

75 415

ANYONİK REAKTİFLERİN SEPIYOLİT TARAFINDAN
ADSORPLANMA MEKANİZMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. Mustafa ÇINAR

Anabilim Dalı : MADEN MÜHENDİSLİĞİ
Programı : CEVHER VE KÖMÜR HAZIRLAMA

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mehmet Sabri ÇELİK

75 415

Şubat 1998

ANYONİK REAKTİFLERİN SEPIYOLİT TARAFINDAN
ADSORPLANMA MEKANİZMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Mustafa ÇINAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21.01.1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 10.02.1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Suna ATAĞ

Doç. Dr. Fatma ARSLAN

Mehmet Sabri Çelik
Suna Atak
Fatma Arslan

ÖNSÖZ

Dünyanın sayılı sepiyolit rezervlerine sahip olan ülkemizin bu serveti akılcı bir şekilde kullanabilmesi ancak ürün yelpazesinin hammadde yerine yarı mamül veya tercihen mamül madde haline getirilmesi ile mümkündür. Bu yüzden şu anda sepiyolit ile ilgili yapılan çalışmaların mutlaka desteklenmesi gerekir.

Bu çalışmada anyonik reaktiflerin sepiyolit yüzeyine adsorplanma mekanizması araştırılmıştır.. Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerinden çok faydalandığım sayın hocam ve danışmanım Prof. Dr. M.Sabri ÇELİK, literatür çalışmalarım süresince bana yardımlarını esirgemeyen değerli meslektaşım Dr. Eyüp SABAH'a ve bu çalışmalarına imkan sağlayan sayın hocam Prof. Dr.Suna ATAĞ'a teşekkürlerimi sunarım .

Eğitimim boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

Şubat 1998

Mustafa ÇINAR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	i
ŞEKİL LİSTESİ	ii
ÇİZELGE LİSTESİ	iii
SEMBOL LİSTESİ	iv
ÖZET	v
SUMMURY	vi
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 SEPİYOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2. 1. Tarihçesi	3
2.2. Tanımı ve Oluşumu	4
2.3. Kristal Yapısı	7
2.4. Kimyası	11
2. 5. Mineralojik, Fiziksel, Fiziko-Kimyasal, Reolojik, Termal ve Katalitik Özellikleri	14
2. 5. 1. Mineralojik Özellikleri	14
2. 5. 2. Fiziksel Özellikleri	15
2. 5. 3. Fiziko-Kimyasal Özellikleri	15
2.5. 3. 1. Sorptif Özellikleri	16
2.5.3.2. Yüzey Alanı Modifikasyonları	18
2. 5.4. Reolojik Özellikleri	19
2.5.5. Termal Özellikleri	20
2.5.6. Katalitik Özelliği	22
2.6. Dünyada ve Türkiye’de Sepiyolit	22

2.6.1. Dünyada Durum	22
2.6.1.1. Rezervler	22
2.6.1.2. Üretim	23
2.6.2. Türkiye’de Durum	26
2.6 2.1. Rezervler	26
2.6.2.2.Üretim	28
2.7. Kullanım Alanları	29
2.7.1. Sorptif Amaçlı Kullanım Alanları	31
2.7.1.1. Hayvan Altlığı (Pet-Litter) Olarak Kullanımı	33
2.7.1.2. Renk Giderici Madde Olarak Kullanımı	33
2.7.1.3 Tarım ve Böcek İlaçları Taşıyıcısı Olarak Kullanımı	33
2.7.1.4 İlaç Sanayiinde Kullanımı	34
2.7.1.5 Sigara Filtrelerinde Kullanımı	34
2.7.1.6 Karbonsuz Kopya Kâğıdı ve Deodorant Etkili Kâğıt Yapımında Kullanımı	34
2.7.1.7 Deterjan ve Temizlik Maddelerinde Kullanımı	35
2.7.2.Katalitik Amaçlı Kullanım Alanları	35
2.7.1.2 Katalizör Taşıyıcı Olarak Kullanımı	36
2.7.3 Reolojik (Çözünme) Özelliklere Dayalı Kullanım Alanları	36
2.7.3.1 Polyesterler	36
2.7.3.2. Boyalar	37
2.7.3.3. Asfalt Kaplamalar	37
2.7.3.4. Gres Kalınlaştırıcı Olarak Kullanımı	37
2.7.3.5. Kozmetiklerde Kullanımı	37
2.7.3.6 Plastisollerde Kullanımı	38
2.7.3.7 Tarımda Kullanımı	38
2.7.3.8 Sondaj Çamuru Olarak Kullanımı	38
2.7.3.9. Besicilikte Kullanımı	39
BÖLÜM 3 ADSORPSİYON	40
3.1. Tanımı	40
3.2. Mineral Yüzeyine Reaktif Adsorpsiyonunun Genel Esasları	40
3.2.1. Katı/Sıvı Ara Yüzeyinde Adsorpsiyon	40

3.2.2 Termodinamik Esaslar	46
BÖLÜM 4 MALZEME VE YÖNTEM	49
4.1. Kullanılan Malzemelerin Tanımı	50
4.2. Yöntemler	50
4.2.1. Elektrokinetik Özelliklerin Tespiti İçin Yapılan Deneyler	50
4.2.2. Yüzey Gerilimi Ölçümleri	51
4.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri	51
4.2.4.1. Çökelek Deneyleri	54
4.2.5 Aktivasyon Deneyleri	57
BÖLÜM 5 DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI	59
5.1 Sepiyolitın Kolloidal Özellikleri	59
5.1.1 pH Değişiminin Sepiyolitın Zeta Potansiyeline Etkisi	59
5.2. Sodyum Dodesilsülfat (SDS) ile Adsorpsiyon Deneyleri	63
5.2.1. Katı Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Yoğunluğuna Etkisi	64
5.2.2. Kıvam Süresinin Adsorpsiyon Yoğunluğuna Etkisi	64
5.2.3. Reaktif Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Yoğunluğuna Etkisi	67
5.2.4 pH Değişiminin Sepiyolitın Adsorpsiyon Yoğunluğuna Etkisi	79
5.2.5. Isıl Aktivasyona Tabi Tutulmuş Sepiyolit Yüzeyine SDS Adsorpsiyonu	83
5.2.6. Süspansiyon Sıcaklığının Etkisi	87
5.2.7. Asit İle Aktive Edilmiş Sepiyolit Yüzeyine SDS Adsorpsiyonu	92
5.2.8. Katı Yüzeyine Reaktif Adsorpsiyonun Termodinamik Esasları	97
5.2.9 SDS'nin Sepiyolit Üzerine Adsorplanma Mekanizması	104
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	110
EKLER	114
ÖZGEÇMİŞ	128

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil2.1 Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü.	9
Şekil 2.2 Sepiyolit'in 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması	10
Şekil 2.3 Orijinal sepiyolit (A), zeolitik suyunu kaybetmiş sepiyolit (B) ve sepiyolit anhidrit (C) yapılarına ait birim hücrelerin (C) (001) izdüşümleri .	22
Şekil 2.4 İspanya'da üretilen sepiyolit'in yıllara göre dağılımı.	24
Şekil 2.5 Sepiyolit'le ilgili olarak 1980-1994 yılları arasında alınan patent ve yayınlanan makale sayılarının dağılımı .	31
Şekil 2.6 Sepiyolit'in Kullanım Alanları	32
Şekil 3.1 Katyonik yüzey aktif maddelerin belirli bir homolog serisinin adsorpsiyon izotermi	43
Şekil 3.2 Zeta potansiyel, yüzey potansiyeli ilişkisi ve elektriksel çift tabaka.	44
Şekil 3.3 Elektriksel Çift Tabaka Basılması	45
Şekil 4.1 Yüzey Gerilimi Ölçüm Cihazı.	52
Şekil 4.2. Sodyum Dodosilsülfatın Kalibrasyon Eğrisi	55
Şekil 4.3 Volumetrik (Titrasyon) Yöntemle Adsorpsiyon Deneyi	56
Şekil 5.1 Değişik Başlangıç pH'larda Kıvamlandırılan Sepiyolit Süspansiyonlarının pH Profilleri	60
Şekil 5.2 Sepiyolit'in 25°C' de pH' ya Bağlı Olarak Mg Çözünürlük Değişimi	61
Şekil 5.3 pH'ya.Bağlı Olarak Sepiyolit'in Zeta Potansiyel Profili	62
Şekil 5.4 Katı Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Sepiyolit Yüzeyine SDS Adsorpsiyonunun Değişimi	65
Şekil 5.5 Süreye Bağlı Olarak Sepiyolit Yüzeyine SDS Adsorpsiyonunun Değişimi	66

Şekil 5.6 Sepiyolit Yüzeyine Adsorplanan SDS'nin 25°C'deki Abstraksiyon İzotermini	68
Şekil 5.7 Sepiyolit/SDS Süspansiyonunda Oluşan Çökeleğin İzotermini	69
Şekil 5.8 SDS'nin Çökelme Eğilimini Gösteren Çökelme Çözünürlük Eğrisi	70
Şekil 5.9 Magnezyum Sepiyolit/SDS Sisteminde Abstraksiyon İzotermini ve Çözeltide Ölçülen Konsantrasyonu	73
Şekil 5.10 %5 Katı Konsantrasyonu ve Tabii pH'da SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kahverengi Sepiyolit Zeta Potansiyeli Değişimi.	75
Şekil 5.11 Sepiyolit Yüzeyine Adsorplanan SDS'nin 25°C'deki Adsorpsiyon İzotermini	76
Şekil 5.12 SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Sepiyolit/SDS Sisteminde 25°C'de Elde Edilen Abstraksiyon, Çökelek ve Adsorpsiyon İzotermi	77
Şekil 5.13 SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Su/Hava Ara Yüzeyinde Ölçülen Yüzey Gerilimleri	78
Şekil 5.14 Sepiyolit Yüzeyine Ad Şekil 5.16 Orjinal ve Isıl Aktif Sepiyolit 25°C'deki Abstraksiyon İzotermi	80
Şekil 5.15 %5 Katı Konsantrasyonunda Hazırlanan Süspansiyonlarda pH Değişiminin Kahverengi Sepiyolit Zeta Potansiyeline Etkisi	84
Şekil 5.16 Orjinal ve Isıl Aktif Sepiyolit 25°C'deki Abstraksiyon İzotermi	85
Şekil 5.17 Isıl Aktif Sepiyolit 25°C'deki Adsorpsiyon İzotermini ve Magnezyum Eğrisi	86
Şekil 5.18 Orjinal Sepiyolit 25, 40 ve 60°C'e Ortam Sıcaklıklarındaki Adsorpsiyon İzotermi	88
Şekil 5.19 (a) 40 ve 25°C'de Çökelek İçin Elde Edilen Çökelek İzotermi	89
Şekil 5.19 (b) 40 ve 25°C'e Ortam Sıcaklıklarında Çökelme Oranını Gösteren C_r/C_i Değerine Göre Çökelek Eğrileri	90
Şekil 5.20 Orjinal Sepiyolit 40°C'e Ortam Sıcaklığındaki Çeşitli İzotermi	91
Şekil 5.21 Sepiyolit asit ile aktivasyonunda muhtemel reaksiyon mekanizması	93
Şekil 5.22 Asit Aktif Sepiyolit 25°C'deki Adsorpsiyon İzotermini	95

Şekil 5.23 Orjinal, Isıl ve Asit Aktif Sepiyolitın 25°C’deki Abstraksiyon İzotermi	96
Şekil 5.24 Uyarlanmış Frumkin modeline göre sepiyolit/SDS adsorpsiyon izoterm eğrilerinden elde edilen sonuçlar	101
Şekil 5.25 Sepiyolit/SDS Sisteminde $\ln K$ ’nın $1/T$ ’nin Fonksiyonu Olarak Çizilen Adsorpsiyon Eğrisi	103



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1 Yumrulu ve Sanayî Sepiyolitın Bileşimi	5
Çizelge 2.2 Bazı Lületaş ve Sepiyolit Çeşitlerinin Kimyasal Bileşimleri	13
Çizelge 2.3 Tabakalı Sepiyolitın (Sanayî Sepiyoliti) Fiziksel Özellikleri	16
Çizelge 2.4 Sepiyolitın Değişik Absorbatlar ile Belirlenmiş Yüzey Alanı Değerleri.	18
Çizelge 2.5 Vallecas Sepiyolitının Özellikleri	26
Çizelge 2.6 Eskişehir Civarındaki Bazı Üretim Alanlarının Lületaş Rezervleri	27
Çizelge 2.7 Eskişehir Civarındaki Bazı Bölgelerin Tabakalı Sepiyolit Rezervleri	27
Çizelge 2.8 Yıllara Göre Türkiye Lületaş Üretimi Dağılımı.	30
Çizelge 4.1 Kahverengi Sepiyolitın Atomik Adsorpsiyon Yöntemiyle Kimyasal Analizi	50
Çizelge 4.2 Orijinal ve Aktifleştirilmiş Sepiyolitın BET Yöntemi ile Belirlenen Özgül Yüzey Alanı Değerleri (Sabah, 1998).	58

SEMBOLLER

$^{\circ}\text{A}$	Angıstron
i.e.p.	İso electric point
z.p.c.	Zera point of charge
Γ	Adsorpsiyon yoğunluğu
C_i	Adsorbatın ilk konsantrasyonu
C_r	Adsorbatın nihai konsantrasyonu
k	Kullanılan adsorban (katı) miktarı
a	Çözelti Hacmi
S	Özgöl yüzey alanı
I	Çözeltinin iyonik kuvveti
m	Adsorbatın konsantrasyonu
γ	Bireysel aktivite katsayısı
K_{SP}	Çözünürlük sabiti
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
ΔT	Adsorpsiyon ısısı
ΔH	Adsorpsiyon entalpisi
ΔG	Adsorpsiyon enerjisi
K	Reaktifin çok düşük konsantrasyonlarda adsorplanabilirliği
C	Reaktif konsantrasyonu
a	Yanal etkileşim katsayısı
θ	Yüzeyin reaktifle kaplanma derecesi
n	Boyut oranı
R	Gaz sabiti
T	Adsorpsiyon ısısı
$-T\Delta S$	Entropik katkı
ΔS	Serbest adsorpsiyon enerjisi

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında sepiyolitın anyonik reaktifleri adsorplama yeteneği ve mekanizması araştırılmıştır. Sepiyolitın adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla orijinal ve aktive edilmiş sepiyolit yüzeylerine yüzey aktif bir madde olan sodyum dodesilsülfatın (SDS) adsorpsiyonu incelenerek çeşitli şartlarda adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir.

Sepiyolitın adsorpsiyon özelliklerini daha iyi yorumlamak amacıyla sepiyolitın pH dengesi çözünürlüğü ve zeta potansiyel davranışı araştırılmıştır. Sepiyolitın pH 8.5’da tampon pH oluşturduğu ve pH düştükçe Mg çözünürlüğünün arttığı teyid edilmiştir. Kahverengi sepiyolitın pH’ya göre değişimi, iki farklı katı konsantrasyonunda (%0.2 ve %5) incelenmiş ve sepiyolitın sıfır yük noktaları, %0.2 ve %5 katı konsantrasyonlarında sırasıyla pH=3.2 ve 6.3 olarak elde edilmiştir. Literatürde çok kısıtlı veriler olmasından dolayı kahverengi sepiyolit ile elde edilen sonuçların mukayesesi yapılamamıştır. Sıfır yük noktalarındaki bu farklılık, artan katı konsantrasyonu sonucu süspansiyon içinde artan magnezyum iyon konsantrasyonu ve buna bağlı olarak ortamın artan viskozitesi ile açıklanmaktadır.

Sepiyolitın adsorpsiyon özelliklerini araştırmak amacıyla kıvam süresi, katı konsantrasyonu gibi parametrelerin adsorpsiyon yoğunluğuna olan etkileri incelenmiştir. Buna göre optimum katı konsantrasyonu 50mg/ml, kıvam süresinin ise 2 saat olduğu belirlenmiştir. Orijinal sepiyolitla oda sıcaklığında yapılan deneylerde çözeltiye geçen Mg iyonlarının SDS ile birleşerek Mg(DDS)₂ çökeleği oluşturdukları ve bunun da gerçek adsorpsiyon değerini maskeleyiği tesbit edilmiştir. Çökeleğin etkisini belirlemek için elde edilen abstraksiyon değerlerinden çökelek değerleri çıkartılarak gerçek adsorpsiyon değerleri bulunmuştur. Orijinal sepiyolitla değişik sıcaklıklarda (40 ve 60°C) adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve ortam sıcaklığındaki artışa bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığı; ayrıca sistemde 25 ve 40 °C ortam sıcaklıklarında Mg(DDS)₂ çökeleğinin oluşmasına rağmen 60°C’de çökelek görülmemiştir.

pH’a göre yapılan adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyonun pH düştükçe artan çökelekten dolayı azaldığı bulunmuş ve en yüksek adsorpsiyon yoğunluğuna da tabii pH’da ulaşılmıştır.

Sepiyolitın asit ve ısı aktive edilmesi sonucu yüzey alanları orijinal sepiyolitın yüzey alanına göre 4-5 kat artmasına rağmen adsorpsiyon yoğunluğunda artış görülmemiş hatta orijinal sepiyolitın altına düşmüştür. Bu da ısı ve asit işlemin hem su molekülünün yapısını bozduğunu hem de oktahedral tabakadaki magnezyum bağlantısını koparttığını ve bunun sonucunda da adsorpsiyonun düştüğünü göstermektedir.

Katı yüzeyine reaktif adsorpsiyonunun termodinamik esaslarının incelenerek, adsorpsiyon verileri Frumkin, Uyarlanmış Frumkin, Langmuir ve Flory-Huggins modellerine uygulanmış ve bunlardan Uyarlanmış Frumkin modelinin SDS/sepiyolit sistemini en uygun temsil ettiği tesbit edilmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucu ΔG^0 yaklaşık olarak -3.40Kcal/mol ΔH^0 ise -1.87 Kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar bize SDS’nin sepiyolit yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir.

SUMMARY

Sepiolite belongs to clay family known as sepiolite-palygorskite. In 1913, Fersman applied the term palygorskite, to family of hydrous magnesium silicates forming an isomorphous series between two extreme members; an aluminium extreme called paramontmorillonite, due to its almost complete similarity to montmorillonite, differing only in its fibrous structure and a magnesium extreme called sepiolite.

Sepiolite has been known for a long time. As early as 1758, Cronstedt described Keffekil Tartarorum, a mineral which may very well have been sepiolite. In 1801, Holy called it Ecume de Mer. As far as we know Glocker was the first to use the term sepiolite, deriving the new name from the Greek which means cuttlefish because of the resemblance of its light and porous internal shale or bone to sepiolite.

Sepiolite has been used for hundreds of years in the manufacturing of pipes for instance the pipes of Lemgo (Lippe, Germany) manufactured from 1750 to 1912 (Martin Vivaldi, 1971). The sepiolite of Vallerias along with Clay from Capadimonte (Prado, 1864) was used in the ceramic-paste required to make the famous porcelain manufactured in "La China" founded in 1760 by Carlos III of Spain until its destruction by Napoleon's troops in 1808.

Sepiolite is presently used in a wide variety of fields which take advantage of the great absorption capacity, rheological behaviour as well as catalytic action of the clay; all of these properties may be improved by various treatments. The applications are based on the following three types of properties.

- Sorptive properties
- Rheological properties
- Catalytic properties

The sorption capacity of sepiolite renders it valuable as a bleaching and clarifying agent, filter aid, industrial absorbent and carrier of catalysts as a thickening suspending or thixotropic agent and its diverse applications include a seemingly limitless range of uses from the manufacture of cosmetics to that of paints and even fertilizers.

Recently new uses of sepiolite as catalyst have been reported. Sepiolite is often found associated with other clays and non-clay minerals such as carbonates, quartz, feldspar and phosphates. The most important occurrences of sepiolite are found in Vallecabos in Spain, Turkey, Madagascar and Tanzania. The deposits available to industry, however are few.

Sepiolite may appear in two forms α sepiolite or parasepiolite, which occurs as large bundles of crystalline fibers, and β sepiolite which occurs as amorphous aggregates or small flat rounded particles. Sepiolite may adopt a compact or a soft

porous macroscopic aspect or less frequently, a structure of fibrous masses, like the sepiolite found in Ampandrandava, Madagascar. It may also be found in lumps in Eskişehir.

The color of sepiolite when it occurs in compact lumps is white or cream-coloured with grey, green, rose or even crimson tones, depending on the degree of contamination. The specific gravity of sepiolite is 2 to 2.3 g/cm³.

Three types of water molecules can be identified in sepiolite;

- Zeolitic water
- Crystal water
- Hidroksil water

The ideal structural formula of sepiolite according to the Nagy-Bradley model is the following:



Sepiolite therefore exhibits a fibrous structure composed of talc-like ribbons with two sheets of tetrahedral silica units, linked by means of oxygen atoms to a central sheet of magnesium such that the tetrahedral sheet of silicon is continuous, but tetrahedral sheet of silica is inverted after every six tetrahedral units.

This unique structure imparts sepiolite a fibrous matrix with channels (3.6x10.6 Å) oriented in the longitudinal direction of the fibers. Such interior channels allows penetration of organic and inorganic ions together with solutes into the crystal structure of sepiolite.

There have been an accelerated interest in recent years towards extending the utilization of sepiolite to a variety of diverse fields which utilizes its sorptive, rheological and catalytic properties. In particular, its great absorbent capacity is used in such applications as bleaching and clarifying agent, filter aid, absorbent and carrier of catalysts. Investigations on sepiolite have so far focused more on its sorptive properties and attempts have been made to increase its surface area.

The objective of this study is to determine the adsorption mechanism of various anionic reagents onto sepiolite, an important clay mineral well known with its sorptive, rheological catalytical properties

The sepiolite sample used in this study was received from Mayas Mining Co. in Sivrihisar, Turkey. This brown sepiolite was ground to minus 65 microns and the surface area of this sepiolite was found to be 68 m²/g by means of BET method using nitrogen as adsorbent. The chemical composition of Sivrihisar sepiolite is given below (Table 1.).

SDS (C₁₂H₂₅NaSO₄) was used as anionic surfactant and NaOH and HCl for pH adjustment. Distilled and deionized water with a conductivity value of 2x10⁻⁶ mhos/cm was used in all experiments. Experiments were conducted at ambient temperature (20-22 °C) unless otherwise specified

Zeta potential measurements were carried out by a Zeta meter 3.0 equipped with microprocessor unit. 200 mg sepiolite was conditioned in 100 ml distilled water for 10 min. and then kept stationary for 5 min in order to let particles settle. An

Table 1. Chemical composition of Sivrihisar sepiolite.

Compound	% by weight
SiO ₂	61.82
CaO	8.54
MgO	26.80
Fe ₂ O ₃	0.90
SrO	0.09
BaO	0.20
Al ₂ O ₃	1.90
K ₂ O	0.40
TiO ₂	0.10
N ₂ O	0.14
Ni	0.011
L.O.I.	15.40

aliquot taken from the supernatant was placed in the cell and the average of about 6 to 10 particles was recorded.

Adsorption tests were conducted in 20 or 40 ml glass vials. 500 mg of sepiolite sample was mixed in 10 cc or its multiples with a solid to liquid ratio of 0.05. The vials were shaken for 2 h on a shaker and centrifuged for 15 min. The supernatant was analysed by a two phase titration technique originally applied to anionic surfactants using dimidium bromide and disulfine blue as indicators

The adsorption density was calculated by the following formula:

$$\Gamma = (C_i - C_r) a / S.1000$$

where C_i and C_r represents the initial and residual surfactant concentrations in moles/l, S the amount of solid in grams, a the volume of the solution in ml, and Γ the adsorption density in mol/g.

Surfactant a series of systematic adsorption test were conducted with original, heat treated, and acid treated sepiolite to understand the way anionic reagents interact with sepiolite. Sodium dodecylsulfat (SDS) surfaktan is used as adsorbate. The adsorption density of SDS on sepiolite was investigated as a function of conditioning time, pH, solid concentration, reagent concentration and temperature. The behavior of sepiolite in the presence of SDS was determined by zeta potential and surface tansion measurements.

All these measurements reveal that sepiolite undergoes acid-base interaction around pH 8.5. Sepiolite attains an equilibrium pH value 8.5 in 2 min. at natural pH conditions. When the initial pH value of suspension is adjusted to 3.0, the equilibrium pH value of 8.5 is attained after approximately 10 min. This indicates that sepiolite is strongly acidic in character and undergoes acid-base reactions in the vicinity of pH 8.5. When the suspension pH is adjusted to 11, it comes down to 9.5 after 30 min. and to its equilibrium pH only after several hours. Mg²⁺ concentration increases significantly in the acidic pH region. Zeta potential measurements yielded an iep of

about 3.2 and 6.6 for solids concentrations of 0.2% and 5% respectively. Increasing the solution temperature from 25°C to 60°C showed a decrease in adsorption. Similarly, heat treated and acid activated sepiolites, thought produced a four to five fold increase in surface areas, exhibited a decrease in absolute adsorption.

Adsorption tests as a function of solid concentrations reveals that a solid concentration of 50 mg/ml is optimum for sepiolite/SDS system. Adsorption tests conducted versus conditioning time yields an equilibrium at 15 minutes. However, considering the extreme conditions and complying with the studies conducted earlier, a conditioning time of 2 hours was selected for subsequent studies.

Adsorption tests performed with sepiolite in the presence of SDS shows that a plateau is reached at $5.06 \cdot 10^{-3}$ M residual SDS concentration which corresponds to an adsorption density of $8.65 \cdot 10^{-7}$ M/m². The parking area of SDS molecule on sepiolite is found out to be $192 \text{ }^\circ\text{A}^2$ which corresponds to a degree of coverage of $\theta=0.16$.

Sepiolite/SDS system also exhibits the precipitation of surfactant due to the interaction of Mg ions released from the solid and the SDS molecules. The presence of $\text{Mg}(\text{DDS})_2$ precipitate significantly contributes to the consumption of surfactant. Therefore, in addition to abstraction tests a series of precipitation tests were also performed to enable the determination of net adsorption:

$$\text{Adsorption} = \text{Abstraction} - \text{Precipitation}$$

The adsorption isotherms found in this manner (See Figure 1) exhibit plateau region whereas the precipitation isotherms undergoes a maximum. The solubility product using the ionic strength and activity coefficients yield a value of $2.26 \cdot 10^{-10}$

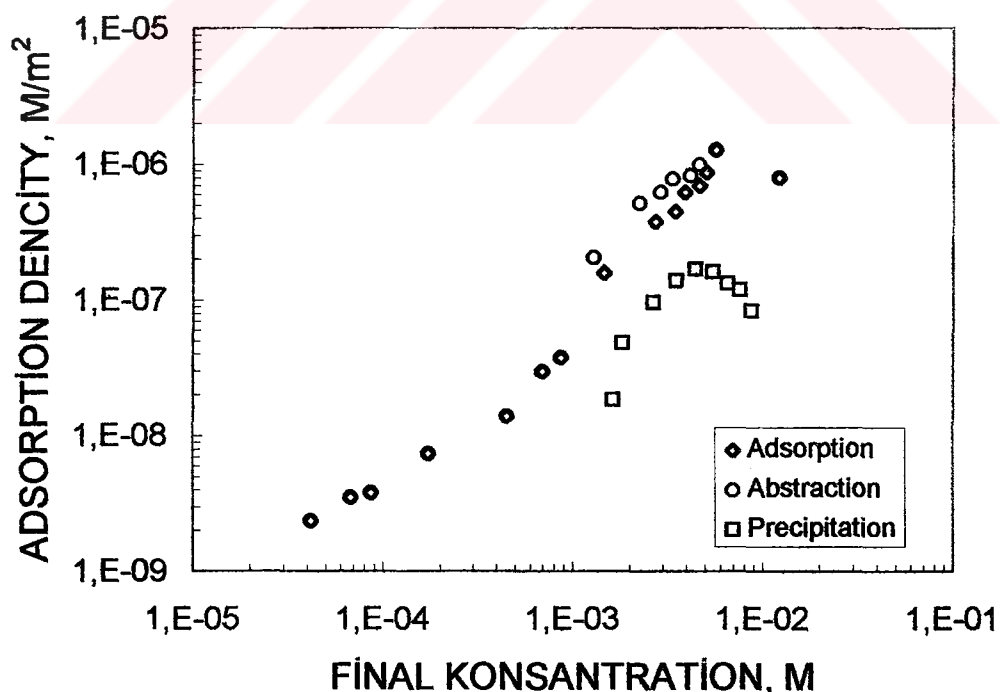


Figure 1. Abraction, Precipitation and Adsorption Isotherm of SDS on Sepiolite at Natural pH Condition

The zeta potential profile as a function of SDS concentration shows that the zeta potential increases as the concentration increases. This is in line with the adsorption results where the positive sites are occupied by the anionic reagent.

Adsorption tests conducted as a function of pH indicate that as the pH decreases the amount of magnesium released into the solution increases and this leads to increased precipitation in the acidic pH region. While the abstraction isotherm as a

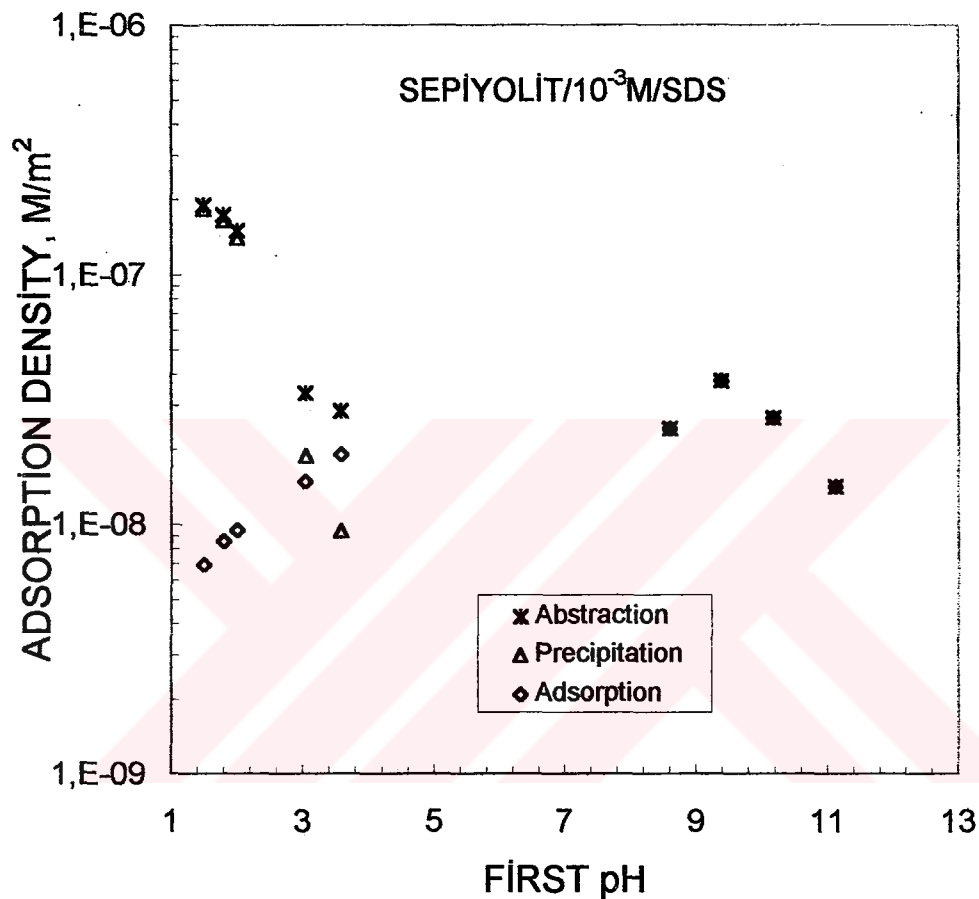


Figure 2. Abraction, Precipitation and Adsorption Isotherm of SDS on Sepiolite at Different pH Conditions

function of pH indicates higher adsorption in the acidic pH, the adsorption isotherm indicates the oposite. This indicates the insensitivity of adsorption results to elektrostatic attraction (Figure 2.).

The adsorption acid and heat activated sepiolite shows lower adsorption densities compared to the original sepiolite. This is attributed to the loss of zeolitic and bound water and the collopse of magnesium in the octahedral layer.

Adsorption tests conducted as a function of temperature shows that adsorption decrease with increasing temperature.

The adsorption results obtained in this study have been fit into various models such as Langmuir, Flory-Huggins, Frumkin and Modified Frumkin. The best fit was obtained with the Modified Frumkin Model. The free energy of adsorption was

obtained as 13-14 kJ/M. The heat of adsorption calculated using the Classius Clapeyron Equation comes out to be -1,87 Kcal/M indicating the role of physical adsorption in the system.

A mechanism is proposed which involves a hydrogen bond between the O⁻ of dodecylsulfate and the zeollitic or bound water in the sepiolite structure. The presence of Mg(DDS)₂ association is also responsible for part of the adsorption particularly in the second region of the isotherm



BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Ülkemizde lületaşı yüzyıllardan beri bilinen ve geleneksel ihraç ürünlerimizden olan bir mineral olmasına karşılık, sedimanter oluşumlu, tabakalı veya sanayi tipi sepiyolit yataklarına yönelik son yıllarda başlatılmış araştırmalar ve kullanım alanlarının tespitine yönelik çalışmalar yürütülmektedir.

Ülkemiz sepiyolit rezervleri bakımından lületaşı olarak dünyanın en büyük ve kaliteli rezervlerine sahiptir. Tabakalı sepiyolit dediğimiz sanayi tipi sepiyolit bakımından ise İspanyadan sonra dünyada büyük rezervlere sahip ülkelerden biridir. Ülkemizde sepiyolit yatakları olmasına rağmen bu yatlardan yeterince yararlanılamamaktadır.

Ülkemiz sepiyolit yataklarından yararlanmak için Üniversitelerimiz, Tübitak, DPT ve MTA tarafından çalışmalar başlatılmış olup halen devam etmektedir. Bu kapsamda Dünyada da sepiyolit hakkında çalışmalar yapılmakta ve sadece bu konu üzerinde Japonyada 1500'ün üstünde makale yayınlanmış ve binlerce patent alınmıştır.

Sepiyolit sahip olduğu yüksek yüzey alanından dolayı çok iyi doğal bir adsorban malzemedir. Dünyanın sayılı sepiyolit rezervlerine sahip ülkemizin bu serveti akılcı bir şekilde kullanabilmesi ancak ürün yelpazesinin ham madde yerine yarı mamül veya tercihan mamül madde haline getirmesi ile mümkündür.

Sepiyolit çok yüksek yüzey alanına sahip doğal malzemelerden biridir. Sahip olduğu yüksek yüzey alanı onun bazı özelliklerinden yararlanılarak artırılabilir. Isıl ve asit aktivasyon sonucu yüzey alanı normal yüzey alanının 4-5 misli artmaktadır. Atık sulardaki, flotasyon atıklarındaki vb., ağır metal iyonlarının ve insan sağlığına zararlı maddelerin temizlenmesinde sepiyolit yüksek adsorpsiyon özelliğinden yararlanılmalıdır. Şu anda atık suların arıtılmasında kullanılan başlıca ürün aktif karbondur. Aktif karbonun sepiyolitten yaklaşık 10 misli daha pahalı olması ve dışarıdan ithal edilmesi sepiyoliti oldukça cazip kılmaktadır. Yine aynı amaçla

kullanılan bentonitlere göre sepiyolitın yüzey alanı 5-10 misli daha fazladır. Tüm bu özelliklerinden dolayı sepiyolitın nedenli vazgeçilmez bir malzeme olduğu açıkça anlaşılmaktadır.

Bu çalışmada zeta potansiyel ve adsorpsiyon deneyleri ile sepiyolitın anyonik reaktifleri adsorplama yeteneği ve mekanizması anlaşılmaya çalışılmıştır.



BÖLÜM 2

SEPIYOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2. 1. Tarihçesi

Sepiyolit, oldukça uzun bir süreden beri bilinen bir mineraldir. İlk olarak 1758 yılında Cronsted, sepiyolit olması muhtemel *Keffekill Tartarorum*'u tanımlamış; Werner ise 1788'de, bir magnezyum minerali için -deniz köpüğünü andırdığından dolayı- *Meerschcaum*, muhtemelen de *sepiyolit* adını kullanmıştır. Yıllar sonra Glocker (1847), sepiyoliti mineralojik anlamda ilk defa tanımlamış, hafif ve gözenekli yapısından dolayı mürekkep balığı anlamında, yunanca $\sigma \eta \pi \iota \alpha$ kelimesinden türetilen, sepiyolit terimini benimsemiştir. 1908-1913 yılları arasında Fersman, uzun lif demetleri şeklinde α -sepiyolit ve tabakalı pulsu bir yapı gösteren β -sepiyolit adı altında, iki değişik sepiyolit tipi tanımlamıştır (Jones ve Galan, 1988.).

Sepiyolit, Avrupa'da (Türkiye, Macaristan, Almanya) yüzyıllardır (1750-1912) pipo yapımında kullanılmış ve üretim merkezi de Almanya' nın Lippe şehri olmuştur (Jones, ve Galan, 1988; Martin-Vivaldi, 1971). Daha yumuşak ve kompakt olan çeşitleri, önceleri pipo ve sigara filtresi olarak, daha sonraları ise inşaat malzemesi olarak da kullanılmıştır (Alvarez, 1984. ;Villanova, 1875).

1600'lü yıllardan beri bilinen Vallecas (İspanya) sepiyoliti, 1760 yılında İspanya Kralı III. Carlos tarafından Madrid'te kurulan meşhur porselen fabrikalarında, Capodimonte kili ile birlikte karıştırılarak kullanılmış ve bu tesisler 1808 yılında Napolyon orduları tarafından tahrip edilmiştir. Bu dönemde, Sevres porselenleri yapımında da sepiyolit kullanıldığı, fransız kimyacı Joseph Louis Proust tarafından bildirilmiştir (Alvarez, 1984.).

2.2. Tanımı ve Oluşumu

Sepiyolit, Sepiyolit-Paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikat ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{48}\text{H}_2\text{O}$)’ten ibaret doğal bir kil mineralidir (Nagy ve Bradley, 1955). Tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Vicente Rodriguez, 1994).

Sepiyolit tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için Almanca *Meerschäum*, eski Uygur türkçesiyle *Tolay köpüğü*, Osmanlı türkçesiyle *Derya köpüğü* ve günümüzde *lüle taşı* adı ile bilinen α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolit’ dir (Sarıöz ve Nuhoglu, 1992).

Günümüzde *sanayi sepiyoliti* olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibarıyla α -sepiyolitten ayrılır. Bu tip sepiyolit türüne, daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Yunussemre, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta yörelerinde, rastlanmaktadır.

Ülkemizde özellikle Eskişehir yöresine has bir sepiyolit türü olan ve Konya-Yunak civarında da bulunan lüle taşı, α -sepiyolit kullanımı ile ilişkili bir adlandırma şeklidir. Diğer bir ifadeyle, pratik ve ticari anlamda işlenmeye elverişli, yumru biçimli α -sepiyolit türüne *lüle taşı* adı verilmektedir (Sarıöz, 1991). Lüle taşı suda yüzdüğü halde, sanayi sepiyoliti yani sepiyolitik kil kolayca dağılır; lüle taşı ile esas element ve fiziksel özellikleri bakımından da farklılık gösterir (Çizelge 2.1).

Kil minerallerinin hemen hemen tamamı ayrışma ürünüdür. Bir kısmı hidrotermal, bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkar. Sepiyolit de serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineraldir ve oluşumu özel şartlar gerektirir (Temur, 1994).

Çizelge 2.1 Yumrulu ve Sanayî Sepiyolitinin Bileşimi (Sarız ve Nuhoglu, 1992).

Bileşim	Eskişehir Sarısu	Eskişehir Kepeztepe	Eskişehir Yörükçayır	Eskişehir Tatarköy
(%)	(yumru)	(tabakalı)	(tabakalı)	(tabakalı)
SiO ₂	60, 41	58, 65	55, 14	54, 04
MgO	27, 75	18, 14	24, 79	20, 69
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	0, 75	4, 14	2, 15	2, 85
Fe ₂ O ₃	0, 02	2, 86	1, 05	1, 08
CaO	0, 16	2, 93	2, 44	0, 19
K ₂ O	-	-	-	0, 69
Na ₂ O	-	-	-	0, 11
A. z.	10, 62	13, 14	14, 33	20, 03

Sepiyolitinin oluşumu ile ilgili olarak bugüne kadar yapılan çalışmalarda farklı oluşum modelleri ileri sürülmüştür. *Diyajenetik yer değiştirme* diye adlandırılan bir modele göre; serpantinleşmiş ultrabazik kayaların, muhtemelen volkanik faaliyetler sonucu açığa çıkan termal sulardan etkilenmesi veya tortullaşma havzasındaki çakıl ve bloklarla birlikte bulunan manyezit parçalarının, diyajenetik evrede yeraltı sularına bağlı gelişen silisce zengin alkalin ortam şartlarındaki ornatımı sonucu oluştuğu görüşü kabul edilmektedir. Buna göre; aşağıdaki reaksiyon oluşur



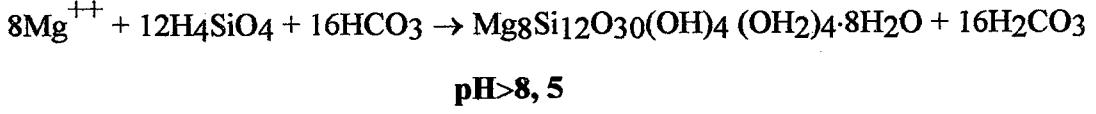
pH>8

Manyezit

Sepiyolit

Bilhassa tabakalı yataklanma gösteren sepiyolitler için geçerli olan ve *direk çökme modeli* olarak bilinen diğer bir oluşum modelinde ise; sığ denizel çökeller, ekonomik boyutlu yataklar için ise daha ziyade kapalı göl havzaları, silisce zengin alkali ortam ve şartlar, yağışlı kurak veya yarı kurak iklim (Callen, 1984) vs. gibi

ortamlar, bir paleoklim indikatörü olan sepiyolit in çökeldiği ortamlardır. Bunların bileşimlerine az-çok dolomit de girebilmektedir. Buna göre;



Bu tür havzalarda sık sık fasiyes değişikliği vuku bulduğundan yatakların kalitesi, çökme havzasını çevreleyen kayaların petrografik ve kimyasal durumu ile yakından ilgilidir. Bunun yanı sıra çökme esnasındaki tektonik hareketlerin devamlılığı da önemlidir. Sığ, geniş, birbirlerinden bağımsız veya bağlantılı olabilen bu alkali göller, çoğunlukla taze su girişlerine açıktır. Bu ortama özellikle kuzeydeki mermer, yer yer dolomitik, kristalize kireçtaşları ile ofiyolitik serilerden yaygın Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Si^{+4} taşınmıştır (Gençoğlu ve İrkeç, 1994). Sepiyolitle ilgili çalışmalar ve bu mineralin sentezini amaçlayan araştırmalar, sepiyolit in oluşması için gerekli olan PH değerinin 8-8, 5 olduğunu göstermiştir (Yeniyol, 1992).

Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilebilen sepiyolit oluşumları, Eskişehir yöresinde yoğunlaşmaktadır. Lületaşı tipi sepiyolit yatakları, Eskişehir-Margı, Sarısu, Sepetçi, Gökçeoğlu, Başören, Türkmentokat ve Nemli yörelerinde ikiyüz yıldan beri işletilmektedir. Konya-Yunak yöresinde bulunan lületaşı oluşumları ise henüz işletilmemektedir. Sedimanter (tabakalı) tip sepiyolit oluşumları ise, lületaşı tipi oluşumlarından oldukça farklıdır. Yukarı Sakarya Neojen alanında Pliyosen çökellerinin evaporitik dönemlerine ait birimleri içerisinde, çok değişik boyutlarda merccekler şeklinde bulunur. Bu yöredeki sepiyolit oluşumları karbonat istifleri içinde yer almakta ve cevher kalitesi, çökme şartlarına bağlı olarak değişimler göstermektedir. Sepiyolitli dolomitler ile saf sepiyolit oluşumları arasında keskin veya geçişler gösteren cevherleşme, Türktaciri, İlyaspaşa, Tatar (Yenidoğan), Kurtşeyh ve Oğlakçı köyleri civarlarında ekonomik zenginleşmeler şeklindedir. Yörede kabaca üç tür sepiyolit oluşumuna rastlanmaktadır. Bunlar :

- Kahverengi sepiyolitler ve dolomitli sepiyolitler (sep. =%50-90 >),
- Bej sepiyolitler ve dolomitli sepiyolitler (sep. =%50-90),

- Beyaz dolomitli sepiyolitler (sep. %=50-90) ve sepiyolitli dolomitler (sep.=9%10-49)'dir.

Saf ve safa yakın, organik maddece zengin kahverengi sepiyolitler, bataklık ortamında Mg'ca zengin sulardan itibaren kimyasal çökelim yoluyla otijenik olarak oluşmuşlardır. Ayrıca organik madde içermeyen, bej-koyu, bej renkli, safa yakın sepiyolitler, küçük playa göllerinde çökelmişlerdir. Bunlar oldukça nadir rastlanan oluşumlardır. Beyaz renkli, masif, çok değişken oranlarda dolomit içeren dolomitli sepiyolitler ve sepiyolitli dolomitler ise, çok daha geniş ve devamlı, Mg'ca zengin alkali ve dolomit göllerinin ürünleridir. Bunlar kalın ve devamlı mercekler şeklindedir (İrkeç, 1996). Koyunağlı (Mihalıççık-Eskişehir) yöresinde ise, volkanik aktivitenin etkisi ile ortama sağlanan sodyumdan dolayı, fay kaynakları civarında, yer yer kalınlık veren mercekler halinde laflinit (Na-sepiyolit) oluşumlarına rastlanmaktadır (Kadir ve Baş, 1995).

Yine ülkemizde Malatya-Hekimhan yöresinde bulunan sepiyolit ve paligorskit yatakları yer yer farklı çökelme ve jeokimyasal özellikler göstermektedir. Yöreden alınan numunelerle yapılan mineralojik analizler, sepiyolit oluşumlarının, dolomitin diyajenetik yer değiştirmesi ve palygorskitin diyajenetik dönüşümü ile veya doğrudan doğruya çözeltiden kristalize olarak meydana geldiğini göstermiştir (Yalçın ve Bozkaya, 1995).

2.3. Kristal Yapısı

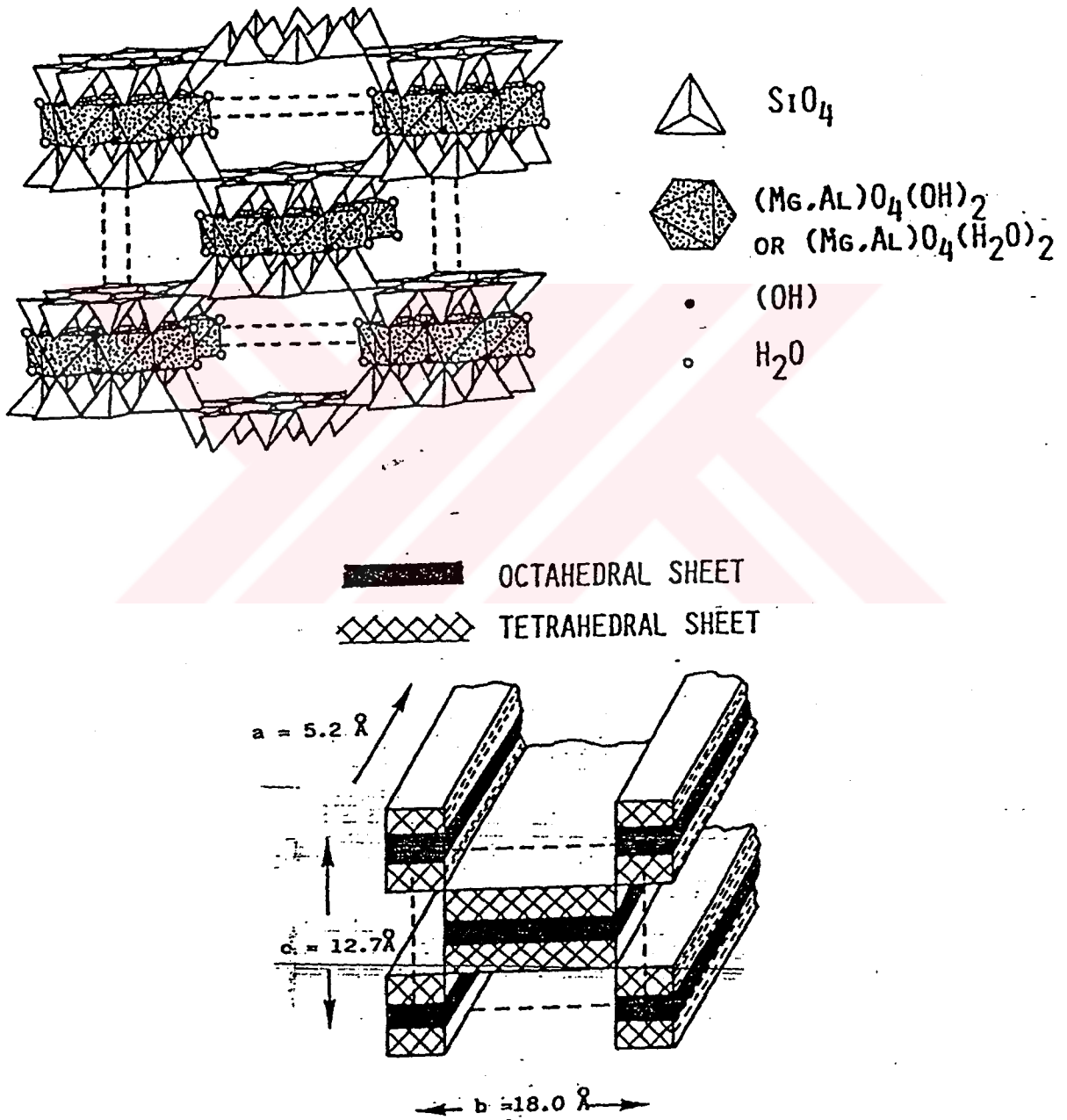
Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatler grubuna ait bir kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsı yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır.

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brüst benzeri oktehdral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.1). Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda

(X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Şeritlerin sepiyolitte üç, paligorskitte ise iki piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtken kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde (OH₂) olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktehdral Mg'a koordine olurlar.

Tabiatta ortorombik yapıda kristallenen sepiyoliti bir kil minerali olarak tanımlayan Fersman (1913)' dan sonra onun yapısını belirlemeye yönelik ilk çalışmalar, sırasıyla Migeon (1936), Longchambon (1937) ve Caillere (1951) tarafından yapılmış, bunları takiben Nagy ve Bradley (1955), iki piroksen zinciriyle bir amfibol zinciri oluşturacak şekilde bağlanmış ekstra tetrahedrar silisin her bir yüzeye düzenli aralıklarla eklenmesinden meydana gelen ilk yapısal modeli oluşturmuşlardır. Kısa bir süre sonra Brauner ve Preisinger (1956), üç piroksen zincirinin birleşerek iki amfibol zinciri oluşturduğu modeli geliştirmişlerdir. Bu iki model, kristal boyutu yönüyle aynı olmasına karşılık, oktahedral katyon sayısı yönüyle farklılık arzeder. Buna göre katyon sayısı Brauner ve Preisinger modelinde 8, Nagy ve Bradley modelinde ise 9'dur. Bunun yanında, Brauner ve Preisinger modelinde hidroksil sayısı altıya karşı dört, zeolitik su molekülü sayısı da sekize karşılık altıdır. Buna göre sepiyolitinin lifsi yapısı, talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları vasıtasıyla, merkezi olarak bulunan bir magnezyumlu oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Böylece tetradedral silika tabakalar süreklilik gösterirken, her altı tetrahedral birimden sonra bu tabakaların apiksel (tepe oluşturan) yönelimleri tersine dönmektedir. Bu dizilim, lif eksenine boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Su ve diğer sıvı ve gazların absorp yada adsorplanmasına uygun olan bu kanalların kesiti 3, 6x10, 6 Å' dur (Alvarez, 1984).

Brindley ve Pedro(1972) ise, fillosilikat mineral grubunun tanımına uygun olarak T₂O₅ (T= Si, Al, Be,) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka ve buna karşılık diğer tabaka silikatlerinden farklı süresiz oktahedral tabakalardan oluşan bir yapıdan bahsetmişlerdir. Yine onlara göre bu minerallerin kristal yapısı, 2:1 fillosilikat yapısına ait zincirlerin birbirlerine bağlanmasından meydana gelir. Herbir zincir, bir diğerine ters ardalanmalı SiO₄ tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile

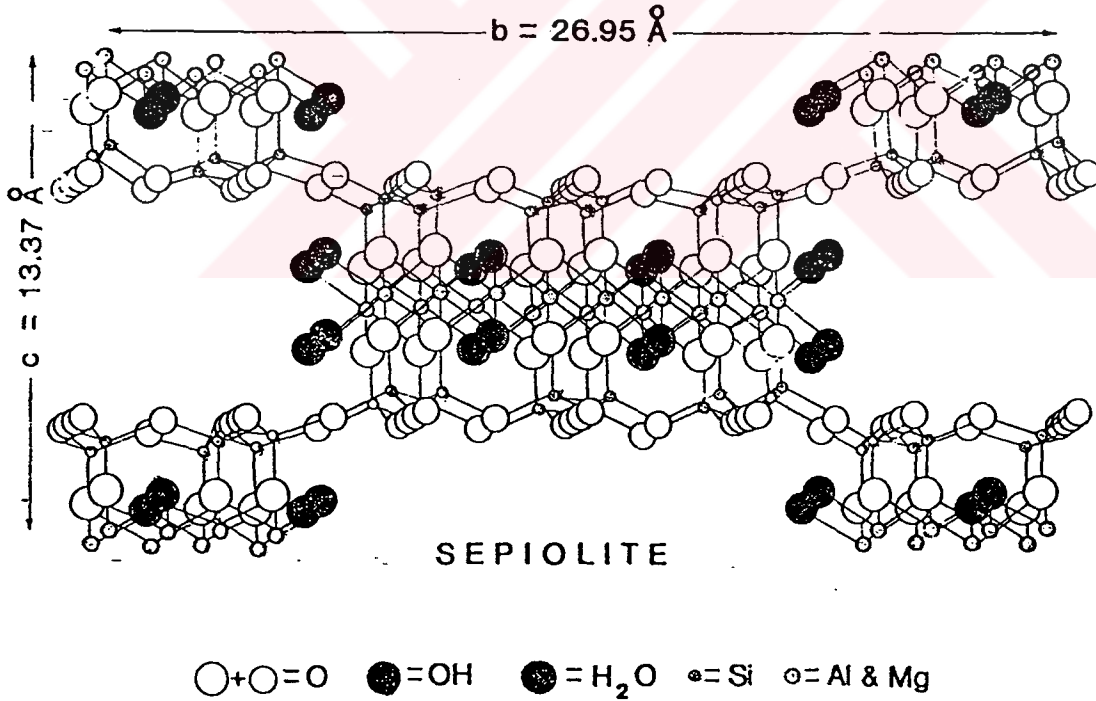


Şekil2.1 Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Jones ve Galan, 1988).

tutturulmuştur. Zincir şeklindeki yapı, X-eksenine paralel uzanır ve Y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet bağlı piroksen tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre, 2:1 tabaka yapısı X-ekseni boyunca sürekli, buna karşılık Y-ekseni boyunca kesiklidir (Jones ve Galan, 1988).

Martin Vivaldi Cano-Ruiz (1956)' ya göre, paligorskit ve sepiyolit mineralleri dioktahedral ve trioktahedral mineraller arasında geçiş sağlamakta ve ara üyeler lifsi bir yapıya sahip bulunmaktadır. Zincir yapısındaki tabakalı (düzlemsel) yapıdan lifsi yapıya geçiş, yapısal boşlukların sayısının artışına bağlıdır. Oktahedral boşluk sayısı 1/9 olduğunda sepiyolit yapısı; 1/5 olduğunda ise paligorskit yapısı ortaya çıkar.

Sepiyolitın 001 birim hücre yüzeyine paralel projeksiyonu Şekil 2.2' de Nagy ve Bradley (1955), modeline uygun olarak gösterilmiştir



Şekil 2.2 Sepiyolitın 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması (Nagy ve Bradley, 1955).

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitın yapısında mevcut dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar :

- **Higroskopik su** : Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü (kaba nem).
- **Zeolitik su** : Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü.
- **Bağlı su** : Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü (kristal suyu).
- **Hidroksil suyu** :Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülü (bünye suyu).

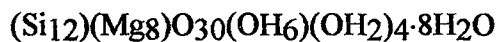
2.4. Kimyası

Sepiyolitın kimyasal yapısının belirlenmesi için yapılan çalışmaların kronolojisi, Wiegand (1784)'in Türkiye'den gelen lületaşından yapılmış bir piponun kimyasal analizini yapmaya teşebbüs etmesiyle başlamış ve aynı yüzyılın sonlarına doğru Klaproth (1794), Eskişehir yöresi sepiyolitının kimyasal analizini daha doğru bir şekilde yapmayı başarmıştır. Bu sonuçlar, günümüze kadar güncelliğini koruması nedeniyle, yayınlanan bir çok çalışmada halen dikkate alınmaktadır.

Nagy ve Bradley (1955) modeline göre sepiyolitın yarım hücre formülü :



Brauner ve Preisinger (1956) modeline göre formül :



Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin birçoğu, tetrahedral tabakada Si^{+4} , in, Al^{+3} ve Fe^{+3} tarafından az miktarda ornatıldığını göstermektedir. Magnezyum ise, oktahedral Fe^{+3} pozisyonların %90 ile %100' ünü doldurmaktadır. Brauner ve Preisinger analiz sonuçlarına göre katyonların yaklaşık 8'i oktahedrali doldurur; oysa Nagy ve Bradley modeline göre 9 pozisyon doldurulmaktadır (Weaver ve Pollard, 1973).

Her ne kadar magnezyum sepiyolit en yaygın bir tür olsada bunun diğer türleri de belirlenmiştir. Rogers ve diğ. (1956), oktahedral pozisyonların %19' unun Al^{+3} ile doldurulmuş bulunduğu alüminyumlu sepiyolit tanımlamışlardır (Weaver ve Pollard, 1973). Xylotile (demir-sepiyolit)'de Si^{+4} , in bir kısmı Fe^{+3} ile yer değiştirir. Bu esnada oluşan elektriksel yük kaybı Mg^{+2} , nın bir kısmının tetrahedral tabakadaki Fe^{+3} ile yer değiştirmesiyle kompanse edilmektedir (Alvarez, 1984, Caillere ve diğ., 1948). Nikelli sepiyolit veya falkondoit, oktahedral tabakada %9, 78 NiO_2 içermektedir. Ayrıca sodyumlu sepiyolit olan laflinit de ilk olarak Fahey ve Axelrod (1948) tarafından tanımlanmıştır. Echle (1978), laflinitte, sepiyolit yapısındaki genel Mg'nin yerini yapının kanalları içindeki suda bulunan 2 Na iyonunun aldığını göstermiştir. Fahey ve diğ. (1960), yaptıkları X-Ray analizlerinde, laflinitin sepiyolite çok benzediğini tesbit etmişlerdir.

Türkiye' de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler; Eskişehir-Mihalıççık-Killik mevkiindeki laflinit ile Ankara-Bey pazarı-Karaşar ve Uşakgöl Yaylası mevkiindeki Al-Fe sepiyolit oluşumlarıdır (İrkeç, 1995).

Sepiyolitın teorik SiO_2/MgO oranı 2,33 olup, $\text{SiO}_2 = \%55,60$ ve $\text{MgO} = \%24,99$ 'dur.

Susuz bazda bu oranlar, $\text{SiO}_2 = \%61,70$ ve $\text{MgO} = \%27,60$ ' dır.

Genelde ise, $\text{SiO}_2 = \%53,90 \pm 1,9$ ve $\text{MgO} = \%21-25$ arasında değişmektedir.

Ülkemizdeki bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitler ile dünyadaki bazı sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (İrkeç, 1995, Jones ve Galan, 1988).

Sepiyolitın katyon değişim kapasitesi (CEC) ile ilgili literatür verileri oldukça değişkendir. Bu veriler;

Çizelge 2.2. Bazı Lületaş ve Sepiyolit Çeşitlerinin Kimyasal Bileşimleri.

Bileşim	Lületaş	Lületaş	Sedimanter sepiyolit (Sanayi sepiyoliti)					Hidrotermal sepiyolit	Aluminyumlu sepiyolit	Laflinit
(%)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
SiO ₂	52.90	54.02	53.70	55.97	60.60	52.05	52.50	57.00	52.43	50.80
MgO	25.89	23.13	23.31	22.81	22.45	23.74	21.31	10.10	15.08	16.18
Al ₂ O ₃	0.27	0.19	1.15	1.56	1.73	1.03	0.60	8.50	7.05	0.66
Na ₂ O	-	0.02	0.67	0.12	0.16	-	-	3.70	-	8.16
K ₂ O	-	0.02	0.61	0.27	0.58	-	-	1.20	-	-
Fe ₂ O ₃	0.36	0.51	0.64	0.77	0.62	0.04	2.99	2.50	2.24	1.05
FeO	-	-	0.02	-	-	0.01	0.70	-	2.40	1.51
MnO	-	-	-	0.02	-	-	-	0.20	-	-
TiO ₂	-	-	-	0.12	-	-	-	0.30	-	-
CaO	0.01	0.06	0.03	0.57	0.40	0.51	0.47	2.00	-	0.12
A. .Z.	20.55	21.63	19.59	17.75	13.22	21.71	21.27	13.35	19.97	22.60

1. Eskişehir-Sepetçi (Sarıkaya ve diğ. , 1985); 2. Konya-Yunak (Yeniyol ve Öztunalı, 1985); 3. Konya (Stoessel ve Hay, 1978); 4. Eskişehir-Sivrihisar (ITIT, 1993); 5. İspanya-Vallecas (Singer ve Gallan, 1984); 6. Japonya-Kuzuu District (İmsi ve diğ. , 1969); 7. Madagaskar (Caillere, 1951); 8. Bolu-Kıbrısık (İrkeç, 1992); 9. Avustralya-Tintinara (Rogers ve diğ. , 1956); 10. USA-Wyoming (Fahey ve diğ. , 1960).

- Grim (1968) tarafından 3-15 meq/100 gr,
- Weaver ve Pollard (1973) tarafından 20-45 meq/100 gr,
- Otsuka (1973) tarafından 31,6 meq/100 gr,
- Galan (1979) tarafından 26,0 meq/100 gr,

- Caillere (1982) tarafından 20-30 meq/100gr, olarak belirlenmiştir.

Verilerdeki bu değişiklikler, farklı sepiyolitlerin değişen kristal kompozisyonlarına bağlı olabilir. Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} 'in trivalent katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yükün kompanse edilmesi ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalin formlar gösteren sepiyolitlerde, katyon değişim kapasitesinin en önemli etkenidir (İrkeç, 1995; Grim, 1968).

2. 5. Mineralojik, Fiziksel, Fiziko-Kimyasal, Reolojik, Termal ve Katalitik

Özellikleri

2. 5. 1. Mineralojik Özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağimsi, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden mineraller de; genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca, hemen her zaman organik maddeler de bu tipteki sepiyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10'u aşmaz. Masif yapıli sepiyolit kilinde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi sepiyolit mineralinden meydana gelir. Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepiyolit içeriği %90'dan fazladır.

Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir; yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Yeniyol, 1992).

2. 5. 2. Fiziksel Özellikleri

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir. Ampandrandawa (Madagaskar) ve Çin sepiyolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise krizotil benzeri beyaz ve açık sarı renklidir.

Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan α -sepiyolit (tabakalı sepiyolit) lif uzunluğu 100 Å - 3 ile 5µm, genişliği 100-300 Å ve kalınlığı 50-100 Å arasında değişebilmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin Polatlı (Ankara) güneyindeki Türktaciri bölgesi orjinal kahverengi sepiyolitinin lif uzunluğu 5-10µm'dur (Arık ve diğ. , 1996).

Sepiyolit gözenekli (poroz) bir yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 Å, mezopor yarı çapı ise 15-45 Å arasında değişmektedir. Yoğunluğu 2-2,5 g/cm³ arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir; kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir.

Monoklinik veya psödorombusal sistemde kristallenen sepiyolit Mohs sertliği 2-2,5 civarında ve ortalama kırma indeksi 1,50 olup, negatif biaksiyal optik işaret verir. Nemli olduğunda tırnakla çizilebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker. Sepiyolit kuruma sıcaklığı 40⁰C'dir; erime sıcaklığı ise 1400-1450⁰C arasında değişmektedir. Sepiyolit sahip olduğu fiziksel özellikler, Çizelge 2.3' de topluca verilmiştir.

2. 5. 3. Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Fiziko-Kimyasal özellikler, kil minerallerinin mikroyapısına ve jeoteknik özelliklerine etki etmektedir. Bu özelliklerin bilinmesi, kil minerallerinin değişik çevre

şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli bir rol oynamakta ve teknolojik uygulamalara baz teşkil etmektedir.

2.5. 3. 1. Sorptif Özellikleri

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur (Serratos, 1978). Bunlar :

Çizelge 2.3 Tabakalı Sepiyolitin (Sanayî Sepiyoliti) Fiziksel Özellikleri.

YAPI	Lifsi, toprağımsı
GÖRÜNÜM	Kaygan
RENK	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pempe, açık sarı
LİF BOYUTLARI	
uzunluk	100 Å-3 ile 4 µm
genişlik	100-300 Å
kalınlık	50-100 Å
GÖZENEK BOYUTLARI	
mikropor çapı	15 Å
mezopor yarıçapı	15-45 Å
YOĞUNLUK	2-2,3 g/cm ³
SERTLİK (Mohs'a göre)	2-2,5
KIRILMA İNDEKSİ	1,50
KURUMA SICAKLIĞI	40°C
ERİME SICAKLIĞI	1400-1450°C

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.
- Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{+2} iyonu için iki H_2O -molekölü). Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.
- Lif eksenine boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekölü ile bağlanarak kompanse edilir. Bu gruplar, lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal yapısı ile liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolit dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiyolit kendine has yapısı itibarıyla son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300°C'nin üzerine ısıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır; sepiyolit genleşme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Bu koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin kısa zincirli primer alkoller, kanalların içine yayılarak zeolitik su moleküllerinin ve hatta koordinasyon suyu moleküllerinin yerini alabilirler. Daha fazla zincir uzunluğuna sahip alkollerde ise, sadece dış yüzeylerdeki açık kanallarda zeolitik su ve koordinasyon suyu molekülleri ile yer değiştirilebilir.

Sepiyolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekölün boyutuna ve şekline bağlıdır. Lineer ve dallı-budaklı parafin zincirlerinin adsorpsiyonu için serbest enerji ve entropi değişimleri üzerine yapılan çalışmalar, bu moleküllerin dış yüzeylerdeki açık kanallara yerleştiniğini ortaya koymuştur (Alvarez, 1984).

2.5.3.2. Yüzey Alanı Modifikasyonları

Sepiyolitın tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların $3,6 \times 10,6 \text{ Å}$ 'lık bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak $800\text{-}900 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Teorik olarak bunun $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'si dış yüzey, $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'si de iç yüzey alanıdır (Alvarez, 1984; Serna ve Van Scoyoc, 1978). Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan absorbatın kristal içi kanallara nüfuz etmesi moleküler kapasitesine bağlıdır. Kullanılan metoda göre yüzey alanı değişmektedir. Bu nedenle, yüzey alanı ölçümleri ve buna bağlı hesaplamalarda, kristal içi kanallara gönderilen absorbatların (gaz veya sıvı) boyut şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka refere edilmelidir. Kullanılan yöntemlere göre sepiyolitın yüzey alanındaki bu değişim bir baz teşkil etmesi için Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Sepiyolitın Değişik Absorbatlar ile Belirlenmiş Yüzey Alanı Değerleri.

YÜZEY ALANI	ABSORBAT
(m^2/g)	(gaz veya sıvı)
60	Setilpiridinyum bromür
275	Piridin
276	BET
330	Hekzan
470	Etilen glikol

Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolitın yüzey alanı ve gözenekliliği ısı aktivasyon, asit aktivasyon veya her ikisi de uygulanarak değiştirilebilmektedir. Buna göre; $100\text{-}150^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda zeolitik suyunun %10'unu kaybeden sepiyolit, $320\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişen maksimum BET yüzey alanı değerine ulaştığı ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda ise ($200\text{-}400^\circ\text{C}$), yine aynı yöntemle hesaplanan, yüzey alanı değerlerinde keskin bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak gözlemlenen yüzey alanındaki bu keskin düşüş, mikroporların çoğunun bozulmasıyla açıklanmaktadır.

Asit aktivasyon ile sepiyolitın yüzey alanını artırma işlemi, aslında bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Yüksek asitlik derecelerinde yapılan asit ile aktivasyon, pratikte sepiyolitın yapısını bozmaktadır. Çünkü bu tür mineraller özellikle hidrojen iyonu saldırısına karşı çok hassastır. Asit muamelesi ayrıca sepiyolitın termal stabilitesini artırır (Balci, 1995). Fernandez-Alvarez (1972), %5'lik HCl çözeltisi ile sepiyoliti muameleye tabi tutmuş ve sepiyolitın yüzey dokusunda 10 Å'den küçük porların tahrip olarak 10-50 Å arasındaki por yüzdesinin arttığını ve buna bağlı olarak da sepiyolitın yüzey alanında belirgin bir artış olduğunu tespit etmiştir (Alvarez, 1984). Yine bir diğer araştırmacı grubu, Gonzalez ve diğ. (1984), Cornejo ve Hermosin (1986), sepiyoliti 6N HCl ile aktive ederek bütün magnezyum iyonlarını çözeltiye almışlar ve bu yolla; yüzey alanı 500 m²/g civarında olan, lifsi bir morfolojiye sahip, gözenekli amorf ürünler elde etmişlerdir (Jones ve Galan, 1988).

2. 5.4. Reolojik Özellikleri

Sepiyolit ve Paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile, yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit, polar olmayan çözücülerle de duraylı süspansiyonlar oluşturabilir; ancak, daha önceden sepiyolitın hidrofil yüzeyinin yüzey aktif bir madde ile değiştirilmesi gereklidir. (Alvarez, 1984).

Elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde, sepiyolitın iğne şeklindeki partiküllerinin aglomera yapıda olduğu ve bunların çalı-ot yığınlarına benzer geniş lif kümeleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu lif yığınları, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer çözücülerde kolayca dağılarak sıvıyı bünyelerine hapseder ve bu yolla süspansiyonun viskozitesini artırır. Bu tür sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan (Non-Newtonian) davranış biçimi gösterirler. Bu durum süspansiyonun konsantrasyonu, pH' ısı, çekme gerilimi ve elektrolitin bileşimi gibi bir çok parametreye bağlıdır (Alvarez, 1984; Tolsa Research Report, 23-82).

Organik Ortam :

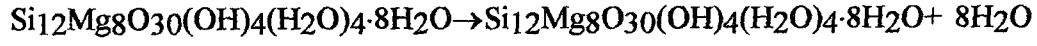
Sepiyolitın yüzeyi, büyük miktarda *silanol* gruplarının varlığına bağlı olarak, hidrofildir. Yüzeyin bu hidrofil karakteri, yüzey aktif reaktiflerin sepiyolit yüzeyine adsorplanması ile değiştirilebilir ve böylece polar olan veya olmayan ortamlarla uyumu temin edilebilir. Katyonik yüzey aktif reaktiflerin adsorpsiyon izotermelerinin dörtlü (kuvaterner) amonyum tuzlarınıninkine (özellikle alkil benzil dimetil amonyum klorür gibi) benzemesi, adsorpsiyon prosesinin iki farklı aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. Birinci aşamada; yüzeye temas eden moleküller, katyon değiştirme prosesi ile, yaklaşık 10 meq/100 g sepiyolit oranında yüzeye adsorplanmakta ve bu miktar toplam olarak 35 meq/100 g'a kadar çıkabilmektedir. Sepiyolit yüzeyinin bu tür organik moleküllerle kaplanması, organofilik sepiyolit oluşumu ile sonuçlanır ve bu ürün, aromatik çözücüler de dahil olmak üzere düşük polariteli çözücüler içinde duraylı süspansiyonlar oluşturulmasında kullanılabilir (Alvarez, 1984; Tolsa Research Report, 26-83). Yüzeyi değiştirebilen etkenin, organik moleküllerdeki zincirler arası Van der Waals kuvveti olduğu kabul edilmekle beraber, polar olmayan çözücülerdeki jelleşme mekanizması henüz açıklığa kavuşturulabilmiş değildir.

Silanol gruplarının bağıl reaktivitesi, organik reaktiflerle etkileşim sonucu, Si-O-C ve Si-O-Si bağları oluşumu ile sepiyolitın organik türevlerinin elde edilmesinde yararlıdır.

2.5.5. Termal Özellikleri

Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağıl su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile simultane olarak belirlenebilen bu değişimler, farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak, Şekil 2.3'de 001 yüzey birim hücre üzerinde gösterilmiş ve söz konusu bölgelerdeki faz değişimlerine ait kimyasal formüller aşağıda verilmiştir (Baykara ve diğ., 1995).

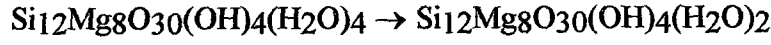
20-200⁰C (higroskopik ve zeolitik su kaybı)



Faz I

Faz II

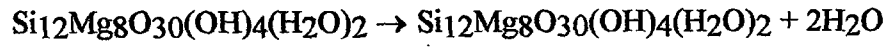
200-400⁰C (kristal suyun yarısının kaybı)



Faz II

Faz III

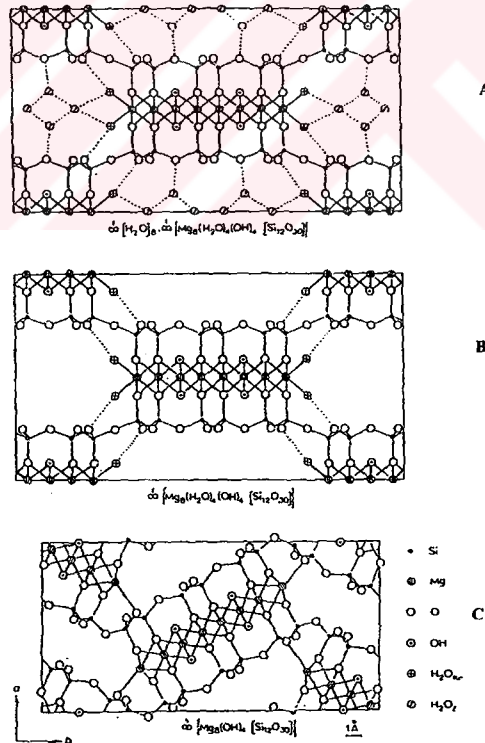
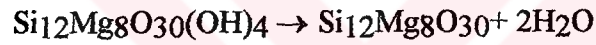
400-500⁰C (kristal suyun diğer yarısının kaybı)



Faz III

Faz IV

550-875⁰C (dehidroksilasyon)



Şekil 2.3 Orijinal sepiyolit (A), zeolitik suyunu kaybetmiş sepiyolit (B) ve sepiyolit anhidrit (C) yapılarına ait birim hücrelerin (001) izdüşümleri (Preisinger, 1959).

2.5.6. Katalitik Özelliği

Denge konumunu etkilemeksizin kimyasal tepkimelerin hızını değiştirebilen maddelere katalizör, yapılan işleme ise kataliz adı verilir. Günümüzde tüm endüstriyel kimyasal işlemlerin %70'i katalizör yardımı ile yürütülmektedir. Tasarımı yapılan yeni kimyasal proseslerin de %90'ında kataliz öngörülmektedir (İnel, 1985).

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Toprak alkali metal silikatlar hem asidik hem de bazik merkezleri içermeleri nedeniyle asit-baz çift fonksiyonlu katalizör olarak bilinmektedirler. Silikatlerdeki asidik merkezler, dehidratasyon; bazik merkezler ise dehidrojenasyon mekanizmalarında aktif merkezler olarak etkin olmaktadır (Çetişli, 1985).

Heterojen katalizörlerin etkinlik, seçicilik, büyük yüzey alanı, mekanik sağlamlık ve termal duraylılık gibi önemli özellikleri, katalizör taşıyıcının gözenekli yapısı ile yakından ilgilidir. Bu ve buna benzer özelliklerinden dolayı sepiyolit minerali, son zamanlarda katalizör taşıyıcı olarak simektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyinde lif eksenli boyuyunca 5 Å ara ile sıralanan Si-OH grupları, belirli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Doğal sepiyolitte SiO₂ mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolit asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asit katalizli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır. Katalizör etkinliğinin en yüksek olduğu ısı aktivasyon sıcaklığı 500-600⁰C'dir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizördür (Çetişli, 1985).

2.6. Dünyada ve Türkiye'de Sepiyolit

2.6.1. Dünyada Durum

2.6.1.1. Rezervler

Dünyada lületaşı tipi sepiyolit yatakları, ülkemiz dışında başlıca Somali, Tanzanya, Kenya ve Meksika'da bulunmaktadır.

Somali Cumhuriyeti'nde iyi kaliteli, düşük yoğunluklu ve yüksek poroziteli lületaşı ile birlikte sedimanter (tabakalı) sepiyolit oluşumları da mevcuttur.

Tanzanya lületaşı hakkında ayrıntılı bilgi bulunmamakla beraber, çeşitli kalitelere, açık yeşil ve açık kahverengi renklerde olduğu bilinmektedir.

Kenya lületaşı yatakları, Kenya-Tanzanya sınırında Amboseli Gölü kenarında Sinya'da bulunmakta ve kuzey doğru Kenya içinde devam etmektedir. Sinya yatakları, hem balmumu görünümlü bir sepiyolit türü hem de lületaşı içermektedir. Bu ülkede bulunan lületaşı rezervleri hakkındaki bilgi yetersizdir. Az miktarda üretilerek pipo ve süs eşyası imalatında kullanılmaktadır.

Meksika'daki nodüllü veya bloklu yapıdaki iki yatak ticari olarak işletilmeye elverişsizdir. Bunlar dışında Madagaskar, Fas, İran, Hindistan, Fransa, Yugoslavya, Çekoslovakya, Yunanistan, Kırım, İspanya, Avusturya ve ABD vs. gibi pek çok ülkede sepiyolit varlığı bilinmekle beraber, ticari değerleri ve rezervleri hakkında yeterli bilgi edinilememiştir. Bunlar, muhtemelen ekonomik rezerve sahip yataklar değildir (İrkeç, 1996).

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin hemen hemen tamamı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Pek çok sepiyolit yatağı bulunan bu ülkeye ait sepiyolit rezervleri 15-20 milyon ton civarındadır (González-Barros, 1995).

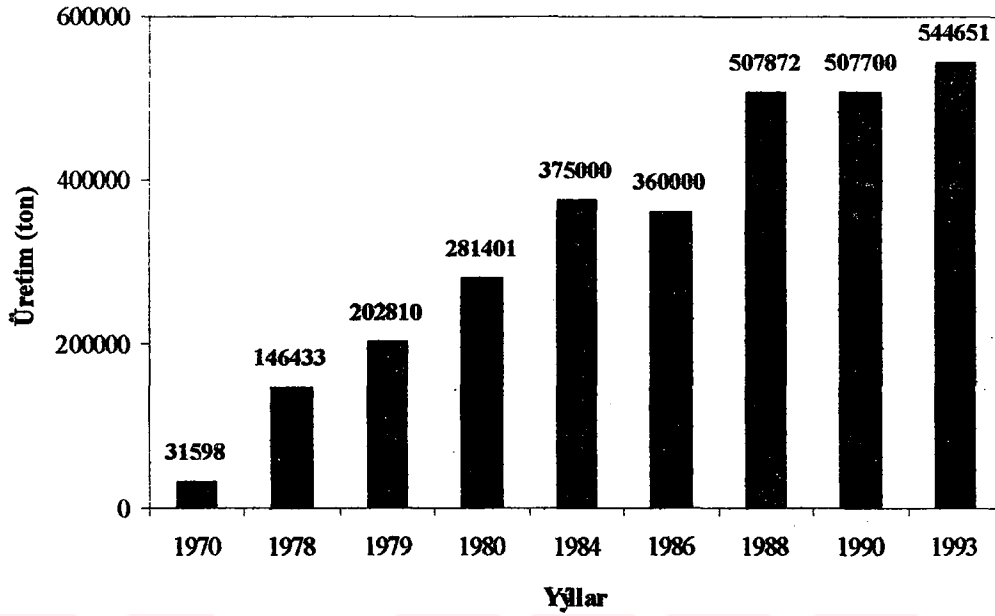
İspanya dışında Çin Halk Cumhuriyeti'nde bazı ekonomik sepiyolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bu sepiyolit oluşumları son derece uzun lifli olup asbesti andırmaktadır. Rezervleri konusunda bilgi yoktur; ancak, bir miktar üretim yapılarak İspanya'ya gönderildiği bilinmektedir.

2.6.1.2. Üretim

Ülkemiz dışında dünyada en önemli lületaşı üreticisi Somali'dir. Somali'de üretilen lületaşı üretimi 1989 için 20 ton'dur (İrkeç, 1996).

Sanayi sepiyoliti olarak adlandırılan sedimanter sepiyolit ABD, Çin ve Türkiye'de az miktarda üretimi dışında, İspanya dünya pazarını tek başına elinde tutmaktadır. 1970 yılında üretim 31598 ton iken 1993 yılının ilk altı ayında bu rakam 544651 tona ulaşmıştır. İspanya'da değişik yıllarda üretilmiş sepiyolit miktarları Şekil

5'de verilmiştir (Sariiz ve Ayverdi, 1991, Gonzáles-Barros, 1995, Can, 1992). Üretilen sepiyolitın %90'ı ihraç edilmektedir.



Şekil 2.4 İspanya'da üretilen sepiyolitın yıllara göre dağılımı.

Sözkonusu üretimi gerçekleştiren İspanya'nın önde gelen üretici firmaları şunlardır :

Tolsa SA : Ülkenin değişik yörelerinde sepiyolit ve atapulgit üretimi konusunda faaliyet gösteren bu kuruluş, dünyanın en büyük sepiyolit üreticisi konumundadır. Madrid-Vallecas ve Toledo-Yuncilllos'da geniş sepiyolit yataklarına sahip olan kuruluş, bu ocaklardan elde ettiği 550000 ton/yıl sepiyoliti Madrid'deki 500000 ton/yıl kapasiteli tesisinde işleyerek yılda 360000 ton nihaî ürün (granül sepiyolit) elde etmektedir. Bu işletme Tolsa SA'nın toplam kil üretiminin %75'ini sağlamaktadır. Tesisin sepiyolit granülleri üretimine ait akım şeması basitçe şöyledir:

- Üretilen sepiyolit, maden sahasında güneş altında kurutularak %45 civarında olan nem içeriği %32'ye düşürülür,
- Nemini kısmen kaybeden sepiyolit, öğütme tesisinde granül (toz) hale getirilir ve nem oranını %12'lere indirmek amacıyla 700°C sıcaklıkta tekrar bir kurutma işlemine tabi tutulur.

