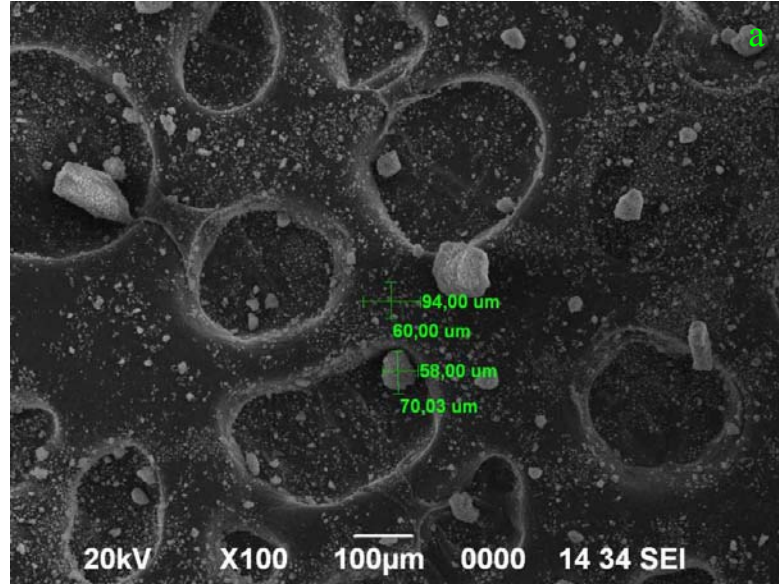


Şekil B.8 : D7 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.

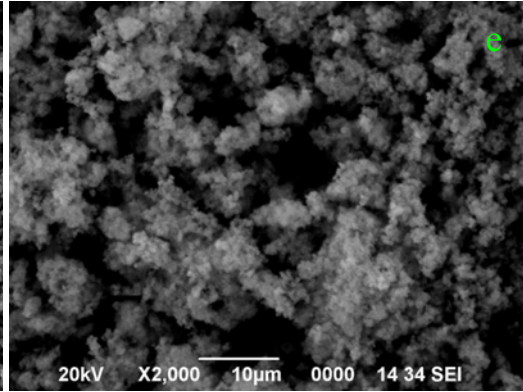
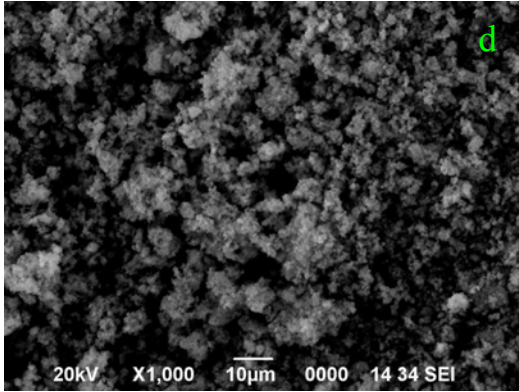
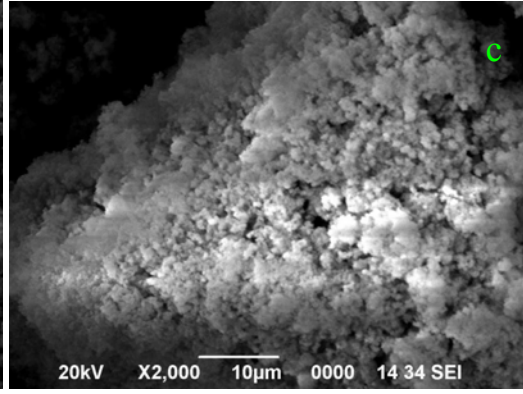
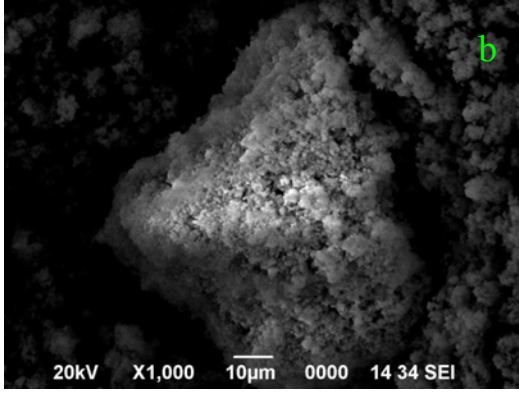
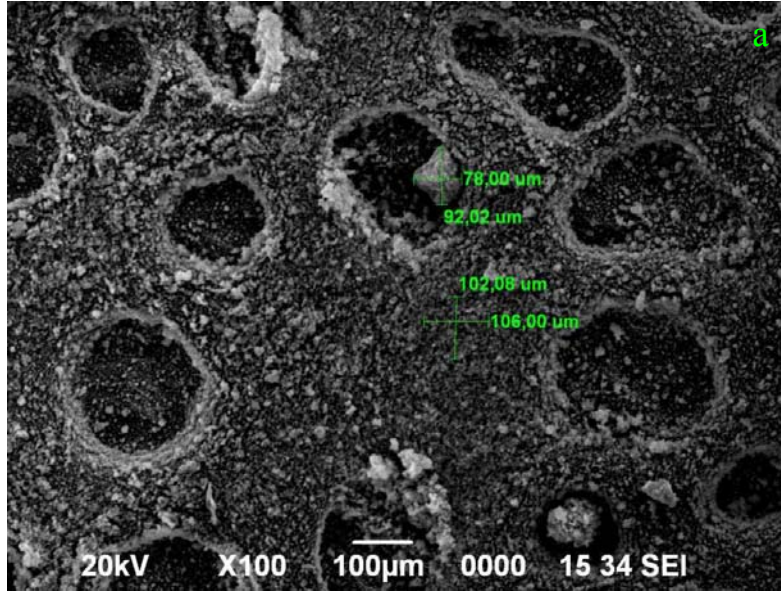
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde sağda işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde sağda işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde solda işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde solda işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.



