

126996

**İNORGANİK ELEKTROLİTLER VARLIĞINDA
SEPIYOLİTİN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. Uğur MART
Enstitü No: 505991080**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2002**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Tez Danışmanı :

Prof.Dr. Mehmet Sabri ÇELİK

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Nurfer GÜNGÖR

Prof.Dr. Gündüz ATEŞOK

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, sepiyolitın yapısını teşkil eden lif kümelerinin su-bazlı sistemlerde dağılma şartlarının incelenmesi ve genel olarak kil-su sistemlerinde önemli bir faktör olan inorganik elektrolitlerin, sepiyolitın akış özellikleri üzerindeki muhtemel rolü ve mekanizmasının araştırılması hedeflenmiştir.

Öncelikle, bu çalışma konusunu bana öneren, çalışmalarımın başlangıcından sonuna kadar bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren, hiç bir zaman desteğini üzerimizden esirgemeyen ve sürekli teşvik eden saygıdeğer hocam ve danışmanım Prof. Dr. Mehmet Sabri Çelik'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca teknik imkanlarından sonuna kadar faydalandığım İ.T.Ü. Maden Mühendisliği Cevher-Kömür Hazırlama Ana Bilim Dalı'na ve burada görev yapan bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, uluslararası bilimsel çalışmalara imza atılan Cevher-Kömür Hazırlama Ana Bilim Dalı laboratuvarlarından Yüzey Kimyası Laboratuvarında çalışmalarını sürdüren, her zaman fikirlerinden istifade ettiğim sayın arkadaşlarım Maden Yük. Müh. Orhan ÖZDEMİR, Maden Yük. Müh. İlhan Gülgönül ve Maden Yük. Müh. Mustafa Çınar'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamla ilgili olarak zaman zaman fikirlerine başvurduğum, bilimsel yorumlarından istifade ettiğim TÜBİTAK M.A.M.'da görev yapan Kimya Müh. Dr. Sayın Hayrettin YÜZER beye, çalışmama gösterdiği ilgiden dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Bütün öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen, benim bugünlere gelmemi sağlayan saygıdeğer aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

MAYIS 2002

Uğur MART

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	VI
ŞEKİL LİSTESİ	VII
ÖZET	IX
SUMMARY	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Tanım ve Sınıflama	3
2.2. Sepiyolit'in Özellikleri	4
2.2.1. Minerolojik özellikleri	4
2.2.2. Kristal yapısı	5
2.2.3. Kimyası	8
2.2.4. Fiziko-kimyasal özellikleri	8
2.2.5. Termal özellikleri	10
2.2.6. Yüzey alanı	10
2.2.7. Porozite	11
2.2.8. Reolojik özellikleri	
2.3. Kullanım Alanları	12
2.3.1. Sorptif amaçlı kullanım alanları	12
2.3.1.1. Hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanımı	13
2.3.1.2. Renk giderici madde olarak kullanımı	13
2.3.1.3. Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanımı	13
2.3.1.4. İlaç sanayiinde kullanımı	13
2.3.1.5. Sigara filtrelerinde kullanımı	14
2.3.1.6. Karbonsuz kopya kâğıdı ve deodorant etkili kâğıt yapımında	14
2.3.1.7. Deterjan ve temizlik maddelerinde kullanımı	15
2.3.2. Katalitik amaçlı kullanım alanları	15
2.3.2.1. Katalizör taşıyıcı olarak kullanımı	16
2.3.3. Reolojik özelliklere dayalı kullanım alanları	16
2.3.3.1. Polyesterler	16
2.3.3.2. Boyalar	17
2.3.3.3. Asfalt kaplamalar	17
2.3.3.4. Gres kalınlaştırıcı olarak kullanımı	18
2.3.3.5. Kozmetiklerde kullanımı	18

2.3.3.6. Plastisollerde kullanımı	18
2.3.3.7. Tarımda kullanımı	19
2.3.3.8. Sondaj çamuru olarak kullanımı	20
2.3.3.9. Besicilikte kullanımı	21
2.3.3.10. Kauçuk sanayinde kullanımı	23
2.3.4. Diğer kullanım alanları	24
2.3.4.1. Seramik üretiminde kullanımı	24
2.3.4.2. Fren balatalarında asbest yerine kullanımı	24
2.3.5. Tüketim miktar ve değerleri	25
2.4. Türkiye'de Durum	25
2.4.1. Sepiyolitin Türkiye'de bulunuş şekilleri	25
2.4.2. Rezervler	26
2.4.3. Üretim	26
2.4.4. Tüketim	27
2.4.5. Dış ticaret	27
2.5. Dünyada Durum	28
2.6. Çevre Sorunları	29
2.7. Sepiyolitin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	29
3. REOLOJİ	31
3.1. Genel Bilgiler	31
3.2. Sıvıların Reolojik Özellikleri	33
3.2.1. Newtoniyen akışkanlar	33
3.2.2. Non-Newtoniyen (Newtoniyen olmayan) akışkanlar	34
3.2.2.1. Psödoplastik akış	35
3.2.2.2. Dilatant akış	36
3.2.2.3. Plastik akış	37
3.2.3. Zamana bağlı akışkanlar	39
3.3. Süspansiyonların Reolojik Özellikleri	40
3.3.1. Seyrelik süspansiyonlar	41
3.3.2. Derişik süspansiyonlar	42
3.3.3. Süspansiyonların reolojisine etki eden faktörler	42
4. KİL-SU SİSTEMLERİ	44
4.1. Süspansiyonda Partiküllere Etki Eden Kuvvetler	44
4.2. Kil-Su Sistemleri	48
5. MALZEME VE YÖNTEM	55
5.1. Kullanılan Malzemelerin Tanımı	55
5.2. Yöntemler	58
5.2.1. Süspansiyonların hazırlanması ve viskozite ölçümleri	58
5.2.2. Elektrokinetik özelliklerin tespiti	59
5.2.3. Adsorpsiyon testleri	61

5.2.3.1. Adsorpsiyon	61
5.2.3.2. Deney yöntemi	62
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
6.1. Genel Parametrelerin Belirlenmesi	67
6.2. Sepiyolitın Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi	72
6.2.1. Sepiyolitın reolojik karakterizasyonu	72
6.2.2. pH'nın Sepiyolitın reolojik özelliklerine etkisi	76
6.3. Elektrolit Varlığının Sepiyolitın Reolojik Özelliklerine Etkisi	79
6.3.1. Tek değerlikli iyonların etkisi	80
6.3.1.1. Elektrokinetik Özellikler	80
6.3.1.2. Adsorpsiyon Deneyleri	85
6.3.1.3. Akış Özelliklerine Etkisi	101
6.3.1.4. Sonuçların İrdelenmesi	104
6.3.2. Çok Değerlikli İyonların Etkisi	110
6.3.2.1. Elektrokinetik Özelliklere Etkisi	110
6.3.2.2. Akış Özelliklerine Etkisi	115
6.3.2.3. Sonuçların İrdelenmesi	118
7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	120
KAYNAKLAR	125
ÖZGEÇMİŞ	130

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 5.1. Kullanılan kahverengi sepiyolit kimyasal analiz sonuçları	55
Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	58
Tablo 6.1. Sepiyolit pH'ya göre zeta potansiyel değişim verileri	76
Tablo 6.2. Sepiyolit NaCl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri	80
Tablo 6.3. Sepiyolit KCl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri	81
Tablo 6.4. Sepiyolit LiCl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri	81
Tablo 6.5. Sepiyolit CsCl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri	82
Tablo 6.6. Sepiyolit NH ₄ Cl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri ..	82
Tablo 6.7. Tek ve çift değerlikli elementlerin elektronegativite ve elektropozitivite ilişkileri	84
Tablo 6.8. Tek ve çift değerlikli iyonların kristal ve hidrate çapları (Å)	84
Tablo 6.9. Sepiyolit/KCl sisteminde elde edilen adsorpsiyon değerleri	87
Tablo 6.10. Ortama geçen Mg ⁺² konsantrasyonuna bağlı olarak yer değiştiren K ⁺ konsantrasyonları	87
Tablo 6.11. Sepiyolit/NaCl sisteminde elde edilen adsorpsiyon değerleri	90
Tablo 6.12. Ortama geçen Mg ⁺² konsantrasyonuna bağlı olarak yer değiştiren Na ⁺ konsantrasyonları	91
Tablo 6.13. Sepiyolit/LiCl sisteminde elde edilen adsorpsiyon değerleri	94
Tablo 6.14. Ortama geçen Mg ⁺² konsantrasyonuna bağlı olarak yer değiştiren Li ⁺ konsantrasyonları	95
Tablo 6.15. Sepiyolit/NH ₄ Cl sisteminde elde edilen adsorpsiyon değerleri	98
Tablo 6.16. Ortama geçen Mg ⁺² konsantrasyonuna bağlı olarak yer değiştiren NH ₄ ⁺ konsantrasyonları	99
Tablo 6.17. İyonlar varlığında sepiyolitten ortama geçen Mg ⁺² iyon konsantrasyonu ölçümleri	105
Tablo 6.18. Sepiyolit CaCl ₂ varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri ...	111
Tablo 6.19. Sepiyolit MgCl ₂ varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri ..	111
Tablo 6.20. Sepiyolit BaCl ₂ varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri ...	111
Tablo 6.21. AlCl ₃ varlığında sepiyolit yüzey yükü değişimi	113

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü	6
Şekil 2.2 : Kahverengi sepiyolit lif demetlerinin SEM görüntüsü	7
Şekil 3.1 : Hook'a göre katı bir bloktaki deformasyonun şematik gösterimi	31
Şekil 3.2 : Newton'a göre viskozite tarifinin şematik gösterimi	32
Şekil 3.3 : Newtoniyen davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi..	34
Şekil 3.4 : Psödoplastik davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi	36
Şekil 3.5 : Dilatant davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi	36
Şekil 3.6 : Bingham plastik ve Herschel-Bulkley modeline ait; (a) akış eğrisi, (b)viskozite eğrisi	38
Şekil 3.7 : Zamana bağlı akışkanlar için viskozite eğrileri	39
Şekil 3.8 : Derişik süspansiyonların genel akış eğrisi	40
Şekil 4.1 : (a) Tanecik-su arayüzeyinde varsayılan tabakalar modeli, (b) Yüzeyden uzaklığa bağlı olarak yüzey ve zeta poatansiyellerin şematik gösterimi	45
Şekil 4.2 : Tanecikler arasındaki uzaklığa bağlı olarak etkileşim enerji diyagramları; (a) Düşük elektrolit konsantrasyonunda, (b) Orta konsantrasyonda elektrolit varlığında, (c) Yüksek elektrolit konsantrasyonunda	46
Şekil 4.3 : Tabaka yapılı kil tanecikleri arasındaki muhtemel dizilimler, (a): kenar-kenar, (b): kenar-yüzey, (c): yüzey-yüzey	50
Şekil 4.4 : Farklı elektrolit konsantrasyonlarında kil süspansiyonlarının pH'ya göre akma gerilimi diyagramı ve tanecik etkileşimleri	51
Şekil 4.5 : Sepiyolit yapısını teşkil eden fiberlerin şematik gösterimi.; (a): tek bir fiberin yapısı, (b): birkaç fiberin birlikte bağ oluşturma, (c): bağların biraraya gelmesiyle oluşan lif kümesi..	54
Şekil 5.1 : Sepiyolit numunesinin elek altı eğrisi	56
Şekil 5.2 : Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre	57
Şekil 5.3 : İyon-selektif elektrotlara ait tipik kalibrasyon eğrileri, (a) Na-selektif elektrot, (b) K-selektif elektrot, (c) Li-selektif elektrot, (d) NH ₄ -selektif electrot	64
Şekil 6.1 : 10 dakika boyunca karıştırılan süspansiyonların karıştırma devrine göre görünür viskozite değişimleri	68
Şekil 6.2 : 17,500 dev/dak. karıştırma hızında, karıştırma süresine göre viskozite değişimleri	69
Şekil 6.3 : Süspansiyondaki katı oranlarına göre viskozite değişimleri	70
Şekil 6.4 : Ultrasonik etkiyle hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının viskozite değişimleri	71
Şekil 6.5 : % 3 katı konsantrasyonunda, 17,500 dev/dak hızda 10 dakika boyunca kıvamlandırılan sepiyolit süspansiyonun kayma gerilimi-kayma hızı reogramı	73
Şekil 6.6 : % 3 katı konsantrasyonundaki sepiyolit süspansiyonu için kayma hızı-görünür viskozite reogramı	74

Şekil 6.7	: % 3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonunun zamanla viskozite değişimi	74
Şekil 6.8	: Farklı katı oranlarında hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının zamana göre viskozite (tikotropi) değişimleri	75
Şekil 6.9	: pH değişiminin sepiyolit zeta potansiyeline etkisi	77
Şekil 6.10	: Sepiyolit süspansiyonlarının pH'ya bağlı olarak viskozite değişimi	78
Şekil 6.11	: Tek değerlikli iyonların sepiyolit zeta potansiyeline etkisi	83
Şekil 6.12	: K^+ iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon ve iyon değiştirme izotermi	88
Şekil 6.13	: Sepiyolit/ K^+ sisteminde gerçekleşen iyon adsorpsiyonu ve iyon değiştirme oranları	89
Şekil 6.14	: Na^+ iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon ve iyon değiştirme izotermi	91
Şekil 6.15	: Sepiyolit/ Na^+ sisteminde gerçekleşen iyon adsorpsiyonu ve iyon değiştirme oranları	93
Şekil 6.16	: Li^+ iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon ve iyon değiştirme izotermi	95
Şekil 6.17	: Sepiyolit/ Li^+ sisteminde gerçekleşen iyon adsorpsiyonu ve iyon değiştirme oranları	96
Şekil 6.18	: NH_4^+ iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon ve iyon değiştirme izotermi	100
Şekil 6.19	: NH_4^+ iyonunun adsorpsiyon ve iyon değiştirme oranları	100
Şekil 6.20	: Tek değerlikli iyonlar varlığında sepiyolit viskozite ölçümleri	102
Şekil 6.21	: Tek değerlikli iyonlar varlığında viskozite değerlerinin zamanla değişimi	103
Şekil 6.22	: Tek değerlikli iyonların varlığında sepiyolitten Mg^{+2} iyonlarının geçişi	106
Şekil 6.23	: Tek değerlikli iyonların toplam adsorpsiyon izotermi	108
Şekil 6.24	: Tek değerlikli iyonların iyon adsorpsiyon ilişkileri	109
Şekil 6.25	: Çift değerlikli iyonların konsantrasyona bağlı olarak sepiyolit zeta potansiyeline etkileri	112
Şekil 6.26	: Sepiyolit $AlCl_3$ varlığında zeta potansiyel eğrisi	114
Şekil 6.27	: Klinoptilolit yüzeyinde tek ve çok değerlikli iyonların çift tabakadaki etkileşim mekanizması	115
Şekil 6.28	: Çift değerlikli iyonların tuzları ile hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının viskozite eğrileri	116
Şekil 6.29	: Sepiyolit süspansiyonlarının Al^{+3} iyonu varlığında viskozite değişimleri	118

ÖZET

Sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip stratejik bir kil minerali konumunda olan sepiyolit, reolojik özelliğine dayalı kullanım alanları son zamanlarda hızla artmaktadır. Sepiyolit, iğne şekilli lif kümeleri (fiberler) oluşturan aglomeralar halinde bulunması, yüzey özellikleri ile birlikte, sepiyolit reolojik özelliklerini belirleyen en önemli unsurlardır. Bu sayede, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli ve daha duraylı stabil süspansiyonlar elde edilebilmesi sepiyolite, bu alanda kullanılan diğer killere karşı üstünlük sağlamaktadır.

Bu çalışmada, sepiyolit yapısını teşkil eden lif kümelerinin su-bazlı sistemlerde dağılma şartlarının incelenmesi ve genel olarak kil-su sistemlerinde önemli bir faktör olan inorganik elektrolitlerin, sepiyolit akış özellikleri üzerindeki muhtemel rolü ve mekanizmasının araştırılması hedeflenmiştir.

Öncelikle, sepiyolit lif kümelerinin açılarak jelleşmesinin sağlanması için gereken şartlar belirlenip optimizasyonu yapılmıştır. Buna göre, süspansiyonların yüksek devirde belli bir süre karıştırılması gerektiği tespit edilmiştir. Viskozite ölçümleri doğrultusunda sepiyolit akış davranışları belirlenmiş ve plastik akış davranışı gösterdiği ve Bingham plastik akış modeline uyduğu görülmüştür.

İnorganik tuzların (elektrolit) sepiyolit süspansiyonlarının akış davranışına etkilerini incelemek amacıyla, tek ve çok değerlikli Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının klorürlü tuzları varlığında sepiyolit yüzey yükleri belirlenmiş, adsorpsiyon ölçümleri ile birlikte sepiyolit yapısında bulunan Mg^{+2} ile iyon değiştirme mekanizmaları araştırılmış ve viskozite ölçümleri doğrultusunda, bunların akış davranışı ile olan ilişkileri ortaya koyulmuştur. Buna göre, bu iyonların varlığında taneler arasındaki kuvvetlere bağlı olarak, iyonların sahip olduğu elektropozitivite ve hidrasyon özelliklerine göre, sepiyolit akış davranışını denetlediği tesbit edilmiştir.

SUMMARY

Sepiolite has been utilized in a variety of areas. Due to its sorptive, catalytic and rheological properties. Anisometry of sepiolite particles with needle-like structure composed of countless fiber bundles along with the surface characteristics are responsible for the rheological properties of this mineral. Thus, suspensions of high viscosities can be obtained by small additions of sepiolite.

The aim of this study is to investigate the conditions at which these bundles can be disintegrated in water-based systems, and to understand the role and mechanism of inorganic electrolyte addition on the flow behavior of sepiolite.

First, the conditions for producing a gel structure by disentangling the bundles are optimized. It is found that the suspensions must be agitated at high speeds for a certain time. It is also shown that sepiolite suspensions behave as a plastic fluid and obey the model of Bingham plastic flow behavior.

The role of inorganic salts on the flow behavior of sepiolite in the presence of chloride salts of mono and multivalent ions are investigated with Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Mg^{+2} and Al^{+3} salts. Surface properties of sepiolite have been determined by zeta potential measurements as a function of pH and salt concentration. The uptake of monovalent inorganic ions has been investigated through total ion adsorption by ion selective electrodes and ion exchange measurements using the released Mg^{+2} ions. The adsorption results are correlated with the flow behavior of sepiolite using the viscosity measurements. In this context, the results in the presence of ions listed above indicate that the properties of ions, such as electropositivity and hydration behavior exert a great influence on the flow behavior of sepiolite and in turn on the interparticle forces. The existence of silanol groups on the sepiolite fibers are proposed to be responsible for the development of the viscosity in sepiolite suspensions. The presence of electrolytes in sepiolite suspensions increases the stability through ion exchange or ion adsorption depending upon the type and concentration of ions.

1. GİRİŞ

Sepiyolit ve paligorskit, fillosilikat grubuna dahil doğal bir kil minerali olup oldukça uzun sürelerden beri bilinmektedir. Endüstrinin çok çeşitli dallarında kullanılabilen sepiyolit, dünyada önemi gittikçe artan bir konuma sahiptir. Kaliteli sepiyolit rezervleri açısından, dünyada önemli bir yeri olan ülkemizde, en zengin yataklar Eskişehir-Sivrihisar ve Mihalicçık-Yunusemre yörelerinde yer almaktadır.

Günümüzde sepiyolit, sorptif, katalitik ve reolojik (akış) özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır. Özellikle, reolojik özelliklere dayalı kullanımı son zamanlarda gittikçe artmaktadır. Bu alanda, reolojik katkı maddesi veya akışkanlığı kontrol edici malzemeler olarak, boya, asfalt, kozmetik, tarım, sondaj gibi önemli alanlarda kullanılabilmektedir.

Reolojik katkı maddeleri adı verilen kalınlaştırıcı (thickener) ve viskoziteyi veya akışkanlığı kontrol edici malzemeler olarak endüstride ve teknolojik alanlarda daha çok bentonit türü tabaka yapılı smektit grubu killeri ve iğne yapılı sepiyolit ve atapulgit gibi killeri kullanılmaktadır. Her iki tür kilin de jelleşme mekanizmaları, yapılarından dolayı farklıdır. Bentonitin tabakalı yapısı ve iyi bir iyon değiştirme kapasitesine sahip olması jelleşmesini sağlayan başlıca faktördür. Özellikle, bentonitin kristal yapısına kolayca girebilen Na^+ iyonlarının hidrate olarak iyon çapının artması sonucu tabakaların birbirinden şişerek ayrılması ve birbirleriyle farklı şekillerde etkileşmesi, bentonitin jelleşmesini veya viskozitesini artıran en önemli etkidir. Bu durumda, inorganik tuzların (elektrolit) varlığı, bentonitin jelleşme mekanizmasında önemli rol oynamaktadır.

Sepiyolit türü killeri, smektit grubu tabaka yapılı killerden farklı olarak, anizometrik (dağınık) ve iğne şekilli bir yapıya sahip olup lif kümeleri (fiberler) oluşturan aglomeralar halinde bulunmaktadır. Yüzey özellikleri ile birlikte, bu eşsiz ve mükemmel yapısı, sepiyolit reolojik özelliklerini belirleyen en önemli unsurlardır. Bu lif kümeleri, mekanik bir karıştırıcı vasıtasıyla, suda veya diğer polar çözücülerde dağıldığı zaman iğne şeklindeki lifler açılarak suyu veya çözücüyü hapseden dağınık

şeklinde bir yapı oluşturmaktadırlar. Böylece, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli ve daha stabil süspansiyonlar elde edilebilmektedir. Sepiyolit, bentonitik killere göre, herhangi bir modifikasyon yapılmadan bile yüksek viskoziteli süspansiyonlar oluşturabilmesi nedeniyle, bu alanda diğer killere üstünlük sağlar. Sepiyolit, önemli bir akış özelliği olan tiksotropik davranış (sabit kayma gerilimi altında zamanla viskozitenin azalması ve gerilimin kaldırılması durumunda tekrar eski durumuna geri dönebilmesi) göstermesi ve diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duraylı olmasından dolayı avantajlı bir konumdadır.

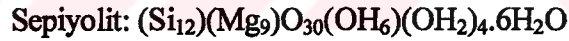
Ancak, bu konuda, şimdiye kadar yapılmış olan bilimsel araştırmaların ve çalışmaların büyük bir kısmı smektit gurubu tabaka yapılı killer üzerine yapıldığından, sepiyolit akış özellikleri ile ilgili yayınlar, ticari gizlilik nedenlerinden dolayı yok denecek kadar azdır. Bu nedenle, sepiyolit reolojik özelliklerinin bilinmesi ve jelleşme mekanizmasının ortaya koyulması ile çeşitli uygulamalarda kolaylık sağlanacaktır.

Bu çalışmada temel amaç, sepiyolit yapısını teşkil eden lif (fiber) kümelerinin su-bazlı sistemlerde dağılma şartlarının incelenmesi ve diğer tür killer için önemli bir faktör olan inorganik elektrolitlerin, sepiyolit akış özellikleri üzerindeki muhtemel rolü ve mekanizmasının araştırılmasıdır. Bu doğrultuda, sepiyolit süspansiyonlarının reolojik ölçümleri yapılarak akış davranışı belirlenmiş; yüzey yükü, adsorpsiyon/iyon değiştirme ölçümleri yapılarak, iyon adsorpsiyonu ve yüzey yükünün sepiyolit akış davranışını denetleme mekanizması araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tanım ve Sınıflama

Sepiyolit ve paligorskit, fillosilikat grubuna dahil doğal bir kil mineralidir. Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak (Brindley ve Pedro, 1972), T_2O_5 ($T = Si, Al, Be, \dots$) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka ve kesikli oktahedral tabakalardan oluşurlar. Bu minerallerin kristal yapısı, 2:1 fillosilikat yapısına ait zincirlerin birbirine bağlanmasından meydana gelmiştir. Herbir zincir, diğerine ters aralanmalı SiO_4 tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile tutturulmuştur. Zincir şeklindeki yapı, X-eksenine paralel uzanır ve Y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet bağlı piroksen-tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre, 2:1 tabaka yapısı X-ekseni boyunca sürekli, buna karşılık Y-ekseni boyunca kesiklidir. Basit olarak sepiyolit sulu magnezyum silikat, atapulgit (paligorskit) ise sulu magnezyum-aluminyum silikat bileşimli kil mineralleridir (Kara, 1999). İdeal teorik bileşimleri, Nagy-Bradley (1955)'e göre şu şekildedir;



Sepiyolit mineralinin dokusu, yüzey alanı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, bu mineralin teknolojik uygulamalarına baz teşkil eden fizikokimyasal özellikleri ile yakından ilişkilidir. Sepiyolit yapısı, ısı işlemlere karşı hassastır. Zeolitik ve bağlı su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe kristal yapısından uzaklaşır. Mineral ayrıca asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı kısmen tahrip olmaktadır. Hem ısı hem de asit muameleleri, sepiyolitın yüzey özellikleri ve porozitesini değiştirdiğinden dolayı sepiyolitın en faydalı özellikleri, örneğin adsorptif, kolloidal ve katalitik özelliklerini bu işlemlerle değiştirmek mümkün olabilmektedir. Levha yapısına sahip diğer kil minerallerine göre daha nadir bulunmaları, çok özel şartlarda yataklanmalar göstermeleri, dokusal özellikleri, kristal yapılarındaki

süreksizliklere bağı kanallar tarafından sağlanan yüksek özgül yüzey alanları ile absorpsiyon özelliği, porozitesi, kristal morfolojisi ile kompozisyonun bağı uygun nitelikli fizikokimyasal özellikleri, anılan mineralleri tüm dünyada kıymeti gittikçe artan bir hammadde konumuna getirmişlerdir.

Paligorskit-atapulgit, ifade ettikleri kil türü itibariyle eşdeğerdir. Paligorskit ismi ilk defa 1862 yılında Von Ssaftschenkar tarafından, ilk bulunduğu yer olan Rusya'nın Paligorsk yöresinin ismine atfen kullanılmıştır. Atapulgit ismi ise, ilk defa Lapparent tarafından ABD'nin Georgia-Attapulgis yöresine göre adlandırılmıştır. Bugün atapulgit terimi daha çok ticari alanda kullanılırken, bilimsel çalışmalarda paligorskit terimi tercih edilmektedir. Atapulgit-paligorskit türleri arasında Mn-paligorskit, Mn-ferropaligorskit, yofortierit ve tuperssuatsiait sayılabilir (Jones ve Galan, 1988).

2.2. Sepiyolitın Özellikleri

2.2.1. Mineralojik Özellikleri

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

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

2.2.2. Kristal Yapısı

Fersman (1913)'a göre sepiyolit, uzun lif demetleri şeklinde bulunan α - ya da para-sepiyolit ve amorf agregalar veya küçük, yassı, yuvarlak partiküller şeklinde bulunan β -sepiyolit formlarında oluşmaktadır. Ampandrandava oluşumları, kompakt veya yumuşak ve makroskopik olarak gözenekli ve lif kümeleri halinde, Eskişehir lületaşı türü sepiyolit oluşumları ise nodülerdir. Buna karşılık Tanzanya'daki Amboseli yataklarında sedimanter tabakalar halinde bulunan sepiyolit, topraksı veya yağsı bir görünüme sahip olup "dağ köselesi" olarak da adlandırılır. Çin'de Hunan Eyaletindeki Liuyang sepiyolitleri, iki farklı mekanizma ile oluşmuştur. Bunlar, primer kaya tipi oluşumlar ve kil tipi oluşumlar olarak ikiye ayrılırlar. Anthozoa, brakiyopod ve fusulinid gibi sığ deniz fosillerinin varlığına bağlı olarak, oluşum ortamının yüksek tuzluluk ve düşük alkalinite oranına sahip olduğu söylenebilir. Sepiyolitle birlikte bulunan sölestin oluşumlarının ise hidrotermal kökenli olduğu düşünülmektedir.

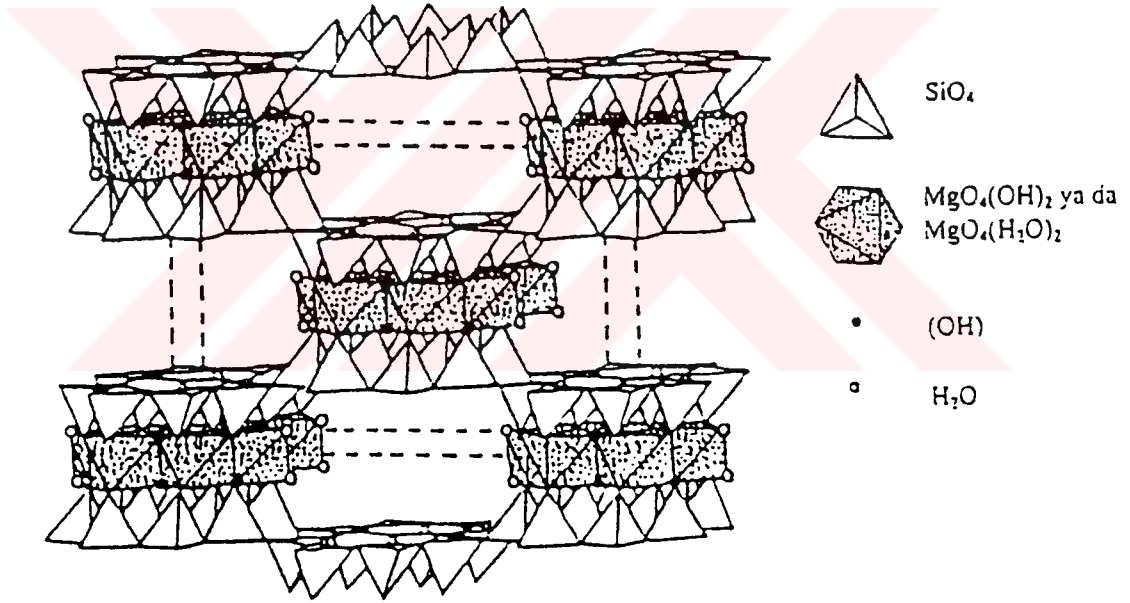
Sepiyolit liflerinin uzunluğu 0.2 μm ile 25 μm arasında değişebilmektedir. Ancak Ampandrandava ve Çin sepiyolitleri buna istisna teşkil etmekte olup bunlarda lif uzunluğu mm ve hatta cm mertebesine kadar ulaşabilmektedir. Liflerin genişliği genellikle 100-300 Å arasında, kalınlıkları ise 50-100 Å arasındadır (Martin Vivaldi ve Robertson, 1971).

Sepiyolitin rengi beyaz, krem, pembe ve organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyahımsı olabilir. Ampandrandava ve Çin sepiyolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise, krizotil benzeri beyaz veya açık sarı renklidir.

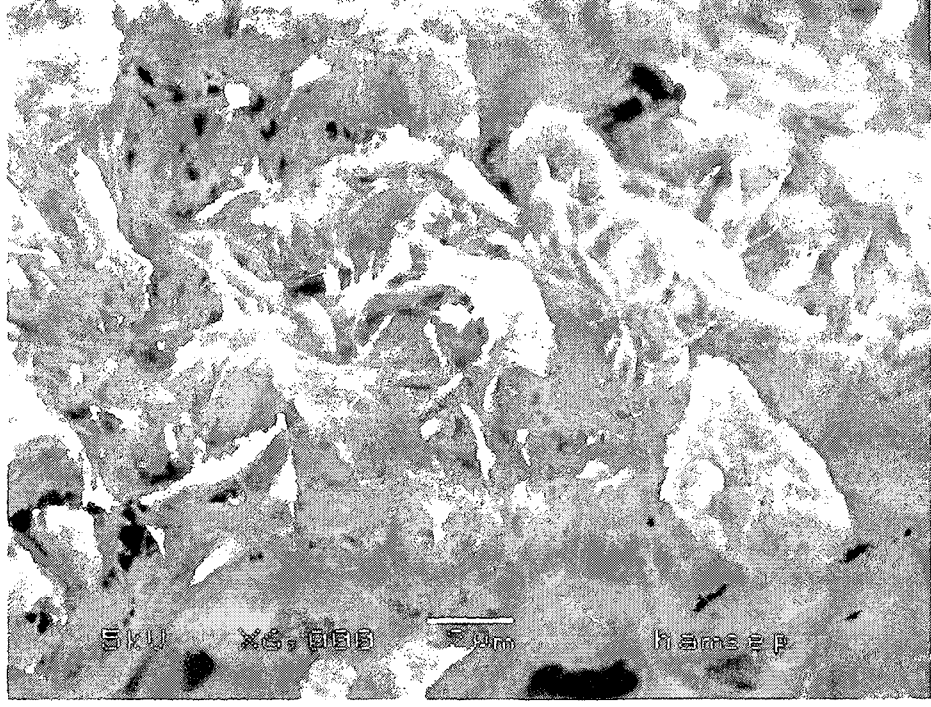
Sepiyolitin özgül ağırlığı 2-2.3 g/cm^3 civarındadır. Çok gözenekli olan türlerin özgül ağırlığı zaman zaman 1'in altına düşebilir ve bunlar suda yüzme özelliği gösterirler. Sepiyolitlerin Mohs sertliği 2-2.5 ve ortalama kırılma indeksi 1.50 olup negatif biaksiyal optik işaret verir.

Sepiyolit yapısını tanımlamaya yönelik ilk çalışma Longchambon (1937) olup, daha sonra Nagy ve Bradley (1955), bir amfibol zinciri oluşturacak şekilde bağlanmış iki piroksen zincirinden teşekkül eden ilk yapısal modeli ileri sürmüşlerdir. Kısa bir süre sonra ise Brauner ve Preisinger (1956), üç piroksen zincirinin birleşerek iki amfibol

zinciri oluşturduğu modellerini geliştirmişlerdir. Bu iki model, kristal boyutu yönüyle aynı olmasına karşılık, oktahedral katyon sayısı Nagy ve Bradley (1955) modelinde 8, Brauner ve Preisinger (1956) modelinde ise 9'dur. Ayrıca, Brauner ve Preisinger (1956) modelinde hidroksil sayısı altıya karşılık dört, zeolitik su molekülü sayısı da sekize karşılık altıdır. Buna göre sepiyolit lifsi yapısı, talk benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki tabaka silika tetrahedral birimi oksijen atomları vasıtasıyla merkezde olarak bulunan magnezyumlu oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Tetrahedral tabakalar süreklilik göstermesine karşılık, her altı tetrahedral birimde bir kez bunlar ters dönmektedir. Bu dizilim, lif eksenine boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Su ve diğer sıvı ve gazların girişine uygun olan bu kanalların kesiti, $3.6 \times 10.6 \text{ Å}$ dur (Jones ve Galan, 1988). Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağıya veya yukarıya doğru düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile oktahedral tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Jones ve Galan, 1988)



Şekil 2.2. Kahverengi sepiyolit lif demetlerinin SEM görüntüsü.

Sepiyolit yapısında bulunan dört tip su molekülü tanımlanmıştır (Jones ve Galan, 1988);

- A. Higroskopik Su (Kaba Nem): Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü.
- B. Zeolitik Su: Kanal içlerinde veya yüzeyde hidrojen bağları ile bağlanmış absorbe su.
- C. Kristal Suyu (Bağlı Su): Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın üç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü.
- D. Hidroksil Suyu (Bünye Suyu): Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülleri. Yapı formülünde (OH_2) olarak gösterilen su molekülleri ise, şeritin kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar.

Magnezyumlu sepiyolit en yaygın bulunan tür olmasına rağmen, diğer türler de belirlenmiştir. Oktahedral pozisyonların %19'unun Al^{3+} ile doldurulduğu durumda alüminyumlu sepiyolit olarak tanımlanmıştır (Weaver ve Pollard, 1973). Yine, Xylotile (demir-sepiyolit) de, tetrahedral Si^{+4} , kısmen Fe^{+3} ile yer değiştirmiş olup yapıda ortaya çıkan elektriksel yük eksikliği, oktahedral tabakada Mg^{+2} yerine Fe^{+3} 'in yer değiştirmesiyle dengelenmektedir. Nikelli sepiyolit veya falcondoit, oktahedral tabakada %9.78 NiO_2 içermektedir. Ayrıca sodyumlu sepiyolit de tanımlanmıştır (Jones ve Galan, 1988).

2.2.3. Kimyası

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

Nagy ve Bradley (1955) modeline göre sepiyolitinin yarım hücre formülü;



Brauner ve Preisinger (1956) modeline göre formül;



Sepiyolitinin teorik olarak SiO_2/MgO oranı 2.33 olup, $\text{SiO}_2 = \%55.60$ ve $\text{MgO} = \%24.99$ 'dur.

- Susuz bazda bu oranlar, $\text{SiO}_2 = \%61.70$ ve $\text{MgO} = \%27.60$ ' dır.
- Genelde ise, $\text{SiO}_2 = \%53.90 \pm 1.9$ ve $\text{MgO} = \%21-25$ arasında değişmektedir.

Katyon değişim kapasitesi (KDK) ile ilgili literatür verileri oldukça değişkendir. Çeşitli araştırmacılar tarafından 3 meq/100 g ile 45 meq/100 g arasında değişen değerler saptanmıştır. Bu değişimler, farklı sepiyolitlerin değişen kristal kompozisyonlarına bağlı olabilir. Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} iyonlarının üç değerlikli katyonlarla yerdeğişim sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yerdeğişimlerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yük ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalin formlar gösteren sepiyolitlerde katyon değişim kapasitesinin en önemli etkenidir (Jones ve Galan, 1988).

2.2.4. Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Fiziko-kimyasal özellikler, kil minerallerinin mikroyapısına ve jöteknik özelliklerine etki etmektedir. Bu özelliklerin bilinmesi, kil minerallerinin değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli bir rol oynamakta ve teknolojik uygulamalara baz teşkil etmektedir.

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

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

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

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

2.2.5. Termal Özellikleri

Doğal sepiyolit, fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermesinden dolayı sepiyolite ısı işlem uygulandığında, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Bu değişimler, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termo-gravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle kolayca belirlenebilmektedir.

2.2.6. Yüzey Alanı

Sepiyolit yapısındaki kanalların kesiti $3.6 \times 10.6 \text{ Å}$ alındığı takdirde, sepiyolit teorik yüzey alanı $900 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak elde edilmektedir. Bunun $500 \text{ m}^2/\text{g}$ kadar bir miktarı iç yüzeylere, $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı ise dış yüzeye aittir (Serna ve Vanscoyoc, 1978). Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan absorban molekülünün kristal içi kanallara penetrasyonu kapasitesine bağlıdır. Kullanılan yöntemle göre ölçülen yüzey alanı değişmektedir. Örneğin, hegzan kullanılarak ölçülen $330 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanı, setilpridin bromür kullanıldığında $60 \text{ m}^2/\text{g}$, pridin kullanıldığında $275 \text{ m}^2/\text{g}$ ve BET metodu kullanıldığında $276 \text{ m}^2/\text{g}$ bulunmaktadır (Jones ve Galan, 1988). Azot adsorpsiyonunun hızlı dengeye ulaşması, azot moleküllerinin kristal içi kanallara önemli ölçüde nüfuz edemediğini ve adsorpsiyonun daha çok dış yüzeylerde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır (Barrer ve diğ., 1954)

Sıcaklığın fonksiyonu olarak BET yöntemi üzerine yapılan çalışmalar (Barrer ve diğ., 1954; Dandy ve Nadiye-Tabbiruka, 1975), sıcaklık artışına paralel olarak higroskopik ve zeolitik suyun uzaklaştığını ve buna bağlı olarak yüzey alanının arttığını ortaya koymuştur. Bu şartlarda, azot moleküllerinin ulaşabileceği serbest siteler artmakta ve

yüzey alanı 250-360 m²/g arasında ölçülebilmektedir. 300°C'den yüksek sıcaklıklarda ise kristalin kıvrımlanmasına bağlı olarak yüzey alanında ani bir düşüş göze çarpmaktadır (Preisinger, 1959). Yüzey alanı ve bu dönüşümün olduğu sıcaklık derecesi, tane boyutu dağılımına ve kristal örgü hatalarına bağlı bulunmaktadır. Bundan dolayı Ampandrandava sepiyolitinin yüzey alanı sadece 72 m²/g çıkmakta olup mikrokristalin yapıdaki sepiyolitlere göre son derece düşüktür.

2.2.7. Porozite

Azot absorpsiyonu verilerinin Mikhails metodu kullanılarak analizi, genişliği 16-20 Å'dan küçük porların yüzey alanının saptanmasına imkan tanımaktadır. Pierce metodu ise, çapı 15 Å'dan büyük (mezo ve makro porlar) gözeneklerin yüzey alanının saptanmasında kullanılabilir. Her iki metodun Vallecas sepiyolitine uygulanması sonucunda, kıvrımlanma oluşmadan önce, mikroporların yüzey alanının % 60-70'ini oluşturduğu ve 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bunların parçalanması sonucu yüzey alanında ani bir düşüş meydana geldiği belirlenmiştir. Azot moleküllerinin kristal içi kanallara ulaşamadığı kabul edildiğinde kristal kıvrımlanmasının dış yüzeydeki kabarıkları düzleştirdiği söylenebilir (Serna ve Vanscoyoc, 1978; Barrer ve diğ., 1954).

Sepiyolit mineralinin yüzey alanı ve porozitesi, çeşitli asit veya ısı muamelesi ile modifiye edilebilir. Sepiyolit 100-150°C'de ısıtılması, adsorbe ve zeolitik suyun uzaklaştırmasına bağlı olarak yüzey alanında belirgin artış meydana getirmektedir. Buna karşılık 300°C'ın üzerindeki sıcaklık derecelerine ısıtma, 10 Å'dan küçük por sayısının azalmasından dolayı, yüzey alanında düşüşe neden olmaktadır. 500°C'nin üzerinde, sepiyolit yüzey alanı daha da düşmektedir. Bunun nedeni, sinterleşmenin yanısıra liflerin daha sıkı paketlenmesi ve bundan dolayı porların hacmi ve ortalama yarıçaplarının azalmasıdır. Sepiyolit, %5'lik HCl çözeltisi ile muamele edildiğinde, yüzey dokusunda 10 Å'dan küçük porların tahrip olarak 10-50 Å arasındaki por yüzdesinin artmasına bağlı olarak yüzey alanı artar (Dandy ve Nadiye-Tabbiruka, 1975; Rodrigez-Reinoso ve diğ., 1981; Jimenez-Lopez ve diğ., 1978).

