

151386

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NA-AKTİF BENTONİT-SU SİSTEMİNDE PARTİKÜL ETKİLEŞİMLERİ
ÜZERİNE BDTDACI VE DTABr KATYONİK YÜZEY AKTİFLERİNİN ETKİSİNİN
REOLOJİK VE ELEKTROKİNETİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizik Mühendisi Ebru GÜNİSTER
(509021107)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Aralık 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Ocak 2004**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurfer Güngör
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Yaşar Yılmaz (İTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Ayşe Alemdar (İTÜ)

OCAK 2004

151386

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımcı olan, gerekli çalışma imkanını sağlayan ve yön gösteren danışman hocam sayın Prof. Dr. Nurfer Güngör'e , beni bu alanda çalışmak için destekleyen, deneyimlerini bana aktaran, ve her zaman yanımda olan arkadaşım Araş. Gör. Sevim İşçi'ye, tecrübelerinden yararlandığım ve bana tezimin her aşamasında zaman ayıran arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Ayşe Alemdar'a , tez çalışmam sırasında bana zamanını ayıran, sahip oldukları olanakları benimle paylaşan, deneysel destek ve tecrübelerinden yararlandığım sayın Prof. Dr. Ö.İşık Ece'ye, Prof. Dr. Oya Atıcı'ya ve Prof.Dr. Bedia Erim Berker'e, ayrıca her zaman benim yanımda olan , sevgilerini desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaşım Hakan Canbaz'a, hoşgörü, destek ve sabırlarından dolayı teşekkür ederim.

Ocak 2004

Ebru Günister

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. KOLLOİDAL DİSPERSİYONLAR	3
2.1. Kolloidal Dispersiyonların Tanımı	3
2.2. Kolloidal Dispersiyonların Sınıflandırılması	3
2.3. Kolloidal Dispersiyonların Özellikleri	4
2.4. Kolloidal Dispersiyonlarda Parçacıklararası Etkileşim Kuvvetleri	5
2.5. Kolloidal Sistemlerde Stabilizasyon	5
BÖLÜM 3. KİLLER	7
3.1. Kil Minerali	7
3.1.1. Kil Mineralinin Tanımı	7
3.1.2. Kil Minerallerinin Kristal yapısı	7
3.1.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	8
3.1.4. Killerin Karakteristik Özellikleri	9
3.2. Kil-Su Sistemleri	9
3.2.1. Kil - Su Sistemlerinin Yapısı	9
3.2.2. Kil-Su Sistemlerinde Meydana Gelen Etkileşme Tipleri	9
3.3. Bentonit	11
3.3.1. Bentonitin tanımı	11
3.3.2. Bentonitin kristal yapısı	12
3.3.3. Bentonitlerin Karakteristik Özellikleri	13
3.3.3.1. Değişebilir Katyonlar	13
3.3.3.2. Tanecik Boyutu ve Adsorblama Özelliği	14
3.3.3.3. Elektriksel Özellikler	14
3.3.4. Bentonitlerin Üretim Yöntemi ve Teknolojisi	15
3.3.5. Bentonitlerin Kullanım Alanları	16
3.3.6. Türkiye Bentonit Yatakları	17
BÖLÜM 4. REOLOJİ	18
4.1. Akışkanlar	18
4.2. Reoloji	18
4.3. Viskozite	18

4.4. Newton akış kanunu	19
4.5. Newtoniyen Akışlar	20
4.6. Newtoniyen Olmayan Akışlar	21
4.7. Zamandan Bağımsız Akışlar	22
4.7.1 İdeal Plastik Akış	22
4.7.1.1. Akma-Gerilme Noktası (Bingham Yield Value)	22
4.7.2. Pseudo Plastik Bingham Akış	23
4.7.3. İncelen (Pseudo Plastik) Akış	24
4.7.4. Yoğunlaşan (Dilatant) Akış	24
4.8. Zamana Bağlı Akışlar	24
4.8.1. Tiksotropik ve Reopektik (Antitiksotropik) Akışlar	24
4.8.1.1. Tiksotropi	24
4.8.1.2. Jelleşme	26
4.8.2. Viskoelastik Akışlar	26
5. ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLER	27
5.1. Elektriksel Çift Tabaka	27
5.2. Zeta Potansiyeli	28
5.2.1 Parçacıkların Hareketliliği (Mobilité)	28
5.2.2 Zeta Potansiyeli ve Uygulamaları	28
5.3. DLVO Teorisi	30
6. YÜZEY AKTİF MADDELER	32
6.1. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı	32
6.2. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılmaları	32
6.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	33
6.2.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	33
6.2.3. İyonik Olmayan (Non-İyonik) Yüzey Aktif Maddeler	33
6.2.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler	33
6.3. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri	33
6.3.1. Çözünürlürlük	34
6.3.2. Amfipatik Yapı	34
6.3.3. Adsorpsiyon	34
6.3.4. Ara yüzeylerde yönelme	34
6.3.5. Ara yüzde adsorbsiyon	34
6.3.6. Misel oluşumu	34
6.3.7. İşlevsel Özellikler	35
6.4. Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları	35
6.5. Yüzey Aktif Maddelerin Bentonit ile Etkileşimi	35
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
7.1. Kil Numunelerinin Tanıtılması	37
7.1.1. Kil Numunelerinin XRD analizleri	37
7.1.2. Kil Numunelerinin Kimyasal analizi	38
7.1.3. Kil Numunelerinin IR analizleri	38
7.1.4. Kil Numunelerinin Tane Boyutu ve dağılımı Analizi	39
7.2. Kil Numunelerinin Sulu Dispersiyonlarının Akış Modellerinin Belirlenmesi	41

7.2.1 Kil Numunelerinin %2'lik Su Dispersiyonlarının Reolojik Ölçümleri	41
7.2.2. NaLB Kil Numunesinin Katı Oranına Göre Yapılan Reolojik Ölçümleri	42
7.3. NaLB Numunesinin % 3'lük Kil Dispersiyonunun Farklı pH değerlerindeki Akış Davranışı	44
7.4. NaLB Dispersiyonuna Yüzey Aktif Maddelerin (BDTDACl ve DTABr) İlavesi	48
7.4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin Tanıtılması	48
7.4.1.1. Yüzey Aktif Madde BDTDACl	48
7.4.1.2. Yüzey Aktif Madde DTABr	48
7.4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Kritik Flokülasyon (C_k) Noktalarının belirlenmesi	49
7.4.3. NaLB-Su ve YAM'ların Stok Çözeltilerinin Hazırlanması	49
7.4.4. Yüzey Aktif Madde Katkılı NaLB Dispersiyonlarının Reolojik ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Yöntemleri	49
7.4.5. BDTDACl Katkılı %2'lik ve %3'lük NaLB Dispersiyonu ölçümleri	50
7.4.6. DTABr Katkılı %3'lük NaLB Dispersiyonu Ölçümleri	54
7.4.7. BDTDACl ve DTABr Katkılı %3'lük NaLB dispersiyonlarının karşılaştırılması	54
7.4.8. BDTDACl ve DTABr Katkılı %3'lük NaLB numunelerinin tane boyutu analizi	58
7.4.9. BDTDACl ve DTABr Katkılı %3'lük NaLB numunelerinin basal boşluk ölçümleri	59
BÖLÜM 8. SONUÇLAR	60
KAYNAKLAR	63
EK A	65
ÖZGEÇMİŞ	72

KISALTMALAR

CaLB	:	Doğal Kalsiyumlu Edirne Lalapaşa Bentoniti
NaLB	:	Sodyum Aktif Edirne Lalapaşa Bentoniti
XRD	:	X Işınları Difraksiyonu
IR	:	Infrared Spektroskopisi
BDTDACl	:	Benzyldimethyltetradecylammonium Cloride
DTABr	:	Dodecyltrimethylammonium Bromide
C_k	:	Kritik Flokülasyon Noktası
YAM	:	Yüzey Aktif Madde



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Kolloidal dispersiyonların sınıflandırılması.....	4
Tablo 3.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması	8
Tablo 5.1. DLVO Teorisini oluşturan etkileşmeler	30
Tablo 7.1. Kil numunelerinin kimyasal içerikleri (% w/w).....	38
Tablo 7.2. CaLB ve NaLB kil numunelerinin tane boyutu analizi.....	39
Tablo 7.3. NaLB numunesinin %3'lük sulu dispersiyonunun pH ile değişen akış parametreleri tablosu.....	45
Tablo 7.4. BDTDACl katkılı %2'lik NaLB dispersiyonlarının ölçüm sonuçları.....	50
Tablo 7.5. BDTDACl katkılı %3'lük NaLB dispersiyonlarının ölçüm sonuçları.....	51
Tablo 7.6. DTABr katkılı %3'lük NaLB dispersiyonlarının ölçüm sonuçları..	54

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Kolloidal dispersiyonların elektrostatik stabilizasyonu.....	6
Şekil 2.2 : Kolloidal dispersiyonların sterik stabilizasyonu.....	6
Şekil 3.1 : Düzgün sekizyüzlü hücre.....	8
Şekil 3.2 : Düzgün dörtyüzlü hücre.....	8
Şekil 3.3 : Kil minerallerinin kümeleşme modelleri.....	10
Şekil 3.4 : Card-hause yapı.....	10
Şekil 3.5 : Band-like yapı.....	11
Şekil 3.6 : Alumina.....	12
Şekil 3.7 : Silika.....	12
Şekil 3.8 : Bentonitin kristal yapısı.....	12
Şekil 3.9 : Bentonitin tabakalı yapısı.....	13
Şekil 4.1 : Birim alana uygulanan kuvvet ve hız arasındaki ilişki.....	19
Şekil 4.2 : Newtoniyen akış grafikleri.....	20
Şekil 4.3 : Newtoniyen olmayan ve zamandan bağımsız akışların kayma gerilimi-kayma hızı grafikleri.....	22
Şekil 4.4 : Tikotropik ve reopektik akışların viskozite-kayma hızı grafikleri.....	25
Şekil 4.5 : Akma-Gerilme değerine sahip pseudoplastik Bingham akış.....	25
Şekil 4.6 : Zamanla oluşan jelleşme	26
Şekil 5.1 : Negatif yüklü kolloid çevresindeki pozitif ve negatif iyonların dağılımı.....	28
Şekil 5.2 : Zeta potansiyelinin kolloid yüzeyinden uzaklık ile değişimi.....	29
Şekil 5.3 : Klasik DLVO teorisine göre iki kolloid arasındaki etkileşmeler..	31
Şekil 6.1 : Yüzey aktif maddenin yapısının şematik gösterimi.....	32
Şekil 6.2 : Misel oluşumu.....	35
Şekil 6.3 : YAM'ın bentonit ile etkileşimi.....	36
Şekil 7.1 : Kil numunelerinin XRD grafikleri.....	37
Şekil 7.2 : CaLB ve NaLB kil numunelerinin tane boyutu dağılım grafiği... 40	
Şekil 7.3 : CaLB ve NaLB kil numunelerinin tanecik boyutu-tanecik yüzdesi blok grafiği.....	40
Şekil 7.4.a : Kayma hızı - kayma gerilimi grafiği.....	41
Şekil 7.4.b : Kayma hızı - viskozite grafiği.....	42
Şekil 7.5.a : Farklı katı oranlarındaki NaLB dispersiyonunun kayma gerilimi -kayma hızı grafiği.....	43
Şekil 7.5.b : Farklı katı oranlarındaki NaLB dispersiyonunun viskozite-kayma hızı grafiği.....	43
Şekil 7.6 : NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun farklı pH değerlerindeki akış ve viskozite grafikleri.....	47
Şekil 7.7 : BDTDACl'nin açık formülü.....	48
Şekil 7.8 : DTABr'nin açık formülü.....	48
Şekil 7.9 : %3'lük NaLB dispersiyonunun katkısız ve 8 ile 10 mmol/l BDTDACl katkılı akış grafikleri.....	53

Şekil7.10.a :	Değişen YAM konsantrasyonlarına göre %3'lük NaLB dispersiyonlarının görünür viskozite grafiği.....	55
Şekil7.10.b :	Değişen YAM konsantrasyonlarına göre %3'lük NaLB dispersiyonlarının plastik viskozite.....	55
Şekil7.10.c :	Değişen YAM konsantrasyonlarına göre %3'lük NaLB dispersiyonlarının akma-gerilme noktası değişimi grafiği.....	56
Şekil7.11.a :	Değişen YAM konsantrasyonlarına göre %3'lük NaLB dispersiyonlarının zeta potansiyeli grafiği.....	57
Şekil7.11.b :	Değişen YAM konsantrasyonlarına göre %3'lük NaLB dispersiyonlarının histerezis alanı grafiği.....	57
Şekil 7.12 :	Katkısız ve BDTDACI ile DTABr katkılı NaLB dispersiyonlarının R boyutundan daha büyük partiküllerinin yüzdesi.....	58
Şekil7.13.a :	%3'lük NaLB numunelerinin değişen YAM konsantrasyonlarına göre BDTDACI için basal boşluk (d_{001}) değerleri.....	59
Şekil7.13.b :	%3'lük NaLB numunelerinin değişen YAM konsantrasyonlarına göre DTABr için basal boşluk (d_{001}) değerleri.....	59
Şekil A.1 :	NaLB dispersiyonlarının değişen katı oranına göre görünür viskozite değişimi.....	65
Şekil A.2 :	NaLB dispersiyonlarının değişen katı oranına göre plastik viskozite değişimi.....	65
Şekil A.3 :	NaLB dispersiyonlarının değişen katı oranına göre akma-gerilme noktası değişimi.....	66
Şekil A.4 :	NaLB dispersiyonlarının değişen katı oranına göre histerezis alanı değişimi.....	66
Şekil A.5 :	NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun değişen pH değerlerine göre görünür viskozite değerleri.....	67
Şekil A.6 :	NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun değişen pH değerlerine göre plastik viskozite değerleri.....	67
Şekil A.7 :	NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun değişen pH değerlerine göre zeta potansiyeli değerleri.....	68
Şekil A.8 :	NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun değişen pH değerlerine göre histerezis alanı değerleri.....	68
Şekil A.9 :	%2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACI'nin konsantrasyonu ile plastik viskozite değerlerinin değişimi grafiği.....	69
Şekil A.10 :	%2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACI'nin konsantrasyonu ile görünür viskozite değerlerinin değişimi grafiği.....	69
Şekil A.11 :	%2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACI'nin konsantrasyonu ile zeta potansiyeli değerlerinin değişimi grafiği.....	70
Şekil A.12 :	%2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACI'nin konsantrasyonu ile akma-gerilme noktası değerlerinin değişimi grafiği.....	70
Şekil A.13 :	%2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACI'nin konsantrasyonu ile histerezis değerlerinin değişimi grafiği.....	71

SEMBOL LİSTESİ

τ : Kayma gerilimi

τ_B : Akma gerilme noktası değeri

τ_e : Ekstrapole akma gerilme noktası değeri

η_{pl} : Plastik viskozite

η_g : Görünür viskozite

$\dot{\gamma}$: Kayma hızı

$\dot{\gamma}_k$: Kritik kayma hızı

ζ : Zeta Potansiyeli

μ_e : Mobilite

C: Konsantrasyon

d_{001} : Basal boşluk

ÖZET

NA-AKTİF BENTONİT-SU SİSTEMİNDE PARTİKÜL ETKİLEŞİMLERİ ÜZERİNE BDTDACI VE DTABr KATYONİK YÜZEY AKTİFLERİNİN ETKİSİNİN REOLOJİK VE ELEKTROKİNETİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Dünyanın en eski hammaddelelerinden olan killerin; smektit grubunun bir üyesi olan bentonit, özellikle adsorpsiyon yeteneği ile dikkati çeker. Su bazlı kil dispersiyonları kolloidal yapıda bir dispersiyon olup reolojik ve elektrokinetik özelliklerinin saptanması onların tanımı ve partiküller arası etkileşimlerinin yorumlanabilmesi için çok önemlidir. Etkileşmelerde partiküllerin şekli ve büyüklüğü, elektrik yükleri, ortamın pH'ı ve kilin pek çok özelliğini belirleyen, değişebilir katyonların cins ve miktarları rol oynar.

Çalışmanın ilk aşamasında kil örneği minerolojik ve kimyasal açıdan karakterize edilmiş, akış ve elektrokinetik özellikleri saptanarak bu özellikler üzerine dispersiyon derecesinin (katı oranı), ortam pH'ının ve değişebilir katyon cinsinin etkisi belirlenmiş, etki tavrından giderek partiküller arası olası etkileşimler belirlenmiştir.

Dispersiyon derecesi % 3 w/w olan kil-su sistemleri non-Newtoniyen akış sergilemiş olup Pseudo plastik Bingham akış modeline uyan incelen akış göstermiştir. Deflokülan yapıda olan dispersiyonların akış ve yüzey özellikleri katı oranına ve ortam pH'ına duyarlı davranmış, partiküllerin boyut dağılımları birim hücre aralıklarında bulunan değişebilir katyonların cinsine göre farklı dağılım göstermiştir.

Çalışmada % 3'lük su bazlı dispersiyonlara katyonik yapıdaki iki yüzey aktifin (benzyldimethyltetradecylammonium chloride (BDTDACI), dodecyltrimethylammonium bromide (DTABr)) 0-10 mmol/l aralığında ilavesi ile yüzey aktif moleküllerinin reolojik ve elektrokinetik parametreler üzerindeki etkileri belirlenmiş, partiküller arasındaki etkileşimler araştırılmıştır. Neticeler, yüzey aktif moleküllerinin kil partikül yüzeylerine elektrostatik olarak tutunmalarının yanısıra kilin birim hücre aralıklarına girerek basal aralığını (d_{001}) arttırdıklarını göstermiştir.

SUMMARY

STUDY ON THE EFFECT OF BDTDACl AND DTABr CATIONIC SURFACTANTS ON THE PARTICLE INTERACTIONS IN THE NA-ACTIVATED BENTONITE-WATER SYSTEM BY USING RHEOLOGICAL AND ELECTROKINETIC METHODS

Bentonite is a member of the smectite group of clay which is one of the oldest raw material and it attracts attention due to its adsorption performance. Clay dispersions have a colloidal structure. Determining the rheological and electrokinetic properties of clay dispersions is very important for explaining and describing the interactions between clay particles. The size, morphology, charge of the particles, pH of dispersions, the type and amount of the exchangeable cations which are determining many properties of clay play a part in the interactions.

In the first part of the work; the clay sample has been characterized with mineralogical and chemical ways. The flow and electrokinetic properties of the clay-water system has been determined as a function of effect of dispersion degree of the clay-water system, pH and the type of exchangeable cations. The interaction between the clay particles and clay particle and additives was explained by clay considering the effect of dispersion degree, pH and exchangeable cations on the flow behavior of clays. The clay – water system at % 3 w/w shows non-Newtonian behavior and they obey Bingham flow model. Flow and surface properties of the deflocculated clay-water system shows that this properties is depend on the dispersion degree and pH. The particle size analysis measurements reveals that the size of the particle depends on the exchangeable cations.

In this work ; the effect of the two cationic surfactants (benzyltrimethyltetradecyl ammonium chloride (BDTDACl) , dodecyltrimethyl-ammonium bromide (DTABr)) on the rheological and electrokinetic properties of the Na-bentonite dispersion has been investigated at concentrations of BDTDACl and DTABr between 0-10 mmol/l. Experimental results reveal that cationic surfactants attached on the surface of negatively charged clay particles and also they impede in to the interlayer of clay particles. This results in, BDTDACl and DTABr make increase the basal space of the clay layers (d_{001}).

1. GİRİŞ

Kil-su sistemi; kil partikülleri, su molekülleri, katyonlar ve anyonlar olmak üzere dört bileşenli kolloidal yapıda bir dispersiyondur. Bu bileşenler; elektriksel, yapısal ve fiziksel karakteristiklerine bağlı olarak birbirleri ile etkileşerek, kil dispersiyonlarının reolojik ve kolloidal davranışlarını belirlerler.

Kil dispersiyonlarının reolojik davranışlarında diğer en etkin parametreler ise morfolojileri (boyut ve şekilleri), yüzeylerinin elektrik yüklü oluşu, partiküllerin bitişme modelleri, bitişmeleri neticesinde oluşan kümelerin mikro yapıları ve gözenekleridir. Dispersiyon derecesi ve ortamın pH'ı da diğer etkenlerdir.

Kil partiküllerinin boyutları kolloidal aralıkta olup 1 mikronun altında olabilmektedirler. Bir dispersiyonda kolloidal kil partiküllerinin dinamiği gravitasyonel kuvvetlerinden çok termal etki ile oluşan Brownien hareketle kontrol edilir. Kil partikülleri suda dağıldıklarında çok farklı boyut ve şekillerdedirler.

Kil dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik parametrelerinin belirlenmesi; mikro düzeydeki kil partikülleri, su molekülleri ve sisteme ilave edilen katkılar (çeşitli tuz, yüzey aktif, polimer) arasındaki etkileşmelerin tanımlanabilmesi için kullanılan yöntemlerdendir.

Bu çalışmanın II., III., IV., V. ve VI. bölümleri kuramsal bilgileri, VII. bölüm ise deneysel çalışmaları kapsamaktadır.

II. bölümde kolloidal dispersiyonların tanımı, sınıflandırılmaları, karakteristik özellikleri, sistemdeki partiküller arası etkileşimler verilmiştir. III. bölümde kil minerallerinin tanımı, kristal yapıları, kil dispersiyonlarında partiküller arası etkileşimler, smektit grubu bir kil minerali olan montmorillonitin (bentonitin) özellikleri, yapısı, adsorpsiyon yeteneği ve kullanım alanları üzerinde durulmuştur. IV. bölüm reoloji bilgisi, reolojik parameter ve kavramların tanımları, katı-sıvı sistemlerin akış modelleri ve jelleşme hakkında teorik bilgileri içermektedir. Kuramsal bilgiler kısmının V. bölümünde kolloidal dispersiyonların elektrokinetik

davranışlarını tanımlayan mobilite, zeta potansiyeli, yüklü partikülleri çevreleyen elektriksel çift tabaka bilgileri ve klasik DLVO teorisi verilmiştir. Yüzey aktif malzemelerin yapılarının, özelliklerinin verildiği VI. bölümde bu malzemelerin kil dispersiyonlarına ilave edilmeleri durumunda kil partikülleri ile olası etkileşim tavırları belirtilmiştir.

Tezin deneysel çalışmalar kısmında bentonit dispersiyonlarının reolojik ölçümleri yapılarak görünür ve plastik viskozite, akma gerilme noktası, histerezis alanı gibi parametreleri saptanmış, sistemin akış davranışı belirlenmiştir. Dispersiyonların mobilite ve zeta potansiyeli ölçümleri ile elektrokinetik davranışları incelenmiştir. Akış ve elektrokinetik davranışlar üzerine ortam pH'ının, katı oranının ve değişebilir katyon cinsinin önemi vurgulanmıştır.

BDTDACl (Benzyltrimethyltetradecylammonium Chloride) ve DTABr (Dodecyltrimethylammonium Bromide) katyonik yüzey aktiflerinin, kil dispersiyonlarının reolojik ve elektrokinetik davranışları üzerindeki etkinliği araştırılmıştır.

2. KOLLOİDAL DİSPERSİYONLAR

2.1. Kolloidal Dispersiyonların Tanımı

Kolloidal dispersiyonlar, çözücü içinde dağılmış ve parçacıklarının boyutu, içinde çözündüğü maddenin moleküllerinden daha büyük olması durumunda oluşan sistemlerdir. Thomas Graham, “colloid” sözünü Yunancada zamk (veya jelatin) anlamına gelen kelimedenden türetmiştir. Graham bir kolloidal dispersiyonu bitkisel parşömenin ince gözeneklerinden difüzenemeyen bir sistem olarak tarif etmiştir. Dispersiyondaki parçacıkların boyutları 1-2000 nm arasında değişiyor ise dispersiyon kolloidal olarak düşünülür. Parçacıklar çözücü içerisine tamamen dağılabildikleri gibi süresiz ve düzensiz bir dağılma da gösterebilirler. Sürekli faz olan dispersiyon ortamı denilen çözücü daha ince taneciklerden oluşur ve tamamen ayrılmış durumdadır. Süresiz faz olan disperse faz, daha büyük tanecikli ve dispersiyon ortamı içinde homojen bir dağılım gösterir. Kolloidal dispersiyonlar liyofilik ve liyofobik olarak iki gruba ayrılırlar. Dispersiyon ortamındaki kolloidal partiküller dispersiyon ortamı tarafından çekiliyorsa liyofilik, itiliyorsa liyofobik olarak tanımlanırlar. Eğer dispersiyon ortamı su ise sırasıyla hidrofilik ve hidrofobik olarak adlandırılırlar.

Genellikle kolloidler kristal yapıdaki izomorf yerdeğiştirmeler ve kolloidlerin iyon absorbe etmeleri sonucu elektrik yüküne sahip olurlar. Elektrik yükleri sistemin dispersliğini ve görünümünü etkilerken oluşan elektriksel çift tabaka ise sistemin reolojik ve elektrokinetik özelliklerini etkiler.