- Ürün, tüketici veya tüketim yerinin talebine uygun olarak sınıflandırıldıktan sonra paketlenir. Sınıflandırma, ASTM standartlarına göre şu şekildedir ;

-4+7	mesh.	katalizör,
-6+30	mesh.	hayvan yaygısı (pet-litter) ve yer absorbanı,
-30+60	mesh.	haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı
-60+100	mesh.	yağ filtreler,
120	mesh.	ağartıcı topraklar (Can, 1992).

Bu kuruluş tarafında işletilen ve ülkenin en önemli ocaklarından biri olan Vallecas sepiyolitinin özellikleri Çizelge 2.5’de verilmiştir (İrkeç, 1996).

Tolsa SA’nın 250 tip endüstriyel uygulamaya yönelik 45 ayrı ürünü vardır. Ürettiği sepiyolit %70’i hayvan yaygısı (pet-litter) olarak tüketilmektedir. Bu amaçla pazara sokulan sepiyolit % 90’ı Avrupa’ya (Almanya, İtalya ve Fransa) ihraç edilmektedir. Yaklaşık 850000 tonluk Avrupa sepiyolit esaslı pet-litter ticaret hacminin %30-40’ Tolsa SA’nın elindedir. Bu şirket aynı zamanda hayvan yemi sektöründe de aktiftir ve cirosunun %4’ünü, R&D için ayırarak, hayvan yemi teknolojisini ve prosesini geliştirmek amacıyla kullanmaktadır. 90000 ton/yıl hayvan yemi ihracatının çoğunluğunu sepiyolit oluşturmaktadır. Bu da şirket üretiminin %20’sini teşkil etmektedir. Şirket son yıllarda, endüstriyel alanda kullanıma sunduğu ürün yelpazesini artırarak 45’e çıkarmış ve bu alanda 53 adet patent sahibi olmuştur (Gonzáles-Barros, 1995).

Minas Volcan SA : Minas Volcan SA, Almeria’daki yataklardan yılda 25000 ton mikronize ve granül sepiyolit üretmekte ve üretilen bu sepiyolit genelde yurt içinde tüketilmektedir. Bu şirketin sektördeki ihracaat payı %15 civarındadır (Can, 1992).

İspanya’ya kıyasla çok az miktarda sepiyolit üretiminin yapıldığı bir diğer ülke ABD’dir. Bu ülkedeki tek sepiyolit üretici firma, 1989’da Industrial Mineral Venture’nin işletmelerini satın alan Floridin Corp. ‘dır. Tesis, Nevada-Kaliforniya sınırında, Las Vegas’ın 100 mil kuzeybatısında bulunmaktadır. Buradaki sepiyolit oluşumları, bir montmorillonit minerali olan saponit tabakaları arasındadır. Şirketin

Çizelge 2.5 Vallecas Sepiyolitinin Özellikleri

MİNERALOJİ	ÖZELLİK
Sepiyolit (%95), smektit, illit, paligorskit, kalsit, dolomit, kuvars, kristobalit, feldspat	Porozite : %17
	Tane boyutu : 8000×250×40 Å
	Özgül ağırlık : 2, 2 g/cm ³
	Shell index : 2, 7 kg/cm ³
	Su absorpsiyonu : %110-130
	Özgül yüzey alanı : 350 m ² /g
	Kasyon değişim kapasitesi : 26 meq/g

üretim kapasitesi 40000 ton /yıl olup bunun %80'i sepiyolit, %20'si de saponittir. Üretilen sepiyolit, sıvı gübelerde süspansiyon ajanı ve hayvan yemi için sıvı gıda katkı maddesi olarak tüketime sunulmaktadır. Çin ve Japonya gibi uzak doğu ülkelerine bir miktar ihracaat yapılmaktadır. Japonya ileri uygulamalar için bu sepiyoliti, inşaat sektöründe asbest ikamesi maksadıyla kullanmaktadır (Can, 1992).

2.6.2. Türkiye'de Durum

2.6 2.1. Rezervler

Kalite olarak Dünyada rakipsiz olan Türkiye lületaşı oluşumları, Eskişehir ve Konya illrinde bulunmakla beraber, en fazla ekonomik öneme sahip olan ve uzun yıllardan beri işletilenler Eskişehir ili civarında yer almaktadır. Eskişehir'in doğusunda Sepetçi, Margı, Sarısu, Kayı, Gökçeoğlu ve Türkmentokat bölgesi ile batısında Nemli-Dutluca bölgeleri lületaşı açısından en önemli bölgelerdir ve bu yörelerde 2000 yıldan

Çizelge 2.6. Eskişehir Civarındaki Bazı Üretim Alanlarının Lületaşı Rezervleri
(Kırkoğlu, 1990).

BÖLGE	REZERV	
	sandık *	ton
Sarısu Bölgesi	855.250	10.263
Kayıköyü Bölgesi	853.000	10.236
Gökçeoğlu Bölgesi	460.000	5.520
TOPLAM	2.168.250	26.019

* 1 sandık=12 kg

beri üretim faaliyetleri sürdürülmektedir. Buradaki bazı üretim alanlarının mümkün rezervleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Türkiye'nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek sanayi veya tabakalı tip sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta'da bulunmaktadır. Eskişehir civarında, Neojen yaşlı göl fasiyesinde sedimanter olarak teşekkül eden sepiyolit zuhurlarına ait mümkün rezerv verileri Çizelge 2.7'de gösterilmiştir (Can, 1992).

Çizelge 2.7. Eskişehir Civarındaki Bazı Bölgelerin Tabakalı Sepiyolit Rezervleri
(ton).

BÖLGE	REZERV (mümkün)
Yörükçayır	4.680.000
Kepeztepe	3.200.000
Çerkezkireç	32.000.000
Söğütlük	16.800.000
TOPLAM	56.680.000

Bunların dışında, sepiyolit içeriği %50'nin altında olan ve dokusal özellikleri itibarıyla hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanılabileceği saptanan oluşumlar

belirlenmiştir. %50'nin üzerinde sepiyolitli cevher rezervi, görünür rezerv bazında 1,5 milyon ton civarındadır. Hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanılmaya elverişli sepiyolit rezervlerinin ise, bir kaç milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (İrkeç, 1996).

2.6.2.2. Üretim

Türkiye'de lületaşı üretimi geniş çapta, batı ülkelerinden gelen dış talebin artması ile 1850 yıllarında başlamış, 1890 yılına kadar lületaşı madenciliği ve üretimi en üst düzeye ulaşmıştır. Bu döneme ait üretim değerleri yoktur; ancak, ihracat rakamları mevcuttur. 1891-1912 arası dönemde üretim (ihracat), yılda 5000-7000 sandığa yükselmiş, Balkan harbinin başlaması ile de tamamen durmuştur. 1913-1922 arası sürekli harp yılları döneminde üretim, ortalama yılda 200 sandık kabul edilebilir. 1923 yılından itibaren lületaşı madenciliği yeniden canlanmaya başlamış ve 1962 yılında üretim 3651 sandığa ulaşmıştır. Çizelge 2.8'de de görüldüğü gibi, 1970 yılından itibaren lületaşı üretimi önemli ölçüde gerilemiştir (Sarız ve Nuhoglu, 1992, İrkeç, 1996).

Yurtiçi lületaşı imalat sektörünün çok yüksek kapasitesine rağmen, iç piyasada yeterince ham lületaşı bulunamaması ve zaten yetersiz olan üretimin iç piyasa yerine dış pazarlara kayması nedeni ile, bir tedbir olarak ham lületaşı ihracatı durdurulmuştur. Ancak, bu tedbire paralel olarak, lületaşı üretimini artırıcı rasyonel tedbirler de alınmadığından lületaşı üretimi giderek gerilemiş ve geleneksel lületaşı madenciliği yok olma aşamasına gelmiştir. Bu sonuca gelinmesinde bir diğer neden olarak, sığ derinliklerdeki rezervlerin azalmış olması, daha derin işletmelerde yeraltı suyu probleminin ortaya çıkması ve bu problemi bertaraf edebilecek teknolojinin temin edilememesi gösterilebilir.

Ülkemizde tabakalı sepiyolit (sanayi sepiyoliti) üretimi, Eskişehir-Sivrihisar güneyi Neojen havzasında, İlyaspaşa ve Yenidoğan köyleri civarındaki ocaklarda zaman zaman yürütülmektedir. Buna ilaveten, Günyüzü-Kayakent civarında da sepiyolitli dolomit üretimi yapılmaktadır (İrkeç, 1996).

Sektörde faaliyette bulunan en önemli tabakalı sepiyolit üreticisi Turan Madencilik A.Ş'dir.

Turan Madencilik A.Ş. : Merkezi İstanbul'da olan ve Japon Toyota Tsusho Corp.'un önemli bir payla ortağı bulunduğu Turan Madencilik, Eskişehir'in güneydoğusunda İlyaspaşa civarındaki ocaklardan yılda 3000-4000 ton kahverengi sepiyolit üretimi gerçekleştirmekte ve üretilen cevherin tamamı, Toyota otomotiv endüstrisinde kullanılmak üzere Japonya'ya ihraç edilmektedir. İhraç edilen sepiyolit (hava kurutmalı-yıgın) 1991 yılı rakamlarına göre FOB fiyatı 65 \$/ton olup Japonya'ya nakli ton başına 45 \$'lık ek bir fiyat artışı gerektirmektedir. Ocakta üretilen ve rengi içerdiği %30 C'dan ileri gelen kahverengi sepiyolit, %40 civarında bir rutubete sahip olup güneşte kurutma ile bu rakam %22'ye ve daha sonra uygulanan mekanik kurutma işlemi ile %5'e düşürülmektedir. Şirket ayrıca İtalya'da Laviosa Chimica Mineraria firmasına %97 saflıkta sepiyolit temin etmektedir. Bunların dışında şirket, bir İngiliz firması ile lisans anlaşması yapmış olup 1993 yılında 8000 ton civarında kedi toprağı (cat-litter) malzemesi ihraç etmiştir (Can, 1992).

2.7. Kullanım Alanları

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fiziko-kimyasal aktivitesi vs. gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

Sepiyolitın teknolojik uygulamalarına yönelik akademik ve teknik düzeyde yürütülen çalışmalar, üniversitelerin ilgili bölümleri, araştırma enstitüleri ve sanayi kuruluşlarında halen yoğunlaşarak devam etmektedir. Önemli sayılabilecek miktarda rezerve sahip olan ülkemizde, sepiyolit kullanımı henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanımı için yurt içi piyasa oluşmaya başlamıştır. Ancak, Japonya ve İspanya'da sepiyolitın teknolojik kullanımı ile ilgili olarak alınmış çok sayıda patent mevcuttur (İrkeç, 1993). Özellikle 1985 yılından itibaren alınan patent sayısındaki artış dikkat çekicidir (Şekil 2.6).

Bu gün için sadece Japonya'da, sepiyolitın doğrudan veya dolaylı olarak kullanımına yönelik 2500'ün üzerinde patentin mevcut olduğu bilinmektedir (İrkeç, 1995).

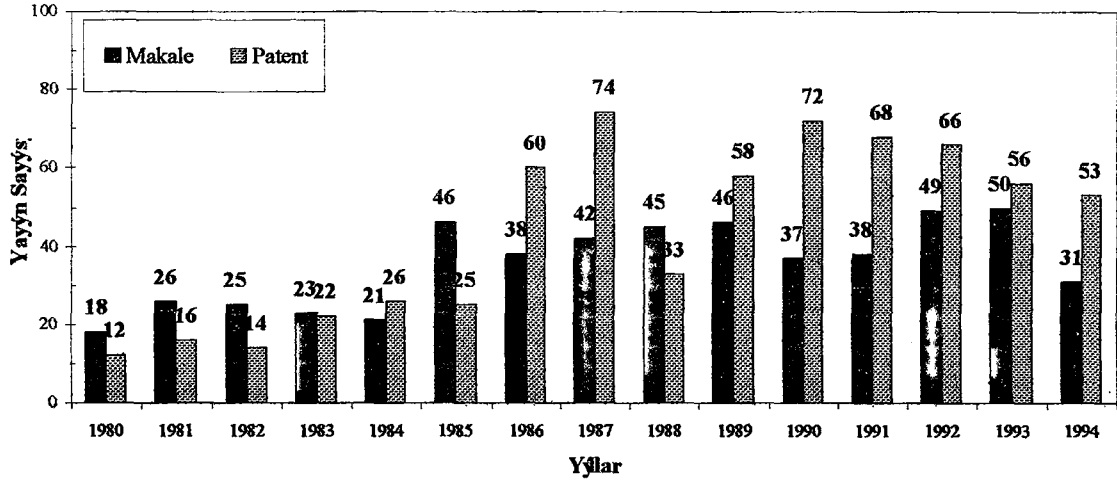
Çizelge 2.8 Yıllara Göre Türkiye Lületaş Üretimi Dağılımı.

YILLAR	MİKTAR (sandık*)
1865-1871	9000
1872-1890	10000
1891-1912	6000
1958	1505
1974	702
1976	344
1977	240
1984	300
1986	192
1987	166
1988	129
1989	207
1990	80
1991	67
1992	57
1993	43

* 1 sandık=12 kg

Sepiyolit mineralinin teknolojik uygulamaları, onun sahip olduğu üç temel özelliğe dayanmaktadır. Bunlar;

- sorptif özelliğine dayalı sorptif amaçlı uygulamalar,
- katalitik özelliğine dayalı katalitik amaçlı uygulamalar,
- reolojik özelliğine dayalı reolojik amaçlı uygulamalar.



Şekil 2.5 Sepiyolit’le ilgili olarak 1980-1994 yılları arasında alınan patent ve yayınlanan makale sayılarının dağılımı (Chemical Abstract’tan taranmıştır).

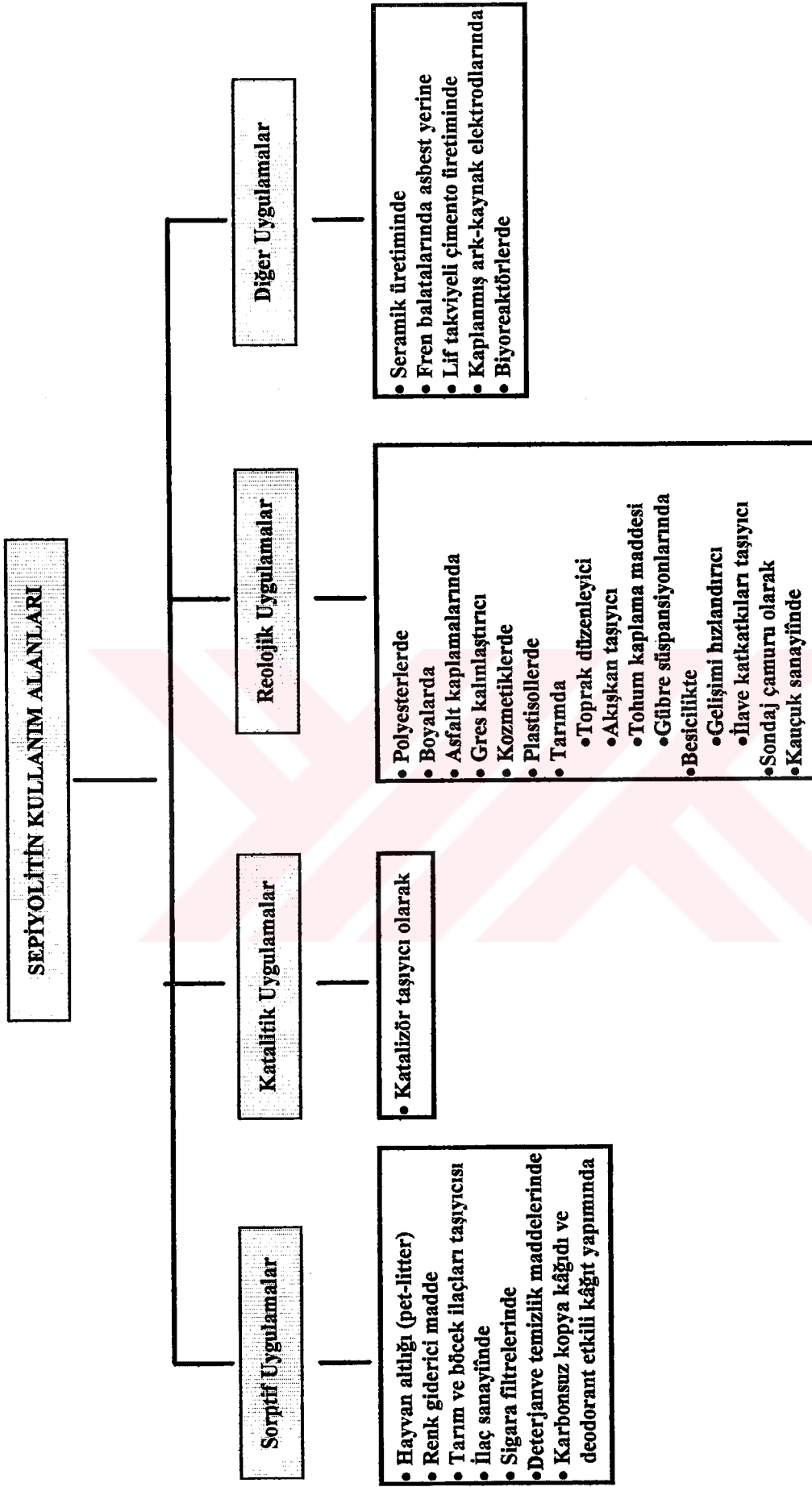
Şekil 2.6, sepiyolitin bu uygulamalara dayalı kullanım alanlarını toplu olarak göstermektedir.

2.7.1. Sorptif Amaçlı Kullanım Alanları

Yüksek yüzey alanı ve iç yapıyı teşkil eden mikro gözenek ve zeolitik kanallar, sepiyolitin adsorpsiyon ve/veya absorpsiyona dayalı uygulamalarında önemli rol oynarlar. Bu özellikler ısı ve/veya asit aktivasyon ve mekanik olarak değiştirilebilir özelliklerdir.

Sepiyolitin sorpsiyon kapasitesi, diğer killerden daha yüksektir. mekanik direnç ile birlikte bu özellik, su ve yağ absorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkân verir.

Sepiyolit ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buharı emme kapasitesine sahiptir. Başlangıçta absorpsiyon hızı, silika jel veya aktif alüminaya göre daha düşük olmasına karşın hekzan, benzen ve metil alkol gibi organik sıvıları çok daha yüksek kapasitede absorbe edebilir.



Şekil 2.6 Sepiyolit n kullanım alanları (Sabah 1998).

2.7.1.1. Hayvan Altlığı (Pet-Litter) Olarak Kullanımı

İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolit en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanımıdır. Özellikle Avrupa’da kedi toprağı (cat-litter) olarak bol miktarda tüketilmektedir.

Yapılan araştırmalarda, NH_3 -gazının bulunduğu 1 m^3 hacimli bir ortamda 40 gram sepiyolit kullanmak suretiyle, NH_3 -gazı çevresel konsantrasyonunun 100 ppm’den 18 ppm’e düştüğü tespit edilmiştir.

2.7.1.2. Renk Giderici Madde Olarak Kullanımı

Yüksek renk kapasitesine sahip bir kil, doğal olarak uygulama açısından düşük yağ tutma ve çok yüksek filtrasyon özelliklerine sahip olmalıdır. Chambers (1959), sepiyolit mükemmel renk giderme özelliğine işaret etmiş ve ayrıca düşük oranda sepiyolit katkısının normal ağartma killerin renk gidermedeki etkinliğini artırdığını belirtmiştir.

Sepiyolit mineral yağlarının renginin giderilmesinde nebati yağlara göre daha etkin olması, renk işleminde porozitenin önemli rol oynadığını göstermektedir.

2.7.1.3. Tarım ve Böcek İlaçları Taşıyıcısı Olarak Kullanımı

Bir çok tarımsal mücadele ilacı (pestisid), yüksek aktiviteye sahip kimyasal maddeler olup geniş alanlara düşük miktarlarda uygulanır. Kompleks yapıda kimyasal bileşikler içermesi ve böylelikle karmaşık problemlere sebebiyet vermesi dolayısıyla bunların atıklarının zararsız hale getirilmesi veya yok edilmesi günümüz modern ziraat tekniğinin en önemli problemlerinden birini teşkil etmektedir. Söz konusu bu problemin ortadan kaldırılması için, katı veya sıvı formdaki bu ilaçlarda taşıyıcı ve seyreltici katkı maddesi kullanmak gerekir. Bu amaca yönelik olarak granüler malzeme kullanılması ilacın taşınmasında ve uygulanmasında kolaylıklar sağlar; çünkü rüzgâr etkisiyle dahi yayılımı temin edilebilir.

Sepiyolit bu sektörde dikim, tohumlama veya gübreleme ile eş zamanlı olarak uygulanılabilir, zira toksik kimyasalları daha uzun bir süre içinde yavaş yavaş salar. Pestisid taşıyıcı için istenen en önemli özelliklerden bir tanesi, kimyasal duraylılığını bozmamasıdır. Pestisidin yeniden aktifleştirilmesi, genellikle kullanılan taşıyıcının yüzey katalitik aktivitesine bağlıdır. Bu aktifleştirmede, yüzeydeki yüksek asit merkezleri etkilidir

Sepiyolitın bir diğer faydalı özelliği, sulu ortamda aktif kimyasalları kolaylıkla bırakabilmesidir. Bu özellik, 2-4-diklorofenoksiasetik asit deneyleriyle ispatlanmıştır (Alvarez, 1984; Lopez Gonzales ve diğ. , 1974).

2.7.1.4. İlaç Sanayîinde Kullanımı

Geniş aktif yüzey alanından dolayı sepiyolit, ilaç üretim sanayîinde dolgu maddesi olarak kullanılır. Buradaki fonksiyonu ilaç aktif maddesini tutma yönündedir. Düşük katyon değişim kapasitesi ve ayrıca yüzeyde düşük miktarda üç-değerlikli demir bulundurması, sepiyolitın oksidasyon reaksiyonu ile ayrışması, muhtemel ilaç üretiminde kullanılması açısından avantaj sağlar

2.7.1.5. Sigara Filtrelerinde Kullanımı

Filtre olarak kullanılan diğer bir madde, aktif karbon, geniş yüzey alanından dolayı, dumanın gaz fazındaki bileşenlerini de seçimsiz olarak absorbe eder (Alvarez, 1984; Artho ve diğ. , 1972).

2.7.1.6 Karbonsuz Kopya Kâğıdı ve Deodorant Etkili Kâğıt Yapımında Kullanımı

Karbonsuz kopya kâğıtları, karbon içeren kopya kâğıdı olmaksızın, yüksek basınç uygulanması gerektirmeden kopya çıkaran kâğıtlardır

Sepiyolit, üç değerlikli atomların tetrahedral tabakadaki Si atomlarının yerini almasıyla oluşan Lewis-asit merkezleri sayesinde film yıkayıcı (developer) olarak kullanılabilir. Sepiyolit yüzeyinde bol bulunan silanol grupları da Brönsted-Lowry-asit

merkezler oluşturur. Sepiyolit geniş yüzey alanı, renk oluşumundan sonra, renk verici moleküllerin sepiyolit yüzeyine absorplanarak kalıcı olmasını sağlar (Alvarez, 1984; Tolsa Research Report, 15-83).

Toyota Merkez Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarlarında, yaşanan ortamlarda sigara dumanı, tuvalet ve mutfaklardan kaynaklanan istenmeyen kokuların giderilmesi amacıyla yönelik olarak, absorban kâğıt imali konusunda çalışmalar yürütülmüş ve bu çalışmalarda Sivrihisar yöresine ait oldukça saf kahverengi ve beyaz dolomitli sepiyolit numuneleri kullanılmıştır.

Deodorant fonksiyonlu kâğıt, çevremizde amonyak, izovalerik asit, piridin, trimetilamin ve NO_x gibi hemen hemen tüm kötü koku unsurlarını adsorbe edebilmektedir. Bundan dolayı, küllüklerde, evcil hayvan yaygılarında, ambar veya dolap sergilerinde ve vinil kumaş astarlarında kullanılabilir. Toyota Merkez Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarlarında, Yamada ve diğ. (1992) tarafından yapılan araştırma sonuçlarına göre, 1:1 oranında karıştırılmış sepiyolit ve aktif karbon karışımının, sigara dumanı ve oto parçalarından yayılan kokuları en etkin biçimde adsorbe ettiği bulunmuştur.

2.7.1.7. Deterjan ve Temizlik Maddelerinde Kullanımı

Fleury-Larsennau ve Andre (1942) yapmış oldukları çalışmada, yağ asidi yerine %30'a kadar değişen oranlarda sepiyolit kullanılması durumunda, yıkama deneylerinde sabunun etkisinin arttığını belirlemişlerdir (Alvarez, 1984).

Sepiyolit sorptif özeliği, kumaş ve yıkama suyunda mevcut bazı bakteri ve mantarların adsorbe edilmesini sağlar. (Alvarez, 1984; Tolsa Research Report, 21-83).

2.7.2. Katalitik Amaçlı Kullanım Alanları

Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termel duraylılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir.

2.7.1.2. Katalizör Taşıyıcı Olarak Kullanımı

Sepiyolit katalizör taşıyıcı olarak;

- Zn, Cu, Mo, W, Fe, Co ve Ni destekleyici olarak dimetalizasyon ve diasfaltizasyon proseslerinde, ayrıca hidrosülfürizasyon ve hydro-cracking proseslerinde (Alvarez, 1984; Ioka, 1977a),
- Olefinlerde ve aromatik bileşiklerde doymun olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonunda (Alvarez, 1984; Miyato ve Sato, 1973),
- Co, Ni, Fe, Zn, Cu veya lantanoid grubuna ait diğer metaller ile Mo, W, V, Ni, Co ve Cu grubundan metallerin tutulması işlemlerinde, (Alvarez, 1984; Ioka, 1977),
- Metanolden hidrokarbon elde edilmesinde Al ve Mg taşıyıcı olarak (Alvarez, 1984; Kitayama ve Wada, 1980),

2.7.3. Reolojik (Çözünme) Özelliklere Dayalı Kullanım Alanları

Sepiyolit partikülleri anizometrik ve iğne şekilli olup lif kümeleri oluşturan aglomerasyonlar halinde bulunur. Bu kümeler, suda veya diğer polar çözücülerde dağıldığı zaman iğne şeklindeki lifler açılarak çözücüyü hapseden dağınık ağ şeklinde bir yapı oluştururlar. Bu durumda, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli (1000-40000 cps/5 rpm Brookfield viskozimetresi) ve duraylı süspansiyonlar elde edilir. Bu süspansiyonların reolojik özellikleri konsantrasyona, dağılma şartlarına, pH ve diğer faktörlere bağlıdır. Bu özellikler, doğal olarak, sepiyoliti çok yararlı bir süspansiyon, tiksotropi malzemesi ve kalınlaştırıcı (thickener) haline getirir. Sepiyolit'in bir diğer önemli reolojik özelliği de, diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duraylı olmasıdır (Alvarez, 1984).

2.7.3.1. Polyesterler

Sepiyolit likit polyester reçinelerinde kalınlaştırıcı (thickener) ve tiksotropi sağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılır. Böylece pigmentlerin çökmesi ve

uygulamadan sonra eğilmesi önlenmektedir. Sepiyolit bu tür organik ortamlarda kullanılabilmesi için hidrofil yüzeylerinin polyester ile uyumlu hale getirilmesi gerekir.

2.7.3.2. Boyalar

Boyaya, selüloz gibi organik ve kil gibi inorganik katkılar ilave edilerek belirli özellikler kazandırılabilir. Bu katkılar arasında sepiyolit de sayılabilir; sepiyolit, bu uygulamada depolama esnasında pigmentin çökmesini ve ayrıca, kalınlaştırıcı özelliği dolayısıyla uygun bir viskozite temin eder. Tiksotropik eleman olarak, fırça, merdane, havalı ve havasız püskürtme (sprey) uygulamalarında kolaylık sağlar.

2.7.3.3. Asfalt Kaplamalar

Asbestin sağlığa zararlı etkileri bilindiğinden, yollarda ve çatılarda döşeme altı malzemesi olarak asbestin yerine; kalınlaştırıcı ve tiksotropik özelliklerine ilaveten sağlığa zararlı hemen hemen hiç etkisi olmayan en uygun maddenin sepiyolit olduğu tespit edilmiştir (Alvarez, 1984).

2.7.3.4. Gres Kalınlaştırıcı Olarak Kullanımı

Yüzey aktif maddelerle yüzeyi hidrofobik hale getirilen ve bu sayede madeni yağlarda iyi bir dağılma özelliği gösteren sepiyolitten yüksek viskoziteli gres yağı elde edilebilir.

2.7.3.5. Kozmetiklerde Kullanımı

Sepiyolit, kozmetik ürünlerinde kalınlaştırıcı ve tiksotropik elemanı olarak kullanılır. Bu sektörde, sepiyolit kullanıldığı başlıca ürünler aşağıdaki gibidir. (Alvarez, 1984; Tolsa Research Report, 43-82, Tolsa Technical Data Sheet, 30-83) .

- Akışkan Emülsiyonlar
- Maskeler
- Diş Macunu
- Krem Rujlar
- Kuru Şampuanlar

2.7.3.6. Plastisollerde Kullanımı

Plastisoller, bir veya farklı plastik madde içinde pigmentler, dolgular ve stabilizörlerle birlikte dağılmış halde bulunan ince PVC (polivinil clorür) partikülleridir.

2.7.3.7. Tarımda Kullanımı

Son yıllarda yapılan araştırmalar, sorpsiyon gücü ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilme yeteneğinden dolayı, sepiyolitın tarımsal alanda kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Tarım sektöründeki başlıca kullanım alanları şunlardır :

- Toprak düzenleyici olarak,
- Ekimden önce çimlendirilen tohumların taşınmasında akışkan taşıyıcı olarak,
- Tohum kaplama malzemesi olarak,
- Gübre süspansiyonlarında.

2.7.3.8. Sondaj Çamuru Olarak Kullanımı

Günümüzde sondaj çamuru olarak genellikle kil süspansiyonları kullanılmaktadır. Sepiyolit elektrolit varlığına karşı minimum hassasiyet gösterdiğinden, tuzlu ortamlarda, diğer killere (bentonit vs.) göre daha duraylıdır ve bu özelliğiyle, petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurlarında tercih edilen bir kil mineralidir (Alvarez, 1984; Chambers, 1959).

2.7.3.9. Besicilikte Kullanımı

Bu sektörde, Avrupa’da yıllık sepiyolit tüketimi 120000 ton, toplam kil tüketimi ise 300000 tondur (Loughbrough, 1993). Başlıca uygulama alanları şunlardır:

- Gelişimi hızlandırıcı olarak,
- Amid konsantreleri bileşeni olarak,
- Kullanılan ilave katkıları taşıyıcı olarak,
- Katı yemlerde bağlayıcı olarak,
- Üretim artışı sağlayıcı olarak



BÖLÜM 3

ADSORPSİYON

3.1. Tanımı

Gaz veya çözünmüş maddelerin konsantrasyonunun katı yüzeyinde yoğunlaşması olayına *adsorpsiyon* adı verilir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye *adsorplanmış madde* veya *adsorbat*, adsorplayan maddeye de *adsorplayıcı madde* veya *adsorban* denir. Adsorbatın yüzeyde artması halinde *pozitif adsorpsiyon*, azalması halinde ise *negatif adsorpsiyon* dan bahsedilmektedir (Berkem ve diğ. , 1994).

Absorpsiyon ise, bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom ve moleküller arasından oldukça homojen bir biçimde geçerek bu faza yerleşmesi olayıdır. Absorpsiyon ve adsorpsiyon birlikte oluyor ise buna da *sorpsiyon* adı verilir (Şengül, ve diğ. , 1995).

Bu tez çalışması, çözültiden katı yüzeyine adsorpsiyon konusu ile ilgili olduğu için, bundan sonraki bölümlerde sadece katı/sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon ve onun genel kuralları anlatılacaktır.

3.2. Mineral Yüzeyine Reaktif Adsorpsiyonunun Genel Esasları

3.2.1. Katı/Sıvı Ara Yüzeyinde Adsorpsiyon

Katı/Sıvı ara yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon olayını belirleyen üç temel faktör vardır. Bunlar :

- Adsorplayıcı madde veya adsorbanın yüzey ve ara yüzey özellikleri,

- Sulu çözeltilerin ve çözelti fazında yeralan adsorbatların yapısı ve özellikleri,
- Adsorpsiyon işlemini müteakip katı/sıvı ara yüzeyinde tabakalaşmaya neden olan yapı.

Burada tesirli olan kuvvetler, sulu çözeltilerin, adsorbatın ve adsorban yüzeyinin fiziko-kimyasal özelliklerinin etkisiyle oluşan kuvvetlerdir. Adsorplanmış madde veya adsorbat olarak atomlar, iyonlar, radikaller ve sürekli yada indüklenmiş dipolmoment söz konusudur.

Adsorbanın yüzey özellikleri, mekanik ya da termik işlemler ve sahip olduğu yapı ile tayin edilir. Kristal yapıdaki bozukluklar, gözenek dağılımları, kompanse olmamış yükler ve kısmî hidratasyon, katı/sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon için ideal bir yüzey oluşturur.

Adsorpsiyon esnasında çözelti fazı ve mineral yüzeyi arasında meydana gelen karşılıklı etkileşimlerin önemli bir kısmı, adsorpsiyon kuvvetleri ve bağ yapma enerjilerinin geniş bir spektrum oluşturmaya neden olur. Burada adı geçen bağ yapma enerjisi, adsorpsiyon türünün tespitinde yani, günümüzde yaygın olan sınıflandırma şekli ile, adsorpsiyonun kimyasal mı veya fiziksel mi olduğu konusunda belirleyici bir rol oynar

Kimyasal adsorpsiyon (chemisorption), adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri veya atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir ve bu reaksiyonun oluşması için belirli bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır; bir kimyasal reaksiyonun mertebesinde olan bu enerji, 40-50 kJ/mol arasında değişir. O halde kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda artar. Ayrıca, bir çok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, aktif merkez denilen ve karakteri adsorbat tarafından belirlenen bazı merkezlerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monolayer) ile sınırlıdır ve genellikle dönüşümlü değildir.

Fiziksel adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki bağlantıyı sağlar. Bağ oluşturma enerjisi yaklaşık 20 kJ/mol olup, sıvılaşma ısı mertebesinde; adsorpsiyon dengesi çift yönlü ve çabuktur; bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka sayısı birden fazladır (multilayer).

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, iki şekilde sınıflandırılır. Bunlar;

- Adsorban ve adsorbatın dipol veya elektriksel yüklü partiküllerin karşılıklı etkileşimleri sonucu oluşan *elektrostatik adsorpsiyon* (örneğin, dipol moleküllerinin kristal yüzeyine adsorpsiyonu, elektriksel çift tabakada, hidrate olmuş iyonların sulu çözeltiden adsorpsiyonu),
- Tamamen neutral haldeki moleküllerin birbirlerine yaklaşmasıyla oluşan dipolün neden olduğu *disperse adsorpsiyon*.

Elektrostatik adsorpsiyonu tanımlayan en önemli özellik, fiziksel etkileşim kuvvetlerinin adsorpsiyona olan etkisidir. Yanal (lateral) etkileşim olarak adlandırılan bu durum, adsorpsiyon tabakalarında duraylı asosiasyonlar (sulu çözelti içerisinde çok sayıda molekülün bir araya gelerek büyük yapılar oluşturması ve bu yapıların moleküller arasında oluşan kuvvetler yardımıyla bir arada tutulması olayı) meydana getirir.

Katı yüzeyler enerjik olarak heterojen yüzeyler olduğu için, reaktifin sahip olduğu iyonlar veya moleküller bu yüzeylere düzensiz bir şekilde (yama veya adacıklar şeklinde) adsorplanırlar. Uzun hidrokarbon zincirine sahip reaktiflerde, apolar grupların adsorban yüzeyleri kaplama derecelerinin düşük olması, reaktiflerin adsorban yüzeye yama veya adacıklar şeklinde adsorplanmasını teyid eder. Netice itibarıyla bir çok faktör, reaktiflerin yüzeyde adsorplanma derecesini etkiler. Bu faktörler içinde en çok önemiyet arzedeni, kullanılan adsorban maddenin (katı) ve adsorbatın (reaktifin) tipidir. Bir diğer önemli parametre de apolar grupların büyüklükleri ve yapılarıdır. Bunlara ilaveten, çözeltide yer alan diğer unsurların etkileri de önemlidir. Bu unsurlar, reaktifin adsorplanacağı yüzeylerde hidrate moleküller oluşturarak adsorpsiyon proseslerine olumsuz etkide bulunurlar.

Yüzey aktif maddelerin belirli bir homolog (bir veya daha fazla hidrokarbon zinciri ile birbirlerinden ayrılan organik bileşikler) serisinin tipik adsorpsiyon izotermi Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, yüzeyin az bir reaktif ile kaplanması durumunda izoterm eğrileri başlangıçta hafif yatay; sonraları ise daha keskin bir yükseliş seyri izlemekte ve nihayet zirvede yatay bir platform oluşturmaktadır. Bu platformda tek tabaka üzerine ilave tabakalar adsorplandığından burada çift veya çok tabaka adsorpsiyonundan söz etmek mümkündür.



Şekil 3.1 Katyonik yüzey aktif maddelerin belirli bir homolog serisinin adsorpsiyon izotermi (Schubert, 1986).

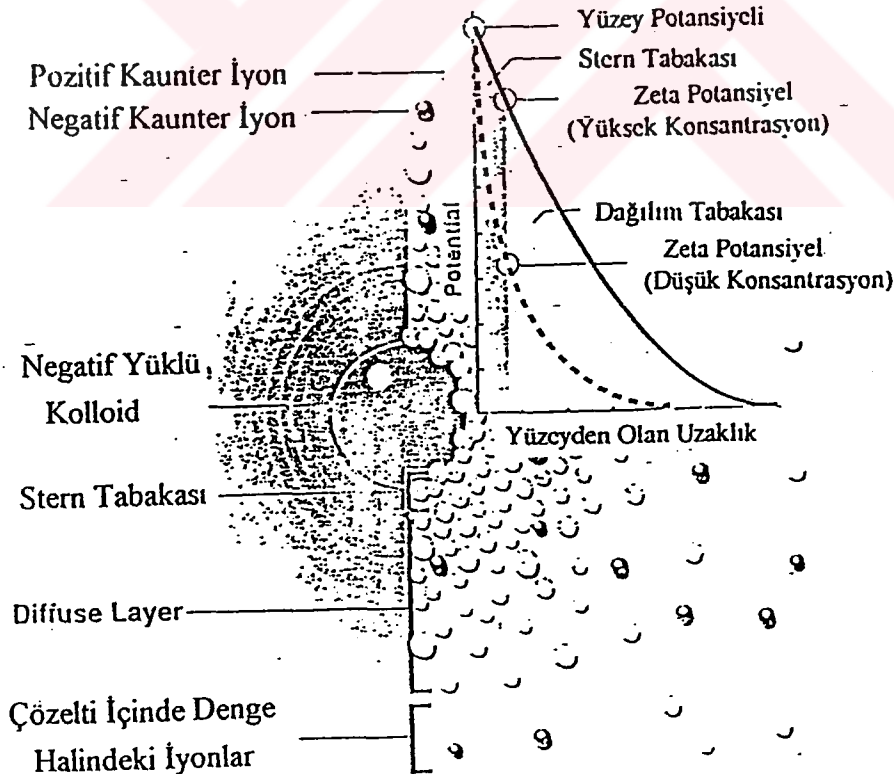
Şekildeki izoterm eğrilerinde dikkati çeken bir başka husus da, eğrilerin eğimleri ile reaktifin zincir uzunluğu arasındaki ilişkidir. Buna göre reaktifin hidrokarbon zinciri uzunluğu arttıkça izoterm eğrilerinin eğimi de artmakta ve daha dik bir konum almaktadır.

Katı bir madde kırılıp su içine konulduğu zaman, su içinde başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren H^+ ve OH^- iyonları nedeniyle katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır. Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen ve çeşitli iyonları ihtiva eden çözeltinin birbirine nazaran hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Yüzey ve zeta potansiyeli, elektriksel çift tabaka, Stern düzlemi, yaygın ve çift tabaka gibi olaylar elektrokinetiğin temel elemanlarıdır.