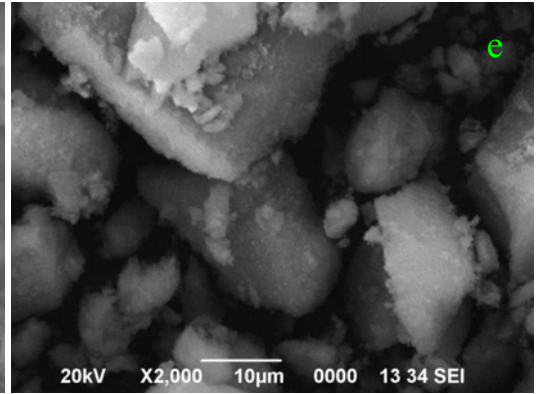
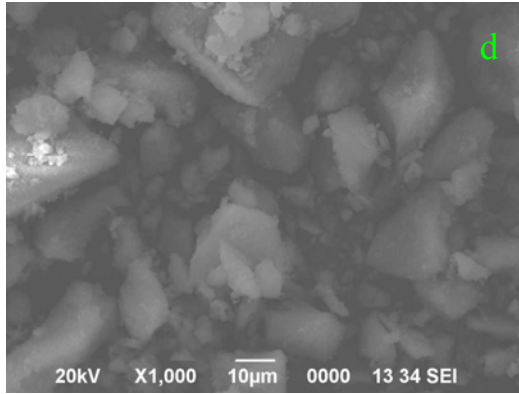
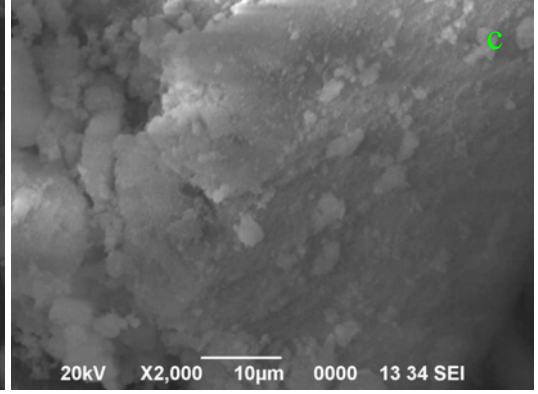
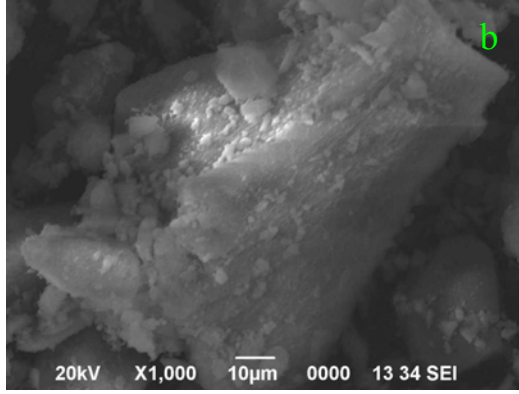
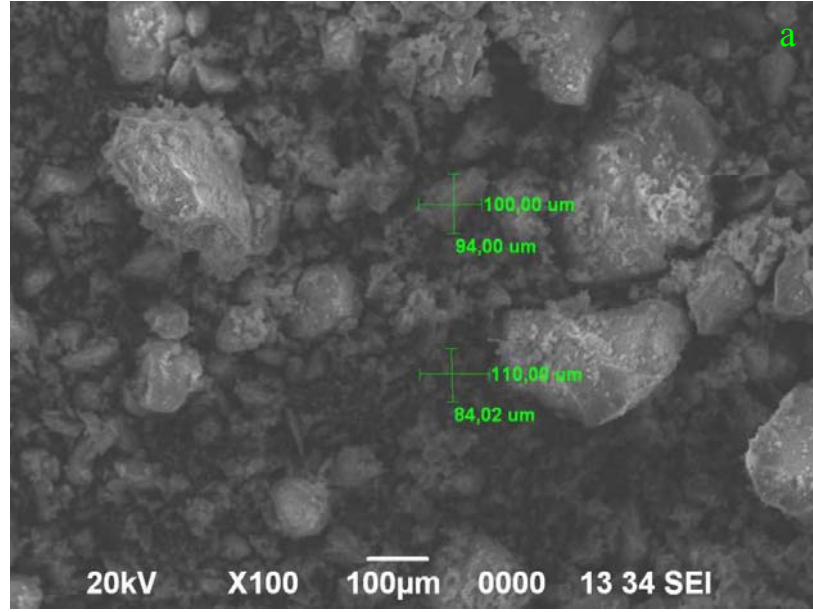
Şekil B.9 : D8 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.