2.2. Kolloidal Dispersiyonların Sınıflandırılması

Kolloidal dispersiyonlar için dispers ve dispersiyon fazlarına göre genel bir sınıflandırma yapılır. Gazların karışımı daima tek faz verdiği için kolloidal dispers sistemler ancak sekiz farklı durumda bulunur. Bu sınıflandırma Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Kolloidal dispersiyonların sınıflandırılması [9]

Dispers Faz	Dispersiyon Fazı	İsimleri	Örnekler
Gaz	Sıvı	Fom	Köpük
Gaz	Katı	Katı Fom	Sünger, Katı Fom
Sıvı	Gaz	Aerosol	Sis, bulut, duman
Sıvı	Sıvı	Emülsiyon	Süt
Sıvı	Katı	Katı Emülsiyon	Krem, losyon, boya, mayonez
Katı	Gaz	Aerosol	Duman, toz
Katı	Sıvı	Dispersiyon ya da Kolloidal çözelti	Süspansiyon, çamur
Katı	Katı	Katı Dispersiyon	Bazı alaşımlar ve camlar

2.3. Kolloidal Dispersiyonların Özellikleri

Kolloidlerin büyük bir kısmı küresel partiküllerden oluşurken killer gibi farklı yapılara sahip kolloidlerin oluşumu da mümkündür. Kolloidlerin yüzey alanları geniş olduğundan iyon adsorblama değerleri yüksektir. Kolloidlerin değerlendirilmesinde kullanılan en önemli kavram olan kararlılık (stabilite), büyük yüzey alanına sahip olmaları ve yüzeylerindeki elektriksel özelliklerle ilişkilidir. Stabilite kolloidlerin bulunduğu ortamlardan ayrılmalara karşı gösterdikleri direnç olarak tanımlanabilir. Stabilesi yüksek olan kolloidin çöktürme süzme gibi yöntemlerle ortamdan ayrılması stablesi düşük olan kolloidlere göre daha güçtür.

2.4. Kolloidal Dispersiyonlarda Parçacıklararası Etkileşim Kuvvetleri

Kolloidal dispersiyonların etkileşim kuvvetleri DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek) ve non-DLVO kuvvetleri olarak iki grupta sınıflandırılabilir. Van der Waals çekmesi, elektrostatik kuvvetler, rastgele (Brownien) hareket ve difüzyon, çift tabaka itmesi veya çekmesi ve Born itmesi DLVO olarak tanımlanır. Sterik etkiler, köprüleme etkileşimi ve hidrofobik etkiler de non-DLVO kuvvetleri olarak tanımlanır.

Parçacıkların birbirleri ile etkileşimlerini sağlayan kuvvetler; kolloidal parçacıkların ya da elektriksel çift tabaka sistemlerinin birbirlerine yaklaştıklarında ortaya çıkan kuvvetlerdir. Brownien hareket (termal enerji ile kolloidal partiküllerin rastgele hareketi) yüzünden bu tip etkileşimler, oldukça seyreltik çözücü sistemlerinde bile saniyede milyonlarca kez oluşurlar. Bu kuvvetler sistemin yapısına bağlı olarak itici yada çekici olabilirler. Kuvvetler, parçacıklar arası erişim mesafesinde değişiklikler gösterebilirler. Çekme kuvvetlerinin ana nedeni kısa erişimli van der Waals kuvvetleridir [3].

$$(P + a / v^2) (V - b) = RT \quad (2.1)$$

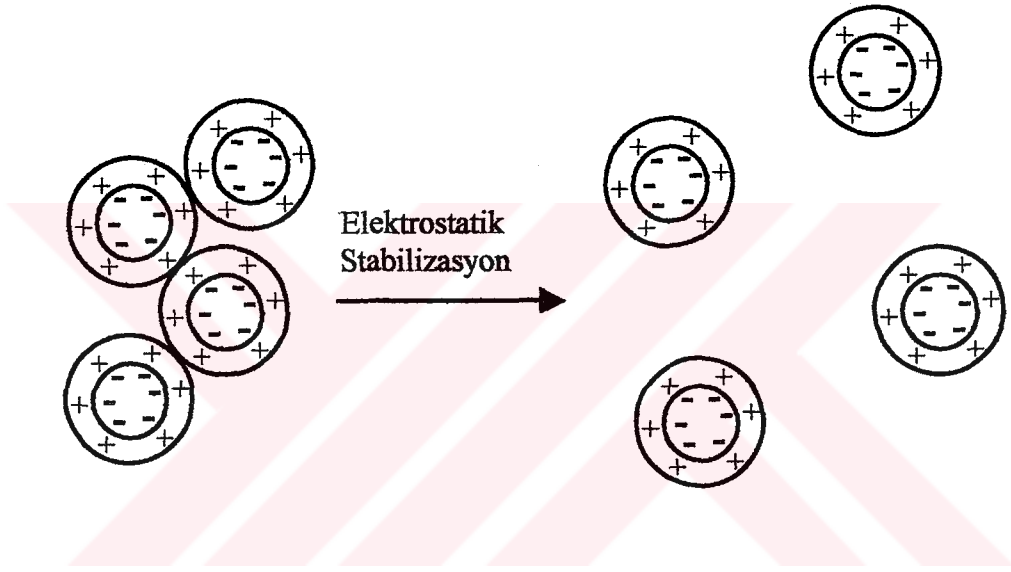
bir gaz için van der Waals denklemidir. a / v^2 terimi, hacmin karesi ile ters orantılı olan moleküller arası çekim kuvvetlerini gösterir.

2.5. Kolloidal Sistemlerde Stabilizasyon

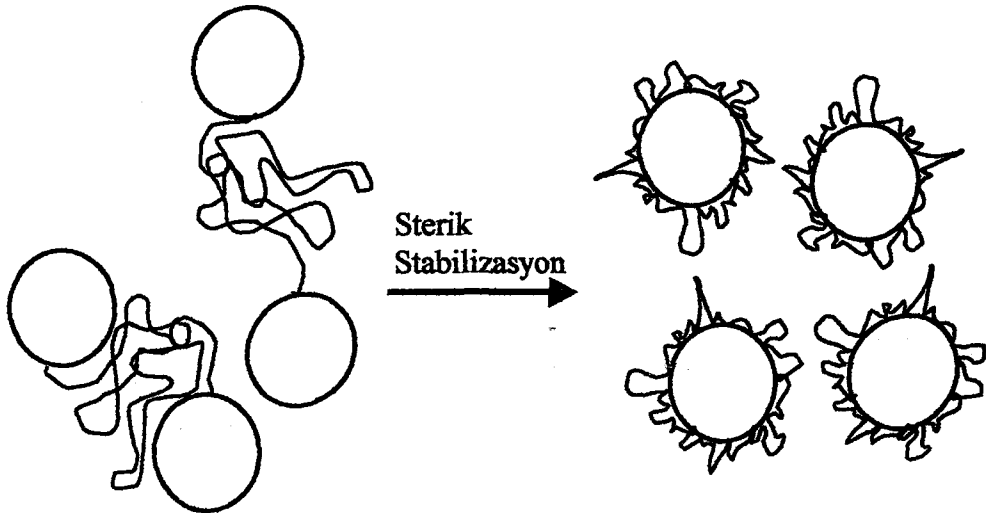
Bulundukları ortam içerisinde rastgele (Brownien) hareket eden dispers kolloidal parçacıklar bu serbest hareketlerinden dolayı sık sık birbirlerine çarparlar. Dispersiyonlara tuz, polimer, yüzey aktif gibi katkılar ilave edildiğinde bu parçacıkların çarpıştıktan sonra birbirlerine tutunmaya başladıkları görülür. Ortamda birbirine tutunan parçacıklar yığınlar daha sonra da büyük kümeler (floklar) oluştururlar. Oluşan kümelerin hareketleri yavaşlar , dolayısı ile mobiliteleri düşer ve çökerler. Bu olaya; katkı olarak tuz kullanılmışsa koagülasyon (pıhtılaşma), polimer veya yüzeyaktif kullanılmışsa flokülasyon (kümelenme) adı verilir. Kolloidal dispersiyonlar için floküle olmuş veya stabil olmayan durumda denir. Eğer ortamdaki katkılar uzaklaştırıldığında sistem eski haline dönebiliyorsa dispersiyon kendini yenileyebiliyor demektir ve bu olay deflokülasyon veya

stabilizasyon olarak adlandırılır. Kolloidal dispersiyonlar için defloküle olmuş veya stabil durumdadır.

Kolloidal dispersiyonlar iki farklı şekilde stabilize olabilirler, elektrostatik ve sterik stabilizasyon [3]. Parçacıklar değişebilir katyonlarla, aynı elektrik yükünü taşıyan tabakalarla, çevrelendiğinde aralarında elektrostatik bir itme meydana gelir. Buna elektrostatik stabilizasyon denir. Bazı katkı maddelerinin parçacıklar tarafından adsorblanması sonucunda parçacık yüzeyleri bu maddelerce kaplanır ve parçacıklar birbirlerine yaklaşılamazlar. Buna da sterik stabilizasyon denir (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).



Şekil 2.1. Kolloidal dispersiyonların elektrostatik stabilizasyonu



Şekil 2.2. Kolloidal dispersiyonların sterik stabilizasyonu

3. KİLLER

3.1. Kil Minerali

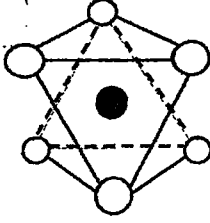
3.1.1. Kil Mineralinin Tanımı

AIPEA (Association International Pour L' etude des Argiles) terimler komitesinin son raporuna göre kil, ince taneli mineraller içeren ve toprağın doğal olarak meydana gelmiş kısmıdır [2]. Killerin kimyasal analizleri sonucu silika, alümina, su ve yanısıra demir, alkali ve toprak alkali metaller içerdikleri bulunmuştur. Kil mineralleri ise fillosilikat grubuna ait, boyutları 2 mikronun altında ve görünümü yaprağımsı ya da pulsu olan, kile plastik özellik kazandıran, kurutulması ve fırınlanması durumunda katılaştıran minerallerdir [2,15]. Önceleri amorf yapıda olduğu sanılan kil minerallerinin ilk kez 1930'da Hendricks ve 1931'de Kelly tarafından X-ışınları cihazında yapılan çalışmalarla kristal yapıda oldukları anlaşılmıştır [4]. Kil minerallerinin oluşum şekilleri bir kaç faktörün etkisindedir. Bunlar ana kayaç tipi, iklim, topografya, bitki örtüsü ve zamandır. Bazı killer kil minerali olmayan quartz, kalsit, feldspar, illit, prite gibi mineralleri de içerirler [3]. Mineralojik bileşiminde % 90'a kadar kil minerali bulunduran kayaçlara kil denilmektedir. Yüklü partiküllerden oluşan killer kolloidal özellik gösterirler. Önemli kil mineralleri kaolin, smektit ve sepiyolit'tir.

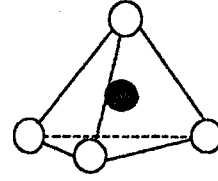
3.1.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

Kil minerallerinin yapısı iki tip atomik kristal yapı ile oluşur. Bunlardan biri düzgün sekizyüzlü (oktahedral) yapıda diğeri düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) yapıdadır. Düzgün sekizyüzlü yapı üçer oksijen yada hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyice paketlenmiş katyon (alüminyum, demir ya da magnezyum) atomu modelidir. Bu yapı ünitesine gıbsit adı verilir (Şekil 3.1.). Diğeri yapı birimi (silika) düzgün dörtyüzlü yapıda olup kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dört yüzlünün ortasına bir silikon atomunun yerleşmiş halidir (Şekil 3.2). Bir gıbsit ve bir ya da iki silikadan oluşan tabakaya birim katman denilir. Çoğu kil mineralinde birim katmanlar birbirlerine paralel olarak tutunurlar. Birim katmanlar birbirlerine yüzey-

yüzey şeklinde tutunduklarında kristal örgü olarak adlandırılırlar. 2:1 tabakalı olan smektit grubu kil minerallerinde oksijen atomları, gipsit ile silika tabakaları arasında ortaktır.



Şekil 3.1. Düzgün sekizyüzlü hücre



Şekil 3.2. Düzgün dörtyüzlü hücre

3.1.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Killer, mineralojik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir [10]. Kil minerallerinin kristal yapıları; bu temel ünitelerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşur. Kil mineralleri bu oluşumlara göre de sınıflandırılırlar (Tablo 3.1). Oluşan tabakalar bir düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 1:1 tabakalı (kaolinit grubu), iki düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1 tabakalı (smektit, vermikülit, mika), iki düzgün sekizyüzlü, bir düzgün dörtyüzlü ve bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1+1 tabakalı olarak adlandırılır.

Tablo 3.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Tabaka	Grup	Cins
1:1 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu a) Eş boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
2:1 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
2:1+1 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

3.1.4. Killerin Karakteristik Özellikleri

Killerin karakteristik özelliklerinden başlıcaları arasında geniş yüzey alanları, yüzey yükleri ve yüklerin oluşturduğu elektriksel özellikler, iyon değiştirme kapasiteleri, tanecik büyüklükleri, ısıya karşı davranışları, suda şişebilme ve adsorbsiyon yetenekleri sayılabilir. Kil mineralleri tabakalar arasında iç ve dış kristal yüzeylere sahiptirler. Smektit ve vermikulitler su moleküllerinin içlerine girebileceği iç yüzeylere sahiptirler [2]. Tabakalar arasında $10 \text{ \AA}^0$ den daha büyük basal boşluklar vardır. Tabakalarındaki elementlerin daha düşük değerlikli başka elementlerle yer değiştirmesi sonucu çoğu kil minerali net negatif tabaka yüküne sahip olur. Kil mineralleri iyonları adsorblayarak onları değişebilir formda tutarlar. Killerin hacmi su ya da polar madde adsorbsiyonu ile değişir. Van Oss ve Giese'e göre Sodyum-montmorillonitlerin yüzeyleri yüzey termodinamiği teorisine dayanarak hidrofiliktir (suyu seven). Basal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak montmorillonitlerde kristalsi veya osmotik şişme meydana gelir. Kristalsi şişme, su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesiyle oluşur. Değişebilir katyon olarak Na^+ , Li^+ gibi hidratlı katyonlara sahip olan montmorillonitler $30\text{-}40 \text{ \AA}^0$ 'a kadar şişebilirler. Bu tip şişmeye osmotik şişme denir.

3.2. Kil-Su Sistemleri

3.2.1. Kil - Su Sistemlerinin Yapısı

Kil mineralleri geniş yüzey alanları, yüzey yükleri, değişebilir katyonların varlığı ve küçük partikül boyutları ile sulu ortamlarda kolloidal bir yapı sergilerler. Sulu ortamlarda kil mineralleri birbirleri ile , ortamdaki su molekülleri ile veya ortama katılmış herhangi bir katkı varsa onlarla özelliklerine bağlı olarak etkileşir. Bu etkileşmeler sonucunda ortamın viskozitesi ve davranışı değişebilir.

3.2.2. Kil-Su Sistemlerinde Meydana Gelen Etkileşme Tipleri

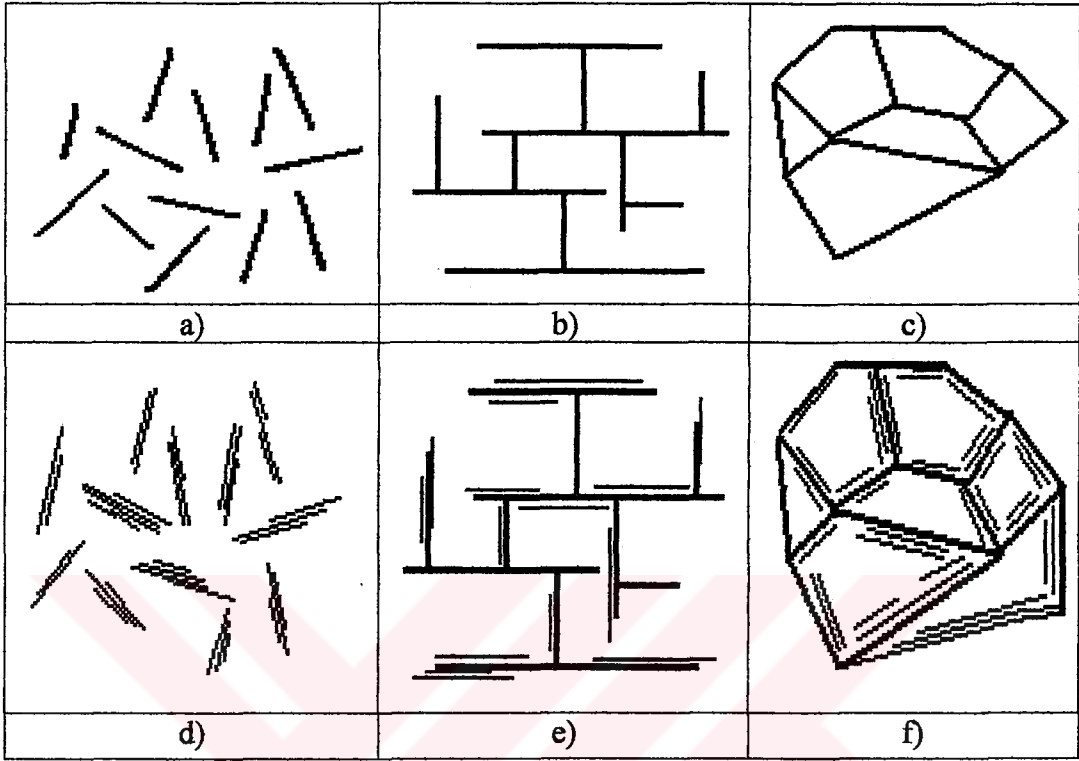
Sulu ortamdaki kil partikülleri birbirleri ile etkileştiklerinde genel olarak üç tip partikül bitişmesi meydana gelir. Bunlar ;

Yüzey - Yüzey (Face[-] / Face [-]) Bitişmesi

Kenar - Yüzey (Edge[+] / Face [-]) Bitişmesi

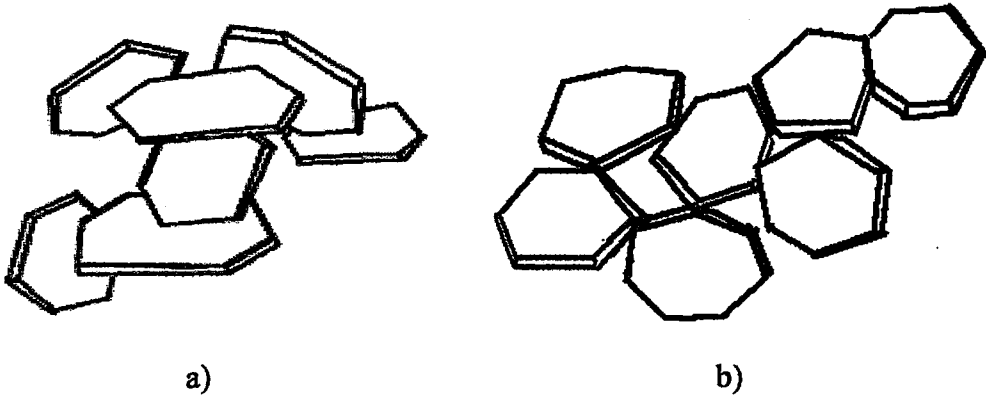
Kenar - Kenar (Edge[+] / Edge[+]) Bitişmesi

Bu bitişmeler farklı tipte kümeleşmelerin meydana gelmesine ortamın floküle veya defloküle olmasına sebep olur (Şekil 3.3.)



Şekil 3.3. Kil minerallerinin kümeleşme modelleri: (a) dispers ve defloküle, (b) agregat oluşturmuş fakat defloküle (F/F bitişmesi), (c) E/F floküle olmuş fakat dispers, (d) E/E floküle olmuş fakat dispers, (e) E/F floküle olmuş ve agregat oluşturmuş, (f) E/E floküle olmuş ve agregat oluşturmuş [6].

Kil partikülleri EF veya EE etkileşimleri ile birbirlerine tutunduklarında Card-hause denilen bir yapı oluşur. Bu yapının oluşması sistemin non-Newtonyen akışının olmasını sağlar (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Card-hause yapı a) EF bitişmesi b) EE bitişmesi

FF bitişmelerinin sonucunda, card- house yapıya göre daha dispers ve daha kalın üç boyutlu band-like ağ yapı (banderstrukturen) oluşur (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Band-like yapı FF bitişmesi

3.3 Bentonit

3.3.1. Bentonitin tanımı

Bentonit, volkanik kül veya tuf gibi, camsı volkanik gerecin kimyasal ayrışmasıyla ve bozuşmasıyla (izomorfik iyon değişimi) ortaya çıkan ve son derece küçük kristaller halindeki kil minerallerinden (smektit grubunun montmorillonit kili) oluşan ve büyük ölçüde kolloidal silisten ibaret, yumusak, şekillenebilir, gözenekli ve açık renkli smektit grubu elemanı killere bentonit denir.

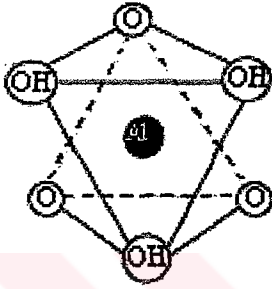
İlk kez ABD'nin Wyoming Eyaletinde Ford-Benton yakınında bulunan plastisitesi yüksek ve kolloidal yapı özelliği gösteren bir çeşit kile bentonit adı verilmiştir. 1847 de ise aynı özellikte başka bir kil Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuş ve montmorillonit adı verilmiştir [4].

Endüstride çok fazla kullanılan bentonit, montmorillonit mineralinin ticari ismi olarak bilinir. Endüstride bu denli tercih edilmelerinin sebebi kolloidal yapı göstermeleri, partiküllerin elektrik yüklü olmaları, gelişmiş sıvı emiciliği yetenekleri, suda çok fazla şişebilmeleri, boyutlarının küçük yüzey alanlarının büyük olmaları ve yüksek plastisite ile adsorbsiyon yeteneğine sahip olmalarıdır.

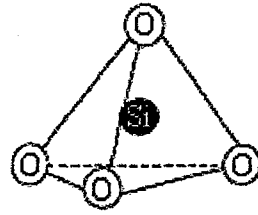
Bentonitin tabakalı yapısı ve iyi bir iyon değiştirme kapasitesine sahip olması jelleşmesini sağlayan başlıca faktördür. Özellikle bentonitin kristal yapısına kolayca girebilen Na^+ iyonların etraflarının su tabakaları ile örülerek iyon çapının artması sonucu tabakaların şişerek ayrılması bentonitin jelleşmesini sağlar.

3.3.2. Bentonitin kristal yapısı

Bentonitler $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ formülünden türetilebilirler. Bentonit 2:1 tabakalı (semektit grubu) killerden olup iki düzgün dörtyüzlü (silika) tabaka arasında bir düzgün sekizyüzlü (gibsit) tabakası olan birim hücrelerin üstüste gelmesiyle oluşur. Al-O-OH alumina yapıda, Al merkezde olmak üzere düzgün bir sekizyüzlü köşelerinde oksijen atomları ve OH grupları vardır (Şekil 3.6.). SiO_4 silika yapıda ise, oksijen atomları merkezinde bir Si atomu bulunan bir düzgün dörtyüzlünün dört köşesine yerleşmişlerdir (Şekil 3.7.b).

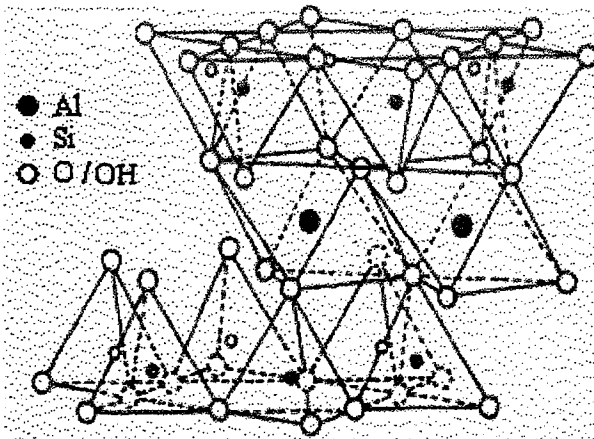


Şekil 3.6. Alumina



Şekil 3.7. Silika

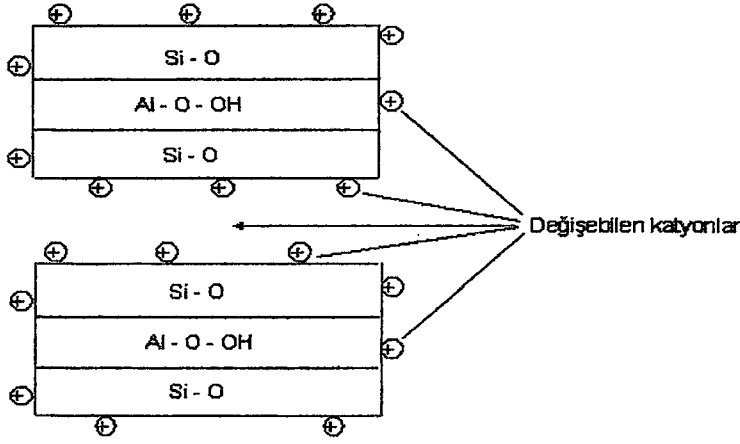
Alumina ve silika tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın tekrarlanan birim tabakalar birbirlerine zayıf Van Der Waals kuvveti ile bağlanmıştır [8]. Bu yüzden sulu ortamlarda su molekülleri ve organik moleküller tabakalar arasında kolayca girip birim hücrenin genişlemesine yani kilin şişmesine neden olabilirler.