2.2.8. Reolojik Özellikleri

Sepiyolit yapısını teşkil eden, çalı-ot yığınlarına benzer, iğne şeklindeki ve aglomera yapıdaki geniş lif kümelerinin, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer

çözücülerde kolayca dağılması sonucu sıvıyı bünyelerine hapsederek süspansiyonun viskozitesini artırır. Bu özellikleri nedeniyle sepiyolit ve paligorskit, jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil minerali olmaktadır. Bunlar, diğer killere nazaran, nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit, polar olmayan çözücülerle de duraylı süspansiyonlar oluşturabilmekte; ancak, bunun için, sepiyolit hidrofili yüzeyinin yüzey aktif bir madde ile değiştirilmesi gerekmektedir. (Alvarez, 1984).

Çalışmamızın ileriki kısımlarında, sepiyolit reolojik özellikleri ile ilgili ayrıntılı bilgi verilecektir.

2.3. Kullanım Alanları

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fiziko-kimyasal aktivitesi vs. gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Sepiyolit mineralinin teknolojik uygulamaları, onun sahip olduğu üç temel özelliğe dayanmaktadır (Sabah, 1998). Bunlar;

- Sorptif özelliğine dayalı sorptif amaçlı uygulamalar,
- Katalitik özelliğine dayalı katalitik amaçlı uygulamalar,
- Reolojik özelliğine dayalı reolojik amaçlı uygulamalar.

2.3.1. Sorptif Amaçlı Kullanım Alanları

Yüksek yüzey alanı ve iç yapıyı teşkil eden mikro gözenek ve zeolitik kanallar, sepiyolit adsorpsiyon ve/veya absorpsiyona dayalı uygulamalarında önemli rol oynarlar. Bu özellikler ısı ve/veya asit aktivasyon ve mekanik olarak değiştirilebilir özelliklerdir. Sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi, diğer killere nazaran daha yüksektir. mekanik direnç ile birlikte bu özellik, su ve yağ adsorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkân verir (Sabah, 1998).

2.3.1.1. Hayvan Altlığı (Pet-Litter) Olarak Kullanımı

İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolit en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanılmasıdır.

2.3.1.2. Renk Giderici Madde Olarak Kullanımı

Parafin, gres yağları, mineral yağları ve nebati yağların renginin giderilmesinde killer yaygın olarak kullanılmaktadır. Renk giderici olarak kullanılacak bir kilin, doğal olarak uygulama açısından düşük yağ tutma ve çok yüksek filtrasyon özelliklerine sahip olması gerekmektedir. Sepiyolit, poroz bir yapıya sahip olması, yüzey alanının yüksek olması ve sorpsiyon özelliği, çok iyi bir renk ve koku giderme özelliğine sahip olmasını sağlar. Ayrıca, düşük oranda sepiyolit katkısının normal ağartma killerinin renk gidermedeki etkinliğini artırmaktadır. Ağartma toprağı olarak sepiyolit, uygulamalarda, yağ cinsine bağılı olarak genellikle %1-2 oranında kullanılmaktadır.

2.3.1.3. Tarım ve Böcek İlaçları Taşıyıcısı Olarak Kullanımı

Geniş alanlara uygulanan, tarımsal mücadele ilaçları (pestisid), yüksek aktiviteye sahip kimyasal maddelerdir ve bunların atıklarının zararsız hale getirilmesi veya yok edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, taşıyıcı ve seyreltici katkı maddesi olarak, ilacın taşınmasında ve uygulanmasında kolaylıklar sağlayan granüler malzemeler kullanılmaktadır.

Sepiyolit, toksik kimyasalları uzun bir süre bünyesinde tutması, aynı zamanda, pestisidin kimyasal duraylılığını bozmaması, bu sektörde kullanımını sağlamıştır. Sepiyolit, taşıyıcı materyallerde istenilen, pestisidin absorbe ettirildikten sonra serbest akış sağlama kapasitesine sahiptir. Sepiyolit bir diğer faydalı özelliği, sulu ortamda aktif kimyasalları kolaylıkla bırakabilmesidir.

2.3.1.4. İlaç Sanayiiinde Kullanımı

Sepiyolit, geniş aktif yüzey alanından dolayı, ilaç sanayisinde, ilaç aktif maddesini tutması açısından dolgu maddesi olarak ve yüksek sorpsiyon özelliği nedeniyle,

gastrointestinal sistemle ilgili diyare tedavisinde toksin, bakteri ve sıvı emici olarak kullanılmaktadır. Sepiyolitın jel yapıcı özelliği, mide ve bağırsak duvarlarındaki mukoz membranın korunmasını sağlamaktadır. pH kontrol edebilme özelliği, gastrik asidite tedavisinde anti asit ürünlerde kullanım imkânı sağlar (Alvarez, 1984).

2.3.1.5. Sigara Filtrelerinde Kullanımı

Sigara dumanı, bir gaz fazı üzerinde süspansiyon halinde bulunan 0,1-1 μ çapındaki damlacıklardan oluşmakta ve yaklaşık 2500 kimyasal madde içermektedir. Sigara filtreleri mekanik olarak etki gösterir. Örneğin, selüloz asetat filtreler, gaz fazına etkimeksizin damlacıkları tutar. Filtre olarak kullanılan diğer bir madde, aktif karbon, geniş yüzey alanından dolayı, dumanın gaz fazındaki bileşenlerini de seçimsiz olarak absorbe eder Sepiyolit ve aktif karbon kullanımı, sigara dumanındaki gazları yoğun bir şekilde absorbe etmesinin yanısıra seçimli absorpsiyon özelliğine de sahip olmaktadır (Alvarez, 1984; Sabah, 1998).

2.3.1.6. Karbonsuz Kopya Kâğıdı ve Deodorant Etkili Kâğıt Yapımında Kullanımı

Karbonsuz kopya kâğıtları, karbon içeren kopya kâğıdı olmaksızın, yüksek basınç uygulanması gerektirmeden kopya çıkaran kâğıtlardır. İki veya üç yapraktan oluşan bu tür kâğıtlar, arka yüzeylerinde yer alan mikrokapsüller içindeki renk verici elemanların baskı sırasında dışarı çıkması ile kopya işlemini gerçekleştirir. Bu kâğıtların ikinci nüshaları, pigment geliştirici bir tabaka ile kaplıdır ve bu tabaka, fenolik reçine gibi organik veya kil gibi inorganik bir madde olabilir.

Sepiyolit, üç değerlikli atomların tetrahedral tabakadaki Si atomlarının yerini almasıyla oluşan Lewis-asit merkezleri sayesinde film yıkayıcı (developer) olarak kullanılabilir. Sepiyolitın geniş yüzey alanı, renk oluşumundan sonra, renk verici moleküllerin sepiyolit yüzeyine absorplanarak kalıcı olmasını sağlar (Alvarez, 1984).

Toyota Merkez Ar-Ge Laboratuvarlarında, otomobillerde ve diğer ortamlarda, sigara dumanı, tuvalet ve mutfaklardan kaynaklanan kötü kokuların giderilmesi amacına yönelik olarak, absorban kâğıt imali konusunda çalışmalar yapılmış ve bunun için Sivrihisar yöresine ait saf kahverengi ve beyaz dolomitli sepiyolit kullanılmıştır.

Sepiyolit ve kâğıt hamuru, özel bir bağlayıcı ile birleştirilerek hazırlanmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır.

2.3.1.7. Deterjan ve Temizlik Maddelerinde Kullanımı

Yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip killerin, son yıllarda deterjan ve temizlik maddelerinde kullanımı ve sert suların yumuşatılması işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır. Bu tür proseslerde, sudaki sertliği oluşturan Ca ve Mg iyonları kilin kendi değişebilir katyonları ile yer değiştirmektedir. Düşük iyon değiştirme kapasitesine sahip olan killeri ise serbest akış elamanı olarak kullanılmakta ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelerle yüzey özellikleri değiştirilerek bunlardan doku yumuşatıcı olarak yararlanılabilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu, sepiyolit, montmorillonit ve kaolinitten daha yüksek deterjan etkisine sahip olduğunu anlaşılmıştır. %30'a kadar değişen oranlarda sepiyolit kullanılması durumunda, yıkama deneylerinde sabunun etkisinin arttığı belirlenmiş ve nihai beyazlığın da 1-2 birim nispetinde artırdığı ortaya konmuştur (Alvarez, 1984).

2.3.2. Katalitik Amaçlı Kullanım Alanları

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Katı asit ve bazların yüzey asit-baz gücü, asit-baz merkezlerinin türü ve yüzey asit-baz miktarları ile maddenin katalitik aktivite ve seçiciliği arasında yakın ilişkiler mevcuttur (Çetışli, 1989). Sepiyolit yüzeyindeki silanol (Si-OH) grupları, belirli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör veya reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla sıralanmışlardır.

Sepiyolit katalitik etkinliği, katalizör hazırlama sıcaklığı (kalsinasyon) ve tane boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkezlere sahip olması nedeniyle asit-baz çift merkezli katalizördür (Çetışli, 1985). Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termel duraylılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir.

2.3.2.1. Katalizör Taşıyıcı Olarak Kullanımı

Endüstride kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmı, uygun mekanik ve termal duraylılığa ve yüzey alanına sahip taşıyıcılara yedirilerek kullanılır. Taşıyıcıların sahip olduğu bu özellikler termal ve kimyasal işlemlerle değiştirilebilir özelliklerdir. Sepiyolit de doğal haliyle bu tanımlamaya uymaktadır. Mekanik ve termal mukavemetinin uygun olmasının yanısıra, 350-400 m²/g'a ulaşan bir yüzey alanına sahiptir.

Bu tür proseslerde katalizör, bir başka metal tuzu pH=7 civarında muameleye tabi tutularak sepiyolit yüzeyine yedirilir ve bu esnada sepiyolit kristal yapısındaki oktahedral tabakalarda bulunan Mg⁺² katyonlarının bir kısmı ile yer değiştirebilir. Sepiyolit bu amaca uygun olarak kullanma potansiyeli, Mg⁺² iyonunun, katalitik açıdan önem arzeden Ni⁺², Pt⁺², Pdⁿ, Zn⁺², Co⁺², Cu⁺² ve Ba⁺² gibi iyonlar ile yer değiştirmesiyle artar (Jones ve Galan, 1988).

2.3.3. Reolojik Özelliklere Dayalı Kullanım Alanları

Sepiyolit partikülleri anizometrik ve iğne şekilli olup lif kümeleri oluşturan aglomeralar halinde bulunur. Bu kümeler, suda veya diğer polar çözücülerde dağıldığı zaman iğne şeklindeki lifler açılarak çözücüyü hapseden dağınık ağ şeklinde bir yapı oluştururlar. Bu durumda, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar elde edilir (Alvarez, 1984).

Sepiyolit bu özelliklerinin yanı sıra tiksotropik davranış (sabit kayma gerilimi altında zamanla viskozitenin azalması ve gerilimin kaldırılması durumunda tekrar eski durumuna geri dönebilmesi) göstermesi ve diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duraylı olmasından dolayı bu alanda da yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.3.1. Polyesterler

Sepiyolit likit polyester reçinelerinde kalınlaştırıcı (thickener) ve tiksotropi sağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılır. Böylece pigmentlerin çökmesi ve uygulamadan sonra eğilmesi önlenmektedir. Sepiyolit bu tür organik ortamlarda kullanılabilmesi için hidrofil yüzeylerinin polyester ile uyumlu hale getirilmesi gerekir. Bunun için,

reçinenin polimerizasyonunda kullanılan katalizör veya aktifleştirciler ile etkileşime girmeyecek yüzey aktif bir reaktif kullanılabilir.

2.3.3.2. Boyalar

Boyalar, temel olarak su, yağ, latex, veya diğer çeşitli organik kimyasallardan oluşan bir sıvı ortam içinde bir dizi katı üründen oluşur. Katı kısım pigmentlerden ibaret olup bunun, renk sağlamak, zemini örtmek, film direnci ve dış etkilere karşı direnç sağlamak gibi fonksiyonları vardır. Boyaya, selüloz gibi organik ve kil gibi inorganik katkıları ilave edilerek belirli özellikler kazandırılabilir.

Sepiyolit, boyalarda bir süspansiyon elemanı gibi davranması ve depolama esnasında pigmentin çökmesini önlemesinden dolayı boyalarda katkı maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca, kalınlaştırıcı (thickener) ve tiksotropik özelliğinden dolayı uygun bir viskozite temin eder, fırça, merdane, havalı ve havasız püskürtme (sprey) uygulamalarında kolaylık sağlar. Boyanın zemin örtme özelliğini geliştirir; parlaklık, pas giderme, sürtünme direnci, bükülme direnci, ısı duraylılığı gibi özellikler kazandırır. Organik katılara kıyasla sağladığı bir diğer avantaj, mantar gelişimi için uygun bir ortam oluşturmamasıdır. Viskozitesi, sert su veya ısıdan etkilenmez. Akrilik veya polivinil asetat latex boyalar kullanılarak yapılan deneylerde, ticari Amerikan paligorskitleri ile karşılaştırıldığında, bunların uygulamalarda kullanılan konsantrasyonunun yarısı kadar sepiyolit kullanımı ile benzer sonuçlar elde edilmiştir (Alvarez, 1984; Sabah, 1998).

2.3.3.3. Asfalt Kaplamalar

Yollar ve çatılarda döşeme altı malzemesi olarak kullanılan asfalt kaplamalar, %50 ile %70 oranında katı madde içeren ve en ağır ham petrol fraksiyonlarından oluşan kısım ve asbest olmak üzere başlıca iki bileşenden oluşur. Asbest, yeterli direnç duraylılık, film tabakasının kuvvetlendirilmesi ve yalıtımın sağlanması için kullanılmaktadır. Ancak, asbestin sağlığa zararlı etkilerinin bulunmasından dolayı, bunun yerine ikame edilecek malzemeler üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda, kalınlaştırıcı ve tiksotropik özelliklerinin yanı sıra sağlığa zararlı hemen hemen hiç etkisi olmayan en uygun maddenin sepiyolit olduğu tespit edilmiştir (Alvarez, 1984).

2.3.3.4. Gres Kalınlaştırıcı Olarak Kullanımı

Yüzey aktif maddelerle yüzeyi hidrofobik hale getirilen ve bu sayede madeni yağlarda iyi bir dağılma özelliği gösteren sepiyolitten yüksek viskoziteli gres yağı elde edilebilir. Bunun için, alkildimetilbenzilamonyumkromit ile modifiye edilmiş sepiyolit, %15 diizooktil Adipat, Silikon 500 ve %50 polibütenli madeni yağ içerisinde dağıtılarak üretim gerçekleştirilebilir (Alvarez, 1984; Sabah, 1998).

2.3.3.5. Kozmetiklerde Kullanımı

Sepiyolit, kozmetik ürünlerinde kalınlaştırıcı ve tiksotropik elemanı olarak kullanılır. Bu özellikleri ile krem ve merhemlerde uygun viskozite sağlar. Bu tür uygulamalarda, reolojik özelliklerinin geliştirilmesi için ön jelleştirme işlemlerine gerek duyulmaması sepiyolite önemli bir avantaj sağlar. Propilen-glikol, sorbitol, gliserol veya etil alkol, sepiyolit süspansiyonlarının viskozitesini etkilemeksizin koruyucu özelliklerin gelişmesine yardımcı olur. Bu sektörde, sepiyolitin kullanıldığı bir çok ürün ve kullanım nedenleri şu şekildedir; (Alvarez, 1984; Sabah, 1998).

Akışkan Emülsiyonlar: Sıvı faza sepiyolit ilavesiyle artan kıvam.

Maskeler : Yağlı ciltlerin ve aknenin tedavisinde aktif madde olarak.

Diş Macunu : Sepiyolit, diş macunu formülasyonunda uygun kıvamın sağlanmasında faydalıdır. Ayrıca bakterilerin absorpsiyonunda aktif görev yapar ve aşındırıcı bileşenlerden birini oluşturur.

Krem Rujlar : Sepiyolit, yağ fazında daha iyi pigment dağılımını sağlamak amacıyla süspansiyon maddesi olarak kullanılır.

Kuru Şampuanlar : Sepiyolit, yağ ve kiri absorbe eder.

2.3.3.6. Plastisollerde Kullanımı

Plastisoller, bir veya farklı plastik madde içinde pigmentler, dolgular ve stabilizörlerle birlikte dağılmış halde bulunan ince PVC (polivinil klorür) partikülleridir. Plastik malzeme, nihai ürünün fonksiyonel özelliklerine göre

belirlenir. Örneğin parafinler veya klorine difeniller tutuşmayı geciktirir; dioktil fitalat ve klorine parafinler elektriksel ve mekanik özellikleri artırır.

Plastisoller, daldırılıp ısıtma uygulamalarında ve spreylerde de kullanılabilir. Plastik yapıcı maddeler, 160-180°C arası sıcaklıklarda işlenir ve daha yüksek sıcaklıklarda ise PVC partikülleri şişer ve plastik yapıcı maddelerin tamamı absorbe edilir. Eğer ısıtmaya devam edilirse, PVC, plastik yapıcı içinde homojen bir faza ulaşıncaya kadar erir. Eğer sıcaklık düşürülürse, sağlam, dirençli ve esnek bir ürün elde edilir. Elde edilen bu ürün çok geniş bir alanda uygulama alanı bulabilir (Alvarez, 1984; Sabah, 1988).

2.3.3.7. Tarımda Kullanımı

Son yıllarda yapılan araştırmalar, adsorpsiyon kapasitesi ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilme yeteneğinden dolayı, sepiyolit in tarımsal alanda kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Tarım sektöründeki başlıca kullanım alanları şunlardır (Alvarez, 1984; Sabah, 1998);

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

A. Toprak Düzenleyici Olarak Kullanımı

Tarıma elverişli topraklar özellikle iyi havalandırılmış olmalıdır. Bu durum daha ziyade toprağın makro porozitesi ile ilgilidir. Bunların yanında, toprak ayrıca su, besin, gübre vs. tutma yeteneğine de sahip olmalıdır.

ASTM standartlarına göre -6+15 mesh ve -30+60 mesh arası boyut grubundaki sepiyolit, toprakla homojenlik sağlanana kadar kolay bir biçimde karıştırılabilir ve böylelikle toprak için gerekli olan gözeneklilik temin edilmiş olur. Sepiyolit in sahip olduğu yüksek makro gözeneklilik, bitkiler için gerekli olan su ve besinlerin tutulmasını sağlar. Ancak bunun için, sepiyolit in ısıl aktivasyon (kalsinasyon) işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu sayede, su ve basınç etkisi altında dağılmaya karşı mekanik direnç ve sorpsiyon kapasitesi artırılmış olur.

B. Akışkan Taşıyıcı Olarak Kullanımı

Klasik tohumlama ve ekim yönteminde %40'lara varan bir ürün zayıatı sözkonusudur. Akışkan sistemle tohumlamada ise, tohumlar tanklarda uygun besin ortamı ve sıcaklık altında ön çimlendirmeye tabi tutulmakta ve böylelikle %8'lere varan bir verim artışı elde edilmektedir. Bu tip tohumlama, tohumları geçici olarak sulu ortamda tutma prensibine dayanır.

%4-5 oranında sepiyolit ilavesi ile hazırlanan kararlı süspansiyonlar, ekime kadar geçen süre içinde, önceden yeşertilmiş tohumlara hem besin sağlar hem de uygun bir ortam hazırlar. Sepiyolit süspansiyonlarındaki mevcut su, kökleşme esnasında kolayca kullanılabilir.

C. Tohum Kaplama Maddesi Olarak Kullanımı

Diğer bir tohumlama sistemi de, içerisine haşere ilacı ve gübre konulan bir kapsüle tohumların ilave edilmesi prensibine dayanan kapsülleme yöntemidir. Bunun için 5µm tane boyutunda sepiyolit kullanılabilir. Kapsül, su ile temas ettiğinde ayrışır ve tohum serbest hale gelir. Kapsül içindeki mevcut bileşenler, daha sonra tohum tarafından kullanılır.

D. Gübre Süspansiyonlarında Kullanımı

Süspansiyon halindeki gübreler, gübre çözeltilerine göre daha avantajlıdır. Bu tür gübreler, çözünmeyen maddeleri süspansiyonda tutacak bir katkı maddesine ihtiyaç duyarlar. Sepiyolit'in reolojik özellikleri ve düşük pH değerlerinde sahip olduğu yüksek viskozite, gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılabilme imkânı sağlar.

2.3.3.8. Sondaj Çamuru Olarak Kullanımı

Düz dolaşımli döner sodajlarda, sondaj kuyusunda delme sırasında oluşan kırıntıların yüzeye alınması ve matkabın soğutulması amacıyla kuyuya sürekli olarak sirkülasyon sıvısı beslenir. Sondaj çamuru adı verilen ve çamur tankı veya havuzundan tij içine basılan bu sıvı, tabandaki kırıntıları aldıktan sonra tij ile kuyu

duvarı arasından tekrar yüzeye döner. Düz dolaşımli döner sondajlarda sondaj çamurunun üç değişik görevi vardır. Bunlar;

- Matkap tarafından kuyu dibinde kırılıp öğütülen parçaları beraberinde taşıyarak kuyu dışına çıkartmak,
- Matkap ve tijleri soğutmak,
- Formasyondan kuyuya veya kuyudan formasyona olası su kaçağını önlemek üzere kuyu cidarında çok ince, elastik ve geçirimsiz bir film tabakası oluşturarak boşlukları sıvamak şeklinde özetlenebilir.

Kullanılan çamurun bu görevleri yerine getirebilmesi için jel dayanıklılığı, tiksotropi, viskozite, filtrasyon gibi belirli reolojik özelliklere sahip olması gerekir.

Sondaj çamuru, pompalama geçici olarak durdurulduğu ve çamur hareketsiz halde kaldığı durumlarda, içerdiği kırıntıların çökmesini geciktirecek tiksotropik özellik ve belirli bir jel direncine sahip bulunmalıdır. Bunun yanında kolay pompalanabilir de olmalıdır. Ayrıca , derin sondajlarda ortaya çıkan yüksek basınç ve farklı ortamlardaki değişken elektrolit konsantrasyonlarından mümkün olduğunca az etkilenmelidir.

Günümüzde sondaj çamuru olarak genellikle bentonit süspansiyonları kullanılmaktadır. Sepiyolit elektrolit varlığına karşı minimum hassasiyet gösterdiğinden, tuzlu ortamlarda, diğer killere göre daha duraylıdır ve bu özelliğiyle, petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurlarında tercih edilen bir kil mineralidir (Alvarez, 1984; Chambers, 1959). pH=8'e kadar faydalı özelliklerini muhafaza eder; pH=9 olduğu durumlarda peptizasyon viskozitede ani bir düşüşe neden olur. Böylece, sondaj çamurunun reolojik davranışı Newton yasasına uygun (Newtoniye) hale gelir (Alvarez, 1984; Sabah, 1998).

2.3.3.9. Besicilikte Kullanımı

Sepiyolit, soğurma özellikleri, serbest akış, antikekleşme, kimyasal inertlik ve toksik olmama gibi özelliklerinden dolayı çeşitli tane boyutlarında hazırlanarak besicikte kullanılabilir (Alvarez, 1984; Sabah, 1998). Başlıca uygulama alanları şunlardır;

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

A. Gelişimi Hızlandırıcı Olarak Kullanımı

Yapılan çalışmalar, yemlere %0.5-3 arasında sepiyolit ilavesi ile domuzlarda %7, kümes hayvanları ve tavşanlarda %10'a kadar ulaşan bir gelişme hızı sağlanabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca, aynı süre içinde beslenen tavşan ağırlığında da %6-7 civarında bir artış sağlanmıştır. Verilen örneklerden de anlaşıldığı gibi, katı yemlerde bağlayıcı olarak sepiyolit kullanımı, verimin artmasını sağlamaktadır. Sözkonusu verim artışı, bağırsaklarda jel oluşumu dolayısıyla daha yavaş bir akış temin edilerek proteinlerin daha iyi sindirilmesine bağlıdır. Sepiyolit, sorptif özellikleri dolayısıyla amonyum dengesini de kontrol eder ve amonyak nedeniyle oluşabilecek muhtemel zehirlenme ve kronik rahatsızlıkları önler. Aynı şekilde sepiyolit, toksinler veya belirli aminler tarafından oluşturulan ishali kontrol altına alarak dışkıların kötü kokularının önlenmesine yardımcı olur.

B. İlave Katkıları Taşıyıcı Olarak

Yemlere mineral, vitamin, antibiyotik vs. eklenmesi, bu sektörde yagın olarak kullanılan bir tekniktir. Ancak, bu katkı maddelerinin dozajının doğru bir biçimde ayarlanamaması problem doğurur. -60+120 mesh tane boyutu aralığında kullanılan sepiyolit, katkı maddelerinin çok iyi bir biçimde homojenleştirilmesini sağlar. Süspansiyon yoğunluğu, tozlanma, boyut, tane şekli, yüzey ve elektrostatik yük gibi faktörler, bileşenlerin aglomerasyonunu önlemek açısından gereklidir. Bunların mikro katkılarla kimyasal uyum sağlayabilmesi de önemli bir konudur. Sepiyolit, fazla higroskopik olmaması ve su ile temas ettiğinde yüksek pH oluşturmamasından dolayı bileşenlerin duraylılığını sağlar. Ayrıca, sepiyolit'in serbest akış ve anti-kek özellikleri, yemlerin paketlenme, nakliye ve depolanmasında önemli avantajlar sağlar.

C. Katı Yemlerde Bağlayıcı Olarak Kullanımı

Sepiyolit, diğer bağlayıcılara göre daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle balık, kümes hayvanları ve küçük baş hayvan yemlerinin peletlenmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlamış ve bir çok farklı türde yemlerin peletlenmesinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Sepiyolit kullanılarak üretilen peletler %95 oranında bir duraylılığa sahiptir. Kilin akışkan özelliği, diğer bağlayıcılara göre daha düşük sıcaklık ve basınç kullanılması avantajını sağlar.

Sepiyolit sorpsiyon ve jel yapma özellikleri, basınç uygulandığında belirgin bir hal alır ve pelete yüksek duraylılık ve sertlik kazandırır. Hayvan yeminde yüksek oranda hayvanî ve bitkisel yağ içeriği istenmesi durumunda, bağlayıcı olarak sepiyolit kullanımının avantajları büyüktür. Sepiyolit, pelet kalitesini bozmadan daha fazla miktarlarda yağ içeriği teminine imkân tanır. Ayrıca sorpsiyon kapasitesi, koloidal özdeklilikleri ve düşük katyon değişim kapasitesinden dolayı besi hayvanlarının erken gelişimine yardımcı olur.

2.3.3.10. Kauçuk Sanayinde Kullanımı

Kauçuk sanayinde, organik ve inorganik bileşimli dolgu maddeleri kullanılır. Halen kullanılan inorganik dolgu maddesi iki tiptir. Bunlar; silika gibi, kimyasal olarak çöktürülmüş malzemeler ile sepiyolit gibi mikronize doğal malzemelerdir. Dolgu maddeleri ayrıca, kuvvetlendirici, yarı kuvvetlendirici ve seyrelticiler olarak da gruplandırılabilirler. Sepiyolit, çok geniş yüzey alanı, siloksan ve silanol grupları içermesi nedeniyle, elastik özelliğe sahip plastik maddelerin varlığında belirli bir aktivite gösterebilir ve yarı kuvvetlendirici bir dolgu maddesi gibi davranır.

Böylece sepiyolit, ucuz bir canlandırıcı ile birlikte, diğer dolgu maddelerine nazaran çok daha iyi mekanik özelliklere sahip, vulkanize kauçuk üretimine son derece elverişli bir katkı maddesi olmaktadır (Alvarez, 1984; Sabah, 1998).

2.3.4. Diğer Kullanım Alanları

2.3.4.1. Seramik Üretiminde Kullanımı

Sepiyolit in seramik sektöründe kullanımına yönelik uygulamalar yok denecek kadar azdır. Ancak son yıllarda, özellikle ülkemizde, MTA Enstitüsünün ortak proje kapsamında yürüttüğü çalışmalar sayesinde, bu amaca yönelik araştırmaların sayısında belirgin bir artış olmuştur. Bu çerçevede, MTA-GİRİN işbirliği ile bazı sepiyolitlerin pişme özellikleri incelenmiş ve bununla kordiyerit seramik üretimi hedeflenmiştir.

Kordiyerit seramikler, bulk veya kâğıt formunda olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. Bunlar, absorpsiyon ve mekanik mukavemetin önemli olduğu katalitik konvertörler, motor blokları gibi otomotiv ve uzay sanayinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır.

Yine kahverengi sepiyolit kullanılarak yapılan bir çalışmada, sepiyolit in seramik bünyelerde kullanım imkânları araştırılmış ve elde edilen seramik malzemelerin karakterizasyonu için yapılan fiziksel ve mekanik testler sonucunda, sepiyolit in, seramik bünyelerin özelliklerini iyileştiren, alternatif bir hammadde olduğu tespit edilmiştir (Yıldız ve Işık, 1996).

2.3.4.2. Fren Balatalarında Asbest Yerine Kullanımı

Asbestli sürtünme malzemeleri, motorlu araçların fren sistemlerinde kullanılan tipik malzemelerdir. Ancak, asbestin insan sağlığı üzerindeki kansorejen etkisi nedeniyle, gelişmiş ülkelerde, alternatif olarak kullanılabilecek bir çok doğal ve sentetik malzeme üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmış, lifsi yapıda olması ve buna karşılık kansorejen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması dolayısıyla, sepiyolit in asbest yerine kullanılması gündeme gelmiştir.

Asbestli sürtünme malzemeleri ile karşılaştırıldığında, sepiyolitli sürtünme malzemelerinin daha iyi ısıl direnç, düşük sürtünme, düşük özgül ağırlık ve presle daha iyi şekillendirme özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Üretim maliyeti

asbestli malzemelere göre biraz yüksek olmasına karşın, malzemenin kullanım ömrü gözönüne alındığında sepiyolitli malzeme daha ucuza gelmektedir (Sabah, 1998).

2.3.5. Tüketim Miktar ve Değerleri

Sepiyolit ve atapulgit'in önemli yer tuttuğu absorban kil endüstrisinde en büyük tüketim alanı cat-litter (kedi toprağı) olarak kullanımıdır. Halen bu alandaki Avrupa pazarı 1 milyon ton civarında olup bunun içinde ağır killer olarak tanımlanan fuller's earth ve bentonit; hafif killer olarak adlandırılan sepiyolit ve atapulgit ile diatomit silisli mineraller ve talaş ya da sentetik malzemeler bulunmaktadır. Bu pazar, her yıl istikrarlı bir biçimde büyümektedir.

Hayvan besiciliği alanında ise, Avrupa'da yıllık 120,000 ton sepiyolit tüketimi söz konusudur. Bu alandaki toplam kil tüketimi ise 300,000 tondur (İrkeç ve Gençoglu, 1996).

2.4. Türkiye'de Durum

2.4.1. Sepiyolit'in Türkiye'de Bulunuş Şekilleri

Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilen sepiyolit oluşumları, Eskişehir yöresinde yoğunlaşmaktadır. Lületaş tip i sepiyolit yatakları, Eskişehir-Margı, Sarısu, Sepetçi, Gökçeoglu, Başören, Türkmentokat ve Nemli yörelerinde ikiyüz yıldan beri işletilmektedir. Konya-Yunak yöresinde bulunan lületaş oluşumları ise henüz işletmeye alınmamıştır.

Eskişehir-Sivrihisar'ın güneyinde, yukarı Sakarya neojen alanında pliyosen çökellerinin evaporitik dönemlerine ait birimleri içerisinde, çok değişik boyutlarda mercekler şeklinde bulunur. Saf ve safa yakın, organik maddece zengin kahverengi sepiyolitler, bataklık ortamında Mg'ca zengin sulardan itibaren kimyasal çökelim yoluyla oluşmuşlardır. Beyaz renkli, masif, çok değişken oranlarda dolomit içeren dolomitli sepiyolitler ve sepiyolitli dolomitler ise, çok daha geniş ve devamlı, Mg'ca zengin alkali ve dolomit göllerinin ürünleridir. Bunlar kalın ve devamlı mercekler şeklindedir ve pet-litter olarak kullanıma uygundur.

Mihaliççık-Koyunağılı yöresinde ise, volkanik aktivitenin etkisi ile ortama sağlanan sodyumdan dolayı, fay kaynakları civarında, yer yer kalınlık veren merccekler halinde Na-sepiyolit oluşumlarına rastlanmaktadır. Yine bu bölgede, havzaya Al getiriminin fazla olmasına bağlı olarak genelde paligorskit konsantrasyonu, yukarı Sakarya havzasına göre artmaktadır (İrkeç ve Gençöğlu, 1996).

2.4.2. Rezervler

Sedimanter sepiyolit oluşumları karbonat istifleri içinde yer almakta ve cevher kalitesi, sedimentasyon şartlarına bağlı olarak değişimler göstermektedir. Sepiyolitli dolomitler ile saf sepiyolit oluşumları arasında keskin veya geçişler gösteren cevherleşme, Türktaciri, İlyaspaşa, Tatar (Yenidoğan) Kurtşeyh ve Oğlakçı köyleri civarlarında ekonomik zenginleşmeler şeklindedir. MTA tarafından yapılan çalışmalarda 1., 2. ve 3. kalite sepiyolit ayırımları gerçekleştirilmiş olup bu sınıfların sepiyolit minerali içerikleri sırasıyla > %90, %70-89 ve %50-69 arasındadır. Bunların dışında, sepiyolit içeriği % 50'nin altında olan ve dokusal özellikleri itibariyle pet-litter malzemesi olarak kullanılabilceği saptanan oluşumlar tespit edilmiştir. % 50 nin üzerinde sepiyolitli cevher rezervi, görünür rezerv bazında 1,5 milyon ton civarındadır. Pet-litter rezervi ise birkaç milyon ton mertebesindedir.

2.4.3. Üretim

Ülkemizde lüle taşı ve sedimanter sepiyolit üretimi özel sektör tarafından gerçekleştirilmektedir. Sivrihisar güneyi neojen havzasında sedimanter sepiyolit üretimi, İlyaspaşa ve Yenidoğan (Tatar) köyleri civarındaki ocaklarda yürütülmektedir. Ayrıca, Günyüzü-Kayakent civarında sepiyolitli dolomit üretimi yapılmaktadır. İlyaspaşa ve Yenidoğan ocaklarında üretilen kahverengi sepiyolit, % 40 civarında rutubet içerikli olup güneşte kurutma ile bu rakam % 22'ye düşürülmektedir. Daha sonra taşınarak öğütme tesisine getirilen sepiyolit granüle edilir ve tekrar 700°C civarında kurutularak nem içeriği % 10 düzeyine indirilir. Ürün sınıflandırılarak 1-1.2 tonluk big-bag'ler içinde ambalajlanıp yurtdışına ihraç edilmektedir. Cat-litter amaçlı üretim ise genel olarak yığın (dökme) şeklinde gönderilmektedir.

2.4.4. Tüketim

Sanayi sepiyoliti olarak da adlandırılan sedimanter tipi sepiyolitin yurtiçi tüketimi henüz olmamakla birlikte pet-litter kullanımı için yurt içi piyasa oluşmaya başlamıştır. Bu, piyasada önemli bir yer tutacağı muhakkaktır. Ayrıca endüstriyel baca gazlarının absorpsiyonu ve petrokimya sanayiinde atık tutulması ve proseslerde deneysel uygulamalarında başarılı sonuçlar vermiştir. Avrupa Topluluğuna girme çalışmalarının yürütüldüğü bugünlerde, otomotiv endüstrisine yönelik olarak, çevre problemleri nedeniyle katalitik ekzost kullanımının bir zorunluluk olarak ortaya çıkacağı düşünüldüğünde, bu uygulama için sepiyolitten mamul kordiyerit seramik kullanımının gerekeceği açıktır (Erendil ve Kosaka, 1993). Türkiye’de bugün için atapulgit tüketimi yoktur.

2.4.5. Dış Ticaret

Sedimanter sepiyolit konusunda az da olsa ihracat yapılmaktadır. Japon Toyota Tsusho Corp.’un ortak olduğu Turan Madencilik tarafından İlyaspaşa’daki ocaktan üretilen kahverengi sepiyolit, yıllık 3-4 bin ton mertebesinde Japonya’ya ihraç edilmekte ve TOYOTA otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır. Başlıca, korozyona dayanıklı otomobil boyası üretimi ile otomobil iç döşemelerinde kullanılmaktadır. Toyota Central Research Laboratory’de Türk sepiyoliti üzerine çok ayrıntılı araştırmalar halen yürütülmekte olup yeni bulunan uygulama alanları arasında katalitik ekzost filtreleri, çeşitli özel kağıtlar, biyoreaktörler vb. sayılabilir. %3 civarında organik madde içeren sepiyolitler ise reolojik katkı maddesi, sondaj çamuru maddesi ve gübre katkısı olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca şirket, İtalya’da Laviosa Chimica Mineraria firmasına %97 saflıkta sepiyolit temin etmiş ve bir İngiliz firması ile lisans anlaşması yaparak 1993 yılında 8.000 ton civarında cat-litter malzemesi ihraç etmiştir.

Yenidoğan sepiyolit sahasında ise, 1993 yılında yaklaşık 10 bin ton civarında kahverengi ve beyaz sepiyolit üretimi yapıldığı belirtilmiştir. Bunun bir bölümünün petrol sondajlarında kullanılmak üzere katkı malzemesi olarak, bir bölümünün de cat-litter amaçlı ihraç edildiği belirtilmektedir.

Lületaş, sedimanter sepiyolit ve atapulgit konusunda ithalat söz konusu değildir.

2.5. Dünyada Durum

Sepiyolit alanında faaliyet gösteren şirketler sınırlı sayıdadır. Başlıcaları (Kara, 1999);

İSPANYA : ABD, Çin ve Türkiye'deki az miktarda üretim dışında, İspanya dünyanın en büyük sepiyolit üreticisidir. 1988 yılında 507,782 ton sepiyolit ve 43.585 ton atapulgüt üretimi yapmıştır. 1989 ve 1990 yıllarında da aynı düzeydeki üretimi korumuştur. Bu alanda tekel durumundadır. Faaliyet gösteren firmaların üretim kapasitelerinin bugün 1 milyon tonun üzerinde olduğu tahmin edilmekte, üretimin %90'ı ise ihraç edilmektedir.

Önde gelen firmalardan biri olan TOLSA SA. ülkenin değişik yörelerinde sepiyolit ve atapulgüt üretimi konusunda faaliyet gösteren en büyük kuruluştur. Madrid-Vicalvaro-Vallecas ve Toledo-Yuncillos'da sepiyolit yataklarına sahiptir. Caceres'de Torrejon el Rubio'da atapulgüt, Sevilla-Lebrija'da diğer killeriyle karışık sepiyolit ve atapulgüt de üretmektedir.

Tolsa'nın 250 tip endüstriyel uygulamaya yönelik 45 ayrı ürünü vardır ve ürettiği sepiyolit % 70'i pet-litter olarak Avrupa'da tüketilmektedir. Yaklaşık 850 bin tonluk Avrupa sepiyolit esaslı pet-litter ticaret hacminin % 40'ı Tolsa'nın elindedir. Hayvan yemi sektörü için 80,000 ton/yıllık sepiyolit satışı vardır. Şirket, hayvan ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanılan hammadde ile de ilgilenmektedir.

Diğer önemli bir kuruluş olan SEPIOLSA Madrid-Toledo havzasında sepiyolit işletmektedir. Guadalajara'daki 130,000 ton/yıl kapasiteli tesisi besleyecek 200,000 ton/yıl üretim yapmaktadır. Şirket 4 ile -400 mesh arası ürünler üretmektedir. Genel olarak, Sepiolsa'nın üretiminin % 70'i pet-litter malzemesi olarak batı Avrupa'ya ihraç edilmektedir.

MYTA isimli şirket ise Zaragoza-Orera'da sepiyolit üretimi yapmaktadır ve kapasitesi 170,000 ton/yıldır. 1989 yılında 55,000 ton olan satışları 1990 yılında 75,000 tona ulaşmıştır. 1991 yılında ise 100,000 ton civarında gerçekleşmiştir. Şirket ürünlerini pet-litter pazarına sunmakla birlikte, diğer uygulamalar için de satış yapmaktadır. Satışın %75'i AT ülkelerine, %10'u da diğer ülkelere yapılmaktadır.

VOLCAN ve BENESA isimli şirketler Almeria'daki yataklardan 25,000 ton/yıl atapulgit üretmekte, Benesa ise Madrid havzasından sepiyolit ve Almeria'da atapulgit üretmektedir. Sepiyolit üretimi 60,000 ton/yıl, atapulgit üretimi ise 5000 ton/yıldır. Üretimin % 75'i AT ülkelerinde, çoğunluğu pet-litter kullanımına sunulmaktadır.

Diğer bir şirket olan MIPSAs, 120,000 ton/yıl kapasiteli tesislerinde sepiyolit ve atapulgit üretmektedir. 1991 yılı üretimleri 100,000 ton olmuştur. Bu ürünün hemen hemen tamamı pet-litter olarak ihraç edilmiştir.

AMERİKA BİRLEŞİK DEVLETLERİ : Bu ülkedeki tek sepiyolit üreticisi FLORIDIN Corp. olup 1989 yılında Industrail Mineral Ventures'ın işletmelerini satın almıştır. Tesisleri, Nevada/Kaliforniya sınırı üzerinde, Las Vegas'ın 100 mil kuzeybatısında bulunmaktadır. Şirketin üretim kapasitesi 40,000 ton/yıl olup bunun %80'i sepiyolit ve %20'si saponittir. Esas tüketim alanı sıvı gübre ve sıvı hayvan yemleri için süspansiyon oluşturuucu malzemelerdir. Uzak doğu ve Japonya'ya bir miktar ihracat yapılmaktadır.

2.6. Çevre Sorunları

Lületaş ve sepiyolit madenciliği, çevreye etkisi fazla olan işletmeler değildir. Üretim sonrası zenginleştirme veya kimyasal işlem gibi proseslere girmemekte, genel olarak ocaktan çıktığı şekli ile mamul hale getirilmekte veya pazarlanmaktadır. Çevre ile ilgili tek sorun, işletme pasalarının stoklanması ve açık ocak yerlerinin restorasyonu konusundadır. Bu da planlı üretim ve işletme sonrası restorasyon çalışması ile aşılabılır (Kara, 1999).