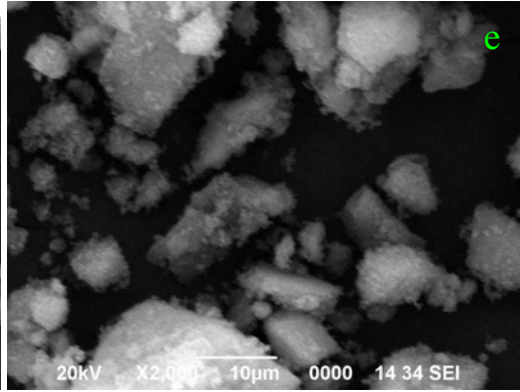
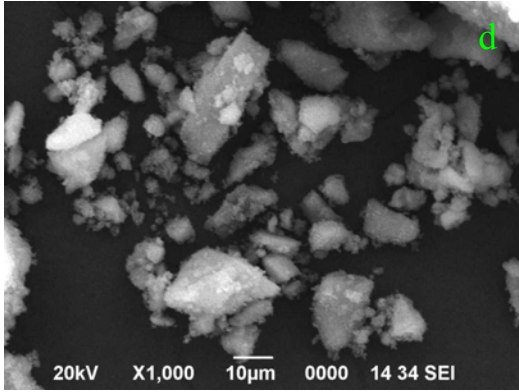
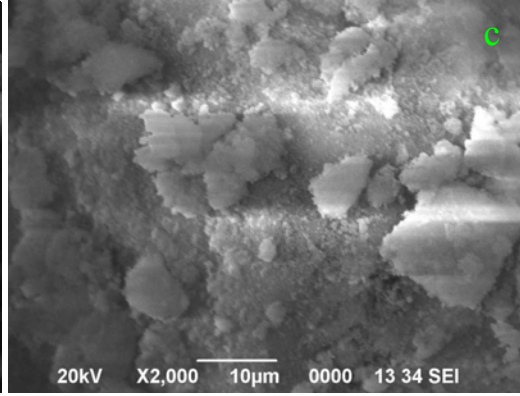
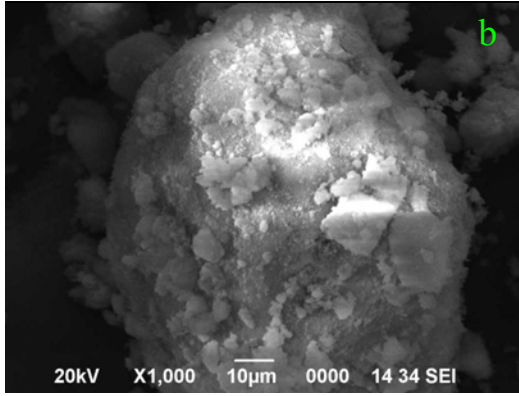
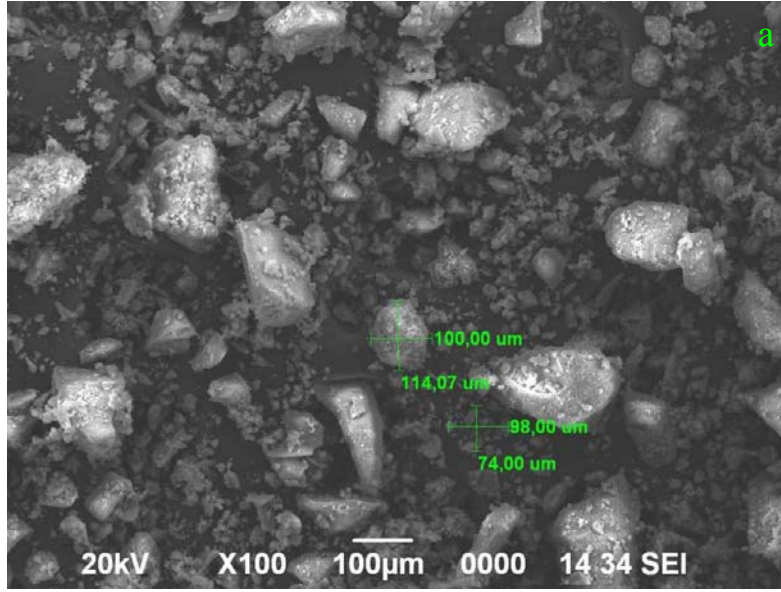
Şekil B.10 : D9 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.