Şekil 3.8. Bentonitin kristal yapısı

Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler. Al^{+3} yerine Fe^{+2} , Mg^{+2} , Li^{+2} gibi iyonlar veya Si^{+4} yerine Al^{+3}

iyonunun gelmesi ile yapıların elektriksel dengesi bozulur ve + yük eksikliğinden dolayı yüzeyler negatif yüklü olur. Kenar yüzeyleri ise kırık bağlardan dolayı pozitif yüklüdür. (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. Bentonitin tabakalı yapısı

3.3.3. Bentonitlerin Karakteristik Özellikleri

3.3.3.1. Değişebilir Katyonlar

Bentonitlerin kristal yapısını oluşturan düzgün dörtyüzlü ve düzgün sekizyüzlü yapıların içinde bulunan katyonlar (Si^{+4} ve Al^{+3}) birbirleriyle yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirmeye izomorf yer değiştirme denir. Bu yer değiştirmeler sonunda katyonların farklı yük miktarlarından dolayı bulundukları yapılarda elektriksel yük dengeleri bozulur ve pozitif yük fazlalıkları oluşur. Bu durum tabakaların yüzeyleri negatif olarak yüklenmesine neden olur. Negatif yükler, çevrelerinde bulunan katyonları adsorblarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak nötrlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar. Adsorblanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bunlara değişebilir katyonlar denir. En çok görülen değişebilir katyonlar H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Al^{+3} dir. Semektit grubunun doğal olarak oluşan tabakalar arası değişebilir katyonları Ca^{+2} iyonlarıdır [2]. Değişebilir katyonlar tabakaların içlerinde değil yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar.

Killerin değişebilen katyonlarının miktarı 100 gr kuru kil numunesi için ölçülür. Ölçüm birimi miliekivalanttır. Bentonit için değişebilen katyon kapasitesi 80-150 miliekivalanttır [3]. Kil minerallerinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin özelliğini ve kolloidallığını etkiler. Bağlı nem, pH, spesifik iletkenlik,

geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonlarının cinsine bağlıdır [2-4].

3.3.3.2. Tanecik Boyutu ve Adsorblama Özelliği

Genel olarak bentonitlerin tabaka arası mesafeleri 1 nm ile 100 nm arasındadır. Killer sulu ortamlarda tabakalarının arasında büyük oranda su molekülleri tutabilirler. Bu şişme özelliklerinden dolayı parçacık boyutlarının ölçülerinde artmalar gözlenir. Bentonit minerallerinin boyutlarının çok küçük olması sebebi ile spesifik alanları büyüktür ve ağırlıklarının yaklaşık 5-6 katı kadar su adsorblayabilirler [8]. Değişebilir katyonların miktarı ve cinsi bentonitlerin parçacık boyutlarını etkilemektedir. Örneğin Na bentonit Ca bentonite oranla daha küçük boyutta partiküller içerir. Parçacık boyutu küçük olan killer daha viskoz karışımlar oluşturduğu için daha kullanışlıdır [3]. Killerin tanecik şekli ve büyüklüğü endüstrideki kullanım alanları için çok önemlidir. Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır. Yüzey alanı saf bir semektit için yaklaşık $800 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'dır [6]

Tabakalardan oluşan birim hücreler birbirlerine zayıf Van Der Walls bağları ile bağlıdır. Bu durum su ve sulu çözeltilerin kolayca hücreler arasına girmesine neden olur. Killer yüzeylerinde negatif, kenarlarında ise pozitif yük taşırlar. İyonik yapıda organik malzemeli çözeltilerle karşılaştıklarında moleküllerin negatif uçları killerin pozitif kenarlarına, pozitif uçları ise negatif yüzeylerine tutunurlar. Su molekülleride dipol özellik gösterdiklerinden dolayı aynı şekilde killer tarafından adsorblanırlar.

Değişebilir katyonlarda kilin adsorbsiyon yeteneğini etkiler. Kuru kilde negatif yüzeyler tarafından tutularak sistemi nötrleyen katyonların yanısıra ortamda fazla olan katyonlar sulu ortamlarda çözeltiye geçerler. Yani serbest kalırlar ve difüze olma eğilimi gösterirler. Ancak katyonların difüze olma eğilimleri taneciğin kendi elektrik alanı tarafından sınırlandırılır. Bentonitler suda çok şiştikleri için özgül ağırlıklarını ölçmek oldukça zordur. Killerin özgül ağırlıkları yaklaşık 2.6 g/cm^3 tür [4].

3.3.3.3. Elektriksel Özellikler

Bentonit mineralleri birim hücrelerin içlerindeki katyonların izomorf yerdeğiştirmeleri sonucu yüzeyleri negatif, kenarları ise kırılmalar nedeni ile pozitif

yüklü olurlar. Sıvı çözelti içerisine atılan bentonitlerin yüzeyleri pozitif, kenarları negatif yüklerle çevrelenir. Kili çevreleyen bu yükler yüzeyden difüze olma eğiliminde olduklarından dolayı aynı anda çekme ve itme kuvvetleri ortaya çıkar. İyonların yoğunluğu sebebi ile itme ve çekme kuvvetleri yüzeyden uzaklaştıkça ekspanansiyel olarak azalır. Birbirlerine zıt yüklerden meydana gelen bu katı-sıvı yüzeyine, bu yüklerin düzenine elektriksel çift tabaka denir. Parçacık boyutu, çözeltinin iyonik şiddeti gibi büyüklükler elektriksel çift tabakayı etkileyen büyüklüklerdir.

Elektriksel çift tabaka sabit ve hareketli olmak üzere iki kısımdan oluşur. Yüzeydeki iyon konsantrasyonu yüzeydeki çekme kuvvetinin etkisiyle, yüzeyden difüze olma eğiliminde olan iyonlara göre daha fazladır. Bu iki çekim arasında kalan bölgedeki ara yüzey potansiyeli yani sabit tabaka ile geçiş tabakası arasındaki bölgenin potansiyeli zeta potansiyeli olarak adlandırılır. Zeta potansiyelinin miktarı parçacıklar arası etkileşmelerin bir ölçüsüdür. Parçacığın; büyüklüğü, yüzey yükünün miktarı, cinsi ve ortamın pH'ı zeta potansiyelinin değerini etkiler.

3.3.4. Bentonitlerin Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Bentonit Türkiye'de magmatik kayalar, volkanik ara katkılı çökel ve salt çökel birimlerin içinde bulunur. Mercek, cep, kütle, ara seviyeler ve kırıklar boyunca düzensiz şekillerde yataklanmalar gösterir.

Bentonit yataklarının çok büyük bir bölümü açık işletme yöntemiyle işletilmektedir. Çok kaliteli bir bentonit yatağı, üzerindeki örtünün kalınlığı nedeniyle, kapalı işletme yöntemiyle işletilebilir.

Üretim teknolojisinde lastik tekerlekli kepçe, skreyper ve paletli kepçeler ile geniş taşıma hacimli kamyon ve vagonlar ilk aşamayı oluşturur. İkinci aşama da kurutma alanına yakın bir yerde kurulmuş kırma, ufalama, öğütme, aktifendirme ve ambalajlama tesisidir. Bentonit öğütücüleri genelde 200-325 mesh tane boyutlarında öğütme özelliğine sahiptir.

Yağışlı mevsimler dışında ocaktan alınan bentonit, soda ile aktifendirilmeyecekse kurutma alanlarında yayılarak serilir. Kurumuş bentonit kepçelerle kaba kırıcı deposuna verilir. Kabaca ufalanmış bentonit bantla 200 mesh'lik değirmene gelir burada bir taraftan öğütülürken bir taraftan da 2 sıcak hava akımı ile kurutulup 200

mesh'in altındaki tanelerinden ayrılır. Daha sonra nem geçirmez 50'şer kg'lık torbalara konarak ambalajlanır.

Bentonit Türkiye'de ham, öğütülmüş yığın ve torbalanmış halde piyasa'ya sunulmaktadır. Başlıca sondaj, peletleme, ilaç, dolgu, döküm ve yağ ağartma cinsi bentonit çeşitleri olarak ülkemizde tanınmaktadır.

3.3.5. Bentonitlerin Kullanım Alanları

Bentonitler kollodidal özellikleri, yüksek plastisiteleri, suda şişme özellikleri, ağartma ve bağlayıcı özellikleri sebebiyle çeşitli alanlarda kullanılan killerdir [10].

Çok geniş bir kullanım alanı olan bentonit başlıca aşağıdaki işlevleri için kullanılır;

- Sondajlarda sondaj çamurunun ağdalaşıp kırıntıların yukarı çıkmasını sağlaması ve su kaçaklarını önlemede,
- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600 ° C'ye kadar dayanmaktadır),
- Şarap, bira ve meyve suyunun yapımında bulanıklık veren maddelerin floküle edilmesinde,
- Seramik hamurunun plastisitesini arttırdığı, kurumadan dolayı çatlamayı azalttığı, kuru mukavemeti arttırdığı, piştikten sonra kırılabilirliği azalttığı ve ateşe dayanıklı olduğundan dolayı seramik yapımında,
- Katyon değiştirebilme özelliğinden dolayı gübre yapımında ve toprak ıslahında,
- Demir tozlarının peletlenmesinde,
- İnşaat mühendisliğinde temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede,
- Hayvan yemi yapımında,
- Adsorbe edebilme özelliğinden dolayı yemeklik sıvı yağların ağartılmasında,
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında,
- İlaç, kağıt, lastik sanayiinde dolgu maddesi olarak,
- Çimento sanayisinde, seramik sanayisinde katkı maddesi olarak,
- Evcil hayvanların altlarına yayılacak atıklarının kolay temizlenmesinde,

- Petrol rafinasyonunda,
- Atık suların temizlenmesinde,
- Şişme ve adsorbsiyon özelliklerinden dolayı boya sanayisinde ve yangın söndürücülerde,
- Nükleer enerjiden yararlanılmak için yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkan nükleer atıkların radyoaktif elementlerin kil üzerine tutunma özelliklerinden dolayı killer tarafından çevrelenerek etkisiz hale getirilmesinde.

3.3.6. Türkiye Bentonit Yatakları

Dünyanın en önemli bentonit rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere'de bulunmaktadır. Türkiye'nin önemli bentonit yatakları Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Tokat ve Ordu illerinde bulunur. Bunlardan sondaj bentoniti bakımından verimli yataklar Ankara ve Tokat; döküm bentoniti yatakları Çankırı, Çorum, Çanakkale; kağıt ve deterjan ile yağların ağartılmasına uygun bentonitler ise Edirne, Ordu, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir illerindedir.

Türkiye'nin toplam potansiyel bentonit rezervi 2000 yılı itibarı ile 280.800.000 ton'dur. En büyük rezervler toplam 200.000.000 ton ile Tokat Reşadiye-Akdoğan-Kaşpınar civarındadır. Bunu 50.000.000 ton ile Edirne-Enez izlemektedir. Çankırı bölgesinin rezervi ise 1.450.000 tondur [10].

4. REOLOJİ

4.1. Akışkanlar

Akabilen maddelere akışkan denir. Faz geçişlerini ve ara fazları gözetmeksizin akabilen sıvılar ve gazlar içinde akışkan terimi kullanılır. Akışkanlar çok küçük bir kuvvetin etkisi ile bile büyük değişime uğrarlar. Akışkanların akış özellikleri ve davranışları, belirli koşullarda dış kuvvetler uygulandığında maddenin akışı ve deformasyonu, bazı temel fiziksel kanunlar ve kurallarla ifade edilir [9].

4.2. Reoloji

Reoloji, maddelerin mekanik kuvvetler etkisindeki deformasyonunu (şekil bozukluğu) ve akış özelliklerini inceleyen bilim dalıdır. Genel olarak akışkan molekülleri ile akış yüzeyleri arasında oluşan sürtünme kuvvetlerinin akış özelliklerine etkisini inceler. Bu isim yunanca rheo (akmak) kelimesinden gelmektedir ve 1929 yılında Indiana'da Lafayette koleji Profesörlerinden E.C.Bingham ve M.Reiner tarafından tanımlanmıştır. Akışkanların akıcılığı ile ilgili tüm özellikler "reolojik özellikler" olarak adlandırılır. Elastisite, plastisite ve viskozite reolojinin konularıdır. Reolojinin sanayi ve diğer bilim dalları içinde oldukça önemli bir yeri vardır. Boya, kauçuk, yağ ve asfalt gibi çok çeşitli malzemelerde ve kozmetik sanayinde çalışılmakta ve bugün reoloji; polimer reolojisi, bioreoloji ve süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır [3].

4.3. Viskozite

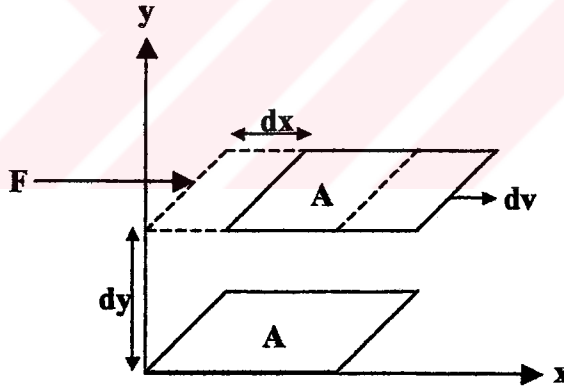
Hareket halindeki akışkanın farklı hızlardaki tabakaları arasında oluşan kayma geriliminin bu tabakalar arasındaki kayma hızına oranına yani tabakaların hareketlerine karşı oluşan dirence viskozite denir. Viskozite , sıvıların cinsine ve sıcaklığına bağlı olarak değişir. Viskozitenin SI birim sistemindeki birimi Ns/m^2 , CGS sistemindeki birimi ise Poise'dur. $1\text{Poise} = 10^{-1} \text{Ns/m}^2$ dir.

4.4. Newton akış kanunu

Bir sıvı içerisinde aralarındaki uzaklık dy , karşılıklı yüzeyleri A olan birbirlerine paralel iki sıvı tabakası düşünelim. Tabakalar arasında dv şeklinde bir hız farkı oluşturmak için üstteki tabakaya kuvvet uygulanmalıdır. Newton bu kuvveti

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \frac{d}{dt} \frac{dx}{dy} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (4.1)$$

bağıntısıyla tanımlamıştır. Birim yüzeye düşen kuvvet F/A (N/m^2) kayma gerilimi yada zor olarak adlandırılır. Birimi Paskal (Pa)'dır. Parçacıklar arası birleşmeyi belirten bir büyüklüktür [12]. Bu durumda dv/dy (dy/dt) hız gradyenti ya da kayma hızı olarak tanımlanır ve birimi $1/sn$ 'dir. Kayma gerilimi ve kayma hızı birbirleri ile orantılıdır. Buradaki orantı katsayısı η viskozite olarak tanımlanır ve birimi (Pa.s)'dir. Bağıntıdaki γ (dx/dy) bağıl deformasyon ya da kayma olarak adlandırılır. Bu bağıntılar Newton kanunu olarak bilinir (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Birim alana uygulanan kuvvet ve hız arasındaki ilişki

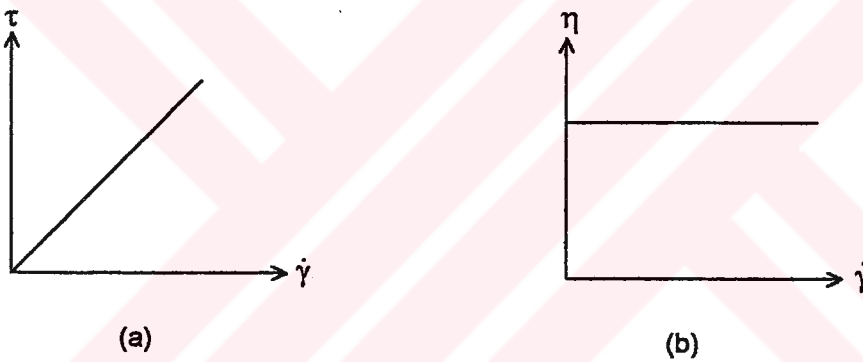
Reolojiye göre akışlar viskozite açısından Newtoniyen Akış ve Newtoniyen olmayan akışlar olarak ikiye ayrılırlar.

4.5. Newtoniyen Akışlar

Kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki ilişki lineer ise ve viskozite sıcaklığa ve basınca bağlı olmasına karşın sabit bir değer alıyorsa bu tip akışlara Newtoniyen akış denir. Newtoniyen akışta kayma gerilimi ve kayma hızı grafiği sabit sıcaklık ve basınç altında sıfırdan başlayan doğrusal bir eğridir. Matematik ifadesi:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (4.2)$$

şeklindedir. Grafiğin eğimi viskozitenin değerini verir. Bu tür malzemelerin akış davranışını tanımlamak için sadece viskozite değerini bilmek yeterlidir. Viskozite, kayma hızı ile değişmez. Kayma işlemi devam ederken viskozite sabit kalır. Sıvıdaki gerilim kayma işleminin kesilmesi durumunda hemen sıfıra iner. Hava, su ve çok sulu kil dispersiyonları Newtoniyen akışlara örnek gösterilebilir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Newtoniyen akışların (a) kayma gerilimi-kayma hızı, (b) viskozite-kayma hızı grafikleri

4.6. Newtoniyen olmayan akışlar

Kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki ilişkinin lineer olmadığı akışlara Newtoniyen olmayan akış denir. Bu tip akışlarda viskozite değeri sabit değildir, kayma hızı veya kayma gerilimi ile değişir. Bu durumda matematik ifade aşağıdaki şekilde olur:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n \quad (4.3)$$

τ_0 başlangıç akma gerilme değeri, n akış davranış indeksi, η kayma gerilme değerine bağlı olarak değişen değişken viskozitedir. Newtoniyen olmayan akışlar tek bir viskozite değeri ile ifade edilmezler.

Görünür ve plastik viskozite olarak iki farklı viskozite tanımlanır.

1) Görünür viskozite: Akışkanın belirli bir kuvvet altında veya belirli bir hızla akışı sırasında gösterdiği dirençtir.

2) Plastik viskozite: Kayma gerilimi kayma hızı grafiğinde kayma hızının belirli değerleri arasında akışkanın viskozite değeri sabit kalır. Akış grafiğinin bu doğrusal kısmının eğiminden elde edilen bu değer plastik akış bölgesini karakterize eden sabit bir değerdir ve plastik viskozite değeri olarak adlandırılır [3].

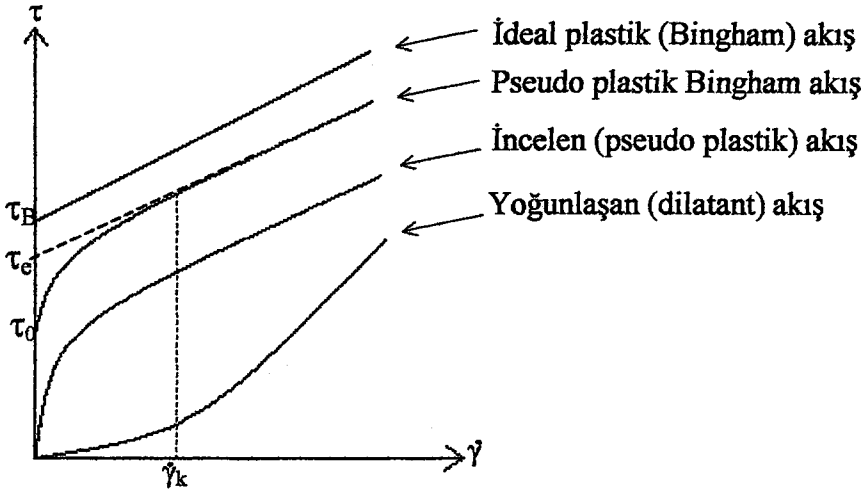
Newtoniyen olmayan akışların akışının mekaniksel incelenmesi yirminci yüzyılın başlarında Voigt sonlarında ise Maxwell tarafından yapılmıştır. 1940 yılına kadar bu incelemeler yavaş gelişmiş bu tarihten günümüze kadar ise hızlanmıştır.

Newtoniyen olmayan akışlar, kayma hızı ile viskozite arasındaki ilişki göz önüne alındığında, zamana bağımlı ve zamandan bağımsız akışlar olarak iki grupta incelenebilir.

4.7. Zamandan Bağımsız Akışlar

Newtoniyen olmayan ve zamandan bağımsız akışların belli başlıcaları (Şekil 4.3);

- 1) İdeal plastik akış
- 2) Pseudo plastik Bingham akış
- 3) İncelen (Pseudo plastik) akış
- 4) Yoğunlaşan (Dilatant) akış olarak bilinir.



Şekil 4.3. Newtoniyen olmayan ve zamandan bağımsız akışların kayma gerilimi-kayma hızı grafikleri

4.7.1. İdeal Plastik Akış

Bingham plastik akış olarak bilinen ideal plastik akış statik koşullar altında katı gibi davranan akışkanların hareketidir. Akma olayının başlaması için önce bir miktar kuvvet uygulanması gerekmektedir. Bu kuvvetin oluşturduğu kayma gerilmesi değerine akma gerilme noktası (τ_B) denir. Bu nokta lineer kısmın ekstrapolasyonu ile elde edilir [19]. Bu değerden sonra kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki oran lineer olarak değişir, orantı katsayısı plastik viskozite olarak isimlendirilir. Bu akış davranışının matematik ifadesi:

$$\tau = \tau_B + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad (4.3)$$

şeklindedir.

4.7.1.1 Akma-Gerilme Noktası (Bingham Yield Value)

Bir süspansiyonun Bingham akma gerilim değeri partikül-partikül bağlarının sayısına bağlıdır ve bu bağların kırılması için gerekli enerjinin bir fonksiyonudur. Bu iki parametreden biri herhangi bir faktörle değişirse süspansiyonun Bingham akma gerilimi ve reolojik davranışı değişir. Montmorillonite tabakalarındaki bağlantı oluşumunu esas olarak kenar yüzeyler oluşturmaktaysa (card-house yapıları) süspansiyonun pH'ı artırıldığında bağlantı sayıları azalacak, akma gerilim değeri düşecek ve süspansiyonun reolojik davranışı değişecektir. pH değeri, peptize edici katkılar, Na/Ca oranı bu konuda etkilidir.

Ekstrapole kayma gerilme değeri bitişme derecesine duyarlıdır ve partikül-partikül bitişmelerinin modelindeki değişmelerde bir index olarak kullanılabilir. Partikül-partikül bağlarının kırılması kayma gerilmesi ve kil partiküllerinin Browniyen hareketi nedeni ile olabilir ki Browniyen hareketin bir neticesi de bitişmelerin inşa edilmesidir. Yüksek kayma gerilimlerinde bağlantıların ortalama sayısı alçak kayma hızlarında olanlardan daha az olacağı beklenir, kırılma kuvvetleri kayma gerilimi ile artar, etkileşim kuvvetleri ve Browniyen hareket sabit kalır.

Bir kilin akışı genellikle akma gerilme değerli pseudoplastik akış olarak tanımlanır. Killerin akış eğrisinin lineer kısmı Bingham plastik model ile uyumludur. Dahlgren (1958) tarafından geliştirilen viskozitenin relaxation teorisine (Powell ve Eyring 1944) göre τ ve $\dot{\gamma}$ arasındaki ilişkiyi veren bağıntı

$$\tau = \tau_w + \tau_s = \sum \eta_i \dot{\gamma} + \sum a \ln(b_i \dot{\gamma}) \quad (4.5)$$

şeklinde dir. τ_w zayıf bağlara karşılık kayma gerilimi, τ_s kuvvetli bağlar nedeniyle oluşan kayma gerilimidir. η viskozite katsayısı, a ve b verilen sistem için sabitlerdir. i herhangi bir bağ özelliğini işaret eder. Bağ kelimesi geniş anlamda atomlar, moleküller ve partikülleri bir arada tutan kuvvetler anlamında kullanılır [16]. Bağıntı küçük kayma hızlarında τ' nun eksponansiyel bir şekilde $\dot{\gamma}'$ ya bağlı olduğunu (kuvvetli bağların baskın olduğu durum), kaymanın büyük değerlerinde ise lineer olarak bağlı olduğunu gösterir. Yüksek kayma hızında kayma işlemi esnasında kuvvetli bağlar yeniden oluşmaz.

Gillespie (1960) tarafından geliştirilen Goodeve 'nin (1939,1949) impuls teorisi, τ_B ve E_A (iki partikül arasındaki bağlanma enerjisi) arasındaki bağıntıda

$$\tau_B = K_1 E_A N^2 / 2 \quad (4.6)$$

K_1 bir sabittir, $N \text{ cm}^3$ başına partiküllerin sayısıdır. Partikül terimi ayrı partiküller için veya partikül kümeleri (flok) için kullanılır [16].