2.7. Sepiyolitın İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi sepiyolit, iğnemsiz veya lifsi yapıda bir kil minerali olup çok geniş endüstriyel kullanım alanlarına sahip bulunmaktadır. Halen dünya sepiyolit üretiminin büyük bir kısmı İspanya'da gerçekleştirilmekte olup, daha az miktarda Türkiye ve ABD'de de üretim yapılmaktadır. Madrid yakınlarındaki Vallecás-Vicalvaro sepiyolit yatakları TOLSA SA. tarafından işletilmektedir. Lifsi materyallerin insan sağlığı yönünden olumsuz etkileri ve özellikle de kanserojen etkisi göz önünde

tutularak Tolsa tarafından sepiyolit konusunda epidemiyolojik çalışmalar, deney hayvanları üzerinde testler ve in-vitro testleri yapılmıştır. alışmalar sonucunda, sepiyolitın kanserojen etkisinin oluşum şekli ile yakından ilişkili olduğu, sedimanter oluşumlu sepiyolitlerin genel olarak kanserojen olmadığı, buna karşılık hidrotermal kökenli oluşumların kanserojen etki oluşturduğu saptanmıştır. Japon alışma Bakanlığı-Endüstriyel Hijyen Milli Enstitüsü tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, İşpanya ve Türkiye'den sedimanter sepiyolit örnekleri ile Çin'den sedimanter olmayan sepiyolit örnekleri üzerinde biyolojik aktivitelere yönelik bulgular elde edilmiştir. Çin sepiyoliti, diğerlerine göre daha yüksek kristallik derecesine sahip olup kristaller çok daha uzundur. İşpanyol ve Türk sepiyolitlerinin düşük sitotoksik ve genotoksik etkisine rağmen Çin sepiyolitinin bu etkilerinin çok kuvvetli olduğunu ortaya koyulmuştur.

Sepiyolitlerin ve diğer lifsi materyallerin kanserojen etkisi, lif uzunluğu ve çapı ile ilişkilidir. Özellikle lif uzunluğu uzadığa kanserojen etki artmaktadır. Mineralojik açıdan, sedimanter sepiyolitler, genellikle 2-10 μm arasında lif uzunluğuna sahip olmasına karşılık, hidrotermal ve diğer oluşumlu sepiyolitler, 20 μm 'ye kadar çıkabilen liflerden oluşmaktadır. Sedimanter sepiyolitler, Türkiye, İşpanya, ABD'de ekonomik yataklar sunmakta, diğer oluşum türlerine ise Finlandiya, Çin, Japonya, Kore ve Güney Afrika'da rastlanmaktadır. Sedimanter sepiyolitlerin oluşumu sırasında sedimanter ortamda çok daha yüksek sayıda kristal çekirdeği oluştuğundan, agregasyon daha kolay gerçekleşmekte ve sonuçta daha düzlemsel partiküller meydana gelmektedir.

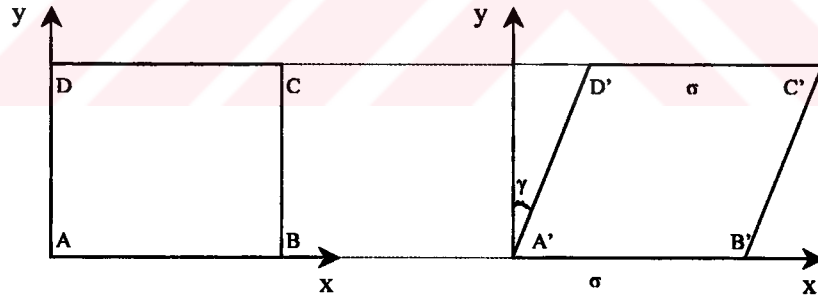
Sonuç olarak, sedimanter kökenli sepiyolitlerin kanserojen etkisi olmamasına karşın, diğer oluşum türlerine sahip uzun lifli sepiyolitler kanserojen etkilidir. MTA Genel Müdürlüğü tarafından yürütülen Sepiyolit Projesi kapsamında yapılan SEM ve TEM alışmalarında Türk sepiyolitlerinin (Eskişehir-Sivrihisar ve Ankara-Polatlı yöreleri, Trktaciri, Kurtşeyh, Oğlakçı sepiyolit oluşumları) lif uzunluğu 2-5 μm arasında bulunmaktadır. Dolayısıyla kanserojen etkiye sahip olmadıkları söylenebilir (Kara, 1999).

3. REOLOJİ

3.1. Genel Bilgiler

Reoloji, maddenin deformasyonunu (şekil değiştirmesini) ve akışkanlığını inceleyen bilim dalıdır. İlk kez profesör Bingham tarafından ortaya atılmış ve 1929 yılında Amerikan Reoloji Birliği tarafından bu şekilde kabul edilmiştir. Boya, plastik, kauçuk, yağ ve asfalt gibi çok çeşitli malzemelerle, birbirinden çok farklı alanlarda reoloji çalışmaları yapılmaktadır. Günümüzde reoloji; polimer reolojisi, biyoreoloji ve süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır. (Barnes ve diğ., 1989)

Reoloji, Hooke'nin 1678'de katılar için geliştirdiği elastisite ve Newton'un 1687'de ortaya attığı viskozite ilkelerine dayanır. Hooke yasalarına göre; katı bir cisim üzerinde oluşan deformasyon uygulanan kuvvetle orantılıdır.

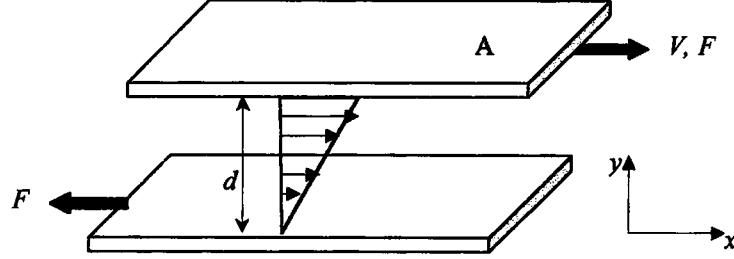


Şekil 3.1. Hooke'a göre katı bir bloktaki deformasyonun şematik gösterimi.

Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi, ABCD pozisyonundaki katı madde bir σ gerilimi altında deformasyona uğrayarak A'B'C'D' pozisyonuna gelmektedir. γ açısı gerilme ve G rijitlik modülü olmak üzere;

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (3.1.)$$

olarak ifade edilir. Newton ise sıvıları, üst üste binmiş tabakalardan ibaret olarak düşünmüş ve sıvıların akışını bir deste oyun kağıdının birbiri üzerinden kayarak dağılması hareketine benzetmiştir (Barnes ve diğ., 1989; Harris, 1977).



Şekil 3.2. Newton'a göre viskozite tarifinin şematik gösterimi.

Şekil 3.2.'de, aralarında d mesafesi bulunan ve A yüzey alanlı iki paralel tabaka arasındaki sıvının akışı gözönüne alınmıştır. Üstteki tabaka bir F kuvvetinin etkisiyle alttaki tabakaya göre V hızıyla hareket ettirildiğinde birim zaman sonunda alttaki tabakanın kazanacağı hız arasındaki d mesafesiyle orantılıdır ve

$$\gamma = V / d \quad (3.2.)$$

ile ifade edilir. Böylece, γ hız gradyanı ve aynı zamanda kayma hızı veya kayma oranı (shear rate) olarak adlandırılmaktadır. Uygulanan F kuvvetinin etkisiyle

$$\tau = F / A \quad (3.3.)$$

ile ifade edilen bir kayma gerilimi (shear stress) açığa çıkar ve Newton'a göre bu gerilim akış ile sonuçlanır. Bu kayma gerilimi (τ) ve kayma hızı (γ) arasında, η bir katsayı olmak üzere, belli bir oran mevcuttur;

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (3.4.)$$

Buradaki η katsayısına kayma viskozitesi veya basitçe viskozite adı verilir. Viskozite, bir içsel sürtünme veya akmaya karşı gösterilen direncin ölçüsü olarak da tarif edilebilir. Bu sürtünme, birbirine bitişik tabakalar arasındaki arayüzeylerde moleküller arasındaki etkin kuvvetler tarafından ortaya çıkarılır (Barnes ve diğ., 1989; Harris, 1977; Alemdar, 2001).

Viskozitenin birimi, SI birim sistemine göre Pascal.saniye (Pa.s) ve CGS birim sistemine göre ise Poise (P)'dir. 1 mPa.s (mili Pascal.saniye), 1 cP'e (centi Poise) eşit olmaktadır.

19. yüzyıl başlarında, bazı akışkanlar üzerinde yapılan deneylerde bunların aynı zamanda bir deformasyona uğradığı bulunmuş ve aynı şekilde katıların da, gözle görülmese bile, bir akışkanlığının olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, bazı maddelerin sadece Hooke'nin veya Newton'un yasalarıyla açıklanamayacağı anlaşılmış ve "viskoelastisite" kavramı ortaya atılmıştır.

Buna göre, katılar, uygulanan gerilime bağlı olarak sürekli şekil değiştirmeyen, yani, belli bir gerilim sonunda nihai bir deformasyona sahip olan maddeler; sıvılar ise, uygulanan gerilim ne kadar küçük olursa olsun sürekli bir şekil değiştirmenin olduğu maddeler olarak tarif edilmektedir.

3.2. Sıvıların Reolojik Özellikleri

Hooke'nin elastisite ve Newton'un viskozite yasaları doğrudan doğruya gerilim ve kayma arasındaki orantıya bağlı lineer ifadelerdir. Viskoelastisite kavramının ortaya atılmasından sonra, maddenin özelliklerine bağlı olarak, uygulanan kayma gerilimine ve kayma hızına göre bu lineerliğin bozulabildiği veya zamanla viskozitenin değişebildiği görülmüştür. Böylece, akışkanlar temel olarak Newtonyen (Newton yasalarına uyan) ve Newtonyen olmayan (non-Newtonyen-Newton yasalarına uymayan) akışkanlar olarak ayrılmışlardır.

3.2.1. Newtoniyen Akışkanlar

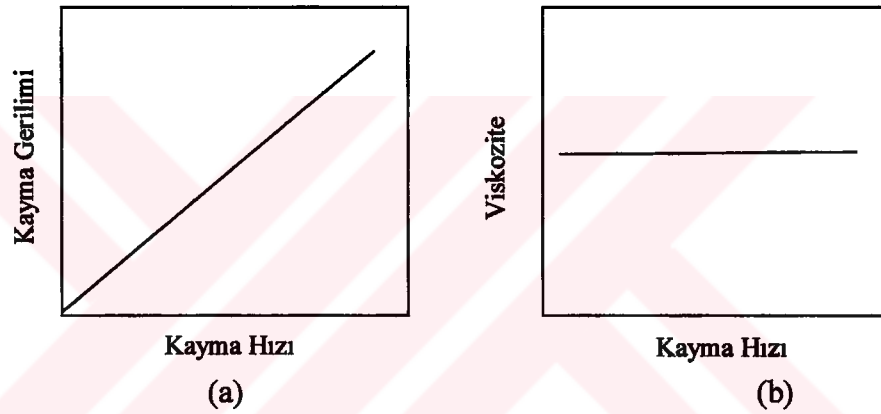
Newtoniyen akışkanlar, kayma gerilimi (τ) ile kayma hızı ($\dot{\gamma}$) arasında sabit bir orantının (η) olduğu akışkanlardır.

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (3.5.)$$

Bu tür akışkanlar, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında şu özelliklere sahiptir (Barnes ve diğ., 1989);

- Basit kayma akışında oluşan gerilim, iki normal gerilim farkının sıfır olduğu kayma gerilimidir.
- Viskozite, kayma hızı ile değişmez.
- Viskozite, kayma işlemi devam ederken sabittir ve sıvıdaki gerilim, kayma işleminin kesilmesi durumunda hemen sıfıra iner. Ölçümün bir zaman aralığından sonra tekrarlanması durumunda yine aynı değer bulunur; viskozite zamanla değişmez.
- Farklı deformasyon durumlarında ölçülen viskozite değerleri, daima basit bir şekilde birbirleriyle orantılıdır.

Yukarıdaki özelliklerden sapma gösteren herhangi bir akışkan, Newtoniye davranış göstermez. Saf su ve gliserin bu tür akışkanlara genel bir örnektir.



Şekil 3.3. Newtoniye davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.

3.2.2. Non-Newtoniye (Newtoniye Olmayan) Akışkanlar

Viskozite ölçüm tekniklerinin gelişmesiyle, kayma hızının viskoziteye etkisi daha ayrıntılı bir şekilde incelenme imkanı bulmuş ve dispersiyon, emülsiyon ve polimer çözeltileri gibi birçok malzemenin Newtoniye davranıştan saptıkları; dolayısıyla, kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki lineer ilişkinin bozulduğu görülmüştür. (Barnes ve diğ., 1989)

Viskozite, kayma sırasındaki enerji transferi olarak incelenirse, (3.5.) no'lu denklem tanımı, dağılan toplam enerjiyi ifade eder. Akış sadece enerji dağılımı mekanizması

olarak ifade edildiği sürece $\tau/\dot{\gamma}$ oranı sabit kalacak ve orantı sabiti η olacaktır (Alemdar, 2001).

Ancak, enerji, akış sırasında bazı faktörler nedeniyle kaybedilebilir. Örneğin; kil dispersiyonlarında, kil minerali floklarını kırmak ya da aralarında bağlantıları kurmak için ayrıca enerjiye gereksinim olabilir. Bu durumda, yukarıda sözü edildiği gibi, τ ve $\dot{\gamma}$ arasındaki lineer ilişki bozulur. Akış, kayma gerilmesi ve kayma hızı arasında sabit bir orana sahip olmaz ve viskozite kayma hızı ya da kayma zamanı ile değişir. Bu durumda genel viskozite denklemi (3.4.) yeniden düzenlenerek;

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.6.)$$

ifadesi elde edilir. Burada;

n : Akış davranış indeksi (efektif viskozitenin kayma hızı ile düşüşünün katsayısı),

τ_0 : Başlangıç akma gerilim değeri (yield stress)

η : Kayma gerilimine bağlı olarak değişen viskozite'dir.

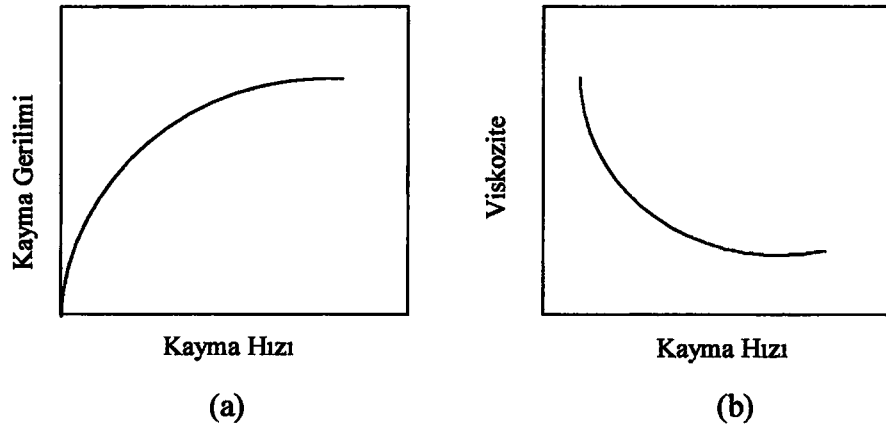
Buna göre; kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki ilişkiye bağlı olarak çeşitli akış davranışları ve kavramları ortaya atılmıştır;

3.2.2.1. Psödoplastik Akış

Artan kayma hızı ile birlikte viskozitede azalma eğilimi gösteren maddelere “psödoplastik” veya “kayma incelmesi”, “incelen akış” (shear thinning) davranımı gösteren maddeler adı verilmektedir. En çok rastlanan Newtoniyen olmayan akış çeşididir. Üs yasası (power-law) eşitliği ile ifade edilir;

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.7.)$$

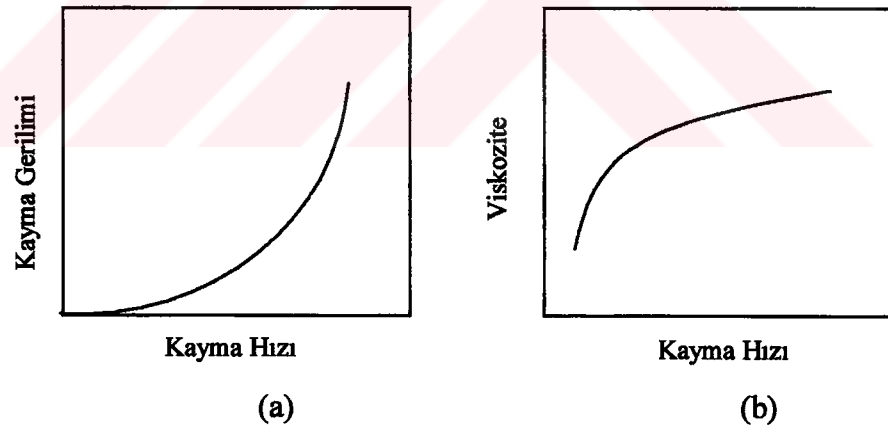
Burada, K ; akışkanın kıvamlılık ölçüsüdür, n ; akış indeksidir. Boyalar, emülsiyonlar, dispersiyonlar ve polimerik çözeltiler bu tür akışkanlara örnek verilebilir. (Barnes ve diğ., 1989; Alemdar, 2001; Yavuz, 1996)



Şekil 3.4. Psödoplastik davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.

3.2.2.2. Dilatant Akış

Psödoplastik akış davranışının tersi bir davranış söz konusudur. Kayma hızının veya zamanının artmasıyla viskozitede artış görülür. Literatürde, “yoğunlaşan akış” veya “kalınlaşan akış” (shear-thickening) terimleri de kullanılabilir. Bu tip akışkanlarda akış davranış indeksi (n) 1’den büyüktür. Örneğin; vinil reçine pastaları, kum-su karışımları dilatant davranış göstermektedirler.



Şekil 3.5. Dilatant davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.

Dilatant akış davranışı, askıda tutulan taneciklerin sıkı dolgulaşmasıyla meydana gelmektedir. yüksek kayma hızlarında, sıvının büyük bir kısmı boşluklarda hapis olmakta ve tanecikler artan kayma hızı ile daha fazla bir direnç göstermektedir (Barnes ve diğ., 1989; Alemdar, 2001; Yavuz, 1996).

3.2.2.3. Plastik Akış

Durgun şartlarda katı gibi bir davranış sergileyen akışkan türüdür. Akmanın başlayabilmesi için etkiyen kayma geriliminin belli bir değere ulaşması gerekir. Akmanın gerçekleşmesi için gerekli olan bu gerilim değeri “akma gerilimi” (yield stress) olarak adlandırılır ve τ_y ile gösterilir. Bu değer aşıldıktan sonra akış, Newtoniyen, psödoplastik veya dilatant davranışları gösterebilir.

Plastik davranış gösteren bir maddenin akış denklemi;

$$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \gamma \quad (3.8.)$$

ile ifade edilir. Burada; η_p , plastik viskozitedir.

Akma gerilimi değeri aşıldıktan sonra akışkanın akış eğrisi lineer bir görünüm almaktadır. Floküle olma eğilimi gösteren taneciklerden oluşan bir süspansiyon için, akma gerilim değeri daha büyük olmaktadır (Eirich, 1956).

Genel viskozite denklemi (3.4.), (3.8.) no’lu denklemde yerine konulursa, plastik akışkanlar için görünür viskozite şu şekilde ifade edilir;

$$\eta = \eta_p + \tau_o / \gamma \quad (3.9.)$$

plastik akış davranışı gösteren maddeler, kendi içinde de farklı davranışlar gösterebilirler. Genel olarak bunlar; Bingham tipi plastik akışkanlar ve Casson tipi akışkanlar olarak ayrılabilirler;

A. Bingham tipi plastik akışkanlar

Kayma gerilimi ve kayma hızı arasında bir oransallık gösteren plastik akışkanlara Bingham tipi plastik akışkanlar denir.

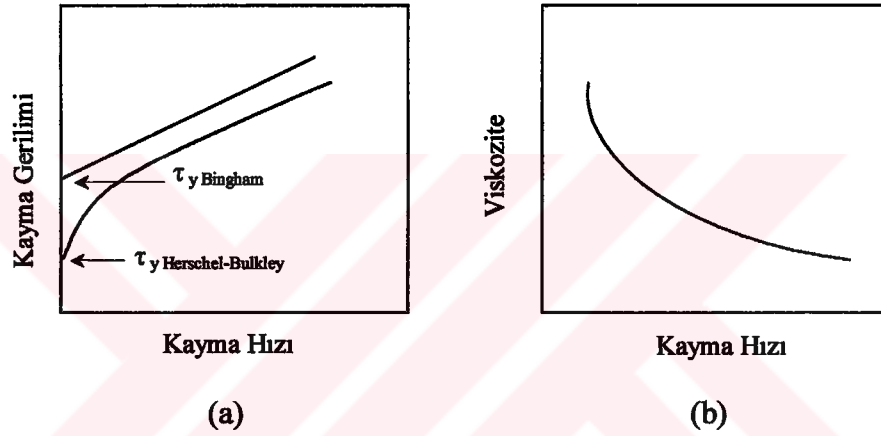
$$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \gamma \quad (3.10.)$$

denklemi ile ifade edilir. τ_y ; akma gerilimi, η_p ; plastik viskoziteyi tanımlar.

Bingham model parametreleri, süspansiyonlar için, katı derişimi ve katı tanecik boyut dağılımı gibi karışımın değişkenleri ile ilişkilendirilebilir. (Eirich, 1956). Akma geriliminin 0.1 Pa'dan düşük olması durumunda, süspansiyonun Newtoniyen akışkan davranımı gösterdiği düşünülebilir.

Bazı plastik akış davranımı gösteren sıvılar, üç parametrelili olan Herschel-Bulkley modeline uygun akış davranımı da gösterebilmektedir. Bu model, genelleştirilmiş Bingham akışkan veya yield-psödoplastik akışkan olarak da adlandırılabilir ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\tau = \tau_y + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.11.)$$



Şekil 3.6. Bingham plastik ve Herschel-Bulkley modeline ait; (a) akış eğrisi, (b)viskozite eğrisi.

B. Casson tipi plastik akışkanlar

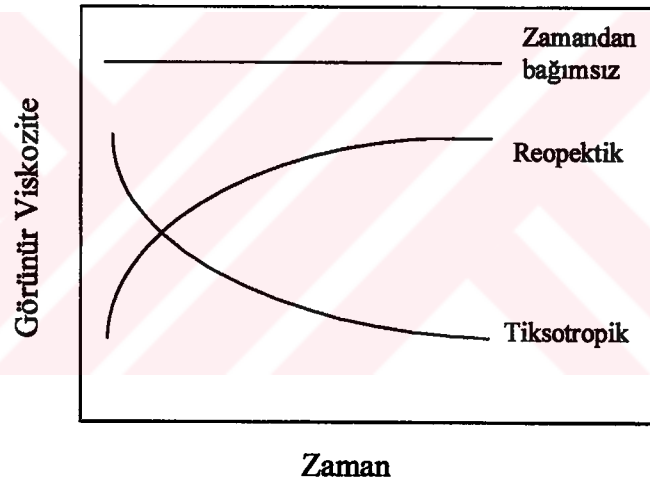
Bu tip akışkanlar, kayma hızı ve gerilimi arasında lineer olmayan bir artış gösteren plastik akışkanlardır.

$$\tau^{1/2} = k_0 + k_1 \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (3.12.)$$

denklemini ile ifade edilir. Burada, k_0 ve k_1 Casson tarafından belirlenen sabitlerdir.

3.2.3. Zamana Bağı Akışkanlar

Kayma hızının sabit tutulması durumunda, kayma geriliminin sabit kalması her zaman mümkün değildir. Ölçülen kayma gerilimi ve viskozite, kayma işleminin uygulandığı süre ile artabilir veya azalabilir. Uygulanan bir kuvvet altında (karıştırma, pompalama, çalkalama veya kayma gerilimi ile) viskozitenin zamanla düzenli bir şekilde azalma gösterdiği ve kuvvetin kaldırılması durumunda yapının tekrar eski haline geldiği akış türüne “Tiksotropi” adı verilir (Barnes ve diğ., 1989; Barnes, 1997; Murray, 1975). Başka bir ifadeyle, süspansiyondaki katı tanelerin çökmeye karşı gösterdikleri direncin, süspansiyonun hareketlenmesiyle azalıp durgun halde iken artması olarak da ifade edilebilir. Bunun tersi durumuna, yani, gerilim altında viskozitenin zamanla düzenli olarak arttığı ve yapının tekrar eski haline geldiği akış türüne de “Reopeksi” veya anti-tiksotropi denir. Bu durum nadiren görülür.



Şekil 3.7. Zamana bağlı akışkanlar için viskozite eğrileri.

Tiksotropi, genelde akışkanın psödoplastik (kayma hızının artmasıyla viskozitenin azalması) davranış gösterdiği durumlarda, reopeksi ise dilatant davranış gösteren akışkanlarda meydana gelmektedir. Bir çok madde ve bazı boya ve pastalar plastik, psödoplastik veya dilatant akış davranışı göstermeleri yanında, tiksotropik davranış da göstermektedir.

Bulk yapısı akış faktörlerinden etkilenen tüm sıvılar aslında tiksotropik davranış gösterebilirler. Çünkü, tiksotropi sadece malzemelerin yapılarının bir durumdan

diğer bir duruma geçişlerinin göstergesidir. Bu değişikliğe neden olan rekabet, akma gerilimlerinin yol açtığı zayıflama ile akış esnasındaki çarpışmaların ve Brownian hareketinin meydana getirdiği gücün bileşkesidir. Brownian hareketi, tiksotropik malzemelerde ancak akış durduğu zaman malzemenin kendini toparlaması olarak etkisini gösterebilmektedir. Tanelerin salkımlaşması ve malzemedeki bulunan liflerin rasgele dağılımı kuvvetli bir yapı oluştururken, akışa paralel lif dizilişi ve tanelerin parçalanarak birbirinden ayrılması bulk yapıyı zayıflatmaktadır (Mewis, 1979).

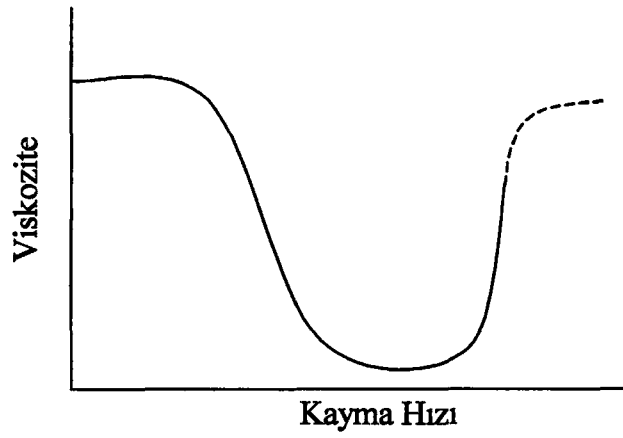
Tiksotropik bir akışkan için, sabit bir kayma hızında yapı bozunmaya uğradığında kayma gerilimi azalır. Bozunan bu yapı, gerilim kaldırılması durumunda kendiliğinden eski haline gelebilir. Farklı şekillere sahip tanecikler, tiksotropik durumun oluşmasına neden olmaktadır. Bu tür akış davranışı en fazla boyalarda olmak üzere, mayonez, mürekkep ve kil süspansiyonlarında görülebilir.

3.3. Süspansiyonların Reolojik Özellikleri

Süspansiyonların reolojik özelliklerinin bilinmesi endüstriyel uygulamalarda önem teşkil etmektedir. Çimento, boya, mürekkep, kil süspansiyonları, birçok ilaç ve temizleyici maddeler süspansiyonlara örnek sayılabilir (Barnes, 1980).

Süspansiyonlar için genel viskozite-kayma hızı ilişkisi Şekil 3.8.'de görülmektedir. Düşük kayma hızlarında Newtoniyen davranış, daha sonra psödoplastik ve tekrar bir Newtoniyen bölge oluşmaktadır. Bazı durumlarda, ilk Newtoniyen bölgede, düşük kayma hızlarındaki viskozite çok yüksek olmaktadır, dolayısıyla, burada bir akma gerilimi oluşabilmektedir.

Süspansiyonda, askıda tutulan madde miktarının ölçüsü olan “faz hacmi (Φ)”, partikül yüzeyi veya agregatlar üzerine etkiyen hidrodinamik kuvvetlerin reolojiye etkilerinden dolayı önemli bir kavramdır. Faz hacmi, süspansiyonların derişimini belirlemede sıkça kullanılan hacim/hacim fraksiyonu olarak ifade edilir (Yavuz, 1996).



Şekil 3.8. Derişik süspansiyonların genel akış eğrisi. (Barnes ve diğ., 1989)

Katı partiküllerin süspansiyonun viskozitesine etkisi ilk olarak Einstein tarafından formüle edilmiştir (Güven, 1993b);

$$\eta = \eta_s (1 + k\Phi) \quad (3.13.)$$

Burada; η , süspansiyonun viskozitesi; η_s , askıda tutulan ortamın viskozitesidir ve k bir sabit olmak üzere, süspansiyonun yoğunluğuna göre değerler almaktadır; seyreltik süspansiyonlar için bu değer 2.5'tir. k katsayısı, gerçek viskozite olarak tanımlanır ve katı partiküllerin spesifik katkısını gösterir.

Gerçek süspansiyonlar, genellikle konsantre olup süspansiyonu oluşturan küresel olmayan partiküller birbirleriyle ve su molekülleriyle etkileşim içindedirler. Buna rağmen, Einstein'ın viskozite eşitliği, etkileşmeyen ve çözünmeyen sert kürelerden oluşan çok özel şartlar için türetilmiştir. Böylece, gerçek süspansiyonların viskozitesinin tanımlanabilmesi için eşitlik polinomsal bir halde yeniden düzenlenmiştir (Alemdar, 2001).

3.3.1. Seyreltik Süspansiyonlar

%10 ve daha düşük faz hacimli süspansiyonlar seyreltik süspansiyonlar olarak tanımlanır ve viskozite eşitliğinde $k=2.5$ 'tir. Buna göre, diğer taneciklerin etkileri ihmal edilmektedir. Tanecikler arası etkileşimin dahil edilmesi durumunda daha kompleks bir hal almaktadır.

3.3.2. Derişik Süspansiyonlar

Derişik süspansiyonların teorik bakımdan incelenmesi daha zordur. Bu nedenle, diğer taneciklerin etkisini hesaba katan bir teknik uygulanmakta veya bilgisayarda modellemeler yapılarak sistem simule edilmektedir.

Derişik süspansiyonlar için süspansiyondaki bütün taneciklerin etkisini, ilave edilen taneciklerin etkilerinin toplamı olarak hesaba dahil eden bir yaklaşım olarak Einstein denklemi yeniden düzenlenmiştir.

$$d\eta = (5 \cdot \eta / 2) \cdot d\Phi \quad (3.14)$$

Burada; $d\eta$, süspansiyonun viskozitesinde (η) faz hacmindeki küçük bir artışın ($d\Phi$) etkisi sonucu oluşan artıştır.

Psödoplastik davranış gösteren sistemlerde indirgenmiş viskoziteler, genellikle viskozite-kayma hızı eğrisinin sıfır kayma hızına ekstrapolasyonu ile veya viskozitenin sabit olduğu çok yüksek kayma hızlarında yapılacak bir ekstrapolasyon işlemi ile hesaplanmaktadır (Blair, 1969).

Agregat oluşturmayan katı taneciklerden oluşan derişik süspansiyonlar, genel olarak dilatant davranışı göstermektedir (Barnes ve diğ., 1989). Dilatant davranışın özel durumları ve şiddeti faz hacmine, tanecik boyut dağılımına ve sürekli fazın viskozitesine bağlıdır. Dilatant davranışın şiddeti, tanecik boyut dağılımının genişletilmesi ile azaltılabilir.

Süspansiyondaki katı partiküllerin miktarı artırıldıkça viskozite artışı ile süspansiyon plastik özellik kazanır. Dolayısıyla, dağılmış faz derişiminin artırılması bir akma geriliminin ortaya çıkmasına neden olmaktadır.

3.3.3. Süspansiyonların Reolojisine Etki Eden Faktörler

Süspansiyonların reolojisine etki eden faktörler genel olarak; partikül konsantrasyonu, morfolojisi, boyutu, yüzey alanı, hidratasyonu gibi tane özellikleri ile partikül etkileşimleri, partikül dinamiği ve süspansiyonun yapısı gibi faktörler olarak sıralanabilir.

Tane konsantrasyonunun artması, süspansiyonun viskozitesinin artmasını sağlar ve akışı zorlaştırır. Bu olayın meydana geldiği faz hacmine maksimum dolgu fraksiyonu (Φ_m) adı verilir ve değeri tanelerin yerleşme durumuna bağlıdır. Ayrıca, tane şekli ve boyut dağılımı ile değişmektedir. Boyutu geniş bir aralıkta değişen dağılımlar, küçük tanelerin, büyük olanların arasındaki boşluklara yerleşmesinden dolayı daha büyük Φ_m değerine sahip olmaktadır. Tanelerin flokülasyonu, düşük bir maksimum dolgu fraksiyonuna yol açabilmektedir (Barnes ve diğ., 1989).

Tane boyutu, süspansiyonun viskozitesine etki eden tane konsantrasyonu, şekli ve tane etkileşimleri gibi faktörlerin katkısını daha da artırması nedeniyle, tane boyutu ve süspansiyon viskozitesi arasındaki ilişkinin doğrudan formüle edilmesi zordur. Yapılan çalışmalarda, viskozitenin tane boyutu ile ters orantılı olduğu görülmüştür. Aynı şekilde, boyut dağılımı da süspansiyonun viskozitesine etki etmektedir. Killerle yapılan deneysel çalışmalar sonucu, tane boyutu artması ile akış parametrelerinin azaldığı gözlenmiştir (Alemdar, 2001). Genellikle, killerin kalınlıkları sabit olmamakta ve değişebilir katyonların cinsine, ortamın pH'sına ve hidrodinamik kuvvetlere bağlı olarak değişmektedir (Alemdar, 2001).

Katı bir tanenin yüzeyi, süspansiyonun akmaya karşı direnç gösterdiği bölgedir. Smektit partiküllerinin yüzey alanları genellikle kenar ve basal yüzey alanları olarak tanımlanırlar. Bentonit gibi ince ve rijit tabakalardan oluşan taneler, akış yönünde kesme kuvvetleri boyunca yönlendikleri zaman akmaya karşı gösterdikleri dirençten dolayı süspansiyonun viskozitesi azalır (Alemdar, 2001). Sepiyolit tipi killerde ise, sepiyolit yapısını teşkil eden iğne şeklindeki lif kümelerinin dağılması ile süspansiyonun viskozitesini artırmakta ve yine aynı şekilde bunların kesme kuvvetleri yönüne paralel dizilmeleri ile viskozite azalabilmektedir

Bentonit türü killerin kenar ve basal yüzeyleri ile tabakalarının arası sulu süspansiyonda hidratasyon kompleksleri oluşturabilmektedir. Kil hidratasyonu, kil tanelerinin efektif faz hacminin artması ve süspansiyon serbest suyu hacim oranının azalması ile açıklanır. Bentonitler, süspansiyondaki büyük miktarda suyu hareketsiz hale getirerek süspansiyonun viskozitesini artırmakta akış davranışı değişebilmektedir (Alemdar, 2001).

4. KİL-SU SİSTEMLERİ

4.1. Süspansiyonda Taneciklere Etki Eden Kuvvetler

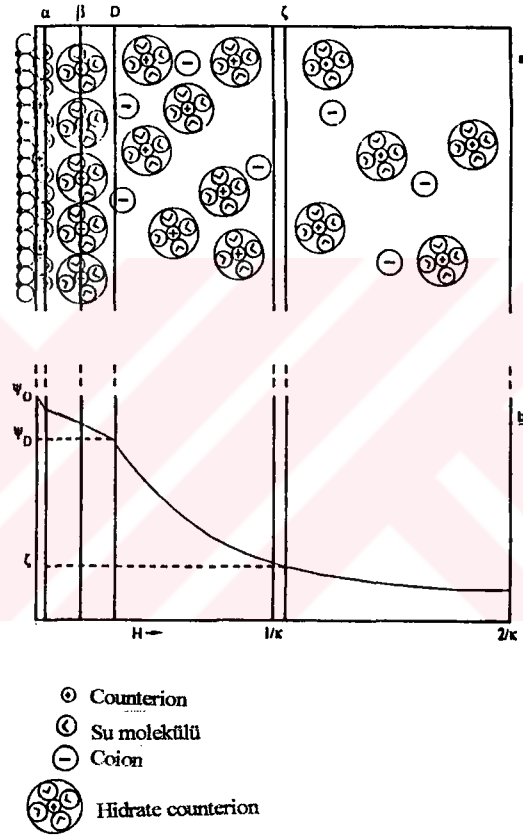
Süspansiyonların reolojik özellikleri üzerinde tanecikler arasındaki etkiyen kuvvetlerin önemi büyüktür. Bu çok çeşitli kuvvetleri iki grupta toplamak mümkündür (Güven, 1993a);

- DLVO kuvvetleri
 - Brownian hareketi ve difüzyon
 - Elektrostatik çift tabaka itmesi
 - Van der Waals çekmesi
 - Born itmesi
- non-DLVO kuvvetleri
 - Hidratasyon kuvvetleri
 - Çekici çift tabaka kuvvetleri
 - Sterik ve entropik itme kuvvetleri

Tanelerin süspansiyonda dağılımları ve reolojik davranışı etkin olarak bu kuvvetlerin dengelenmesi ile ifade edilir.

Genel kabul görmüş olan klasik DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) teorisi, iki tanecik arasındaki net etkileşim enerjisinin, sistemdeki kuvvetlerin (elektrostatik çift tabaka, Van der Waals, Born ve Brownian kuvvetleri) toplamına eşit olduğunu savunmaktadır (Hiemenz, 1986). Bir taneciğin etrafında, yüzeyi elektriksel yük bakımından dengelemek için, yüzeye zıt yüklü iyonlar (counter-ion) yoğunlaşarak bir iyon bulutu oluştururlar (Şekil 4.1.). İki tanecik birbirine yaklaştığında aralarındaki iyon bulutu konsantrasyonunun artmasıyla oluşan osmotik basınç nedeniyle itme kuvveti oluşur ve tanecikler birbirinden ayrılarak uzaklaşır (dispersiyon). Taneciklerin birbirlerinden uzaklaşma mesafesi, “Debye kalınlığı (mesafesi)” veya “çift tabaka” adı verilen, bu iyon bulutunun kalınlığına bağlıdır.

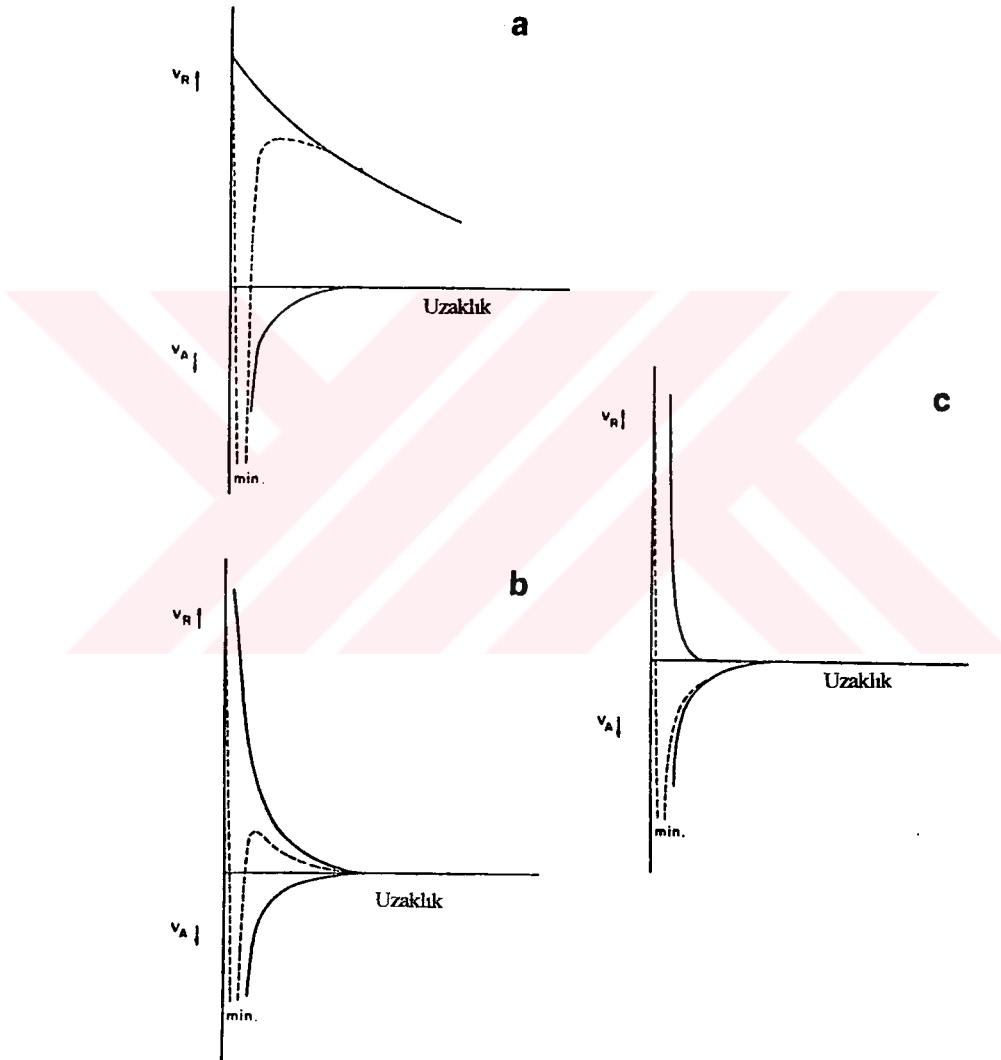
Debye kalınlığı, ortamdaki iyon (elektrolit) konsantrasyonuna bağı olarak değışir. Düşük elektrolit konsantrasyonlarında Debye mesafesi yeterince geniştir, dolayısıyla elektrostatik çift tabaka itme kuvveti, van der Waals çekme kuvvetinden daha etkin olmakta ve tanecikler birbirini iterek dispersiyona neden olmaktadır. Elektrolit konsantrasyonu arttıkça Debye mesafesi kısalır, yani çift tabaka bastırılır. Kritik bir elektrolit konsantrasyonuna ulaşıldığında, artık, van der Waals kuvvetleri, elektrostatik çift tabaka itme kuvvetlerine göre daha etkin hale gelir ve tanecikler arasında birleşmeler (koagülasyon) oluşarak bir ağı yapı kurulmasına neden olur (Hiemenz, 1986; Colic, 1997; Güven, 1993a).



Şekil 4.1. (a) Tanecik-su arayüzeyinde varsayılan tabakalar modeli, (b) Yüzeyden uzaklığa bağı olarak yüzey ve zeta potansiyellerin şematik gösterimi. (α : Helmholtz tabakası; β : Hidrate katyon tabakası; ψ : Yüzey potansiyeli; ξ : Ölçülebilen potansiyel; $1/\kappa$: Debye mesafesi) (Güven, 1993a).