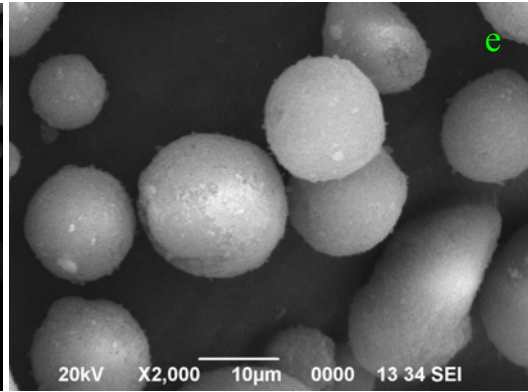
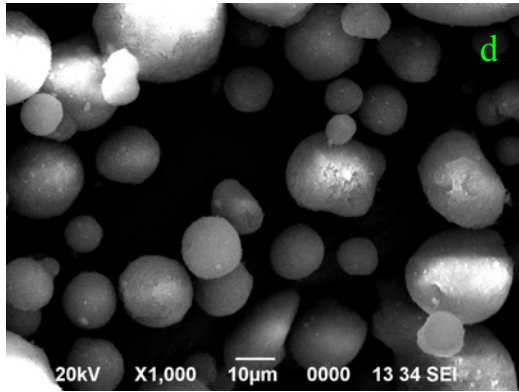
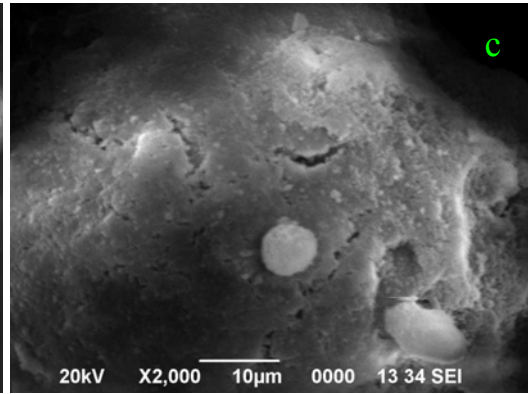
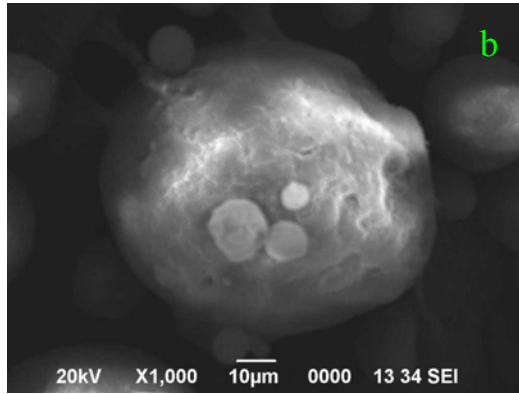
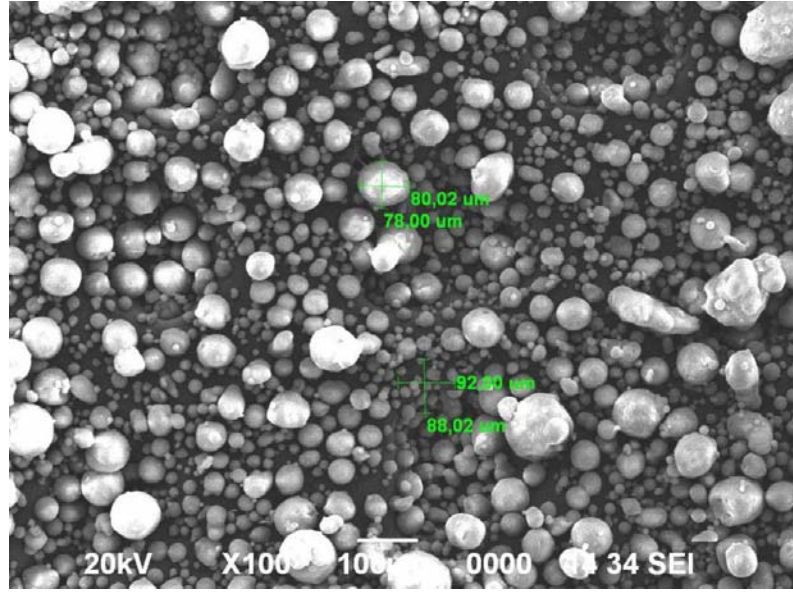
Şekil B.11 : D10 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.