Her tane, potansiyeli tayin eden iyonlar dolayısıyla, sıvı içerisinde bir elektrik yüküne sahiptir. Bu sayede taneler birbirlerini iterler veya çekerler. Mesela negatif

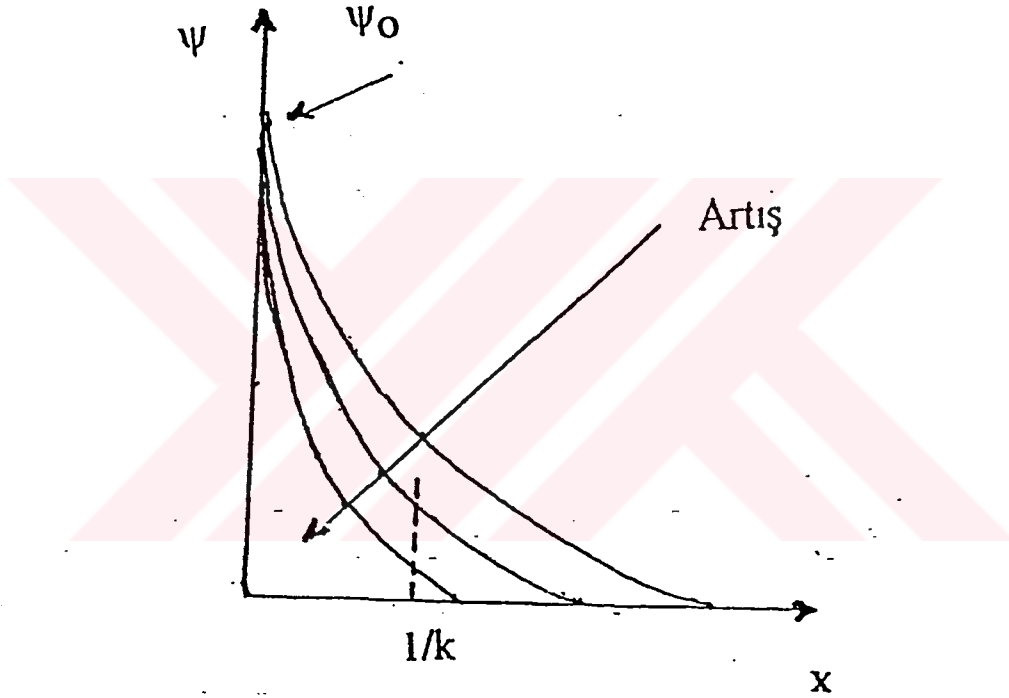
yüklü bir tane, sıvı içerisinde pozitif iyonları (counter ions) kendine çeker. Sıvı içerisinde normalde katyon ve anyonlar bir denge halindedir. Tane yüzeyinde katyonlar en yoğun şekilde yer alırlar. Tane yüzeyinden itibaren bir molekül kalınlığındaki tabakaya *Stern Tabakası*; bu noktadan başlayıp anyon ve katyonların dengeye ulaştığı noktaya kadar olan tabakaya *Yaygın Tabaka (Diffuse Layer)*; her ikisinin de birlikte olduğu sisteme ise *Elektriksel Çift Tabaka* adı verilir. Şekil 3.2’de yüklü bir tane ve bunu çevreleyen çift tabaka görülmektedir.

Bir çift tabakaya sonsuz sayıda katyon giremez. Çünkü, negatif tane, katyonları kendine çekerken, sayıları artan katyonlar arasında bir itme kuvveti oluşur. Bir süre sonra çift tabakada bir iyon dengesi meydana gelir ve bu denge o noktada oluşan elektrik yüküne bağlıdır. Katyon konsantrasyonunun en yüksek değere sahip olduğu negatif tane yüzeyinde anyon konsantrasyonu en düşük değere sahiptir. Elektriksel çift tabakanın sınırında, katyonlar ve anyonlar ortam pH’sına göre dengeye ulaşır. Çift tabakayı açıklamak için bir çok model geliştirilmiştir. Stern, Gouy-Chapman modeli Şekil 3.2 üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Zeta potansiyel, yüzey potansiyeli ilişkisi ve elektriksel çift tabaka.

Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeline *elektrokinetik potansiyel* yani *zeta potansiyel* (ξ) adı verilir. Bu potansiyel Şekil 3.3’de görüldüğü gibi, tane yüzeyinden bir molekül kalınlığı uzaklıkta bulunan ve Stern düzlemi olarak adlandırılan hayali kesme düzleminde ölçülebilen potansiyeldir. Şekil 3.3’de “ $1/k$ ” ile gösterilen elektriksel çift tabaka kalınlığı ise yaygın (diffuse) tabakadaki elektrik yükünün ağırlık merkezinin katı yüzeyine olan mesafesi ile belirlenir. Çözeltideki iyon konsantrasyonunun artması ile çift tabakanın kalınlığı azalır. Ama bu iyonlar potansiyeli tayin edici iyonlar değildir. Bu olaya *çift tabaka basılması* adı verilir.



Şekil 3.3 Elektriksel Çift Tabaka Basılması

Zeta potansiyel değerini ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler şunlardır :

- Mikro elektroforetik yöntem,
- Elektroosmoz yöntemi,

- Akma potansiyeli (streaming potential) yöntemi,
- Çökme potansiyeli (sedimentation potential).

Bu yöntemlerle belirlenen ve pH'nın bir fonksiyonu olarak çizilen zeta potansiyel değerlerinin oluşturduğu eğriye *zeta potansiyel eğrisi* adı verilir. Bu eğrinin pH eksenini kestiği noktada zeta potansiyel sıfırdır ve bu noktadaki pH değeri o malzeme için yükün sıfır olduğu nokta (syn) yani hareketin olmadığı pH değeridir. Bu noktaya yükün sıfır olduğu nokta (zero point of charge) veya eş elektriksel nokta (iso electric point) adı verilir. Stern tabakasında özel bir adsorpsiyon olmadıkça $z. p. c = i. e. p'$ 'dir. Sıfır yük noktasının altındaki pH'larda yüzey elektrik yükü pozitif, daha yüksek pH'larda ise negatif işaretlidir.

3.2.2. Termodinamik Esaslar

Çözeltiden katı yüzeyine adsorpsiyon olayının kantitatif (nicel) izahı için, deneysel yollarla elde edilen verilerin yanısıra fiziko-kimyasal model yaklaşımları da gereklidir. Deneysel yollarla belirlenebilen parametreler ;

- adsorplanan maddenin (adsorbatın) çözeltideki denge veya nihaî konsantrasyonu " C_r ",
- adsorpsiyon yoğunluğu, " T "
- adsorpsiyon entalpisi veya entalpi değişimi " ΔH " dır.

Adsorbanın özgül yüzey alanı ve adsorplanan maddenin bir molekülünün kapladığı alan bilindiği takdirde bu parametreler ile adsorpsiyon entalpisi ve yüzeyin reaktifle kaplanma derecesi " θ " hakkında bilgi edinilebilir.

Adsorpsiyonun dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki fonksiyonel bağıntıya *adsorpsiyon izotermi* adı verilir. Bunun yanısıra, adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak uygun formüllerle ifade etmek için değişik modeller geliştirilmiştir. Bunların başlıcaları :

- Langmuir Modeli,
- Freundlich Modeli,
- Brauner-Emmett veya BET Modeli

- Frumkin Modeli,
- Uyarlanmış Frumkin Modeli,
- Flory-Huggins Modeli vs. gibi.



BÖLÜM 4

MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Malzemelerin Tanımı

Deneylerde adsorban malzeme olarak, Mayaş Madencilik A.Ş.'ye ait Eskişehir ili Sivrihisar ilçesi Tatarlar mevkiinden alınan, kahverengi sepiyolit numunesi kullanılmıştır. Numune orjinal halde, yatağında, %40 oranında nem içermektedir.

Deneylerin tümünde, tamamı 0,063 mm'lik elekten (ASTM, 230 mesh) geçirilmiş sepiyolit numuneleri kullanılmıştır. Kullanılan Sepiyolitin kimyasal formülü Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Kahverengi sepiyolit numunesinin içerdiği ağır ve hafif elementleri belirlemek amacıyla, Philips PW 1410 model X-ışını spektrometresi kullanılarak, kalitatif element taraması yapılmış ve sonuç olarak kahverengi sepiyolitin;

- ağır element olarak Fe, Sr, Ba, az miktarda Rb ve Ni,
- hafif element olarak ise Ca, Si, Al, az miktarda K ve Ti içerdiği tespit edilmiştir.

Deneylerde adsorbat olarak, yüzey aktif maddeler grubunda yer alan anyonik bir kollektör kullanılmıştır. Çeşitli amaçlar için kullanılan kimyasalların adları ve sahip oldukları özellikler Çizelge 3.2'de topluca verilmiştir.

Bütün deneylerde 2.10^6 mikro ohm/cm veya daha iyi kalitede saf su kullanılmıştır.

Çizelge 4.1 Kahverengi Sepiyolitın Atomik Adsorpsiyon Yöntemiyle Kimyasal Analizi (Sabah, 1998).

	%
SiO ₂	51.93
MgO	22.51
CaO	7.17
Al ₂ O ₃	1.60
Fe ₂ O ₃	0.76
Na ₂ O	0.12
K ₂ O	0.34
TiO ₂	0.08
A.Z	15.40

4.2. Yöntemler

4.2.1. Elektrokinetik Özelliklerin Tespiti İçin Yapılan Deneyler

Zeta potansiyel ölçümleri, mikro işlem donanımlı (mikroelektroforesis tekniği ile çalışan) Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak, zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Cihazın numune konulan hücresi plexiglass'tan imal edilmiştir.

Zeta potansiyel ölçümleri aşağıdaki şartlarda yapılmıştır:

- i. %5 katı konsantrasyonu ve değişen SDS konsantrasyonlarında,
- ii. %5 katı konsantrasyonu, sabit SDS (1.10^{-3} mol/l) konsantrasyonu ve değişik pH aralıklarında,
- iii. %5 katı konsantrasyonu ve saf su içinde, değişik pH aralıklarında,
- iv. %0. 2 katı konsantrasyonu ve saf su içinde, değişik pH aralıklarında,

Yukarıda ki i., ii., ve iii. şartlar altında yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan çözeltiler %5 katı konsantrasyonunda hazırlandıktan sonra 10 dakika kıvamlandırıldı ve bu süre içinde istenilen pH' ya ayarlamak için içerisine, eğer tabi pH'ın altında ölçüm yapılıyorsa 1N HCl, üstünde ise 1N NaOH ilave edilerek pH

kontrolü yapıldı. Kıvamlandırma sonunda alınan süspansiyon siyah bantlı süzgeç kağıdından süzülerek katı/sıvı ayrımı yapıldı ve berrak çözelti zeta meter hücresine boşaltıldı. Süzülen katıdan çok az bir miktarı hücreye ilave edilip, ölçüm yapıldı. İv. no'lu şartlar altında yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde ise 10 dakika kıvamlandırma ve pH kontrolünden sonra süspansiyon 5 dakika çökmeye bırakıldı ve daha sonra süspansiyonun nispeten berrak kısmından alınan numunelerle ölçümler yapıldı. Deneylerin $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilmesine özen gösterildi. Berrak kısımdan alınan numunelerle 7-10 adet ölçüm yapıldı ve bu ölçümlerin ortalaması, cihazın kullanım kılavuzunda verilen sıcaklığa bağlı *düzeltilme faktörü* ile çarpılarak *düzeltilmiş zeta potansiyel değerleri* bulundu.

4.2.2. Yüzey Gerilimi Ölçümleri

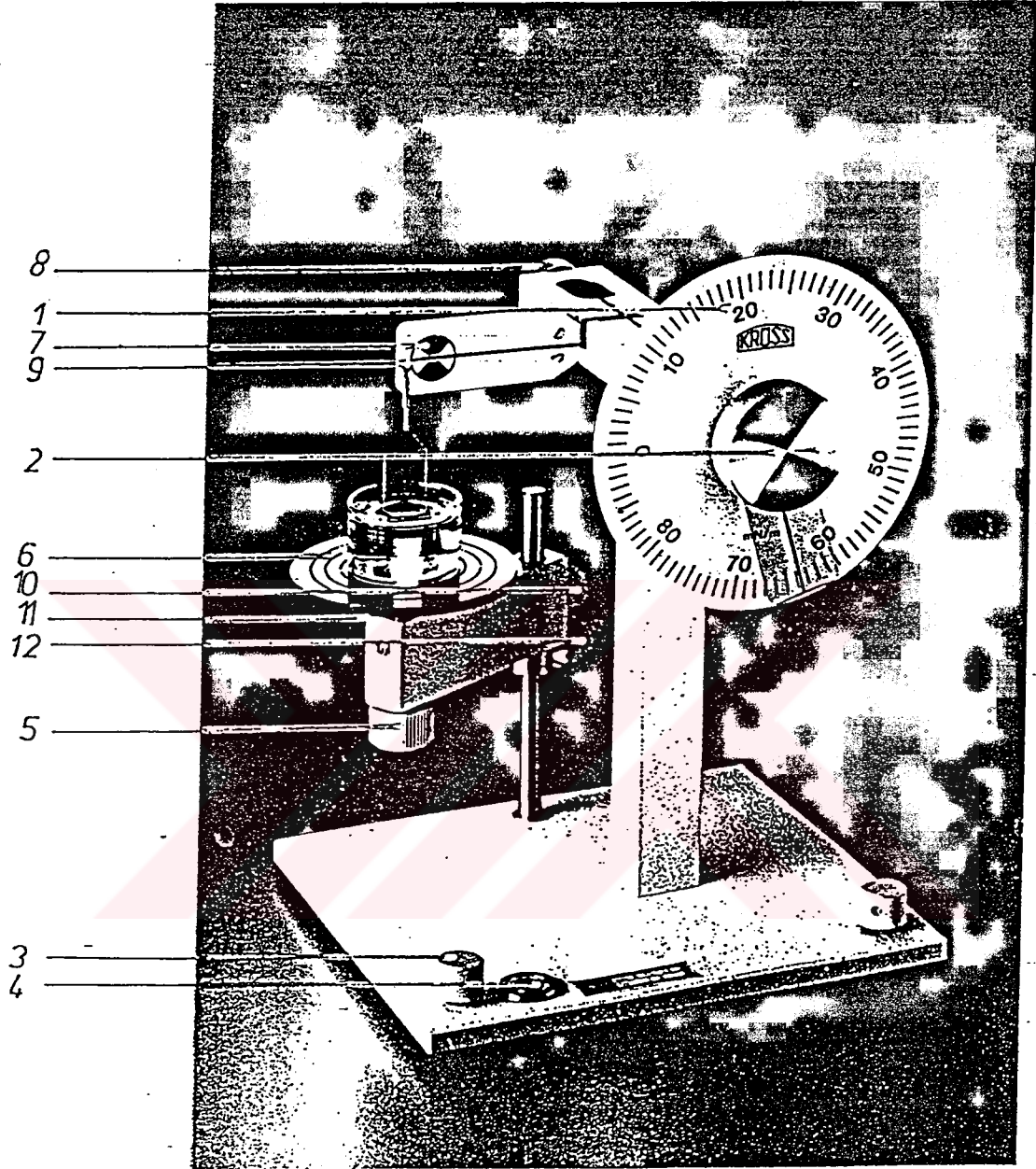
Yüzey gerilimi ölçümleri halka (ring) koparılma yöntemiyle yapılmış ve bu iş için Krüss Tensiometer K6 cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.1). Yöntem, çapı bilinen çok ince platinden yapılmış bir halkanın sıvı yüzeyinden kopması için gerekli olan kuvvetin ölçülmesi prensibine dayanmaktadır.

4.2.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorban olarak Anyonik yüzey aktif, organik bir madde olan SDS kullanılmış, bu maddenin, orjinal ve aktive edilmiş sepiyolit yüzeyleri ile etkileşimleri incelenmiş ve böylelikle sepiyolit adsorptif davranışının mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Sepiyolit adsorpsiyon mekanizmasını ortaya koymaya yönelik bu çalışmalarda volumetrik (titrasyon) yöntemi kullanılmıştır.

Volumetrik yöntemin kullanıldığı bütün deneylerde, titrasyon aparatı olarak Brinkman marka dijital büret, berrak zondan alikot almak için ise 1 ve 2,5 ml'lik A kalite cam pipetler kullanılmıştır.

Sepiyolit reaktif sistemlerinin dengeye ulaşmasını temin için yapılan deneylerde zaman ayarlı sallantılı bir karıştırıcı (maksimum devir 420 min^{-1}), çözelti ısıısının adsorpsiyona etkisini belirlemek için yapılan deneylerde ise su ısıtmalı Shaker



Design of tensiometer K 6.

(1) scale in mN/m; (2) handwheel with pointer; (3) screws for regulation of the level, (4) box level, (5) micrometer screw; (6) sample-table, (7) mark; (8) handwheel for zero-adjustment, (9) balance-beam, (10) and (12) handwheels for fixing the crossbar, (11) carrier of sample -table

Şekil 4.1 Yüzey Gerilimi Ölçüm Cihazı.

(karıştırıcı) kullanılmıştır. Katı/sıvı ayırma işlemleri de Elektro-mag marka bir santrifüj cihazda gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan bütün organik maddeler, Mettler H 15 marka hassas bir elektronik terazide, sepiyolit ise marka dijital bir terazide tartılmıştır. Gerekli olan yerlerde pH ölçümleri, Nel marka elektronik pH-Metre ile yapılmıştır. Tüm deneylerde 20 ve 40 ml'lik cam şişeler kullanılmıştır.

Titrasyon işlemlerinde ekivalan (dönüm) noktasının belirlenmesinde çift indikatör çözeltisi kullanılmıştır. Çift indikatör stok çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır:

- 0,5 g dimidyum bromür ve 0,25 g disülfin mavisi 100 ml'lik bir balon jojeye alınmış ve üzerine 50 ml seyreltik (%10'luk) sıcak etanol ilave edilerek katılar tamamen çözünününceye kadar karıştırılmış ve joje saf su ile 100 ml'ye tamamlanmıştır.
- Daha sonra bu çözeltiden 20 ml alınarak 1000 ml'ik balon jojeye aktarılmış ve üzerine 0,05 M'lık H_2SO_4 (2,8 ml) ilave edilerek saf su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır (Lawrance, K. Wang ve diğ. , 1979). Hafif yeşilimsi bir sarı renk alan bu çözelti, titrasyon deneylerinde indikatör olarak kullanılmıştır.

Mineral yüzeyine adsorplanan madde miktarının volumetrik (titrasyon) yöntem ile, tespitinde, anyonik yüzey aktif reaktif kullanılmış ve bu reaktifin analizleri yapılarak kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır.

Volumetrik (titrasyon) yöntemiyle reaktif analizi şu şekilde yapılmıştır :

- Evvela, titrasyon işlemlerinde titrant olarak kullanılacak katyonik reaktifin, yani Heksadesiltrimetilamonyumbromür (HTAB) ve analizi yapılacak anyonik reaktifin stok çözeltileri hazırlanmış ve bu işlemi müteakip anyonik reaktifin stok çözeltisinden değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlanmıştır.
- Daha sonra, bu çözeltilerden otomatik pipetle 1 ml alikot (berrak çözelti) alınmış ve alınan her alikot, dereceli silindire konularak önce saf su ile 20 ml'ye tamamlanmış, bunun üzerine 20 ml çift indikatör çözeltisi ve 15 ml kloroform ilave edilerek karışım, elle kuvvetlice çalkalanmıştır.
- Bu işlemden sonra dereceli silindirin alt kısmında gözlenen koyu pembe renk, Heksadesiltrimetilamonyumbromür (HTAB) ile maviye dönüşünceye kadar titre edilmiş ve titre edilen her bir alikot için sarf edilen titrant hacminden (ml olarak) gidilerek reaktif analizi gerçekleştirilmiştir.

- Sarfedilen HTAB miktarları ordinat ekseninde, reaktifin standart çözelti konsantrasyonları apsiste gösterilmek suretiyle de reaktifin kalibrasyon eğrisi çıkarılmıştır (Şekil 4.2).

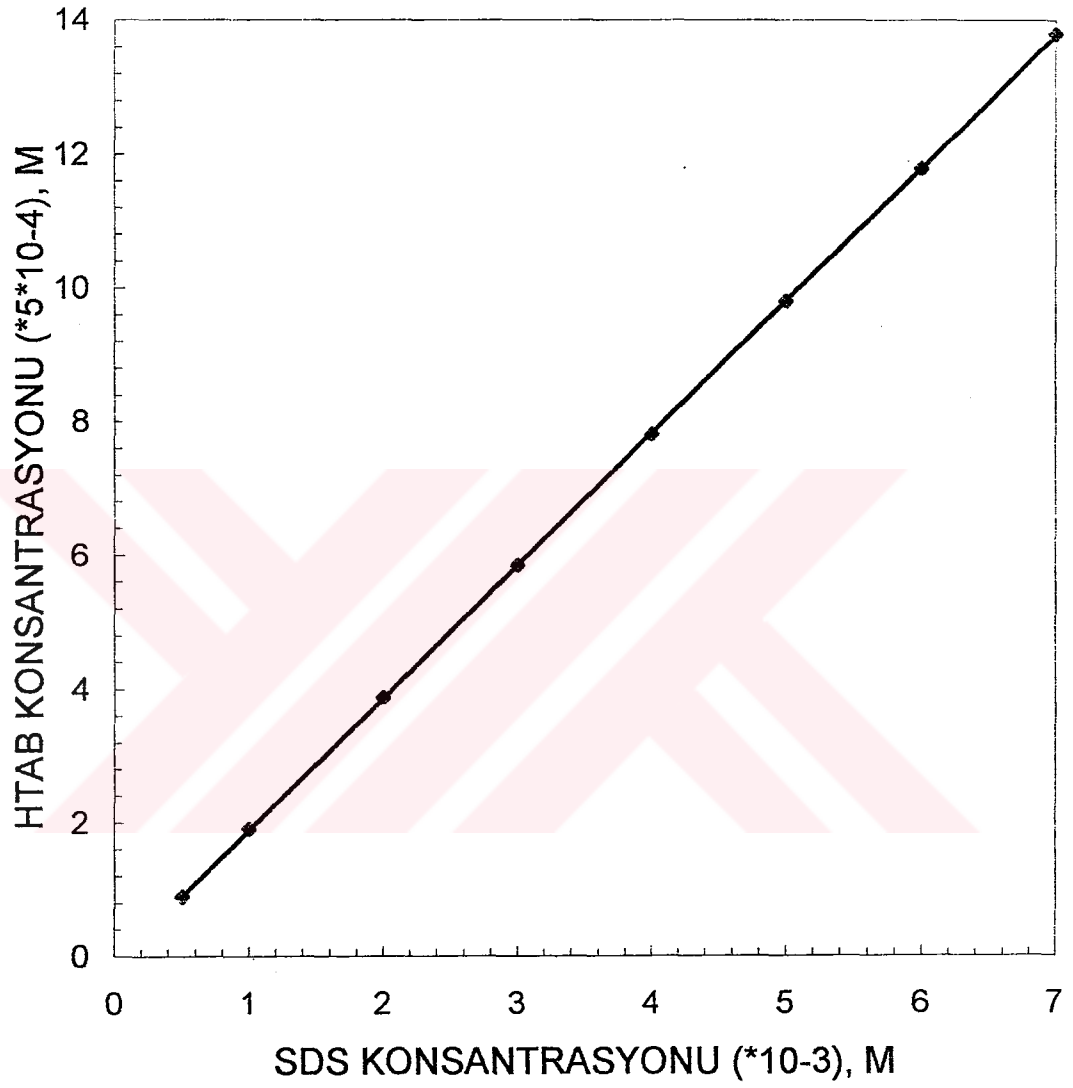
Adsorpsiyon deneylerinde 20 ve 40 ml'lik cam şişelerde hazırlanan süspansiyonların ağızları teflon bant ile kapatılarak, adsorpsiyon dengeye ulaşınca kadar, sallantılı bir karıştırıcıda karışmaya bırakılmış ve bu işlemi müteakip 15 dakika santrifüjleme ile katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Daha sonra süspansiyonun berrak kısmından alikot (berrak çözelti) alınarak volumetrik (titrasyon) yöntemle adsorbatın denge konsantrasyonu veya nihaî konsantrasyonu tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Sonuçta ilk ve son adsorbat konsantrasyonları arasındaki fark, katı yüzeyinde adsorplanan miktar aşağıdaki denklem yardımıyla bulunmuştur.

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_r) * a}{k * 1000 * S} \quad (4.1)$$

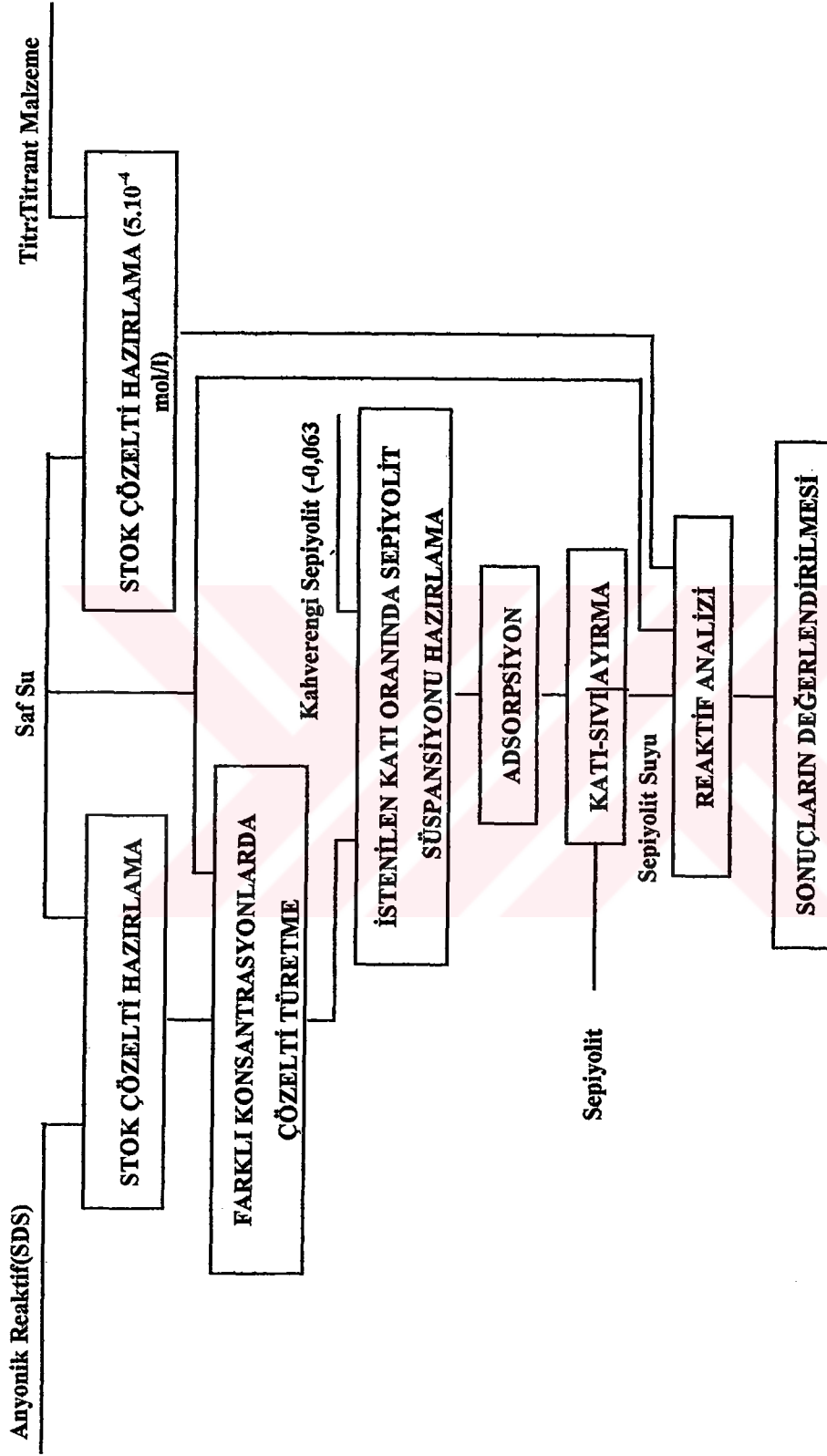
- Γ : Adsorpsiyon yoğunluğu (mol/m²)
 C_i : Adsorbatın ilk konsantrasyonu (mol/l)
 C_r : Adsorbatın denge veya nihaî konsantrasyonu (mol/l)
 k : Kullanılan adsorban (katı) miktarı (g)
 a : Çözelti hacmi (ml)
 S : Özgül yüzey alanı (m²/g)

4.2.4.1. Çökelek Deneyleri

Konsantrasyona göre yapılan çökelek deneyleri aşağıdaki gibidir: %5 katı konsantrasyonunda hazırlanan süspansiyon, 2 saat kıvamlandırma süresi sonunda siyah bandlı süzgeç kağıdından süzülerek katı-sıvı ayırımı yapıldı. Berrak çözelti (süpernatant) daha sonra 1.10⁻² mol/l stok çözeltisi ile karıştırılarak değişen konsantrasyonlarda 1,5 saat kıvamlandırılıp, magnezyum dodesilsülfat Mg(DDS)₂ çökelekleri oluşturuldu. Kıvamlandırma sonunda şişelerde çökelek olup olmadığını anlamak için, şişeler elle sallanarak kontrol edildi. Çökelek gözlenen şişelere çökeleği



Şekil 4.2 Sodyum Dodesilsülfat'ın Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 4.3. Volumetrik (Titrasyon) Yöntemle Adsorpsiyon Deneyi (Sabah, 1998).

çöktürmek için katı/sıvı ayırımı yapılarak, çökelek çöktürüldü. Bundan sonra adsorpsiyon deneyleri prosedürleri uygulanmış ve çökelek için C_r değeri formül (4.1) kullanılarak da çökelek testi için adsorpsiyon yoğunluğu bulunmuştur.

pH'ya bağlı olarak yapılan çökelek deneylerinde, bütün deneyler $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l SDS konsantrasyonunda yapıldı. Deneyler aşağıdaki gibi yapıldı:

- İlk önce SDS çözeltisi deneyin yapılacağı pH'a getirildi,
- pH'sı ayarlanan çözeltilerle %5 katı konsantrasyonlarında süspansiyonlar hazırlandı,
- %5 katı konsantrasyonlarında hazırlanan süspansiyonlar 2 saat kıvamlandırıldı,
- Kıvamlandırma sonrası katı/sıvı ayırımı yapıldı,
- Katı/sıvı ayırımı sonrası elde edilen berrak çözeltiler $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l stoks çözeltisi ile karıştırılarak, 1.5 saat kıvamlandırıldı ve $Mg(DDS)_2$ çökelekleri oluşturuldu,
- Çökelek gözlenen şişeler'e çökeleği çöktürmek için katı/sıvı ayırımı yapıldı,

Bu aşamalardan sonra adsorpsiyon prosedürleri uygulanarak çökelek için C_r değeri bulunmuş ve formül (4.1) kullanılarak çökelek testi için adsorpsiyon yoğunluğu bulunmuştur.

4.2.5 Aktivasyon Deneyleri

Aktivasyon ile sepiyolit kristal yapısında, fiziksel ve fiziko-kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimler ve bunların sepiyolit adsorptif davranışlarına olan etkisini incelemek amacıyla aktivasyon deneyleri yapılmış olup, bunlar ısı aktivasyonu ve asit aktivasyonudur.

Isıl aktivasyon deneylerinde 300°C sıcaklıkta 100g kahverengi sepiyolit laboratuvar ölçekli bir fırın içerisinde 10 saat tutularak aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktive edilmiş bu numune, daha sonra adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

Asit ile aktivasyon deneylerinde, 80 g kahverengi sepiyolit ve %65'lik 1 N nitrik asit (HNO_3), %10 katı oranında süspansiyon oluşturacak şekilde, bir mekanik karıştırıcı ile 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu işlemi müteakip sepiyolit asitliğini gidermek amacıyla numune 15 defa saf su ile yıkanmış ve her yıkama işleminden sonra

santrafuj ile katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Bu işlem, sepiyolit süspansiyonunun tabii pH'sı 5,8 oluncaya kadar devam ettirilmiştir. Son yıkama işleminden sonra sepiyolit, ince filtre (siyah band) kâğıdında filtre edilerek desikatöre konulmuş ve bir süre vakum altında tutulmak suretiyle nemi aşamalı olarak düşürülmüştür. Numune daha sonra etüve konularak 60°C'de kuruncaya kadar kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında topaklanma meydana geldiğinden numune, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmadan önce, Tyler Serisi 0,063 mm'lik (250 mesh) elekten geçirilmiştir.

Isıl ve asit aktivasyon ile aktive edilen kahverengi sepiyolit numunelerin yüzey alanı ölçümleri, BET yöntemi ile yapılmış ve Çizelge 4.3de görülen değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.2 Orijinal ve Aktifleştirilmiş Sepiyolitın BET Yöntemi ile Belirlenen Özgül Yüzey Alanı Değerleri (Sabah, 1998).

AKTİVASYON		ÖZGÜL YÜZEY ALANI
Isıl (°C)	Nitrik Asit (N)	
25	-	68, 0
150	-	292, 5
300	-	235, 3
-	1	380, 7

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

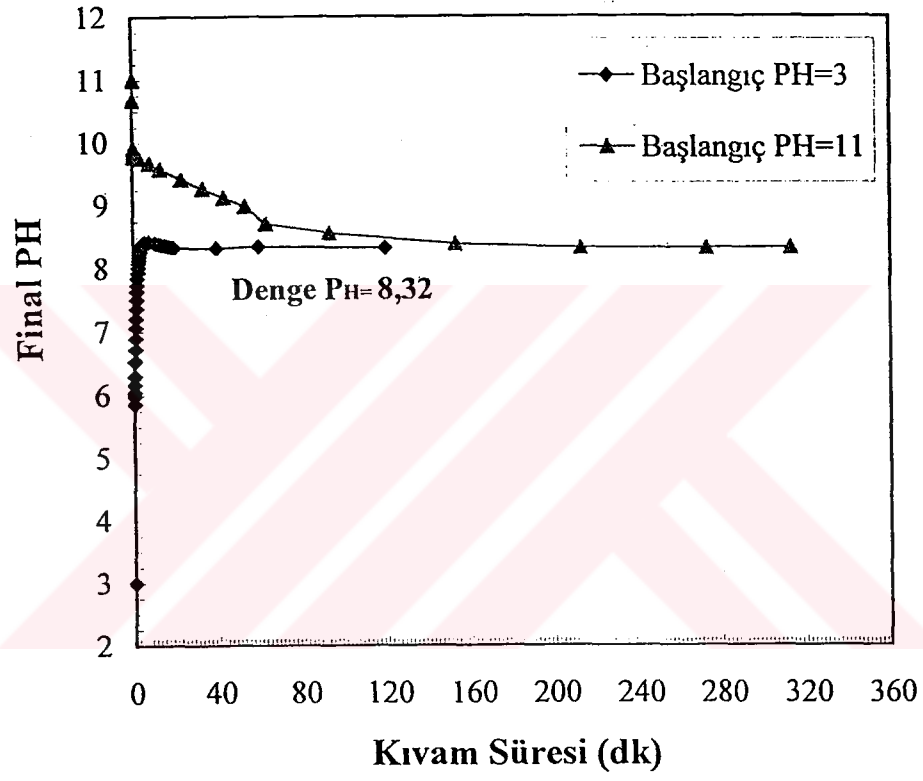
5.1. Sepiyolitın Kolloidal Özellikleri

Herhangi bir mineralin yüzey özellikleri bir çok kimyasal ve fiziko-kimyasal yöntemin sistematik olarak kullanılması ile belirlenebilir. Bir doktora çalışması kapsamında (Sabah, 1998) sepiyolit süspansiyonlarının pH profili tabii, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı olarak yapılmıştır. (Şekil 5.1)'den de görüldüğü gibi sepiyolit denge pH'sına (pH=8.5) yaklaşık 18 dakikada ulaşmaktadır. Buna karşılık pH'sı 3'e ayarlanan süspansiyon 6 dakika içinde pH=8.4'e ve 14 dakika sonra pH=8.5'a ulaşmaktadır. Bunu takip eden zaman diliminde de denge pH'sında herhangi bir değişiklik görülmemiştir. pH=11'e ayarlanmış süspansiyon ise ancak 3.5 saat içinde pH=8.5'a düşmektedir. Sonuç olarak, sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda pH=8.5 civarında tampon bir pH oluşturduğu anlaşılmaktadır.

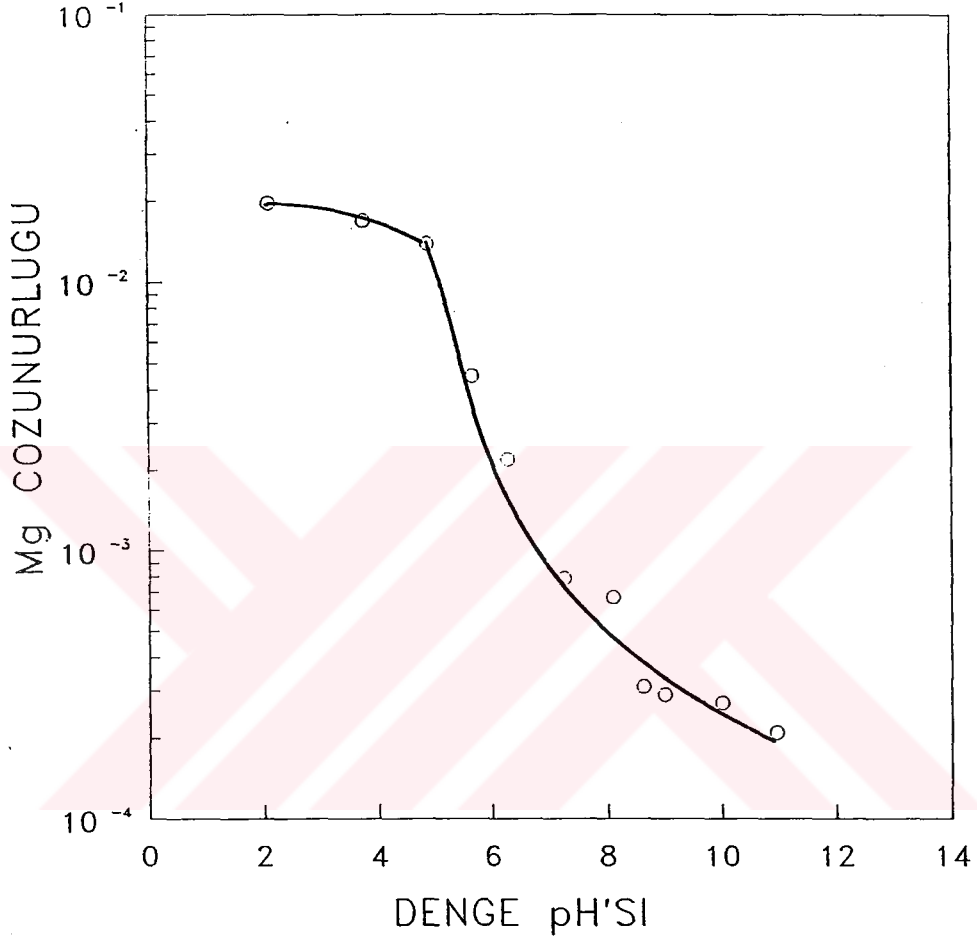
Yine Şekil 5.2'de görüldüğü üzere, tabii pH'da $3 \cdot 10^{-4}$ M olan Mg çözünürlüğü pH düştükçe artmakta ve pH=2 civarında yaklaşık $2 \cdot 10^{-2}$ M seviyelerine yükselmektedir (Kara, 1998). Bu hızlı çözünürlükten dolayı pH=8'in altında yapılan ölçümlerde sepiyolit süspansiyonlarında sürekli olarak pH kontrolü yapılması gerektiği tesbit edilmiştir.

5.1.1. pH Değişiminin Sepiyolitın Zeta Potansiyeline Etkisi

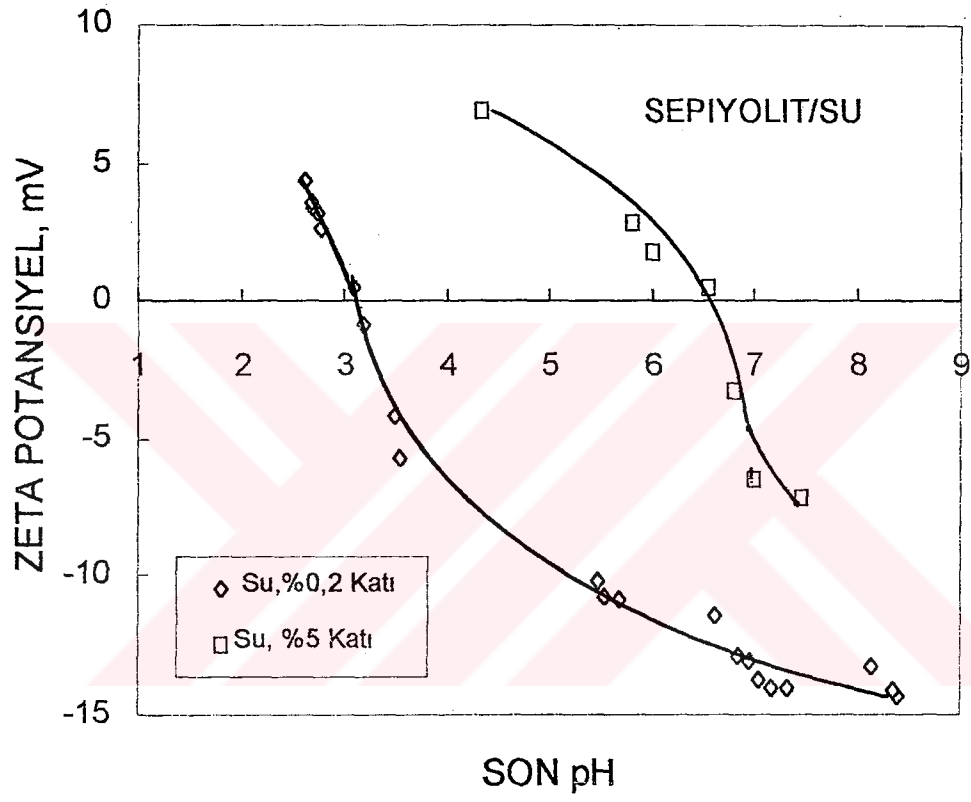
Kahverengi sepiyolitın pH'ya göre değişimi, iki farklı katı konsantrasyonunda Şekil 5.3'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sepiyolitın sıfır yük noktaları, %0.2 ve %5 katı konsantrasyonlarında sırasıyla pH=3.2 ve 6.3 olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada %0.2 katı konsantrasyonu zeta potansiyel ölçümlerinde tipik bir ölçümü



Şekil 5.1 Değişik Başlangıç pH'lar da kıvamlandırılan Sepiyolit Süspansiyonlarının pH Profilleri



Şekil 5.2 Sepiyolitın 25⁰C' de pH' ya Bağlı Olarak Mg İyonunun Çözünürlük Değişimi



Şekil 5.3 pH'ya Bağlı Olarak Sepiyolit Zeta Potansiyel Profili

temsil ederken, %5 katı konsantrasyonu ise gerçek (in-situ) adsorpsiyon deneyinden alınan bir süspansiyonun zeta potansiyelini temsil etmektedir. Sıfır yük noktasının (syn) altındaki pH'larda yüzey elektrik yükü pozitif işaretli, üstündeki pH'larda ise negatif işaretlidir. Çözeltiye OH^- iyonları ilave edildiği zaman, OH^- iyonlarının adsorpsiyonu nedeniyle sepiyolit yüzey yükü negatif, H^+ iyonları ilave edildiği zaman ise pozitif işaretli olmaktadır; silikat mineralleri için potansiyeli tayin eden iyonların H^+ ve OH^- iyonları olduğu bilinmektedir. Bu nedenle süspansiyon pH'sında olabilecek herhangi bir değişim, sadece potansiyelin büyüklüğünü değil aynı zamanda işaretin değişmesine de neden olmaktadır. Literatürde çok kısıtlı veriler olmasından dolayı kahverengi sepiyolit ile elde edilen sonuçların mukayesesini yapmak mümkün değildir.