Tanecikler arasındaki DLVO kuvvetleri, potansiyel enerjisi diyagramlarıyla açıklanabilmektedir (Şekil 4.2.). Bu kuvvetler, taneciklerin birbirlerinden uzaklık

durumlarına göre değişim gösterirler. Taneciklerin arasındaki mesafe arttıkça her iki etkileşim enerjisinde de (itme ve çekme enerjileri) azalma olmaktadır. Şekil 4.2a'da görüldüğü gibi, düşük elektrolit konsantrasyonlarında, net potansiyel eğrisi, yüzeye yakın yerlerde bir minimum (maksimum çekme) vermekte ve daha uzak bir mesafede enerji bariyeri oluşturarak taneciklerin birleşmesini engellemektedir. Konsantrasyon artırıldıkça, elektrikselsel çift tabakanın bastırılması nedeniyle itme kuvvetleri zayıflamakta ve enerji bariyerinin büyüklüğü azalmaktadır (Şekil 4.2b). yüksek elektrolit konsantrasyonlarında ise taneciklerin birleşmesini engelleyen enerji bariyeri kaybolarak çekme kuvvetleri etkin hale gelir (van Olphen, 1993).



Şekil 4.2. Tanecikler arasındaki uzaklığa bağlı olarak etkileşim enerji diyagramları; (a) Düşük elektrolit konsantrasyonunda, (b) Orta konsantrasyonda elektrolit varlığında, (c) Yüksek elektrolit konsantrasyonunda (V_R : itme enerjisi; V_A : çekim enerjisi) (van Olphen, 1993).

Sistemde sürekli mevcut olan Brownian (ısı) düzensiz kuvveti (Brownian randomising force) önemli ölçüde boyuta bağlıdır ve 1 μm 'nin altındaki tanecik boyutunda büyük etkiye sahiptir. Agregatların oluşması, sürekli fazın bir kısmının bu agregatlar içinde kalarak tanecikler arasında etkin faz hacminin büyümesine neden olmaktadır. Bu durum, taneciklerin oluşturduğu faz hacminden beklenen viskozite artışına ilave bir artış sağlamaktadır. Agregat olmuş süspansiyonlar bir kuvvete maruz kaldığında, agregatlar deforme olur ve gerilimin yeterince büyük olması durumunda ilk boyutlarına parçalanırlar. Yapının bozulması ve yeniden yapılanması zaman alır. Bu durumda tiksotropik davranış ortaya çıkar. Agregatın yeniden yapılanmasındaki itici kuvvet Brownian harekettir ve tanecik boyutundaki azalmaya bağlı olarak artmaktadır. Böylece, büyük taneciklere sahip sistemlerin viskozitesinin yeniden eski haline gelmesinin, küçük taneciklere sahip sistemlere göre daha yavaş olması beklenmektedir. Ayrıca, büyük taneciklere sahip sistemler, uygulanan kuvvet altında daha hızlı parçalanmaktadır (Barnes ve diğ., 1989).

Hidratasyon kuvvetlerinin varlığı, su içerisinde tanecikler arasındaki etkileşimlerde, kısa mesafelerde (yaklaşık 5 nm) klasik DLVO teorisindeki sapmalar sebebiyle, Israelachvili tarafından bulunmuştur. Tanecik yüzeyinde çok iyi bir şekilde yapılan su moleküllerinin, diğer taneciğin veya iyonun yüzeye adsorbe olabilmesi için yüzeyden koparılması gerekmektedir ve bunun için belli bir enerjiye ihtiyaç duyulur. Suyun yüzeyden koparılması için gerekli enerjiye sahip olmayan iyon veya tanecikler, diğer tanecik veya iyonlarla birleşme sağlayamaz ve birbirlerinden ayrı kalmasına sebep olur, böylece bir itme kuvveti açığa çıkar (Hiemenz, 1986; Güven, 1993a).

Bu kuvvetlerin haricinde, hidrofilik tanecikler arasında, Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi çift değerlikli iyonların neden olduğu, van der Waals kuvvetlerinden daha etkin olabilen kuvvetler mevcuttur. Bu “ara tabaka çekici kuvvetler”, özellikle kil minerallerinde, silika tabakalarını birarada tutan en etkin kuvvetlerdir. Ayrıca, bazı sistemlerde, tanecik yüzeyine adsorbe olan uzun zincirli polimerler, taneciklerin birbirinden ayrı kalmasını sağlayan “sterik itme” kuvvetlerini doğurur. Polimer zincirleri, taneciklerin hareketini sınırlayarak diğer taneciklerin kendisine yaklaşmasına engel olur (Güven, 1993a).

4.2. Kil-Su Sistemleri

Küçük tanecik boyutu, geniş yüzey alanı, yüzey yükü ve değişebilir katyonlara sahip olması nedeniyle kil mineralleri sulu ortamda kolloidal bir davranış gösterir. Kil süspansiyonları, dört bileşenden ibaret bir sistem olarak düşünülebilir (Güven, 1993a);

- Kil tanecikleri,
- Su molekülleri,
- Katyonlar,
- Anyonlar.

Bu bileşenler, kil süspansiyonlarının yapısal, elektriksel ve diğer fiziksel karakteristiklerine bağlı olarak, reolojik ve kolloidal davranışını belirler. Bunun yanı sıra, kil süspansiyonlarının akış davranışlarına birçok faktör etki etmektedir (Lucham ve Rossi, 1999; Güven, 1993a);

- Kil konsantrasyonu doğal olarak reolojik özellikleri artırır.
- Kil taneciklerinin morfolojisi (boyut, şekil) ve yüzey alanı reolojik özelliklerini etkilemektedir.
- Tanecik üzerindeki (-) ve (+) yük dağılımları ve çift tabaka yapısından dolayı akma gerilimi ve viskozite, süspansiyonun pH değişimi ve elektrolit konsantrasyonu ile değişir.
- Elektrolit tipine ve değişebilir iyonların özelliklerine göre de kilin reolojik davranışında değişimler olabilir.
- Tanecikler arasındaki etkileşim enerjisindeki değişimler (itme ve çekme kuvvetlerinin yoğunluğu) ve buna bağlı olarak tanecikler arasında oluşan birleşme tipleri akma gerilimi ve viskoziteyi etkilemektedir.
- Kil taneciklerinin mikro-yapısı ve mikro-gözenekler reolojik davranışını etkileyebilmektedir.
- Sıcaklığın artışı, süspansiyonun akış özelliklerini etkileyen bir başka faktördür.
- Basınçla birlikte suyun viskozitesinin artması ve kil ve suyun sıkışmasından dolayı, basınç da kil süspansiyonlarının akış özelliklerine etki eder.

Kil mineralleri, sulu ortamda, çeşitli kuvvetler altında, birbirleri ile, su molekülleri ile ve diğer katkı maddeleriyle çeşitli şekillerde etkileşim gösterirler.

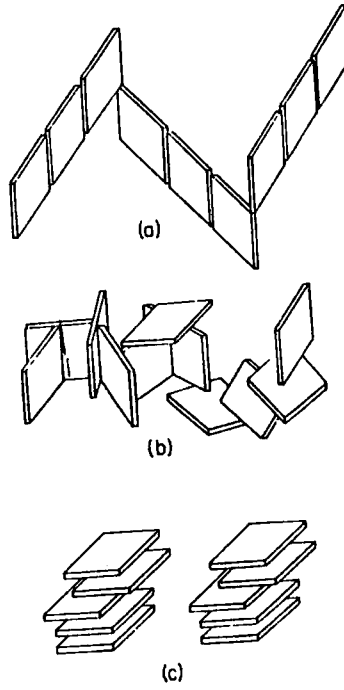
Kil-su sistemlerinde meydana gelen etkileşim tipleri ile mekanizmaları ve buna bağlı olarak reolojik davranışları, özellikle kaolin ve smektit gurubu bentonit türü tabaka yapılı killeri üzerinde ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır. Fakat, iğne-yapılı atapulgit ve sepiyolit türü killeri için partiküller arasında nasıl bir etkileşim olduğu ve reolojik davranışı kesin olarak bilinmemekle beraber, çalışmamızda bu mekanizma açıklanmaya çalışılmıştır.

Kil süspansiyonları, diğer birçok inorganik maddelerin süspansiyonlarına göre daha komplike bir yapıdadır. Taneciklerin, tabaka, prizmatik, fiber gibi farklı şekil ve orantısız boyutlarda olması, yüzeylerde negatif ve kenarlarda pozitif yüklü zıt işaretli elektriksel çift tabakaların varlığı, sistemi komplike hale getiren en önemli faktörlerdir (van Olphen, 1993).

Kil süspansiyonlarında, kolloidal kil tanecikleri arasında, Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi, genel olarak muhtemel üç tip etkileşim görülür (van Olphen, 1993; de Kretser ve diğ., 1998; Abend ve Lagaly, 2000; Luckham ve Rossi, 1999; Ece ve diğ., 1999; Missiana ve Adell, 2000). Bunlar;

- Yüzey (-)/yüzey (-) etkileşimi (YY),
- Kenar (+)/yüzey (-) etkileşimi (KY),
- Kenar (+)/kenar (+) etkileşimi (KK),

Bu dizilimler, van der Waals ve elektriksel çift tabaka kuvvetlerinin farklı şiddetlerde olmasının sonucu gerçekleşmektedir. KK ve KY birleşmeleri hacimsel bir artış sağlarken YY birleşmeleri kalın tabakaların oluşmasına neden olur. Kenar yükleri, pH veya elektrolit gibi katkıların adsorpsiyonu ile değiştirilmedikçe, taneciklerin zıt yüklere sahip olmalarından dolayı sistemde KY birleşmeleri oluşur. Bu nedenle, tuzsuz (elektrolitsiz) süspansiyonlarda genellikle bu tip birleşmeler görülür ve daima stabil bir haldedir. KY dizilimi durumunda “card-house” yapısı (van Olphen, 1993) veya “H” tipi bir ağ sistemi kurulur. Bu sayede, süspansiyonun reolojik özelliklerinde artış sağlanır. Sistemin akma gerilimi, bu birleşmelerin kuvvetini ve miktarını belirleyen bir ölçüdür.

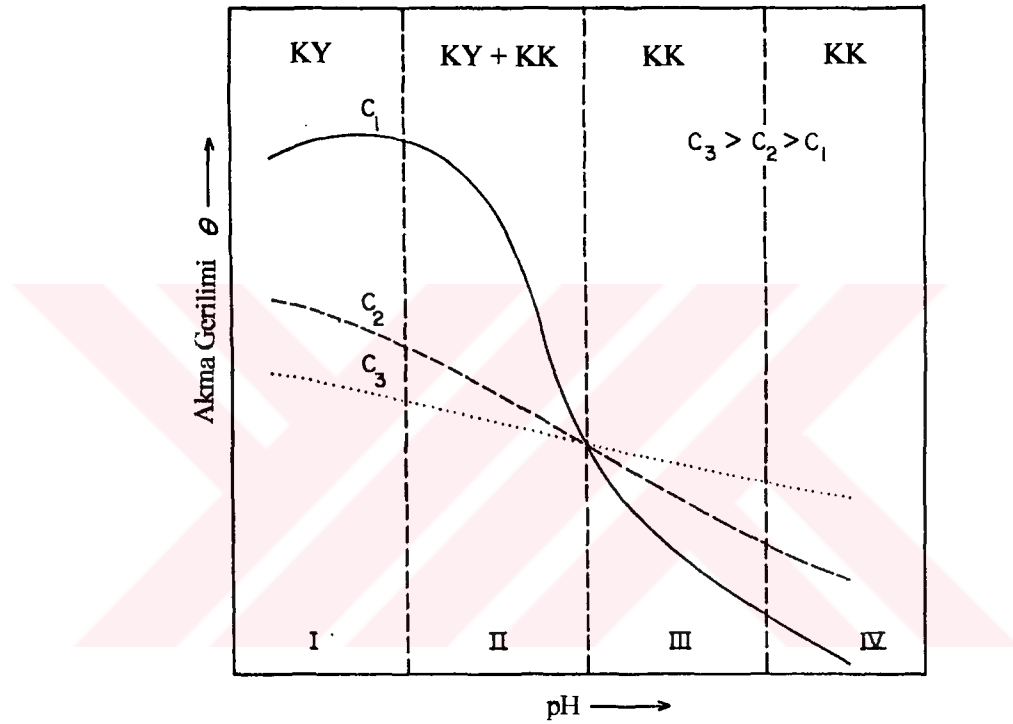


Şekil 4.3. Tabaka yapılı kil tanecikleri arasındaki muhtemel dizilimler, (a): kenar-kenar (KK), (b): kenar-yüzey (KY), (c): yüzey-yüzey (YY) (Low, 1993).

Kil-su sistemlerinde, sıfır yük noktası altındaki pH değerlerinde, kil taneciklerinin pozitif yüklü olan kenarları ile negatif yüklü olan yüzeyler arasında çift tabaka çekme kuvvetleri neticesinde KY birleşmeleri gerçekleşir. Sıfır yük noktası üstündeki pH değerlerinde, kenarlardaki net yük dağılımı negatif olmakta ve itme kuvvetleri ile tanecikler birbirinden uzaklaşarak ayrılmaktadır. (Low, 1993; Missana, 2000).

Kil süspansiyonlarının akış davranışları üzerinde yapılan bir çalışmada (Rand ve Melton, 1977) farklı elektrolit konsantrasyonlarında pH'ya göre akma gerilimleri diyagramı çizilmiş ve tanecik etkileşimleri açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil 4.4.). Diyagramın I. bölgesinde, (+) yüklü kenarlar ile (-) yüklü yüzeyler arasında van der Waals kuvvetlerinden daha etkin olan çift tabaka çekme kuvvetleri nedeniyle KY birleşmeleri ile ağ yapı oluşmuş ve dolayısıyla akma gerilim değerini yükseltmiştir. II. bölgede, pH'nın artmasıyla birlikte kenarlardaki (+) yük miktarı azalmakta, böylece çift tabaka çekme kuvveti zayıflamaktadır. Sistemde, bazı tanecikler arasında KK birleşmeleri oluşmaktadır. Bu durumda, ağ yapının stabilitesi bozulmakta ve akma gerilim değeri düşmektedir. III. bölgede ise, pH değerinin,

kenar yüklerini negatif yapacak kadar artması durumunda, sistemde, van der Waals çekme ve çift tabaka itme kuvvetleri görülür. IV. bölgede, yüksek pH değerlerinde, kenarlardaki negatif yük miktarı artmakta ve çift tabaka itme kuvvetleri, van der Waals çekme kuvvetlerine göre daha etkin hale gelmektedir. Bu durumda, tanecikler birbirinden uzaklaşarak ayrılır ve ağ yapı bozularak akma gerilim değeri sıfıra yaklaşır. Aynı sistemde, elektrolit konsantrasyonu artırılmasıyla çift tabaka bastırılmaktadır. Böylece, sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde, çift tabaka çekme kuvveti; sıfır yük noktasının üstündeki pH değerlerinde ise çift tabaka itme kuvveti azalmaktadır (Low, 1993).



Şekil 4.4. Farklı elektrolit konsantrasyonlarında kil süspansiyonlarının pH'ya göre akma gerilimi diyagramı ve tanecik etkileşimleri (C: Elektrolit konsantrasyonu) (Low, 1993).

Montmorillonit türü tabaka yapılı killerde genellikle, düşük tuz konsantrasyonlarında viskozite ve akma gerilimi düşerek bir minimum vermekte, tuz konsantrasyonunun artırılmasıyla tekrar yükselmektedir. Düşük tuz konsantrasyonlarında, kenar ve yüzey çift tabakaları bastırılmakta ve "H" şeklindeki birleşmelerden ziyade YY itmeleri daha etkin hale gelmektedir. Tuz konsantrasyonu artırıldıkça, çift tabakalar daha da bastırılmakta ve itme kuvvetleri etkinliğini yitirmektedir. Böylece KK ve

KY birleşmeleri oluşur ve dolayısıyla akma gerilimi ve viskozite yükselmektedir (van Olphen, 1993).

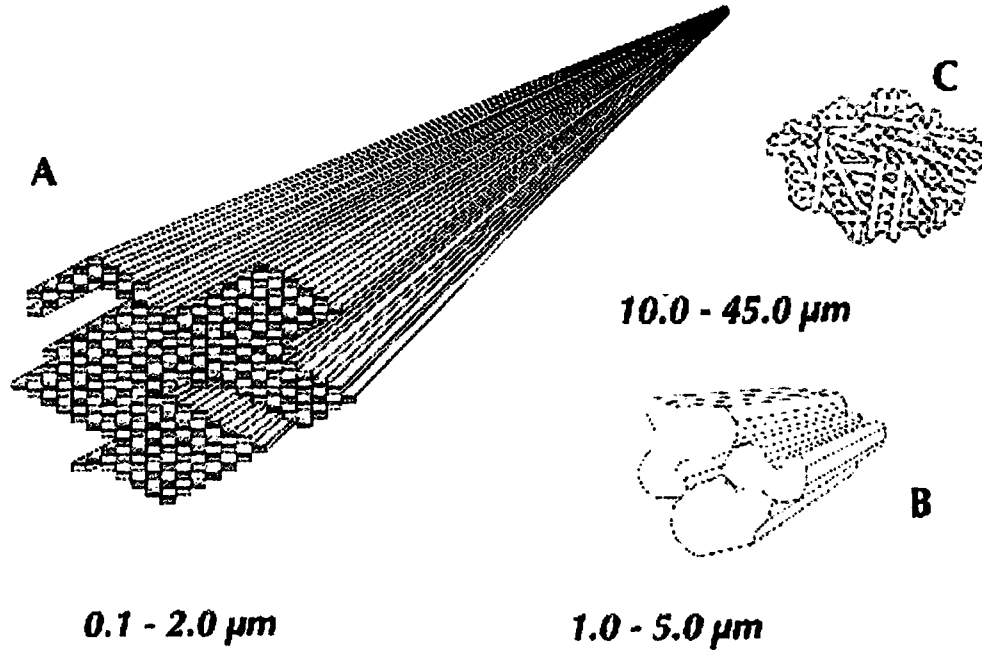
Kaolin ve illit süspansiyonlarında, elektriksel çift tabaka kadar tanecik boyutu ve şekli de reolojik davranışlarında önemli rol oynamaktadır (Yuan ve Murray, 1997). Kaolin süspansiyonlarında artan tuz konsantrasyonu ile birlikte YY birleşmeleri hakim olmaktadır. Bu durumda, ağırlaşan ve kalınlaşan taneciklerin kolaylıkla üç boyutlu bir ağ yapı oluşturması mümkün değildir ve ağırlıklarından dolayı çökerler. Bu nedenle, başlangıç akma gerilim değerleri yüksek olmasına rağmen daha sonra düşerek sabit bir seviyeye ulaşmaktadır (van Olphen, 1993; Mögel ve diğ., 1993). İllit süspansiyonlarının davranışı ise montmorillonite benzer, fakat tuz ilavesine karşı daha hassastır (van Olphen, 1993).

Kil tanecikleri arasındaki etkileşimlere ve reolojik özelliklerine, kilin değişebilir katyonlara sahip olması ve hidratasyonu da önemli rol oynar. Su molekülleri, porlardan içeri girerek veya tabakalar arasına nüfuz ederek kilin şişmesine neden olabilmektedir (Güven, 1993a). Montmorillonitin yapısında bulunan Al^{+3} iyonları ortamda bulunan diğer katyonlarla yer değiştirmesiyle negatif yükler açığa çıkar ve bu yükler yine diğer katyonlarla telafi edilir. Ara tabakalara yerleşen iyonların Na^{+} veya Li^{+} gibi kolay hidrate olabilen iyonlar olması, kil tabakalarının ozmotik olarak şişerek tabakalarının ayrılmasına ve dağılmasına neden olur. Böylece ortama birçok küçük tanecik çıkar. Bu taneciklerin (tabakaların) artan yüzey alanına ve asimetrik dizilimlerine bağlı olarak, suyun kil tarafından bağlanması daha da artar ve kilin jelleşmesi sağlanır. Tanecikler arasındaki elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri, tanecikleri dengede tutarak jel yapının sürekliliğini sağlar (Simonton ve diğ., 1988; Ece ve diğ., 1999; Abend ve Lagaly, 1999).

Killerde şişme derecesi, katyonun hidratasyon enerjisine bağlıdır. Dolayısıyla, hidratasyon enerjisinin, kil tabakaları arasındaki elektrostatik çekimi yenecek kadar büyük olması gerekmektedir. Fakat, çift değerlikli iyonların hidratasyon enerjilerinin tek değerlikli iyonlardan fazla olmasına (Conway, 1981) rağmen şişmeye neden olmazlar. Muhtemelen, bu iyonlar tabakaları birbirine bağlayarak koagüle olmasını sağlamaktadır (Simonton ve diğ., 1988).

Atapulgit ve sepiyolit türü killeri, smektit grubu tabaka yapılı killerden farklı olarak, anizometrik (dağınık) ve iğne şekilli bir yapıya sahip olup lif kümeleri (fiberler) oluşturan aglomeralar halinde bulunmaktadır (Şekil 4.5.). Yüzey özellikleri ile birlikte, sepiyolit bu eşsiz morfolojik yapısı, reolojik özelliklerini belirleyen en önemli unsurlardır. Bu lif kümeleri, mekanik bir karıştırıcı vasıtasıyla, suda veya diğer polar çözücülerde dağıldığı zaman iğne şeklindeki lifler açılarak suyu veya çözücüyü hapseden dağınık ağ şeklinde bir yapı oluşturmaktadırlar. Buna göre, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli ve daha stabil süspansiyonlar elde edilebilmektedir. Suyun büyük bir kısmı, tanecikler arasında tutulur ve taneciklerin iç ve dış boşluklarına adsorbe olur. Sepiyolit yüzeyindeki silanol grupları sayesinde, tanecikler arasındaki van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları ile bu yapının oluşması sağlanır. Süspansiyon içinde dağınık bir halde olan sepiyolit tanecikleri, birbirlerini desteklemek suretiyle çökmelerini engellemektedir (Santaren, 1993; Simonton ve diğ., 1988).

Bentonit türü killerin aksine, sepiyolit iyon değiştirme kapasitesi azdır. Birbirlerine Si-O-Si bağlarıyla tutunan fiberlerin birbirlerinden ayrılması, bentonitte olduğu gibi, yerdeğiştiren aratabaka katyonlarının hidratasyonu sonucu gerçekleşmez (Simonton ve diğ., 1988). Birbirlerine, silanol grupları sayesinde, van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları ile sıkıca bağlı olan fiberler ancak mekanik yollarla birbirlerinden ayrılabilir. Bu nedenle, sepiyolit jelleşebilmesi için herhangi bir iyon ilavesi, taneciklerin ozmotik olarak şişmesi veya iyon değişimin olması gerekmemektedir. Bu özellikleri sayesinde, sepiyolit, reolojik açıdan, diğer kil türlerine göre üstünlük sağlamaktadır (Santaren, 1993; Simonton ve diğ., 1988).



Şekil 4.5. Sepiyolit yapıasını teşkil eden fiberlerin şematik gösterimi.; (a): tek bir fiberin yapısı, (b): birkaç fiberin birlikte bağ oluşturması, (c): bağların biraraya gelmesiyle oluşan fiber (lif) kümesi.

Sepiyolit ve atapulgit türü killerin, tanecikleri arasındaki etkileşim ve jelleşme mekanizması henüz tam olarak anlaşılmış olmamasına rağmen, fiberlerin üzerindeki silanol guruplarının, fiberleri birarada tutması açısından önemli rol oynadığı ve reolojik özelliklerine etki ettiği düşünülmektedir. Ayrıca, fiber uzunluklarının da önemli bir parametre olduğu, nitekim, uzun fiberli sepiyolitlerin daha yüksek viskozite değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Simonton ve diğ., 1988).

5. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, deneylerde kullanılan hammadde, cihazlar, kimyasal maddeler ve diğer ekipmanların tanıtımı yapılmıştır.

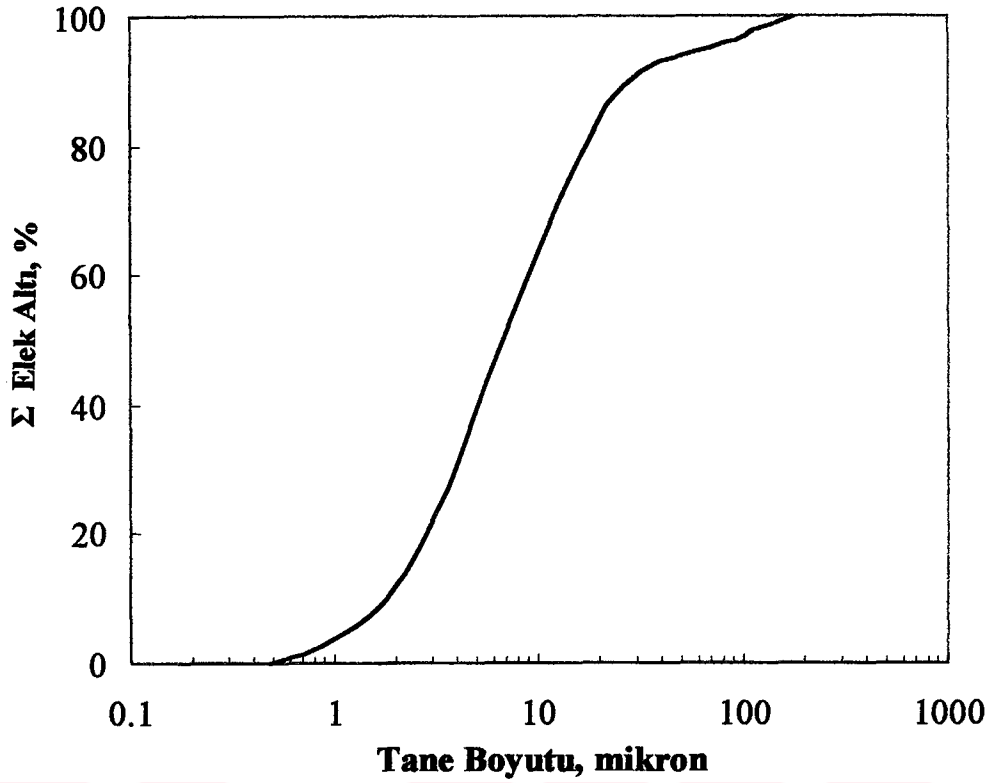
5.1. Kullanılan Malzemelerin Tanımı

Deneylerde, hammadde olarak, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesinde faaliyet gösteren SEPKO firması tarafından üretilmiş olan mikronize kahverengi sepiyolit, kuru olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kahverengi sepiyolit kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan kahverengi sepiyolit kimyasal analiz sonuçları.

Bileşik (%)	Sepiyolit (SEPKO)
SiO ₂	52.33
Al ₂ O ₃	4.21
Fe ₂ O ₃	1.19
MgO	15.23
CaO	3.31
Na ₂ O	0.26
K ₂ O	0.74
TiO ₂	0.30

Kullanılan sepiyolit yüzey alanı B.E.T. tekniği ile 50.5 ± 2 m²/g olarak tayin edilmiştir. Numunenin tane boyutu dağılımı analizleri için Malvern-Zetasizer-3 cihazı kullanılmıştır. Cihaz, bir laser kaynağından çıkan ışının süspansiyon üzerine düşürüldüğünde saçtıkları ışın miktarından hareketle 5 nm ve 5 µm arasında tane boyut analizi yapabilmekte ve boyut dağılımını değer ve şematik olarak vermektedir. Şekil 5.1.'de sepiyolit numunesinin elek altı eğrisi görülmektedir.



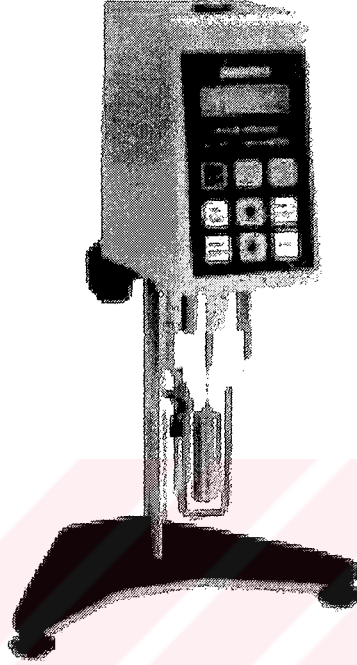
Şekil 5.1. Sepiyolit numunesinin elek altı eğrisi.

Buna göre, malzemenin D_{50} boyutu $6.86 \mu\text{m}$, D_{10} boyutu $1.81 \mu\text{m}$ ve D_{90} boyutu $28.12 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. Malzemenin yoğunluğu ise 1.0 gr/cm^3 olarak tayin edilmiştir.

Sepiyolitın yapısını teşkil eden lif kümelerinin dağılmasını ve jelleşmesini sağlamak amacıyla Waring Co. tarafından üretilmiş olan yüksek devirli (max. 22,500 dev/dak) laboratuvar ölçekli mekanik bir karıştırıcı (blender) kullanılmıştır. Sepiyolit süspansiyonları, karıştırıcının 50 ve 1000 ml'lik çelik kaplarında hazırlanmıştır.

Viskozite ölçümleri, döner diskli viskozimetre sınıfına giren, Brookfield Engineering Laboratories Inc. tarafından üretilmiş olan programlanabilir Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre ile yapılmıştır. Süspansiyonun, belli bir hızda dönen diske karşı gösterdiği direncin cihaz tarafından algılanmasıyla viskozite ölçümleri gerçekleştirilmektedir. Viskozimetre, ölçüm sırasında, o andaki kayma gerilimine karşılık gelen viskozite değerini okuyabildiği için, elde edilen viskozite değerlerine "görünür viskozite" denir. Verilerin toplanması ve değerlendirilmesi için, yine Brookfield Engineering tarafından geliştirilen Wingather V1.1. adlı bilgisayar

programı kullanılmıştır. Brookfield viskozimetreleri, bilim çevrelerince, birtakım özellikleri nedeniyle güvenilirliği tartişılmasına rağmen, reolojik ölçümler için kullanılan en yaygın ve pratik viskozimetre konumundadır.



şekil 5.2. Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre.

Deneylerde elektrolit olarak +1 ve +2 ve +3 değerlikli iyonların tuzları kullanılmıştır. Bu kimyasalların teknik özellikleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 5.2. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Kimyasal Adı	Formülü	Mol Ağırlığı gr/mol	Safılık Derecesi %	Üretici Firma
Sodyum Klorür	NaCl	58.44	99	Aldrich-Chemie
Potasyum Klorür	KCl	74.56	99.5	Merck
Lityum Klorür	LiCl	42.39	98	Fluka-Chemie
Sezyum Klorür	CsCl	168.36	99	Fluka-Chemie
Amonyum Klorür	NH ₄ Cl	53.49	-	Aldrich-Chemie
Magnezyum Klorür	MgCl ₂ .6H ₂ O	203.31	99	Fluka-Chemie
Kalsiyum Klorür	CaCl ₂ .2H ₂ O	147.02	99	Fluka-Chemie
Baryum Klorür	BaCl ₂ .2H ₂ O	244.28	99	Merck
Alüminyum Klorür	AlCl ₃	133.34	98	Riedel de Haen

5.2. Yöntemler

5.2.1. Süspansiyonların Hazırlanması ve Viskozite Ölçümleri

Süspansiyonların hazırlanması için öncelikle endikasyon ölçümleri yapılmış ve bu doğrultuda süspansiyonlar hazırlanmıştır. Süspansiyonların hazırlanmasında ham (hiç bir işlem görmemiş) sepiyolit ve saf su kullanılmıştır.

Katı oranı, literatür bilgileri doğrultusunda (Santaren, Tolsa), %3 (ağ./ağ.) olarak alınmıştır. Yapılan endikasyon çalışmaları neticesinde, sepiyolit yapısını oluşturan lif kümelerinin açılarak suyun içinde dağılmasını ve dolayısıyla jelleşmesini (kıvamlanmasını) sağlamak için süspansiyonların mekanik bir karıştırıcıda yüksek devirde belirli bir süre karıştırılması gerektiği tesbit edilmiştir. Bu nedenle, süspansiyonların kıvamlandırılması için ilk olarak karıştırma devri ve süresi optimize edilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları Bölüm 6.1.'de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Elektrolitin reolojik davranışındaki etkilerinin incelenmesi için yapılan deneylerde öncelikle, Tablo 5.2.'de belirtilen kimyasallar ile 10⁻¹ veya 10⁻² M'lık stok çözeltiler hazırlanmıştır. Elektrolit varlığında viskozite ölçümleri için, önce, bir beher

içerisinde tuz konsantrasyonu 242.5 ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Karıştırma (kıvamlama) kabına alınan bu çözeltinin içerisine 7.5 gr sepiyolit ilave edilerek %3 katı konsantrasyonuna getirilmiş ve 17,500 dev/dak sabit karıştırma hızında 10 dakika boyunca karıştırılarak kıvamlanması sağlanmıştır.

Kıvamlandırma esnasında, yüksek devirde karıştırma nedeniyle süspansiyon bir miktar ısı kazanmaktadır (35-40 °C). Bu nedenle, kıvamlandırılan süspansiyonlar viskozite ölçümleri öncesinde yaklaşık 10 dakika boyunca oda şartlarında bekletilerek sıcaklığın düşmesi sağlanmış ve süspansiyonların 25±1 °C’de viskozite ölçümleri yapılmıştır.

Viskozite ölçümleri, Brookfield RVDV-II+ model viskozimetre ile iki ayrı metotla yapılmıştır. Birinde, süspansiyonlar % 3 katı oranında 500 ml olarak hazırlanmış ve viskozite ölçümleri 600 ml’lik beher içerisinde RV2 no’lu mülle yapılmıştır. Bu şekilde alınan ölçümler sadece görünür viskozite değerleridir. Diğer metod ile yapılan viskozite ölçümleri, Brookfield firmasının küçük hacimli numuneler için geliştirilen hücre içerisinde SC-21 no’lu silindir-konik şekilli bir mülle yapılmıştır. Ölçümler için 8 ml süspansiyon yeterli olmaktadır. Bu ölçümlerde görünür viskozitenin yanısıra kayma gerilimi ve kayma hızı değerleri de elde edilebilmiş ve böylece verilerin analizi mümkün olmuştur. Kıvamlandırılan sepiyolit süspansiyonları, zamana bağlı bir akış türü olan tiksotropik özelliğe sahip olmasından dolayı, viskozite ölçümleri zamana göre yapılmış ve genellikle 30 dakika boyunca ölçümler alınarak 15. dakikadaki viskozite değerleri kullanılmıştır. Süspansiyonun viskozite ölçümü için konulduğu hücrenin çevresinde su dolaşımını sağlayan bir donanım olmasından dolayı, sabit sıcaklıkta su dolaşımını sağlanarak ölçüm sırasında süspansiyon ısısının dengede kalması sağlanmıştır (25±1 °C).

5.2.2. Elektrokinetik Özelliklerin Tespiti

Katı bir madde su içine konulduğu zaman, ortamda başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve sudaki H⁺ ve OH⁻ iyonları nedeniyle katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır. Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen ve çeşitli iyonları ihtiva eden çözeltinin birbirine nazaran hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Yüzey ve zeta

potansiyeli, elektriksel çift tabaka, Stern düzlemi, yaygın ve çift tabaka gibi olaylar elektrokinetiğin temel elemanlarıdır.

Her tane, potansiyeli tayin eden iyonlar (counterions) nedeniyle, sıvı içerisinde bir elektrik yüküne sahiptir. Bu sayede, taneler birbirlerini iter veya çekerler. Sıvı içerisinde, genel olarak katyonlar ve anyonlar bir denge halindedir. Tane yüzeyinde katyonlar en yoğun şekilde yer alırlar. Tane yüzeyinden itibaren bir molekül kalınlığındaki tabakaya “Stern tabakası”; bu noktadan başlayıp anyon ve katyonların dengeye ulaştığı mesafeye kadar olan tabakaya “Yaygın tabaka (diffuse layer); her ikisinin de birlikte olduğu sisteme ise “Elektriksel çift tabaka” denir.

Katı yüzeyinin ölçülebilen elektrik yüküne “elektrokinetik potansiyel” veya “zeta potansiyel (ζ)” adı verilir. Bu potansiyel, tane yüzeyinden bir molekül kalınlığı uzaklıkta bulunan ve Stern düzlemi olarak adlandırılan hayalî kesme düzleminde ölçülebilen potansiyeldir (Sabah, 1998).

Zeta potansiyel ölçümleri, mikro işlem donanımlı mikroeletroforesis yöntemi ile çalışan Zeta Meter 3.0. cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak, zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir.

Zeta potansiyel ölçümleri için; katı oranı % 3 olacak şekilde, 1.5 gr sepiyolit numunesi 50 ml saf su içerisinde 10 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra süspansiyonun pH değerleri (ilk pH) ölçülüp santrifüj işlemiyle katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Üstte kalan berrak kısım alınarak Zeta Meter cihazının pleksiglastan imal edilmiş olan hücresi içerisine koyulur. Santrifüj işleminden sonra altta kalan katı kısımdan (sepiyolit) spatula ile bir kaç mg alınarak hücre içerisindeki berrak sıvı üzerine ilave edilir. Hücrenin elektrot uçları takılarak cihaza yerleştirilir ve akım verilerek ölçümler yapılır. Her süspansiyon için ortalama 10 ölçüm yapılmış ve elde edilen zeta potansiyel değerlerinin cihaz tarafından belirlenen ortalaması ve standart sapması kaydedilmiştir. Zeta potansiyel ölçümlerinden hemen sonra hücre içerisindeki süspansiyon alınarak nihai pH'ları ölçülerek kaydedilmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri vasıtasıyla, tek ve çok değerlikli iyonların sepiyolit zeta potansiyeline etkisi belirlenmiştir. Bunun için; Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının klorürlü tuzlarının (Tablo 5.2.) değişik konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri kullanılmıştır. Her iyon ve konsantrasyon için aynı işlemler

tekrarlanmıştır. Bütün bu işlemlerin oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) yapılmasına özen gösterilmiştir.

5.2.2. Adsorpsiyon Testleri

Sepiyolitin reolojik özelliklerinin belirlenmesinde elektrolit varlığının tespit edilebilmesi amacıyla, farklı türden ve konsantrasyonlarda iyonların sepiyolit üzerine adsorpsiyonu ve/veya iyon değiştirme miktarı ve bunların mekanizmaları belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu veriler, yine elektrolit varlığında, sepiyolitin elektrokinetik özellikleriyle desteklenmiş ve akış özellikleriyle korelasyonu yapılmıştır.

5.2.2.1. Adsorpsiyon

Gaz veya çözünmüş maddelerin konsantrasyonunun katı yüzeyinde yoğunlaşması olayına adsorpsiyon adı verilir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye adsorplanmış madde veya “adsorbat”, adsorplayan maddeye ise “adsorplayıcı madde” veya “adsorban” denir. Konsantrasyonun artışı halinde buna pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde de negatif adsorpsiyon denir (Sabah, 1998). Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve van der Waals kuvvetlerinden ileri gelir.

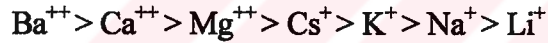
Van der Waals ve Coulomb kuvvetleri ile gerçekleşen adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” denir. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi iki yönlü olup (tersinir) işlem çok çabuk gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Ortamda oluşan kuvvetler açısından, fiziksel adsorpsiyon elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak gerçekleşir. Elektrostatik adsorpsiyonda, karşılıklı olarak dipol veya elektriksel yüklü taneciklerin birbirlerine yaklaşmasıyla etkileşim oluşur (dipol moleküllerinin kristal yüzeyine adsorpsiyonu, elektriksel çift tabakada, hidrate olmuş iyonların sulu çözeltiden adsorpsiyonu). Disperse adsorpsiyonda ise nötr haldeki moleküllerin birbirlerine yaklaşmasıyla meydana gelir (Kara, 1999).

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Bu tip adsorpsiyon tersinir

değildir ve reaksiyon ısisına eş düzeyde bir adsorpsiyon ısisına sahiptir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monolayer) olarak gerçekleşmektedir (Kara, 1999).

Katı-sıvı arayüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler, çözeltinin, adsorbatın ve adsorbanın yüzey özellikleri tarafından belirlenir. Adsorbatın adsorpsiyonu yük, yapı, polar ve apolar gibi grupların varlığı gibi etkenlere bağlı kalmaktadır. Katı-sıvı arayüzey adsorpsiyonunda, katının kristal yapısındaki süreksizlikler ile yük dengesizliği ve hidrasyonu önemli rol oynamaktadır (Kara, 1999).

İyonların katı yüzeyine adsorpsiyonunda, iyonların valans değerleri ve elektronegativiteleri ön plana çıkmaktadır. Valans değeri yüksek olan iyonlar ve aynı valans değeri iyonlardan ise elektronegativiteleri yüksek olan iyonlar yüzeye daha kuvvetli adsorplanmaktadır (Erkut ve Tüzün, 1984). Aynı zamanda iyonik çapların küçülmesiyle adsorplanma gücü azalmaktadır.