Şekil B.12 : D11 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.



Şekil B.13 : D12 numaralı deneyin sonunda elde edilen toz numunenin SEM görüntüleri.
a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.



Şekil B.14 : Magnesol isimli ticari toz numunenin SEM görüntüleri.

a: 100 kez yakınlaştıırıp alınmış SEM görüntüsü, b: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, c: a' daki görüntüde üstte işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, d: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 1000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü, e: a' daki görüntüde altta işaretlenmiş olan bölgenin 2000 kez yakınlaştıırılıp alınmış SEM görüntüsü.

**EK C : Deneylerin Sonunda Elde Edilen Toz Numunelerin Azot Adsorpsiyonu
Analizi Sonuçları**

D1 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0953 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 27.9897 cm³
Cold Freespace: 90.0141 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20093178 : 248.5512 m²/g
BET Surface Area: 243.6821 m²/g
Langmuir Surface Area: 326.3839 m²/g
Micropore Area: 155.7460 m²/g
External Surface Area: 87.9360 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 72.1763 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 78.0453 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 717.5465 Å Diameter at P/Po 0.97227143: 0.215240 cm³/g
Micropore Volume: 0.071958 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.243691 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.247648 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 35.3313 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 135.0533 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 126.9254 Å

D2 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0953 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.0437 cm³
Cold Freespace: 90.0755 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20131270 : 346.2103 m²/g
BET Surface Area: 351.2147 m²/g
Langmuir Surface Area: 479.8550 m²/g
Micropore Area: 100.2056 m²/g
External Surface Area: 251.0091 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 257.0725 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 294.0273 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 753.9688 Å Diameter at P/Po 0.97364170: 0.555574 cm³/g
Micropore Volume: 0.044030 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.695807 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.716992 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 63.2746 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 108.2663 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 97.5408 Å

D3 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0958 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.0638 cm³
Cold Freespace: 90.0982 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20048101 : 313.3424 m²/g
BET Surface Area: 307.5307 m²/g
Langmuir Surface Area: 411.9506 m²/g
Micropore Area: 192.8661 m²/g
External Surface Area: 114.6646 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 96.2152 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 115.7415 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 716.2544 Å Diameter at P/Po 0.97222021: 0.282016 cm³/g
Micropore Volume: 0.088937 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.336381 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.349382 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 36.6813 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 139.8453 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 120.7457 Å

D4 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0867 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.0075 cm³
Cold Freespace: 90.2455 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20090715 : 251.7414 m²/g
BET Surface Area: 248.2805 m²/g
Langmuir Surface Area: 333.5631 m²/g
Micropore Area: 144.7377 m²/g
External Surface Area: 103.5428 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 88.1329 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 106.1677 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 688.0239 Å Diameter at P/Po 0.97105238: 0.251805 cm³/g
Micropore Volume: 0.066550 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.344175 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.355231 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 40.5678 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 156.2074 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 133.8379 Å

D5 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0954 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.0765 cm³
Cold Freespace: 89.9835 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20072160 : 239.3922 m²/g
BET Surface Area: 234.0811 m²/g
Langmuir Surface Area: 312.7397 m²/g
Micropore Area: 160.3712 m²/g
External Surface Area: 73.7098 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 57.2416 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 67.2250 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 711.4775 Å Diameter at P/Po 0.97202923: 0.190926 cm³/g
Micropore Volume: 0.074146 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.182812 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.190364 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 32.6257 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 127.7481 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 113.2697 Å

D6 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0801 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 27.7601 cm³
Cold Freespace: 90.3052 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20097000 : 401.2546 m²/g
BET Surface Area: 392.9653 m²/g
Langmuir Surface Area: 525.0254 m²/g
Micropore Area: 261.1964 m²/g
External Surface Area: 131.7689 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 108.5821 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 144.0400 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 723.1420 Å Diameter at P/Po 0.97249107: 0.358271 cm³/g
Micropore Volume: 0.120606 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.373514 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.395198 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 36.4684 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 137.5968 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 109.7468 Å

D7 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0802 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 27.6614 cm³
Cold Freespace: 89.6555 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20045841 : 231.1491 m²/g
BET Surface Area: 226.0774 m²/g
Langmuir Surface Area: 302.3921 m²/g
Micropore Area: 151.7481 m²/g
External Surface Area: 74.3294 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 57.4450 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 69.8740 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 769.9227 Å Diameter at P/Po 0.97420041: 0.179775 cm³/g
Micropore Volume: 0.069985 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.160206 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.164602 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 31.8077 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 111.5542 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 94.2281 Å