Sıfır yük noktalarındaki bu farklılık, artan katı konsantrasyonu sonucu süspansiyon içinde artan magnezyum iyon konsantrasyonu ve buna bağlı olarak ortamın artan viskozitesi ile açıklanması mümkündür. Çünkü, sepiyolit ve paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük katı konsantrasyonlarında, su ve yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile, yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilir. Sepiyolit süspansiyonlarının viskozitesi, su veya sıvı içerisinde, sepiyolit konsantrasyonu arttıkça artar ve bu tür sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan bir davranış biçimi sergiler. Bir başka ifadeyle, bu tür süspansiyonlarda viskoz direnç yüksek, basınç direnci ve tanelerin hareket hızı düşüktür.

5. 2. Sodyum Dodesilsülfat (SDS) ile Adsorpsiyon Deneyleri

Sepiyolit yüzeyine SDS adsorpsiyonu volumetrik (titrasyon) yöntemiyle incelenmiştir. Katı konsantrasyonu ve kıvam süresi gibi parametrelerin adsorpsiyon yoğunluğuna etkileri, bir başka ifade ile adsorpsiyon işlemi için gerekli olan parametrelerin optimizasyonu ilk başta belirlenmiş ve bundan sonra yapılacak adsorpsiyon deneylerinde bu parametreler kullanılmıştır.

5.2.1. Katı Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Yoğunluğuna Etkisi

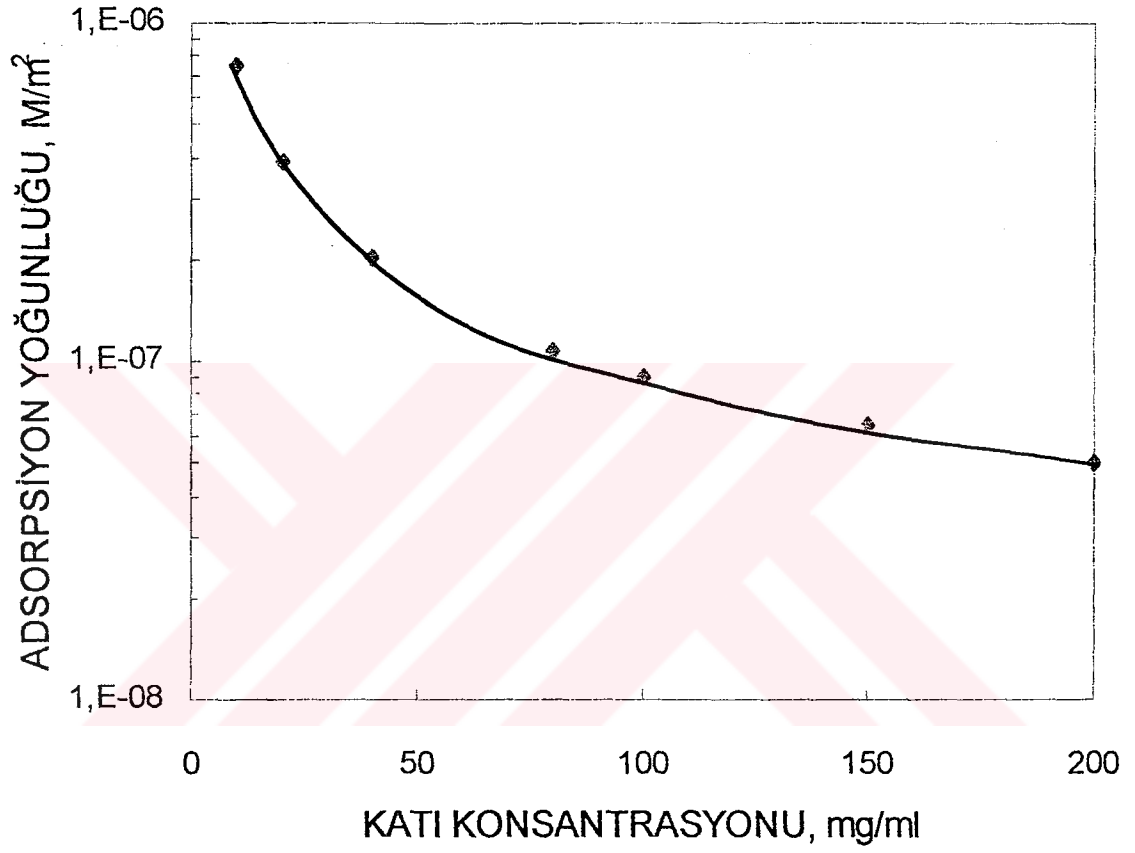
SDS/Sepiyolit sisteminin katı konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon yoğunluğu sonuçları Şekil 5.4’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, süspansiyonun katı konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yoğunluğu azalmaktadır. Adsorpsiyon yoğunluğunda görülen azalma, katı konsantrasyonunun 50 mg/ml olduğu yere kadar hızlı bir şekilde daha yüksek olduğu değerlerde ise yavaş bir biçimde gerçekleşmektedir. Bu durum eğrinin eğiminden de görülmektedir. Gerçekte sepiyolit yüzeyine adsorplanan SDS miktarı katı konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Adsorpsiyon formülünde katı miktarı adsorpsiyon yoğunluğu ile orantılı olduğundan katı miktarı arttıkça adsorpsiyon yoğunluğu azalmaktadır. 50 mg/ml katı konsantrasyonundan sonra sisteme sepiyolit ilavesinin adsorpsiyon yoğunluğuna fazla bir etkisi olmamakta, buna bağlı olarak adsorplanan yüzey aktif madde miktarı da azalmaktadır. Bu sebeplerden ve daha önce yapılan tez çalışmalarına da paralellik arzetmesi için katı konsantrasyonu 50 mg/ml (katı/sıvı=%5) olarak belirlenmiş ve bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde de bu katı konsantrasyonu kullanılmıştır.

Normal şartlar altında, tanelerin elektriksel çift tabakaları örtüşene kadar, katı konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yoğunluğunun artması gerekmektedir. Ancak, sepiyolit/SDS sisteminde adsorpsiyon yoğunluğunun nisbi olarak düşük olması artan katı konsantrasyonları ile adsorpsiyon yoğunluğu belirgin olarak değişmemesine neden olmaktadır.

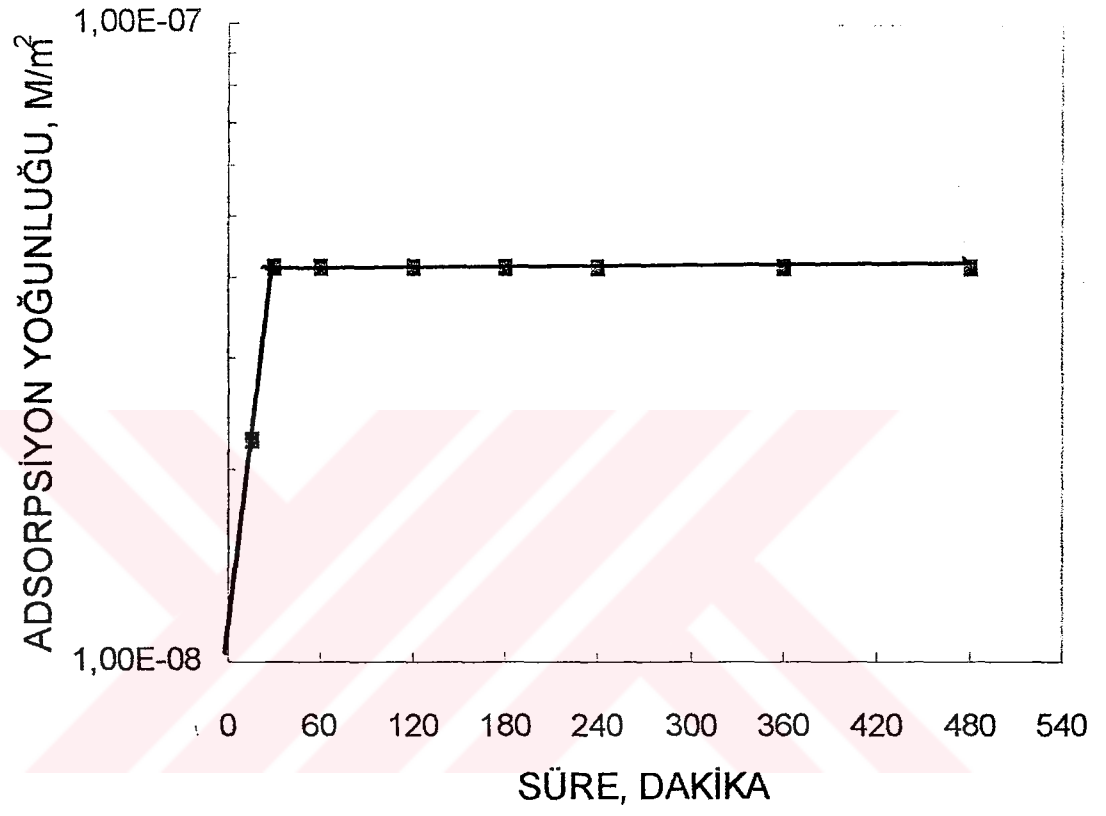
5.2.2. Kıvam Süresinin Adsorpsiyon Yoğunluğuna Etkisi

10^{-3} M SDS ile hazırlanan sepiyolit süspansiyonunda, oda sıcaklığı ve tabii pH’da adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli olan optimum sürenin tespiti için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 5.5’de verilmiştir.

Görüldüğü gibi sepiyolit yüzeyine adsorplanan reaktif miktarı 15 dakika içinde maksimum değerine ulaşmaktadır. 15 dakikadan sonraki zaman aralıklarında adsorpsiyon yoğunluğunda herhangi bir değişiklik olmamaktadır. Buna rağmen daha



Şekil 5.4 Katı Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Sepiyolit Yüzeyine SDS Adsorpsiyonunun Değişimi



Şekil 5.5 Süreye Bağlı Olarak Sepiyolit Yüzeyine SDS Adsorpsiyonunun Değişimi

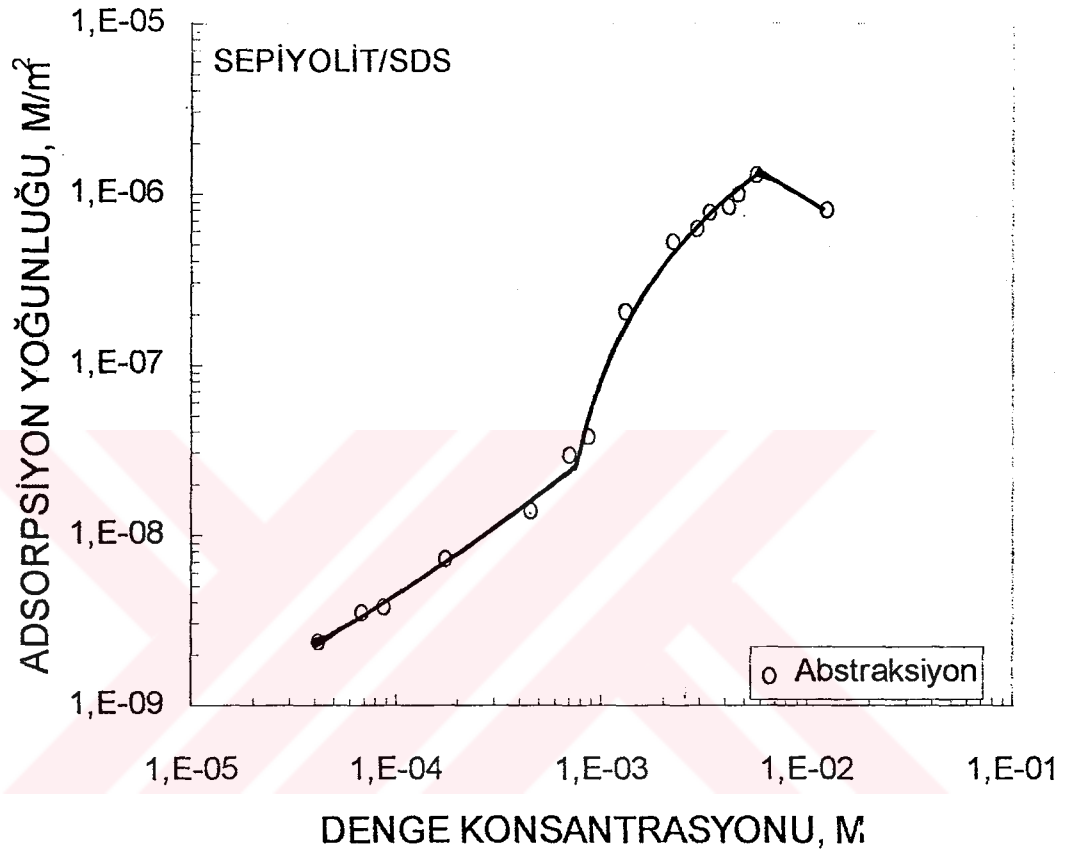
önce yapılan çalışmalarla paralellik arz etmesi ve uç pH veya konsantrasyon değerlerinden etkilenmemesi için kıvam süresi 2 saat olarak kabul edilmiştir. Bundan sonra yapılacak adsorpsiyon deneylerinde de bu değer kullanılmıştır.

5.2.3. Reaktif Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Yoğunluğuna Etkisi

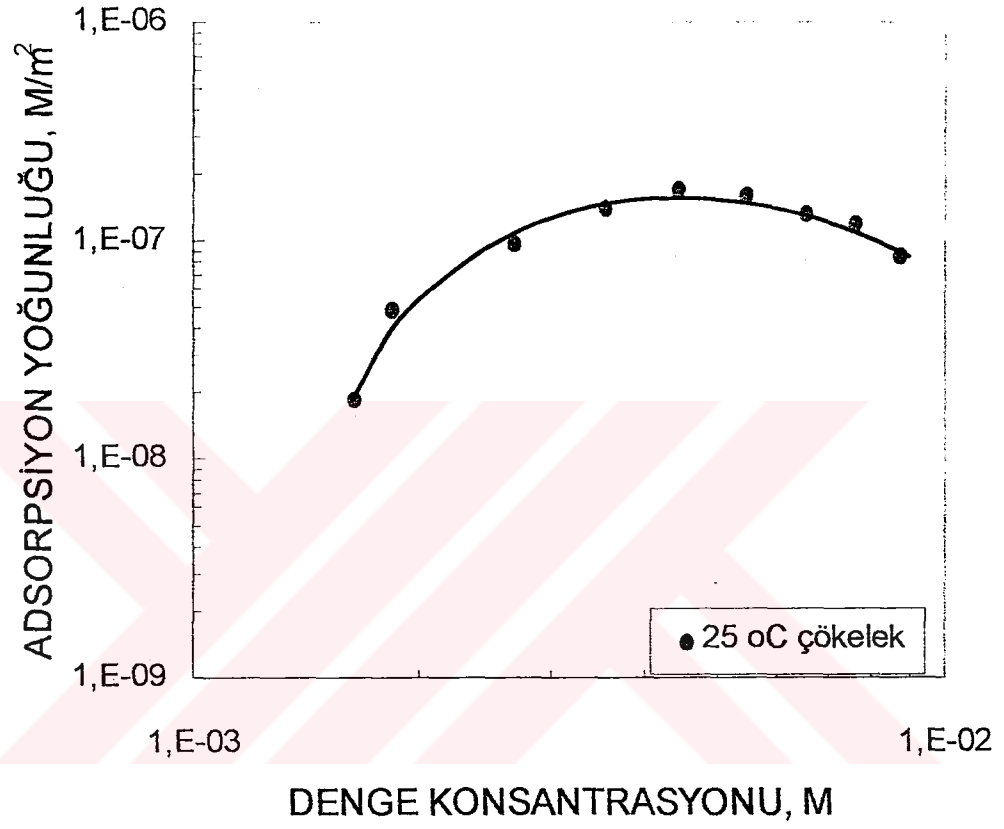
Sepiyolit adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla orijinal ve aktive edilmiş sepiyolit yüzeylerine yüzey aktif bir madde olan SDS'in adsorpsiyonu incelenerek adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır. Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta katı/sıvı ara yüzeyine adsorplanan miktar ile çözelti konsantrasyonu arasında fonksiyonel bir bağıntıyı ifade eder.

Şekil 5.6 orijinal sepiyolit/SDS sisteminin $25\pm 2^\circ\text{C}$ 'de ki abstraksiyon izotermi göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi abstraksiyon eğrisi yaklaşık 10^{-3} M konsantrasyonuna kadar yavaş bir şekilde artarken bu değer üstünde eğim değiştirerek hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu artışın ve tek bir nokta ile görülen düşüşün sistemde plato oluşturduğu anlaşılmaktadır. Genel olarak, adsorpsiyon izoterminde görülen bu hızlı eğim değişimi hemimisel veya çökelek oluşumuna atfedilebilir. Bu sebeplerden dolayı sistemde çökelek olabileceği kanısına varılmıştır. Nitekim yapılan çökelek deneyleri sonucunda sistemde çökelek olduğu anlaşılmıştır. Çökeleğin adsorpsiyon yoğunluğu ve C_r/C_i cinsinden konsantrasyona göre değişimi Şekil 5.7 ve 5.8'de iki ayrı şekilde gösterilmektedir. Çökelek eğrilerinden de görüleceği gibi, çökelek yaklaşık $1,4 \cdot 10^{-3}$ M'de başlayıp $9,8 \cdot 10^{-3}$ M'de bitmektedir. Şekil 5.8'de de görüldüğü gibi çökelek iki evre geçirmektedir. Birinci evre çökeleğin oluşmaya başlayıp giderek arttığı ve yaklaşık $5 \cdot 10^{-3}$ M'de maksimuma ulaştığı, ikinci evre ise maksimum değerine ulaşmış çökeleğin yavaş yavaş çözünerek yok olduğunu göstermektedir.

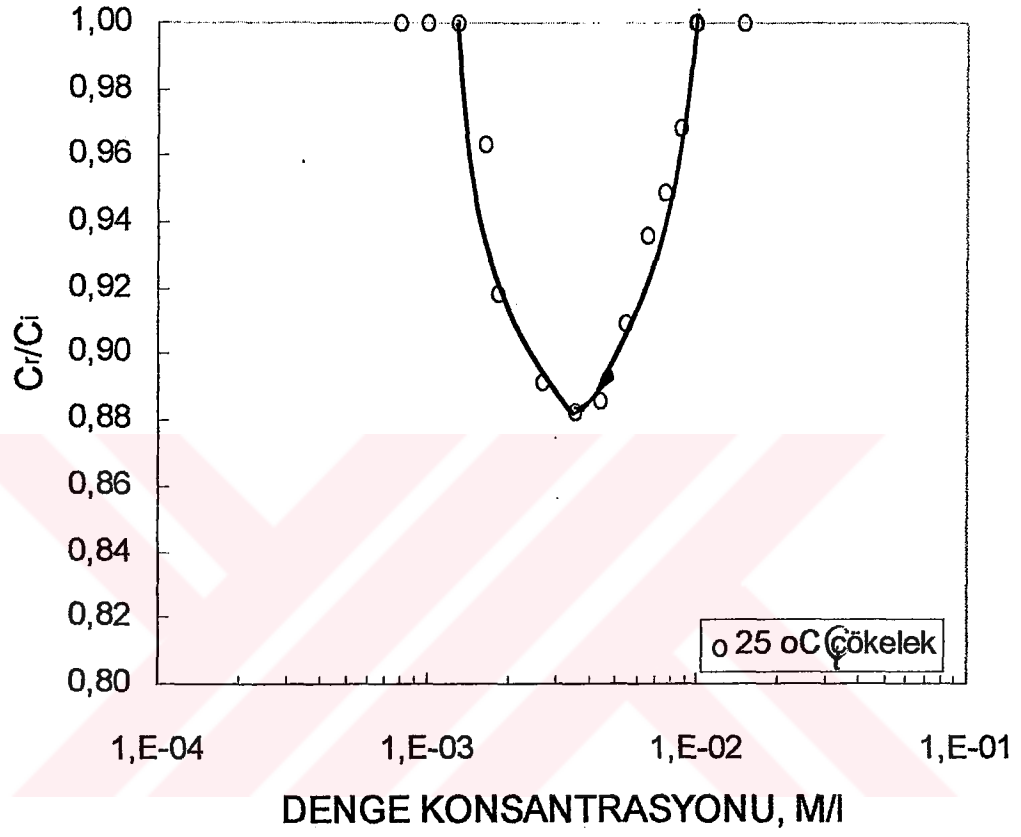
Daha önce kıvamlandırma süresi boyunca sepiyolit oktahedral tabakasında yer alan Mg'un çözeltiye geçtiği ve bu oranın pH düştükçe arttığı belirtilmişti. Yine kuvvetli bir sürfaktan tuzu olan SDS su içersine konulduğunda sodyum ve dodesilsülfat iyonlarına ayrıştığı ve dodesilsülfat iyonunun özellikle iki veya daha fazla değerli katyonlarla reaksiyona girerek kompleks yaptığı da bilinmektedir. Bu



Şekil 5.6 Sepiyolit Yüzeyine Adsorplanan SDS'nin 25°C'deki Abstraksiyon İzotermi



Şekil 5.7 Sepiyolit/SDS Süspansiyonunda Oluşan Çökeleğin İzotermi



Şekil 5.8 SDS'nin Çökelme Eğilimini Gösteren Çökelme Çözünürlük Eğrisi

nedenlerden dolayı süspansiyonda yeterli miktarda Mg ve DDS iyonu konsantrasyonu mevcutsa termodinamik olarak $\text{Mg}(\text{DDS})_2$ çökeleğinin oluşması beklenmektedir.

Çökelek oluşumunun Mg konsantrasyonuna bağlı olarak daha ayrıntılı değişimi Şekil 5.9'da görülmektedir. Şekil incelenirse, artan SDS konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltiye gecen Mg iyonu konsantrasyonu başlangıçta sabit ve daha sonra bu sabitliğin, yaklaşık $1,4 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyon değerinden sonra bozulduğu görülmektedir. Bu da sistemdeki Mg'un DDS ile çökelek yaptığını göstermektedir.

Buna göre çökeleğin başlangıç noktasında, atomik absorpsiyon cihazı ile berrak çözelti içerisinde yapılan magnezyum ölçümlerinde $1,49 \cdot 10^{-4}$ M Mg^{+2} iyonu olduğu bulunmuş ve dolayısıyla aynı çözelti içerisinde $2,98 \cdot 10^{-4}$ M OH^- iyonunun bulunması beklenmektedir. Bu şartlar altında çözeltinin iyonik kuvveti (ionic strength) aşağıdaki formülden bulunabilir:

$$I_1 = 1/2 \cdot (\sum m_i \cdot z_i^2) \quad (5.2)$$

$$I_1 = 1/2 \cdot (m_{\text{Mg}^{+2}} \cdot 2^2 + m_{\text{OH}^{-1}} \cdot 1)$$

$$I_1 = 1/2 \cdot (1,49 \cdot 10^{-4} \cdot 4 + 2,98 \cdot 10^{-4})$$

$$I_1 = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$$

Çözeltiye ilave edilen yaklaşık $1 \cdot 10^{-3}$ M Na^+ ve DDS^- iyonları ihmal edilebilir seviyede olmadığı için bunların da hesaba katılması gerekmektedir.

$$I_2 = 1/2 \cdot (m_{\text{Na}^{+1}} \cdot 2^2 + m_{\text{DDS}^{-1}} \cdot 1)$$

$$I_2 = 1/2 \cdot (1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 + 1 \cdot 10^{-3})$$

$$I_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$$

$$I = I_1 + I_2$$

$$I = 4,47 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3}$$

$$I = 1,45 \cdot 10^{-3}$$

Her iyonun ortamdaki diğer iyonlar içindeki aktivesi yani bireysel aktivite katsayıları Debye Huckel ifadesi ile hesaplanabilir (G.G. Manav, R.G. Bates, W.J. Hammer, 1943).

$$-\log \gamma_I = (A_{zi}^2 \cdot \sqrt{I}) / (1 + a_i \cdot B \sqrt{I}) \quad (5.3)$$

$$-\log \gamma_{Mg}^{+2} = (0,5085 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{1,45 \cdot 10^{-3}}) / (1 + 8 \cdot 10^8 \cdot 0,3281 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{1,45 \cdot 10^{-3}})$$

$$-\log \gamma_{Mg}^{+2} = 0,070414$$

$$\gamma_{Mg}^{+2} = 0,85$$

Burada 25°C için A= 0.5085, B= 0.3281.10⁻⁸, a_i= 8.10⁸ dir (R.M. Garrels, C.L. Christ).

Aynı işlemi DDS⁻ iyonu için tekrarlırsak

$$-\log \gamma_{DDS}^{-} = (0,5085 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{1,45 \cdot 10^{-3}}) / (1 + 4 \cdot 10^8 \cdot 0,3281 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{1,45 \cdot 10^{-3}})$$

$$-\log \gamma_{DDS}^{-} = 0,0185$$

$$\gamma_{DDS}^{-} = 0,96$$

Burada a_i=4.10⁸, dir (I.M. Klotz, 1950).

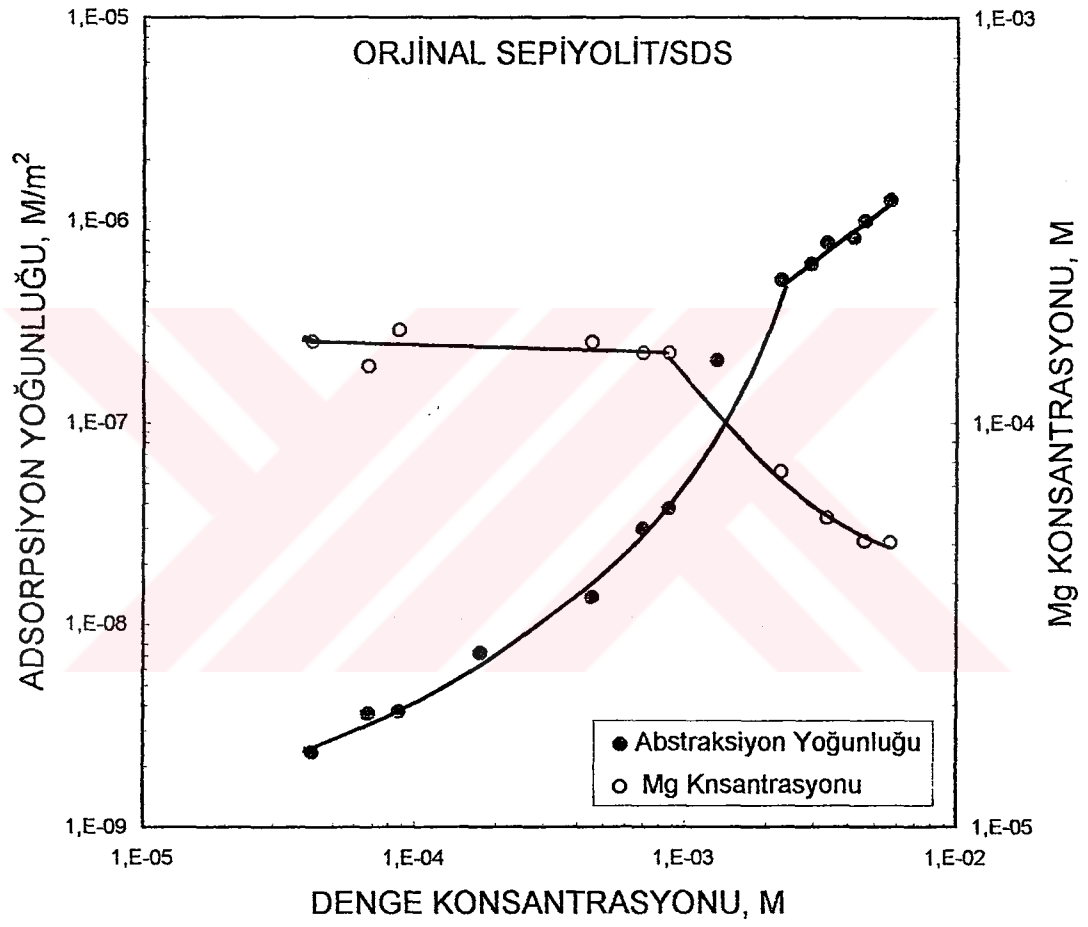
Şekil 5.8 ve 5.9'dan çökeleğin oluştuğu SDS konsantrasyonunun 1,4.10⁻³ M ve magnezyum konsantrasyonunun da 1,49.10⁻⁴ M olduğu bulunmuştur. Bu değerlerden gidilerek Mg(DDS)₂'ın çözünürlük sabiti (K_{sp}) hesaplanabilir.

$$K_{sp} = a_{Mg}^{+2} \cdot a_{DDS}^{-2} \quad (5.4)$$

$$K_{sp} = (\gamma_{Mg}^{+2} \cdot C_{Mg}^{+2}) (\gamma_{DDS}^{-} \cdot C_{DDS}^{-})^2$$

$$K_{sp} = (0,85 \cdot 1,49 \cdot 10^{-4}) (0,96 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3})^2$$

$$K_{sp} = 2,29 \cdot 10^{-10}$$



Şekil 5.9 Sepiyolit/SDS Sisteminde Abstraksiyon İzotermi ve Çözeltide Ölçülen Magnezyum Konsantrasyonu

Bulunan çözünürlük sabiti ($K_{SP}=2,29.10^{-10}$) değerinden geri gidilerek hesaplanan DDS^- iyon konsantrasyonunun deneysel yolla bulunan çökeleğin Yaklaşık aynı değeri vermesi yapılan çökelek deneylerinin doğruluğunu göstermektedir.

Şekil 5.10'da SDS konsantrasyonuna bağlı olarak kahverengi sepiyolitın zeta potansiyelindeki değişim görülmektedir. Sepiyolitın tüm konsantrasyonlarda ölçülen potansiyeli negatif olmakta ve negatiflik, konsantrasyon arttıkça artmaktadır. Konsantrasyon deneyleri tabii pH'da (8.5) yapıldığından sepiyolit yüzeyinin yükü negatiftir. SDS anyonik bir reaktif olduğu için negatif yüklü olup sepiyolit yüzeyinde bulunan pozitif yüklere yapışarak yüzeyin negatifliğini artırmaktadır. Diğer taraftan 10^{-3} M SDS konsantrasyonunun üzerinde $Mg(DDS)_2$ çökeleğinin oluşumu çözünürlük sabiti ile kontrol edilmektedir. Zeta potansiyel ölçümlerinde gözlenen negatif yükteki hızlı artışa da ortamda oluşan $Mg(DDS)_2$ çökeleğinin katkısı olabilir. $Mg(DDS)_2$ çökeleğinin de negatif yük taşıdığı bilinmektedir (Çelik ve Ark., 1995). Bu açıklamaların ışığında sistemde çökeleğin var olduğu ispatlanmış ve başlangıç noktasının da $1,4.10^{-3}$ M olduğu bulunmuştur.

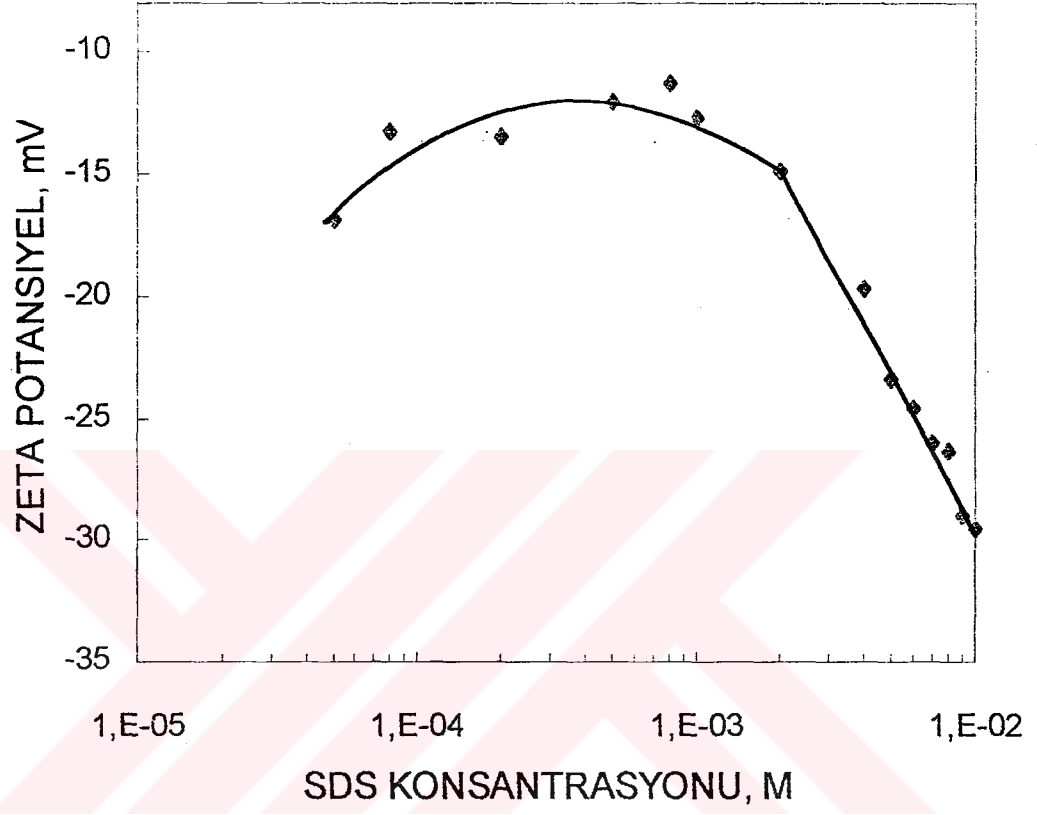
Çökeltme reaksiyonlarının mevcut olduğu sistemlerde gerçek adsorpsiyon şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\text{Adsorpsiyon} = \text{Abstraksiyon} - \text{Çökeltme}$$

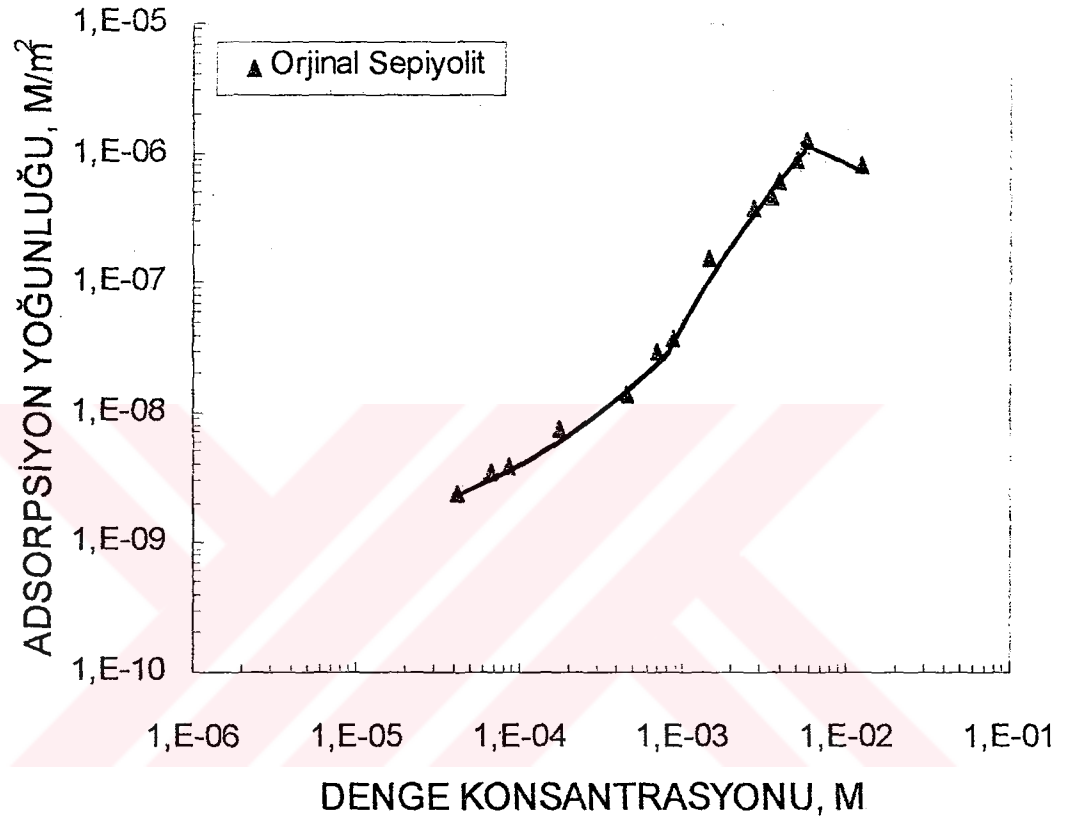
Bundan sonra adsorpsiyon izotermi çökeltme olayı dikkate alınarak yorumlanacaktır.

Şekil 5.11'de çökelek etkisinin çıkarıldığı adsorpsiyon izotermi ve Şekil 5.12'de abstraksiyon, çökelek ve adsorpsiyon izotermi bir arada görülmektedir. Şekil 5.12'den görüldüğü üzere abstraksiyon eğrisinden çökelek eğrisi çıkarıldığında oluşan adsorpsiyon eğrisi bir plato sergilemektedir.

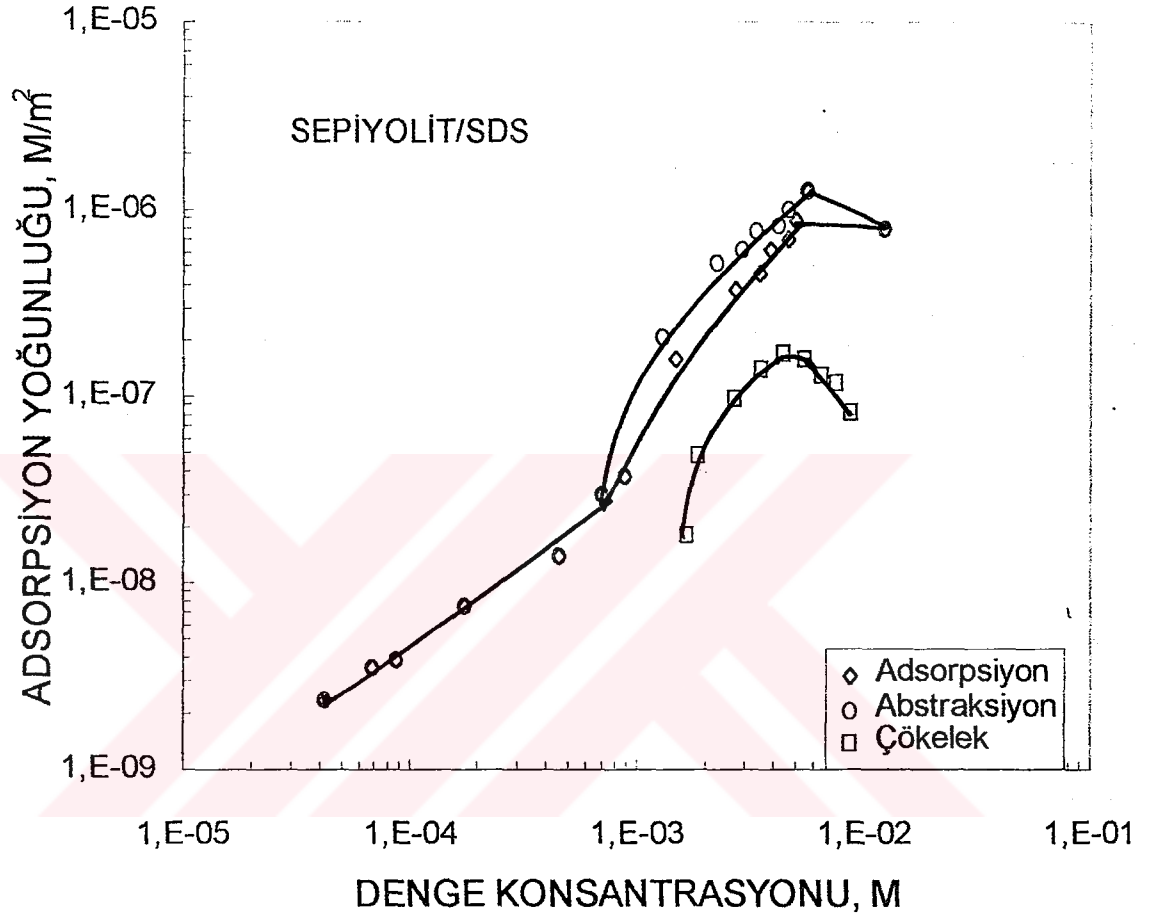
SDS konsantrasyonuna bağlı olarak sıvı/hava ara yüzeyinde yüzey gerilimi ölçümleri yapılmış ve bulunan değerler, Şekil 5.13'de verilmiştir. Görüldüğü gibi konsantrasyon artışına bağlı olarak yüzey gerilimi giderek düşmekte ve yaklaşık 6.10^{-3} M konsantrasyon değerinden sonra misellerin oluşmaya başladığı kritik misel konsantrasyonu (CMC) elde edilmektedir.