5.2.2.2. Deney Yöntemi

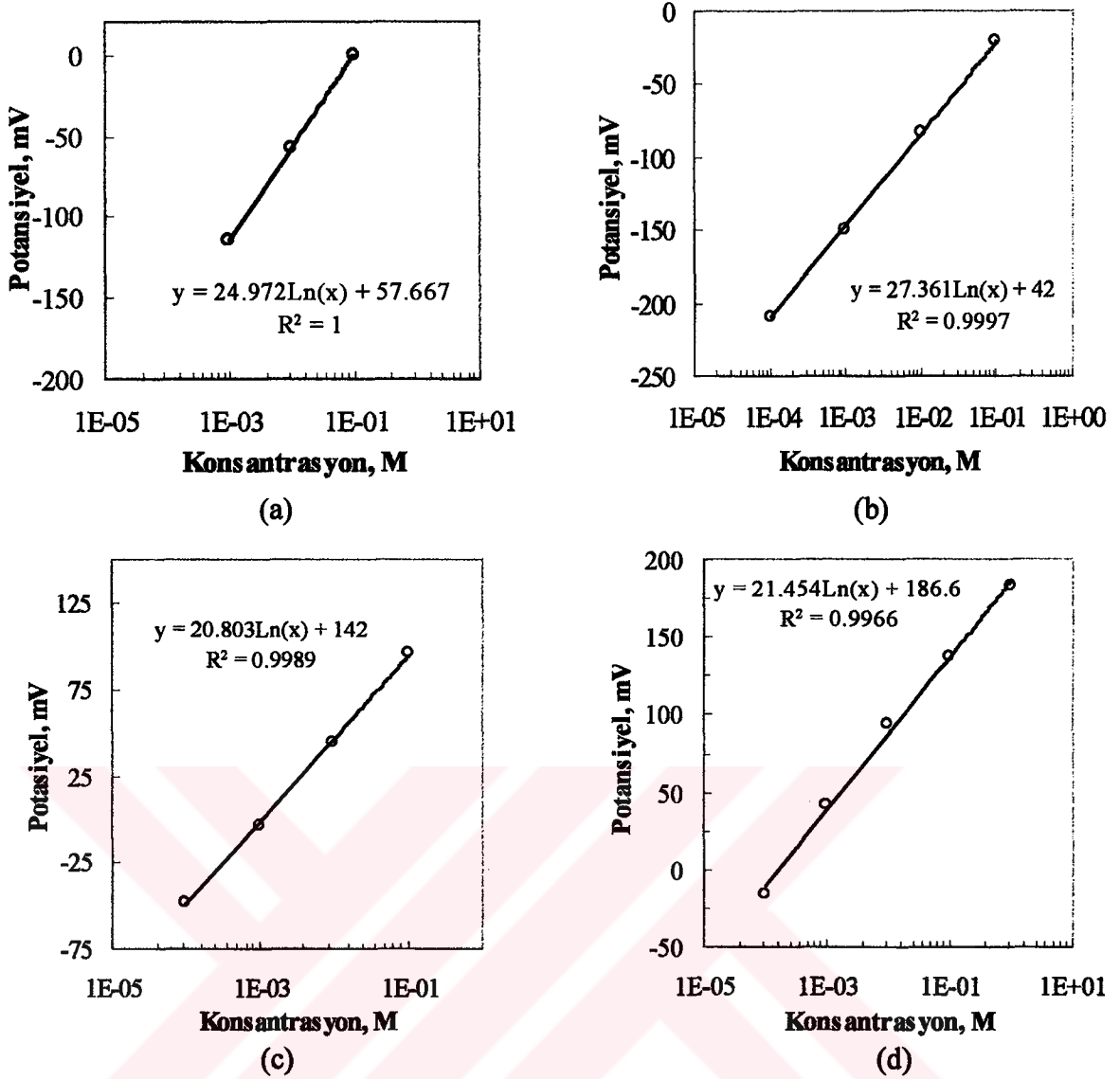
Adsorpsiyon/iyon değişimi deneylerinde, özellikle tek değerlikli iyonların sepiyolit üzerine adsorplanma veya iyon değiştirme miktarları ve mekanizması ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bunun için, farklı konsantrasyonlarda alkali metal iyonlarının (Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Cs^{+}) ve NH_4^{+} iyonunun klorürlü tuzları kullanılmıştır (Tablo 5.2.).

2 M ve 0.1 M stok tuz çözeltileri ağzı kapalı balon jöjelerde hazırlanmış ve istenilen konsantrasyonlar bu stok çözeltilerden elde edilmiştir. Denylerde 40 ml'lik cam şişeler kullanılmıştır. Bu şişelerde, toplam hacmi 20 ml olacak biçimde, % 3 katı oranında (0.6 gr sepiyolit/20 ml tuz çözeltisi) ve istenilen elektrolit konsantrasyonunda süspansiyonlar hazırlanmış ve sepiyolit/elektrolit içeren süspansiyonlar, Edmund Bühler KL-2 model karıştırıcıda bir saat boyunca 400 devir/dakikada karıştırılması sağlanmıştır. Bir saat sonunda süspansiyonlar alınıp santrifüj edilerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Üstte kalan berrak sıvı (alikit) alınarak 20 ml'lik cam şişelerde iyon konsantrasyonu ölçümleri için muhafaza edilmiştir. Bütün bu işlemlerin oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) yapılmasına özen gösterilmiştir.

İyon konsantrasyonu ölçümleri, Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ ve iyonları için iyon selektif elektrotlarla; sepiyolitten ortama çıkan Mg^{+2} iyonları için ise Atomik Absorpsiyon yöntemiyle belirlenmiştir.

Na^+ iyonu ölçümleri için Orion ROSS Sodium Glass Electrode (Model 86-11), K^+ iyonu ölçümleri için Orion Ion Plus Potassium Membrane Electrode (Model 97-19), Li^+ ve NH_4^+ iyonu konsantrasyonu ölçümleri için ise Cole-Parmer Combination Ion-Selective Electrodes kullanılmıştır. Kesin ve sağlıklı sonuçlar vermesinin yanısıra kullanımının çok kolay olması iyon-selektif elektrotları diğer yöntemlere göre avantajlı kılmaktadır. Elektrot ile ölçümlerde, değerler, potansiyel (mV) olarak okunmakta ve hesaplanarak iyon konsantrasyonu tayin edilmektedir. Elektrotlar, Orion Digital pH/mV Meter 611 cihazına bağlanarak değerler alınmıştır.

İyon-selektif elektrotlar ile iyon konsantrasyonu ölçüm yöntemi, herbiri için, genel olarak aynı prensibe dayanır. Öncelikle, konsantrasyonları bilinen standart iyon çözeltilerinin elektrot ile potansiyelleri tespit edilir ve daha sonra bu değerlere göre kalibrasyon eğrisi çizilir. Asıl numune (alikit çözeltileri) ölçümlerinde ise iyon konsantrasyonları, bu kalibrasyon eğrisine göre interpolasyonu ile bulunur. Bu nedenle, iyon konsantrasyonu ölçümleri için genel olarak 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} ve gerekli durumlarda 10^{-1} M konsantrasyonlarda standart iyon çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır (Şekil 5.3.). Kalibrasyon gün içinde sık sık tekrarlanarak elektrodun hassasiyeti kontrol edilmiştir. Numune ölçümlerinden elde edilen potansiyel (mV) değerleri o elektrodun kalibrasyon eğrisi denkleminde yerine konularak konsantrasyon değerleri elde edilmiştir. Ölçümler, oda sıcaklığında (25 ± 2 °C), alikit çözeltilerinin saklandığı 20 ml'lik şişelerin içinde hassas bir şekilde yapılmış ve elektrot içine daldırıldıktan yaklaşık 1.5-2 dakika sonraki değerler kaydedilmiştir.



Şekil 5.3. İyon-selektif elektrotlara ait tipik kalibrasyon eğrileri, (a) Na-selektif elektrot, (b) K-selektif elektrot, (c) Li-selektif elektrot, (d) NH_4 -selektif elektrot

Cs^+ ve sepiyolitten ortama çıkan Mg^{+2} iyon konsantrasyonlarının ölçümü için SOLAAR 969 Flame Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Bu yöntem, atomik absorpsiyon ilkesini kullanarak numunedeki elementleri tayin eden bir analiz tekniğidir. Önce bir kompresör vasıtasıyla cihaza hava+asetilen karışımı basılır ve yakılır, daha sonra çözelti halindeki numune aleve püskürtülerek atomize olması sağlanır. Standart iyon çözeltileri ile, cihazın okuma sınırları içerisinde olmak kaydıyla, element için kalibrasyon eğrisi çıkarılır. Numune ölçümlerinin ise bu kalibrasyon eğrisinin üzerinde olması gerekmektedir. Buna göre,

gerektiğinde numune belli oranlarda seyreltilmekte ve sonuçlar bu oranlarda düzeltilmektedir. Işık kaynağı olarak, her elemente özgü monokromatik ışınım veren farklı lambalar kullanılır. Işık kaynağından çıkan elektromanyetik dalganın atom buharı (atomize olmuş gaz) ile etkileşmesi sonucu, ışığın şiddetindeki azalma, elektronik sistem yardımıyla ölçülür ve bilgisayar vasıtasıyla değerler otomatik olarak kaydedilir. Sonuç olarak, analiz edilecek iyonun lambası ile çözeltideki analiz edilecek iyonun konsantrasyonu tespit edilmiş olur.

Adsorpsiyon sistemlerinde, iyonların yüzeye adsorplanmasının yanısıra katıdaki iyonlarla yerdeğişimi de olabilmektedir. Bu durumda, adsorpsiyon ile iyon değiştirmenin ifadesi şu şekilde yapılmaktadır;

Toplam Adsorpsiyon = Çift Tabakada Biriken İyon Adsorpsiyonu + İyon Değiştirme

Adsorpsiyon izotermi her iki mekanizmadan kaynaklanan toplam adsorpsiyonu vermektedir. Bu nedenle, iyon adsorpsiyonu ve iyon değiştirmeden kaynaklanan adsorpsiyonun ayrı ayrı bulunabilmesi için uygun yöntemler geliştirilmiştir.

Elektrot ve atomik adsorpsiyon vasıtasıyla elde edilen konsantrasyon değerleri son adsorbat konsantrasyonu olmaktadır. İlk ve son konsantrasyon farkından hareket edilerek, katı yüzeyine adsorplanan iyon miktarı (adsorpsiyon yoğunluğu) aşağıdaki denklem vasıtasıyla bulunmuştur (Kara, 1999). Bu sayede, toplam adsorpsiyon miktarı (Adsorpsiyon + İyon değiştirme) tespit edilmiş olur.

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_d)V}{m.1000} \quad (5.1.)$$

Burada;

- Γ : Adsorpsiyon yoğunluğu (mol/gr)
- C_i : Adsorbatın ilk konsantrasyonu (mol/l)
- C_d : Adsorbatın denge (son) konsantrasyonu (mol/l)
- V : Çözelti hacmi (ml)
- m : Adsorbatın (katı) miktarı (g)

Ayrıca, her bir iyonun, 5.2. no'lu denklem ile (Sabah, 1998), sepiyolit yüzeyindeki yerleşim alanları (Y.A.) hesaplanarak iyonların adsorplanma dereceleri tespit edilmiştir. Sepiyolitın yüzey alanı, BET yöntemiyle yapılan ölçümler sonucu 50.5 ± 2 m²/gr olarak tespit edilmiştir.

$$Y.A. = \frac{10^{20}}{\Gamma_{\max} \cdot A} \cdot S \quad (5.2.)$$

- Y.A. : Yerleşim alanı (Å²/iyon)
S : Yüzey alanı (m²/gr) (Sepiyolit için 50.5 m²/gr alınmıştır)
 $\Gamma_{\max}$: Maksimum adsorpsiyon değeri (mol/gr)
A : Avagadro sayısı (6.02×10^{23})

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar üç ana grup altında irdelenecektir;

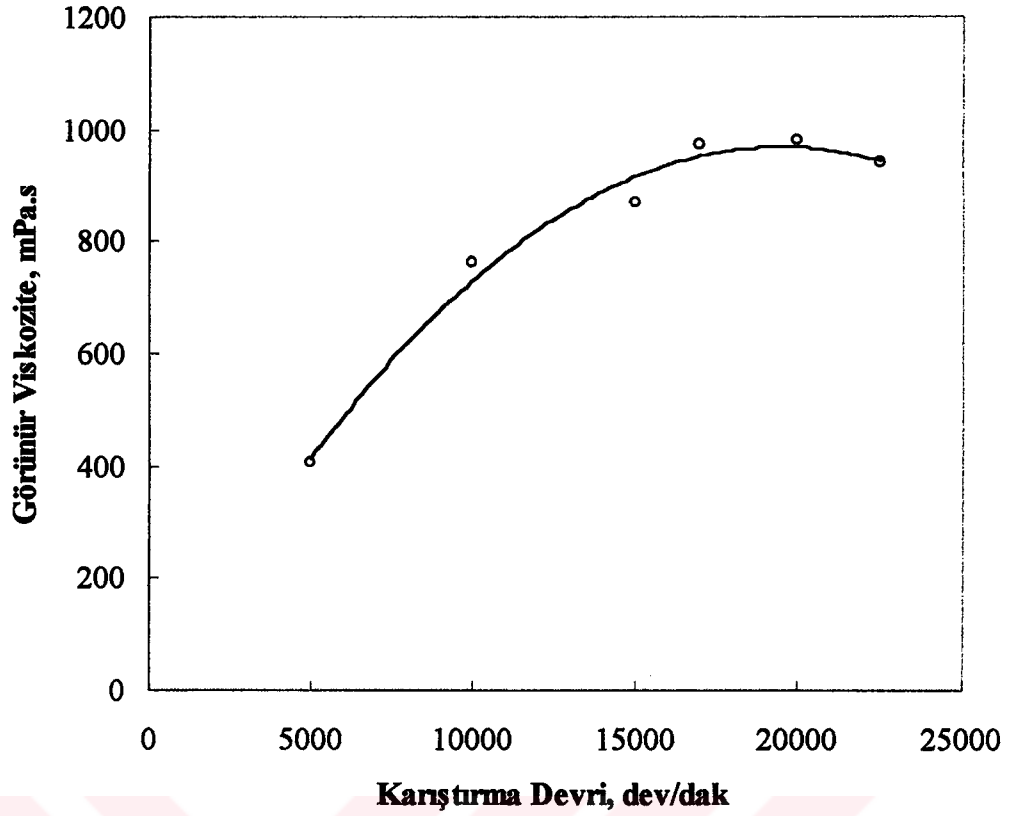
- Endikasyon çalışmaları,
- Reolojik özelliklerin belirlenmesi, ve
- Reolojik özelliklere etki eden faktörlerin incelenmesi.

Endikasyon aşamasında, sepiyolit süspansiyonlarının hazırlanma parametreleri ve sepiyolit yapısını oluşturan lif (fiber) kümelerinin dağılma şartları incelenerek parametreler optimize edilmiştir. Bu şartlarda, sepiyolit reolojik (akış) özelliklerinin tespiti için reolojik ölçümler yapılmıştır. En son aşamada ise, reolojik özellikleri denetleyen faktörlerden pH ve elektrolit ilavesinin etkileri ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

6.1. Genel Parametrelerin Belirlenmesi

Sepiyolit süspansiyonlarının jelleşebilmesi, yapısını oluşturan lif kümelerinin birbirlerinden ayrılarak dağılmasına ve bir ağ yapısı oluşturmaya bağlıdır. Söz konusu lif kümelerinin açılmasını sağlamak amacıyla mekanik ve yüksek devirli karıştırıcılar (Santaren, 1993) ve ultrasonik cihazlar (Simonton ve diğ., 1988) kullanılmıştır. Deneylerimizde, mekanik karıştırıcı olarak yüksek devirlere çıkabilen (max. 21,500 dev/dak) Waring marka bıçaklı blender kullanılmıştır. Ultrasonik etki ile liflerin dağılma durumu ise karşılaştırma amaçlı olarak yapılmıştır.

Öncelikle %3 katı konsantrasyonunda hazırlanan süspansiyonların optimum şartlarda değerlendirilmesi için karıştırma devri ve karıştırma süresine göre ayrı ayrı viskozite ölçümleri yapılmıştır (Şekil 6.1., Şekil 6.2.). Viskozite ölçümleri 600 ml'lik beher içerisinde RV2 no'lu mil ile 5 rpm dönme hızında yapılmış ve her ölçüm için 500 ml süspansiyon hazırlanmıştır.

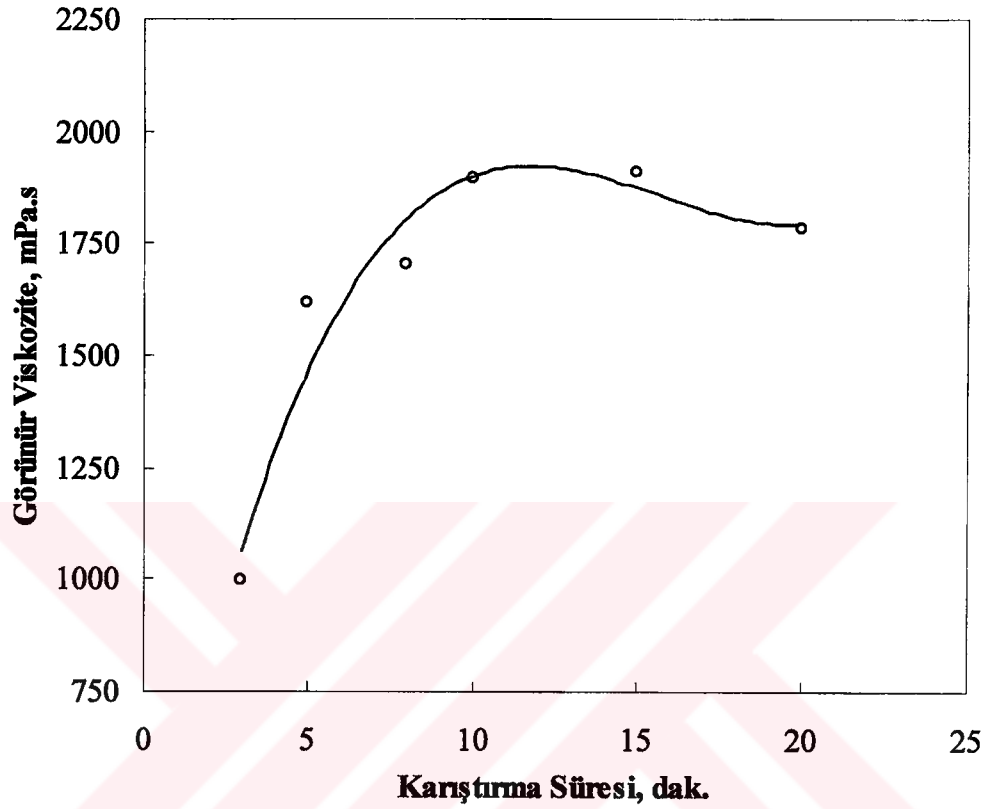


Şekil 6.1. 10 dakika boyunca karıştırılan süspansiyonların karıştırma devrine göre görünür viskozite değişimleri.

10 dakika boyunca farklı hızlarda karıştırılan süspansiyonların, düşük karıştırma hızlarında iyi bir jelleşme oluşturmadığı ve karıştırma hızının artmasıyla jelleşmenin de arttığı görülmüştür. Fakat, karıştırma hızının 17,000–18,000 devir/dakika olduğu bölgede süspansiyonun viskozitesi maksimum değerine ulaşmış ve hızın bundan sonraki artışlarında viskozitede düşüş başlamıştır. Bu nedenle, süspansiyonların jelleşmesini sağlamak için gerekli olan optimum karıştırma hızı 17,500 devir/dakika olarak tespit edilmiştir.

Karıştırmanın başlamasıyla birlikte, sepiyolit yapısını oluşturan lif kümeleri açılarak dağılmakta ve suyu içinde hapsedebilen bir ağ yapı (network) oluşturmaktadır. Dolayısıyla, viskozitede artış gerçekleşmektedir. Fakat, çok yüksek karıştırma hızlarında ($> 18,000$ dev/dak.), dağılmış olan lifsi partiküller kırılarak boyutları küçülmekte ve bu nedenle, ağ yapının bozularak suyu iyi hapsedemediği tahmin edilmektedir. Buna bağlı olarak, bu bölgede viskozite değerlerinde düşüş gerçekleşmiştir.

Sabit karıştırma hızında (17,500 dev/dak), farklı karıştırma sürelerinde hazırlanan süspansiyonların viskozite ölçümleri sonucu (Şekil 6.2.) en uygun karıştırma (kıvamlama) süresinin 10 dakika olduğu teyit edilmiştir.



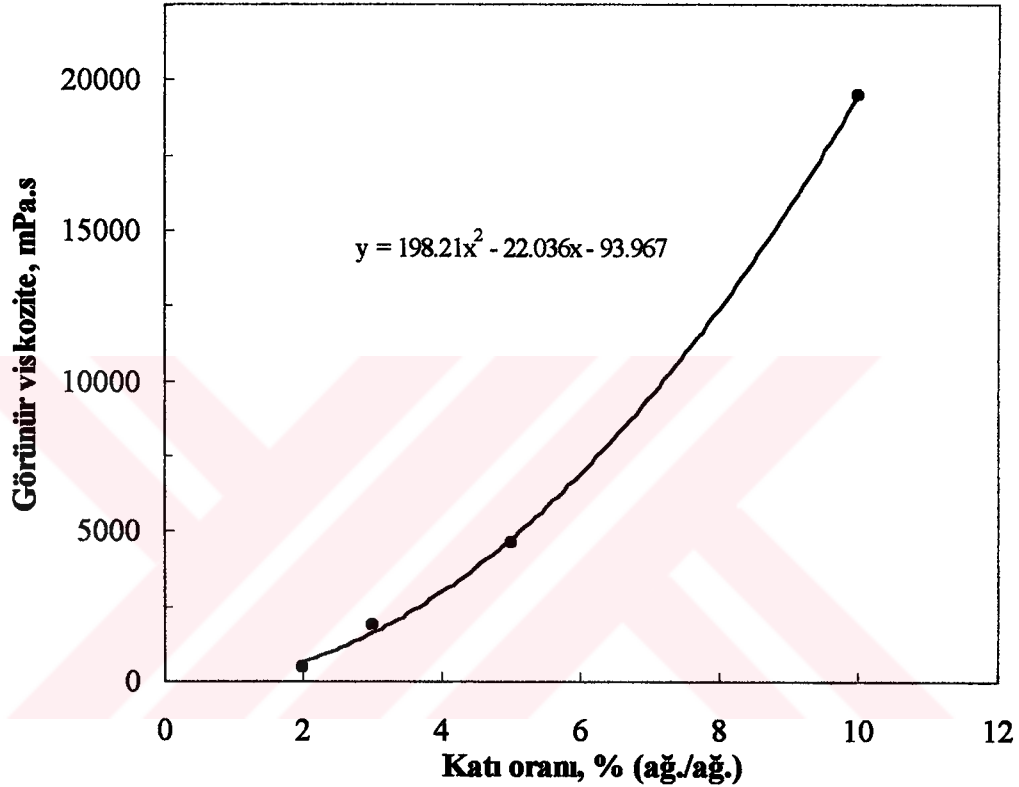
Şekil 6.2. 17,500 dev/dak. karıştırma hızında, karıştırma süresine göre viskozite değişimleri.

Buna göre, 10 dakikadan daha uzun süreli karışırmalarda, yine, lifsi partiküller kırılarak boyutları küçülmektedir. Dolayısıyla, yüksek karıştırma hızlarında oluşan olumsuz etki, bu sefer, uzun karıştırma sürelerinde kendini göstermekte ve viskozitenin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, karıştırma süresi arttıkça, yüksek devirlerde çalışılması nedeniyle, süspansiyonun ısısı artmakta ve sepiyolit yapısını muhtemelen bozarak viskozite ölçümlerinde olumsuzluklara neden olmaktadır.

En uygun katı konsantrasyonunun belirlenmesi için farklı katı oranlarına göre viskozite ölçümleri yapılmıştır (Şekil 6.3.). Süspansiyondaki sepiyolit miktarının artmasıyla, tanecikler arasındaki etkileşimin artmasına bağlı olarak, viskozitede,

$$y = 198.21 x^2 - 22.036 x - 93.967$$

denklemleri ile ifade edilen lineer olmayan bir artış görülmüştür. Buna göre, herhangi bir katı oranında elde edilebilecek yaklaşık viskozite değerinin bulunması mümkün olmaktadır. Katı oranı % 5'ten % 10'a çıkarıldığında viskozitede yaklaşık % 400 artış olmuştur. % 2'den düşük katı oranlarındaki süspansiyonlar çok düşük viskozite değerleri verdiğinden grafiğe dahil edilmemiştir.



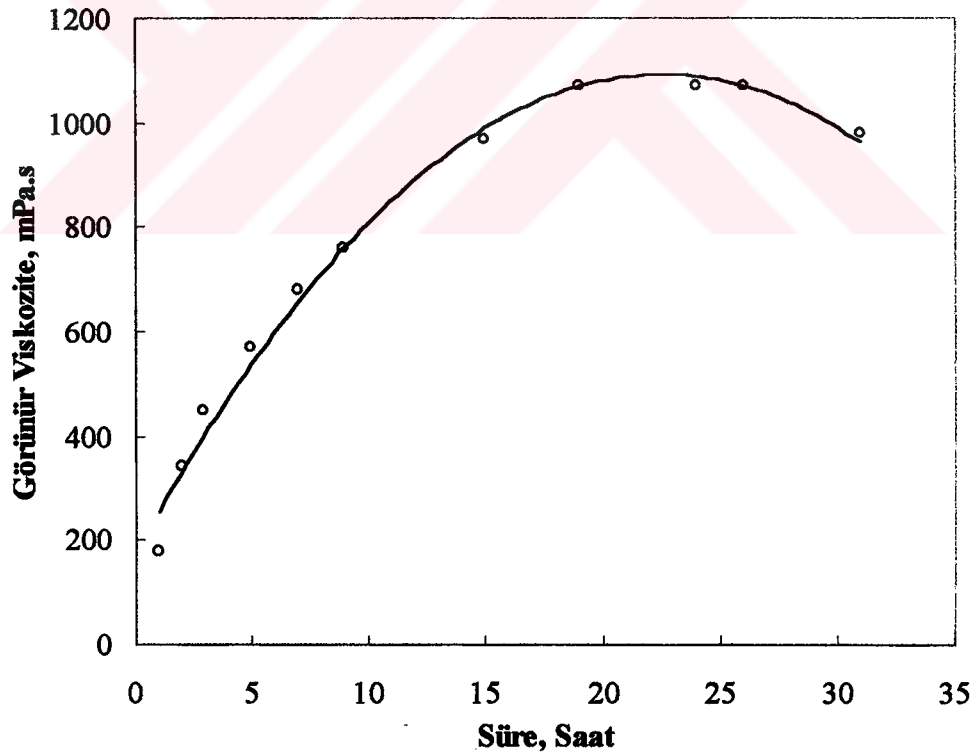
Şekil 6.3. Süspansiyondaki katı oranlarına göre viskozite değişimleri (süspansiyon 10 dakika boyunca 17,500 dev/dak hızda kıvamlandırılmıştır).

Süspansiyon içindeki dağılmış olan lifsi tanecikler dolgu fraksiyonunun (birim hacimdeki katı miktarı) artmasıyla, birbirlerinin hareketlerini kısıtlayarak akmaya karşı daha fazla direnç göstermelerine yani viskozitenin artmasına neden olmuşlardır. Ayrıca, katı oranı arttıkça, sepiyolit'in dış yüzeylerinde bulunan silanol grupları su ile hidrojen bağı yaparak daha fazla suyu bünyesinde tutabilmekte ve viskoziteyi artırmaktadır.

Bentonit türü tabaka yapılı kil-su sistemlerinde, genellikle, çalışmalarda % 6 oranında katı kullanılmaktadır. Buna rağmen, sepiyolit düşük katı konsantrasyonlarında bile, endüstride çok sık kullanılan bentonite göre çok yüksek viskozitelere sahip olması, sepiyoliti, bu yönden avantajlı kılan bir özelliğidir. Bundan sonraki deneylerde ise % 3 katı oranında süspansiyonlar hazırlanmıştır.

Sepiyolit yapısını oluşturan lif (fiber) kümelerinin açılarak jelleşmesini sağlamak amacıyla, Simonton ve diğ. (1988) tarafından yapılan bir çalışmada, sepiyolit süspansiyonu ultrasonik işleme tabi tutulmuş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Ultrasonik prosesin, sepiyolit kristal yapısını bozmadığı fakat jel yapıyı sağladığı görülmüştür.

Buna göre, kıvamlandırma için kullanılan yüksek devirli mekanik karıştırıcıya alternatif olarak ultrasonik etki kullanılarak karşılaştırılması yapılmıştır (Şekil 6.4.). Bu amaçla, TYLER markalı, 35 kHz sabit frekansta çalışan ultrasonik banyo kullanılmıştır. 500 ml'lik erlen içerisinde % 3 katı oranında hazırlanan süspansiyon, cihazın su dolu haznesine konularak ultrasonik muameleye tabi tutulmuştur.



Şekil 6.4. Ultrasonik etkiyle hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının viskozite değişimleri.

Şekil 6.4.'de görüldüğü gibi, ultrasonik kıvamlandırma ile sepiyolit lif kümeleri ayrılarak jelleşme sağlanmıştır. Fakat, çok uzun süre (25. saatten sonra) ultrasona maruz kalan süspansiyonların viskozite değerlerinde düşüş görülmüştür. İşlem sırasında, süspansiyon, çok iyi jelleşmiş gibi görünmesine rağmen, lifler arasında bir duraylılık olmadığından, viskozite ölçümleri sırasında uygulanan kuvvet ile birlikte ağ yapı kolayca bozularak viskozite hemen düşmektedir. Bununla birlikte, ancak 25 saat sonra en yüksek viskozite değerine ulaşılmıştır. Mekanik karıştırıcıya nazaran daha pratik bir uygulama olmasına rağmen, iyi bir jelleşmenin gerçekleşmesi için çok uzun bir sürenin gerekliliği ve buna rağmen karıştırıcıya göre daha düşük viskozite değeri vermesi, mekanik karıştırıcı kullanımını daha avantajlı hale getirmiştir. Bu nedenle, bundan sonraki deneylerde, sepiyolit kıvamlandırılması yüksek devirli karıştırıcı vasıtasıyla yapılmıştır. Fakat, ultrasonik prosesin, daha ayrıntılı olarak araştırılması gerektiği önerilmektedir.

6.2. Sepiyolit Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi

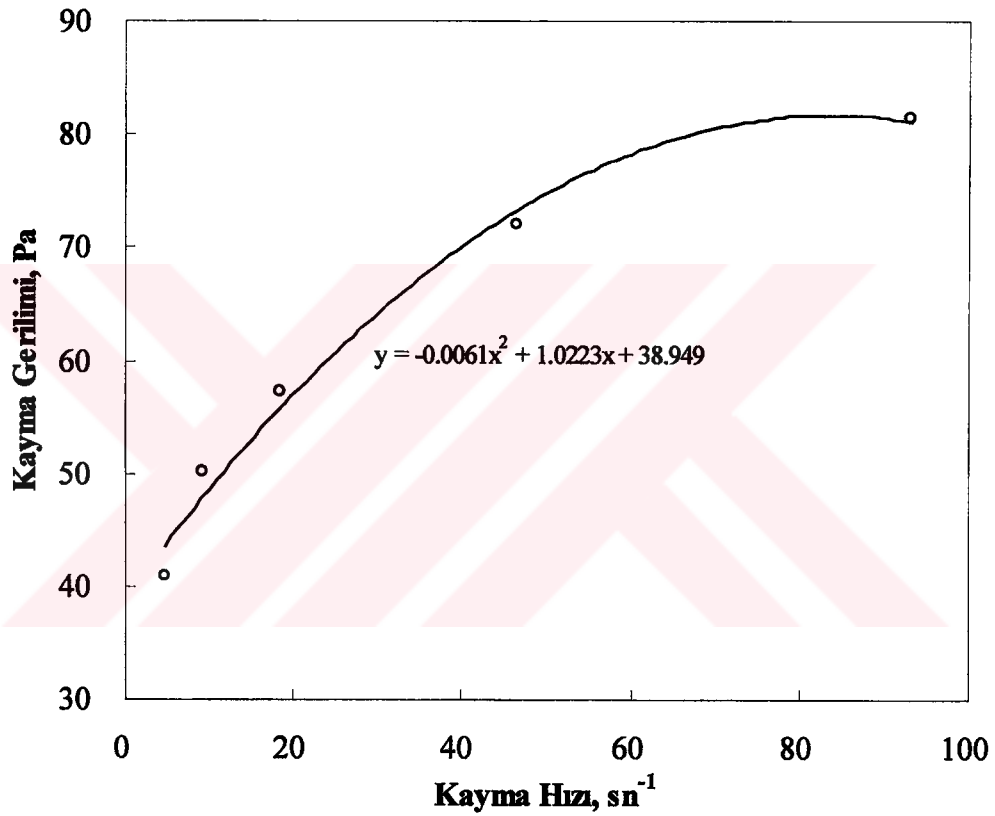
6.2.1. Sepiyolit Reolojik Karakterizasyonu

Akışkanlar, üzerlerine uygulanan kayma hızı (shear rate) ve kayma gerilimine (shear stress) bağlı olarak, Bölüm 3.'de anlatıldığı gibi, çeşitli akma davranışları gösterirler. Bu akma davranışları, yapılan ölçümler sonucu elde edilen kayma hızı-kayma gerilimi diyagramları (reogram) ile belirlenmektedir. Buna göre, sepiyolit süspansiyonlarının akış karakterini belirlemek amacıyla % 3 katı oranındaki süspansiyonun kayma hızlarına karşılık kayma gerilim reogramı çizilmiştir (Şekil 6.5.). Ölçümler, küçük hacimli numuneler için geliştirilmiş olan hücre içerisinde SC-21 no'lu mil ile yapılmış ve her ölçüm için 8 ml süspansiyon kullanılmıştır.

Su bazlı kil süspansiyonları, Newton yasasına uymayan (Non-Newtoniye) akış özelliği gösterirler, yani, viskozite değerleri kayma gerilimi ve kayma hızına bağlıdır ve dış etkenlerle de değişebilir. Nitekim, sepiyolit süspansiyonlarının da Newton yasasına uymayan (Non-Newtoniye) akış özelliği gösterdiği teyit edilmiştir.

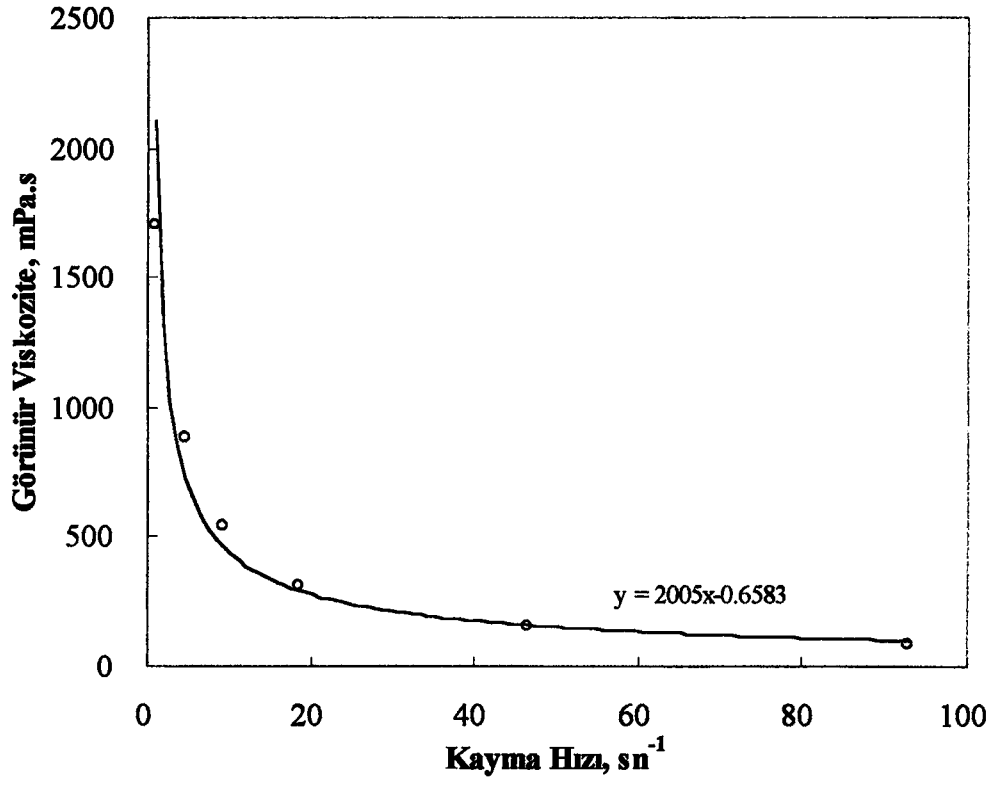
Yüksek konsantrasyonlu kil-su süspansiyonlarının Bingham plastik akış davranışı; düşük konsantrasyonlu kil-su süspansiyonlarının ise psödoplastik davranış gösterdiği bilinmektedir (Lucham ve Rossi, 1999). Nitekim, sepiyolit süspansiyonları, % 3 gibi

nispeten düşük bir konsantrasyonda hazırlanmasına rağmen, sayısız lif taneciklerinin su içinde dağılması sonucu, yüksek konsantrasyonlu sistemler gibi davranarak plastik akış davranışı göstermekte ve genelleştirilmiş Bingham plastik akış modeline uymaktadır. Plastik akış özelliğine sahip akışkanlar, kayma geriliminin belli bir değere ulaşmasından sonra akmaya başlarlar. Buna akma gerilim (yield stress) değeri adı verilir. Akma gerilimi, kayma gerilimi-kayma hızı reogramında, eğrinin y-eksenini kestiği nokta olarak ifade edilmektedir. Buna göre, elde edilen eğrinin denkleminde, % 3 katı konsantrasyonundaki sepiyolit süspansiyonu için gerekli olan akma gerilimi, yaklaşık olarak, 39 Pa olarak bulunmuştur.

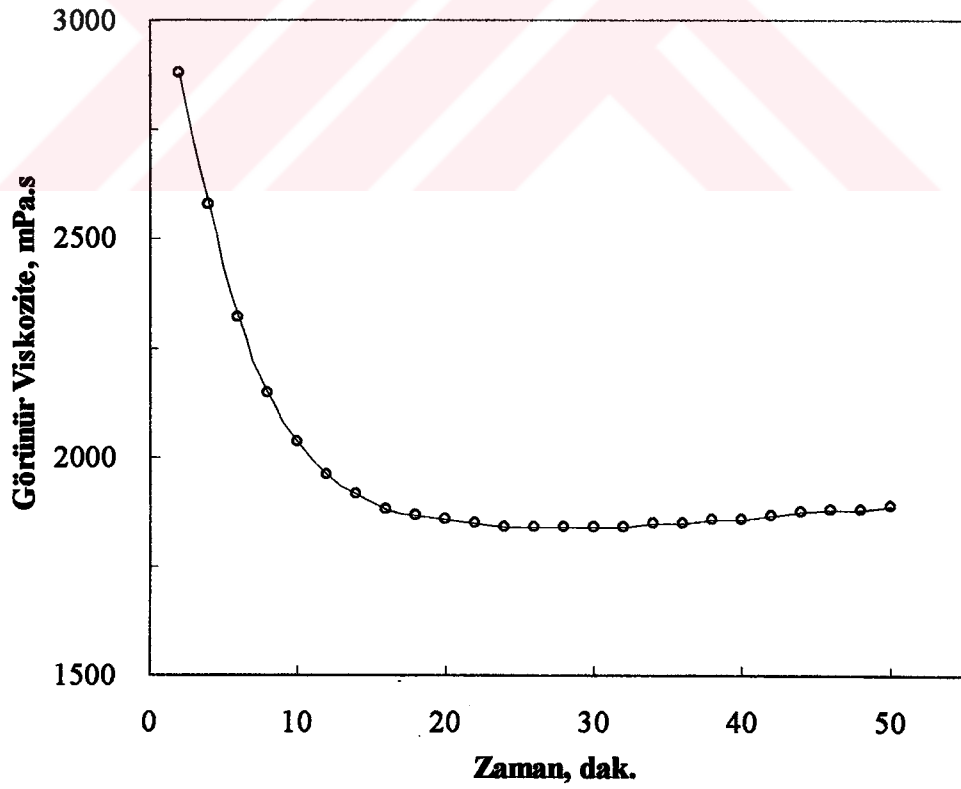


Şekil 6.5. % 3 katı konsantrasyonunda, 17,500 dev/dak hızda 10 dakika boyunca kıvamlandırılan sepiyolit süspansiyonunun kayma gerilimi-kayma hızı reogramı.

Görünür viskozite değerlerinin, düşük kayma hızlarında ani düşüşü (Şekil 6.6.) ve zamanla viskozitede azalmanın olması (Şekil 6.7.) sepiyolit süspansiyonlarının, ayrıca, tiksotropi özelliğine sahip olduğuna işaret etmektedir.



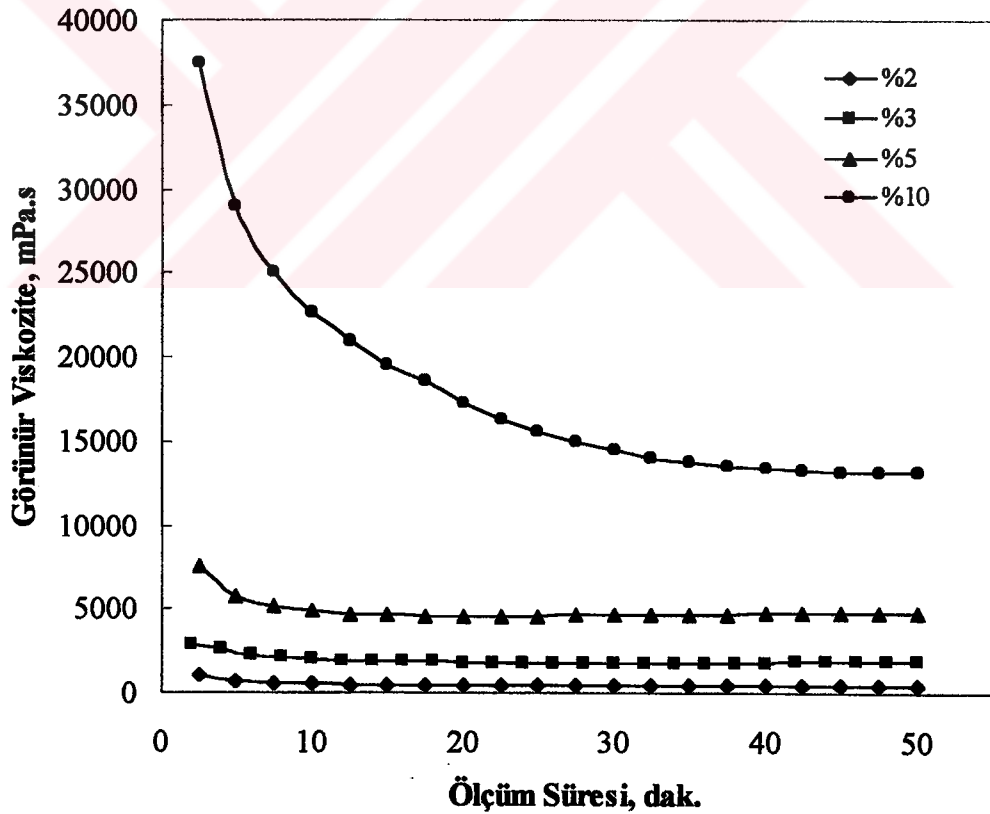
Şekil 6.6. % 3 katı konsantrasyonundaki sepiyolit süspansiyonu için kayma hızı-görünür viskozite reogramı.



Şekil 6.7. % 3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonunun zamanla viskozite değişimi.

Kil süspansiyonları genellikle tiksotropi adı verilen zamana bağlı bir akış davranışı gösterirler. Süspansiyonun karıştırılmasıyla akma gerilimi ve viskozite düşmekte, fakat bir süre bekletildiğinde eski haline dönmektedir. Yoğun kil süspansiyonlarında bu etkinin görülmesinin sebebi, partiküllerin oluşturduğu ağ yapının uygulanan kuvvet altında bozulmasıdır. Yeniden partiküllerin birleşerek üç boyutlu ağ yapının oluşması için belirli bir zamana ihtiyaç vardır (Lucham ve Rossi, 1999; Barnes, 1997; Murray, 1975).