4.7.2. Pseudo Plastik Bingham Akış

Akışın başlayabilmesi için, ideal plastik akışta da olduğu gibi belli bir miktar kuvvet uygulanması ve belli bir kayma gerilim değerine (τ_0) ulaşılması gerekir. Ancak akış önce lineer olmayan bir şekilde başlar ve kritik bir kayma hızı değerinden ($\dot{\gamma}_k$) sonra lineer olmaya başlar. Lineer kısmın ekstrapolasyonu ile elde edilen akma

gerilme değeri ekstrapole edilmiş akma gerilimi (τ_e) olarak tanımlanır. Plastik akış sistemde kısmi bir ağ yapı (network) meydana geldiğinde oluşur, kuvvet bir kritik değerin altında olduğunda sistem mekanik deformasyona karşı koyabilir. Newtonsel, pseudoplastik veya dilatant özellik gösterebilirler. Yüksek kil konsantrasyonlu dispersiyonlar plastik akış sergileyebilirler.

4.7.3. İncelen (Pseudo Plastik) Akış

Herhangi bir kayma anındaki görünür viskozite değeri kayma zamanının ya da kayma hızının artması ile azalıyorsa bu tip akışlara incelen akış denir. İncelen akış genellikle yüksek kil konsantrasyonlarında ya da kayma hızlarında görünür. Boyalar, emülsiyonlar ve dispersiyonlar bu akışa örnek gösterilebilir.

4.7.4. Yoğunlaşan (Dilatant) Akış

Dilatant akışta, görünür viskozite değeri kayma hızının artması ile artar yani kayma gerilimi kayma hızından çok daha hızlı artar. Kayma hızının ya da kayma zamanının artması ile viskozite lineer olmayan bir şekilde artar. Bu tip akışa örnek olarak kil dispersiyonlarını ve kum-su karışımlarını gösterebiliriz.

4.8. Zamana Bağlı Akışlar

Bu tip akışlarda kayma hızı sabit olmasına karşın viskozite değerleri zamanla değişir. Genel olarak iki grupta incelenirler.

1) Tiksotropik ve Reopektik (Antitiksotropik) Akışlar

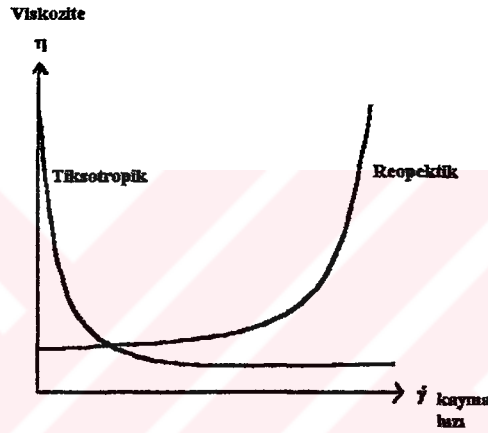
2) Viskoelastik Akışlar

4.8.1. Tiksotropik ve Reopektik (Antitiksotropik) Akışlar

4.8.1.1. Tiksotropi

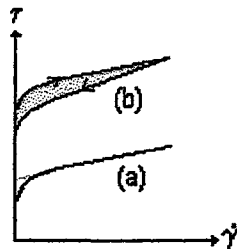
Kil suspensiyonları çoğu zaman tiksotropi adı verilen zamana bağlı akış sergilerler. Tiksotropik davranış gösteren suspansiyonlar mekanik olarak karıştırıldıktan sonra partiküller arası bağ kuvvetlerinin azalması (kopması) nedeni ile reolojik parametrelerinde bir düşüş gözlenir, ancak etki kaldırıldığında bağlar tekrar oluşacağından reolojik parametrelerinin değerleri artar. Sistemin bu özelliğine tiksotropi denir.

Tiksotropik akışta akışkan içinde oluşan küçük yapılar zamanla kırılır ve bu da viskozite değerinin zamanla azalmasına neden olabilir. Reopektik akışlarda ise zamanla küçük yapılar birbirleri ile bitişerek viskozite değerini artırırlar. Kayma hızı sabit kalırken viskozite değeri tiksotropik akışlarda zamanla azalır, reopektik akışlarda ise artar (Şekil 4.4). Reopektik akışlarda viskozite ulaşabileceği en büyük değere birkaç saniyede veya günde ulaşabilir. Farklı sabit kayma hızları ve gerilimleri bu tip akış özelliği gösteren bir akışkana uygulandıktan bir süre sonra akışkan ilk viskozite değerine geri döner. Bu davranış diğer akışkanlarda gözlenmez. Kil-su sistemleri, boyalar, mürekkepler ve gres yağları çoğu kez tiksotropik akış özelliği gösterirler.



Şekil 4.4. Tiksotropik ve reopektik akışların viskozite-kayma hızı grafikleri

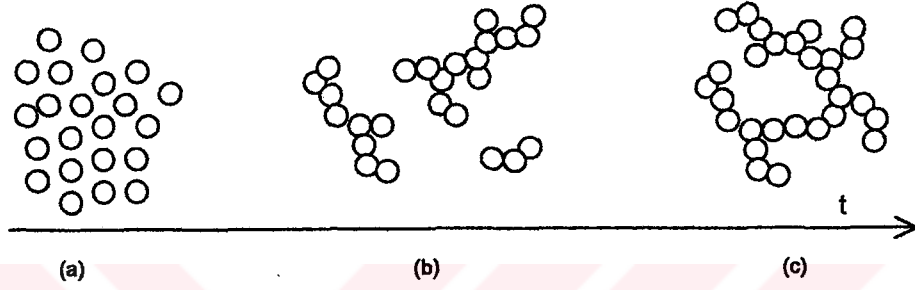
Kayma hızı belirli aralıklarla artırılır ve daha sonra azaltılırsa akış grafiğinde histerizis alanı denilen bir şişme görülür. (Şekil 4.5) Bu alanın hesaplanması ile sistemin tiksotropikliği yorumlanabilir. Artan histerizis alanı tiksotropikliğin ve jelleşmenin bir ölçüsüdür.



Şekil 4.5. a) Akma-Gerilme değerine sahip pseudoplastik Bingham akış, b) Pozitif histerizis alanına sahip tiksotropik akış

4.8.1.2 Jelleşme

İçlerinde sıvı tutabilen katı bileşenlerin oluşturduğu ağ yapıya jel denir. Eğer kil konsantrasyonu yeteri derecede yüksek ise, flokülasyon tek tek kümeler yerine sürekli bir jel yapının oluşmasına neden olur (Şekil 4.6). Parçacıkların Brownien hareketlerin etkisi altında minimum serbest enerjiye doğru kendilerini ayarlamasıyla zaman içerisinde yavaşça bu jel yapı oluşur. Genel olarak sodyumlu bentonitler için jelleşme konsantrasyonu yaklaşık % 3 w/w'dir.



Şekil 4.6. Zamanla oluşan jelleşme a) Sıvı ortamda dispers yapı, b) partikül bitişmeleri (agglomeration), c) ağ yapı (network) oluşumu

4.8.2. Viskoelastik Akışlar

Viskoelastik akışlar adından da anlaşılacağı üzere viskoz (sıvı) ve elastik (katı) özellikleri aynı anda gösteren akışkanların akış davranışı olarak tanımlanır. Bu yüzden lineer ve lineer olmayan iki farklı davranış sergilerler.

5. ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLER

5.1. Elektriksel Çift Tabaka

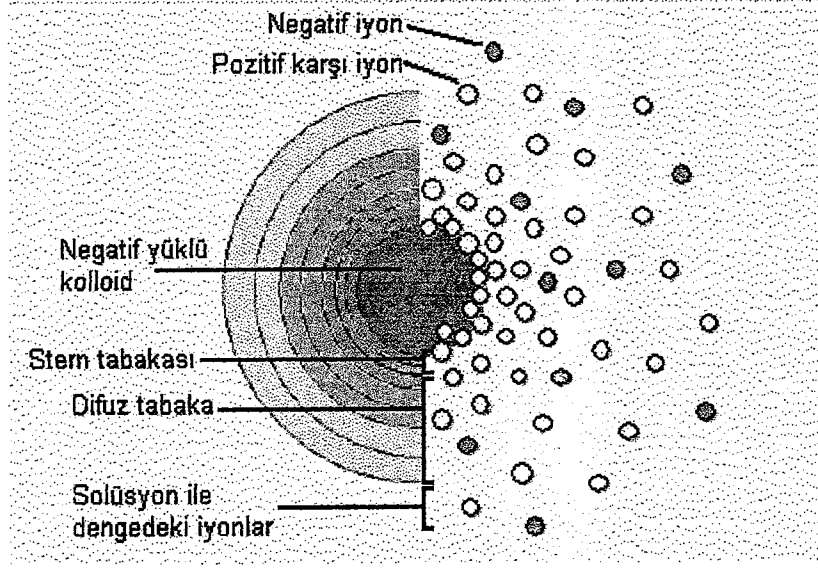
Solüsyon içerisindeki negatif yüklü bir kolloidi göz önüne aldığımızda etrafını çevreleyen pozitif zıt iyonlar (counter-ion), kolloidin yüzeyine elektrostatik olarak tutunacaklardır. Burada zıt iyonların kolloide tutunarak oluşturdukları tabaka Stern tabakası (Stern layer) olarak bilinir. Negatif yüklü kolloide yaklaşmaya çalışan ortamdaki diğer pozitif iyonlar, Stern tabakasındaki zıt iyonlar tarafından itilirler. Böylece iyonlar aynı zamanda hem itme hem de çekme kuvvetlerinin etkisinde kalarak difüz tabakayı (diffuse layer) oluştururlar. Kolloidin yüzeyinde yüksek olan pozitif iyon konsantrasyonu uzaklıkla yavaş yavaş solüsyondaki zıt iyon konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar azalmaktadır. Ortamdaki negatif iyonlar ise zıt iyonlar tarafından çekilmekte fakat kolloid tarafından itilmektedir. Negatif iyonlara kolloid ile aynı yüke sahip olduklarından dolayı co-ion denilmektedir. Co-ion'ların konsantrasyonu ise pozitif iyonların konsantrasyonunun tersine uzaklıkla yavaş yavaş denge durumuna kadar artmaktadır. Kolloidin yüzeyinden herhangi bir noktadaki yük yoğunluğu o noktadaki negatif ve pozitif yük konsantrasyonunun farkına eşittir. Stern tabakasındaki kolloide tutunan zıt iyonlar ile difüz tabakasındaki çevre yükler elektriksel çift tabakayı oluştururlar (Şekil 5.1).

Kil-su sistemlerinde ise kilin negatif yüzey yükleri ile denge katyon yükleri elektriksel çift tabakayı oluştururlar. İyonlar elektrostatik olarak zıt yüklü yüzey tarafından çekilirler. Aynı zamanda konsantrasyonun daha düşük olduğu sıvı ortamına doğru yüzeyden difüze olma eğilimindedirler. Böylece kil yüzeyine yakın olan iyonların yüksek olan konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Difüze tabakasında kil yüzeyine yakın olan iyonlar sadece katyonlarken yüzeyden uzaklaştıkça hem katyonlar hem de anyonlar difüze tabakasını oluştururlar [17,18].

Gouy and Chapman'ın teorisine göre yüzeyden x uzaklığında olan sıvı tabakasının elektriksel potansiyeli yaklaşık olarak eksponansiyel davranır [14].

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (5.1)$$

Denklemden Ψ_0 yüzey potansiyelini, κ ise çift tabakanın kalınlığını belirtir.



Şekil 5.1. Negatif yüklü kolloid çevresindeki pozitif ve negatif iyonların dağılımı

Kil-su sisteminde iki parçacık Brownien hareketler sonucunda birbirine yaklaştığında ise difüz çift tabakaları birbirlerine karışmaya başlar.

5.2. Zeta Potansiyeli

5.2.1. Parçacıkların hareketliliği (Mobilité)

Belirli bir elektrik alan (E) içinde yüklü bir parçacığın sabit bir hızla hareket etmesi olayına elektroforez denir. Parçacığın hareketliliği (mobilité) bulunduğu ortamın viskozitesine ve dielektrik sabitine bağlıdır. v hızı ile E elektrik alanında hareket eden bir parçacığın mobilitesi ;

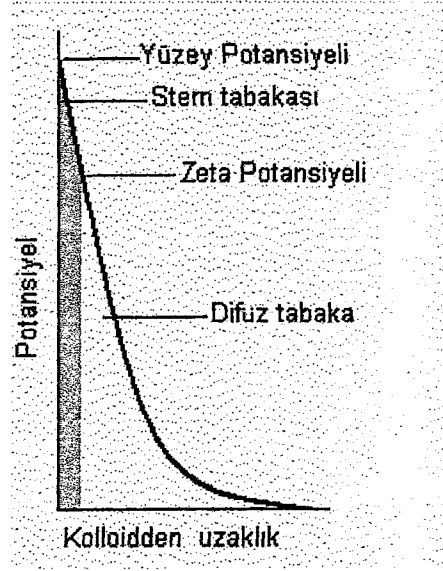
$$\mu_e = \frac{v}{E} \quad (5.2)$$

formülü yardımı ile bulunabilir.

5.2.2. Zeta Potansiyeli ve Uygulamaları

Elektriksel çift tabaka, yüklü kolloidin nötralize olmasına ve bunun sonucu olarak kolloidin yüzeyi ile suspansiyondaki kolloidi çevreleyen katman arasında elektrokinetik potansiyel oluşmasına sebep olur. Yüzey potansiyelinin büyüklüğü, yüzey yükü ve çift tabakanın kalınlığı ile ilişkilidir. Potansiyel yüzeyden

uzaklaştıkça Stern tabakasında lineer daha sonra yani difüz tabakasında exponansiyel olarak azalır ve çift tabakanın sanal sınırında ise sıfır olur (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 Zeta potansiyelinin kolloid yüzeyinden uzaklık ile değişimi

Yüzey potansiyelinin büyüklüğü ayrıca difüz tabaka ile Stern tabakasının arasında oluşan kayma düzlemi (slip plane) olarak bilinen sınır düzlemindeki elektriksel potansiyele de bağlıdır. Hareketli parçacık ile parçacığı çevreleyen ortam arasındaki sınır yüzeyinde oluşan elektriksel potansiyele Zeta potansiyeli (ζ) adı verilir [17]. Zeta potansiyeli belirli bir elektrik alan (E) içerisinde hareket eden bir parçacığın hızının (v) ölçülmesi ile bulunabilir. Genellikle bu potansiyel milivolt (mV) mertebesinde dir. Smoluchowski parçacıkların hızı, uygulanan elektrik alan ve zeta potansiyeli arasında aşağıdaki bağıntıların olacağını bulmuştur [14].

$$\zeta = \frac{\eta_1 v}{E \epsilon_r \epsilon_0} \quad (5.3)$$

Ortamın viskozitesi η_1 , dielektrik sabiti ϵ_r ve boşluğun dielektrik sabiti ϵ_0 ile gösterilmiştir.

Zeta Potansiyeli ölçümlerinden çeşitli alanlarda yararlanılmaktadır. Bunlardan bazıları;

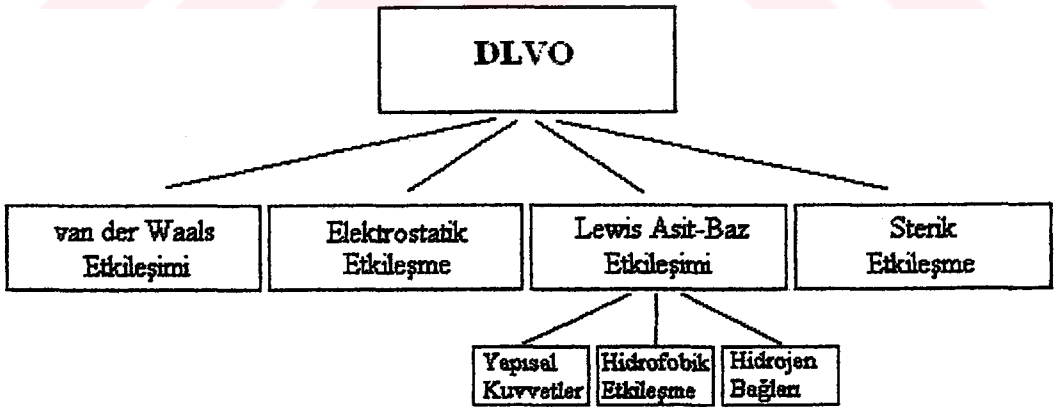
- Sulu ortamdaki kömürün viskozitesinin minimize edilmesinde,
- Sondaj çamuru olarak kullanılan kil-su sistemlerinde,

- Seramik üretiminde yüksek zeta potansiyeli ve düşük görünür viskoziteli seramik (kil) süspansiyonu yaratarak kolayca şekil almasını sağlamada,
- Boya sanayiinde en iyi dispersiyonu elde etmek için katkı malzemelerinin dozajını kontrol etmede,
- Su ve atık su temizliğinde yabancı maddeleri çöktürme (coagulation) dozajını ayarlama,
- Kağıt üretiminde zeta potansiyeli kontrolü ile kaliteyi tutturmakta ve
- İlaç üretimindedir.

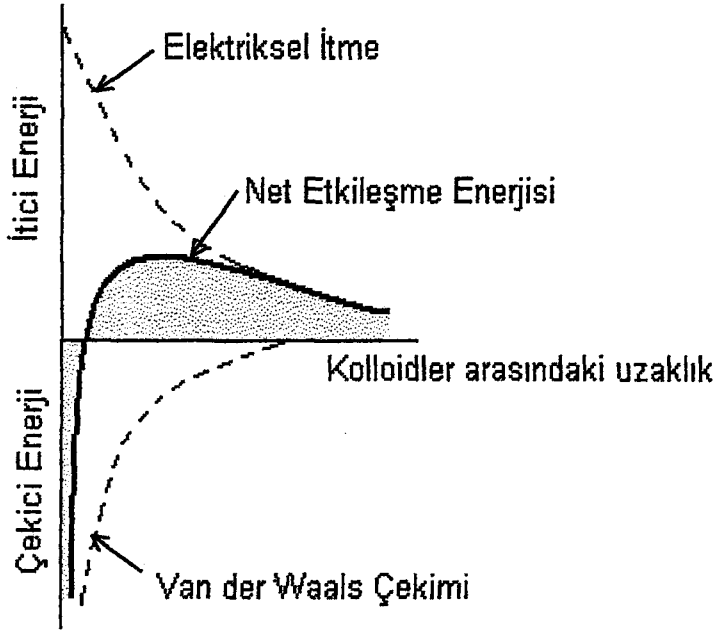
5.3. DLVO Teorisi

Kolloidal parçacıkların arasındaki etkileşimlerin teorik analizi Derjaguin ve Landau (1941), Verwey ve Overbeek (1948) tarafından geliştirilmiş ve kısaca DLVO teorisi olarak adlandırılmıştır. Çekici van der Waals enerjisi ve ara yüzeydeki elektriksel çift tabaka itici enerjisinin kombinasyonu olarak tanımlanan etkileşimler klasik DLVO teorisini oluştururlar [14]. Kolloidal kararlılık bu iki enerjinin süperpozisyonu ile açıklanabilir (Tablo 5.1).

Tablo 5.1 DLVO teorisini oluşturan etkileşimler



Sulu ortamda kolloidlerin kararlılığını tanımlayan DLVO teorisi, birbirine yaklaşan iki parçacığın itici ve çekici kuvvetlerinin hesaplanmasında sıkça kullanılır. Etkileşme enerjilerinin başında çift tabaka (double-layer) elektrostatik enerjisi ve van der Waals kuvvetleri gelir (Şekil 5.3) [17].



Şekil 5.3 Klasik DLVO teorisine göre iki kolloid arasındaki etkileşmeler

6. YÜZEY AKTİF MADDELER

6.1. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı

Suda, sulu bir çözeltide veya diğer sıvılarda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif maddeler (YAM), yüzey gerilimini değiştirmeyen veya yükselten maddelere yüzey aktif olmayan maddeler denir. Temel yapısal özellikleri bir hidrokarbon ve bir polar ya da iyonik kısımdan oluşmasıdır (Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Yüzey aktif maddenin yapısının şematik gösterimi

Hidrokarbon kısmı lineer yada dallanmış olabilir. Bu kısım sadece sulu ortamlardaki su molekülleri ile çok zayıf etkileşebilirler. Dispersiyon kuvvetlerinin etkisiyle su moleküllerinin artan kuvvetli etkileşimleri ve hidrojen bağları beraberce hidrokarbonu suyun dışına sıkıştırırlar. Böylece zincir ya da diğer adıyla kuyruk genellikle hidrofobik (suyu sevmeyen) olarak adlandırılır. Yüzey aktifin polar yada iyonik olan baş kısmı su molekülleri ile kuvvetli dipol-dipol ya da iyon-dipol etkileşmesi yaparlar. Bu yüzden molekülün baş kısmı hidrofilik (suyu seven) olarak adlandırılır [3]. Yüzey aktiflerin molekül ağırlıkları yaklaşık olarak 200-400 gr/mol civarındadır.

6.2. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılmaları

Yüzey aktif maddelerin hidrofobik kısmı genelde 8-18 karbon içeren düz veya az dallanmış zincirdir. Bazı durumlarda zincirdeki bazı karbon atomlarının yerine benzen halkası geçmiştir [12]. Yüzey aktiflerin sınıflandırılmaları genellikle baş kısmının (hidrofilik) yapısına göre yapılır. Hidrofilik eğilimleri su molekülleri ile

hidrojen bağı yapmalarına bağlıdır. Anyonik, katyonik, noniyonik ve amfoterik olarak dört grupta incelenir.

6.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktifin baş kısmı (hidrofilik) anyonik yüzey aktiflerde negatif yüklü polar bir gruptur. Karboksilatlar, sulfonatlar, fosfatlar bu gruba örnek verilebilir.

6.2.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yüzey aktiflerde baş kısım (hidrofilik) pozitif yüklüdür. Kuyruk (hidrofobik) kısmı ise alkil grubundandır. Primer, sekonder, kuvarterner amonyum grupları içerirler. Kuvarterner azot veya amin bileşikler endüstriyel önem taşıyan bileşiklerdir. Katyonik yüzey aktifler dispers edici özellikleri nedeni ile asidik ve iyonik olmayan çözeltilerde, yumuşatıcı, kaydırıcı, köpük ayarlayıcı ve korozyon inhibitörü olarak tekstilde, mikrop ve küf öldürücü olarak temizlik malzemelerinde kullanılırlar.

6.2.3. İyonik Olmayan (Non-İyonik) Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktifin baş kısmı, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerde yüksüzdür dolayısı ile konuldukları çözeltilerde elektriksel özellikler göstermezler. Su ile hidrojen köprülemesi yaptıklarında hidrofilik özellikleri değişir. Glikoz gibi şeker grupları bu gruba dahildir.

6.2.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Amfoterik yüzey aktifler yapılarında hem asidik hemde bazik hidrofilik parçacıklar içerirler.

6.3. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri

Bir yüzey aktif molekülün hidrofobik ucu su tarafından çekilmeyeceğinden su içerisinde yüzeyde bir tabaka halinde toplanmaya çalışır. Yüzeyde toplanan bu moleküller bir yüzey basıncı sağlar ve yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey gerilimi sadece yüzey aktifin konsantrasyonuna bağlıdır ve alan küçültmek sureti ile yüzey tabakasını bastırmaya çalışırsak bu moleküllerden bazıları çözelti içine dalarlar [3].

Molekölün hidrofobik ve hidrofilik kısımlarının dengesi yüzey aktif maddesinin bazı özelliklere sahip olmasına neden olur. Bir maddenin yüzey aktif madde olabilmesi için gereken yedi temel özellik vardır.

6.3.1. Çözünabilirlik

Yüzey aktif madde bulunduğu sistemin içinde en az bir fazda çözünmelidir. En yüksek aktiviteyi genellikle çözünen yüzey aktif madde gösterir. Sıcaklıkla ve elektrolit ilavesi ile birlikte yüzey aktifin çözünabilirliği de önemli derecede artar.

6.3.2. Amfipatik Yapı

Yüzey aktif madde molekülleri birbirine zıt çözünme eğilimindeki gruplardan oluşurlar. Bu gruplar suyu seven (hidrofilik) - suyu sevmeyen (hidrofobik) ve polar - polar olmayan (non-polar) gibi gruplardır.

6.3.3. Adsorpsiyon

Yüzey aktif maddeler fiziksel, iyonik veya kimyasal kuvvetlerle bulundukları sistemdeki maddelere tutunabilirler. Adsorbsiyon çoğunlukla maddenin sınır yüzeyinde ve ara yüzeylerinde meydana gelir.

6.3.4. Ara yüzeylerde yönelme

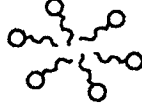
İki faz arasındaki yüzeye arayüzey denir. Yüzey aktif madde molekülleri veya iyonları tabakalar halinde arayüz fazına yönelirler.