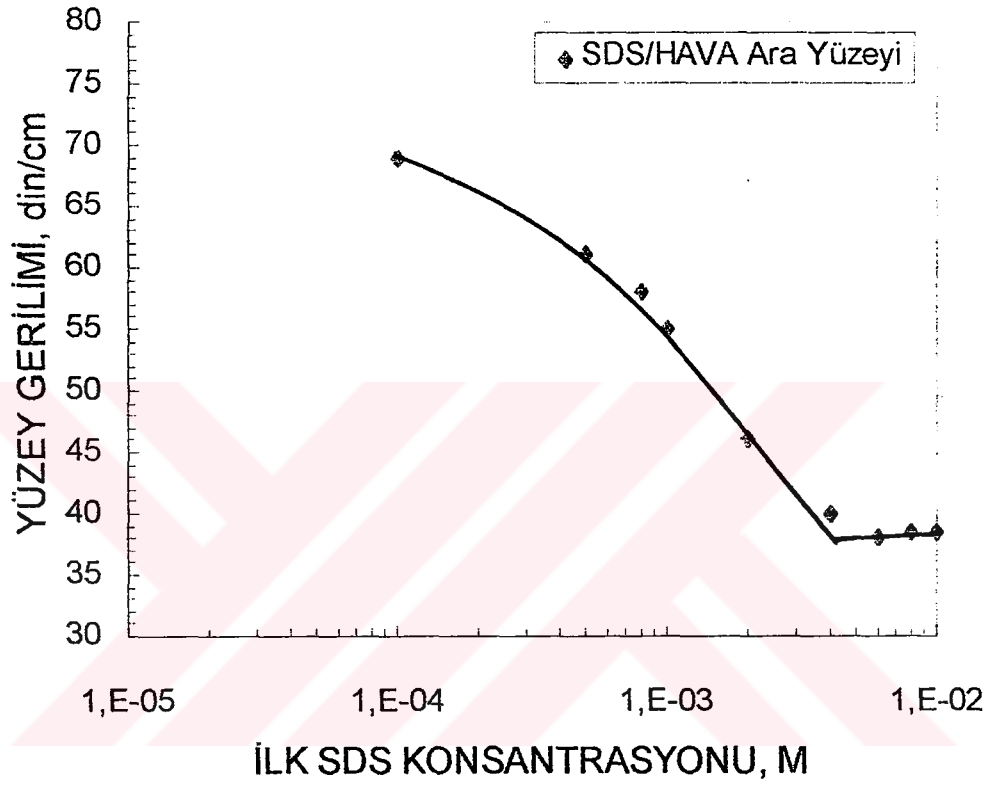
Şekil 5.10 %5 Katı Konsantrasyonu ve Tabii pH'da SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kahverengi Sepiyolit'in Zeta Potansiyeli Değişimi.



Şekil 5.11 Sepiyolit Yüzeyine Adsorplanan SDS'nin 25°C'deki Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 5.12 SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Sepiyolit/SDS Sisteminde 25°C’de Elde Edilen Abstraksiyon, Çökelek ve Adsorpsiyon İzotermi



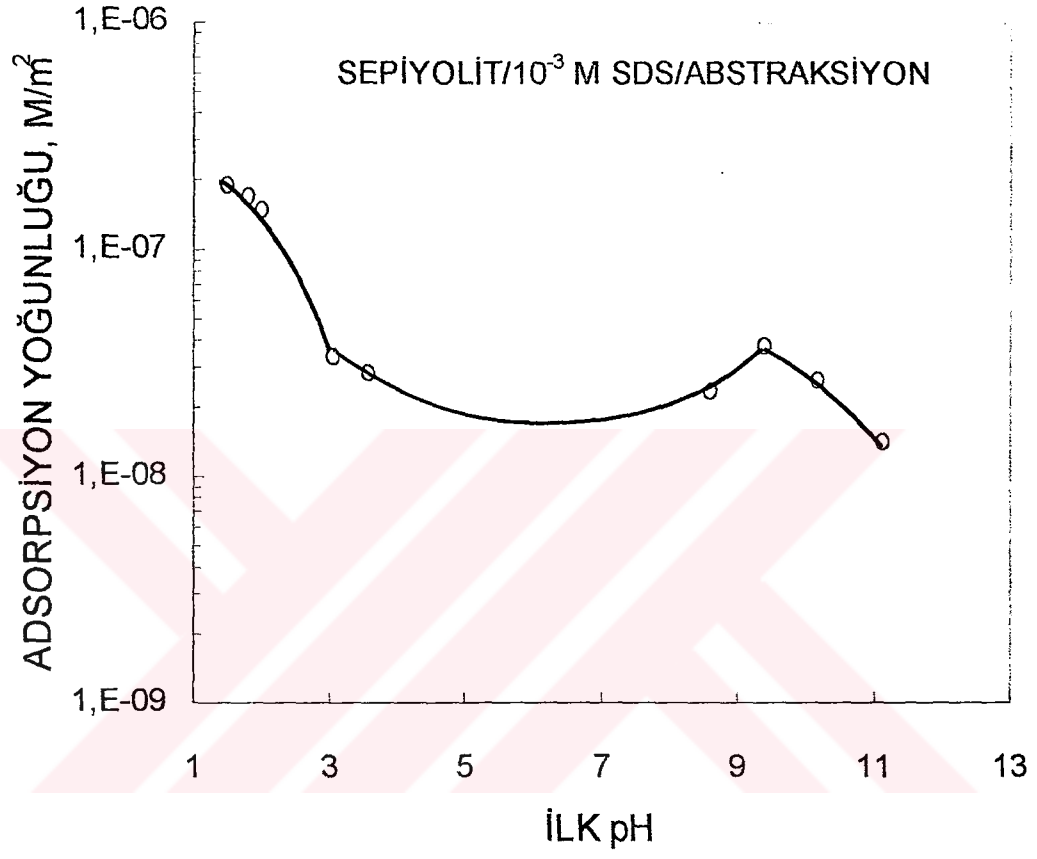
Şekil 5.13 SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Su/Hava Ara Yüzeyinde Ölçülen Yüzey Gerilimleri

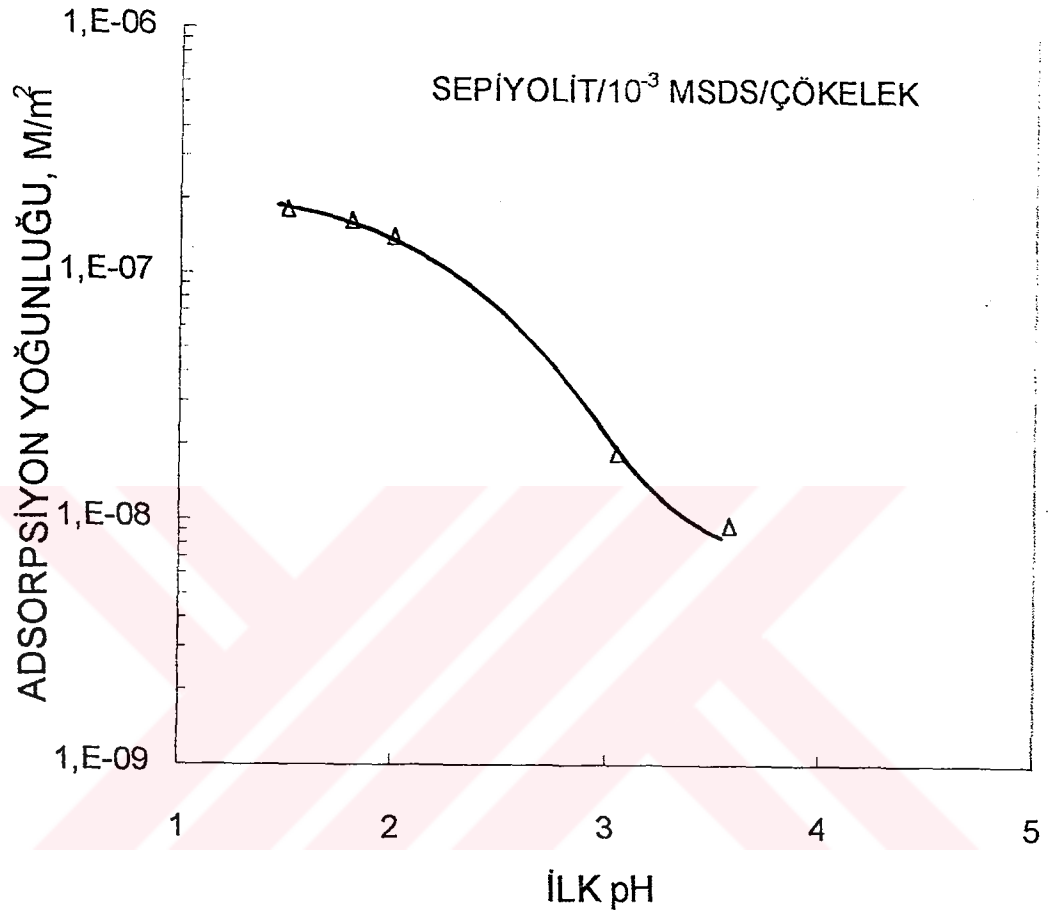
CMC'nin Na^+ , Ca^+ ve Mg^{+2} gibi iyonların varlığında belirgin bir şekilde düştüğü bilinmektedir (Shinoda, 1963). Sepiyolitten de çözeltiye Mg^{+2} ve diğer iyonların geçmesiyle CMC'nin düşmesi gerekmektedir. Fakat bu çalışmada elde edilen CMC değeri ($4,60 \cdot 10^{-3}$ M) literatürde verilen $8 \cdot 10^{-3}$ M değerinden oldukça düşüktür. Sistemde çözeltiye geçen serbest haldeki Mg iyonları çözeltideki serbest haldeki SDS iyonları ile $\text{Mg}(\text{DDS})_2$ çökeleğini yapmakta ve dolayısıyla çözeltideki serbest SDS konsantrasyonunu da azaltmaktadır. Adsorpsiyon izoterminin plato başlangıç noktası ile su içinde ölçülen SDS'ın CMC noktası kabaca çakışmaktadır. Bu noktadan sonra ortama ilave edilen SDS iyonları sepiyolit yüzeyine adsorplanma yerine bulkta toplanacaktır. Bu noktadan itibaren monomer aktivitesi sabit kalıp ilave edilecek her SDS molekülü misel oluşturacaktır.

5.2.4. pH Değişiminin Sepiyolitin Adsorpsiyon Yoğunluğuna Etkisi

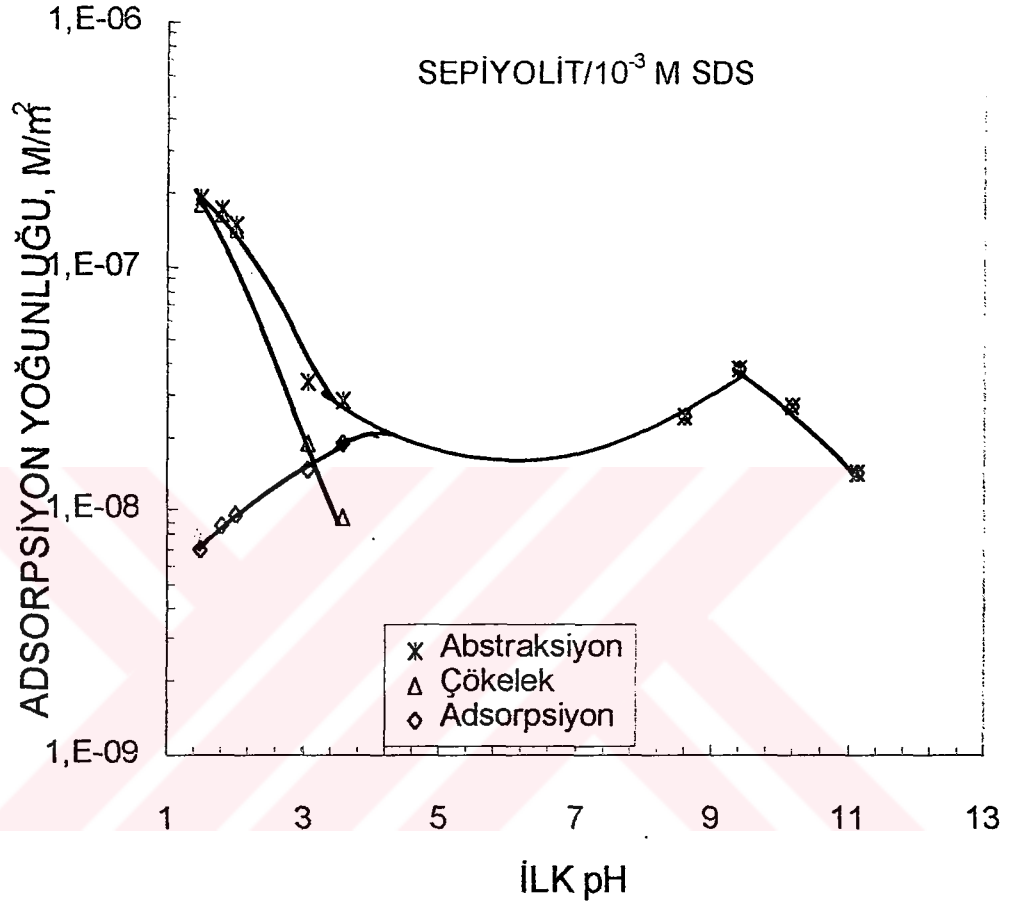
10^{-3} M sabit SDS konsantrasyonunda pH'ya bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde SDS'nin sepiyolitin yüzeyine adsorplanabilme yeteneği incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.14 (a), (b) ve (c)'de gösterilmiştir.

Şekil 5.14 (a) ve (b) de ilk pH'ya bağlı olarak abstraksiyon ve çökelek eğrileri sunulmaktadır. Şekil 5.14 (c)'de görüldüğü gibi sepiyolitin tabii pH'ı 8.5'dan aşağı inildikçe abstraksiyonun arttığı ve bu artışın yaklaşık pH=3.5'dan sonra hızlandığı görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalardan da bilindiği gibi sepiyolitin tabii pH'sından aşağı inildikçe çözeltiye geçen magnezyum iyon konsantrasyonu gittikçe artmakta ve bu değer pH=2'de yaklaşık $2 \cdot 10^{-2}$ M seviyelerine kadar çıkmaktadır (Kara, 1988). Düşük pH'larda ortamda magnezyum iyon konsantrasyonunun fazla olması sistemde çökelek olabileceği konusunda bizi şüphelendirmiş ve yapılan çökelek testleri sonucu sistemde çökelek olduğu tespit edilmiştir. Tabii pH'ın üstündeki pH'larda çökeleğe rastlanmamıştır. Çökelek etkisinin abstraksiyondan çıkarılmasıyla elde edilen adsorpsiyon izotermi Şekil 5.14 (c)'deki gibidir. Şekilden de görüldüğü gibi pH düştükçe adsorpsiyon azalmaktadır. Bu da sepiyolit/SDS sisteminde elektrostatik kuvvetlerin etkin olmadığını göstermektedir.





(b)



(c)

Şekil 5.14 Sepiyolit Yüzeyine Adsorplanan SDS'nin pH'ya Bağlı Olarak SDS'nin Sepiyolit Üzerine Adsorplanma Eğilimi (a) Abstraksiyon (b) Çökelek ve (c) Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon yoğunluğunun tabii pH'da maksimum sergilemesi adsorpsiyon mekanizmasının yine elektrostatik çekim kuvvetlerinden bağımsız olduğu ipucunu vermektedir.

Bu sonuçlar Şekil 5.15'de %5 katı konsantrasyonu ve 10^{-3} M SDS konsantrasyonu şartlarında yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde bulunan sıfır yük noktasının 5.6 iken, su içerisinde pH 6.2 elde edilmektedir. Anyonik bir reaktif olan SDS varlığında sepiyolit yüzeyinin negatifliğinin artması adsorpsiyon sonuçları ile uyum içindedir.

5.2.5. Isıl Aktivasyona Tabi Tutulmuş Sepiyolit Yüzeyine SDS Adsorpsiyonu

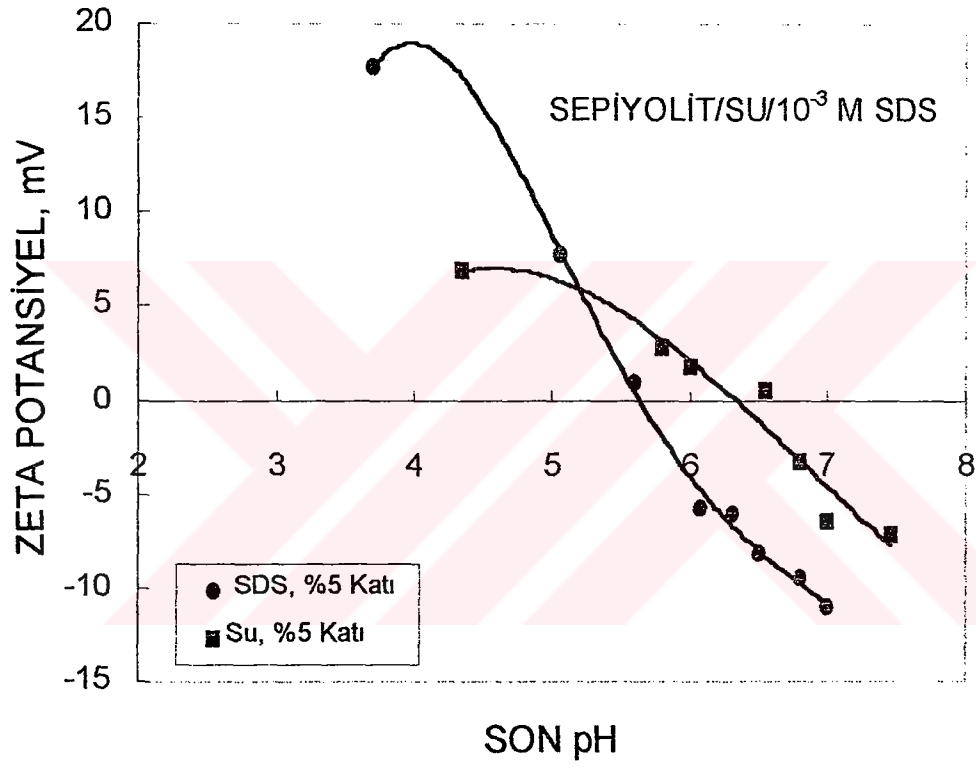
300°C'de ısı aktivasyona tabi tutulmuş sepiyolit yüzey alanında belirgin bir artış olmaktadır. Bunun sebebi sepiyolit yapısında meydana gelen değişikliklerdir. Daha önce yapılan çalışmalarda bunun nedeni, 200°C'ye kadar artan sıcaklıklarda sepiyolit yüzey alanındaki artış, makro gözeneklilikten mikrogözenekliliğe geçiş ve 300°C sıcaklıktan sonra ise sepiyolit bünyesindeki zeolitik ve kristal suyunu kaybetmesiyle açıklanmıştır. Sepiyolit yüzey alanı 300°C'de 235.5m²/g olarak bulunmuştur (Sabah, 1998).

Şekil 5.16'da ısı aktif sepiyolit abstraksiyon izoterm eğrisi orjinal sepiyolit ile karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Görüldüğü gibi ısı aktif sepiyolit için artan SDS konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğu giderek artmış fakat plato bölgesine ulaşamamıştır.

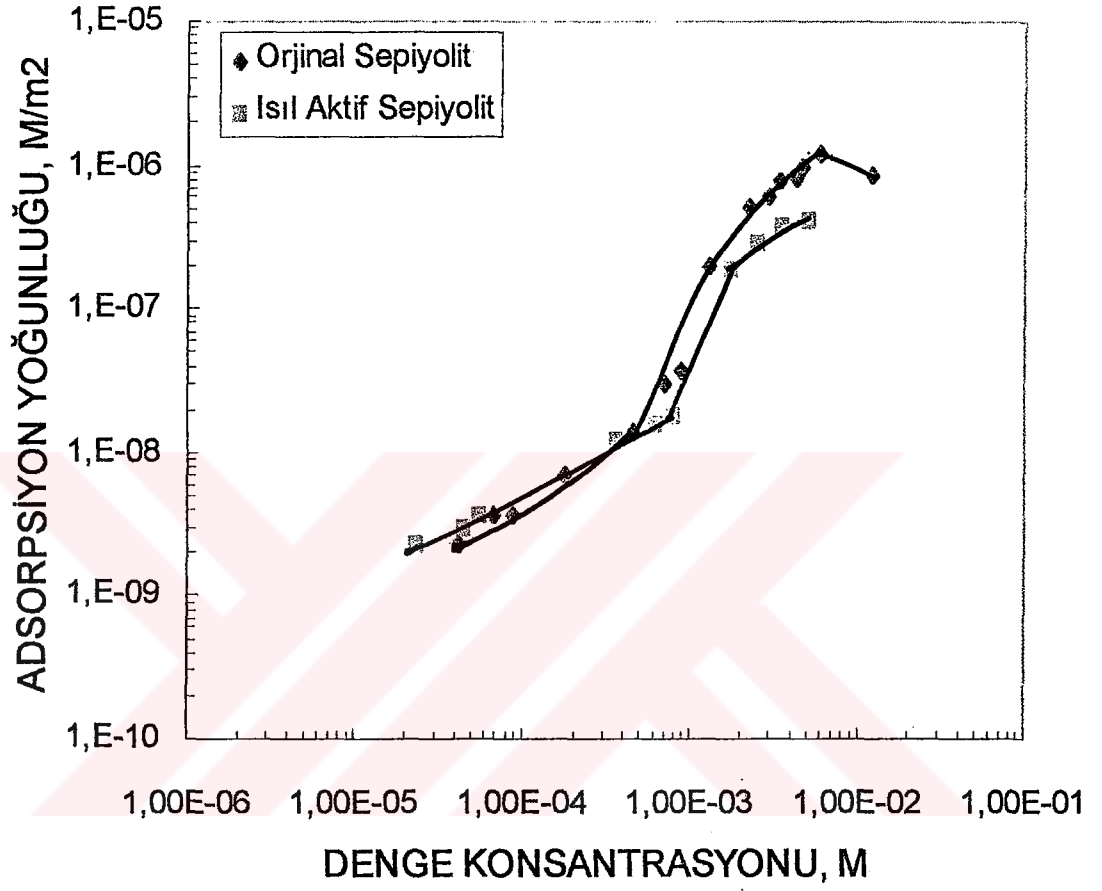
Isı aktivasyon ile sepiyolit yüzey alanında görülen artış, dış yüzeylerden çok iç yüzeylerde gerçekleşmektedir. Şekil 5.16'dan görüldüğü gibi ısı aktivasyonla sepiyolit yüzey alanı 4 kat artmasına rağmen adsorpsiyon yoğunluğunun azalması SDS moleküllerinin iç yüzeylerden çok dış yüzeylerde adsorplandığını göstermektedir. Bunun nedeni olarak sepiyolit bağli ve zeolitik suyunu kaybetmesi gösterilebilir.

Aktif sepiyolit tarafından adsorplanan SDS miktarı ($C_i - C_r$) açısından reel olarak artmaktadır. Adsorpsiyon yoğunluğunun azalmış gibi görünmesinin nedeni ($C_i - C_r$) değerinin orjinal sepiyolite göre daha büyük yüzey alanına bölünmesidir.

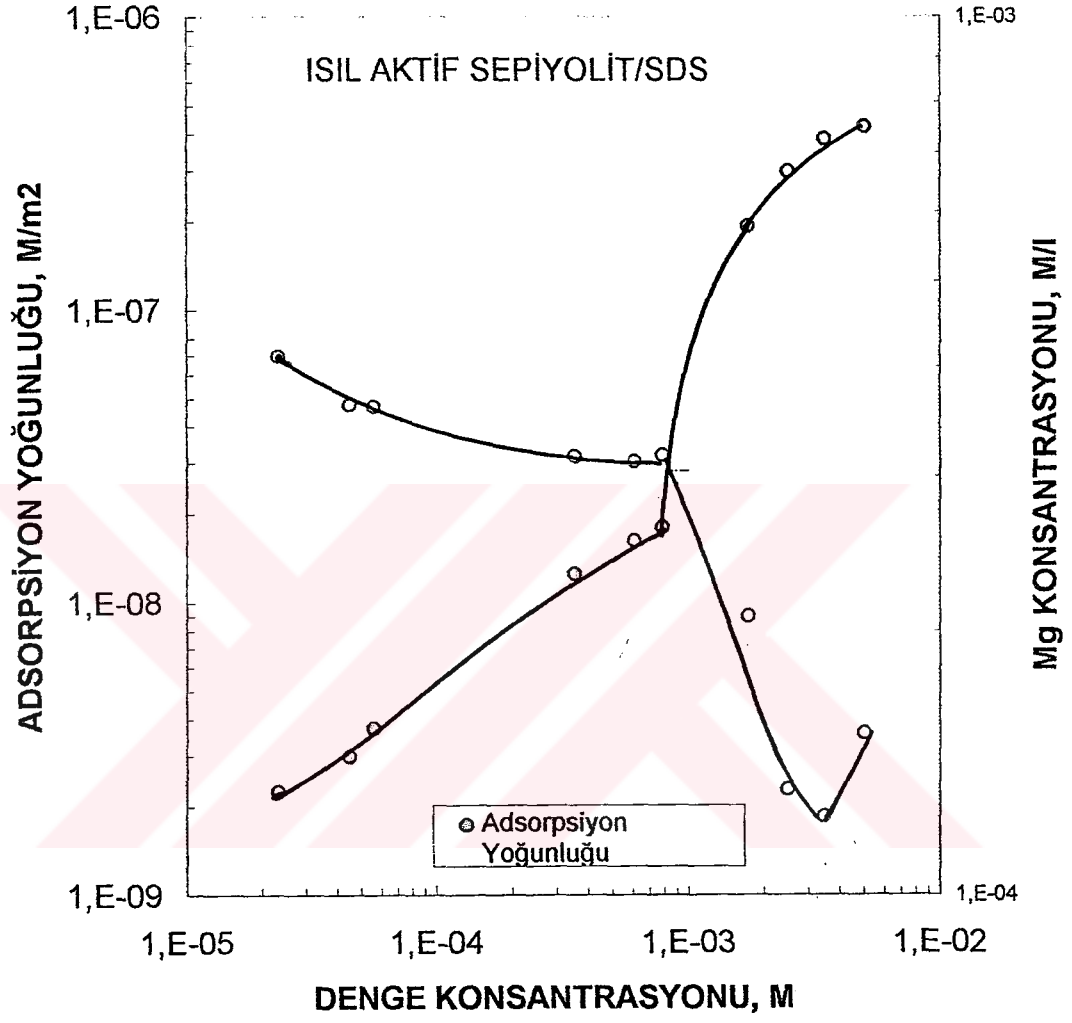
Süspansiyonların berrak çözeltilerinde yapılan Mg ölçümleri Şekil 5.17'de abstraksiyon yoğunluğuyla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüldüğü



Şekil 5.15 %5 Katı Konsantrasyonunda Hazırlanan Süspansiyonlarda pH Değişiminin Kahverengi Sepiyolit Zeta Potansiyeline Etkisi



Şekil 5.16 Orjinal ve Isıl Aktif Sepiyolitın 25°C'deki Abstraksiyon İzotermi



Şekil 5.17 Isıl Aktif Sepiyolit'in 25°C'deki Adsorpsiyon İzotermi ve Magnezyum Eğrisi

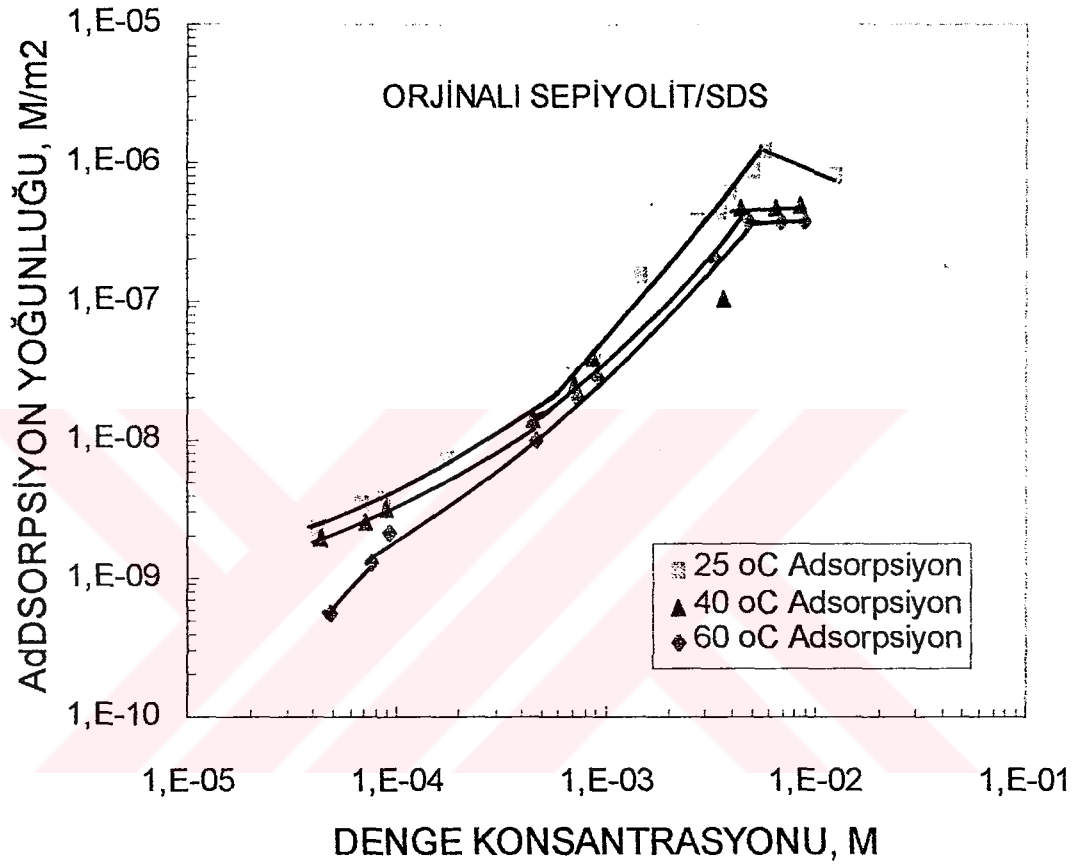
gibi yaklaşık 10^{-3} M SDS konsantrasyon değerine kadar Mg konsantrasyonunda marjinal bir düşüş, bu değerden sonra ise hızlı bir düşüş gözlenmektedir. Bu da 10^{-3} M SDS konsantrasyonunun üzerinde $Mg(DDS)_2$ çökeleğinin oluştuğunu göstermektedir (çökelek deneyleri yapılmamıştır).

5.2.6. Süspansiyon Sıcaklığının Etkisi

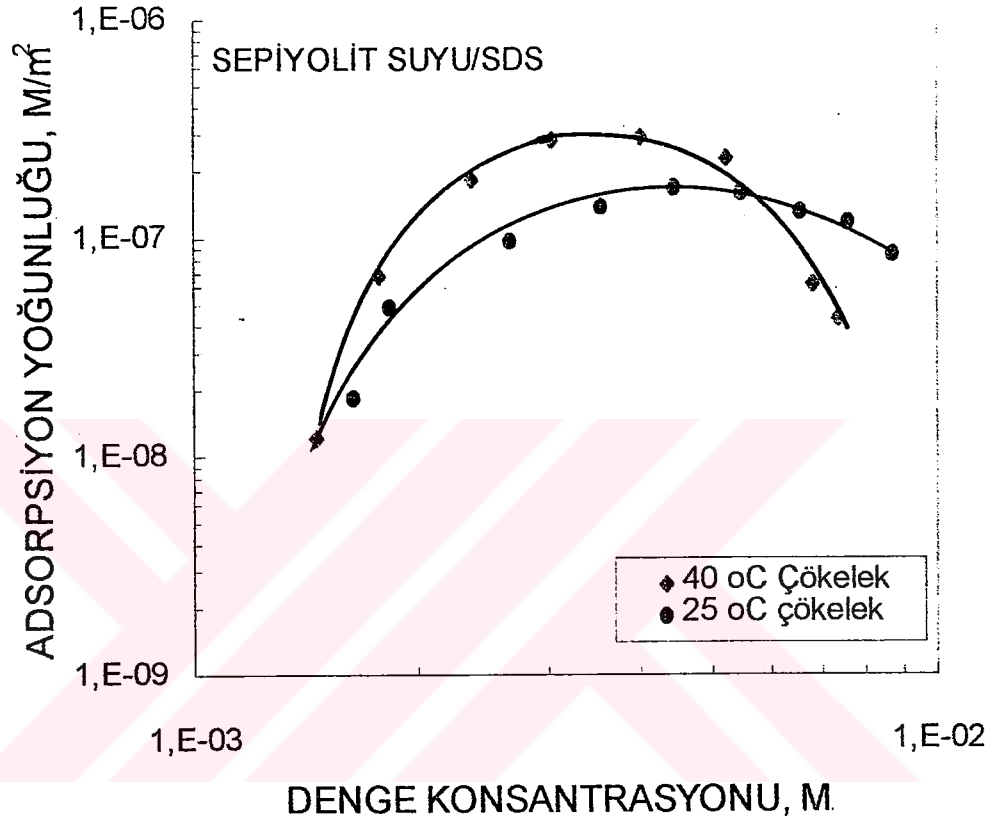
Süspansiyon sıcaklığının SDS/sepiyolit sisteminde adsorpsiyon yoğunluğuna etkisi 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Ortamın sıcaklığını ayarlamak için termostatlı sarsıntılı su banyosu kullanılmıştır. Orjinal sepiyolit yüzeyine SDS adsorpsiyonunun, süspansiyon (ortam) sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 5.18’de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, orjinal sepiyolit tarafından adsorplanan SDS miktarı, sıcaklık artışına bağlı olarak azalmaktadır.

25 °C ortam sıcaklığında yapılan adsorpsiyon deneylerinde çökelek oluştuğu bulunmuştu; bundan dolayı 40 ve 60°C ortam sıcaklıklarında da sistemde çökelek olup olmadığını anlamak için çökelek testleri yapılmış ve 40°C ortam sıcaklığında çökeleğe rastlanırken 60 °C ortam sıcaklığında çökeleğe rastlanmamıştır. Şekil 5.19 (a) ve(b)’de 25 ve 40°C’deki çökelek eğrileri iki farklı şekilde karşılaştırılmalı olarak gösterilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi çökelek oluşumunun başlangıç noktaları hemen hemen aynı iken bitiş noktaları farklıdır. 40°C’de çökelek oluşumu daha dar bir alanda olmakta fakat çökelek miktarı aynı alan içersinde 25°C’ye göre daha fazla olmaktadır. Eğer deneysel hata yoksa, sıcaklık arttıkça çökeleğin azalması gerekmektedir. Ancak magnezyum kaynağı olan sepiyolitten süspansiyon sıcaklığı arttıkça çözeltiye geçen magnezyum miktarı artmasına rağmen 60°C’de çökelek olmaması muhtemelen çözünürlük sabitinin artmasıyla açıklanabilir. Şekil 5.20’de 40 °C’deki abstraksiyon, çökelek ve adsorpsiyon izotermi bir arada görülmektedir.