Süspansiyonların reolojik özellikleri üzerinde katı konsantrasyonu da önemli rol oynar. Nitekim, süspansiyondaki sepiyolit oranlarına göre yapılan viskozite ölçümlerinde, katı miktarının artmasıyla, tanecikler arasındaki etkileşimin de artmasına bağlı olarak, zamana göre viskozitedeki değişim (tikotropi) artmaktadır (Şekil 6.8.). % 2'nin altındaki katı oranlarında, uygun bir kıvamlanma (jelleşme) sağlanamaması nedeniyle viskozite değerleri nisbeten çok düşük seviyelerde kalmış ve grafiğe dahil edilmemiştir.



Şekil 6.8. Farklı katı oranlarında hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının zamana göre viskozite (tikotropi) değişimleri.

% 2, % 3 ve % 5 katı oranlarındaki sepiyolit süspansiyonlarının viskoziteleri ortalama 20. dakikadan sonra yaklaşık olarak sabit bir değere ulaşırken, % 10 katı oranındaki süspansiyonun viskozite değerleri 50. dakikadan sonra sabitlenmiştir.

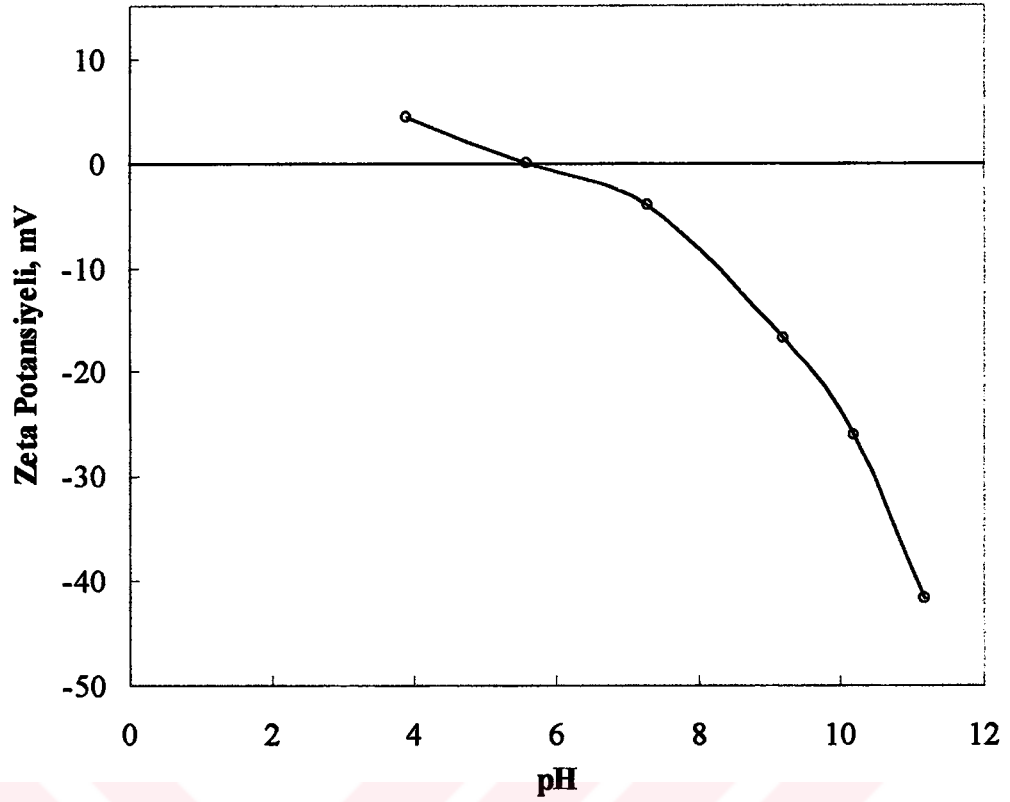
Bunun sebebi, süspansiyon içindeki dağılmış ve gelişigüzel bir halde bulunan lifsi partiküllerin, bir akma (kayma) kuvveti uygulandığında, düşük katı oranlarında daha hızlı ve kolay bir şekilde akış yönüne paralel bir şekilde dizilerek akma direncinin veya viskozitenin daha hızlı düşmesi; yüksek katı oranında ise, bu partiküllerin akma yönüne paralel olarak dizilmelerinin daha zor ve daha fazla sürede olması sonucu viskozite düşüşünün nispeten daha yavaş olması şeklinde açıklanabilir.

6.2.2. pH'nın Sepiyolit Reolojik Özelliklerine Etkisi

Deneylerde kullanılan kahverengi sepiyolit zeta potansiyelinin pH'ya göre değişimi Tablo 6.1. ve Şekil 6.9.'da verilmiştir. Buna göre, % 3 katı oranında sepiyolit sıfır yük noktası (syn) pH=5.5-6 arasında bulunmuştur. Sıfır yük noktası altındaki pH'larda yüzey elektrik yükü pozitif işaretli, üstündeki pH'larda ise negatif işaretlidir. Çözeltiye OH⁻ iyonları ilave edildiğinde, OH⁻ iyonlarının adsorpsiyonu nedeniyle sepiyolit yüzey yükü negatif, H⁺ iyonları ilave edildiği zaman ise pozitif işaretli olmaktadır. Silikat mineralleri için potansiyeli tayin eden iyonların H⁺ ve OH⁻ iyonları olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, süspansiyon pH'sında olabilecek herhangi bir değişim, sadece potansiyelin büyüklüğünü değil, aynı zamanda işaretinin de değişmesine neden olmaktadır.

Tablo 6.1. Sepiyolit pH'ya göre zeta potansiyel değişim verileri.

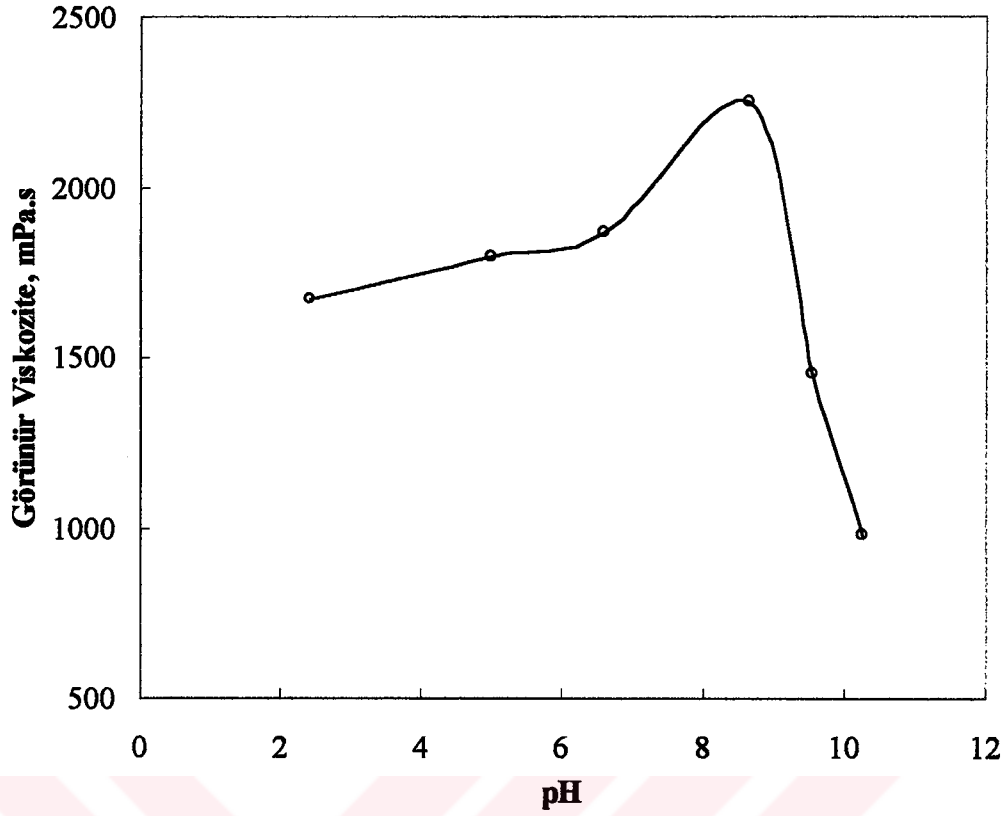
Katı: % 3 Sepiyolit Ortam: Saf su			
pH (ilk)	pH (son)	Gerilim V	Zeta Potansiyel mV
2.6	3.9	75	4.41
5.4	5.6	75	0
7.03	7.3	75	-4.08
9.2	9.2	75	-16.80
10.31	10.2	75	-26.00
11.26	11.19	75	-41.80



Şekil 6.9. pH değişiminin sepiyolit zeta potansiyeline etkisi.

Sepiyolit zeta potansiyeli konusunda literatürde çok sınırlı veriler vardır. Ancak, yine aynı yöreden (Sivrihisar-Eskişehir) elde edilen kahverengi sepiyolit ile yapılan ölçümlerde sıfır yük noktasının pH=5-6 arasında olduğu tespit edilmiştir (Sabah ve diğ., 1998; Kara, 1999). Ayrıca, beyaz sepiyolit ile yapılan ölçümlerde sıfır yük noktasının pH=4 civarında olduğu bulunmuştur.

Süspansiyonların reolojik özellikleri üzerinde pH'nın önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Barnes, 1980; Barnes ve diğ., 1989; Güven, 1992b; Hiemenz, 1986; van Olphen, 1992). Sepiyolit süspansiyonlarının akış davranışı pH'ya bağlı olarak incelenmiştir. Bu amaçla, % 3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonunun, pH'ya bağlı olarak viskozite ölçümleri Şekil 6.10.'da görülmektedir. Özellikle, pH=4'ten sonraki değerlerde, pH sürekli olarak artma eğilimi gösterdiğinden, viskozite ölçümlerinden hemen sonraki yarı-denge pH değerleri baz alınmıştır. Çok asidik ve çok bazik bölgelerde (pH<2.5 ve pH> 9) pH değerlerinde önemli bir değişim olmamaktadır.



Şekil 6.10. Sepiyolit süspansiyonlarının pH'ya bağlı olarak viskozite değişimi (% 3 katı oranında).

Sepiyolitın doğal pH'sı olan 8.5 civarında viskozite değeri en yüksek değere ulaşmıştır. Sepiyolitın sıfır yük noktası pH=5-6 arasındadır (Sabah ve diğ., 1998). Yüzey yüklerinin nötrlendiği bu durumda tanecikler arasında elektriksel etkileşim minimumdur. Bu şartlarda taneler düzenli bir diziliş sergileyerek sabit bir viskozite değeri sağlanmaktadır. Nitekim, pH=4-7 arasındaki viskozite artışı marjinal seviyededir. Bunun yanı sıra, özellikle, pH=4'ten küçük değerlerde, yoğun bir şekilde ortama çıkan Mg^{+2} iyonları (Kara, 1999), elektrostatik kuvvetler yardımıyla partikülleri bir arada tutarak ağ yapının oluşmasını sağlamakta ve süspansiyon viskozitesinin stabil kalmasına neden olmaktadır (Santaren, 1993).

Sistem pH'sının sepiyolitın doğal pH'sı olan 8.5'a kadar arttırılması durumunda ise zeta potansiyelin negatif değerler alarak artması temin edilmektedir. Bu negatif yük, sistemdeki sepiyolit taneciklerinin birbirinden düzgün bir şekilde uzaklaşarak bağlanmasını ve birbirlerine karşı hareketsiz kalarak viskozitenin artmasını sağlamaktadır. Meta-stabil bir denge olan bu durum, pH'nın 8.5'tan sonraki artışlarında, artan negatif zeta potansiyelinden dolayı, tanecikler arasındaki itme

kuvvetinin artmasıyla ağ yapı bozulmakta ve tanecikler arasındaki etkileşimin azalması viskozitede çok hızlı bir düşüşe neden olmaktadır (Mart, 2001).

6.3. Elektrolit Varlığının Sepiyolit Reolojik Özelliklerine Etkisi

Süspansiyonların reolojik özellikleri üzerinde elektrolitlerin önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Özellikle, kil-su sistemlerinde, süspansiyona jel yapı kazandırılması ve stabilitesinin sağlanması amacıyla çeşitli tür ve oranlarda tuz ilavesi yapılmaktadır.

Kil-su sistemlerinde kullanılan elektrolit ile kil üzerine verilen iyonların bir kısmı, kil tabakaları arasındaki veya kristal örgüsündeki iyonlarla yer değiştirir; bir kısmı ise tanecik yüzeyine adsorbe olur. Kilin iyon dağılımının değişmesi, dolayısıyla yüzey yüklerinin değişmesi ile oluşan kuvvetler arasındaki dengesizlik nedeniyle, tanecikler arasında bir ağ yapısı oluşmakta (koagülasyon), veya aksine, tanecikler birbirlerinden uzaklaşarak (dispersiyon) aralarında oluşabilecek muhtemel birleşmeler engellenmektedir. Çekim kuvvetlerinin (van der Waals kuvvetleri) baskın olduğu durumlarda tanecikler arasında birleşmeler nedeniyle oluşan ağ yapısı akma gerilimi ve viskozitede artış ile sonuçlanır. İtme kuvvetlerinin (elektrostatik çift tabaka kuvvetleri) baskın olduğu durumlarda ise ağ yapının oluşmaması nedeniyle akma gerilimi ve viskozite düşük seviyelerde olmaktadır. Kil süspansiyonları için önemli bir özellik olan tiksotropiklik ve akma gerilimi, tamamen, tanecikler arasında kurulan ağ yapısının şekline ve sağlamlığına bağlı olduğundan, elektrolit varlığı bu özellikleri doğrudan etkilemektedir. Bütün bu tanecik-tanecik etkileşimlerinde iyon yer değişimleri ve iyon adsorpsiyonu etkin rol oynamaktadır (van Olphen, 1992; Güven, 1992a; Güven, 1992b; Low, 1992; Hiemenz, 1986; Abend ve Lagaly, 1999; Lucham ve Rossi, 1999; Colic ve diğ., 1997). Bu nedenle, kilin akışkanlığı, ortama ilave edilen elektrolit ile kontrol edilebilmektedir. Killerin akışkanlıkları, ortama ilave edilen elektrolit katkısının oranı, etki süresi, elektrolit türü ile değiştirilebilmektedir.

Killer arasında bu tür faktörlerin reolojik özellikler üzerindeki etkisi, daha çok montmorillonit (bentonit) gibi tabaka yapıli killer üzerinde çalışılmıştır. Fakat, sepiyolit ve atapulgit gibi fiber yapıli killer üzerinde, bu alanda yapılan çalışmalar

çok kısıtlıdır. Bu nedenle, farklı elektrolitlerin varlığında, sepiyolitın elektrokinetik özellikleri, iyon değişimi ve adsorpsiyon mekanizması araştırılmış ve bu verilere bağlı olarak akış özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır.

Bu amaçla, +1, +2 ve +3 değerlikli iyonların klorürlü tuzları ile hazırlanan çözeltilerle, sepiyolitın yüzey yükü değişimlerinin tespiti için zeta potansiyel ölçümleri, adsorpsiyon kapasitesi ve mekanizmasını belirlemek amacıyla adsorpsiyon testleri yapılmış ve özellikle tek değerlikli iyonların sepiyolit yüzeyindeki yerleşim alanları hesaplanarak adsorpsiyon ile reolojik özellikler arasındaki ilişkinin açıklanması hedeflenmiştir.

6.3.1. Tek Değerlikli İyonların Etkisi

Tek değerlikli iyonların tuzları varlığında yapılan bütün deneylerde alkali metal iyonlarının klorürlü tuzları (NaCl, KCl, LiCl, CsCl ve NH₄Cl) kullanılmıştır. Bu tuzların farklı konsantrasyonlarında, ilgili bölümlerde anlatılan yöntemlere göre, sepiyolitın elektrokinetik özellikleri, adsorpsiyon-iyon değişim mekanizması ve akış özellikleri sistematik olarak incelenmiştir.

6.3.1.1. Elektrokinetik Özellikler

Sepiyolitın, tek değerlikli iyonlar varlığında yüzey yükü değişimleri Tablo 6.2., Tablo 6.3., Tablo 6.4., Tablo 6.5., Tablo 6.6. ve grafiksel olarak Şekil 6.11.'de görülmektedir.

Tablo 6.2. Sepiyolitın NaCl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri.

Katı: % 3 sepiyolit		Sıvı: NaCl çözeltisi
NaCl Konsant.	Zeta Potansiyel	pH
M	mV	(son)
1×10^{-5}	-18.1	-
5×10^{-5}	-17.7	-
1×10^{-4}	-18.5	8.8
5×10^{-4}	-17	8.7
1×10^{-3}	-18.5	8.8
5×10^{-3}	-15.6	8.8
1×10^{-2}	-12.5	8.8

Tablo 6.3. Sepiyolitın KCl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri.

Kati: % 3 sepiyolit		Sıvı: KCl çözeltisi
KCl Konsant.	Zeta Potansiyeli	pH
M	mV	(son)
1×10^{-5}	-16.8	9.3
5×10^{-5}	-16.3	-
1×10^{-4}	-16.7	9.3
5×10^{-4}	-16.1	-
1×10^{-3}	-15.7	9.2
5×10^{-3}	-10.3	-
1×10^{-2}	-7.82	8.9
1×10^{-1}	okunamadı	-

Tablo 6.4. Sepiyolitın LiCl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri.

Kati: % 3 sepiyolit		Sıvı: LiCl çözeltisi
LiCl Konsant.	Zeta Potansiyel	pH
M	mV	(son)
1×10^{-5}	-17.5	9.6
5×10^{-5}	-17.6	9.4
1×10^{-4}	-19.1	9
5×10^{-4}	-18.8	8.9
1×10^{-3}	-19.3	9
5×10^{-3}	-18.9	-
1×10^{-2}	-17.8	8.9

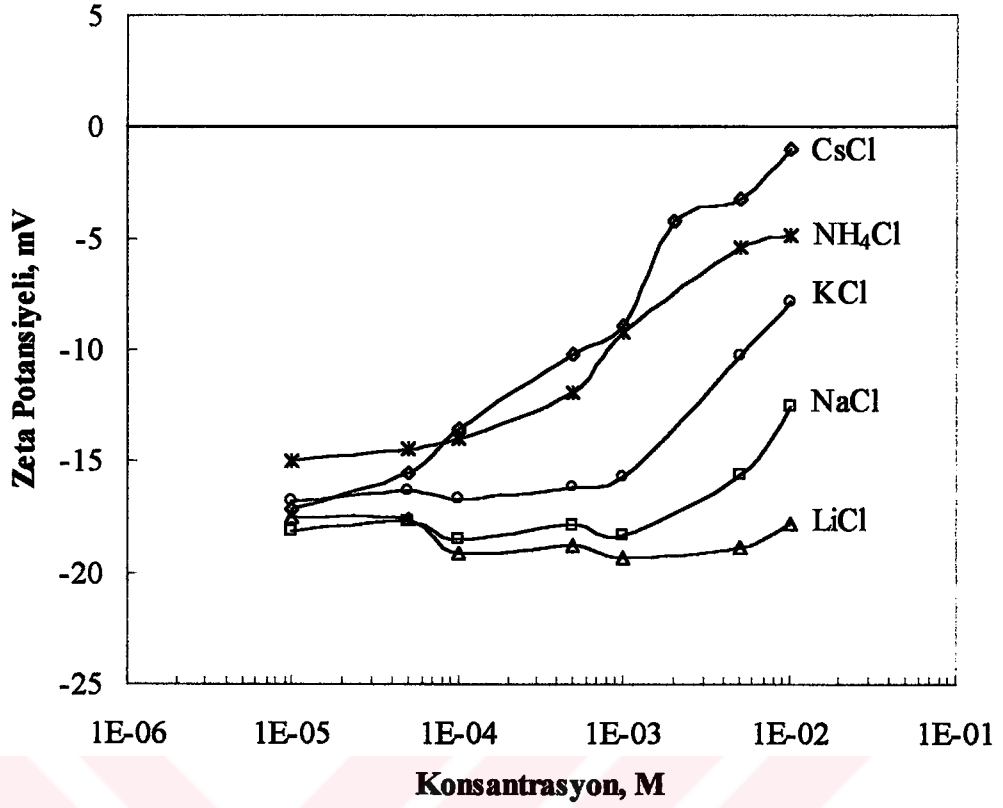
Tablo 6.5. Sepiyolit in CsCl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri.

Katı: % 3 sepiyolit		Sıvı: CsCl çözeltisi
CsCl Konsant.	Zeta Potansiyel	pH
M	mV	(son)
1×10^{-5}	-17.1	8.9
5×10^{-5}	-15.5	-
1×10^{-4}	-13.5	8.9
5×10^{-4}	-10.2	8.9
1×10^{-3}	-8.92	8.7
2×10^{-3}	-4.26	-
5×10^{-3}	-3.21	-
1×10^{-2}	0	8.1

Tablo 6.6. Sepiyolit in NH_4Cl varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri.

Katı: % 3 sepiyolit		Sıvı: NH_4Cl çözeltisi
NH_4Cl Konsant.	Zeta Potansiyel	pH
M	mV	(son)
1×10^{-5}	-15.0	9
5×10^{-5}	-14.4	8.9
1×10^{-4}	-14.0	9
5×10^{-4}	-11.9	8.9
1×10^{-3}	-9.2	8.7
5×10^{-3}	-5.4	8.3
1×10^{-2}	-4.9	8.2

Normal şartlarda Na^+ gibi tek değerlikli katyonların elektriksel çift tabakayı bastırdıkları (Doublelayer compression), yani yükün mutlak değerinin azalttıkları çok iyi bilinmektedir. Şekil 6.11.'de görüldüğü gibi, sepiyolit in yüzey yükü, ilave edilen iyon konsantrasyonu ve türü ile değişmemekte, fakat katyonların bastırıcı etkisi belirli bir iyon konsantrasyonundan sonra başlamaktadır. Bastırma etkisi en belirgin olarak Cs^+ ve NH_4^+ iyonlarında görülmektedir.



Şekil 6.11. Tek değerlikli iyonların sepiyolit zeta potansiyeline etkisi.

Genel olarak, farklı elementler, kimyasal bir bağ sırasında farklı elektron çekebilme kabiliyetine sahiptirler. Elektronegativite, atomların elektron çekebilme gücünü ifade eden bir kavramdır. Elektronegativitesi yüksek olan elementlerin iyonlaşma enerjileri ve elektron afiniteleri de yüksek olmaktadır, dolayısıyla bu element ile elektron alışverişinin gerçekleşmesi için yüksek enerjiye gereksinim olmaktadır. Diğer yandan, düşük elektronegativiteye sahip olan elementlerin iyonlaşma enerjileri ve elektron afiniteleri de düşük olmakta dolayısıyla kolayca elektron alışverişini yapabilmektedir. Elementlerin elektronegativite özellikleri azaldıkça, elektropozitivite özellikleri artmaktadır (Brady ve Huston, 1975). Tablo 6.7.'de, tek ve çift değerlikli elementlerin bağ yapma enerjilerine göre hesaplanan elektronegativite değerleri verilmiştir. Buna göre, tek değerlikli elementlerden Cs en az elektronegatif (en elektropozitif), dolayısıyla en kolay bağ yapabilen element olma özelliğindedir.

Tablo 6.7. Tek ve çift değerlikli elementlerin elektronegativite ve elektropozitivite ilişkileri (Brady ve Hauston, 1975).

	I A	II A
	H 2.2	
	Li 1.0	
	Na 0.9	Mg 1.2
	K 0.8	Ca 1.0
	Cs 0.7	Ba 0.9

↓
Elektropozitivite

↑
Elektronegativite

Elementlerin elektronegativite özellikleri ve kristal çapları arasında ters ilişki vardır. Dolayısıyla, elektronegativite arttıkça iyonların kristal çapı azalmaktadır. Diğer yandan elektronegativitenin artması, iyonların suyla daha kuvvetli bağ yapabildiğini dolayısıyla iyonun daha güçlü hidrate olabildiğini sağlamaktadır. Tek ve çift değerlikli iyonların kristal ve hidrate çapları Tablo 6.8.'de verilmiştir.

Tablo 6.8. Tek ve çift değerlikli iyonların kristal ve hidrate çapları (Å) (Conway, 1981).

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Ba ⁺²
Kristal Çap	0.6	0.95	1.33	1.69	1.44	0.65	0.99	1.35
Hidrate Çap	3.82	3.58	3.31	3.29	3.31	4.28	4.12	4.04

Yüzey yükü ölçümleri sonucu, zeta potansiyel eğrilerinin iyonların elektronegativite özelliklerine göre uyumlu bir sıralama sergilediği görülmüştür. İyonik çapları ne kadar büyük olursa olsun, elektronegativitesi en az olan (elektropozitif) iyonlar çift tabakaya daha kolay girebilmektedir. Dolayısıyla, iyon değişiminde daha etkin davranmaktadır. Nitekim, Cs⁺ iyonları, sepiyolit yapısında bulunan Mg⁺² iyonları ile 10⁻⁴ M'a kadar hızlı bir şekilde iyon değişimini tamamlamıştır. Konsantrasyonunun bundan sonraki artışlarında, yüzeye iyon şeklinde adsorbe olarak zeta potansiyelin sıfıra yaklaşmasına neden olmuştur. Benzer fakat daha az etkinlikle

aynı durum diğer iyonlar için de geçerlidir. Elektronegativitesi en yüksek ve iyonik çapı en küçük olan Li^+ iyonları çok daha yavaş bir şekilde Mg^{+2} ile iyon değişimini gerçekleştirmektedir. Bu görüşler, ileriki bölümlerde, sepiyolit adsorpsiyon-iyon değiştirme mekanizması test sonuçları ile desteklenecektir.

Özellikle, iyon değiştirme özelliğine sahip kil minerallerinde, tek değerlikli iyonlar, yüzey yüklerini daha negatif yapmaktadır. Montmorillonit ile yapılan bir çalışmada, ortama ilave edilen Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi iyonların, kilin zeta potansiyelini daha negatif yaptığı tespit edilmiş ve çözelti içerisinde yapılan Ca^{+2} iyon konsantrasyonu ölçümlerinde tek değerlikli katyonlar ilave edildikçe negatifliğin arttığı gözlenmiştir. Katyonun tipine göre de negatifliğin değiştiği tespit edilmiştir. Bu durumu açıklamak için, çözeltiye konulan katyonun, kilin kenarlarındaki Ca^{+2} gibi çok değerlikli iyonlarla yer değiştirdiği ve mutlak değer bakımından kilin yüzeyinin negatif olduğu önerilmiştir (Akın ve diğ., 1995; Ece ve diğ., 1999).

Sepiyolit ile yapılan ölçümlerde ise, sepiyolitteki mekanizmanın montmorillonitten biraz farklı olduğu tespit edilmiştir. Nitekim, sepiyolit katyon değiştirme kapasitesinin montmorillonite göre en az 5 kat düşük olduğu dikkate alınırsa, bu sonuçların makul olduğu anlaşılmaktadır.

6.3.1.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Sepiyolit, tek değerlikli iyonlar varlığında elde edilen zeta potansiyel eğrilerinin mekanizmasının açıklanabilmesi için, bu iyonların sepiyolit yüzeyine i) Elektriksel çift tabaka adsorpsiyonu, ii) İyon değiştirme yoluyla adsorpsiyonu, ve iii) Toplam adsorpsiyonu ve i) ile ii)'nin oranlarının bilinmesi gerekir. Bu nedenle, bu iyonların tuzları ile değişik konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak, ilgili bölümlerde anlatılan yöntemlere göre deneyler yapılmıştır.

% 3 katı oranında (0.6 gr katı) 20 ml olarak hazırlanan farklı konsantrasyonlarda tuz çözeltisi+sepiyolit süspansiyonları, 1 saat süreyle, 40 ml'lik şişeler içerisinde karıştırılmaya bırakılmış, daha sonra santrifüj yapılarak üstte kalan berrak çözelti (alikit) alınarak ilgili iyonun ve ortama çıkan Mg^{+2} 'un miktarları ölçülmüştür. Ölçümlerde iyon selektif elektrotlar ve atomik adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Deneylerin, oda sıcaklığında (25 ± 3 °C) yapılmasına özen gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar denge konsantrasyonu (C_d) olup, bu değerlere göre adsorpsiyon

yoğunlukları (Γ) hesaplanarak adsorpsiyon ve iyon değişimi arasındaki ilişki tespit edilmiştir. Buradan hareketle, iyonların yerleşim alanları hesaplanmış ve muhtemel adsorpsiyon mekanizması önerilmiştir.

Adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen değerler, toplam adsorpsiyonu ifade etmektedir. Halbuki, sistemlerde iyon adsorpsiyonunun yanı sıra iyon değiştirme işleminin de birlikte gerçekleşebileceği bilinmektedir. Bu durumda, adsorpsiyonun (Γ) ifadesi, önceki bölümlerde belirtildiği gibi,

$$\Gamma_{\text{toplam}} = \Gamma_{\text{iyon adsorpsiyonu}} + \Gamma_{\text{iyon değişimi}}$$

şeklinde olmaktadır. İyon değişim miktarının belirlenebilmesi amacıyla, aynı çözeltilerden alınan numunelerle, Atomik Absorpsiyon yöntemiyle, Mg^{+2} iyon konsantrasyonları ölçülmüştür. Ortamda bulunan tek değerlikli katyonlarla sepiyolit kanalları içinde bulunan Mg^{+2} iyonlarının yer değiştirebilmesi için, elektronötrallitenin sağlanabilmesi açısından, bir Mg^{+2} iyonuna karşılık iki tane tek değerlikli iyonun yer değiştirmesi gerekmektedir. Buna göre, elde edilen Mg^{+2} konsantrasyonu sonuçları iki ile çarpılarak, yer değiştiren tek değerlikli katyon konsantrasyonu hesaplanmıştır. Dolayısıyla, bu değerler, 4.1. no'lu adsorpsiyon denkleminde yerine konularak iyon değiştirmeden kaynaklanan adsorpsiyon yoğunluğu ($\Gamma_{\text{iyon değişimi}}$) bulunmuştur. Toplam adsorpsiyon değerlerinden iyon değiştirmeden kaynaklanan adsorpsiyon yoğunluğu çıkarılarak sadece yüzeye adsorbe olan iyonların adsorpsiyon yoğunluğu ($\Gamma_{\text{iyon adsorpsiyonu}}$) elde edilmiştir.

Adsorpsiyon yoğunluğu hesaplamalarında, çok düşük de olsa, doğal halde sepiyolitten saf suya geçen ve deneylerde kullanılan saf su içinde tespit edilen iyonların miktarı ölçülen katyon konsantrasyonları değerlerinden çıkarılmıştır.

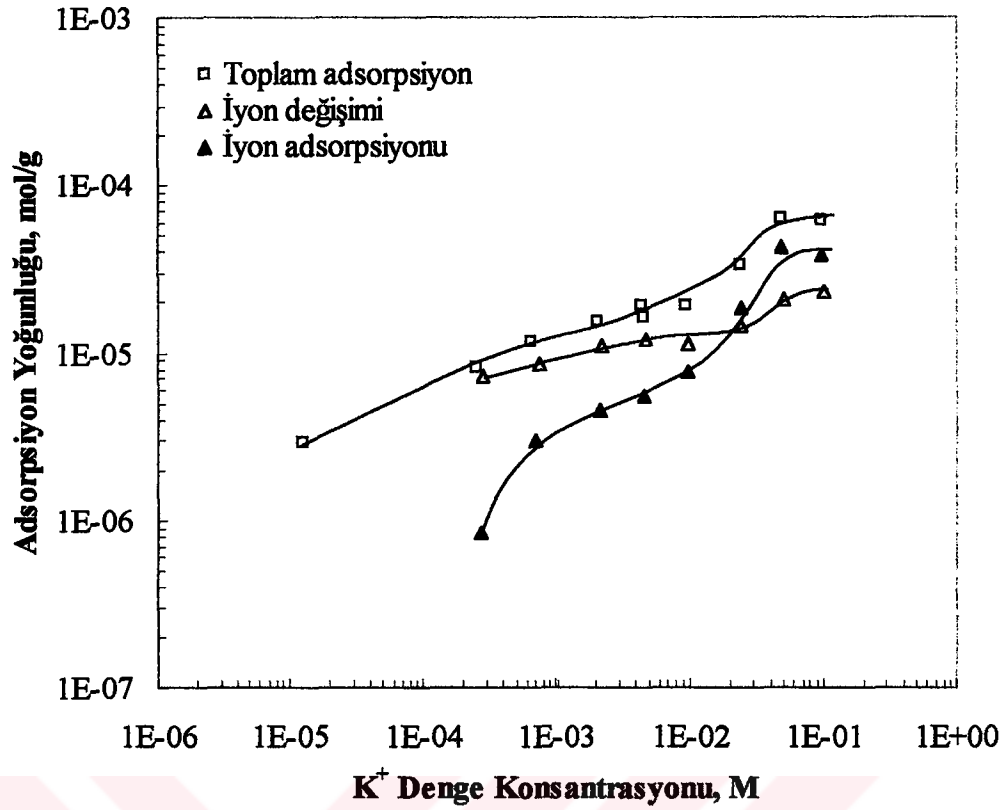
Bu yöntemle göre, sırayla, Cs^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ ve Li^+ iyonlarının klorürlü tuzları ile adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. K^+ varlığında yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen iyon konsantrasyonu ve ortama çıkan Mg^{+2} konsantrasyonu değerleri Tablo 6.9 ile Tablo 6.10. ve grafiksel olarak Şekil 6.12'de görülmektedir.

Tablo 6.9. Sepiyolit/KCl sisteminde elde edilen adsorpsiyon değerleri.

C_i (K)	C_d (K)	$C_i - C_d$	Γ_{toplam}	pH
M	M	M	mol/g	
0	4.32×10^{-5}			
1×10^{-4}	5.57×10^{-5}	8.75×10^{-5}	2.92×10^{-6}	7.4
5×10^{-4}	2.99×10^{-4}	2.44×10^{-4}	8.13×10^{-6}	7.3
1×10^{-3}	6.94×10^{-4}	3.49×10^{-4}	1.16×10^{-5}	7.4
2.5×10^{-3}	2.08×10^{-3}	4.66×10^{-4}	1.55×10^{-5}	7.3
5×10^{-3}	4.51×10^{-3}	4.85×10^{-4}	1.62×10^{-5}	7.4
5×10^{-3}	4.48×10^{-3}	5.68×10^{-4}	1.89×10^{-5}	7.4
1×10^{-2}	9.64×10^{-3}	4.01×10^{-4}	1.34×10^{-5}	7.4
2.5×10^{-2}	2.40×10^{-2}	1×10^{-3}	3.34×10^{-5}	7.3
5×10^{-2}	4.81×10^{-2}	1.90×10^{-3}	6.32×10^{-5}	7.4
1×10^{-1}	9.82×10^{-2}	1.85×10^{-3}	6.17×10^{-5}	7.4

Tablo 6.10. Ortama geçen Mg^{+2} konsantrasyonuna bağlı olarak yer değiştiren K^+ konsantrasyonları.

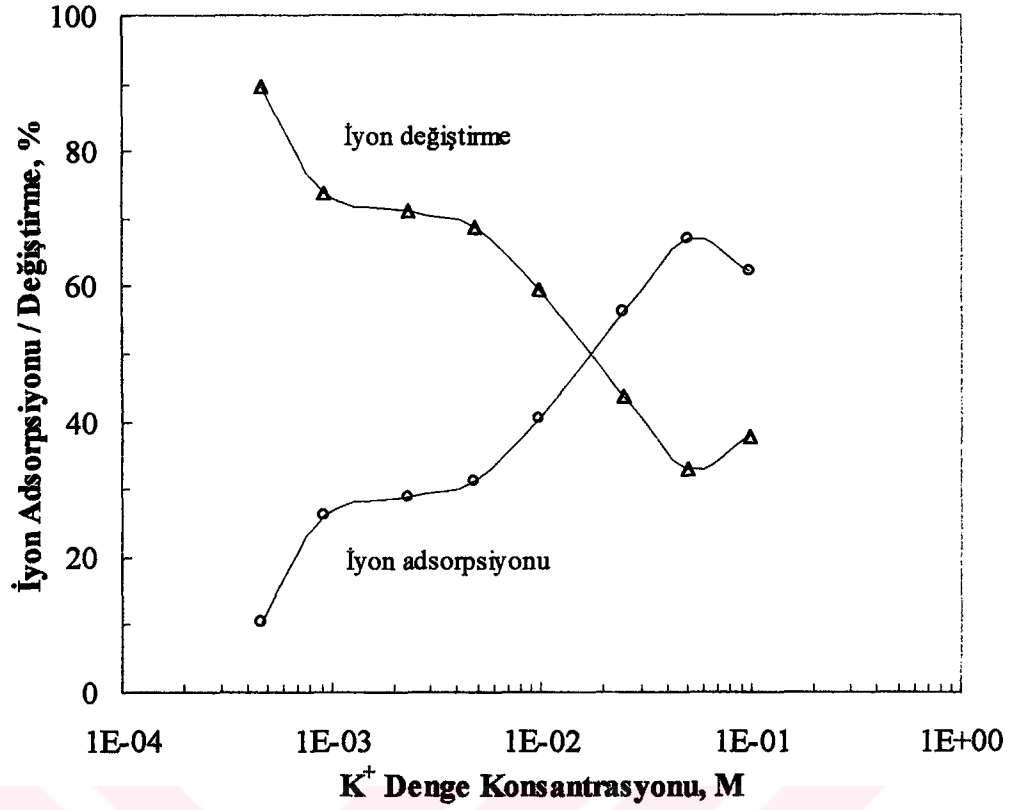
C_i (K)	C_d (Mg)		$C_i - C_d$ (K)	C_d (K)	Γ (K)
M	ppm	M	M	M	mol/g
0	2.2462	9.24×10^{-5}			
5×10^{-4}	2.6522	1.09×10^{-4}	2.18×10^{-4}	2.82×10^{-4}	7.27×10^{-6}
1×10^{-3}	3.1368	1.29×10^{-4}	2.58×10^{-4}	7.42×10^{-4}	8.60×10^{-6}
2.5×10^{-3}	4.0214	1.65×10^{-4}	3.31×10^{-4}	2.17×10^{-3}	1.10×10^{-5}
5×10^{-3}	4.3972	1.81×10^{-4}	3.62×10^{-4}	4.64×10^{-3}	1.21×10^{-5}
1×10^{-2}	4.1592	1.71×10^{-4}	3.42×10^{-4}	9.66×10^{-3}	1.14×10^{-5}
2.5×10^{-2}	5.3196	2.19×10^{-4}	4.38×10^{-4}	2.46×10^{-2}	1.46×10^{-5}
5×10^{-2}	7.6024	3.13×10^{-4}	6.26×10^{-4}	4.94×10^{-2}	2.09×10^{-5}
1×10^{-1}	8.5076	3.5×10^{-4}	7×10^{-4}	9.93×10^{-2}	2.33×10^{-5}



Şekil 6.12. K⁺ iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon ve iyon değiştirme izotermi.

Tablo 6.9. ve Şekil 6.12'ten görüldüğü gibi, % 3 katı oranındaki (0.6 gr) sepiyolit tarafından adsorplanan toplam K⁺ iyonunun maksimum miktarı $\Gamma_{\max} = 6.32 \times 10^{-5}$ mol/gr olduğu ve izoterm eğrisinin plato oluşturduğu bu noktada çözeltideki K⁺ denge konsantrasyonunun $C_d = 4.81 \times 10^{-2}$ M olduğu bulunmuştur. Sistemin pH'sı, bütün konsantrasyonlarda, 7.4 civarında seyretmiştir.

Adsorpsiyon genel olarak düşük seviyelerde gerçekleşmiş ve marjinal bir artış sergilemiştir. Sistemde, düşük konsantrasyonlarda ve 10^{-2} M mertebesine kadar, K⁺ iyonlarının Mg⁺² iyonlarıyla yer değiştirdiği, bundan sonraki konsantrasyonlarda ise iyonların sepiyolit yüzeyine adsorplandığı görülmektedir. Nitekim, K⁺ varlığında ölçülen, sepiyolit zeta potansiyel değerleri (Şekil 6.11), her ne kadar 10^{-3} M konsantrasyona kadar iyon değiştirmenin gerçekleştiği görülse de, adsorpsiyon/iyon değiştirme sonuçlarını (Şekil 6.12) destekler mahiyettedir.



Şekil 6.13. Sepiyolit/K⁺ sisteminde gerçekleşen iyon adsorpsiyonu ve iyon değiştirme oranları.

Toplam adsorpsiyona göre iyon adsorpsiyonu ve iyon yer değiştirme yüzde oranları eğrisine göre (Şekil 6.13.), düşük konsantrasyonlarda, sistemde, iyon değiştirmenin hakim olduğu açıkça görülmektedir (max % 90). Fakat, konsantrasyon artışıyla birlikte, iyon değiştirme hızla azalmakta ve iyonlar yüzeye adsorbe olmaya başlamaktadır.

Sepiyolit yüzeyinde maksimum adsorpsiyonun olduğu noktada, K⁺ iyonunun yerleşim alanı 5.2. no'lu denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Y.A.K = \frac{10^{20}}{6.32 \times 10^{-5} \times 6.02 \times 10^{23}} \times 50.5 = 132.73 \text{ Å}^2/\text{iyon}$$

K⁺ iyonunun kristal çapı ve hidrate çapı sırayla 1.33 ve 3.31 Å'dur (Conway, 1981). Buna göre, bir iyonun kristal ve hidrate kesit alanı sırayla 1.389 Å² ve 8.605 Å² olarak bulunur. K⁺ iyonunun sepiyolit üzerine adsorplanma derecesi, her iki durum için;

$$Q_{\text{kristal}} = \frac{1.389}{132.73} = 0.010$$

ve

$$Q_{\text{hidrate}} = \frac{8.605}{132.73} = 0.065$$

olmaktadır. Buna göre, K^+ iyonunun toplam adsorpsiyonunun çok düşük olduğu ve hidrate durumda bile sepiyolit yüzeyinin ancak % 6.5'ini doldurmaktadır.