6.3.5. Ara yüzde adsorbsiyon

Arayüzeydeki bir yüzey aktif maddenin denge derişimi, ana çözeltideki derişimden daha büyük olduğundan dolayı artan derişimlerde yüzey gerilimi beklenenden daha fazla düşer.

6.3.6. Misel oluşumu

Ana çözeltideki yüzey aktif madde derişimi herbir çözünen çözücü sistemin karakteristiği olan limit değerini (kritik misel konsantrasyonu) aştığında misel olarak adlandırılan molekül veya iyon kümeleri meydana gelir.



Şekil 6.2. Misel oluşumu

6.3.7. İşlevsel Özellikler

Yüzey aktif madde çözeltileri ıslatma, temizleme, köpüklendirme, dispers etme, çözme gibi işlevsel özelliklerin karışımını gösterirler.

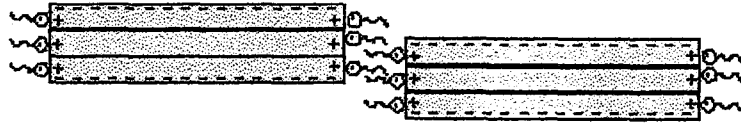
6.4. Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları

Yüzey aktif maddeler özelliklerine göre farklı alanlarda kullanılabilir. Başlıca kullanım alanları;

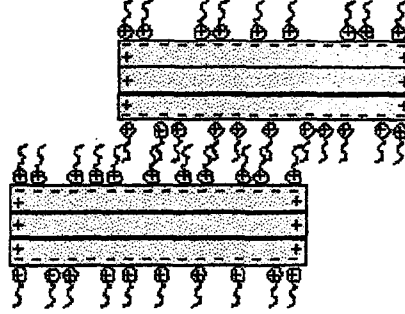
- Kozmetik sanayiinde; renkleri dağınık ve mat gösterme, opaklık verme ve viskoziteyi ayarlama,
- Polimerik malzemelerin hazırlanmasında emülsiyeye edici ,
- Deterjan yapımında yüksek derişimlilik görüntüsü verme ,
- Yumuşatıcı, temizleme tozları ve şampuanlarda genel özelliklerinden dolayı kullanılırlar. [12]

6.5. Yüzey Aktif Maddelerin Bentonit ile Etkileşimi

Kil partikülleri ile yüzey aktif maddelerin etkileşimlerinde partiküllerin şekli, büyüklüğü, yüzey yükleri, içerdikleri değişebilir katyonlar ve yüzey aktiflerin yüklü (anyonik veya katyonik) veya yüksüz olmaları, molekül ağırlıkları, taşıdıkları grupların hidroliz dereceleri önemli parametrelerdir.



a)



b)

Şekil 6.3. a) Anyonik YAM'nin,

b) Katyonik YAM'nin bentonit ile etkileşimi

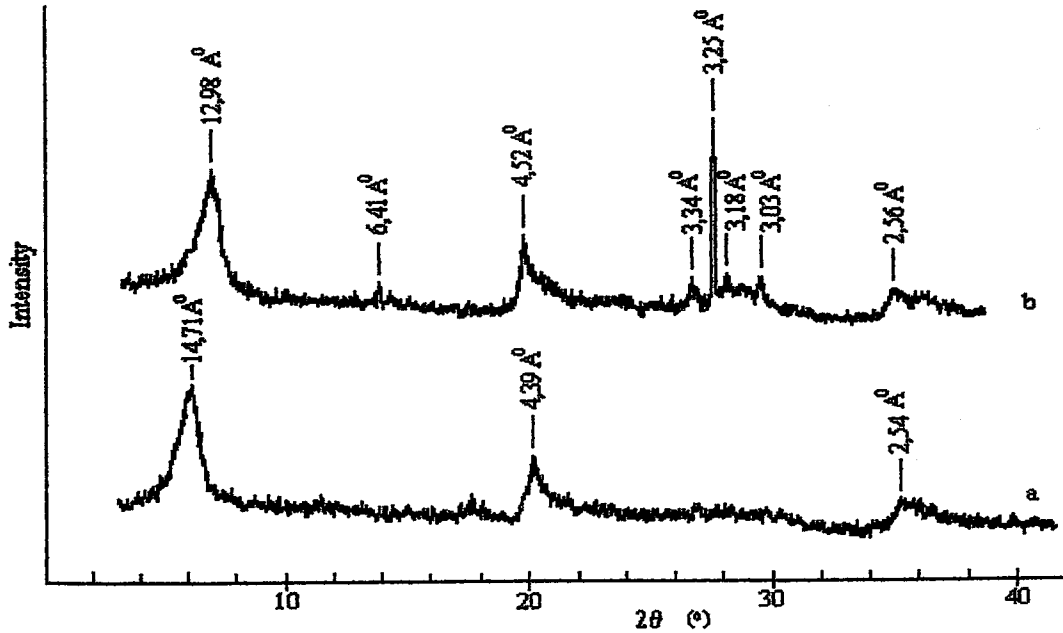
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Kil Numunelerinin Tanıtılması

Kil numuneleri Edirne-Lalapaşa yöresinden alınmıştır. Yapısında değişebilir katyon olarak daha çok kalsiyum (Ca) bulunduran Edirne Lalapaşa bentoniti soda ile aktive edilerek sodyumlu Na-Lalapaşa bentoniti elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda doğal kalsiyumlu Ca-Lalapaşa (CaLB) ve sodyumlu Na-Lalapaşa (NaLB) bentoniti kullanılmıştır.

7.1.1. Kil Numunelerinin XRD Analizleri

Yapılan analizlerden kil numunelerinin bentonit kili yapısında oldukları görülmüştür. CaLB ve NaLB numunelerinin XRD grafikleri incelendiğinde; CaLB numunesindeki 14.71, 4.39, 2.54 Å⁰'da ve NaLB numunesindeki 12.98, 6.41, 2.56 Å⁰'da smektit mineraline rastlanmıştır. NaLB numunesinin 4.52, 3.34 Å⁰'da kuartzta, 4.52, 3.25, 3.18 Å⁰'da feldspara ve 3.03 Å⁰'da ise kalsite ait pikler gözlenmiştir (Şekil 7.1.).



Şekil 7.1. Kil numunelerinin XRD grafikleri a) CaLB , b) NaLB

7.1.2. Kil Numunelerinin Kimyasal Analizi

Kil numunelerinin kimyasal analizinde XRF (X-ışınımı floresans) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem, X ışını dalga boylarının tek bir kristalde kırılması ve ayrılarak ölçülmesi prensibine dayanır. XRF cihazında yapılan kimyasal analiz sonucunda killerin kimyasal içerikleri Tablo 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.1 Kil numunelerinin kimyasal içerikleri (% w/w)

Numune	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	A.Z.
CaLB	61,06	19,91	3,12	0,01	5,27	2,26	0,20	0,18	7,99
NaLB	56,77	19,27	3,5	4,54	4,48	2,33	0,41	0,22	8,48

SiO₂ / Al₂O₃ oranı ; CaLB için 3,067 ve NaLB için 2,946 olarak bulunmuştur.

7.1.3. Kil Numunelerinin IR Analizleri

IR Analiz çalışmaları Jasco model 5300 FT/ IR analiz cihazı ile yapılmıştır. Cihaz numunenin üzerine düşen IR ışığın bir kısmını adsorbe etmesi bir kısmını da geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Dalga boylarına karşılık gelen geçirgenlik değerlerine göre çizilen grafik, maddenin karakteristiğini göstermekte ve tanısında kullanılabilir. Kullanılan cihazın çalışma bölgesi 300-4700 cm⁻¹ arasındadır. Analiz için numuneler tablet haline getirilmiş, 13 mm’lik bir disk için 5 ton/inç’lik bir baskı uygulanmıştır.

FT/IR spektroskopisi kil yüzeyine bağlı su moleküllerinin icelenmesinde temel yöntemlerden biridir. Lalapaşa Bentonit numunelerinin karakterizasyonu amacı ile yapılan IR çalışmalarında , numunelerin 3622-3628 cm⁻¹ aralığındaki pikler bentonitik yapıdaki OH grubunun gerilme titreşimini gösteriyor. CaLB’nin 3435 cm⁻¹ ile NaLB nin 3437 cm⁻¹ ve 3454 cm⁻¹’de göstermiş olduğu geniş pikler ise H₂O’nun OH gerilme titreşiminden gelmektedir. 1641 cm⁻¹ de hem CaLB hem de NaLB de HOH bükülme pikleri gözlenmiştir. NaLB numunesinin 1429 cm⁻¹ de göstermiş olduğu pik CaLB nin NaHCO₃ ile aktivasyonu sırasında kil yüzeyine tutunan (kille etkileşen) CO₃’ü göstermektedir. 1033-1032 cm⁻¹’de görülen keskin pikler Si-O gerilme ve 520-466 cm⁻¹ de ise Si-O bükülme pikleri gözlenmiştir.

7.1.4. Kil Numunelerinin Tane Boyutu ve Dağılımı Analizi

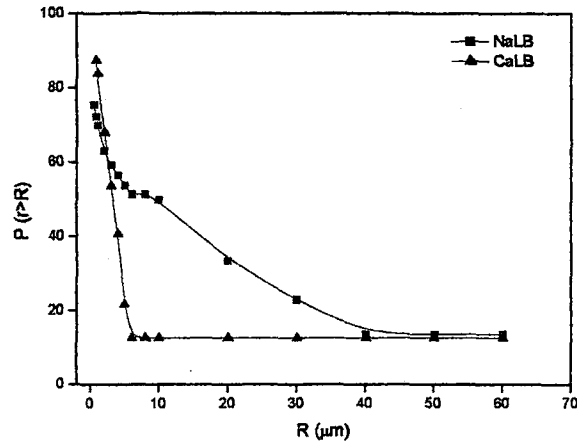
CaLB ve NaLB örneklerinin tane boyutu analizleri 0,6-60 μm aralığında, sıvı çöktürme (sedimentation) metoduna dayanarak çalışan, SA-CP2 model Shimadzu merkezkaç parçacık boyutu ölçerde (centrifugal particle size analyser) yapılmıştır. Analizlerin neticeleri tablo 7.2' de ve bu değerlerle çizilen tane boyut grafiği de şekil 7.2'de verilmiştir.

Tablo 7.2 CaLB ve NaLB kil numunelerinin tane boyutu dağılımı

R(mm)	P _{CaLB} (r>R)	P _{NaLB} (r>R)
60	12,5	13,5
50	12,5	13,5
40	12,5	13,5
30	12,5	22,8
20	12,5	33,3
10	12,5	49,8
8	12,5	51,2
6	12,5	51,2
5	21,5	53,6
4	40,5	56,4
3	53,5	59,1
2	67,9	63
1	83,8	69,9
0,8	87,4	72,2
0,6	---	75,4

CaLB örneğinde boyutları 6 μm 'nin üzerinde olan taneciklerin %'si 12,5 dir. Dispersiyondaki diğer tüm taneciklerin boyutları 6 μm 'dan küçük olup, 6 - 8 μm aralığında boyutu olan tanecik yoktur. Tablodan boyutu 5 μm ile 6 μm arasında olan taneciklerin yüzdesinin $21,5-12,5 = 9 \%$, 3 μm 'nun üzerindeki yüzdesinin %53,5 olduğu görülmektedir. 0,8 μm ve üzerindeki yüzdesi 87,4 olup 0,8 μm 'nin altında boyutu olan tanecik gözlenmemiştir.

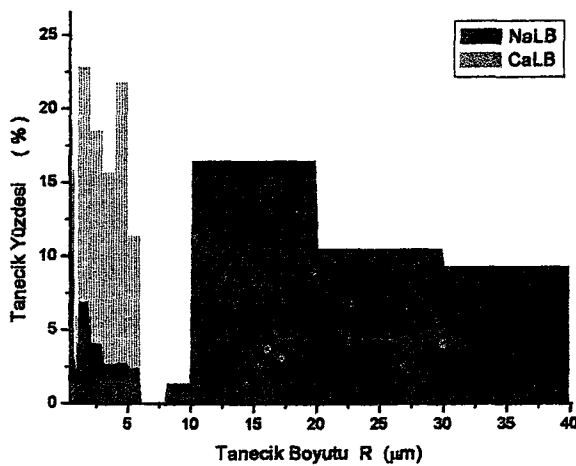
NaLB örneğinde boyutları 40 μm 'nin üzerinde olan taneciklerin %'si 13,5, boyutu 30 μm ile 40 μm arasında olan taneciklerin yüzdesinin 9,3 olduğu anlaşılmaktadır. 0,6 μm ve üzerindeki yüzdesi 75,4 dir. 0,6 μm altında boyutu olan tanecik gözlenmemiştir.



Şekil 7.2. CaLB ve NaLB kil numunelerinin tane boyutu dağılım grafiği

NaLB örneğinde 0,6 μm ile 0,8 μm tane boyut aralığında % 3,2 kadar tanecik bulunurken, CaLB örneğinde 0,8 μm 'nın altında boyutu olan tanecik bulunamamıştır. Ancak şekil 7.3'de verilen blok diyagramlardan da anlaşıldığı gibi NaLB dispersiyonundaki taneler daha iri boyutludurlar. Bu durum Na değişebilir katyonunu çok içeren örneklerin suda daha çok şişebilmeleri ve birbirleri ile daha çok kümeleşebilmeleri ile ilgilidir. NaLB örneğinde birbirlerinden farklı çok daha fazla sayıda tanecik mevcuttur. İki örneğin analiz neticelerini karşılaştırdığımızda nispeten küçük ve büyük olan taneler NaLB örneğinde bulunmaktadır.

Tablo 7.2. CaLB ve NaLB kil numunelerinin tanecik boyutu (R) yüzdeleri



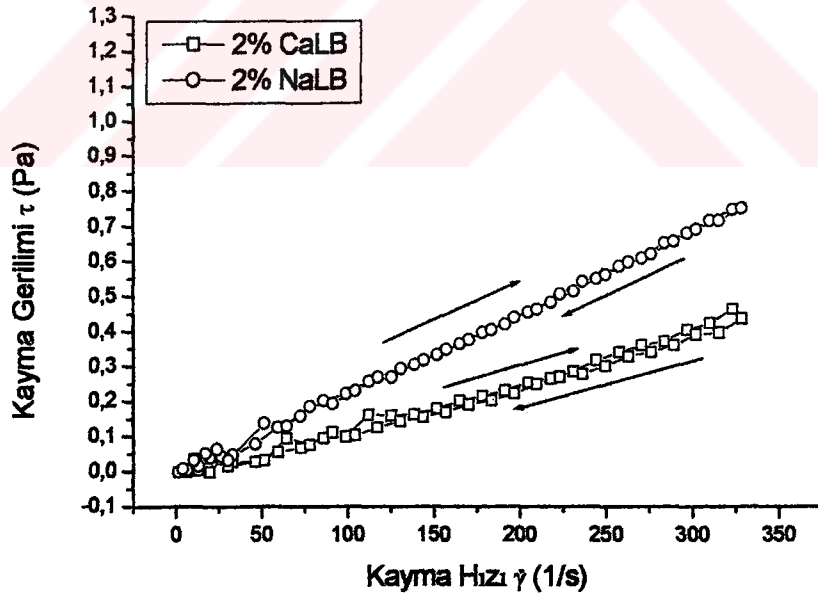
R(μm)	CaLB(%)	NaLB(%)
30-40	0	9,3
20-30	0	10,5
10-20	0	16,5
8-10	0	1,6
6-8	0	0
5-6	9	2,4
4-5	19	2,8
3-4	13	2,7
2-3	14,4	3,9
1-2	15,9	6,9
0,8-1	4,4	2,3
0,6-0,8	12,6	3,2
0-0,6	—	24,6

Şekil 7.3. CaLB ve NaLB kil numunelerinin tanecik boyutu-tanecik yüzdesi blok grafiği

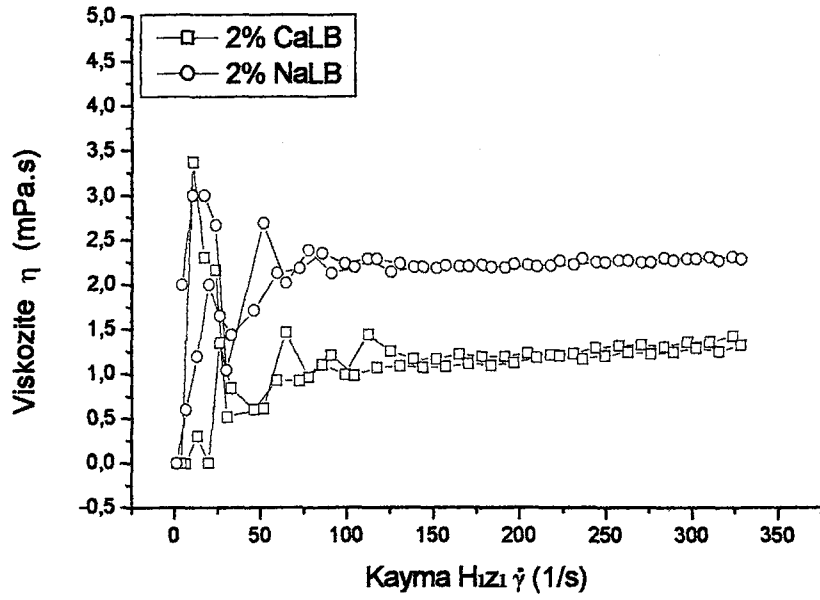
7.2. Kil Numunelerinin Sulu Dispersiyonlarının Akış Modellerinin Belirlenmesi

7.2.1. Kil Numunelerinin %2'lik Su Dispersiyonlarının Reolojik Ölçümleri

CaLB ve NaLB için % 2 (w/w) oranında kil-su (saf su) stoğu hazırlandı. Bu stoklar 15 dk kadar ultrasonik banyoda dispers edildikten sonra 24 saat boyunca çalkalanarak tamamen dispers olmaları sağlandı. CaLB ve NaLB örneklerinin % 2'lik dispersiyonlarının reolojik ölçümleri doğal pH'larında ve Brookfield marka DV-III model reometre kullanılarak yapıldı. %2'lik CaLB dispersiyonunun doğal pH'ı yaklaşık olarak 8, NaLB'nin ise 10 olarak saptanmıştır. Bu dispersiyonlara ait akış eğrileri yaklaşık Nevtoniyen akış modeline uyduklarını göstermektedir (şekil 7.4.a). Her iki dispersiyon için de akma gerilme değeri elde edilememiştir. Ancak viskozite-kayma hızı eğrileri düşük kayma hızlarındaki ani inişle incelen akış modeli özelliklerini taşımaktadır (şekil 7.4.b). Akma gerilme değerinin saptanamaması çalışılan dispersiyon derecesinde partiküller arası etkileşimlerin çok az olduğunu göstermektedir.



a)



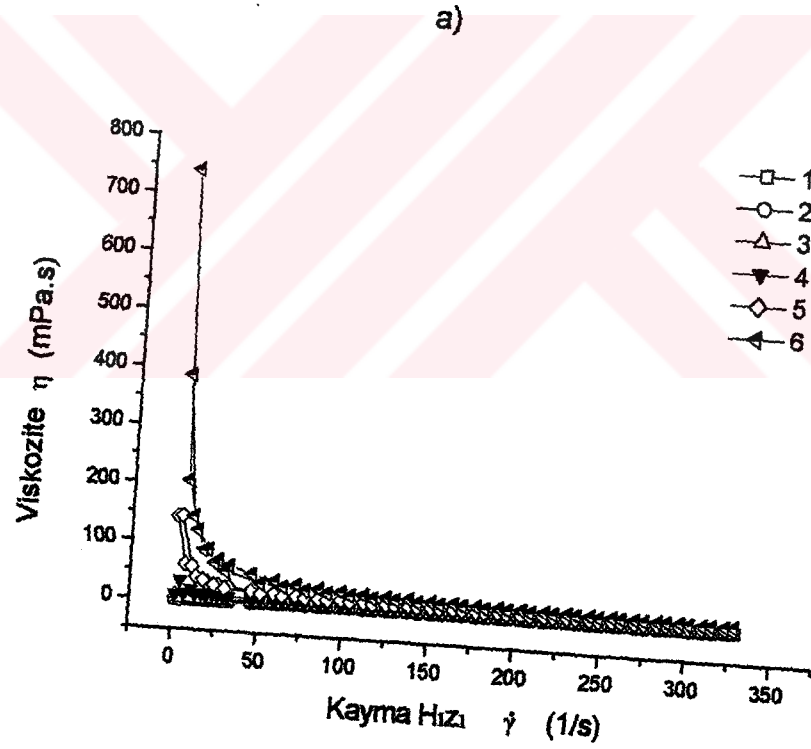
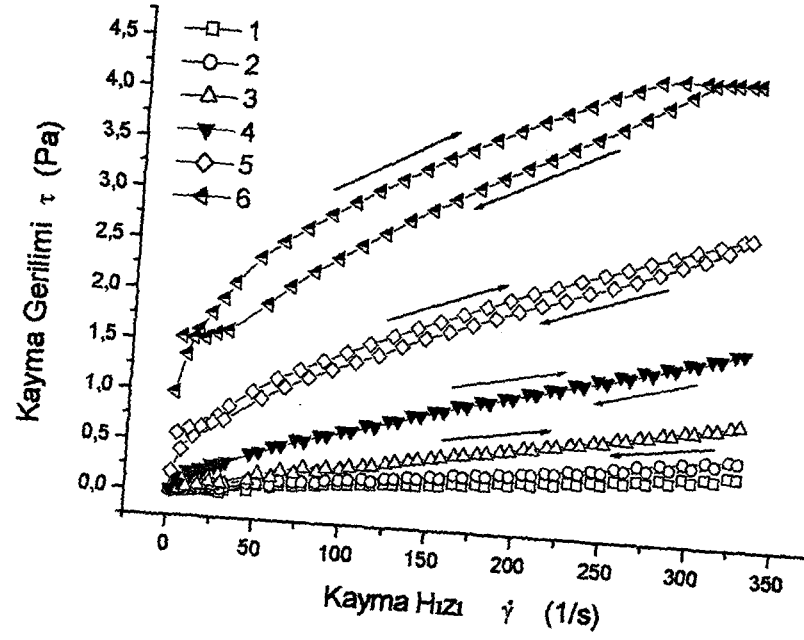
b)

Şekil 7.4. a)Kayma hızı- kayma gerilimi grafiği, b) Viskozite-kayma hızı grafiği

Eğrilerin aynı tavrı sergilemelerine karşın sayısal farklılıkların olması numunelerin içerdiği değişebilir katyon cins ve miktarı ile ilgilidir. Tabakalar arasında bulunan Na değişebilir katyonunun kilin suya temas etmesi durumunda yerini Ca katyonuna göre daha kolay terkedeabilmesi ve neticede birim hücre aralıklarına daha çok su moleküllerinin girmesini sağlaması onu içeren numunelerin suda daha fazla şişebilmelerini sağlar. Ortam suyunun birim hücre aralıklarına hapsedilmesi akışa karşı direnci arttıracaktır. Şöyle de düşünebiliriz: Kil mineralleri birim hücre aralıklarına çok miktarda suyun girmesi ile dağılabilir, daha küçük hacimde yapılara dönüşebilirler. Böylece ortamda daha çok sayıda ve yüzey alanı daha büyük olan tanecikler oluşacaktır. Bu yüklü taneciklerin birbirleri ile etkileşime girmeleri durumunda kümeler ve de ağ yapının meydana gelmesi olasılığı vardır.

7.2.2 NaLB kil numunesinin katı oranına göre yapılan reolojik ölçümler

Kil-su sistemlerinde katı oranının reolojik parametreler üzerindeki etkinliğini göstermek amacı ile NaLB örneği ile hazırlanan %1, 2, 3, 4, 5 ve 6'lık dispersiyonların kayma gerilimi-kayma hızı ve görünür viskozite-kayma hızı eğrileri çizilerek akış modelleri belirlenmiştir. NaLB örneği ile farklı katı oranlarında hazırlanmış dispersiyonların akış eğrileri şekil 7.5.a 'da verilmiştir.



Şekil 7.5. Farklı katı oranlarındaki NaLB dispersiyonunun a) Kayma gerilimi-kayma hızı, b) Viskozite-kayma hızı grafiği

% 1 ve 2'lik dispersiyonlar yaklaşık Newtoniyen akış modeline uymaktadır. Katı oranı artırıldığında (% 3'den itibaren) akış pseudo plastik akış özelliklerini göstermeye başlamıştır [19]. Sistemde katı oranının artırılması ile reolojik

parametrelerdeki artış dispersiyondaki kil taneciklerinin artması ve partiküller arası etkileşimlerin daha olası olması nedeniyledir.

Genelde kil-su sistemleri akma gerilme değerine sahip pseudo plastik akış modeline uymaktadır. Akış eğrilerinin lineer kısmı Bingham plastik modele uyduğundan, akış modeline Pseudo plastik Bingham akış denilmektedir. Akış; dispersiyon konsantrasyonuna bağlı olarak kayma hızının bir eşik değerinden sonra non-Newtoniyen akıştan lineer akışa doğru değişmektedir.