Genellikle çözelti ısısının adsorpsiyona etkisi adsorpsiyon tipinin belirlenmesinde faydalı olmaktadır. Sıcaklık artışı ile azalan adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun; aksi ise kimyasal adsorpsiyonun varlığına işaretler. Ancak bunun aksi olabilen çok sayıda sistem literatürde mevcuttur. Kobaltın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda çözelti sıcaklığının 20°C’den 30°C’ye çıkarılmasıyla kobalt adsorpsiyonunun bir miktar arttığı bulunmuştur. Özellikle

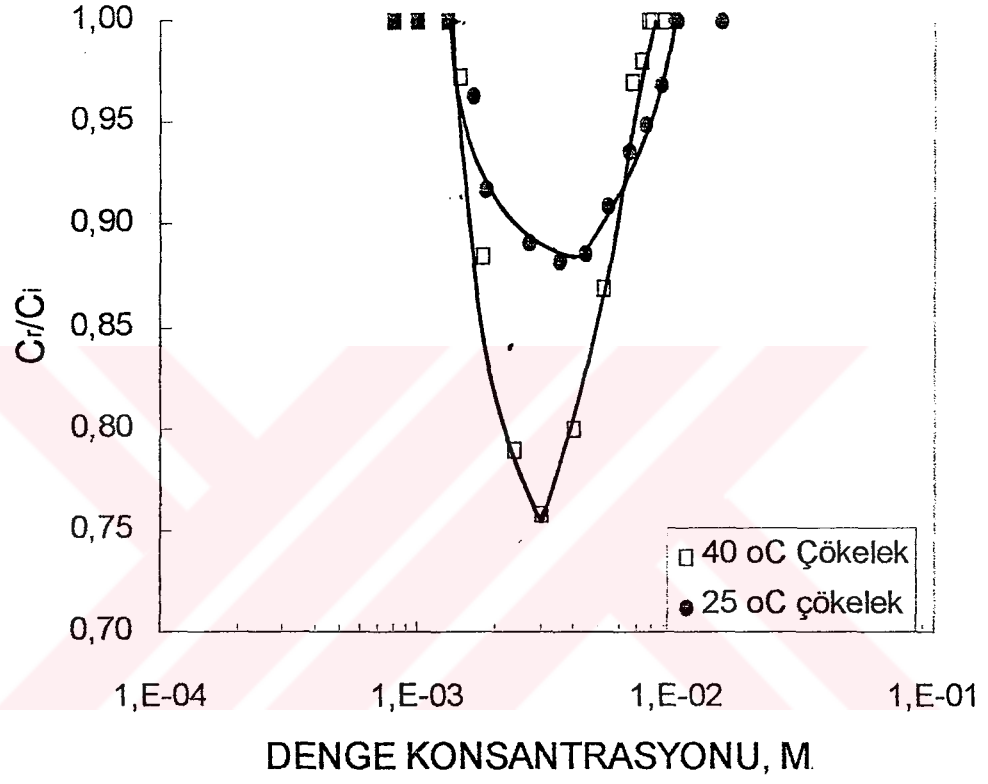


Şekil 5.18 Orjinal Sepiyolitın 25, 40 ve 60oC'e Ortam Sıcaklıklarındaki Adsorpsiyon İzotermi



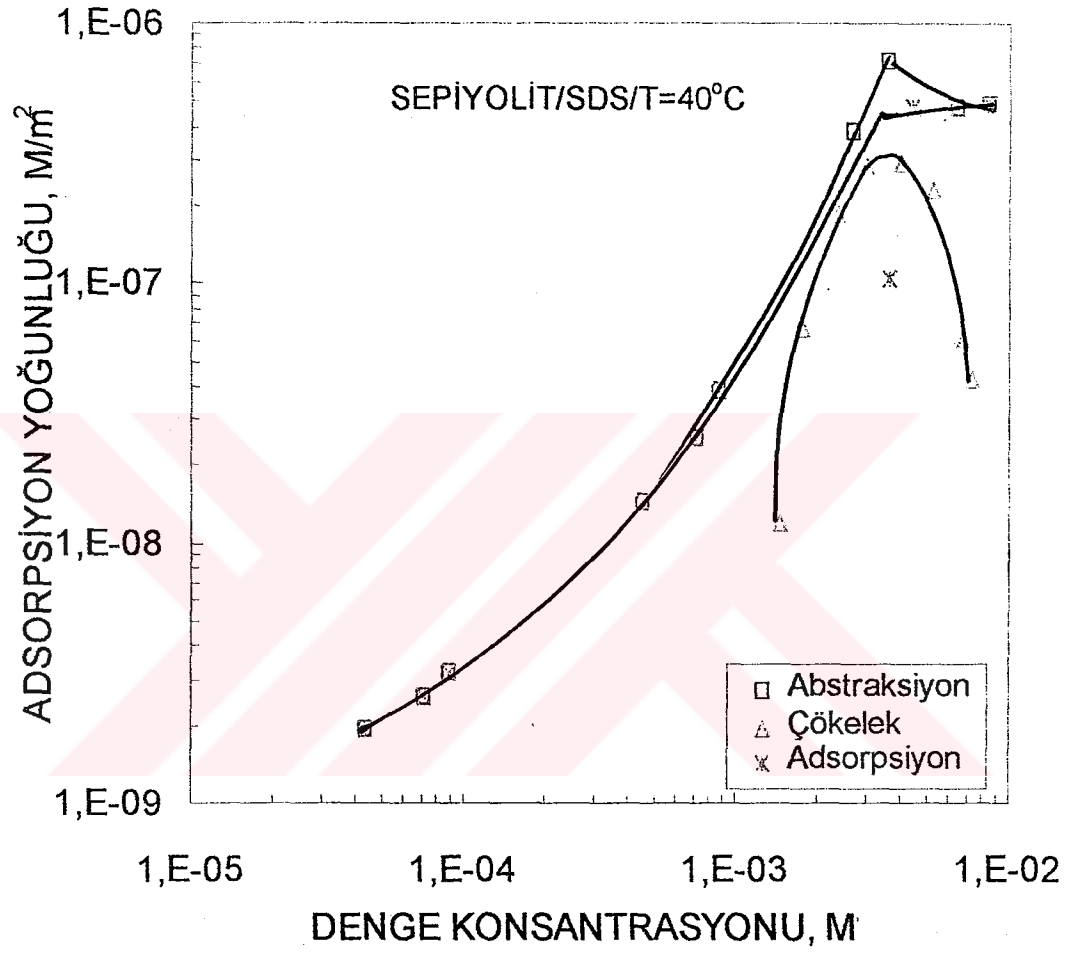
(a)

Şekil 5.19 40 ve 25°C'de Çökelek İçin Elde Edilen Çökelek İzotermi

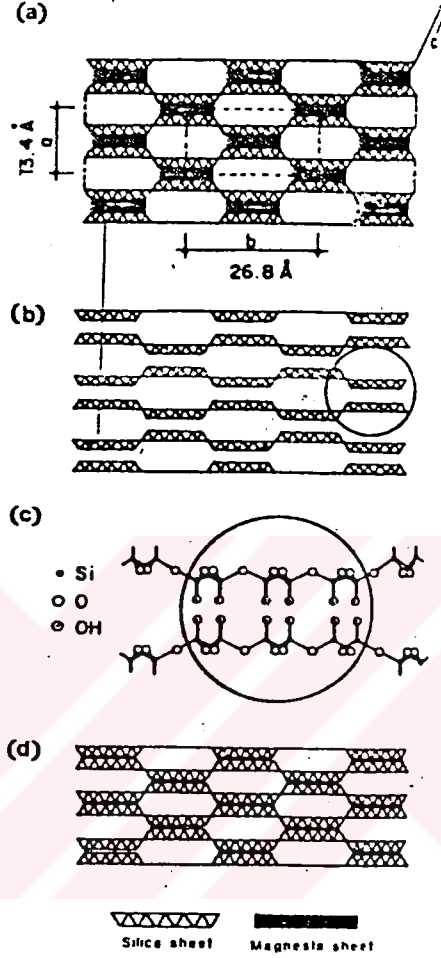


(b)

Şekil 5.19 40 ve 25°C'e Ortam Sıcaklıklarında Çökelme Oranını Gösteren C_r/C_i Değerine Göre Çökelek Eğrileri



Şekil 5.20 Orjinal Sepiyolitin 40°C'e Ortam Sıcaklığındaki Çeşitli İzotermi

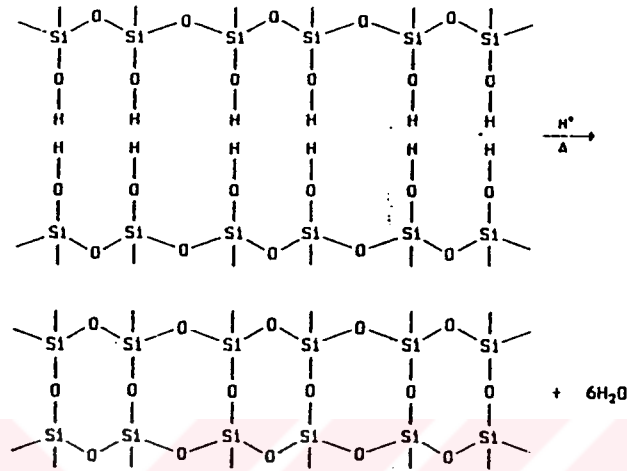


Şekil 5.21 Sepiyolit in asit ile aktivasyonunda muhtemel reaksiyon mekanizması
(Hernandez ve diğ., 1986)

Burada;

- (a) Brauner ve Preisinger modeline göre orjinal sepiyolit in 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şemasını,
- (b) Oktahedral tabakadaki magnezyum iyonlarının çözündüğünü,
- (c) Aktivasyon işleminden sonra oktahedral tabakadaki bir birim hücrede bulunan atomların projeksiyonu,
- (d) İkinci reaksiyondan sonra silanol gruplarının yoğunlaşmasıyla tetrahedral tabakadaki meydana gelen yapısal değişikliği göstermektedir. Son durum, oktahedral yüzeylerin değişmesi ile bünyesinde bol miktarda silanol grupları

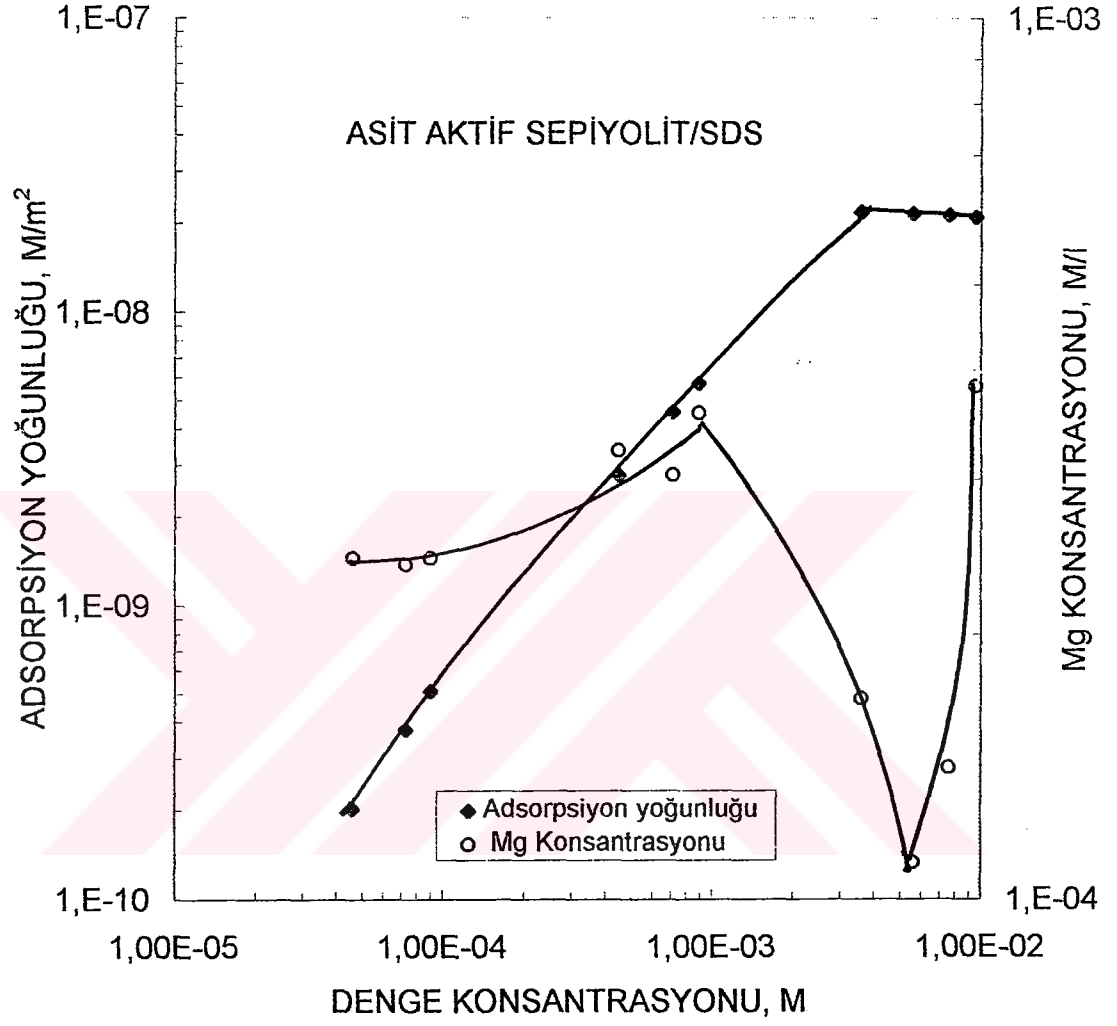
bulunduran aktif adsorban bölgelerin oluştuğunu göstermektedir. Bu yüzeylerde yer alan silanol grupları, daha sonra yoğunlaşma reaksiyonuna uğrayarak muhtemelen siloksan'a dönüşebilirler. Şöyle ki;



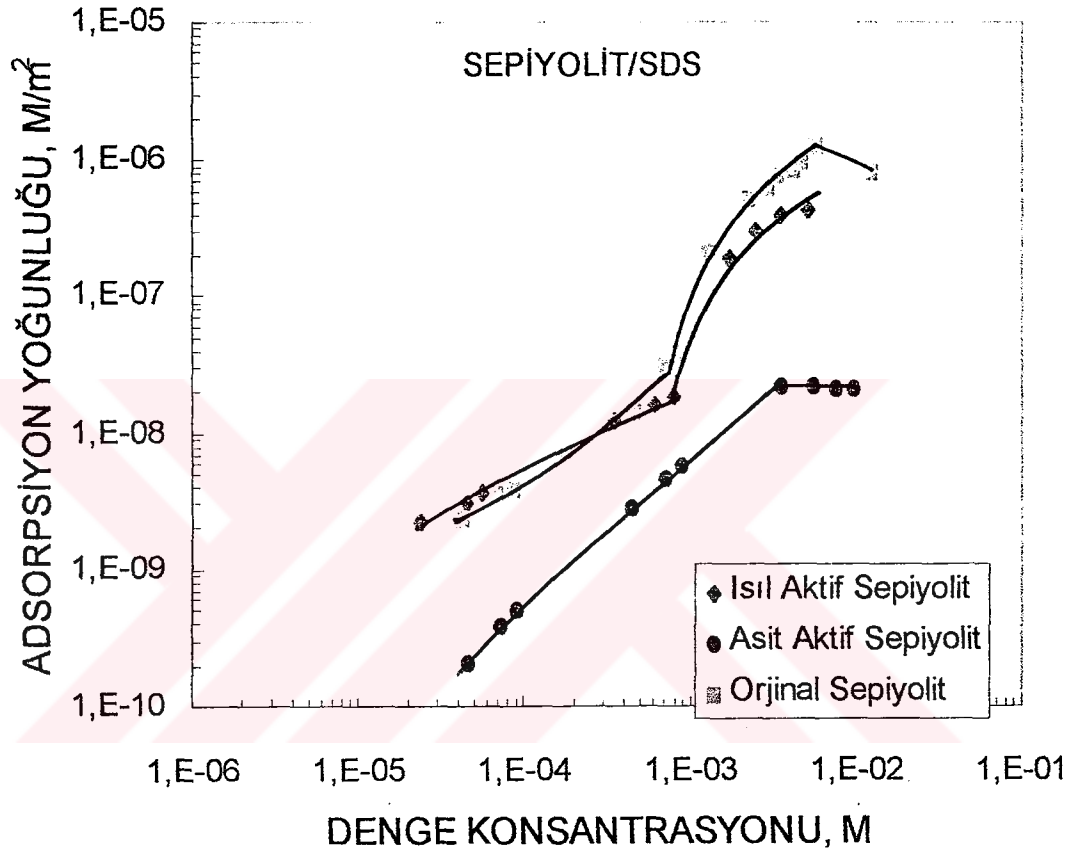
Sepiyolitın asit ile aktivasyonunda, çözünme şartlarına (asit konsatrasyonu ve tipi, reaksiyon ısısı) ve reaksiyon sonrasında oluşan silanol gruplarının yoğunlaşmasına bağlı olarak, mikrogözeneklilik, özgül yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi gibi çok farklı yapısal parametreler elde edilebilmektedir.

Şekil 5.22, 1N nitrik asitle (HNO₃) ile aktive edilen ve böylelikle yüzey alanı 380. 7 m²/g'a ulaşan sepiyolitın yüzeyine adsorplanan SDS'nin 25°C'deki abstraksiyon izotermini göstermektedir. Berrak çözeltilerde okunan Mg⁺² iyon konsantrasyonları değerleri de adsorpsiyon yoğunluğuyla karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.22'de, yine orjinal, ısıt ve asit aktive edilmiş sepiyolitın adsorpsiyon yoğunlukları karşılaştırılmalı olarak Şekil 5.23'de gösterilmektedir.

Çözeltideki Mg iyonu konsantrasyonu SDS konsantrasyonu arttıkça artmakta çökeleğin oluşmasıyla birlikte Mg iyon konsantrasyonu minumum sergilemektedir (Şekil 5.22). Normal şartlarda, asit aktivasyona tabi tutulmuş sepiyolitın oktahedral tabakasındaki Mg iyonları çözünerek oktahedral yapının çökmesine neden olurlar. Buna rağmen Mg iyonlarının çözeltideki miktarının değişmediği hatta arttığı



Şekil 5.22 Asit Aktif Sepiyolit'in 25°C'deki Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 5.23 Orjinal, Isıl ve Asit Aktif Sepiyolit'in $25^{\circ}C$ 'deki Abstraksiyon İzotermeleri

görülmektedir. Buna karşılık Mg iyonunun I. bölgede artışı, deneysel bir hata olmadığı takdirde izahı güçtür.

Şekil 5.22’de asit ile aktive edilen sepiyolit en yüksek yüzey alanı vermesine rağmen adsorpsiyon yoğunluğu, orjinal ve ısıtılmış sepiyolite göre büyük oranlarda düşüş göstermektedir.

Sepiyolit asit ile aktivasyonu sonucu elde edilen özgül yüzey alanı (380.7 m²/g), orjinal sepiyolit özgül yüzey alanından (68 m²/g) yaklaşık 5.5 kat daha fazla olmasına rağmen SDS’nin düşük yoğunluklarda adsorplanmasının nedeni, muhtemelen tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşan ve lif eksenine boyunca uzanan silanol (Si-OH) gruplarının sayısı ve mikrogözeneklerin özgül yüzey alanı üzerine etkisinin mezogözeneklere göre daha fazla olmasıdır.

5.2.8. Katı Yüzeyine Reaktif Adsorpsiyonun Termodinamik Esasları

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi adsorpsiyonu belirleyen en önemli parametre adsorpsiyon enerjisi (ΔG°) dir. Herhangi bir kimyasal elamanın ara yüzeyde konsantrasyonuna adsorpsiyon adı verilir. Elamanların taşınması için gerekli başlıca mekanizma difüzyondur. Fiziksel adsorpsiyon daima ekzotermik olup entalpi (ΔH) daima sıfırdan küçüktür. Adsorpsiyon olayı kısaca denklem (5.5)’deki gibi özetlenebilir.



ΔG° değeri genel adsorpsiyon denkleminde faydalanılarak hesaplanabilir. Genel adsorpsiyon denklemi (5.6) ve reaktifin çok düşük konsantrasyonlarda adsorplanabilirliği (5.7) aşağıda verilmektedir.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} * e^{-2a\theta} = K * C \quad (5.6)$$

$$K = \frac{1}{55.5} * e^{-\Delta G^{\circ}/RT} \quad (5.7)$$

Denklemlerde :

K : Reaktifin çok düşük konsantrasyonlarda adsorplanabilirliği

C : Reaktif konsantrasyonu (M)

a : Yanal (lateral) etkileşim katsayısı

θ : Yüzeyin reaktiflen kaplanma derecesi ($\Gamma/\Gamma_{\max}$)

n : Boyut oranı (Reaktif molekülünün kesit alanı/Su molekülünün kesit alanı)

R : Gaz sabiti (8.1314)

T : Adsorpsiyon ısısı (Kelvin, 273+ °C)

* θ : Her bir adsorpsiyon değerinin, adsorpsiyon eğrilerinin maksimuma (plato) ulaştığı değerlere oranlanarak bulunur.

** n : SDS molekülü yaklaşık olarak 30 °Å²'dir. Bu değer kesit alanı yaklaşık 12.5 °Å² olan su molekülüne oranı n değerini verir.

Adsorpsiyon enerjilerinin ΔG° hesaplanmasında Frumkin, Uyarlanmış Frumkin, Langmuir ve Flory-Huggins adsorpsiyon modellerinden faydalanılmıştır. Adsorpsiyon verileri bu modellere uyduğu takdirde belirlenen n ve K değerleri denklem (5.6) ve (5.7)'de yerlerine konarak ΔG° hesaplanabilir. Söz konusu modeller aşağıda sırası ile verilmektedir.

Frumkin Modeli

(5.6) no'lu denklem, n = 1 alındığında aşağıda verilen Frumkin modeline dönüşür.

$$\ln\left(\frac{\theta}{C*(1-\theta)}\right) = 2a\theta + \ln K \quad (5.8)$$

Uyarlanmış Frumkin Modeli

(5.6) no'lu denklem, $n = 2$ alındığında aşağıda eşitliği verilen uyarlanmış Frumkin modeline dönüşür.

$$\ln\left(\frac{\theta}{C^*(1-\theta)^2}\right) = 2a\theta + \ln K \quad (5.9)$$

Langmuir Modeli

(5.6) no'lu denklem, $n = 1$ ve yanıl etkileşim katsayısı ($a=0$) alındığında aşağıda eşitliği verilen Langmuir modeline dönüşür.

$$\ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)}\right) = \ln C + \ln K \quad (5.10)$$

Flory-Huggins Modeli

(5.6) no'lu denklem, $n = 2$ ve yanıl etkileşim katsayısı ($a=0$) alındığında aşağıda eşitliği verilen Flory-Huggins modeline dönüşür.

$$\ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)^2}\right) = \ln C + \ln K \quad (5.11)$$

Yukarıdaki dört modelin uygulanması ile elde edilen sonuçlardan sadece sepiyolit/SDS sisteminin Uyarlanmış-Frumkin modelinin uygulanması ile elde edilen hesaplamalar sunulacaktır.

Buna göre; orjinal sepiyolitın 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarda, SDS ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (5.9)'a uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri θ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 5.24'de verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden $2a$ değerleri ve y eksenini kestiği noktadan ise K değerleri tespit edilmiştir. Buradan hareketle :

25 °C'de,	2a = 3.67	K = 3.74
40 °C'de,	2a = 10.48	K = 3.68
60 °C'de,	2a = 12.81	K = 3.44

K değerleri (5.7) no'lu denklemde yerine konursa,

$$25\text{ °C'de,} \quad 3.74 = \frac{1}{555} e^{(-\Delta G^\circ / 8.1314 \cdot 298)}$$

$$\Delta G^\circ = -12929 \text{ joule/mol}$$

$$40\text{ °C'de} \quad 3.68 = \frac{1}{555} e^{(-\Delta G^\circ / 8.1314 \cdot 313)}$$

$$\Delta G^\circ = -13538 \text{ joule/mol}$$

$$60\text{ °C'DE} \quad 3.44 = \frac{1}{555} e^{(-\Delta G^\circ / 8.1314 \cdot 333)}$$

$$\Delta G^\circ = -14220 \text{ joule/mol}$$

Kendiliğinden oluşan bir reaksiyonda :

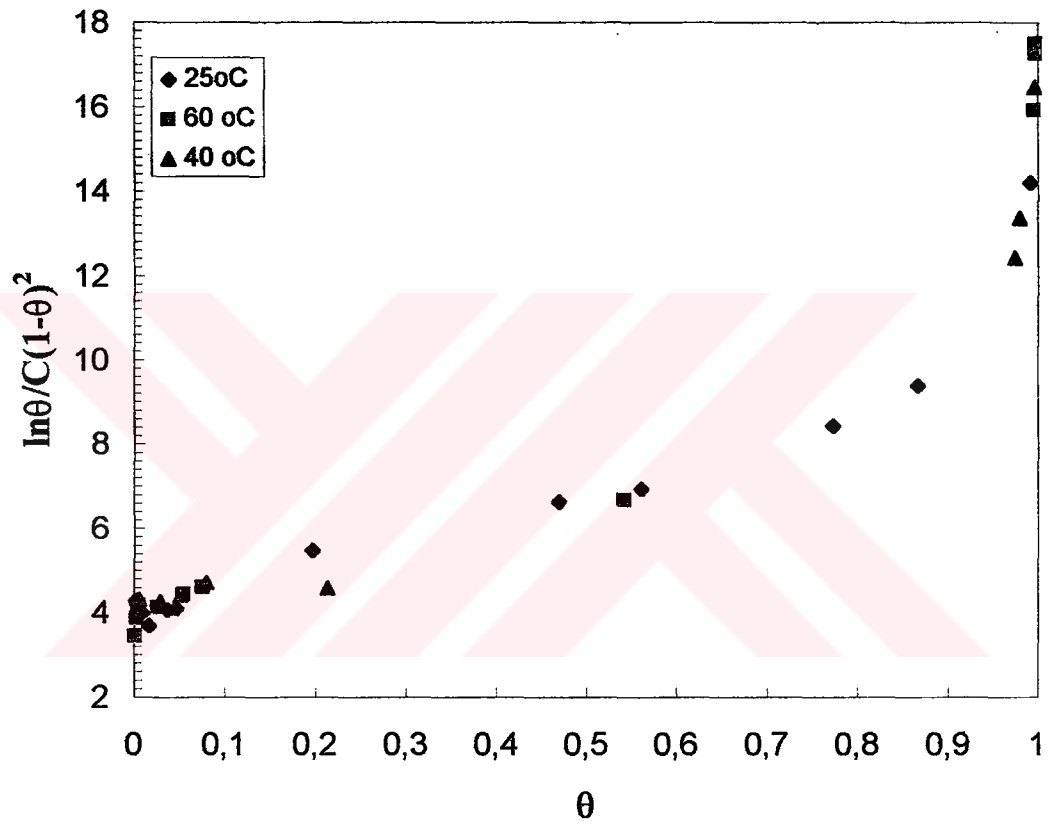
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S < 0 \quad (5.12)$$

fakat entropi $\Delta S < 0$ olduğu için

- $T\Delta S > 0$ olmalıdır.

Bu nedenle $\Delta H^\circ < 0$ yani ekzotermiktir.

Adsorpsiyon türünün belirlenmesinde önemli bir termodinamik parametre olan adsorpsiyon ısı (ΔH°), elde edilen verilerin ışığında Clausius Clapeyron denkleminden yararlanılarak bulunabilir. Clausius Clapeyron denklemi aşağıda verilmektedir (Çelik ve Yoon, 1991).



Şekil 5.24 Uyarlanmış Frumkin modeline göre sepiyolit/SDS adsorpsiyon izoterm eğrilerinden elde edilen sonuçlar

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (5.14)$$

Bu denklemden hareketle SDS için $\ln K$ 'nın $1/T$ 'nin bir fonksiyonu olarak çizilmiş adsorpsiyon eğrisi Şekil 5.25'de görülmektedir.

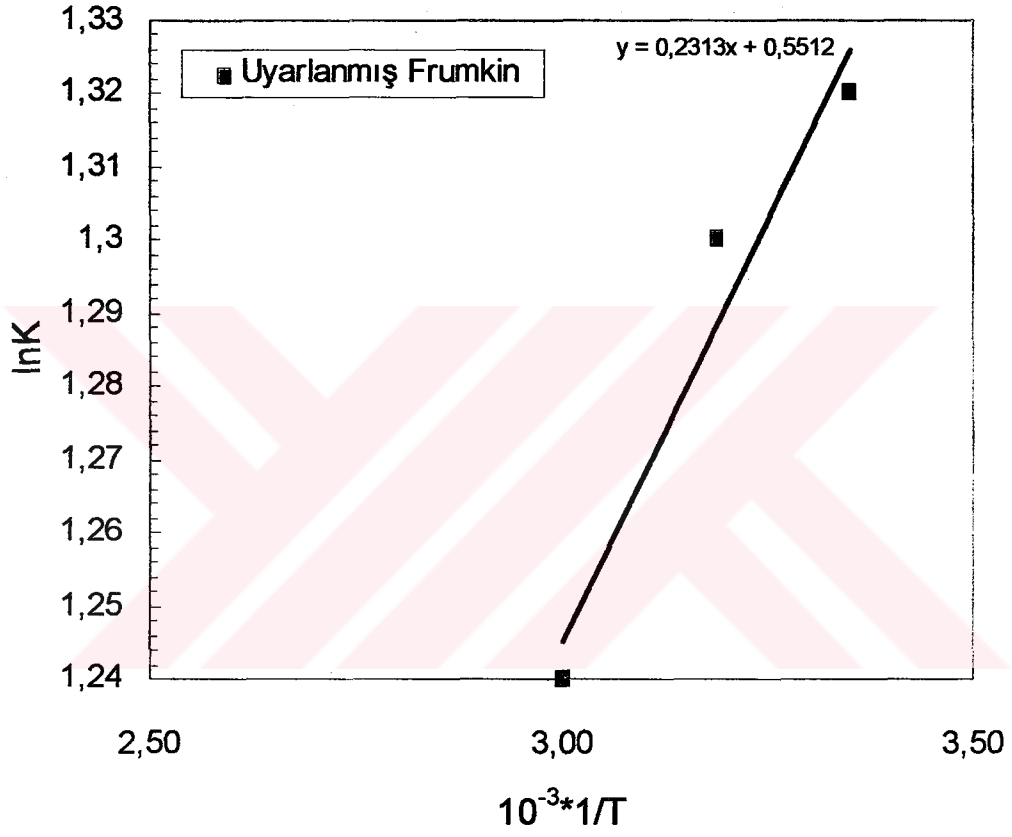
Bu eğriden elde edilen eğim değerleri, (5.9) no'lu denklemden yerine konulduğunda, Uyarlanmış Frumkin modeline ait ΔH° değeri bulunmuştur.

Buna göre :

$$\text{Uyarlanmış Frumkin Modelinde,} \quad 0.23 = \frac{-\Delta H^\circ}{8.1314} \Rightarrow \Delta H^\circ = -1.87 \text{ kJ / mol}$$

Frumkin ve Uyarlanmış Frumkin modellerinin aksine Langmuir ve Flory-Huggins çok düşük ΔG° adsorpsiyon değerleri vermektedir. Bu durumda uyarlanmış Frumkin modelinde $n=2$ değerini kullandığı için mevcut modeller arasında en iyi tahmini yaptığı sanılmaktadır. Bu kabule göre elde edilen $\Delta G^\circ = -14.22/4.18 = -3.40$ Kcal/mol yaklaşık değeri büyüklük olarak fiziksel adsorpsiyon sergileyen sistemler için görülen tipik özelliklerdendir. Bir adsorpsiyon olayının fiziksel veya kimyasal olduğunu belirleyen asıl termodinamik büyüklük (ΔH°) adsorpsiyon entalpisidir.

Bilindiği gibi adsorpsiyon olayının kendiliğinden olup olmadığını belirleyen serbest adsorpsiyon enerjisi entalpik ve entropik olmak üzere iki katkıdan meydana gelmektedir. Uyarlanmış Frumkin modeline göre entalpik katkı (ΔH°) tüm adsorpsiyon enerjisi dikkate alındığında çok küçük bir oranı teşkil etmektedir. Buna mukabil ($-T\Delta S^\circ$) olarak tanımlanan entropik katkı ise yaklaşık serbest adsorpsiyon enerjisine eşittir. Bu yüzden sepiyolit/SDS sisteminde SDS'nin sepiyolit üzerine adsorplanma mekanizmasının entropi güdümlü olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon ısısının 2 Kcal/mol'den düşük olması da adsorpsiyonun fiziksel olduğunun bir kanıtıdır. Diğer önemli bir durum yanıl etkileşim katsayısında (a) görülen değişimdir. a 'nın işaretinin negatif olması genellikle polar kısımlarının birbirleriyle etkileşimde bulunduklarını, a 'nın pozitif olması ise itildiklerini belirtmektedir. a değerlerinin mutlak değerce büyük ve küçük olması etkileşimin şiddetini göstermektedir (Çelik ve



Şekil 5.25 Sepiyolit/SDS Sisteminde $\ln K$ 'nın $1/T$ 'nin Fonksiyonu Olarak Çizilen Adsorpsiyon Eğrisi

Yoon, 1991). Bulunan a değerlerinin pozitif olması sepiyolit yüzeyinde adsorbe olan SDS moleküllerinin birbirini ittiğini göstermektedir.

5.2.9 SDS'nin Sepiyolit Üzerine Adsorplanma Mekanizması

Serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°) fiziksel adsorpsiyon sergileyen sistemlerde çeşitli katkılardan meydana gelmiştir.

$$\Delta G^\circ_{\text{ads.}} = \Delta G^\circ_{\text{elekt.}} + \Delta G^\circ_{\text{iyon değ.}} + \Delta G^\circ_{\text{hid. bağ.}} + \dots$$

Burada $\Delta G^\circ_{\text{elekt.}}$, SDS molekülünün karşıt yüklü sepiyolite elektrostatik kuvvetlerle yapışmasına, $\Delta G^\circ_{\text{iyon değ.}}$ SDS ile magnezyum iyonu arasındaki değişimin sonucunda meydana gelen adsorpsiyona, $\Delta G^\circ_{\text{hid. bağ.}}$ zeolitik su veya bağlı su arasında hidrojen bağı veya koordinasyon bağı oluşumunu temsil etmektedir.

Elde edilen tüm verilerin ışığında ve yapılan çalışmalar da gözönünde tutularak SDS'nin sepiyolit yüzeyine iki şekilde adsorplanması mümkündür. SO_4^- iyonundaki O^- ile bağlı suyun hidrojeni arasında hidrojen bağı ve oktahedral tabakadaki Mg iyonu ile SO_3^- arasındaki elektrostatik çekim kuvveti olarak önerilmektedir.

Ancak pH'ya bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri pH düştükçe adsorpsiyonun artmadığını elektrostatik çekim kuvvetinin etkin olmadığını göstermektedir. Yine çözelti içerisinde yapılan Mg ölçümlerinde iyon değiştirme mekanizmasının mümkün olmayacağı tesbit edilmiştir. Bu durumda sülfat iyonunun oksijeni ile zeolitik veya bağlı sudaki H^+ iyonu arasında hidrojen bağı oluşumu en akılcı bağ şekili olarak gözükmektedir. Nitekim elde edilen 1.87 Kcal/mol ΔH adsorpsiyon ısı değeri de hidrojen bağı için literatürde verilen 1-2 Kcal/mol değeri ile uyum içindedir (Israelvici, 1995).

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sepiyolit yüzey kimyasını incelemeye yönelik olan bu çalışmada elde edilen sonuçlar özet olarak aşağıda sunulmaktadır.

1. Sepiyolit süspansiyonlarının pH profili tabii, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı olarak yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda sepiyolit denge pH'sına (pH=8.5) yaklaşık 18 dakikada ulaşmaktadır. Buna karşılık pH'sı 3'e ayarlanan süspansiyon 6 dakika içinde pH=8.4'e ve 14 dakika sonra pH=8.5'a ulaşmaktadır. Bunu takip eden zaman diliminde de denge pH'sında herhangi bir değişiklik görülmemiştir. pH=11'e ayarlanmış süspansiyon ise ancak 3.5 saat içinde pH=8.5'a düşmektedir. Sonuç olarak, sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda pH=8.5 civarında tampon bir pH oluşturduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, tabii pH'da 3.10^{-4} M olan Mg çözünürlüğü pH düştükçe artmakta ve pH=2 civarında yaklaşık 2.10^{-2} M seviyelerine yükselmektedir. Bu hızlı çözünürlükten dolayı pH=8'in altında yapılan ölçümlerde sepiyolit süspansiyonlarında sürekli olarak pH kontrolü yapılması gerektiği tesbit edilmiştir.

2. Kahverengi sepiyolit pH'ya göre değişimi, iki farklı katı konsantrasyonunda yapılmış, sıfır yük noktaları, %0.2 ve %5 katı konsantrasyonlarında sırasıyla pH=3.2 ve 6.3 olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada %0.2 katı konsantrasyonu zeta potansiyel ölçümlerinde tipik bir ölçümü temsil ederken, %5 katı konsantrasyonu ise gerçek (in-situ) adsorpsiyon deneyinden alınan bir süspansiyonun zeta potansiyelini temsil etmektedir. Sıfır yük noktasının (syn) altındaki pH'larda yüzey elektrik yükü pozitif işaretli, üstündeki pH'larda ise negatif işaretlidir.

Sıfır yük noktalarındaki bu farklılık, artan katı konsantrasyonu sonucu süspansiyon içinde artan magnezyum iyon konsantrasyonu ve buna bağlı olarak ortamın artan viskozitesi ile açıklanması mümkündür.

3. Sepiyolit yüzeyine SDS adsorpsiyonu volumetrik (titrasyon) yöntemiyle incelenmiştir. Katı konsantrasyonu ve kıvam süresi gibi parametrelerin adsorpsiyon yoğunluğuna etkileri, bir başka ifade ile adsorpsiyon işlemi için gerekli olan parametrelerin optimizasyonu ilk başta belirlenmiş ve bundan sonra yapılacak adsorpsiyon deneylerinde bu parametreler kullanılmıştır.

- Katı konsantrasyonunun adsorpsiyon yoğunluğuna etkisi incelenmiş ve optimum konsantrasyon 50mg/ml olarak belirlenmiştir.
- Kıvam süresinin adsorpsiyon yoğunluğuna oda sıcaklığında etkisi incelenmiş ve optimum sürenin 15 dakika olduğu tesbit edilmiş fakat daha önce yapılan çalışmalarla paralellik arz etmesi ve uç pH veya konsantrasyon değerlerinden etkilenmemesi için kıvam süresi 2 saat olarak kabul edilmiştir.

4. SDS ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde orjinal sepiyolit tarafından adsorplanan SDS'nin maksimum miktarının $8,65 \cdot 10^{-7}$ M/m² olduğu tesbit edilmiş ve izoterm eğrisinin plato oluşturduğu bu noktada süspansiyonun denge konsantrasyonunun $5,06 \cdot 10^{-3}$ mol olduğu bulunmuştur. Verilerin değerlendirilmesiyle hesaben bulunan reaktifin bir molekülünün orjinal sepiyolit üzerinde kapladığı alan 192 °A²'dir. Zincir yapıya sahip SDS polar kısmının kesit alanı 30 A² dir. SDS nin sepiolit tarafından adsordlanma derecesi $\theta=0.16$ olmaktadır. Bu durum, SDS nin orjinal sepiyolit tarafından tek tabaka (monalayer) halinde adsorblanmadığını göstermektedir.

5. Orjinal Sepiyolitle oda sıcaklığında yapılan adsorpsiyon deneylerinde SDS konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğunun da arttığı ve yaklaşık $5,06 \cdot 10^{-3}$ mol konsantrasyonundan sonra plato sergilemeye başladığı görülmüştür.

7. SDS/sepiyolit süspansiyonunda 25°C'e oda sıcaklığında Mg(DDS)₂ çökeleğinin olduğu gözlenmiştir. Yapılan çökelek deneyleri sonucu çökeleğin miktarı bulunmuş ve çökeleğin etkisinin abstraksiyondan giderilmesiyle gerçek adsorpsiyon yoğunlukları bulunmuştur. Yine sepiyolit SDS süspansiyonunun berrak kısımlarında yapılan Mg analizleri sonucu çözeltiye geçen Mg miktarları bulunmuş

buradan hareketle de aktivite sabitleri de dikkate alınarak sabitin $\text{Mg}(\text{DDS})_2$ çökeleğinin çözünürlük ($2,26 \cdot 10^{-10}$) olarak bulunmuştur.

8. SDS konsantrasyonuna bağlı olarak kahverengi sepiyolitın zeta potansiyelindeki değişim incelenmiş ve sepiyolitın tüm konsantrasyonlarda ölçülen potansiyelinin negatif olduğu ve negatifliğin, konsantrasyon arttıkça arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyon deneyleri tabii pH'da (8.5) yapıldığından sepiyolit yüzeyinin yükü negatiftir. SDS anyonik bir reaktif olduğu için sepiyolit yüzeyinde bulunan pozitif yüklere yapışarak yüzeyin negatifliğini artırmaktadır.

9. 10^{-3} M sabit SDS konsantrasyonunda pH'ya bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde SDS'nin sepiyolitın yüzeyine adsorplanabilme yeteneği incelenmiş ve sepiyolitın tabii pH'ı 8.5'dan aşağı inildikçe abstraksiyonun arttığı ve bu artışın yaklaşık pH=3.5'dan sonra hızlandığı görülmüştür. Bunun nedeni de sepiyolitın tabii pH'sından aşağı inildikçe çözeltiye geçen magnezyum iyon konsantrasyonunun gittikçe artması ve bunun sonucu olarak da sistemde çökelek oluşumunun artması ve adsorpsiyonun azaldığı kanısına varılmıştır. Tabii pH'ın üstündeki pH'larda çökelege rastlanmamıştır. Bu da sepiyolit/SDS sisteminde elektrostatik kuvvetlerin etkin olmadığını göstermektedir.

Adsorpsiyon yoğunluğunun tabii pH'da maksimum sergilemesi adsorpsiyon mekanizmasının yine elektrostatik çekim kuvvetlerinden bağımsız olduğu ipucunu vermektedir.

10. Isıl aktivasyon ile sepiyolitın yüzey alanında görülen artış, dış yüzeylerden çok iç yüzeylerde gerçekleşmektedir. Isıl aktivasyonla sepiyolitın yüzey alanı orijinal sepiyolite göre 4 kat artmasına rağmen adsorpsiyon yoğunluğunun azalması SDS moleküllerinin iç yüzeylerden çok dış yüzeylerde adsorplandığını göstermektedir. Bunun nedeni olarak sepiyolitın bağlı ve zeolitik suyunu kaybetmesi ve oktahedral tabakadaki Mg bağlantılarının kopması gösterilebilir.

11. Süspansiyon sıcaklığının SDS/sepiyolit sisteminde adsorpsiyon yoğunluğuna etkisi 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarda incelenmiş ve orijinal sepiyolit

tarafından adsorplanan SDS miktarının, sıcaklık artışına bağlı olarak azaldığı tesbit edilmiştir. Yapılan çökelek deneyleri sonucu 40°C'e ortam sıcaklığında yapılan deneylerde çökeleğe rastlanırken 60°C'e ortam sıcaklığında yapılan deneylerde çökeleğe rastlanmamıştır.

12. Sıcaklık ile olduğu gibi asit ile de sepiyolitın özgül yüzey alanını artırmak mümkündür. Bu yolla özgül yüzey alanı 380.7m²/g'a ulaşan sepiyolit tarafından adsorplanan SDS miktarının orijinal sepiyolite göre oldukça düşük adsorpsiyon yoğunluk sergilediği görülmüştür. Buna göre SDS'nin aktif sepiyolit yüzeylerindeki yerleşim alanı 7585 °A² ve adsorplanma derecesi $\theta=0.004$ olarak bulunmuştur. SDS'nin düşük yoğunluklarda adsorplanmasının nedeni, muhtemelen tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşan ve lif eksenine boyunca uzanan silanol (Si-OH) gruplarının sayısı ve mikrogözeneklerin özgül yüzey alanı üzerine etkisinin mezogözeneklere göre daha fazla olmasıdır.

13. Genel adsorpsiyon denkleminde faydalanılarak yapılan hesaplamalar sonucu ΔG° değerlerinin 13-14 kJ/M düzeyinde gerçekleştiği bulunmuştur. Adsorpsiyon ısı ΔH° değerinin 1-2 Kcal/mol den daha düşük değerlerde gerçekleşmesi SDS nin sepiyolit yüzeyine fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla yapıldığını göstermektedir.

14. Uyarlanmış Frumkin modelinde kollektör-su molekülü boyut oranı olan n değerinin 2 ve yanal etkileşim katsayısı olan a değerinin dikkate alınması nedeniyle SDS/sepiyolit sistemini Uyarlanmış Frumkin modelinin en iyi şekilde temsil ettiği tesbit edilmiştir.

15. Bilindiği gibi adsorpsiyon olayının kendiliğinden olup olmadığını belirleyen serbest adsorpsiyon enerjisi entalpik ve entropik olmak üzere iki katkıdan meydana gelmektedir. Uyarlanmış Frumkin modeline göre entalpik katkı (ΔH°) tüm adsorpsiyon enerjisi dikkate alındığında çok küçük bir oranı teşkil etmektedir. Buna mukabil ($-T\Delta S^\circ$) olarak tanımlanan entropik katkı ise yaklaşık serbest adsorpsiyon

enerjisine eşittir. Bu yüzden sepiyolit/SDS sisteminde SDS'nin sepiyolit üzerine adsorplanma mekanizmasının entropi güdümlü olduğu söylenebilir.