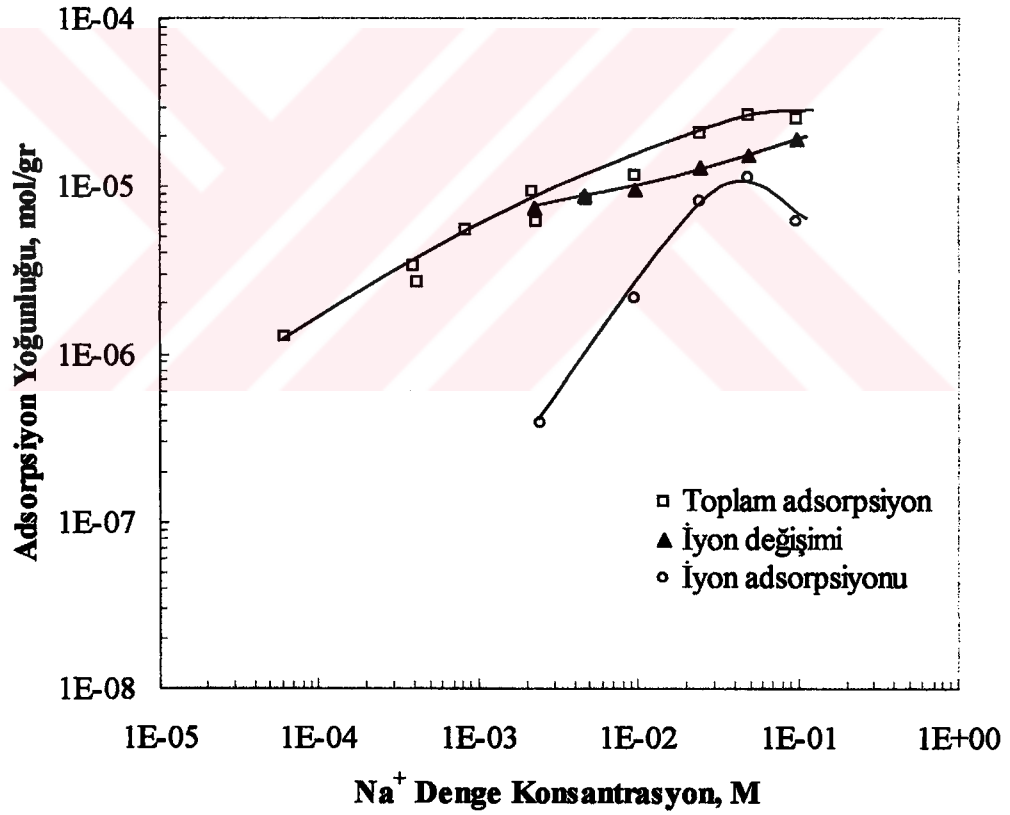
Na^+ iyonları varlığında da benzer işlemler yapılarak sepiyolit Na^+ iyonu varlığında adsorpsiyon ve iyon değiştirme mekanizması incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 6.11., Tablo 6.12. ve grafiksel olarak Şekil 6.14.'de verilmiştir.

Tablo 6.11. Sepiyolit/NaCl sisteminde elde edilen adsorpsiyon değerleri.

C_i (Na)	C_d (Na)	$C_i - C_d$	Γ (Na)	pH
M	M	M	mol/g	
0	8.3×10^{-5}			
1×10^{-4}	1.45×10^{-4}	3.77×10^{-5}	1.26×10^{-6}	7.6
5×10^{-4}	4.83×10^{-4}	9.99×10^{-5}	3.33×10^{-6}	7.5
5×10^{-4}	5.03×10^{-4}	8.01×10^{-5}	2.67×10^{-6}	
1×10^{-3}	9.17×10^{-4}	1.66×10^{-4}	5.54×10^{-6}	7.6
2×10^{-3}	2.30×10^{-3}	2.80×10^{-4}	9.33×10^{-6}	7.5
2.5×10^{-3}	2.40×10^{-3}	1.86×10^{-4}	6.19×10^{-6}	
5×10^{-3}	4.83×10^{-3}	2.52×10^{-4}	8.39×10^{-6}	7.6
1×10^{-2}	9.74×10^{-3}	3.46×10^{-4}	1.15×10^{-5}	7.5
2.5×10^{-2}	2.45×10^{-2}	6.26×10^{-4}	2.09×10^{-5}	7.5
5×10^{-2}	4.93×10^{-2}	7.94×10^{-4}	2.65×10^{-5}	7.4
1×10^{-1}	9.93×10^{-2}	7.49×10^{-4}	2.50×10^{-5}	7.4

Tablo 6.12. Ortama geçen Mg^{+2} konsantrasyonuna bağlı olarak yer değiştiren Na^{+} konsantrasyonları.

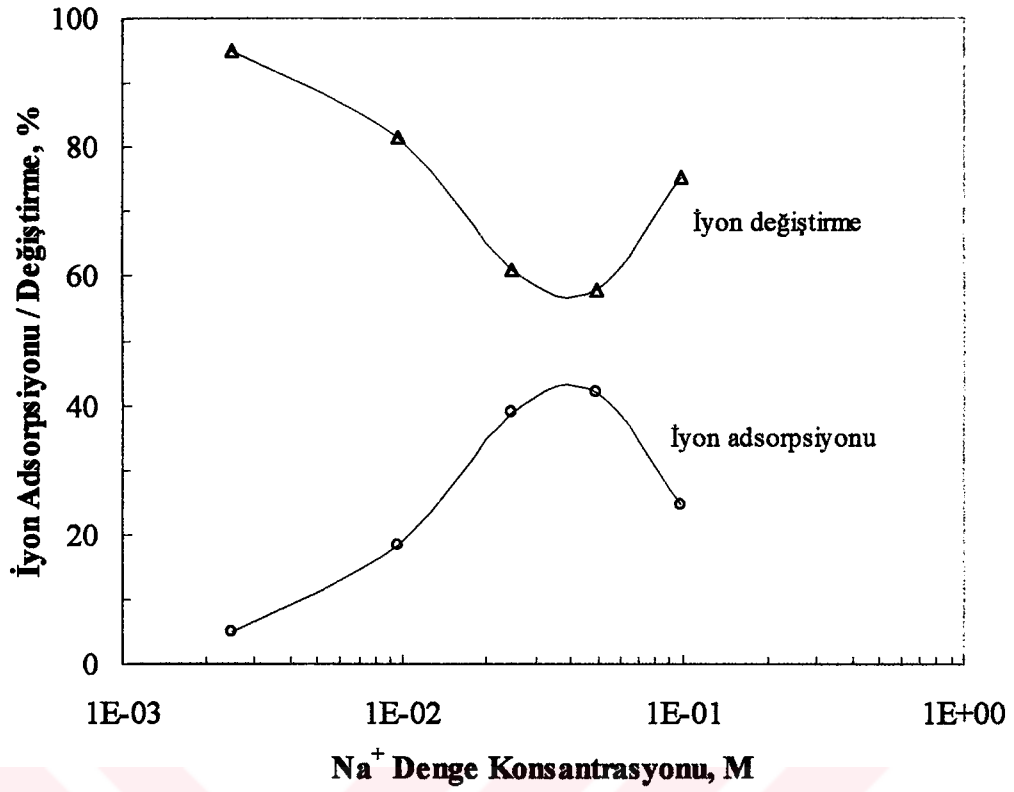
$C_i (Na)$	$C_d (Mg)$		$C_i - C_d (Na)$	$C_d (Na)$	$\Gamma (Na)$
M	ppm	M	M	M	mol/g
5×10^{-4}	2.1806	8.97×10^{-5}	1.79×10^{-4}	3.21×10^{-4}	5.98×10^{-6}
1×10^{-3}	2.3350	9.61×10^{-5}	1.92×10^{-4}	8.08×10^{-4}	6.41×10^{-6}
2.5×10^{-3}	2.6886	1.11×10^{-4}	2.21×10^{-4}	2.28×10^{-3}	7.38×10^{-6}
5×10^{-3}	3.1866	1.31×10^{-4}	2.62×10^{-4}	4.74×10^{-3}	8.74×10^{-6}
1×10^{-2}	3.4340	1.41×10^{-4}	2.83×10^{-4}	9.72×10^{-3}	9.42×10^{-6}
2.5×10^{-2}	4.6446	1.91×10^{-4}	3.82×10^{-4}	2.46×10^{-2}	1.27×10^{-5}
5×10^{-2}	5.5840	2.3×10^{-4}	4.60×10^{-4}	4.95×10^{-2}	1.53×10^{-5}
1×10^{-1}	6.8528	2.82×10^{-4}	5.64×10^{-4}	9.94×10^{-2}	1.88×10^{-5}



Tablo 6.11. ve Şekil 6.14'den görüldüğü gibi, izoterm eğrisinin plato oluşturduğu nokta olan $C_d = 4.93 \times 10^{-2}$ M denge konsantrasyonunda % 3 katı oranındaki (0.6 gr) sepiyolit tarafından adsorplanan toplam Na^+ iyonunun maksimum miktarı $\Gamma_{\max} = 2.65 \times 10^{-5}$ mol/gr olduğu bulunmuştur. Sistemin pH'sı, bütün konsantrasyonlarda 7.5 civarında seyretmiştir.

Na^+ iyonu adsorpsiyonu daha düşük seviyelerde gerçekleşmekte ve konsantrasyon artışı ile birlikte adsorpsiyon yoğunluğundaki artış marjinal seviyede olmaktadır. K^+ varlığında elde edilen adsorpsiyon/iyon değiştirme izotermelerinin aksine, sistemin bütününde, Na^+ iyonlarının Mg^{+2} iyonları ile yer değiştirmesinin daha etkin olduğu Şekil 6.15.'de görülmektedir. Bununla beraber, yüzeye adsorbe olan Na^+ konsantrasyonunda hızlı bir artış olmaktadır. Na^+ varlığında yapılan, sepiyolit'in yüzey yükü ölçümlerinde görüldüğü gibi 10^{-3} M'dan sonraki konsantrasyonlarda pozitif yönde bir artış olmuştur. Nitekim, yüzeyde artan iyon konsantrasyonu, sepiyolit'in net yüzey yükünü mutlak değerce artmasına neden olmuştur.

Sisteme ilave edilen Na^+ iyonlarının, toplam adsorpsiyon miktarına göre, iyon değiştirme ve iyon adsorpsiyonu oranları Şekil 6.15.'de görülmektedir. Buna göre, Na^+ iyonlarının Mg^{+2} iyonları ile kolayca ve adsorpsiyona göre daha etkin bir şekilde yer değiştirdiği açıkça belirtilmektedir. Ortama verilen Na^+ iyonlarının büyük kısmı (en az % 57'si) sepiyolit'in kanalları içinde yer alan Mg^{+2} iyonları ile yer değiştirmektedir. Fakat, artan iyon konsantrasyonu ile birlikte, Na^+ iyonları çift tabakayı zorlayarak yüzeye adsorplanmaktadır; dolayısıyla, iyon adsorpsiyonu oranında artış olmaktadır. Buna rağmen, 5×10^{-2} M konsantrasyondan sonra iyon adsorpsiyonu miktarında düşüş kaydedilmiştir.



Şekil 6.15. Sepiyolit/Na⁺ sisteminde gerçekleşen iyon adsorpsiyonu ve iyon değişirme oranları.

Na⁺ iyonları için sepiyolit yüzeyindeki yerleşim alanı hesaplanmıştır. Maksimum adsorpsiyona göre yerleşim alanı

$$Y.A_{Na} = \frac{10^{20}}{2.65 \times 10^{-5} \times 6.02 \times 10^{23}} \times 50.5 = 316.555 \text{ Å}^2/\text{iyon}$$

Na⁺ iyonunun kristal ve hidrate çapları sırayla 0.98 ve 3.58 Å'dur (Conway, 1981). Buna göre, bir iyonun kristal ve hidrate kesit alanı sırayla 0.754 Å² ve 10.066 Å² olarak bulunur. Na⁺ iyonunun sepiyolit üzerine adsorplanma derecesi, her iki durum için;

$$\Theta_{kristal} = \frac{0.754}{316.555} = 0.002 \quad \text{ve} \quad \Theta_{hidrate} = \frac{10.066}{316.555} = 0.032$$

Buna göre, Na⁺ iyonunun adsorpsiyonu çok düşük seviyelerde gerçekleşmekte ve, kristal durumda sepiyolit yüzeyinin ancak % 0.2'sini ve hidrate durumda ise %

3.2'sini kaplamaktadır; dolayısıyla, bu durumda, sepiyolitın yüzeyinin % 97 kadarı boş kalmaktadır.

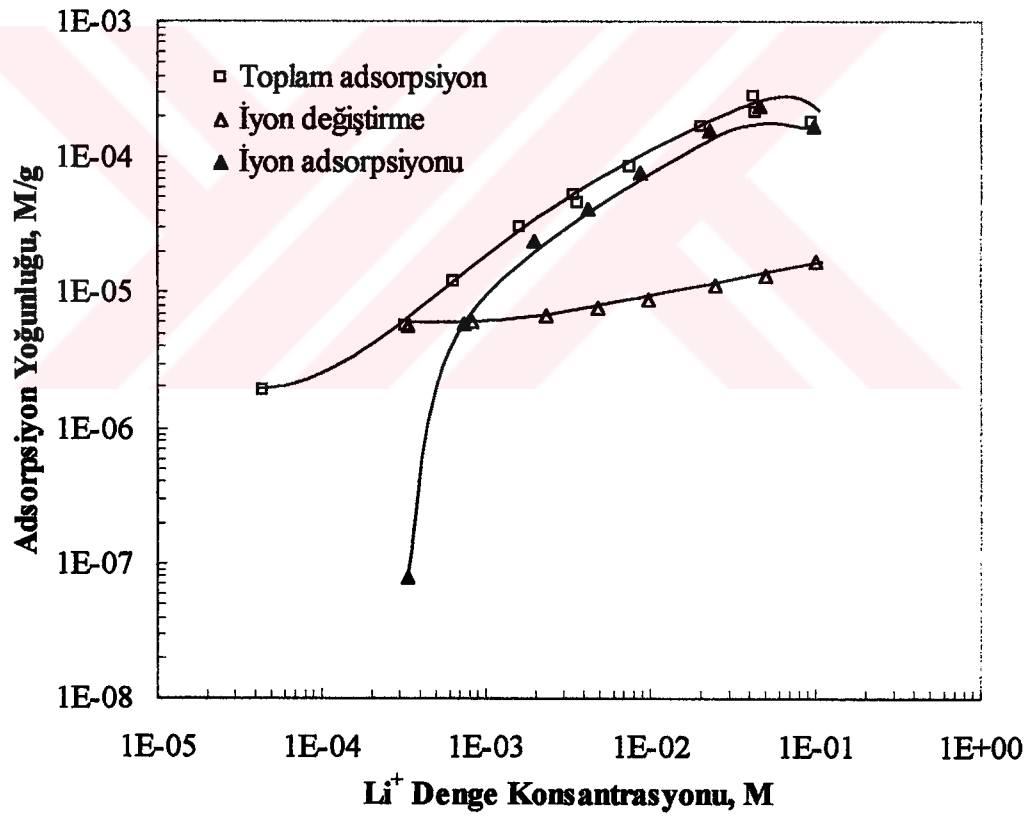
Li^+ iyonunun, sepiyolit ile etkileşimini incelemek amacıyla, aynı işlemler Li^+ için de yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Li^+ varlığında elde edilen sonuçlar Tablo 6.13., Tablo 6.14. ve grafiksel olarak Şekil 6.16.'da görülmektedir.

Tablo 6.13. Sepiyolit/LiCl sisteminde elde edilen adsorpsiyon değerleri.

$C_i (\text{Li})$	$C_d (\text{Li})$	$C_i - C_d$	$\Gamma (\text{Li})$	pH
M	M	M	mol/g	
0	3.42×10^{-4}			
1×10^{-4}	3.86×10^{-4}	5.59×10^{-5}	1.86×10^{-6}	7.4
5×10^{-4}	6.71×10^{-4}	1.71×10^{-4}	5.70×10^{-6}	7.7
1×10^{-3}	9.86×10^{-4}	3.56×10^{-4}	1.19×10^{-5}	7.6
2.5×10^{-3}	1.93×10^{-3}	9.10×10^{-4}	3.03×10^{-5}	7.7
5×10^{-3}	3.79×10^{-3}	1.55×10^{-3}	5.18×10^{-5}	7.5
5×10^{-3}	3.97×10^{-3}	1.37×10^{-3}	4.56×10^{-5}	-
1×10^{-2}	7.79×10^{-3}	2.55×10^{-3}	8.51×10^{-5}	7.4
2.5×10^{-2}	2.04×10^{-2}	4.97×10^{-3}	1.66×10^{-4}	7.4
5×10^{-2}	4.19×10^{-2}	8.45×10^{-3}	2.82×10^{-4}	7.7
5×10^{-2}	4.40×10^{-2}	6.39×10^{-3}	2.13×10^{-4}	-
1×10^{-1}	9.49×10^{-2}	5.49×10^{-3}	1.83×10^{-4}	7.4

Tablo 6.14. Ortama geçen Mg^{+2} konsantrasyonuna bağı olarak yer değıştiren Li^+ konsantrasyonları.

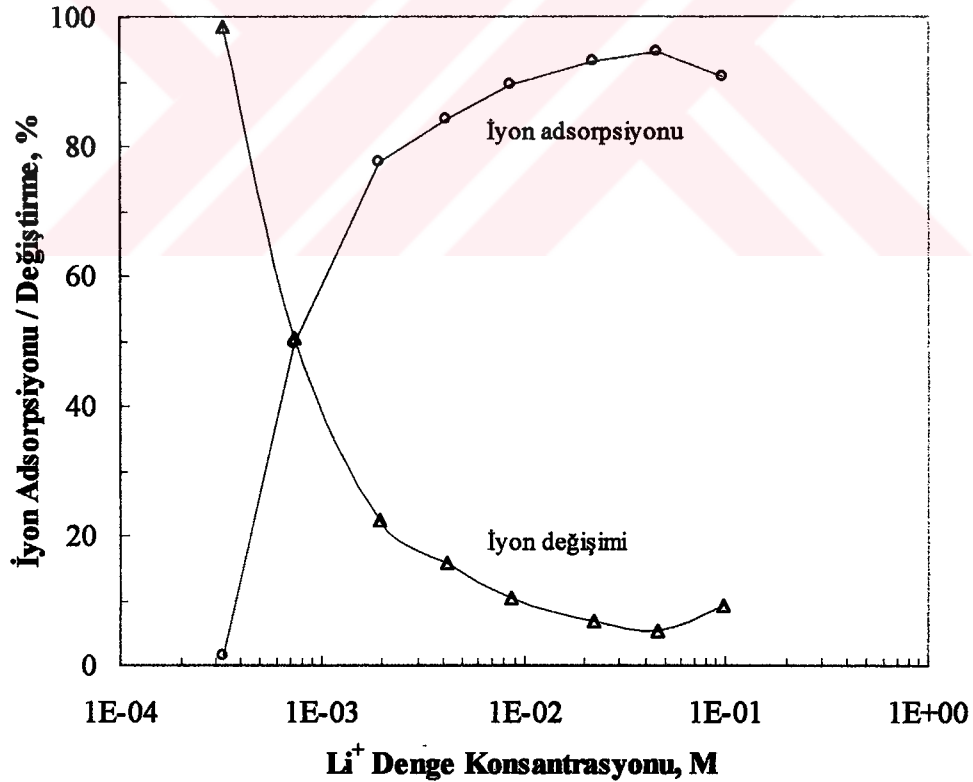
$C_i (Li)$	$C_d (Mg)$		$C_i - C_d (Li)$	$C_d (Li)$	$\Gamma (Li)$
M	ppm	M	M	M	mol/g
5×10^{-4}	2.0486	8.43×10^{-5}	1.69×10^{-4}	3.31×10^{-4}	5.62×10^{-6}
1×10^{-3}	2.1898	9.01×10^{-5}	1.80×10^{-4}	8.20×10^{-4}	6.01×10^{-6}
2.5×10^{-3}	2.4780	1.02×10^{-4}	2.04×10^{-4}	2.30×10^{-3}	6.80×10^{-6}
5×10^{-3}	2.8240	1.16×10^{-4}	2.32×10^{-4}	4.77×10^{-3}	7.75×10^{-6}
1×10^{-2}	3.2685	1.34×10^{-4}	2.69×10^{-4}	9.73×10^{-3}	8.97×10^{-6}
2.5×10^{-2}	4.0761	1.68×10^{-4}	3.35×10^{-4}	2.47×10^{-2}	1.12×10^{-5}
5×10^{-2}	4.8708	2×10^{-4}	4.01×10^{-4}	4.96×10^{-2}	1.34×10^{-5}
1×10^{-1}	6.1532	2.53×10^{-4}	5.06×10^{-4}	9.95×10^{-2}	1.69×10^{-5}



Şekil 6.16. Li^+ iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon ve iyon değıştirme izotermi.

Tablo 6.13. ve Şekil 6.16’da görüldüğü gibi, % 3 katı oranındaki (0.6 gr) sepiyolit tarafından adsorplanan toplam Li^+ iyonunun maksimum konsantrasyonu $\Gamma_{\max} = 2.82 \times 10^{-4}$ mol/gr, adsorpsiyonun tamamlandığı nokta olan $C_d = 4.19 \times 10^{-2}$ M denge konsantrasyonunda olduğu bulunmuştur. Sistemin pH’sı 7.5 civarında ölçülmüştür.

Li^+ ve sepiyolit sisteminde, diğer iyonlara kıyasla, adsorpsiyonda daha keskin bir yükseliş olmuştur. Çok düşük iyon konsantrasyonlarında, iyon adsorpsiyonu çok az miktarlarda gerçekleşirken, iyon yer değiştirme oranı %99 gibi yüksek seviyededir (Şekil 6.17.). Ancak, iyon adsorpsiyonu, konsantrasyonun artmasıyla birlikte hızlı bir şekilde artış gösterirken iyon değişim miktarı aynı seviyede kalmıştır. Dolayısıyla, genel olarak, sistemde Li^+ iyonlarının yüzeye adsorpsiyonu söz konusudur. Fakat, Li^+ varlığında zeta potansiyel ölçümlerine göre, sepiyolit yüzey yükünü 5×10^{-2} M konsantrasyona kadar değiştirmedeği bulunmuştur. Bu da ancak, iyon değiştirme ile gerçekleşir; fakat, Li^+ adsorpsiyonu verileri, yer değiştirmeden çok iyonların yüzeye adsorbe olduğunu göstermektedir. Bu konunun netleştirilmesi için ek çalışmaların yapılması gerekmektedir.



Şekil 6.17. Sepiyolit/ Li^+ sisteminde gerçekleşen iyon adsorpsiyonu ve iyon değiştirme oranları.

Şekil 6.17.'de görüldüğü gibi, Li^+ iyonları düşük konsantrasyonlarda ($< 10^{-3} \text{ M}$), çok yüksek oranlarda Mg^{+2} iyonları ile iyon değişimi şeklinde kendini gösterirken, bu oran hızla düşerek, artan konsantrasyonlarında adsorpsiyon olarak gerçekleşmiştir.

Yine, Li^+ için sepiyolit yüzeyindeki yerleşim alanları hesaplanarak adsorpsiyon dereceleri tespit edilmiştir.

$$\text{Y.A.}_{\text{Li}} = \frac{10^{20}}{2.82 \times 10^{-4} \times 6.02 \times 10^{23}} \times 50.5 = 29.747 \text{ Å}^2/\text{iyon}$$

Li^+ iyonunun kristal ve hidrate çapları sırayla 0.68 ve 3.82 Å'dur (Conway, 1981). Buna göre, kristal ve hidrate kesit alanı sırayla 0.363 Å² ve 11.461 Å² olarak bulunur. Li^+ iyonunun sepiyolit üzerine adsorplanma dereceleri;

$$Q_{\text{kristal}} = \frac{0.363}{29.747} = 0.012 \quad \text{ve} \quad Q_{\text{hidrate}} = \frac{11.461}{29.747} = 0.395$$

Buna göre, hidrate olan Li^+ iyonları sepiyolit yüzeyinin yaklaşık % 40'ını kapladığı anlaşılmaktadır. Bu durum adsorpsiyon/iyon değiştirme oranlarından da açıkça görülmektedir.

Bütün bu işlemler aynı şekilde NH_4^+ iyonu için de yapılmıştır. Veriler aşağıdaki tablo ve şekillerde verilmiştir.

Tablo 6.15. Sepiyolit/ NH_4Cl sisteminde elde edilen adsorpsiyonu değerleri.

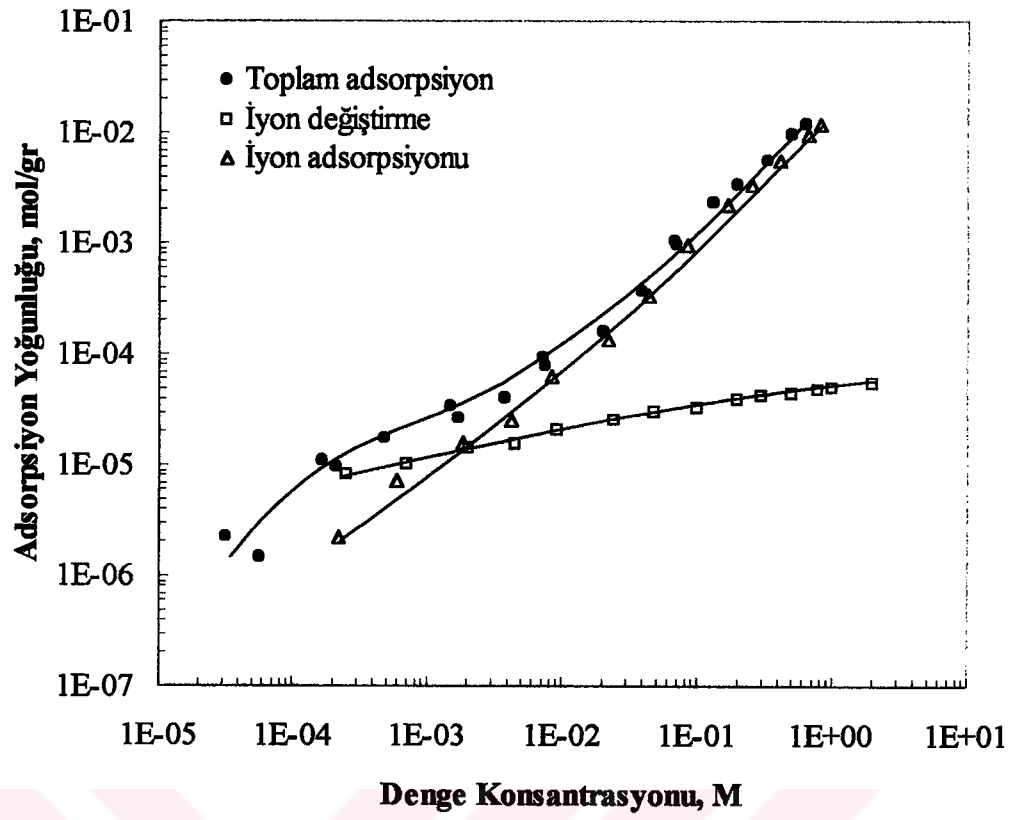
$C_i (\text{NH}_4)$	$C_d (\text{NH}_4)$	$C_i - C_d$	$\Gamma (\text{NH}_4^+)$	pH
M	M	M	mol/g	
1×10^{-4}	3.27×10^{-5}	6.73×10^{-5}	2.24×10^{-6}	7.3
1×10^{-4}	5.72×10^{-5}	4.28×10^{-5}	1.43×10^{-6}	-
5×10^{-4}	2.11×10^{-4}	2.89×10^{-4}	9.64×10^{-6}	7.5
5×10^{-4}	1.67×10^{-4}	3.33×10^{-4}	1.11×10^{-5}	-
1×10^{-3}	4.88×10^{-4}	5.12×10^{-4}	1.71×10^{-5}	7.6
2.5×10^{-3}	1.72×10^{-3}	7.83×10^{-4}	2.61×10^{-5}	7.8
2.5×10^{-3}	1.49×10^{-3}	1.01×10^{-3}	3.36×10^{-5}	-
5×10^{-3}	3.79×10^{-3}	1.21×10^{-3}	4.02×10^{-5}	7.9
1×10^{-2}	7.63×10^{-3}	2.37×10^{-3}	7.90×10^{-5}	7.8
1×10^{-2}	7.28×10^{-3}	2.72×10^{-3}	9.06×10^{-5}	-
2.5×10^{-2}	2.03×10^{-2}	4.69×10^{-3}	1.56×10^{-4}	7.8
5×10^{-2}	3.90×10^{-2}	1.10×10^{-2}	3.67×10^{-4}	7.7
0.1	7.15×10^{-2}	2.85×10^{-2}	9.50×10^{-4}	7.5
0.1	6.82×10^{-2}	3.18×10^{-2}	1.06×10^{-3}	-
0.2	0.131	6.90×10^{-2}	2.30×10^{-3}	7.5
0.3	0.199	0.101	3.36×10^{-3}	7.3
0.5	0.333	0.167	5.57×10^{-3}	7.2
0.8	0.506	0.294	9.79×10^{-3}	7.2
1	0.639	0.361	1.20×10^{-2}	7.1

Tablo 6.16. Ortama geçen Mg^{+2} konsantrasyonuna bağlı olarak yer değiştiren NH_4^+ konsantrasyonları.

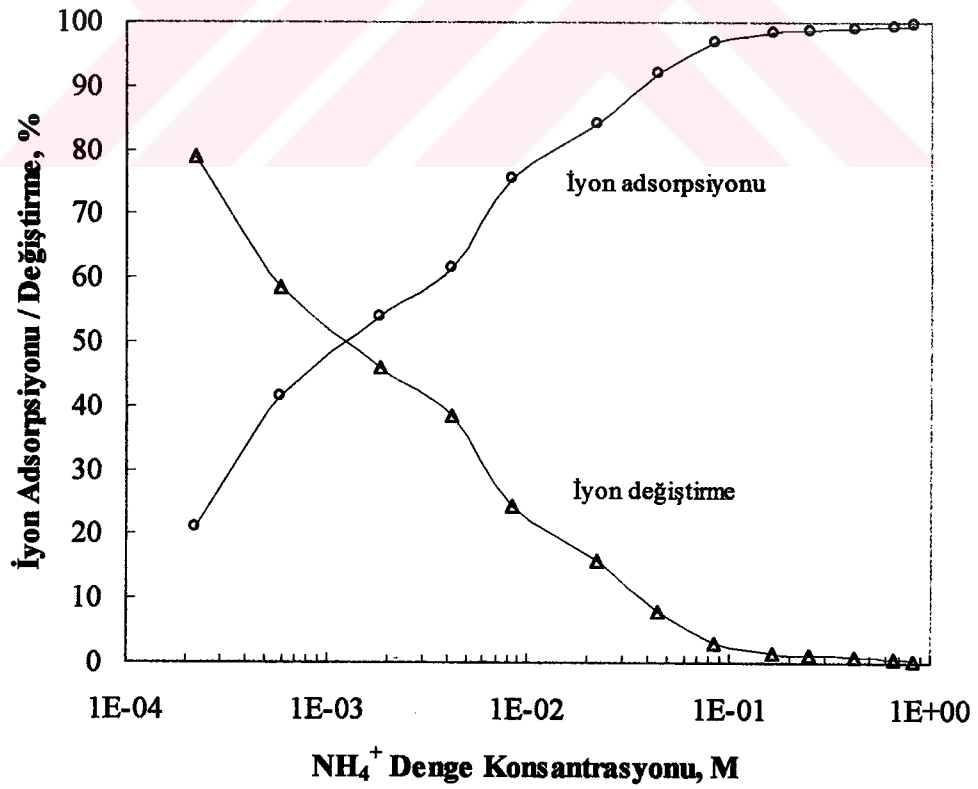
$C_i (NH_4)$	$C_d (Mg)$		$C_i - C_d (NH_4)$	$C_d (NH_4)$	$\Gamma (NH_4)$
M	ppm	M	M	M	mol/g
5×10^{-4}	2.9810	1.23×10^{-4}	2.45×10^{-4}	2.55×10^{-4}	8.18×10^{-6}
1×10^{-3}	3.6470	1.50×10^{-4}	3.00×10^{-4}	7.00×10^{-4}	1.00×10^{-5}
2.5×10^{-3}	4.9990	2.06×10^{-4}	4.11×10^{-4}	2.09×10^{-3}	1.37×10^{-5}
5×10^{-3}	5.6583	2.33×10^{-4}	4.66×10^{-4}	4.53×10^{-3}	1.55×10^{-5}
1×10^{-2}	7.5085	3.09×10^{-4}	6.18×10^{-4}	9.38×10^{-3}	2.06×10^{-5}
2.5×10^{-2}	9.0080	3.71×10^{-4}	7.41×10^{-4}	2.43×10^{-2}	2.47×10^{-5}
5×10^{-2}	10.6140	4.37×10^{-4}	8.73×10^{-4}	4.91×10^{-2}	2.91×10^{-5}
0.1	11.6496	4.79×10^{-4}	9.59×10^{-4}	9.90×10^{-2}	3.20×10^{-5}
0.2	13.7184	5.64×10^{-4}	1.13×10^{-3}	0.199	3.76×10^{-5}
0.3	14.8856	6.12×10^{-4}	1.22×10^{-3}	0.299	4.08×10^{-5}
0.5	15.5264	6.39×10^{-4}	1.28×10^{-3}	0.499	4.26×10^{-5}
0.8	17.0536	7.02×10^{-4}	1.40×10^{-3}	0.799	4.68×10^{-5}
0.1	1.81E+01	7.44×10^{-4}	1.49×10^{-3}	0.999	4.96×10^{-5}

NH_4^+ iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon izotermi Şekil 6.18’de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, % 3 katı oranındaki (0.6 gr) sepiyolit tarafından adsorplanan toplam NH_4^+ iyonunun, $C_d=1.20 \times 10^{-2}$ M denge konsantrasyonunda, maksimum konsantrasyonun $\Gamma_{max}=2.82 \times 10^{-4}$ mol/gr, olduğu bulunmuştur. Sistemin pH’sı bütün konsantrasyonlarda 7.5 civarındadır.

Şekil 6.18.’de görüldüğü gibi, yüksek iyon konsantrasyonlarında bile hala adsorpsiyon devam etmektedir. Sistemde, 10^{-3} M konsantrasyona kadar iyon değiştirme etkin bir haldeyken, bu konsantrasyondan sonra sürekli olarak, sistemin tamamında iyon adsorpsiyonu hakim olmaktadır. Şekil 6.19.’da görüldüğü gibi, iyon adsorpsiyonu hızla artarak toplam adsorpsiyonun % 99’unu oluşturmuş; iyon değiştirme oranı ise % 1’lerde kalmıştır. Nitekim, NH_4^+ varlığında ölçülen zeta potansiyel değerlerindeki hızlı yükseliş, sistemde iyon adsorpsiyonun etkili olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 6.18. NH_4^+ iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon ve iyon değişirme izotermi.



Şekil 6.19. NH_4^+ iyonunun adsorpsiyon ve iyon değişirme oranları.

NH_4^+ iyonlarının iyonik çapı $R_{\text{iyon}(\text{NH}_4)}=1.48 \text{ \AA}$ ve hidrate çapı $R_{\text{hidrate}(\text{NH}_4)}=3.31 \text{ \AA}$ 'dur. Buna göre, NH_4^+ iyonunun sepiyolit yüzeyinde yerleşme alanı hesaplanarak adsorpsiyon dereceleri bulunabilir.

$$Y.A_{\text{NH}_4} = \frac{10^{20}}{2.82 \times 10^{-4} \times 6.02 \times 10^{23}} \times 50.5 = 29.75 \text{ \AA}^2/\text{iyon}$$

Bir NH_4^+ iyonunun kristal ve hidrate kesit alanı sırayla $1.720 \text{ \AA}^2$ ve $8.605 \text{ \AA}^2$ olarak bulunur. NH_4^+ iyonunun sepiyolit üzerine adsorplanma derecesi, her iki durum için;

$$\Theta_{\text{kristal}} = \frac{1.720}{29.75} = 0.058 \quad \text{ve} \quad \Theta_{\text{hidrate}} = \frac{8.605}{29.75} = 0.289$$

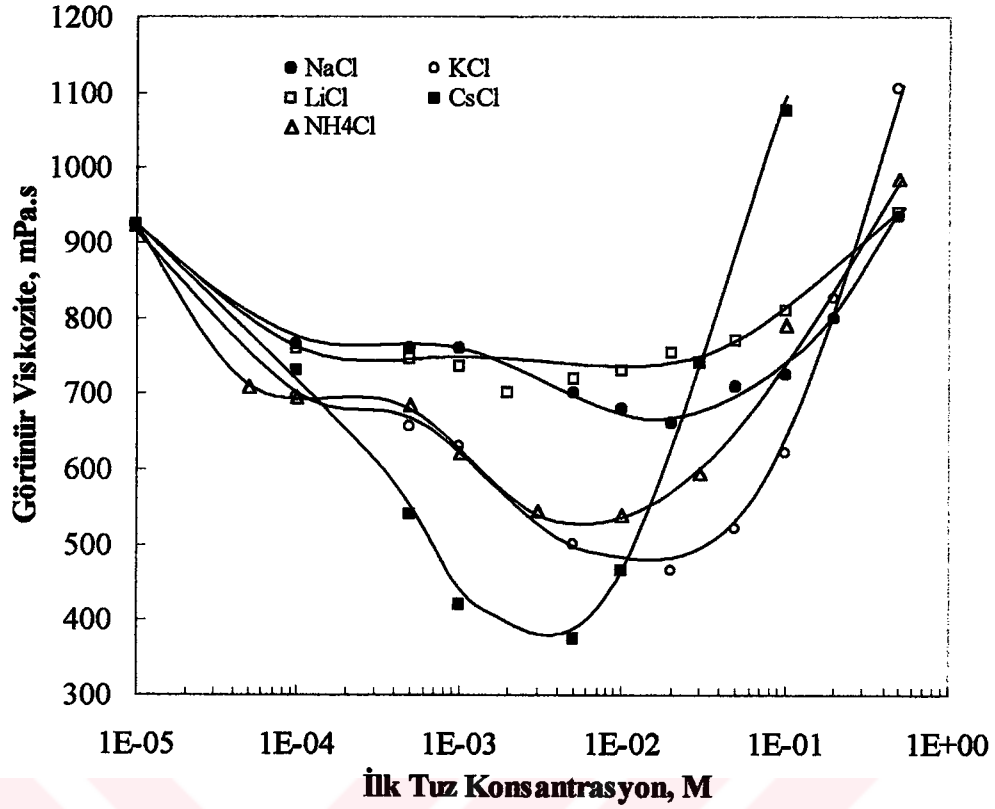
olarak bulunur. Buna göre, hidrate durumda NH_4^+ iyonu sepiyolit yüzeyinin %28.9'unu kaplamış durumdadır.

6.3.1.3. Akış Özelliklerine Etkisi

Özellikle kil süspansiyonlarında elektrolitin varlığı, süspansiyonun reolojik (akış) özelliklerini doğrudan etkileyen bir faktördür. Bu etkinin türü ve büyüklüğü, elektrolitin türüne ve konsantrasyonuna bağlıdır.

Tek değerlikli iyonların, sepiyolit akış özelliklerine etkisini araştırmak amacıyla, farklı konsantrasyonlarda Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ ve NH_4^+ iyonlarının klorürlü tuzlarının çözeltileri ile % 3 katı oranında (7.5 gr sepiyolit + 250 ml tuz çözeltisi) sepiyolit süspansiyonları, ilgili bölümlerde anlatılan yöntemlerle hazırlanmış ve ardından viskozite ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler, küçük hacimli numuneler için geliştirilmiş olan hücre içerisinde SC-21 no'lu mil ile yapılmış ve her ölçüm için 8 ml süspansiyon kullanılmıştır. Ölçüm sonuçları Şekil 6.20.'de verilmiştir.

Sepiyolit süspansiyonlarının viskozite değerleri, düşük elektrolit konsantrasyonlarında azalma göstermekte ve belirli bir konsantrasyonda (5×10^{-2} - $5 \times 10^{-1} \text{ M}$ civarı) minimum vermektedir. Konsantrasyonun bundan sonraki artışlarında, viskozite değerlerinde artış gerçekleşmektedir.

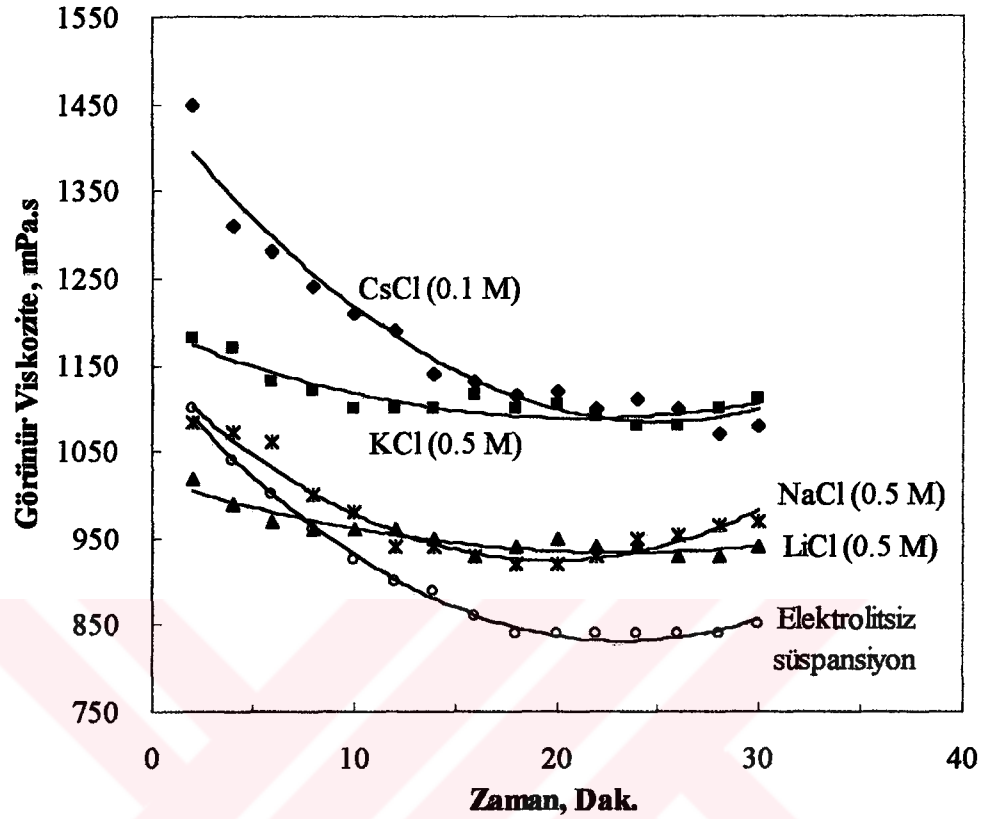


Şekil 6.20. Tek değerlikli iyonlar varlığında sepiyolitın viskozite ölçümleri.

Elektrolit varlığında, birçok sistemin akış özelliklerinde aynı etki görülmektedir. Özellikle bentonit türü tabaka yapıları üzerinde yapılan çalışmalarda; düşük elektrolit konsantrasyonlarında, elektrostatik çift tabaka itme kuvvetlerinin van der Waals kuvvetlerine göre yeterince büyük olması sonucu taneler birbirlerini iterek dağılmalarına ve dolayısıyla reolojik özelliklerinde azalmaya neden olmaktadır. Kritik bir konsantrasyona gelindiğinde bu kuvvetler dengelenerek partiküller arasında birleşmeler başlamaktadır. İyon konsantrasyonu arttıkça, çift tabakanın da bastırılmasıyla, artık, itme kuvvetlerinden ziyade çekim kuvvetleri etkin hale gelerek, killerde kenar (K)/yüzey (Y) birleşmeleri oluşmaktadır (koagülasyon). Bu sayede, partiküller arasında bir ağ yapısı kurulmakta ve reolojik özelliklerde artış görülmektedir (Hiemenz, 1986; Colic, 1997; Güven, 1993a).