Reolojik parametreler katı oranına duyarlıdır. Reolojik parametrelerin katı oranına bağlı olarak değişimleri Şekil A.1,A.2,A.3 ve A.4 te verilmiştir. Reolojik parametrelerin değeri katı oranı ile artmış, sistemin incelen akış ve tiksotropi karakteri daha çok ön plana çıkmıştır.

Partikül-partikül arası bağların sayısı ve bağları kırmak için gerekli enerjinin bir fonksiyonu olan akma gerilme değeri kil konsantrasyonu ile hızlı artış göstermektedir. Bu hızlı artış kuvvetli bağların sayısındaki artışla ilgilidir. Bazı cins kil dispersiyolarında partiküller arası bağların sayısı (etkileşimler) nispeten küçüktür, bu cins killerde kil konsantrasyonunun artması ile akma-gerilme değeri pek değişmemektedir. 6 %'lık sisteme ait akış eğrisi (şekil 7.5.a) geniş bir loop alanı sergiliyor. Bu durum bu konsantrasyonda partiküllerin birbirleri ile etkileşerek oluşturdukları kümelerin bitişerek sistemde bir ağ yapı meydana getirdiğini göstermektedir.

7.3. NaLB Numunesinin 3%'lik Kil Dispersiyonunun Farklı pH Değerlerindeki Akış Davranışı

Kil dispersiyonlarının reolojik özellikleri üzerine pH'ın etkisi araştırılmış, pH'ın partiküller arasındaki etkileşimlerde, dolayısı ile dispersiyonun akış davranışları üzerinde etkin olduğu saptanmıştır [6,19-21].

3%'lük dispersiyonun, pH'a bağlı olarak yapılan reolojik ve elektrokinetik niceliklerin ölçüm neticeleri tablo 7.3'de verilmiştir.

Tablo 7.3. NaLB numunesinin %3'lük sulu dispersiyonunun pH ile değişen akış parametreleri tablosu

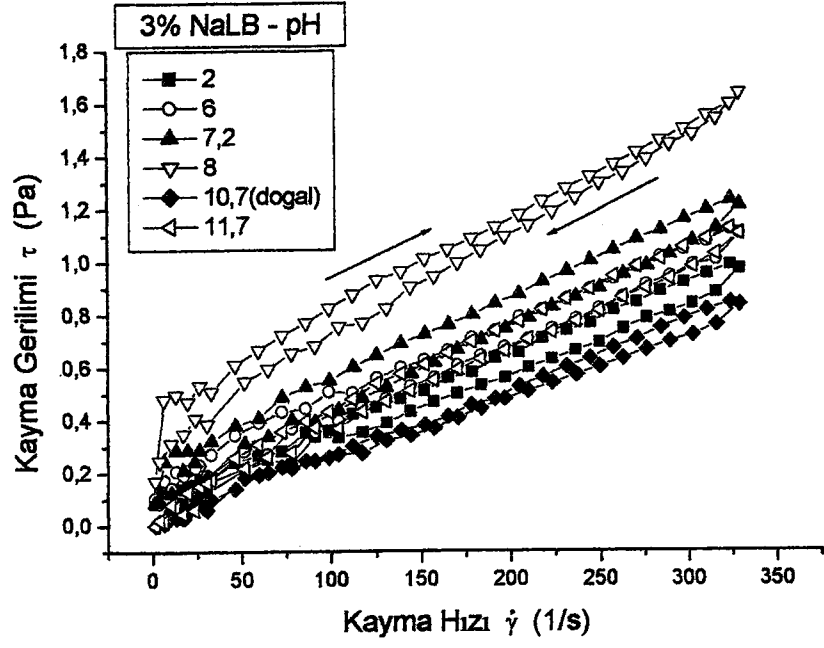
pH	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_e (Pa)	ζ (mV)	μ (umcm/V.s)	H.A. (Pa/s)
2	3,568	2,777	0,0945	-----	-----	21,523
3,2	3,820	2,743	0,1307	-15,03	-1,183	24,309
4,2	3,504	2,690	0,0980	-14,85	-1,165	18,510
6	4,452	2,869	0,1947	-19,60	-1,539	27,123
7,2	5,146	2,999	0,2676	-26,70	-2,098	36,253
8	7,419	3,409	0,4871	-33,45	-2,626	25,268
10,7	3,125	3,127	0,0113	-42,85	-3,369	8,424
11,7	4,294	3,018	0,1576	-45,15	-3,569	23,993

3 %'lük dispersiyonun doğal halde pH'ı 10,7 olarak bulunmuş, çalışma aralığında (pH 2-11,7) sıfır yük noktası (partiküllerin yüksüz oldukları pH değeri) bulunamamıştır. Tablodan reolojik parametrelerin ve histerezis alanının en düşük değerlerinin % 3'lük dispersiyonun doğal pH'ında olduğu gözlenmektedir. Bu bölge partiküller arası elektrostatik etkileşimlerin en az olabileceği bölgedir. Zeta potansiyeli ölçümleri de bunu vurgulamaktadır (Tablo 7.3). Dispersiyonun doğal pH değerinde yapılan çalışmada zeta potansiyelinin yaklaşık -43 mV olması ortamın defloküle yapıda olduğunu göstermektedir. Partiküller çok negatif yüklü olup sistem partiküllerin birbirlerinden ayrık olduğu defloküle durumdadır. Sistemin doğal pH'ında akma gerilme değerinin (0,0113 Pa) ve histerezis alanının (8,42 Pa/s'lik) çalışma aralığında bulunan en küçük değerler olması, dispersiyonun bu pH'da en defloküle yapıyı sergilediğini vurgulamaktadır.

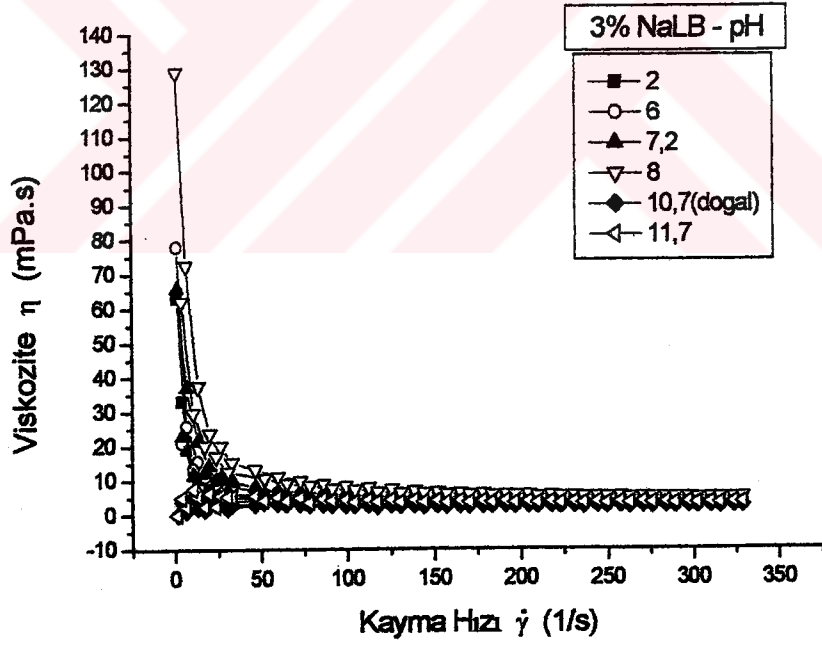
HCl ilavesi ile sistemde asidik koşul yaratılmaya çalışıldığında ilk ilavede reolojik parametreler büyük ölçüde artış göstermektedir. Asit ilave edildiğinde zıt yüklü iyonlar çift tabakaya doğru hareket etmekte, ilave edilen HCl'in H^+ iyonları negatif yüzeylere tutunmaktadır. Katyonların mevcudiyeti taneler arasındaki itici gücü azaltmakta, çift tabaka sıkışmakta partiküllerin zeta potansiyel değerleri düşmekte, sistem floküle bir yapı sergilemektedir (Şekil A.5.,A.6.). Ayrıca asit, kil yüzeyindeki Ca, Fe, Al gibi katyonların sıvı ortama çıkmalarını sağlamaktadır. Burada elektrostatik bitişmeler de olasıdır. Ancak halen partiküllerin net yükü negatiftir (Şekil A.7). Bu nedenle genelde olası bitişmeler yüzey-yüzey bitişmeleri tipindedir.

HCl ilavesi artırıldığında reolojik parametrelerde düşüş gözlenmekte, kil yüzeylerinin negatifliği yüzeye tutunan H^+ iyonları nedeni ile azalmaktadır (zeta-pH eğrisi de yüklerin negatifliğindeki azalışı yansıtmaktadır). Çalışmada sıfır yük noktasının elde edilememesi tanelerin tamamen nötr hale gelmemesindendir. pH'ın düşürülmesi ile taneler arasındaki elektrostatik itmedeki azalma reolojik parametrelere yansımakta , sürekli değerleri düşmektedir.

Reolojik parametrelerin en büyük değerlerini aldığı pH aralığı bazik bölgede olup 7,2–8 aralığıdır. Değerlerin bu noktada daha büyük olmaları, partiküllerin etkileşimlerinin fazla olması nedeni ile en yoğun kümeleşmenin bu aralıkta (ağ yapı) olduğunu göstermektedir. Ancak tüm partikül bitişmelerinin yüzey-kenar bitişmeleri olduğunu söyleyemeyiz. Zeta potansiyel ölçümleri bu bölgede de yüzey yüklerinin (giderek azalmakta olsa da) negatif olduğunu göstermektedir. Negatif yük, ortamdaki kil partiküllerinin birbirini iterek uzaklaşmalarını, birbirlerine karşı hareketsiz kalarak reolojik parametrelerin artmasını sağlamaktadır (Norrish ve diğerleri). Bu pek kararlı olmayan bir dengedir. pH 8–10,7 aralığında ortamda bir yapı değişiminden söz edilebilir. Reolojik parametrelerin azalması mevcut bitişmelerin kırıldığını, bozulduğunu göstermektedir (Tablo 7.3). Zeta potansiyeli ölçümleri de bu görüşü desteklemektedir. Bu aralıkta mobilite ve zeta potansiyeli değerleri artmaktadır. Dispersiyonların akış eğrilerinden bulunan histerizis alanı – pH grafikleri (Şekil A.8.) de reolojik parametrelere ait grafiklere paralel bir tavır sergilemiştir. pH'ın 6, 7.2 (tikotropik jelin maksimum olduğu) ve 8 değerlerinde çalışıldığında sistemin tiksotropi özelliği artmaktadır. Şekil 7.6.a'da farklı pH değerlerinde akış , b'de viskozite-kayma hızı eğrileri verilmiştir. Tüm akış eğrileri pseudo Bingham plastik akış modeline uymakta, tüm viskozite eğrileri akışın incelen akış olarak tanımlanabileceğini göstermektedir. Farklı pH değerlerindeki dispersiyonlarda oluşan kümeleşmelerin derecesi; akış eğrilerinin sıralanışına yansımaktadır.



a)



b)

Şekil 7.6 NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun farklı pH değerlerindeki
a) kayma hızı-kayma gerilimi, b) viskozite-kayma hızı akış grafikleri

7.4. NaLB Dispersiyonuna Yüzey Aktif Maddelerin (BDTDACl ve DTABr)

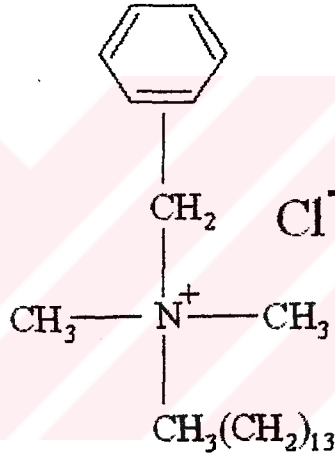
İlavesi

7.4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin Tanıtılması

Deneysel çalışmalar sırasında yüzey aktif madde olarak Benzyldimethyltetradecylammonium Chloride (BDTDACl) ve Dodecyltrimethylammonium Bromide (DTABr) kullanılmıştır.

7.4.1.1. Yüzey Aktif Madde BDTDACl

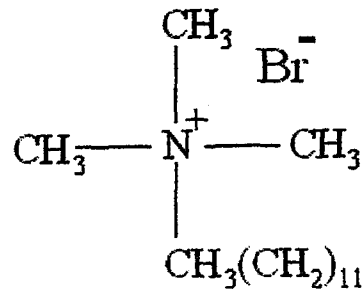
BDTDACl'nin molekül ağırlığı 368.05 gr/mol olup suda çözünürlüğü 20 mmol/l civarındır. Kapalı formülü $C_{23}H_{42}NCl$ olan BDTDACl'nin açık formülü şekil 7.7'de verilmiştir.



Şekil 7.7 BDTDACl'nin açık formülü

7.4.1.2. Yüzey Aktif Madde DTABr

DTABr'nin molekül ağırlığı 308.35 gr/mol'dür. Kapalı formülü $C_{15}H_{34}NBr$ olan DTABr'nin açık formülü şekil 7.8.'de verilmiştir.



Şekil 7.8 DTABr'nin açık formülü

7.4.2. YAM'ların Kritik Flokülasyon (C_k) Noktalarının Belirlenmesi

Bentonit-su sistemlerine yüzey aktif, polimer ve elektrolit ilavelerinde belirli bir konsantrasyon değerinde sistemin kararlılığı ve davranışı değişmeye başlar. Bu konsantrasyon değerine kritik flokülasyon (C_k) değeri denir.

Kritik flokülasyon testleri deneyde kullanılan NaLB'ye BDTDACI ve DTABr katkıları için uygulanmıştır. Bunun için çok seyreltik (% 0,25) NaLB dispersiyonu 0,05-10 mmol/l aralığında 20 farklı konsantrasyonda BDTDA ve saf su ile çok iyi karıştırıldı. Aynı işlem DTABr için de yapılarak hazırlanan sistemler 24 saat bekletildi. Dispersiyonların çökmeye başladıkları kritik nokta C_k değeri olarak alındı. NaLB kilinde, BDTDACI için 0,1 mmol/l olarak bulunan C_k değeri DTABr için 5 mmol/l olarak bulundu.

7.4.3. NaLB-Su ve YAM'ların Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

NaLB-su stokları % 4 ve % 6 (w/w) oranında şöyle hazırlandı; 10 gr NaLB ve 15 gr NaLB ayrı ayrı 250 ml 'lik kapta saf su ile karıştırılarak % 4 (w/w) ve % 6 (w/w) oranında kil-su stokları elde edildi. Bu stoklar 15 dk kadar ultrasonik banyoda dispers edildikten sonra 24 saat boyunca çalkalanarak tamamen dispers olmaları sağlandı. BDTDACI ve DTABr 250 ml' lik balon jojelerde 20 mmol/l (mM) konsantrasyonunda olacak şekilde stok çözeltiler hazırlandı. Bu konsantrasyon için BDTDACI' den 1.840 gr, DTABr'den ise 1,541 gr alınarak ayrı ayrı 250 ml'lik balon jojelere konuldu ve üzerleri su ile dolduruldu.

Reolojik ölçümlerde kullanılmak üzere 20 ml' lik hacim için 10 ml % 4 ve % 6'lık kil-saf su stokları ile 10 ml 'lik BDTDACI stok çözeltisi 0,8-10 mM konsantrasyon aralığında karıştırıldı. Aynı işlem DTABr için 0,1-10 mM konsantrasyon aralığında hazırlandı. Karışım sonunda elde edilen sistemler % 2 ve %3 kil içermektedir. Hazırlanan bu karışımlarda dispers olmaları amacıyla 24 saat boyunca çalkalandı.

7.4.4. YAM Katkılı NaLB Dispersiyonlarının Reolojik ve Zeta Potansiyeli Ölçüm Yöntemleri

BDTDACI katkısıyla hazırlanan, %2 ve %3 kil içeren NaLB dispersiyonları ile DTABr katkısıyla hazırlanan %3 kil içeren NaLB dispersiyonlarının öncelikle reolojik ölçümleri daha sonra zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Brookfield marka DV-III model reometrede, hazırlanan 20 ml' lik dispersiyonların

0-330 sn^{-1} kayma hızı aralığındaki kayma gerilim değerleri ölçülmüştür. Ölçümler sonunda elde edilen kayma hızı - kayma gerilimi grafiklerinin lineer kısımlarının extrapole edilmesi ile akma-gerilme değerleri (τ_e) ve lineer kısmın eğimi ile de plastik viskozite (η_{pl}) değerleri elde edilmiştir. Görünür viskozite değerleri olarak kritik kayma hızındaki ($\gamma_k = 125,4 \text{ s}^{-1}$) viskozite değerleri alınmıştır. Kayma hızı - kayma gerilimi grafiklerinde oluşan histerezis alanları hesaplanmıştır. Dispersiyonların zeta potansiyeli ölçümleri Malvern 2000 Zetasizer'da alınmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri için dispersiyonların seyreltik olması gerektiğinden dispersiyonlar santrifuj makinesinde 6000 rpm'de 30 dakika içinde çöktürülmüştür. Dispersiyonların çökmeyen (supernatur) kısımlarının (seyreltik) mobiliteleri ve zeta potansiyelleri arka arkaya 2 'şer seriler halinde 10'ar kez ölçülüp ortalamaları alınmıştır.

7.4.5 BDTDACI Katkılı %2'lik ve %3'lük NaLB Dispersiyonu Ölçümleri

% 2 ve % 3'lük NaLB dispersiyonlarına 0,8-10 mmol/l aralığında dokuz farklı konsantrasyonda BDTDACI katyonik yüzey aktifi ilave edilmiştir. BDTDACI reolojik ve elektrokinetik parametreler üzerinde etkinliği; % 2'lik dispersiyonlar için tablo 7.4'te, % 3'lük dispersiyonlar için tablo 7.5'te verilmiştir.

Tablo 7.4 BDTDACI katkı %2'lik NaLB dispersiyonlarının ölçüm sonuçları

C_{BDTDACI} (mmol/l)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_e (Pa)	ζ (mV)	μ (umcm/V.s)	H.A. (Pa/s)
0	2,69	2,398	-0,00332	-45,25	-3,555	-0,9224
0,8	2,39	2,461	-0,01383	-45,15	-3,548	1,0478
1,6	2,37	2,432	-0,01413	-44,23	-3,465	0,0915
2,4	3,06	2,665	0,04719	-44,55	-3,471	6,5039
3,2	3,41	2,800	0,08035	-43,90	-3,451	10,7265
3,6	3,35	2,868	0,05958	-43,95	-3,454	6,1093
4	3,72	2,977	0,09279	-43,55	-3,422	4,5754
6	5,55	3,298	0,29400	-40,75	-3,205	16,5406
8	3,19	1,974	0,14304	-47,58	-3,907	4,3768
10	2,81	1,684	0,15770	—	—	9,5402

10 mmol/l'lik BDTDACI katkılı kil dispersiyonunun zeta ölçümünde, BDTDACI'nin küçük kil partikülleriyle beraber tüpün üst kısmında yüzey oluşturması nedeni ile ölçüm yapılamamıştır.

Tablo 7.5 BDTDACI katkılı %3'lük NaLB dispersiyonlarının ölçüm sonuçları

$C_{BDTDACI}$ (mmol/l)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_e (Pa)	ζ (mV)	μ (umcm/V.s)	H.A. (Pa/s)
0	3,85	3,616	0,00788	-48,80	-3,758	5,85844
0,8	4,07	3,672	0,04167	-44,60	-3,501	3,15656
1,6	4,67	3,861	0,10619	-44,16	-3,467	10,93036
2,4	4,70	3,780	0,12237	-42,90	-3,369	16,59021
3,2	4,96	3,581	0,17421	-42,73	-3,357	17,74517
3,6	4,42	3,651	0,11259	-45,53	-3,576	12,83788
4	4,45	3,594	0,12126	-44,76	-3,518	9,74665
6	6,44	4,080	0,31650	-43,90	-3,447	15,68087
8	7,51	4,125	0,44210	-40,13	-3,152	14,95183
10	6,16	2,807	0,41600	-40,03	-3,145	40,93592

% 2'lik dispersiyonun pH'ı 10, %3'lük dispersiyonun pH'ı 10,7 olarak bulunmuştur. Dispersiyonların zeta potansiyel ölçüm verileri her ikisinin de defloküle yapıda olduğunu göstermektedir.

% 2 'lik dispersiyonda BDTDACI'nin ilk ilavelerinde sistem katkısız haldeki akış özelliklerini (yaklaşık Nevtoniyen akış) korumaktadır. Viskozite değerlerinde ilk ilavelerde gözlenen bazı azalmalar kil partikül yüzeyine tutunan yüzey aktif moleküllerin elektrostatik bitişmeleri önlemesi nedeniyle olabilir. Zeta potansiyel değerlerindeki düşüş (tablo 7.4) de bunu vurgulamaktadır. Kulon etkileşiminde negatif yüklü kil partikül yüzeyleri ile katyonik yapıdaki yüzey aktif moleküllerinin baş kısımları etkileşebilmekte, bu durumda YAM molekülleri yüzeyde mevcut değişebilir katyonlarla yer değiştirebilmektedirler. Bu etkileşimlerin neticeleri reolojik parametrelere, mobilite, zeta potansiyeli gibi elektrokinetik niceliklere, yüzey yükü miktarına yansımaktadır. Yaptığımız elektrokinetik ölçümlerde YAM ilavesi ile negatif yük miktarının, mobilitenin, zeta potansiyel değerinin azaldığı gözlenmiştir (tablo 7.4, şekil A.11)

3.6 mmol/l'lik BDTDACI ilave sonrası reolojik parametrelerdeki artış kil partikülleri ile YAM etkileşimlerinin arttığını göstermektedir. Etkileşimler Kulon kuvvetlerinin etkin olduğu elektrostatik etkileşim olabileceği gibi, YAM molekülleri kil partiküllerinin birim hücre aralıklarına giriyor olabilir. Yüzeyine YAM tutunmuş partiküllerin birbirlerine yaklaşmaları durumunda YAM moleküllerinin kuyruk kısımlarının birbirlerine dolanmaları (kuyruk köprülemesi) de mümkündür (Bölüm 6). Tüm etkileşimlerin neticesinde sistemde; akışa karşı daha çok direnç gösterebilen yapıların oluşması ile reolojik parametrelerin değerleri artmaktadır.

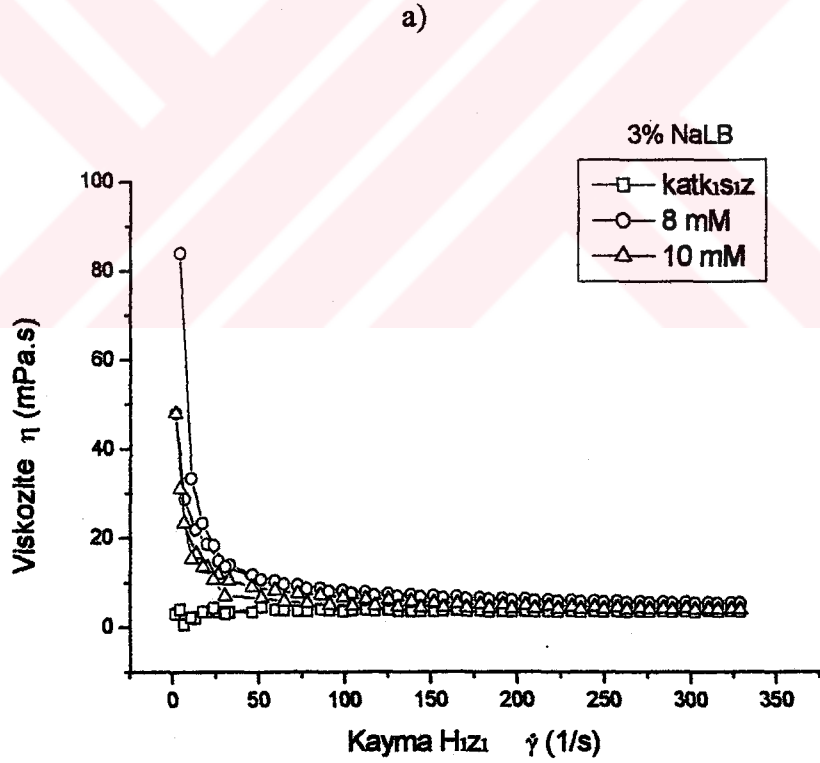
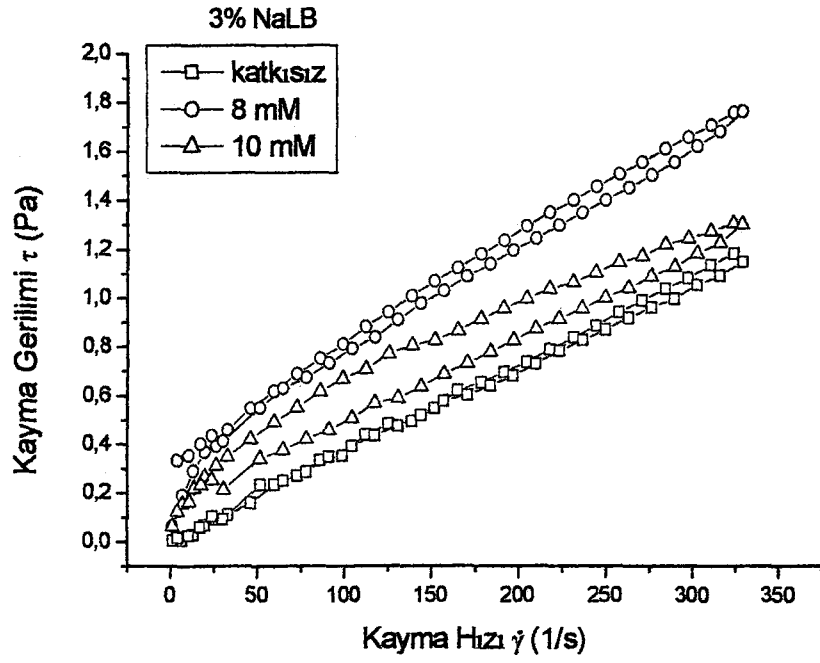
Yüzey aktif katkısı akışa direnen yapıları kalınlaştırmaktadır. Böylece reolojik parametrelerde hızlı, sürekli bir artış gözlenmektedir. Zeta potansiyel ölçümlerinin hep negatif değer göstermesi kil partikülleri üzerinde YAM'ın henüz etkileşmediği negatif yüklerinde var olduğunu göstermektedir. Yüzeyinde bir miktar negatif yük bulunan bir partikülün suda rastgele hareketi sırasında karşılaştığı diğer bir partikülün + yüklü kenarları ile elektrostatik etkileşime girmesi, böylece dispersiyonda card-house tipi kümelerin oluşması mümkündür.