16. pH'ya bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon değerleri pH düştükçe adsorpsiyonun artmadığını yani elektrostatik çekim kuvvetinin etkin olmadığını göstermektedir. Yine çözelti içerisinde yapılan Mg ölçümlerinde iyon değiştirme mekanizmasının mümkün olmayacağı tesbit edilmiştir. Bu durumda dodesil sülfat iyonunun oksijeni ile zeolitik veya bağlı sudaki H^+ iyonu arasında hidrojen bağı oluşumu en akılcı bağ mekanizması olarak gözükmektedir. Nitekim elde edilen 1.87 Kcal/mol ΔH adsorpsiyon ısısı değeride hidrojen bağı için literatürde verilen 1-2 Kcal/mol değeri ile uyum içindedir (Israelachvili, 1995)



KAYNAKLAR

- ALVAREZ, A. (1984)**, Sepiolite Properties and Uses, In : A Singer and E. Galan, eds. Palyorskite-Sepiolite Occurences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology 37, Elsevier, Amsterdam, pp. 253-287
- ARIK, H., KADIR, S., SARITAŞ, S., (1996)**, Kahverengi Sepiyolitın sıcaklığa bağılı olarak dönüşümlerinin ve refrakterlik özelliğinin araştırılması,
- BALCI, S., (1995)**, Sepiyolitın ısı bozulması ve asit ön aktivasyonunun gözenek yapısı üzerine etkileri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, s. 221-231
- BAYKARA, T., GÜNAY V., KARA, M., GÜNAY, E., SEVİNÇTAV, S., ÇEŞMECİ, R., MISIRLI, Z., (1995)**, Eskişehir (Sivrihisar) sepiyolitlerinin karakterizasyonu, İleri Seramikler Projesi, Sepiyolitlerin Değerlendirilmesi Alt Projesi Teknik Raporu, TÜBİTAK-MAM,s. 1-10.
- BRAUNER, K., PREİSİNGER, A., (1956)**, Struktur und Entstehung des Sepiyoits, Tschermarks Miner, Petrog. Mitt., 6, s. 120-140
- BERKEM, A. R., BAYKUT, S., BERKEM, M.L., (1994)**, Fizyokimya, İstanbul Üniversitesi Yayın No. 3628, II. Cilt, İstanbul
- CAILLERE, S., (1951)**, Sepiolite In: G.W. Brindley, x-ray Identification and Structures of Clay Minerals, Mineral Society, London, pp. 224-233
- CAN, G., (1992)**, Dünya’da ve Türkiye’de sepiyolitik kil, MTA Fizibilite Etüdleri Dairesi, Ankara, s. 1-8
- CALLEN, R.A., (1984)**, Clays of the palyorskite-sepiolite group; depositional environments age and distribution : Singer, A. Ve Galan, E., ed., Palyorskite-Sepiolite Occurences, Genesis and Uses da. Developments in Sedimentology, 37, pp.1-37
- ÇELİK, M.S., YOON, R.H., (1991)**, Adsorption of poly(oxyethylene) nonylphenol Homologues on a low-ash coal, Langmuir, 7, pp. 1770-1774

ÇELİK, M.S., YAŞAR, E., (1995), Flotation of heterocoagulated particulates; SME Preprint 95-15, SME Annual Meeting, Colorado-March 6-9, 1995

ÇETİŞLİ, H., (1985), Asetik asit ile n-bütanolün Eskişehir sepiyoliti üzerine s. 109-117.

GARRELS, M.R., CHRIST, L.C. Freeman, Cooper and Company, 1736 Stocton Street San Fransisco, California 94133

Solutions, Minerals and Equilibria s. 61-62

GENÇOĞLU, H., İRKEÇ, T., (1994), Eskişehir-Sivrihisayar civarındaki sedimanter sepiyolit oluşumlarının ortamsal yorumu, Türkiye Jeolijisi Kurultayı Bülteni Sayı 9, s. 281-296

GONZALEZ-BARROS, M.R.,(1995), Spanish industrial minerals and rocks, Industrial Minerals, May, pp.63-117.

HERNANDEZ, W., L.G., RUEDA, L.I., DIAZ, A.R., ANTON, C.C., (1986), Preparation of amorphous silica by acid dissolution of sepiolite: Kinetic and textural study, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 109, No.1, pp. 150-160.

ITIT , (1993), Utilization of sepiolitic and Mg-bearing clays in Turkey : MTA, Turkey -GIRIN/ Japan joint research project final report, ITIT Project No. 90-1-5, MTA Kütüphane No. 400 (U890)

INEL, O. (1985), Katalizör yatağı olarak kullanılan bazı gözenekli maddelerin çözelti adsorpsiyonu yöntemi ile özgül yüzey alanlarının belirlenmesi, A.Ü.

ISRAELACHVİLİ, J., (1995), Intermolecular and surface forces, academic press, second edition

İRKEÇ, T., (1993), Sepiyolitin kullanım alanları ve MTA-GIRIN ortak araştırma projesinin sonuçları, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, Cilt II, sayı 5-6, Ankara, s. 32-37

İRKEÇ, T., (1995), Regrasyondaki Türkiye Madencilik Sektörü için yeni bir umut: Sepiyolit, VII. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara

İRKEÇ, T., (1995), Endüstriyel hammaddeler tanım, perspektif ve Türkiye açısından önemi, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, sayı 1-2, Ankara, s. 18-25

- İRKEÇ, T., (1996),** Lületaş, tabakalı sepiyolit, atapulgit (paligorskit), DPT VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt 1. Yayın No: DPT 2421-ÖİK : 480, Ankara, s. 5-35
- JONES, B.F., GALAN, E., (1988),** Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas) In: S. W. Bailey (Editor), Sepiolite and Palygorskite. Reviews in Mineralogy, 19. Mineralogical Society of America, pp. 631-667
- KADİR, S., BAŞ, H., (1995),** Koyunağlı (Mihalıççık-Eskişehir) sepiyolit oluşumlarının mineralojisi, VII. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara
- KARA, M., (1988),** Ağır metallerin sepiyolit tarafından adsorplanma mekanizmaları, Doktora tezi, İTÜ, İstanbul
- KIRIKOĞLU, S. (1990),** Endüstriyel Hammaddeler, İTÜ Yayınları, sayı 14118, İstanbul
- KLOTZ, I.M.(1950),** from Adapted, Chemical Thermodynamics, Englewood cliffs, N.J., Prentice-Hall, s. 331
- LAWRANCE, K. W. Et Ali (1979),** Application and determination of surface active agents Part 2, Anionic Surfactants, Proceedings Industry Waste Conference, 33,918.
- LOUGHBROUGH, R., (1993),** Minerals for animal feed in a stable market, Industrial Minerals, March, pp. 19-34.
- MANOV, G.G., BATES, R.G., HAMMER, W.J., ACREE, S.F. (1943),** J. Am. Chem., s. 65-1765
- NAGY, B. BRADLEY, W. F., (1955),** The structural schema of sepiolite, Am. Mineral., 40, s. 885-892
- PREISINGER, A., (1959),** X-ray study of the structure of sepiolite, Clays and Clay Minerals, 6, pp. 61-67
- SABAH, E., (1988),** Katyonik reaktiflerin sepiyolit tarafından adsorplanma mekanizması, Doktora tezi, İTÜ, İstanbul
- SARIİZ, K., AYVERDİ, O., (1991),** Sepiyolit madenciliğimiz, Maden, GEMAD, Aralık, s. 12-13
- SARIİZ, K., NUHOĞLU, İ., (1992),** Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No: 636, Eskişehir, s. 338-343

- SARIKAYA, Y., BİÇER, N., BİÇER, C., CEYLAN, H., BOZDOĞAN, İ., (1985),** Lületaş (Sepiyolit) parçacıklarının sigara filtresinde duman süzgeci olarak kullanılması, II. Ulusal Kil Sempozyumu, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, s. 521-527
- SCHUBERT, H., (1986),** Autbereitung fester mineralischer Rohstoffe, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Band II, 3., durchgesehene Auflage, Leipzig.
- SERNA, C., AHLRICHS, J.L., SERRATOSA, J.M., (1975),** Folding in sepiolite crystals, *Clays and Clay Minerals*, 23, pp. 452-457
- SERRATOSA, J. M., (1978),** Surface properties of vibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite), *Proc. 1979 Int. Clay Conf.*, Oxford. Elsevier, pp.99-109
- SHINADO, K.J., (1963),** in *Colloidal Surfactants*, Academic Press, New York
- ŞENGÜL, F., KÜÇÜKGÜL, E.Y., (1985),** Çevre mühendisliğinde fiziksel-kimyasal temel işlemler ve süreçler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları No:153, III. Baskı, İzmir
- VICENTE RODRIGUEZ, M. A., LOPEZ GONZALEZ, J.D., BANARES MUNOZ, M.A., CASADO, LINARJOS, J. (1995),** Acid a panish sepiolite: II. Consideration of kinetics and physico-hemical modifications generated. *Clay Minerals* 30, pp. 315-323
Anadolu Üniversitesi Yayınları, No: 636, Eskişehir, s. 338-343
- WEAVER, C.E., POLLARD, L., (1973),** The chemistry of clay minerals, Elsevier, Amsterdam
- YALÇIN, H., BOZKAYA, Ö.,(1995),** Sepiolite-palygorskite from the Hekimhan Region(Turkey), *Clays and Clay Minerals*, Vol. 43, No:6, pp 705-717
- YENİYOL, M., (1992),** Yenidoğan (Sivrihisar) sepiyolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu, *MTA Dergisi* 114, s. 71-84



Tablo 1. SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kahverengi Sepiyolitın Zeta Potansiyel Değişimi Deney Sonuçları

pH	Zeta Potansiyel, mV
5.10^{-5}	-16.8
8.10^{-5}	-13.2
2.10^{-4}	-13.5
5.10^{-4}	-12
8.10^{-4}	-11.3
1.10^{-3}	-12.7
2.10^{-3}	-14.9
4.10^{-3}	-19.7
5.10^{-3}	-23.4
6.10^{-3}	-24.8
7.10^{-3}	-26
8.10^{-3}	-26.4
9.10^{-3}	-29
1.10^{-2}	-29.5

Tablo 2. Kahverengi Sepiyolit'in %0.2 Katı Konsantrasyonda pH'ya Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Değerlerini Veren Deney Sonuçları

pH	Zeta Potansiyel, mV
8.4	-14.3
8.35	-14.1
8.14	-13.4
7.33	-14
7.17	-14
7.05	-13.7
6.96	-13.1
6.84	-12.9
6.62	-11.4
5.68	-10.8
5.55	-10.7
5.48	-10.2
3.54	-5.67
3.50	-4.17
3.18	-0.835
3.10	0.548
3.02	2.40
2.77	2.64
2.74	3.20
2.69	3.44
2.67	3.64
2.62	4.38

Tablo 3 Kahverengi Sepiyolitin %5 Katı Konsantrasyonunda pH'ya Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Sonuçlarını Veren Deney Sonuçları

pH	Zeta Potansiyel, mV
7.46	-7.17
7.00	-6.50
6.80	-3.32
6.55	0.52
6.00	1.80
5.80	2.84
4.34	6.94

Tablo 4 Kahverengi Sepiyolitin %5 Katı ve 10^{-3} M SDS Konsantrasyonunda pH'ya Bağlı Olarak Zeta Potansiyel Sonuçlarını Veren Deney Sonuçları

pH	Zeta Potansiyel, mV
7.00	-11.06
6.80	-9.52
6.50	-8.18
6.30	-6.00
6.07	-5.76
5.60	1.00
5.06	7.76
3.70	17.75

Tablo 5: Sepiyolit Yüzeyine Sodyum Dodesilsülfat (SDS) Adsorpsiyonunun Titrasyon Yöntemiyle Tayini

Kati : Kahverengi Sepiyolit(KS) Reaktif: Sodyumdodesilsülfat(SDS)						Reaktif Konsantrasyonu: Değişken Sıcaklık : 25 ± 2°C				Yüzey Alanı: 68 m ² /g		
Deney No	Kati Oranı (%)	Kati Miktarı (g)	Reaktif Miktarı (ml)	Alikot Miktarı (ml)	HTAB Tüketimi (ml)	Başlangıç SDS Konsantr. (C _i) (mol)	Nihai SDS Konsantr. (C _{abs}) (mol)	C _i -C _{abs} (mol)	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ) (mol/g)	Adsorpsiyon Süresi (saat)	pH _{alikit}	Mg Kons. (mol)
1	5	1.5	30	21	1.65	5.10 ⁻⁵	4,20.10 ⁻⁵	7,98.10 ⁻⁶	2,35.10 ⁻⁹	2	8.40	1,58.10 ⁻⁴
2	5	1.5	30	17	2.15	8.10 ⁻⁵	6,76.10 ⁻⁵	1,24.10 ⁻⁵	3,64.10 ⁻⁹	2	8.46	1,38.10 ⁻⁴
3	5	1.5	30	12	1.96	1.10 ⁻⁴	8,73.10 ⁻⁵	1,27.10 ⁻⁵	3,72.10 ⁻⁹	2	8.63	1,69.10 ⁻⁴
4	5	1.5	30	6	1.97	2.10 ⁻⁴	1,76.10 ⁻⁴	2,44.10 ⁻⁵	7,18.10 ⁻⁹	2	8.56	
5	5	1.5	30	2.5	2.12	5.10 ⁻⁴	4,53.10 ⁻⁴	4,65.10 ⁻⁵	1,37.10 ⁻⁸	2	8.67	1,58.10 ⁻⁴
6	5	0.5	10	1.5	1.96	8.10 ⁻⁴	6,99.10 ⁻⁴	1,01.10 ⁻⁴	2,98.10 ⁻⁸	2	8.10	1,49.10 ⁻⁴
7	5	0.5	10	1	1.63	1.10 ⁻³	8,72.10 ⁻⁴	1,28.10 ⁻⁴	3,77.10 ⁻⁸	2	8.12	1,49.10 ⁻⁴
8	5	0.5	10	2.48	2.48	2.10 ⁻³	1,31.10 ⁻³	6,95.10 ⁻⁴	2,04.10 ⁻⁷	2	8.20	
9	5	0.5	10	0.6	2.53	4.10 ⁻³	4,25.10 ⁻³	1,75.10 ⁻³	5,13.10 ⁻⁷	2	8.35	7,57.10 ⁻⁵
10	5	0.5	10	0.5	2.73	5.10 ⁻³	2,92.10 ⁻³	2,08.10 ⁻³	6,12.10 ⁻⁷	2	8.40	
11	5	0.5	10	0.3	1.88	6.10 ⁻³	3,35.10 ⁻³	2,65.10 ⁻³	7,79.10 ⁻⁷	2	8.65	5,84.10 ⁻⁵
12	5	0.5	10	0.25	1.96	7.10 ⁻³	4,19.10 ⁻³	2,81.10 ⁻³	8,26.10 ⁻⁷	2	8.67	
13	5	0.5	10	0.2	1.72	8.10 ⁻³	4,60.10 ⁻³	3,40.10 ⁻³	1,00.10 ⁻⁶	2	8.70	5,10.10 ⁻⁵
14	5	0.5	10		2.16	1.10 ⁻²	5,68.10 ⁻³	4,32.10 ⁻³	1,27.10 ⁻⁶	2	8.80	5,06.10 ⁻⁵
15	5	0.5	10	0.15	3.45	1.5.10 ⁻²	1,23.10 ⁻²	2,70.10 ⁻³	7,94.10 ⁻⁷	2	8.95	

Tablo 6: Sepiyolit Sodyum Dodesilsulfat (SDS) Sisteminde Çökelek Testi Tayini için İzoterm Sonuçları *

Sıvı : Süperneytün ** Katı: Kahverengi Sepiyolit				Reaktif Konsantrasyonu: Değişken				Yüzey Alanı: 68 m ² /g Sıcaklık : 25±2°C			
				Reaktif				: Sodyumdodesilsulfat(SDS)			
Deney No	Süperneytün Katı Oranı	Süperneytün için SDS Alıkot Miktarı***	Reaktif Miktarı	Alıkot Miktarı	HTAB Tüketimi	Başlangıç SDS Konsantr. (C _i)	Nihai SDS Konsantr. (C _{pre})	C-C _{pre}	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ)	C _{pre} /C _i	Adsorpsiyon Süresi
	(%)	(ml)	(ml)	(ml)	(ml)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol/g)	(%)	(saat)
1	5	0.17	10	0.8	2.45	1,7.10 ⁻³	1,64.10 ⁻³	6,23.10 ⁻⁵	1,83.10 ⁻⁸	0.96	2
2	5	0.20	10	0.6	2.06	2.10 ⁻³	1,84.10 ⁻³	1,64.10 ⁻⁴	4,82.10 ⁻⁸	0.92	2
3	5	0.30	10	0.4	2.00	3.10 ⁻³	2,67.10 ⁻³	3,26.10 ⁻⁴	9,59.10 ⁻⁸	0.89	2
4	5	0.40	10	0.3	1.98	4.10 ⁻³	3,53.10 ⁻³	4,71.10 ⁻⁴	1,38.10 ⁻⁷	0.88	2
5	5	0.50	10	0.25	2.07	5.10 ⁻³	4,43.10 ⁻³	5,72.10 ⁻⁴	1,68.10 ⁻⁷	0.89	2
6	5	0.60	10	0.2	2.04	6.10 ⁻³	5,45.10 ⁻³	5,45.10 ⁻⁴	1,60.10 ⁻⁷	0.91	2
7	5	0.70	10	0.2	2.45	7.10 ⁻³	6,55.10 ⁻³	4,49.10 ⁻⁴	1,32.10 ⁻⁷	0.94	2
8	5	0.80	10	0.2	2.84	8.10 ⁻³	7,59.10 ⁻³	4,06.10 ⁻⁴	1,20.10 ⁻⁷	0.95	2
9	5	0.90	10	0.1	1.63	9.10 ⁻³	8,72.10 ⁻³	2,83.10 ⁻⁴	8,34.10 ⁻⁸	0.97	2

* Çökelek deneylerinde katı(sepiyolit) yerine süperneytün(Sepiyolit suyu) kullanılmıştır.

** Süperneytün: %5 katı oranın'dan oluşan sepiyolit+saf su karışımının, 2 saat kıvamlandırma süresi sonunda süzülmesi ile elde edilen sıvı

*** Süperneytün'dan hazırlanacak farklı konsantrasyonlardaki çökelek testi deneylerinde hatayı azaltmak için 1.10⁻¹ mol'lük SDS çözeltisi kullanılmıştır.

Tablo. 7: pH'ya Bağlı Olarak Sepiyolit Yüzeyine Sodyumdo Desilsülfat (SDS) Adsorpsiyonunun Titrasyon Yöntemiyle Tayini

Kati : Kalverengi Sepiyolit(KS)						Reaktif Konsantrasyonu: Sabit($1,0 \cdot 10^{-3}$)				YüzeyAlanı: $68 \text{ m}^2/\text{g}$		
Reaktif: Sodyumdodesilsülfat(SDS)						Sıcaklık : $25 \pm 2^\circ\text{C}$						
Deney No	Kati Oranı	Kati Miktarı	Reaktif Miktarı	Alikot Miktarı	HTAB Tüketimi	Başlangıç SDS Konsantr .(C_i)	Nihai SDS Konsantr. (C_{abs})	C_i - C_{abs}	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ)	Adsorpsiyon Süresi	pH _{eq.}	pH _{alikit}
	(%)	(g)	(ml)	(ml)	(ml)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol/g)	(saat)		
1	5	0.5	10	3	1.99	1.10^{-3}	$3.55 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-7}$	2	1.5	7.55
2	5	0.5	10	3	2.30	1.10^{-3}	$4.10 \cdot 10^{-4}$	$5,90 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-7}$	2	1.8	7.65
3	5	0.5	10	2.5	2.29	1.10^{-3}	$4.90 \cdot 10^{-4}$	$5,10 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-7}$	2	1.99	7.82
4	5	0.5	10	0.9	1.49	1.10^{-3}	$8.85 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$3,37 \cdot 10^{-8}$	2	3.05	8.00
5	5	0.5	10	0.9	1.52	1.10^{-3}	$9.03 \cdot 10^{-4}$	$9,69 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-8}$	2	3.58	8.08
6	5	0.5	10	1	1.63	1.10^{-3}	$8.72 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$3,76 \cdot 10^{-8}$	2	8.60	8.20
7	5	0.5	10	1	1.70	1.10^{-3}	$9,09 \cdot 10^{-4}$	$9,09 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-8}$	2	9.39	8.50
8	5	0.5	10	1.20	2.06	1.10^{-3}	$9.18 \cdot 10^{-4}$	$8,20 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-8}$	2	10.18	8.60
9	5	0.5	10	1	1.80	1.10^{-3}	$9.63 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$	2	11.13	9.20

Tablo 8: pH Değişimine Bağlı Olarak Sepiyolit Sodyum Dodesilsülfat (SDS) Sisteminde Çökelek Testi Tayini için İzoterm Sonuçları *

Sıvı : Süperneytin ** Kati: Kahverengi Sepiyolit					Reaktif Konsantrasyonu: Sabit(1.10^{-3})				Yüzey Alanı: 68 m ² /g Sıcaklık : 25±2°C				
Deney No	Süperneytin Katı Oranı	Süperneytin için SDS Alikot Miktarı***	Reaktif			Başlangıç SDS Konsantr . (C _i)	Nihai SDS Konsantr . (C _{pre})	C _i -C _{pre}	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ)	C _{pre} /C _i	Adsorpsiyon Süresi	pH _{ilk}	pH _{son}
			Reaktif Miktarı	Alikot Miktarı	HTAB Tüketimi								
1	5	0.1	10	2.8	1.98	1.10 ⁻³	3,78.10 ⁻⁴	6,22.10 ⁻⁴	1,83.10 ⁻⁷	(%)	(saat)	1.50	7.55
2	5	0.1	10	2.8	2.30	1.10 ⁻³	4,39.10 ⁻⁴	5,61.10 ⁻⁴	1,65.10 ⁻⁷		2	1.80	7.65
3	5	0.1	10	1.7	1.66	1.10 ⁻³	5,22.10 ⁻⁴	4,78.10 ⁻⁴	1,41.10 ⁻⁷		2	2.00	7.82
4	5	0.1	10	0.8	1.40	1.10 ⁻³	9,36.10 ⁻⁴³	6,42.10 ⁻⁵	1,89.10 ⁻⁸		2	3.05	8.00
5	5	0.1	10	1	1.81	1.10 ⁻³	9,68.10 ⁻⁴	3,21.10 ⁻⁵	9,49.10 ⁻⁹		2	3.58	8.08

* Çökelek deneylerinde katı(sepiyolit) yerine süperneytin(Sepiyolit suyu) kullanılmıştır.

** Süperneytin: %5 katı oranın'dan oluşan sepiyolit+saf su karışımının, 2 saat kıvamlandırma süresi sonunda süzülmesi ile elde edilen sıvı

*** Süperneytin'dan hazırlanacak farklı konsantrasyonlardaki çökelek testi deneylerinde hatayı azaltmak için 1.10⁻¹ mol'lük SDS çözeltisi kullanılmıştır.

Tablo 9: 40°C Sabit Sıcaklık'ta Sepiyolit Yüzeyine Sodyum Dodesilsülfat (SDS) Adsorpsiyonunun Titrasyon Yöntemiyle Tayini

Kati : Kahverengi Sepiyolit(KS)						Reaktif Konsantrasyonu: Değişken Sıcaklık				Yüzey Alanı: 68 m ² /g		
Reaktif: Sodyumdodesilsülfat(SDS)						: 40°C						
Deney No	Kati Oranı (%)	Kati Miktarı (g)	Reaktif Miktarı (ml)	Alkot Miktarı (ml)	HTAB Tüketimi (ml)	Başlangıç SDS Konsantr. (C _i) (mol)	Nihai SDS Konsantr. (C _{abs}) (mol)	C _i -C _{abs} (mol)	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ) (mol/g)	Adsorpsiyon Süresi (saat)	pH _{alkot}	
1	5	1.5	30	18	1.46	5.10 ⁻⁵	4,34.10 ⁻⁵	6,63.10 ⁻⁶	1,95.10 ⁻⁹	2		
2	5	1.5	30	15	2.00	8.10 ⁻⁵	7,13.10 ⁻⁵	8,70.10 ⁻⁶	2,56.10 ⁻⁹	2		
3	5	1.5	30	9	1.50	1.10 ⁻⁴	8,91.10 ⁻⁵	1,09.10 ⁻⁵	3,20.10 ⁻⁹	2		
4	5	1.5	30	2.1	1.77	5.10 ⁻⁴	4,51.10 ⁻⁴	4,93.10 ⁻⁵	1,45.10 ⁻⁸	2		
5	5	0.5	10	1.5	2.00	8.10 ⁻⁴	7,13.10 ⁻⁴	8,70.10 ⁻⁵	2,56.10 ⁻⁸	2		
6	5	0.5	10	1	1.62	1.10 ⁻³	8,66.10 ⁻⁴	1,34.10 ⁻⁴	3,93.10 ⁻⁸	2		
7	5	0.5	10	0.26	1.30	4.10 ⁻³	2,67.10 ⁻³	1,33.10 ⁻³	3,90.10 ⁻⁷	2		
8	5	0.5	10	0.2	1.34	6.10 ⁻³	3,58.10 ⁻³	2,42.10 ⁻³	7,11.10 ⁻⁷	2		
9	5	0.5	10	0.14	1.67	8.10 ⁻³	6,38.10 ⁻³	1,62.10 ⁻³	4,77.10 ⁻⁷	2		
10	5	0.5	10	0.1	1.56	1.10 ⁻²	8,34.10 ⁻³	1,66.10 ⁻³	4,88.10 ⁻⁷	2		

Tablo.10: 40°C Sabit Sıcaklıkta Sepiyolit Sodyum Dodesilsülfat (SDS) Sisteminde Çökelek Testi Tayini için İzoterm Sonuçları *

Sıvı : Süperneytın **				Reaktif Konsantrasyonu: Değişken				Yüzey Alanı: 68 m ² /g			
Kati: Kahverengi Sepiyolit				Reaktif				Sıcaklık : 25±2°C			
Deney No	Süperneytın Katı Oranı	Süperneytın İçin SDS Alikot Miktarı**	Reaktif Miktarı	Alikot Miktarı	HTAB Tüketimi	Başlangıç SDS Konsantr. (C _i)	Nihai SDS Konsantr. (C _{pre})	C _i -C _{pre}	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ)	C _{pre} /C _i	Adsorpsiyon Süresi
		(ml)									
1	5	0.17	10	0.7	1.91	1,5.10 ⁻³	1,46.10 ⁻³	4,09.10 ⁻⁵	1,20.10 ⁻⁸	0.97	2
2	5	0.20	10	0.45	1.49	2.10 ⁻³	1,77.10 ⁻³	2,29.10 ⁻⁴	6,75.10 ⁻⁸	0.89	2
3	5	0.30	10	0.40	1.77	3.10 ⁻³	2,37.10 ⁻³	6,34.10 ⁻⁴	1,86.10 ⁻⁷	0.79	2
4	5	0.40	10	0.30	1.70	4.10 ⁻³	3,03.10 ⁻³	9,70.10 ⁻⁴	2,85.10 ⁻⁷	0.76	2
5	5	0.50	10	0.25	1.87	5.10 ⁻³	4,00.10 ⁻³	1,00.10 ⁻³	2,94.10 ⁻⁷	0.80	2
6	5	0.60	10	0.20	1.95	6.10 ⁻³	5,21.10 ⁻³	7,86.10 ⁻⁴	2,31.10 ⁻⁷	0.87	2
7	5	0.70	10	0.20	2.54	7.10 ⁻³	6,79.10 ⁻³	2,09.10 ⁻⁴	6,13.10 ⁻⁸	0.97	2
8	5	0.80	10	0.12	1.65	7,5.10 ⁻³	7,35.10 ⁻³	1,47.10 ⁻⁴	4,33.10 ⁻⁸	0.98	2

* Çökelek deneylerinde katı(sepiyolit) yerine süperneytın(sepiyolit suyu) kullanılmıştır.

** Süperneytın: %5 katı oranın'dan oluşan sepiyolit+saf su karışımının, 2 saat kıvamlandırma süresi sonunda süzülmesi ile elde edilen sıvı

*** Süperneytın'dan hazırlanacak farklı konsantrasyonlardaki çökelek testi deneylerinde hatayı azaltmak için 1.10⁻¹ mol'lük SDS çözeltisi kullanılmıştır.

Tablo 11: 60°C Sabit Sıcaklık'ta Sepiyolit Yüzeyine Sodyum Dodesilsülfat (SDS) Adsorpsiyonunun Titrasyon Yöntemiyle Tayini

Kati : Kahverengi Sepiyolit(KS)				Reaktif Konsantrasyonu: Değişken				Yüzey Alanı: 68 m ² /g			
Reaktif: Sodyumdodesilsülfat(SDS)				Sıcaklık				: 60°C			
Deney No	Kati Oranı (%)	Kati Miktarı (g)	Reaktif Miktarı (ml)	Alikot Miktarı (ml)	HTAB Tüketimi (ml)	Başlangıç SDS Konsantr. (C _i) (mol)	Nihai SDS Konsantr. (C _{ads}) (mol)	C _i -C _{abs} (mol)	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ) (mol/g)	Adsorpsiyon Süresi (saat)	pH _{alikit}
1	5	1.5	30	20	1.8	5.10 ⁻⁵	4,81.10 ⁻⁵	1,87.10 ⁻⁶	5,50.10 ⁻¹⁰	2	
2	5	1.5	30	15	2.12	8.10 ⁻⁵	7,56.10 ⁻⁵	4,42.10 ⁻⁶	1,30.10 ⁻⁹	2	
3	5	1.5	30	9	1.56	1.10 ⁻⁴	9,27.10 ⁻⁵	7,31.10 ⁻⁶	2,15.10 ⁻⁹	2	
4	5	1.5	30	2.1	1.83	5.10 ⁻⁴	4,66.10 ⁻⁴	3,40.10 ⁻⁵	1,00.10 ⁻⁸	2	
5	5	0.5	10	1.5	2.05	8.10 ⁻⁴	7,31.10 ⁻⁴	6,92.10 ⁻⁵	2,03.10 ⁻⁸	2	
6	5	0.5	10	1	1.69	1.10 ⁻³	9,04.10 ⁻⁴	9,63.10 ⁻⁵	2,83.10 ⁻⁸	2	
7	5	0.5	10	0.25	1.55	4.10 ⁻³	3,32.10 ⁻³	6,84.10 ⁻⁴	2,01.10 ⁻⁷	2	
8	5	0.5	10	0.15	1.33	6.10 ⁻³	4,74.10 ⁻³	1,26.10 ⁻³	3,70.10 ⁻⁷	2	
9	5	0.5	10	0.1	1.26	8.10 ⁻³	6,74.10 ⁻³	1,26.10 ⁻³	3,70.10 ⁻⁷	2	
10	5	0.5	10	0.1	1.685	1.10 ⁻²	8,74.10 ⁻³	1,26.10 ⁻³	3,70.10 ⁻⁷	2	

Tablo.12: Islı Aktive Edilmiş Sepiyolit Yüzeyine Sodyum Dodesilsülfat (SDS) Adsorpsiyonunun Titrasyon Yöntemiyle Tayini

Katı : Aktive Edilmiş Kahverengi Sepiyolit(KS)					Reaktif Konsantrasyonu: Değişken Sıcaklık			Yüzey Alanı: 235.3 m ² /g			
Reaktif: Sodyumdodesilsülfat(SDS)					: 22.5 ± 2°C						
Deney No	Katı Oranı	Katı Miktarı	Reaktif Miktarı	Alıkt Miktarı	HTAB Tüketimi	Başlangıç SDS Konsantr. (C _i)	Nihai SDS Konsatr. (C _{abs})	C _i -C _{abs}	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ)	Adsorpsiyon Süresi	Mg Kons,
	(%)	(g)	(ml)	(ml)	(ml)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol/g)	(saat)	(mol)
1	5	2.25	45	27	1.18	5.10 ⁻⁵	2,34.10 ⁻⁵	2,66.10 ⁻⁵	2,26.10 ⁻⁹	2	1,53.10 ⁻⁴
2	5	2.25	45	18	1.51	8.10 ⁻⁵	4,45.10 ⁻⁵	3,51.10 ⁻⁵	2,99.10 ⁻⁹	2	1,23.10 ⁻⁴
3	5	2.25	45	14	1.47	1.10 ⁻⁴	5,61.10 ⁻⁵	4,39.10 ⁻⁵	3,73.10 ⁻⁹	2	1,32.10 ⁻⁴
4	5	2.25	45	2.5	1.65	5.10 ⁻⁴	3,53.10 ⁻⁴	1,47.10 ⁻⁴	1,25.10 ⁻⁸	2	2,08.10 ⁻⁴
5	5	2.25	45	1.8	2.07	8.10 ⁻⁴	6,09.10 ⁻⁴	1,91.10 ⁻⁴	1,62.10 ⁻⁸	2	3,17.10 ⁻⁴
6	5	2.25	45	1.5	2.21	1.10 ⁻³	7,88.10 ⁻⁴	2,12.10 ⁻⁴	1,80.10 ⁻⁸	2	3,12.10 ⁻⁴
7	5	2.25	45	0.9	2.91	4.10 ⁻³	1,73.10 ⁻³	2,27.10 ⁻³	1,93.10 ⁻⁷	2	3,16.10 ⁻⁴
8	5	2.25	45	0.3	1.40	6.10 ⁻³	2,50.10 ⁻³	3,50.10 ⁻³	2,98.10 ⁻⁷	2	3,60.10 ⁻⁴
9	5	2.25	45	0.2	1.30	8.10 ⁻³	3,48.10 ⁻³	4,52.10 ⁻³	3,85.10 ⁻⁷	2	3,62.10 ⁻⁴
10	5	2.25	45	0.2	1.88	1.10 ⁻²	5,03.10 ⁻³	4,97.10 ⁻³	4,23.10 ⁻⁷	2	4,11.10 ⁻⁴

Tablo.13: $\text{IN}(\text{HNO}_3)$ Asit ile Aktive Edilmiş Sepiyolit Yüzeyine Sodyum Dodesilsülfat (SDS) Adsorpsiyonunun Titrasyon Yöntemiyle Tayini

Kati : Asit ile Aktive Edilmiş Kahverengi Sepiyolit(KS)					Reaktif Konsantrasyonu: Değişken Sıcaklık			Yüzey Alanı: $380.7 \text{ m}^2/\text{g}$		
Reaktif: Sodyumdodesilsülfat(SDS)					Başlangıç SDS Konsantr. (C_i)	Nihai SDS Konsantr. (C_{abs})	$C_i - C_{\text{abs}}$	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ)	Adsorpsiyon Süresi	Mg Kons.
Deneş No	Kati Oranı	Kati Miktarı	Reaktif Miktarı	Alikot Miktarı	HTAB Tüketimi	(mol)	(mol)	(mol/g)	(saat)	(mol)
1	5	2.25	45	19	1.64	5.10^{-3}	$4.62.10^{-3}$	$2.02.10^{-10}$	2	$3.83.10^{-4}$
2	5	2.25	45	13	1.77	8.10^{-3}	$7.28.10^{-3}$	$3.78.10^{-10}$	2	$1.41.10^{-4}$
3	5	2.25	45	9	1.52	1.10^{-4}	$9.03.10^{-3}$	$5.09.10^{-10}$	2	$1.10.10^{-4}$
4	5	2.25	45	2.2	1.84	5.10^{-4}	$4.47.10^{-4}$	$2.77.10^{-9}$	2	$1.69.10^{-4}$
5	5	2.25	45	1.2	1.60	8.10^{-4}	$7.13.10^{-4}$	$4.57.10^{-9}$	2	$3.57.10^{-4}$
6	5	2.25	45	0.9	1.50	1.10^{-3}	$8.91.10^{-4}$	$5.71.10^{-9}$	2	$3.03.10^{-4}$
7	5	2.25	45	0.2	1.34	4.10^{-3}	$4.17.10^{-4}$	$2.19.10^{-8}$	2	$3.23.10^{-4}$
8	5	2.25	45	0.15	1.515	6.10^{-3}	$5.59.10^{-3}$	$2.17.10^{-8}$	2	$2.44.10^{-4}$
9	5	2.25	45	0.1	1.42	8.10^{-3}	$7.59.10^{-3}$	$2.14.10^{-8}$	2	$2.40.10^{-4}$
10	5	2.25	45	0.1	1.795	1.10^{-2}	$9.60.10^{-3}$	$2.11.10^{-8}$	2	$2.44.10^{-4}$

Tablo 14 SDS'nin Değişik Sıcaklıklarda Uyarlanmış Frumkin Modeline Göre Belirlenmiş Çeşitli Adsorpsiyon parametreleri.

Katı : Kahverengi Sepiyolit (KS)				Adsorpsiyon süresi : 2saat	
Sıvı : Sodyumdodesilsülfat (SDS)				Sepiyolit'in özgül yüzey alanı : 68 m ² /g	
Sıcaklık	Denge Konsantrasyonu (C _D)	Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ)	Maksimum Adsorpsiyon Yoğunluğu (Γ _{max})	$\theta = \Gamma/\Gamma_{\max}$	$\ln[\theta/(C_D(1-\theta)^2)]$
(°C)	(M/l)	(M/m ²)	(M/m ²)		
25	4.2*10 ⁻⁵	2.35*10 ⁻⁹	8*10 ⁻⁷	0.0029	4.25
	6.76*10 ⁻⁵	3.53*10 ⁻⁹	"	0.0044	4.19
	8.73*10 ⁻⁵	3.82*10 ⁻⁹	"	0.0048	4.01
	1.76*10 ⁻⁴	7.35*10 ⁻⁹	"	0.0092	3.98
	4.53*10 ⁻⁴	1.38*10 ⁻⁸	"	0.0173	3.68
	6.99*10 ⁻⁴	2.97*10 ⁻⁸	"	0.0371	4.05
	8.72*10 ⁻⁴	3.76*10 ⁻⁸	"	0.0471	4.09
	1.31*10 ⁻³	1.58*10 ⁻⁷	"	0.1971	5.46
	2.25*10 ⁻³	3.76*10 ⁻⁷	"	0.4702	6.61
	2.92*10 ⁻³	4.49*10 ⁻⁷	"	0.5618	6.91
	3.35*10 ⁻³	6.19*10 ⁻⁷	"	0.7739	8.42
	8.91*10 ⁻⁵	3.20*10 ⁻⁹	4.89*10 ⁻⁷	0.0065	9.38
40	4.51*10 ⁻⁴	1.45*10 ⁻⁸	"	0.0296	4.30
	7.13*10 ⁻⁴	2.56*10 ⁻⁸	"	0.0523	4.25
	8.66*10 ⁻⁴	3.93*10 ⁻⁸	"	0.0804	4.40
	3.64*10 ⁻³	1.05*10 ⁻⁷	"	0.2144	4.70
	4.37*10 ⁻³	4.80*10 ⁻⁷	"	0.9810	4.56
	6.38*10 ⁻³	4.77*10 ⁻⁷	"	0.9750	13.34
	8.34*10 ⁻³	4.88*10 ⁻⁷	"	0.9971	12.41
60	4.81*10 ⁻⁵	5.50*10 ⁻¹⁰	3.71*10 ⁻⁷	0.001	16.46
	7.56*10 ⁻⁵	1.30*10 ⁻⁹	"	0.004	3.43
	9.27*10 ⁻⁵	2.15*10 ⁻⁹	"	0.006	3.84
	4.66*10 ⁻⁴	1.00*10 ⁻⁸	"	0.027	4.15
	7.31*10 ⁻⁴	2.03*10 ⁻⁸	"	0.055	4.11
	9.04*10 ⁻⁴	2.83*10 ⁻⁸	"	0.076	4.43
	3.32*10 ⁻³	2.01*10 ⁻⁷	"	0.543	4.59
	4.74*10 ⁻³	3.70*10 ⁻³	"	0.998	6.66
	6.74*10 ⁻³	3.70*10 ⁻³	"	0.998	17.48
	8.74*10 ⁻³	3.70*10 ⁻³	"	0.998	17.24
					15.91

Tablo 15 : Deneylerde Kullanılan Kimyasallar, Özellikleri ve Kullanıldığı Yerler.

KİMYASALIN ADI	TÜRÜ	FORMÜLÜ	MOL AĞIRLIĞI	SAFLIK DERECESİ		ASİTLİK DERECESİ	ÜRETİCİ FİRMA	KULLANIM YERİ ve AMACI
				(mol/g)	(%)	(%)		
Sodyum dodesil sülfat (SDS)	anyonik reaktif	$C_{12}H_{25}NaSO_4$	288,38	99	-	-	Fluka Chemie AG.	adsorbat
Heksadesiltrimetilamonyumbromür (HTAB)	kasyonik reaktif	$C_{16}H_{42}BrN$	364,46	99	-	-	Fluka Chemie AG.	titrant
Nitrik asit	asit	HNO_3	63,01	-	65	-	Merck	aktifleştirici
Hidroklorik asit	asit	HCl	-	-	-	-	Merck	pH ayarlayıcı
Sodyum hidroksit	baz	$NaOH$	-	-	-	-	-	pH ayarlayıcı
Sülfirik asit	asit	H_2SO_4	98,08	-	95-98	-	Merck	Çift indikatör
Dimidyum bromür	indikatör	-	-	95	-	-	Aldrich-Chemie	çözeltisi
Disülfün mavisi	indikatör	-	-	95	-	-	Fluka Chemie AG.	hazırlamada

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa ÇINAR 1971 yılında Çankırı-Çerkeş'te doğdu. 1988 yılında Karadeniz Ereğli Lisesinden mezun oldu, bir yıl sonra İ.T.Ü. Maden Fakültesi Maden Müh.Böl. kazandı. 1994 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimler Enstitüsünden Cevher ve Kömür Hazırlama AnaBilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimi almaya hak kazandı. 1994-95 yılları arasında İ.T.Ü. Yabancı Diller Bölümünde İngilizce programına devam etti. 1996-97 yılları arasında özel bir kuruluşta çalışma hayatına başladı.