D8 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0898 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.0172 cm³
Cold Freespace: 90.1668 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20032180 : 165.9666 m²/g
BET Surface Area: 162.8869 m²/g
Langmuir Surface Area: 218.7342 m²/g
Micropore Area: 100.2503 m²/g
External Surface Area: 62.6365 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 49.7415 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 52.4054 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 786.0268 Å Diameter at P/Po 0.97474101: 0.130323 cm³/g
Micropore Volume: 0.046145 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.119656 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.119492 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 32.0034 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 96.2223 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 91.2058 Å

D9 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.1048 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.3713 cm³
Cold Freespace: 89.9311 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20044183 : 105.4218 m²/g
BET Surface Area: 104.2505 m²/g
Langmuir Surface Area: 140.5120 m²/g
Micropore Area: 57.4468 m²/g
External Surface Area: 46.8037 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 37.1710 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 38.7767 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 742.6889 Å Diameter at P/Po 0.97323194: 0.091359 cm³/g
Micropore Volume: 0.026222 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.089851 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.089531 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 35.0538 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 96.6893 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 92.3552 Å

D10 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0845 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.7147 cm³
Cold Freespace: 91.2519 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20029319 : 128.7151 m²/g
BET Surface Area: 125.9747 m²/g
Langmuir Surface Area: 168.7620 m²/g
Micropore Area: 81.7387 m²/g
External Surface Area: 44.2360 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 31.2108 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 32.9779 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 771.9610 Å Diameter at P/Po 0.97427010: 0.091224 cm³/g
Micropore Volume: 0.037657 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.070358 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.069634 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 28.9658 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 90.1711 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 84.4613 Å

D11 Numaralı Deneyde Elde Edilen Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.1061 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.3774 cm³
Cold Freespace: 90.2745 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20188583 : 560.2367 m²/g
BET Surface Area: 566.7454 m²/g
Langmuir Surface Area: 769.6637 m²/g
Micropore Area: 193.1830 m²/g
External Surface Area: 373.5624 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 286.7651 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 313.6506 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 784.9497 Å Diameter at P/Po 0.97470555: 0.685060 cm³/g
Micropore Volume: 0.085424 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.805544 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.823960 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 48.3504 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 112.3629 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 105.0800 Å

D.12 No.lu Deneyde Elde Edilen Toz Numuneninin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0665 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.4258 cm³
Cold Freespace: 90.8844 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20049379 : 410.0119 m²/g
BET Surface Area: 402.3901 m²/g
Langmuir Surface Area: 538.5450 m²/g
Micropore Area: 259.7485 m²/g
External Surface Area: 142.6416 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 107.7661 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 146.6428 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 723.2135 A Diameter at P/Po 0.97249385: 0.335113 cm³/g
Micropore Volume: 0.119642 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 0.379154 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter: 0.402462 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 33.3123 A
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 140.7321 A
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 109.7802 A

Magnesol İsimli Ticari Toz Numunenin Azot Adsorpsiyonu Analizi Sonuçları:

Analysis Adsorptive: N₂
Analysis Bath: 77.35 K
Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.0809 g
Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.1158 cm³
Cold Freespace: 90.4548 cm³
Equil. Interval: 5 secs
Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20122274 : 521.6011 m²/g
BET Surface Area: 526.2075 m²/g
Langmuir Surface Area: 715.2627 m²/g
Micropore Area: 181.2205 m²/g
External Surface Area: 344.9870 m²/g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 331.3727 m²/g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 376.8523 m²/g

Volume

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 688.8153 Å Diameter at P/Po 0.97108644: 0.574268 cm³/g
Micropore Volume: 0.080873 cm³/g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.636502 cm³/g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 Å Diameter: 0.663665 cm³/g

Pore Size

Adsorption Average Pore Diameter (4V/A by BET): 43.6534 Å
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A): 76.8321 Å
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 70.4429 Å

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Elif Zehra ATUKEREN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul-08.06.1984

Adres: Atatürk Cad. Akdeniz Sit. A/1 Blok D/7 Kozyatağı-İstanbul

Lisans Üniversite: Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Lisans Bölümü