%2'lik dispersiyonda 6 mmol/l'lik, %3'lük dispersiyonda 8 mmol/l'lik YAM ilavesinde reolojik parametre değerleri maksimum değerlere ulaşmaktadır.

3%'lük kil konsantrasyonunda BDTDACI ilavesinden sonra partiküller arası etkileşimin bir ölçüsü olan akma gerilme değeri dikkati çekecek kadar artış gösteriyor (Şekil A.12). Bu dispersiyon için BDTDACI yüzey aktifi flokülan olarak önerilebilir. Son ilavelerde değerlerdeki düşüş; artık yüzey aktif kaplı partiküllerin birbirlerinden ayrıldıklarına, çökmelerin olduğuna işaret etmektedir.

Histerezis alan değeri %2'likte 6mmol/l'lik YAM ilavesinde en büyük değerini alırken %3'lük NaLB dispersiyonuna son ilavede (10 mmol/l) en büyük değerini almaktadır (şekil A.13).

% 3'lük NaLB dispersiyonu, 8 ve 10 mmol/l'lik BDTDACI ilavelerinin yapıldığı dispersiyonlara ait akış eğrileri ve görünür viskozite-kayma hızı eğrileri şekil 7.9.a ve b'de verilmiştir. Eğrilerin sıralanışı viskozite ve akma gerilme değerlerinin yüzey aktif konsantrasyonu ile değişimine uymaktadır. Her iki grafik de yüzey aktif konsantrasyonunun artması ile ortamda tiksotropik jel yapının arttığına işaret etmektedir.



b)

Şekil 7.9 %3'lük NaLB dispersiyonunun katkısız ve 8 ile 10 mmol/l BDTDACI katkılı a) kayma hızı-kayma gerilimi, b) viskozite-kayma hızı grafiği

7.4.6 DTABr Katkılı %3'lük NaLB Dispersiyonu Ölçümleri

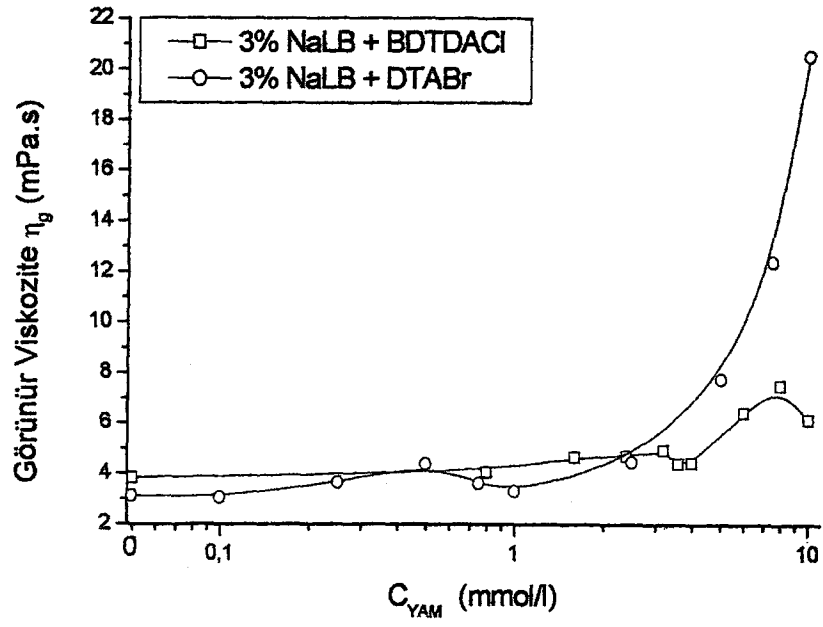
% 3'lük NaLB dispersiyonuna 0,1-10 mmol/l aralığında dokuz farklı konsantrasyonda DTABr katyonik yüzey aktifi ilave edilmiştir. % 3'lük NaLB dispersiyonlarına DTABr yüzey aktifinin ilavesi ile değişen reolojik ve elektrokinetik parametrelerin değerleri tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6 DTABr katkılı %3'lük NaLB dispersiyonlarının ölçüm sonuçları

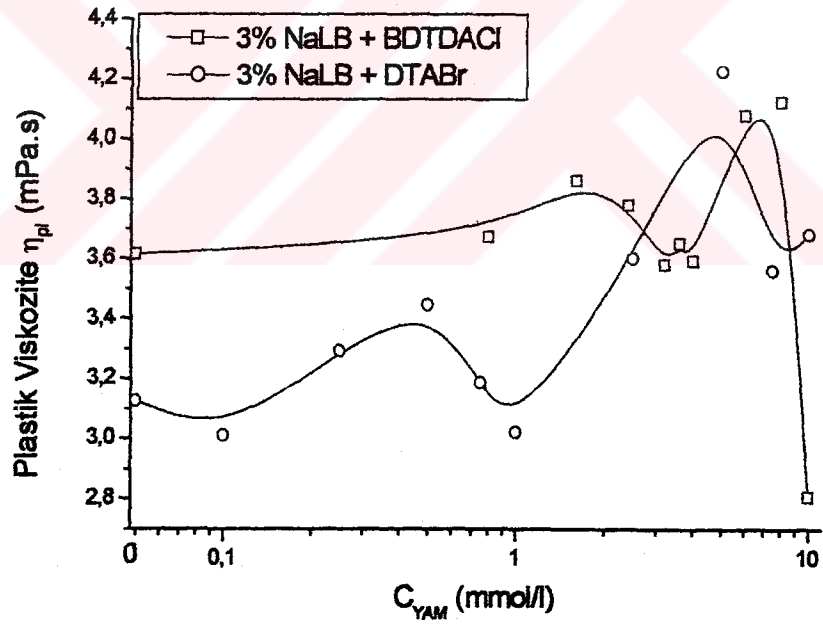
C_{DTABr} (mmol/l)	η_g (mPa.s)	η_{pl} (mPa.s)	τ_e (Pa)	ζ (mV)	μ (umcm/V.s)	H.A. (Pa/s)
0	3,125	3,127	0,0113	-47,20	-3,74	8,424
0,1	3,063	3,011	-0,0036	-46,80	-3,71	4,223
0,25	3,662	3,292	0,0419	-46,00	-3,65	7,842
0,5	4,389	3,446	0,1202	-46,70	-3,70	11,508
0,75	3,631	3,187	0,0521	-45,95	-3,64	7,324
1	3,315	3,022	0,0334	-47,30	-3,75	5,582
2,5	4,483	3,601	0,1099	-43,70	-3,46	6,922
5	7,767	4,226	0,4603	-43,50	-3,45	-0,191
7,5	12,408	3,562	1,1244	-41,10	-3,28	28,691
10	20,550	3,682	2,1284	-31,95	-2,51	75,245

7.4.7 BDTDACI ve DTABr Katkılı %3'lük NaLB Dispersiyonlarının Karşılaştırılması

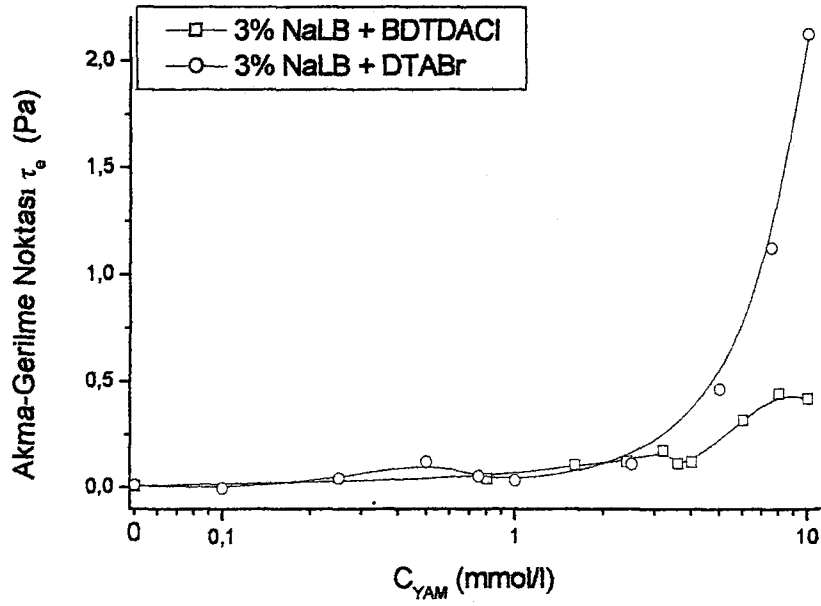
İki yüzey aktifin görünür ve plastik viskozite değerleri ile akma-gerilme değeri, üzerindeki etkinliği yüzey aktiflerin konsantrasyonlarına bağlı olarak şekil 7.10.a, b ve c'de verilmiştir.



a)



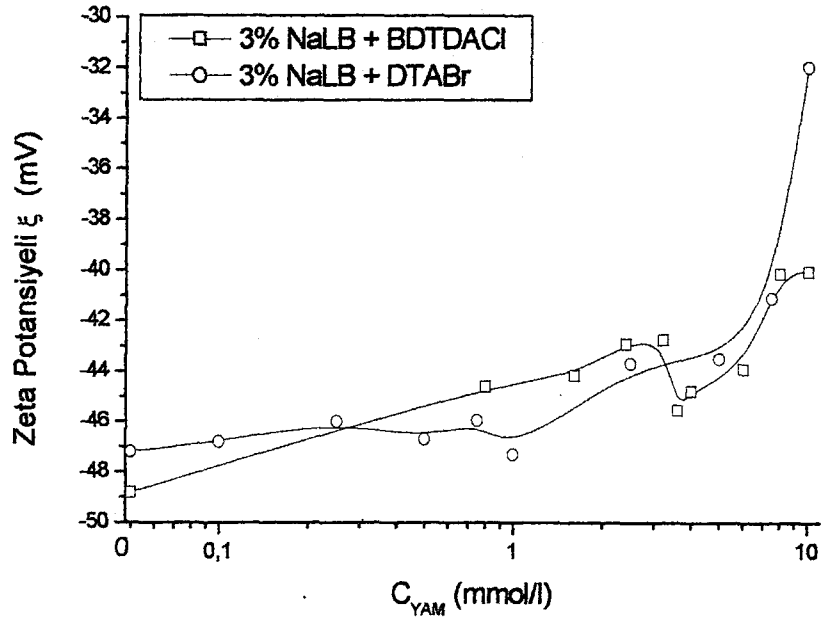
b)



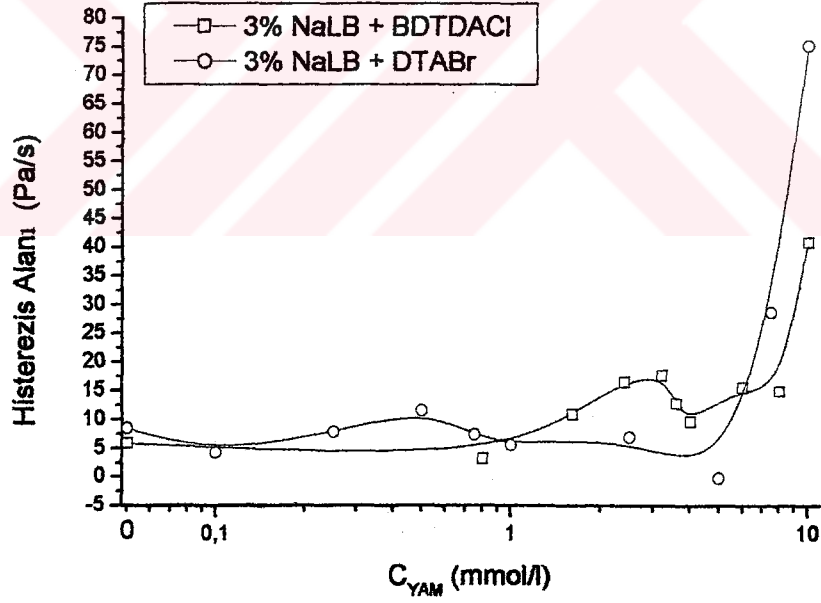
c)

Şekil 7.10 Değişen YAM konsantrasyonlarına göre %3'lük NaLB dispersiyonlarının a) görünür viskozite, b) plastik viskozite, c) akma-gerilme noktası değişimi grafiği

Akma gerilme, görünür viskozite değerleri üzerinde her iki YAM'da aynı etkiyi göstermişlerdir (şekil 7.10.a ve şekil 7.10.c). Ancak DTABr yüzey aktifi bu parametreler üzerinde BDTDACI'e göre daha etkin davranmıştır. Ölçülen Akma gerilme değeri DTABr ilavesinde 1 mmol/l de, BDTDACI ilavesinde 3,6 mmol/l'lik ilave sonrasında artmıştır. Özellikle DTABr ile yapılan çalışmada akma-gerilme değerindeki artış hızlı ve sürekli. İki yüzey aktifin kil partikülleri ile etkileşimleri derecesindeki farklılıklar yüzey aktiflerin kimyasal yapılarındaki farklılıklar nedeniyledir (Bölüm 6). Yüzey aktiflerin zeta potansiyel niceliği üzerindeki etkinliği şekil 7.11.a'da verilmiştir.



a)



b)

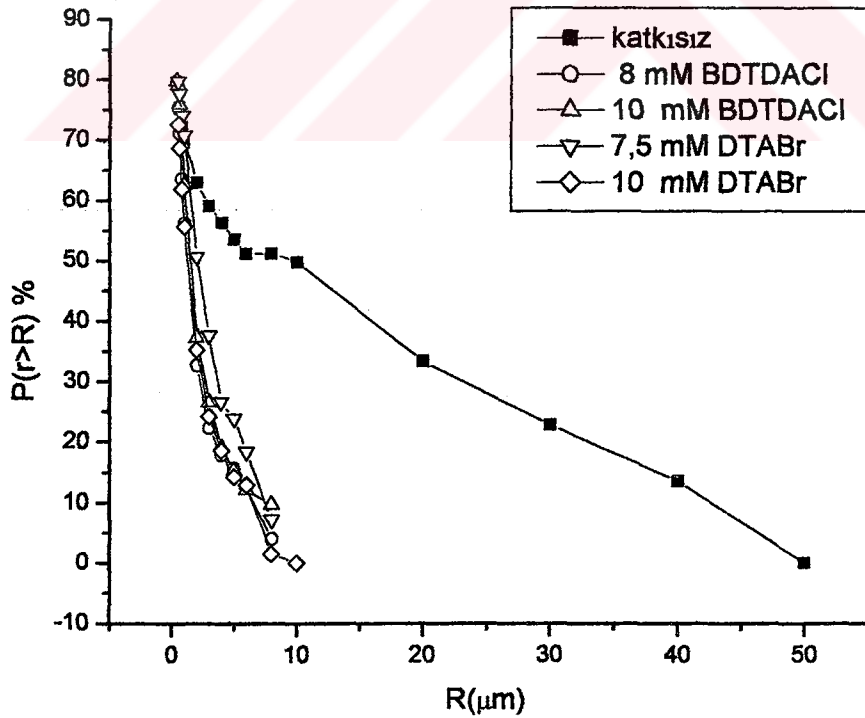
Şekil 7.11 Değişen YAM konsantrasyonlarına göre %3'lük NaLB dispersiyonlarının a) zeta potansiyeli, b) histerezis alanı grafikleri

Son ilavede (10 mmol/l) histerezis alanı katkısız dispersiyonda bulunan alan değerinin 9 katı (75 Pa/s) kadar bir değere ulaşmıştır.

Her iki yüzey aktif de 3%'lük dispersiyon üzerinde flokülün etki yapmaktadır. Özellikle DTABr yüzey aktifi bu konuda çok etkindir. Neticeler reolojik neticelerle uyum göstermektedir.

7.4.8. BDTDACI ve DTABr katkıli %3'lük NaLB Numunelerinin Tane Boyutu Analizi

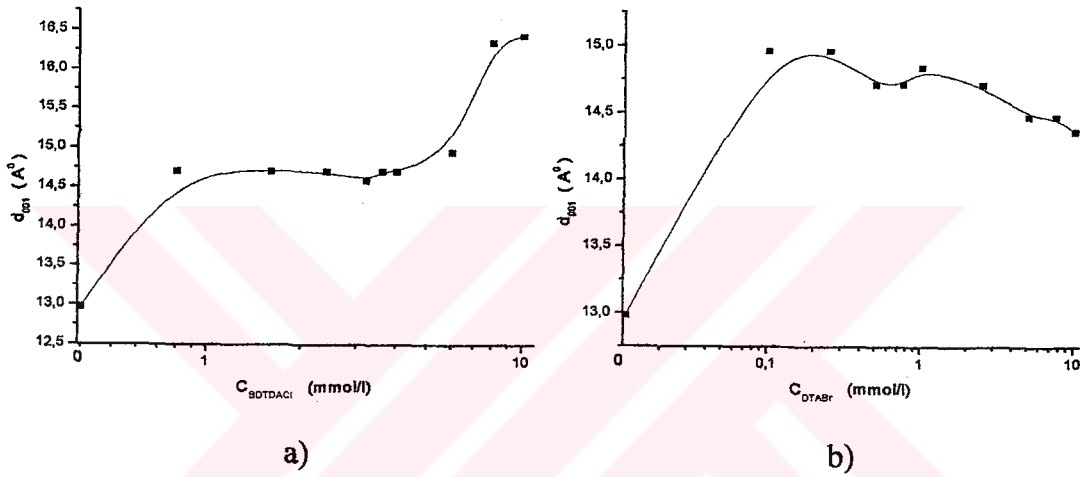
Her iki YAM ilavesi de dispersiyondaki partiküllerin boyutlarının küçülmesini sağlamıştır. 8 mmol/l BDTDACI katkısı dispersiyondaki partiküllerin incelmeye neden olmuştur. Ancak incelen taneler 10 mmol/l'lük BDTDACI katkısında uzantıların dolanmasıyla (köprüleme flokülasyonu) tekrar büyümüşür. Bu netice DTABr ile dispersiyonların floküle olduklarını belirten reolojik ve elektrokinetik ölçümlerin neticesi ile karşılaştırıldığında; oluşan jel yapının bir itme jeli olduğu sonucuna varılmıştır. 7,5 ve 10 mmol/l DTABr katkıli NaLB dispersiyonların tane boyutu dağılımı verileri de katkı sonrası dispersiyonların daha küçük boyutlu partiküller içerdiğini göstermiştir. YAM çok sayıda birim hücrelerden oluşan partikül yapısını açmış, böylece daha ince boyutlu partiküller oluşmuştur.



Şekil 7.12 Katkısız ve BDTDACI ile DTABr katkıli NaLB dispersiyonlarının R boyutundan daha büyük partiküllerinin yüzdesi

7.4.9. BDTDACl ve DTABr katkılı %3'lük NaLB Numunelerinin Basal Boşluk Ölçümleri

BDTDACl ve DTABr'nin, kil numunelerine ilavesinde kristal tabakalar arasına girip girmediklerini araştırmak üzere XRD ölçümleri yapılmış ve basal boşluk (d_{001}) değerleri elde edilmiştir (Şekil 7.12). Basal boşluk değerleri katkısız NaLB için $12,98 \text{ Å}$ iken BDTDACl ile katkılı olduğunda $0,8-4 \text{ mmol/l}$ konsantrasyon aralığında $14,71 \text{ Å}$ değerine $4-10 \text{ mmol/l}$ konsantrasyon aralığında ise $16,44 \text{ Å}$ değerine ulaşmıştır (Şekil 7.12.a,b).



Şekil 7.13. %3'lük NaLB numunelerinin değişen YAM konsantrasyonlarına göre a) BDTDACl, b) DTABr için basal boşluk (d_{001}) değerleri

Katkısız NaLB ölçümünde $12,98 \text{ Å}$ olan basal boşluk ölçümleri DTABr'nin ilk katkıları ile $14,96 \text{ Å}$ değerine çıkmış, katkı miktarının artması ile en son katkı olan 10 mmol/l 'de ise $14,36$ 'ya kadar düşmüştür.

BDTDACl ilavesi ile $3,46 \text{ Å}$ artan tabaka aralığı, DTABr ilavesi ile $1,98 \text{ Å}$ artmıştır. BDTDACl YAM'ı DTABr'ye göre daha çok tabaka aralığına tutunmuş ve bu aralığı genişleterek kilin şişmesini sağlamıştır.

8. SONUÇLAR

Edirne-Lalapaşa kili çeşitli endüstri dallarında kullanılan, şimdiye dek üzerinde bilimsel bir çalışmanın yapılmadığı bentonitik bir kildir. Doğal halinden çok Sodyum (Na) ile aktifleştirilmiş formu tercih edilen kilin % 98'i montmorillonittir.

Çalışmanın amacı; önce örneği minerolojik ve kimyasal açıdan karakterize etmek, akış ve elektrokinetik özelliklerini saptamak, bu özellikler üzerinde dispersiyon derecesinin (katı oranı), ortam pH'ının, değişebilir katyon cinsinin, katyonik iki yüzey aktifin etkisini saptayarak partiküller arası etkileşimleri yorumlayabilmektir.

Kil numunesinin XRD ve IR analizleri, kilin Ca-montmorillonit olarak tanımlanabileceğini göstermiştir. Analizler montmorillonitin yanı sıra eser miktarda illit, feldspat, kalsit, kuvars minerallerinin de bulunduğunu göstermiştir.

CaLB ve NaLB örneklerinin sedimantasyon yöntemi ile tane boyutu dağılım analizleri yapılmış; CaLB örneğinde boyutları 6 µm'nin üzerinde olan taneciklerin %'si 12,5 olarak saptanırken dispersiyondaki diğer tüm taneciklerin boyutlarının 6 µm'den küçük ve 1 µm'nin üzerindeki yüzdesinin %83,8 olduğu bulunmuştur. NaLB dispersiyonundaki taneciklerin % 13,5'inin 40 µm'nin üzerinde boyutlu taneler olduğu saptanmış, 1 µm'nin üzerindeki yüzdesi % 72,2 olarak bulunmuştur.

% 2'lik CaLB ve NaLB dispersiyonları ile yapılan reolojik çalışmalar bentonitik killerin akış davranışları üzerinde tabakalar arası katyon tipinin etkili olduğunu göstermiştir.

Katı oranına göre reolojik ölçümler yapıldığında % 1 ve % 2 konsantrasyonlarında sistemin yaklaşık Newtoniyen akış modeline uyduğu, % 3 ve daha yüksek konsantrasyonlarda non-Newtoniyen akış modelinin Pseudo plastik Bingham grubuna uyduğu gözlenmiştir. Dispersiyonlar incelen akış özelliği taşımaktadır.

Dispersiyonlarda katı oranının artması ile akma gerilme ve histerezis alan değerlerindeki gözlenen artış sistemin yapısında giderek tiksotropik jel oluşumunun arttığını göstermektedir. Katı oranına göre çizilen histerezis alan eğrilerinden %

6'lık sisteme ait akış eğrisinin geniş bir alanı göstermesi bu katı oranında partiküllerin birbirleri ile etkileşerek oluşturdukları kümelerin bitişerek sistemde bir ağ yapı meydana getirdiğine işaret etmektedir.

Doğal pH'ı 10,7 olan % 3'lük NaLB dispersiyonlarında HCl ve NaOH kullanılarak asidik ve bazik koşullar sağlanmış; bu koşullarda saptanan reolojik ve elektrokinetik nicelikler yardımıyla partiküller arası etkileşimler araştırılmıştır. pH'a bağlı reoloji ve zeta potansiyeli ölçümleri birbirleri ile uyumludur. Dispersiyonun doğal pH değerinde reolojik parametrelerinin düşük değerlerinin gözlenmesi partiküller arası etkileşimlerin az olduğu koşulları yansıtmaktadır. HCl ilavesi ile asidik koşul yaratılmaya çalışıldığında ilk ilavede reolojik parametreler büyük ölçüde artış göstermiştir. İlave edilen HCl'nin H^+ iyonları negatif yüzeylere tutunmakta, kil partikül yüzeylerindeki çift tabakalarda katyonların varlığı taneler arasındaki itici gücü azaltmakta, çift tabaka sıkışmakta flokülasyon artmaktadır. Asit ilavesi arttırıldığında reolojik parametrelerde gözlenen düşüşün nedeni; kil yüzeyine tutunan H^+ iyonlarının tanelerin pozitif yükünü arttırması ile elektrostatik itmenin büyümesidir.

pH'a bağımlı yapılan histerezis alanı ölçümlerinde maksimum alanın pH 7,2'de gözlenmesi bu pH değerinde % 3'lük dispersiyonun tiksotropik jel özelliğinin çok olduğunu göstermektedir.

Doğal pH'daki dispersiyonun zeta potansiyel değeri ortamın defloküle olduğunu yansıtan bir değer olan -42.85 mV olarak ölçülmüştür. Dispersiyonun asidik koşula getirilmesi ile zeta potansiyeli -15.3 mV'a kadar düşmüştür. Çalışmada katı partiküllerin tümüyle yüksüz oldukları sıfır yük noktası bulunamamıştır.

Her iki yüzey aktif de 3%'lük dispersiyon üzerinde flokülün etki yapmaktadır. Özellikle DTABr yüzey aktifi ilavesi ile viskozite ve akma gerilme değeri hızlı, sürekli bir artış göstermiştir. BDTDACl yüzey aktifinin içerdiği benzen halkasının etrafında bulunan elektron bulutu bu yüzey aktifin negatif yüklü kil partikülleri ile elektrostatik etkileşimini zorlaştırmıştır. DTABr yüzey aktifinde bulunan Br^- iyonunun yapıdan daha kolay ayrılması ise bu yüzey aktifin kil partikülleri ile etkileşimini kolaylaştırmıştır. Zeta potansiyel ölçüm neticeleri reolojik neticelerle uyum göstermektedir. Ölçümler, her iki yüzey aktifin dispersiyonlar üzerinde flokülün etki yaptığını ancak tümüyle yüzeyi kaplamadıklarını ortaya koymuştur.

% 3'lük dispersiyonlara her iki yüzey aktifin ilavesi, sistemlerin tiksotropik jel özelliğini arttırmıştır. Yüzey aktiflerin 10 mmol/l'lik ilaveleri sonrası BDTDACl ve DTABr için sırası ile histerezis alanları 40,9 Pa/s ve 75,25 Pa/s olarak bulunmuştur.

Kolloidal kil dispersiyonlarında tiksotropik jel oluşumunun; partikül şekli, boyutu, dispersiyondaki katı oranı, ortam pH'ı, katkıların cinsi ve konsantrasyonuna bağlı olan partikül-partikül etkileşimi ile ilgili olduğu saptanmıştır.

8 ve 10 mmol/l BDTDACl ile 7,5 ve 10 mmol/l DTABr katkılı NaLB dispersiyonlarında tane boyutu dağılımı çalışmaları yapılmış katkı sonrası dispersiyonların daha küçük boyutlu partiküller içerdiği saptanmıştır. Bu durum katkıların mevcut kümeleri açarak bozduğu, böylece daha dispers bir ortam yarattığı şeklinde yorumlanabilir. Bu netice yüzey aktiflerin ilavesi ile dispersiyonların floküle olduklarını belirten reolojik ve elektrokinetik ölçümlerin neticesi ile karşılaştırıldığında; oluşan jel yapının bir itme jeli olduğu sonucuna varılmıştır. Kil partikülü üzerindeki yüklerin bir kısmı ile etkileşerek yüzeye tutunan yüzey aktif molekülleri, yapılan yeni ilavelerle ikinci bir tabaka oluşturabilmektedir. Böylece bunlar arasındaki ve kil partiküllerinin yüzey aktiflerle etkileşmemiş yüzey yükleri arasındaki itmenin neden olduğu bir jel yapı (itme jeli) meydana gelmektedir.

Amacı kil dispersiyonlarının akış ve yüzey özelliklerini farklı koşullarda tanımlayabilmek ve belirlenen davranışlara göre kullanıldıkları çeşitli dallara önerilerde bulunabilmek olan çalışmamızın sonucunda katkı malzemesi olarak kullanılan iki yüzey aktif malzemenin de reolojik parametreler, elektrokinetik parametreler ve dispersiyondaki partiküllerin boyut dağılımları üzerinde etkili oldukları anlaşılmıştır. Çalışma, yüzey aktif moleküllerinin kil partikül yüzeylerine elektrostatik olarak tutunmalarının yanısıra birim hücre aralıklarına girerek basal aralığı arttırdıklarını göstermiştir.

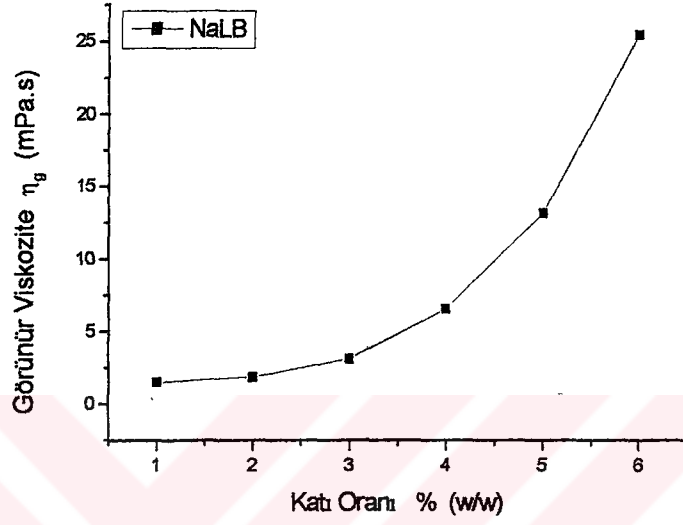
Üzeri YAM kaplı kil partikülleri birbirleri ile köprüleme flokülasyonu yaparak kümeler oluşturabilmekte, birim hücre aralıklarına giren YAM molekülleri ise yapıların açılmasını böylece ortamda daha küçük boyutlu elektrostatik olarak birbirlerini iten partiküller olmasını sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

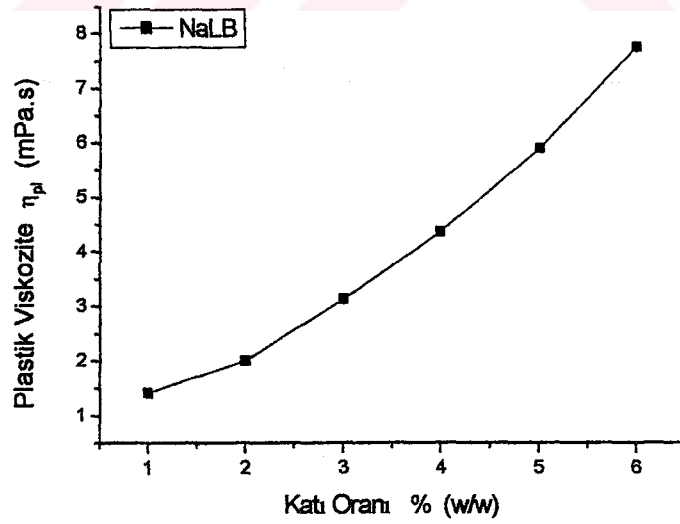
- [1] **Olphen, H. V.**, 1977. Clay Colloid Chemistry, Wiley, New York.
- [2] **Alemdar, A.**, 2001. Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik,kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, *Doktora Tezi* , İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **İşçi, S.**, 2002. Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorbsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi.*Yüksek Lisans Tezi* İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [4] **Güngör, N.**, 1981. Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi. *Doktora Tezi* , İTÜ Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
- [5] **Sabah,E. ve Çelik ,S.**, 1998. Sepiyolit oluşumu, özellikleri, kullanım
- [6] **Van Olphen, H.**, 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [7] **Nadeau, P. H.** ,1985. Clay Minerals, The physical dimensions of fundamental clay particles. pp 499–514
- [8] **Yalçın,T.**, 2001.Bentonite-su sistemlerinin reolojik ve elektrokinetik özellikleri üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi.*Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [9] **Hunter, R.**,1993.Introduction to Modern Colloidal Science,Oxford University Press,Oxford.
- [10] **Madencilik Sektörü 2002** , TMMOB Maden Mühendisleri Odası
- [11] **Dean, B. R.**, 1956, Modern Kolloidler. Büyük moleküllerin ve küçük partiküllerin fizikokimyasına giriş.

- [12] **Öztan, T.**, 2003. Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Kil Mineralleri Üzerine Adsorpsiyonunun İncelenmesi. *Bitirme Ödevi Tezi*, İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul
- [13] **Missana, T., Adell, A.**, 2000. On the Applicability of DLVO Theory to the Prediction of Clay Colloids Stability, Spain, . Journal of Colloid and Interface Science 230, 150-156
- [14] **Luckham, F. Paul, Rossi, S.**, 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Advances in Colloid and Interface Science 82 43-92
- [15] **Grim, R. E.**, 1953. Clay Mineralogy, Newyork.
- [16] **Zhao, H., Low, P. F., Bradford, J. M.**, 1991. Electrolyte concentration on particle interaction in three homoionic sodium soil clay suspensions.
- [17] **Zeta-Meter, Inc.** 1997. Zeta potential: A Complete Course in 5 Minutes
- [18] **Hunter, R. J.**, 1981. Zeta Potential in Colloid Science Principles and Applications.
- [19] **Güven, N.**, 1992. Reological Aspects of Aqueous Smectite Suspensions, in CMS WorkShop Lectures; Clay Water Interface and its Reological Implications pp.82-125, Eds., Güven ,N. & Pollastro, R.M., vol 4 Boulder, CO.
- [20] **Brandenburg, U., Lagaly, G.**, 1987, Rheological Properties of Sodium Montmorillonite Dispersions.
- [21] **İşçi, S., Günister, E., Alemdar, A., Güngör, N.**, 2003. The Effect of DTABr Surfactant on the Flow and Zeta Potential of Bentonite Dispersions, VII. Ulusal Sıvıhal Fiziği Sempozyumu.

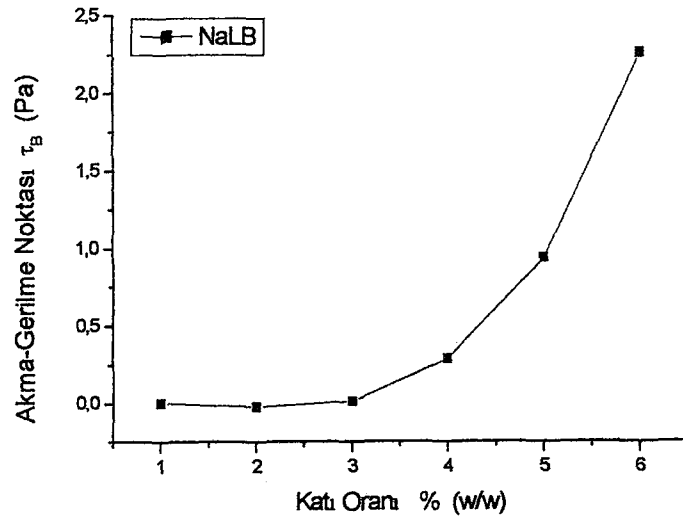
EKA



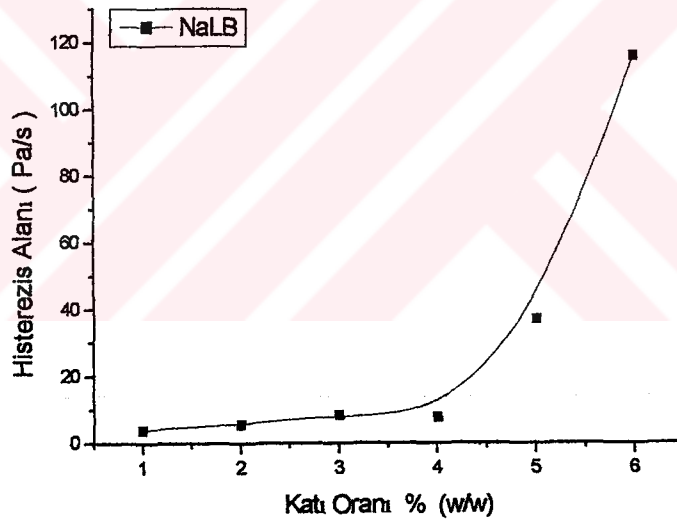
Şekil A.1. NaLB dispersiyonlarının değişen katı oranına göre görünür viskozite değişimi



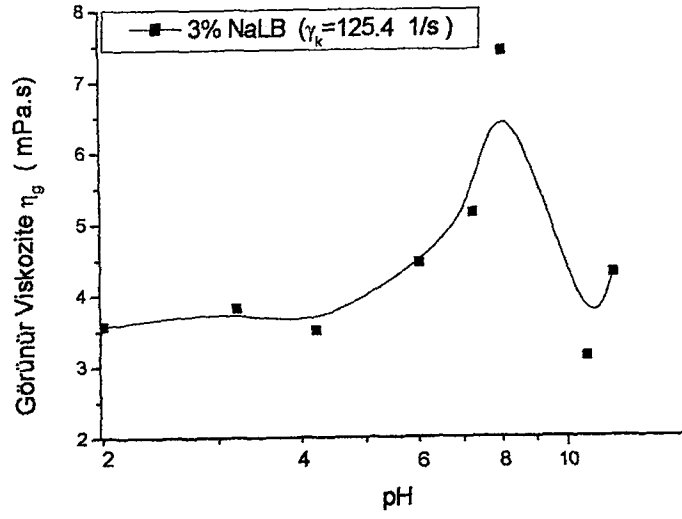
Şekil A.2. NaLB dispersiyonlarının değişen katı oranına göre plastik viskozite değişimi



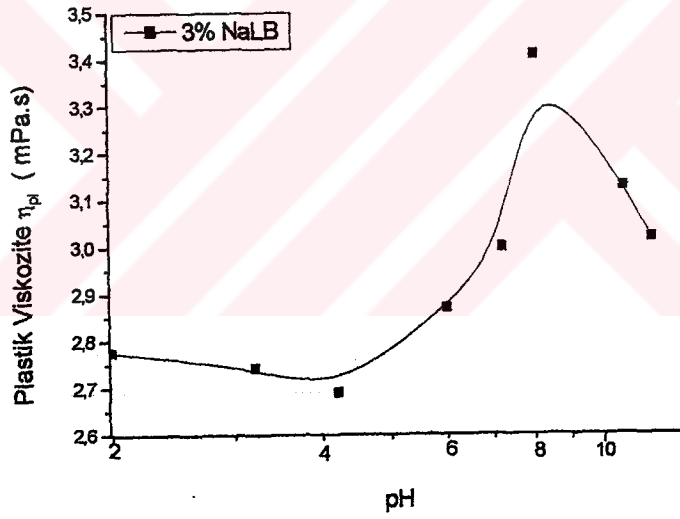
Şekil A.3. NaLB dispersiyonlarının değişen katı oranına göre akma-gerilme noktası değeri değişimi



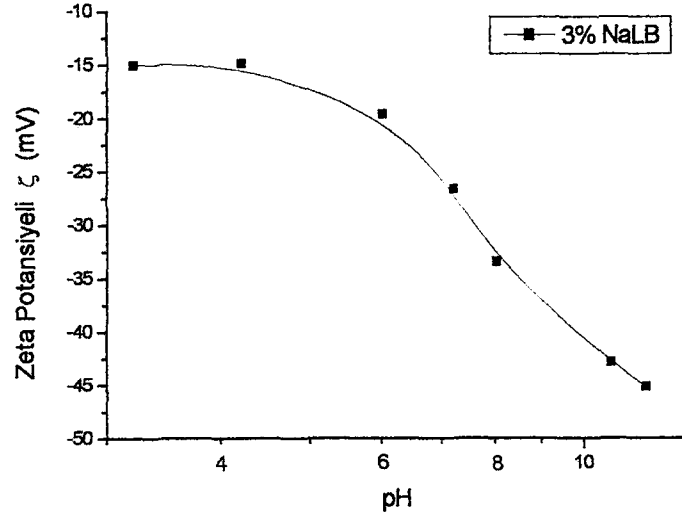
Şekil A.4. NaLB dispersiyonlarının değişen katı oranına göre histerezis alanı değişimi



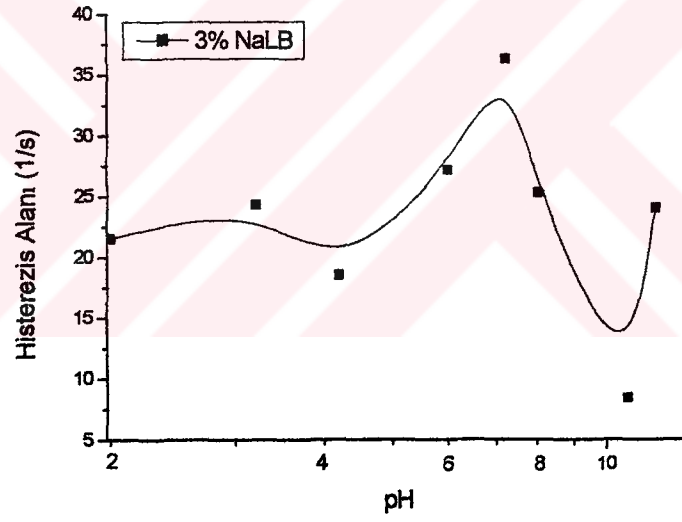
Şekil A.5. NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun değişen pH değerlerine göre görünür viskozite değerleri



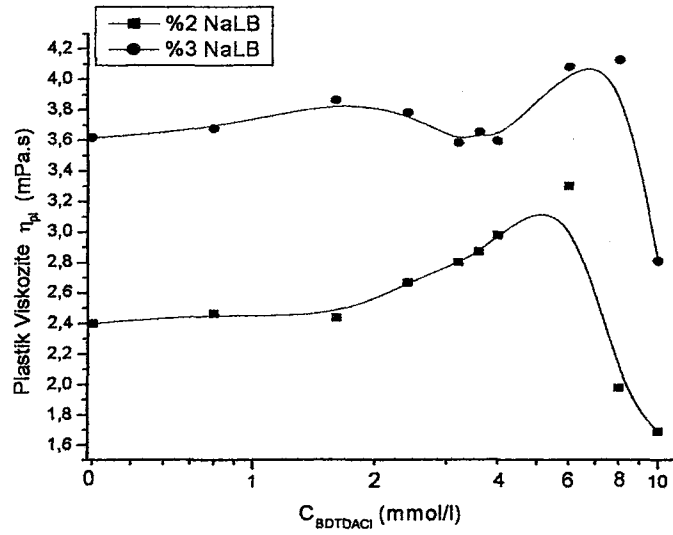
Şekil A.6. NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun değişen pH değerlerine göre plastik viskozite değerleri



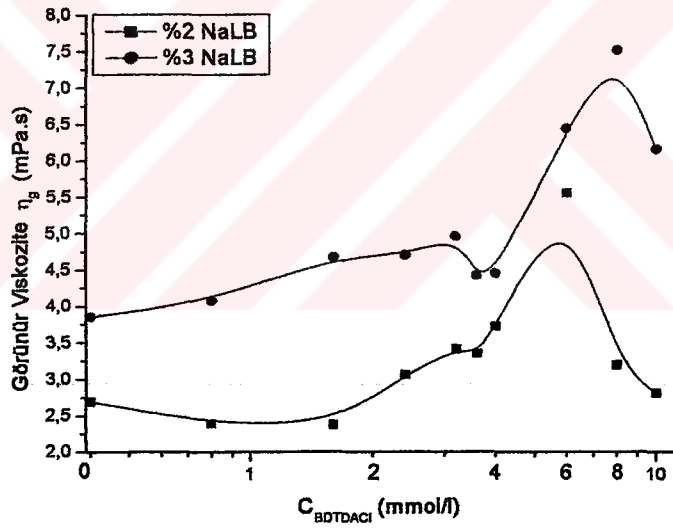
Şekil A.7. NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun değişen pH değerlerine göre zeta potansiyeli değerleri



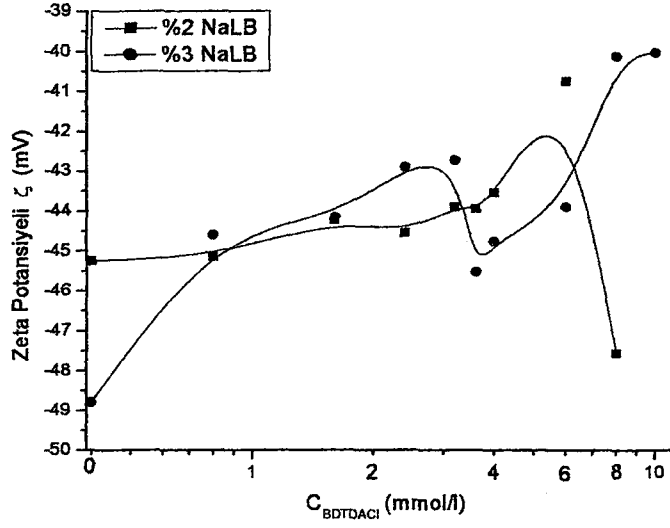
Şekil A.8. NaLB numunesinin %3'lük dispersiyonunun değişen pH değerlerine göre histeresis alanı değerleri



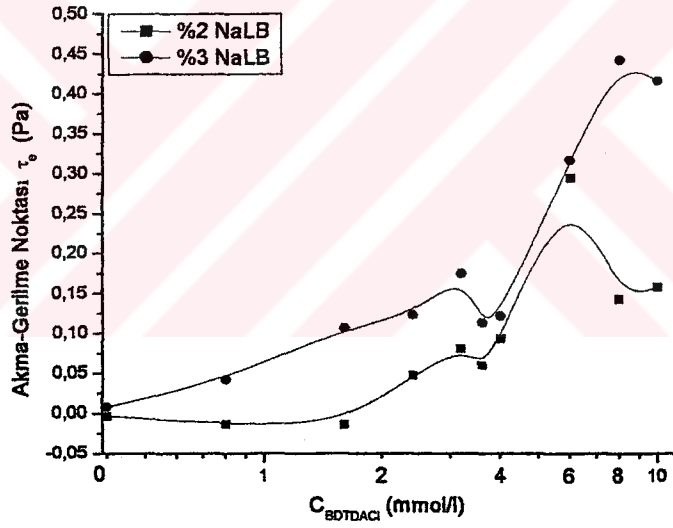
Şekil A.9 %2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACl'nin konsantrasyonu ile plastik viskozite değerlerinin değişimi grafiği



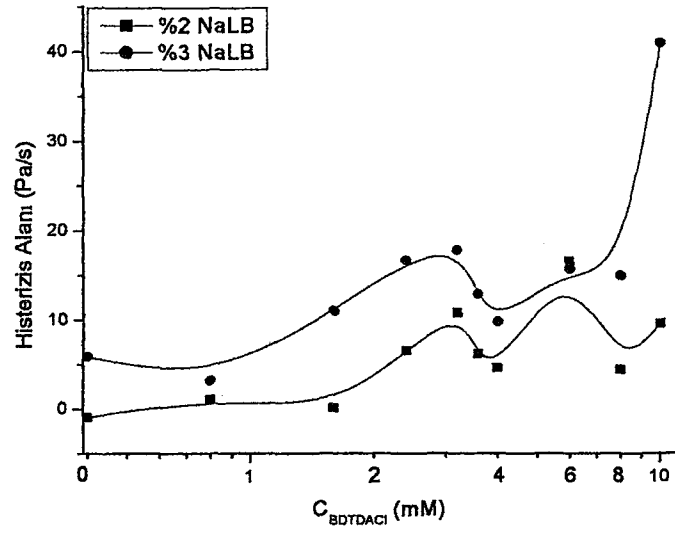
Şekil A.10 %2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACl'nin konsantrasyonu ile görünür viskozite değerlerinin değişimi grafiği



Şekil A.11 %2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACI'nin konsantrasyonu ile zeta potansiyeli değerlerinin değişimi grafiği



Şekil A.12 %2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACI'nin konsantrasyonu ile akma-gerilme noktası değerlerinin değişimi grafiği



Şekil A.13 %2'lik ve %3'lük NaLB dispersiyonları için BDTDACI'nin konsantrasyonu ile histerezis alanı değerlerinin değişimi grafiği

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında İstanbul'da doğdu. 1985 yılında Ahmet Haşim İlkokulundan, 1988 yılında ise Çapa Ortaokulundan mezun oldu. 1989-1990 yılları arasında Pertevniyal Lisesinde okuduktan sonra son senesini Küçükalyalı Kadir Has Lisesinde okuyarak 1991 yılında lise eğitimini tamamladı. 1992 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Programında lisans eğitime başladı ve 1999 yılında mezun oldu. 2002 yılında aynı bölümde yüksek lisans eğitime başladı ve halen bu bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