Elektrolitin, süspansiyon içindeki en önemli etkilerinden biri de sistemin stabilitesini sağlamasıdır. Nitekim, ölçüm sonuçları, elektrolit varlığında hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının, herhangi bir katkı olmadan hazırlanan süspansiyonlara nazaran, zamana göre viskozitedeki azalma oranının (tikotropiklik) azaldığını, dolayısıyla daha duraylı bir hale geldiğini göstermiştir.

Birçok sistemde olduğu gibi sepiyolit-su sistemlerinde de, yüksek konsantrasyonlarda elektrolit varlığı, tanecikler arasında kurulan ağ yapıyı daha da sağlamlaştırmakta ve akma gerilim değerini artırmaktadır (Şekil 6.21).



Şekil 6.21. Tek değerlikli iyonlar varlığında viskozite değerlerinin zamanla değişimi.

Bu etkiler elektrolitin konsantrasyonu ile olduğu kadar türü ile de doğrudan ilişkilidir. Şekil 6.20.'de görüldüğü gibi kullanılan farklı iyonların tuzları, sepiyolit viskoz davranışında farklı etkiler meydana getirmiştir. Elde edilen viskozite eğrileri, genel olarak, alkali metal iyonlarının periyodik tablodaki sıralamasına göre, Li^+ 'dan Cs^+ 'a doğru bir dizilim sergilemektedir, dolayısıyla elementlerin elektronegativite özellikleriyle de ilişki içinde olduğu görülmektedir. Elektronegativitesi yüksek bir iyon olan (Tablo 6.7.) Li^+ varlığında, nispeten daha yüksek viskozite değerleri elde edilirken, elektronegativitesi zayıf olan Cs^+ varlığında, viskozitede hızlı bir düşüş gerçekleşip minimuma ulaşmakta ve ardından yine hızlı bir artış göstermektedir.

6.3.1.4. Sonuçların İrdelenmesi

Bu bölümde tek değerlikli iyonların sepiyolitın reolojik özellikleri üzerindeki etkileri, yüzey yükü ölçümleri ve adsorpsiyon/iyon değiştirme sonuçları ışığında irdelenmiştir.

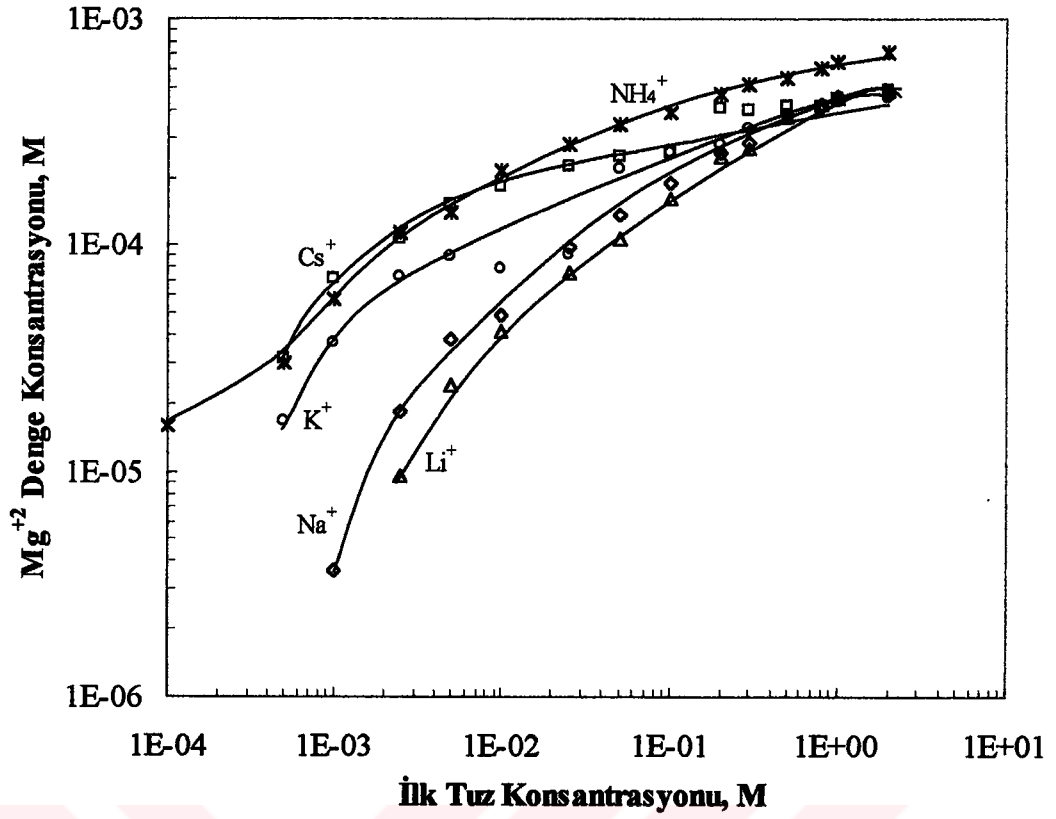
Tek değerlikli iyonların varlığında ölçülen zeta potansiyelleri sonucunda (Şekil 6.11.), genel olarak sepiyolitte iyon değiştirme mekanizmasının belirli bir elektrolit konsantrasyonuna kadar hakim olduğu anlaşılmaktadır. Nitekim, Na^+ ve K^+ iyonlarının 10^{-3} M konsantrasyona kadar ve Li^+ iyonunun daha geniş bir aralıkta sepiyolitın zeta potansiyeli üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. Buna rağmen, Cs^+ ve NH_4^+ iyonları ise zeta potansiyeline bastırma etkisi uygulayarak pozitif yönde artış sağlamıştır.

İyonların periyodik tablodaki dizilimlerine göre sıralanan zeta potansiyel eğrileri, iyon değiştirme ve adsorpsiyonun iyonların elektronegativite özellikleriyle ve çaplarıyla ilişkili olduğuna işaret etmektedir. Elektronegativitesi en küçük iyon olan, yani daha kolay bağ yapma eğiliminde olan Cs^+ , bir anda iyon değişimini tamamlayarak yüzeye adsorbe olmaya başlamış ve yüzey yükünü mutlak değerce azaltmıştır. Buna rağmen, elektronegativitesi en yüksek iyon olan Li^+ , daha yavaş bir iyon değişimi sergilemektedir.

Bu etkinin daha detaylı incelenmesi için adsorpsiyon testleri yapılarak iyon adsorpsiyonu ve iyon yer değiştirme miktarları ve oranları elde edilmiştir. Tek değerlikli iyonların varlığında, ayrı ayrı, sepiyolitten ortama çıkan Mg^{+2} iyon konsantrasyonları atomik absorpsiyon yöntemi ile ölçülmüş ve iyon değiştirme miktarları tespit edilmiştir (Tablo 6.17.). Şekil 6.22.'de ise grafiksel olarak bu değerler görülmektedir.

Tablo 6.17. İyonlar varlığında sepiyolitten ortama geçen Mg^{+2} iyon konsantrasyonu ölçümleri.

Katr: % 3 sepiyolit Ölçülen iyon: Mg^{+2} Ortam: Tuz çözeltisi													
Li			K			Na			Cs			NH ₄	
$C_i (Li)$	$C_d (Mg)$		$C_i (K)$	$C_d (Mg)$		$C_i (Na)$	$C_d (Mg)$		$C_i (Cs)$	$C_d (Mg)$		$C_i (NH_4)$	$C_d (Mg)$
M	ppm	M	M	ppm	M	M	ppm	M	M	ppm	M	M	M
1.0×10^{-4}	1.996	8.21×10^{-5}	1.0×10^{-4}	2.142	8.81×10^{-5}	1.0×10^{-4}	2.082	8.57×10^{-5}	1.0×10^{-4}	2.138	8.80×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.08×10^{-4}
5.0×10^{-4}	2.049	8.43×10^{-5}	5.0×10^{-4}	2.652	1.09×10^{-4}	5.0×10^{-4}	2.181	8.97×10^{-5}	5.0×10^{-4}	3.013	1.24×10^{-4}	5.0×10^{-4}	1.23×10^{-4}
1.0×10^{-3}	2.190	9.01×10^{-5}	1.0×10^{-3}	3.137	1.29×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.335	9.61×10^{-5}	1.0×10^{-3}	3.959	1.63×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.50×10^{-4}
2.5×10^{-3}	2.478	1.02×10^{-4}	2.5×10^{-3}	4.021	1.65×10^{-4}	2.5×10^{-3}	2.689	1.11×10^{-4}	2.5×10^{-3}	4.850	2.00×10^{-4}	2.5×10^{-3}	2.06×10^{-4}
5.0×10^{-3}	2.824	1.16×10^{-4}	5.0×10^{-3}	4.397	1.81×10^{-4}	5.0×10^{-3}	3.187	1.31×10^{-4}	5.0×10^{-3}	5.960	2.45×10^{-4}	5.0×10^{-3}	2.33×10^{-4}
1.0×10^{-2}	3.269	1.34×10^{-4}	1.0×10^{-2}	4.159	1.71×10^{-4}	1.0×10^{-2}	3.434	1.41×10^{-4}	1.0×10^{-2}	6.701	2.76×10^{-4}	1.0×10^{-2}	3.09×10^{-4}
2.5×10^{-2}	4.076	1.68×10^{-4}	2.5×10^{-2}	4.433	1.82×10^{-4}	2.5×10^{-2}	4.645	1.91×10^{-4}	2.5×10^{-2}	7.735	3.18×10^{-4}	2.5×10^{-2}	3.71×10^{-4}
5.0×10^{-2}	4.871	2.00×10^{-4}	5.0×10^{-2}	7.602	3.13×10^{-4}	5.0×10^{-2}	5.584	2.30×10^{-4}	5.0×10^{-2}	8.241	3.39×10^{-4}	5.0×10^{-2}	4.37×10^{-4}
0.1	6.153	2.53×10^{-4}	0.1	8.508	3.50×10^{-4}	0.1	6.853	2.82×10^{-4}	0.1	8.487	3.49×10^{-4}	0.1	4.79×10^{-4}
0.2	8.310	3.42×10^{-4}	0.2	9.045	3.72×10^{-4}	0.2	8.577	3.53×10^{-4}	0.2	12.050	4.96×10^{-4}	0.2	5.64×10^{-4}
0.3	8.848	3.64×10^{-4}	0.3	10.345	4.26×10^{-4}	0.3	9.264	3.81×10^{-4}	0.3	11.868	4.88×10^{-4}	0.3	6.12×10^{-4}
0.5	11.351	4.67×10^{-4}	0.5	11.452	4.71×10^{-4}	0.5	11.614	4.78×10^{-4}	0.5	12.310	5.06×10^{-4}	0.5	6.39×10^{-4}
0.8	12.492	5.14×10^{-4}	0.8	11.826	4.87×10^{-4}	0.8	12.546	5.16×10^{-4}	0.8	12.361	5.09×10^{-4}	0.8	7.02×10^{-4}
1	13.140	5.41×10^{-4}	1	12.802	5.27×10^{-4}	1	13.321	5.48×10^{-4}	1	13.234	5.44×10^{-4}	1	7.44×10^{-4}
2	14.160	5.83×10^{-4}	2	13.080	5.38×10^{-4}	2	13.610	5.60×10^{-4}	2	14.100	5.80×10^{-4}	2	8.14×10^{-4}



Şekil 6.22. Tek değerlikli iyonların varlığında sepiyolitten Mg^{+2} iyonlarının geçişi.

İyonların yer değiştirmesi elektronötrallitenin (elektiriksel denge) sağlanmasına bağlıdır. Bu nedenle, eğer katı yüzeyinde çift değerlikli iyonlar bulunuyorsa, iyon değiştirme ilk olarak çift değerlikli iyonlar arasında bire bir oranında gerçekleşir. Ortamda tek değerlikli iyonların bulunması halinde ise her çift değerlikli iyon karşılık iki adet tek değerlikli iyonun yer değiştirmesi gerekmektedir. Aynı değerlikteki iyonların arasında yer değişim önceliği, iyonların elektronegativite özelliklerine bağlıdır. Dolayısıyla, elektronegativitesi düşük olan iyonlar, iyon çapından bağımsız olarak, daha kolay iyon değişimi yapabilmektedir. Nitekim, Şekil 6.21.'de görüldüğü gibi, elektronegativitesi en düşük iyon olan Cs^+ iyonları, Mg^{+2} ile çok hızlı bir iyon değişimi gerçekleştirmiş ve tuzun 5×10^{-2} M konsantrasyonundan sonra dengeye ulaşarak Mg^{+2} iyonu çıkışı sabitlenmiştir. Cs^+ ayrıca, iyonik çapı en büyük olan iyondur ($R_{iyon(Cs)} = 1.67 \text{ Å}$). Mg^{+2} 'den daha büyük olmasına rağmen ($R_{iyon(Mg)} = 0.66 \text{ Å}$), esnek bir yapıda olan kristal ağı zorlayarak girer ve Mg^{+2} iyonunu dışarı atar. İyon çapının büyük olması, belli bir konsantrasyondan sonra hareket kabiliyetini kısıtlayarak iyon değişimi yapmasına engel olmaktadır. Cs^+

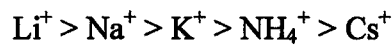
varlığında ortama Mg^{+2} iyonu geçişinin sabitlenmeye başladığı nokta bu kritik konsantrasyondur.

Buna rağmen, elektronegativitesi en yüksek iyon olan Li^+ , iyon değişimini yavaş bir şekilde zorlanarak gerçekleştirir. Nitekim, şekilden de görüldüğü gibi, bu iyon varlığında Mg^+ çıkışı en alt seviyede kalmaktadır. Fakat, yüksek konsantrasyonlarda bile henüz bir platoya ulaşmamıştır. Li^+ iyonunun küçük çaplı olması ($R_{iyon(Li)}=0.68 \text{ Å}$), yüksek iyon konsantrasyonlarında bile rahat hareket edebilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, yüksek konsantrasyonlarda Li^+ , Mg^{+2} ile hala yer değişimi yapabilmektedir. Şekil 6.22.'de görüldüğü gibi, ortama çıkan Mg^{+2} konsantrasyonları kritik bir tuz konsantrasyonunda çakışmaktadır; bu noktadan itibaren ise bu eğrilerin tam tersi bir dizilimle ilerleyeceği beklenmektedir. Nitekim, ölçüm sonuçları bunu destekler mahiyettedir; 2 M tuz konsantrasyonundaki ortamda bulunan Mg^{+2} konsantrasyonları, aralarında az bir fark da olsa, şu şekildedir;

2 M Li^+ varlığında	$5.83 \times 10^{-4} \text{ M } Mg^{+2}$
2 M Na^+ varlığında	$5.60 \times 10^{-4} \text{ M } Mg^{+2}$
2 M K^+ varlığında	$5.38 \times 10^{-4} \text{ M } Mg^{+2}$
2 M Cs^+ varlığında	$5.80 \times 10^{-4} \text{ M } Mg^{+2}$

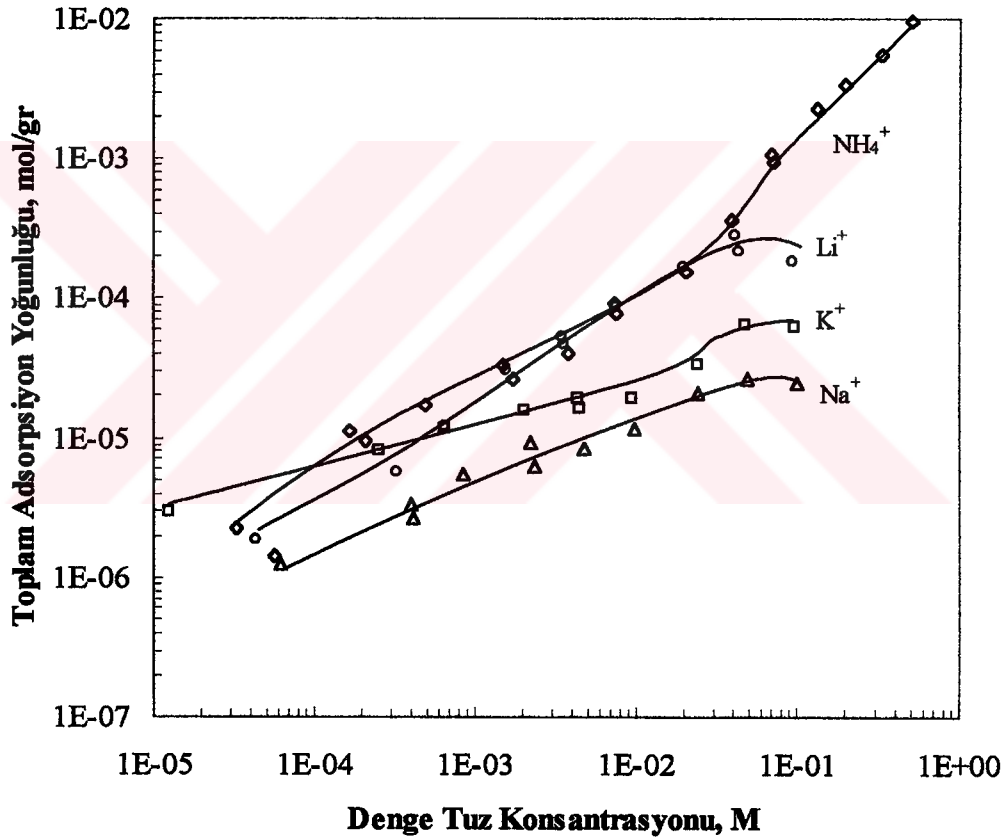
Sepiyolit, su ve elektrolit sistemlerinde, iyon değişirmeyle birlikte iyonların sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu da söz konusudur. İyon adsorpsiyonunda, iyon değiştirmedeki sıralamanın tersi; yani, en iyi iyon değiştirebilen iyonun yüzeye en az adsorbe olacağı beklenmekte idi. Nitekim, Şekil 6.22.'de görüldüğü gibi, Li^+ için böyle bir özelliğin olduğu tespit edilmiştir.

Li^+ iyonu, en kuvvetli hidrate olabilen, yani yüksek hidratasyon enerjisine sahip iyon olma özelliğindedir. Sulu ortamlarda, iyonları daima hidrate olmuş şekilde düşünmek gerekir. İyonların etrafında su molekülleri bağlanarak iyonun hidrate olmasını sağlamak ve iyonik çapının 2-3 misli artmasına neden olmaktadır (hidrate çap). Bu durumda, iyonik çapı küçük olan iyonlar daha kuvvetli bir şekilde hidrate olmaktadır. İyonların bu özelliği büyükten küçüğe doğru;

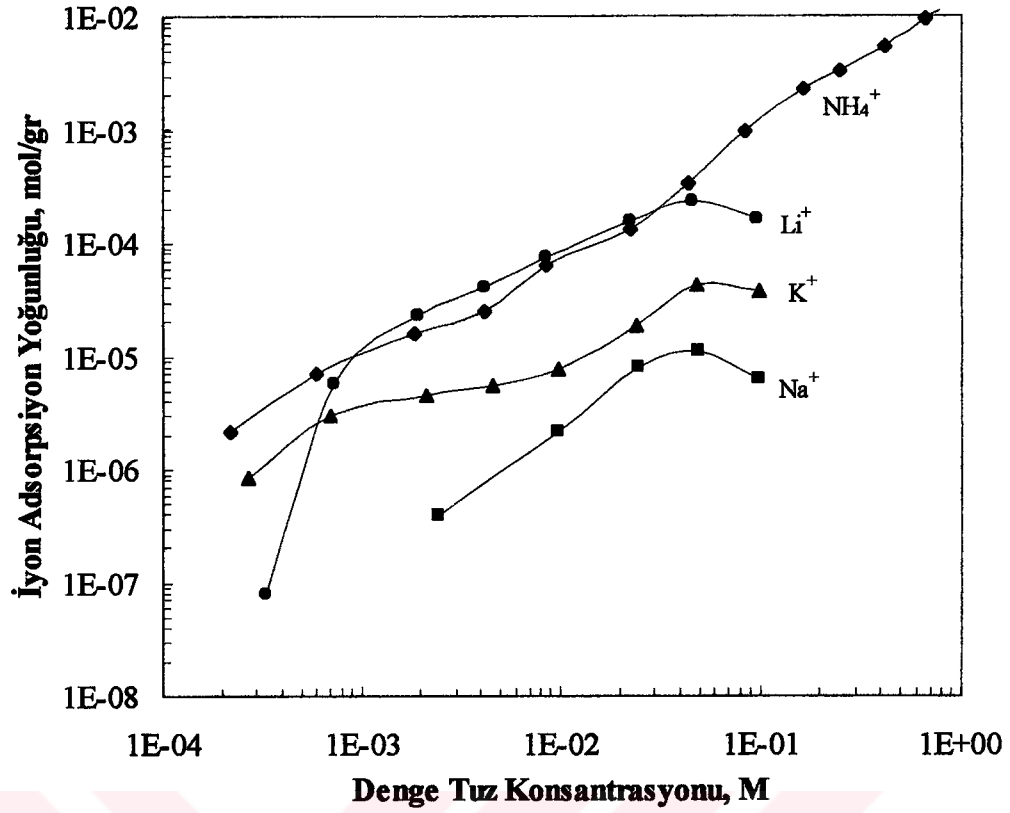


şeklinde sıralanmaktadır. Küçük çaplı iyonlar suyun bulk yapısına daha etkin bir şekilde girebilmekte ve suyla güzel bir yapı oluşturmaktadır (structure making). Bunun aksine, Cs^+ gibi büyük çaplı iyonlar suyun bulk yapısına girmek için zorlamakta, ancak boyutunun büyük olmasından dolayı suyun yapısını esneterek bozabilmektedir (structure breaking) (Hançer ve diğ., 2001).

Nitekim, Şekil 6.23.'de toplam adsorpsiyon ve Şekil 6.24'de iyon adsorpsiyonu eğrilerinde, Li^+ yukarıda anlatılan özelliklere sahip olmasından dolayı diğer iyonlara göre, sepiyolitın yüzeyine daha fazla adsorbe olduğu görülmektedir. Fakat, sıralama olarak tam tersi olması beklenen K^+ ve Na^+ iyonları için bu durum görülmemiştir. Bu iki iyon için aralarında başka mekanizmaların olabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 6.23. Tek değerlikli iyonların toplam adsorpsiyon izotermi.



Şekil 6.24. Tek değerlikli iyonların iyon adsorpsiyon ilişkileri.

Özellikle, kil-su sistemlerinin reolojik özelliklerinin, tanecikler arasındaki kuvvetlerin dengesine ve kurulan ağ sisteminin yapısına ve sağlamlığına bağlı olduğu ve bunu sağlamak için elektrolitlerden faydalandığı bilinmektedir. Sepiyolit-su sisteminde de ilave edilen elektrolitlerin, sistemin reolojik özelliklerine etki ettiği görülmüştür (Şekil 6.20.). Elektrolitin, sepiyolit-in genel viskozite değerlerine göre az miktarda değişime neden olmasına rağmen sistemin duraylılığını sağlaması açısından önemli olmaktadır. Ayrıca, elektrolit varlığındaki viskozite değerlerinin, yukarıda anlatılan özelliklere göre bir dizilim sağladığı görülmüştür. Li⁺ iyonları varlığında nispeten daha yüksek viskozite verirken, Cs⁺ varlığında daha düşük viskozite değerleri verdiği, fakat daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Li⁺ iyonlarının yüzeye daha kolay adsorbe olabilmesi yüzeydeki elektriksel çift tabakayı bastırarak Debye mesafesinin kısılmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, Van der Waals çekim kuvvetleri, çift tabaka itme kuvvetlerine göre daha etkin hale gelerek taneciklerin kendi aralarında birleşmesini (koagülasyon) sağlamakta ve ağ yapının kurulmasına veya mevcut ağ yapıyı daha da sağlamlaştırmasına neden olmaktadır ki bu durumda nispeten daha yüksek viskozite değerleri elde edilmiştir.

Yapılan bir çalışmada (Colic, 1997), Li^+ varlığında alümina taneciklerinin daha sıkı paketlenme gösterdiği, dolayısıyla koagüle olarak bağıl yoğunluğu düşürdüğü görülmüştür. Genel olarak, bütün sistemlerde, düşük elektrolit konsantrasyonlarında reolojik özellikler zayıflayarak minimum değere ulaşmakta; daha sonra artan tuz konsantrasyonu ile birlikte reolojik özelliklerde artış gerçekleşmektedir. Aynı durum, elektrolit varlığında sepiyolit-su sistemlerinde de görülmüştür. Tanecikler arasındaki Debye mesafesine bağlı olarak değişen kuvvetlerin denge durumlarında oluşan bu etki mekanizması, önceki kısımlarda anlatılmıştır.

Fakat, sepiyolit mükemmel reolojik özelliklere sahip olması, ortamda bulunan iyonlardan ziyade, sepiyolit yapısını oluşturan lif kümelerinin varlığına bağlıdır. Bu lif kümelerinin, su içinde dağılarak açılması şartları sepiyolit reolojik özelliklerini belirlemektedir. Dolayısıyla, bunun ayrıca araştırılması gereken önemli bir konu olduğu düşünülmektedir. Ortamdaki elektrolitin varlığı, tanecikler arasında kurulan ağ yapıyı daha da sağlamlaştırarak duraylılığın artmasını sağlaması açısından önem kazanmaktadır (Şekil 6.21).

6.3.2. Çok Değerlikli İyonların Etkisi

Çok değerlikli iyonların tuzları varlığında yapılan bütün deneylerde, iki değerlikli olarak Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Ba^{+2} ile üç değerlikli olarak Al^{+3} iyonlarının klorürlü tuzları (CaCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 ve AlCl_3) kullanılmıştır. İlgili bölümlerde anlatılan yöntemlere göre, bu tuzların farklı konsantrasyonlarında sepiyolit elektrokinetik özellikleri ve akış özellikleri sistematik olarak incelenmiştir. Bu iyonların varlığında, adsorpsiyon ve iyon değiştirme testleri yapılmamıştır.

6.3.2.1. Elektrokinetik Özelliklere Etkisi

+2 ve +3 değerlikli iyonların sepiyolit yüzey yüküne olan etkileri incelenerek akış özellikleri açıklanmaya çalışılmıştır. Ca^{+2} , Ba^{+2} , Mg^{+2} iyonlarının varlığında, sistematik olarak yapılan zeta potansiyel ölçüm sonuçları Tablo 6.18., Tablo 6.19. ve Tablo 6.20.'de verilmiştir.

Tablo 6.18. Sepiyolit in CaCl_2 varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri.

Kati: % 3 sepiyolit		Sıvı: CaCl_2 çözeltisi
CaCl_2 konsantrasyonu	Zeta Potansiyel	pH
M	mV	(son)
1×10^{-5}	-14.4	9
5×10^{-5}	-15.6	9
1×10^{-4}	-15.3	9
5×10^{-4}	-10.4	8.9
1×10^{-3}	-6.08	8.8
5×10^{-3}	-3.0	7.7
1×10^{-2}	0.0	6.5

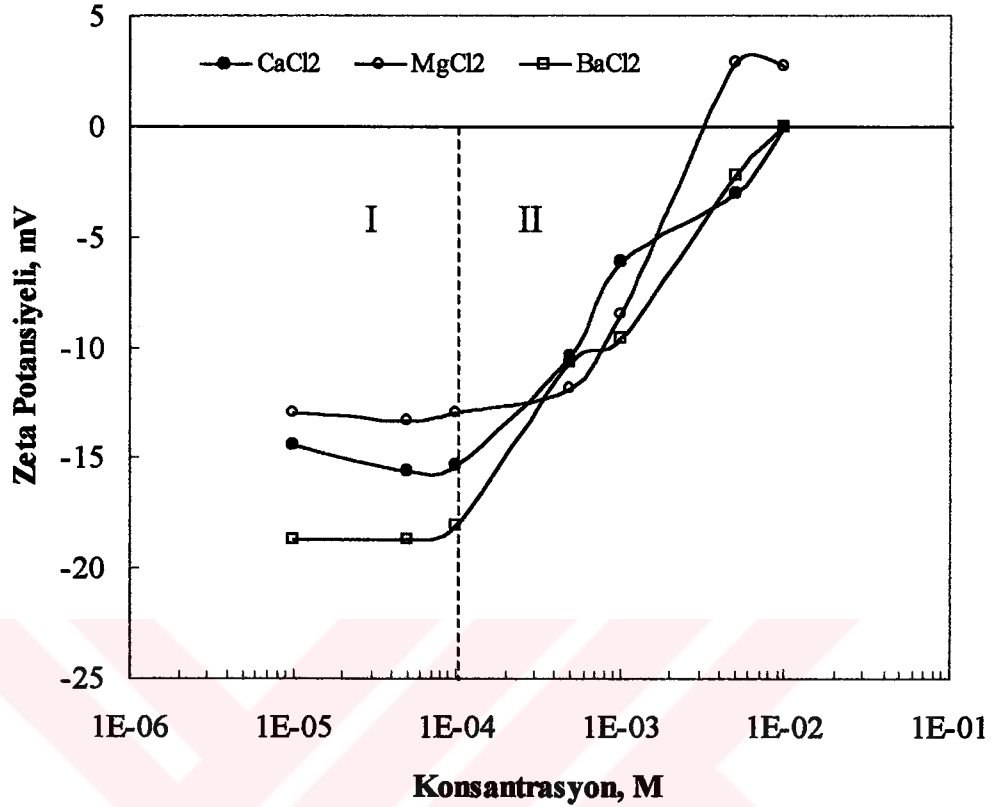
Tablo 6.19. Sepiyolit in MgCl_2 varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri.

Kati: % 3 sepiyolit		Sıvı: MgCl_2 çözeltisi
MgCl_2 konsantrasyonu	Zeta Potansiyel	pH
M	mV	(son)
1×10^{-5}	-13.0	9.1
5×10^{-5}	-13.3	9.1
1×10^{-4}	-13.0	9
5×10^{-4}	-11.9	8.9
1×10^{-3}	-8.54	-
5×10^{-3}	2.86	6.9
1×10^{-2}	2.73	7

Tablo 6.20. Sepiyolit in BaCl_2 varlığında ölçülen zeta potansiyel değerleri.

Kati: % 3 sepiyolit		Sıvı: BaCl_2 çözeltisi
BaCl_2 konsantrasyonu	Zeta Potansiyel	pH
M	mV	(son)
1×10^{-5}	-18.7	9.2
5×10^{-5}	-18.7	8.9
1×10^{-4}	-18.1	9.0
5×10^{-4}	-10.7	8.7
1×10^{-3}	-9.6	8.7
5×10^{-3}	-2.2	8.1
1×10^{-2}	0.0	-

Bu verilere göre çizilen çift değerlikli iyonlar varlığında sepiyolitın zeta potansiyel eğrileri Şekil 6.25.'de görülmektedir.



Şekil 6.25. Çift değerlikli iyonların konsantrasyona bağlı olarak sepiyolitın zeta potansiyeline etkileri.

Çift değerlikli iyonların, sepiyolitın zeta potansiyeli üzerinde benzer etkileri olduğu görülmektedir. 10^{-4} M iyon konsantrasyonuna kadar olan I. bölgede, zeta potansiyeli değerlerinde pek fazla değişiklik olmamış, bu konsantrasyondan sonraki II. bölgede hızlı bir şekilde pozitif yönde artış gerçekleşmiştir. Bu durumda, bu bölgede birebir iyon değiştirmenin varlığı anlaşılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda (Sabah, 1998), Mg^{+2} ile yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde sepiyolitın mutlak yük değerinin düşük Mg^{+2} iyonu konsantrasyonlarında tedrici, yüksek konsantrasyonlarda ise hızlı bir şekilde azalarak sifıra yaklaştığı görülmüştür. 10^{-4} M'dan sonraki konsantrasyonlarda, iyonlar yüzeye adsorplanarak zeta potansiyel değerlerini hızlı bir şekilde artırmıştır.

Çok değerlikli iyonların kuvars üzerine adsorpsiyonu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda, Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Pb^{+2} , Co^{+2} gibi iyonların düşük

konsantrasyonlarında bile kuvarsin yükünün işaretini negatiften pozitifte değiştirdiği görülmüştür (Fuerstenau ve Palmer, 1979). Sepiyolitte ise kristal yapı içinde yer alan iyon değiştirebilecek başlıca element Mg^{+2} 'dur. Çözeltiye ilave edilen Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Ba^{+2} gibi iyonların sepiyolitın yüzeyine yerleşebilmesi için iyon değiştirmenin hakim olduğu bölgede Mg^{+2} iyonu ile yer değiştirmesi gerekmektedir. Nitekim, ağır metal iyonları olan Pb^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} gibi iyonların sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda, sistemde iyon değiştirme mekanizmasının daha etkin olduğu vurgulanmıştır (Kara, 1999).

Üç değerlikli iyon olan Al^{+3} 'ün klorürlü tuzu varlığında da sepiyolitın yüzey yükü ölçüm sonuçları Tablo 6.21.'de verilmiştir.

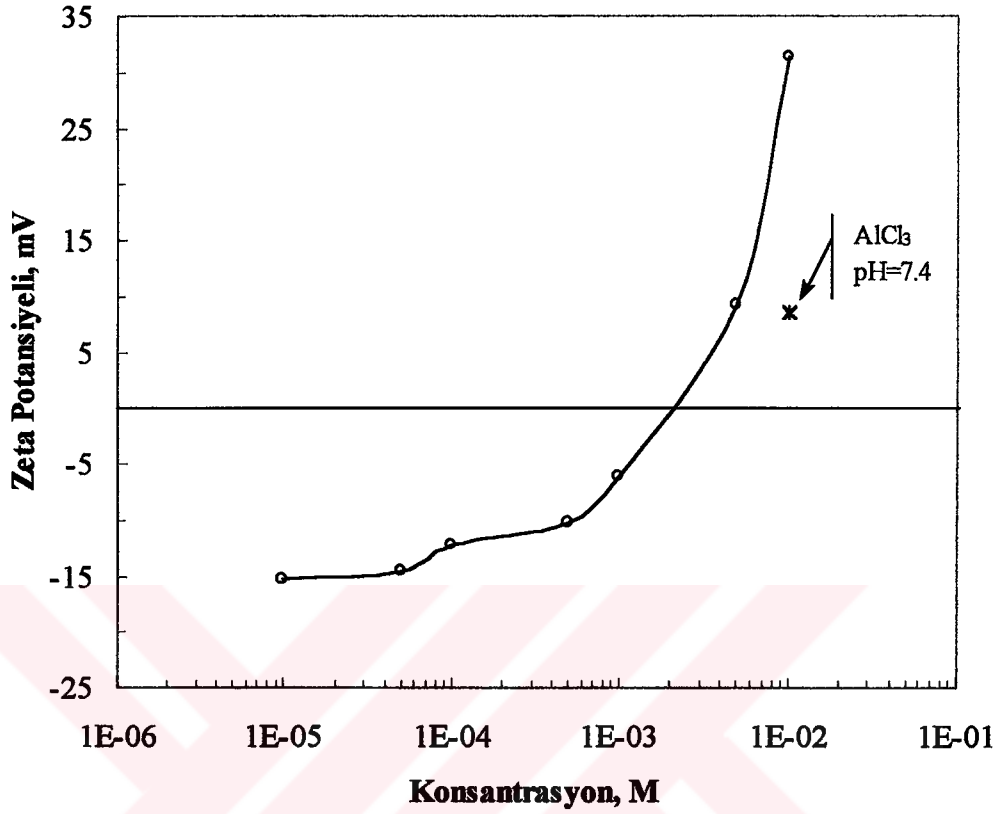
Tablo 6.21. $AlCl_3$ varlığında sepiyolitın yüzey yükü değişimi.

Katı: % 3 sepiyolit		Sıvı: $AlCl_3$ çözeltisi
$AlCl_3$ konsantrasyonu	Zeta potansiyel	pH
M	mV	(son)
1×10^{-5}	-15.3	9
5×10^{-5}	-14.6	8.7
1×10^{-4}	-12.2	8.7
5×10^{-4}	-10.2	7.8
1×10^{-3}	-6.17	7.4
5×10^{-3}	9.21	6.2
1×10^{-2}	31.4	4.7
1×10^{-2}	8.53	7.4*

* Süspansiyon pH'sı, NaOH ile ilk pH=8.4'e ayarlanarak hazırlanmıştır.

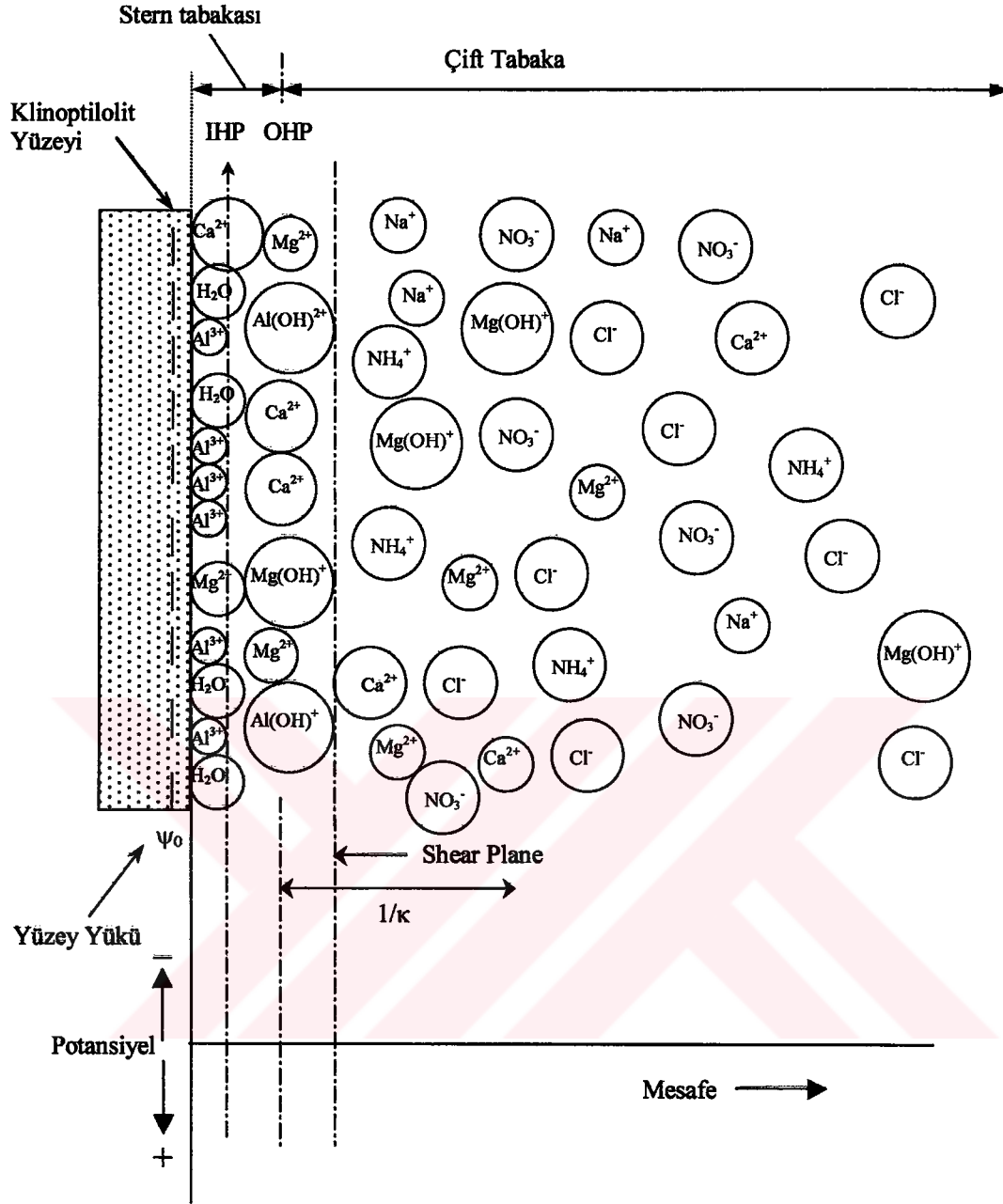
Bu değerlere göre çizilen zeta potansiyel eğrisi Şekil 6.26.'da görülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda bile Al^{+3} iyonları, sepiyolitın yüzey yüküne doğrudan etki ederek yüzeyin negatiften pozitifte değişmesine neden olmuştur. Çok düşük konsantrasyonlarda Al^{+3} iyonlarının Mg^{+2} iyonları hızlı bir iyon değişimine uğradığı görülmektedir. Yüksek valanslı olmasından dolayı bir anda yüzey yükünün değişmesine neden olmuştur. Daha önce $Al(NO_3)_3$ ile yapılan sepiyolitın zeta potansiyel ölçümlerinde de benzer sonuçlar alınmış, 10^{-3} gibi düşük konsantrasyonlarda bile yüzey elektrik yükünün +23 mV olduğu görülmüştür (Sabah, 1998).

Bir zeolit minerali olan klinoptilolit ile yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar alınmıştır (Ersoy ve Çelik, 2002). Klinoptilolit ile tek ve çok değerlikli iyonların çift tabakadaki etkileşim mekanizması Şekil 6.27.'de görülmektedir.



Şekil 6.26. Sepiyolit'in AlCl_3 varlığında zeta potansiyel eğrisi. (* NaOH ile ilk pH'sı 8.4'e ayarlanarak hazırlanan, 10^{-2} M AlCl_3 konsantrasyonundaki sepiyolit'in zeta potansiyeli.

AlCl_3 ile hazırlanan süspansiyonların pH'larında önemli değişimler kaydedilmiştir (Tablo 6.21.). Artan Al^{+3} iyon konsantrasyonu ile birlikte süspansiyon pH'sı hızla düşmektedir. 10^{-2} M AlCl_3 konsantrasyonunda süspansiyon pH'sı 4.7 olarak tespit edilmiştir. Sepiyolit'in, bu iyon varlığında, zeta potansiyelindeki ani değişiminde, Mg^{+2} iyonuna göre daha yüksek değeri olan Al^{+3} ve kısmen de $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ elemanlarına atfedilmektedir. Nitekim, pH'sı NaOH ile 8.4'e (ilk pH) ayarlanan süspansiyonun, 10^{-2} M AlCl_3 konsantrasyonunda tek nokta olarak zeta potansiyeli ölçümü yapılmış ve aynı konsantrasyonda fakat doğal pH'da (son pH=4.7) belirlenen zeta potansiyel değerine göre, pozitif olmasına rağmen daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu da Şekil 6.26.'da elde edilen hızlı değişimin kısmen de pH'nın düşmesinden kaynaklandığını göstermektedir.

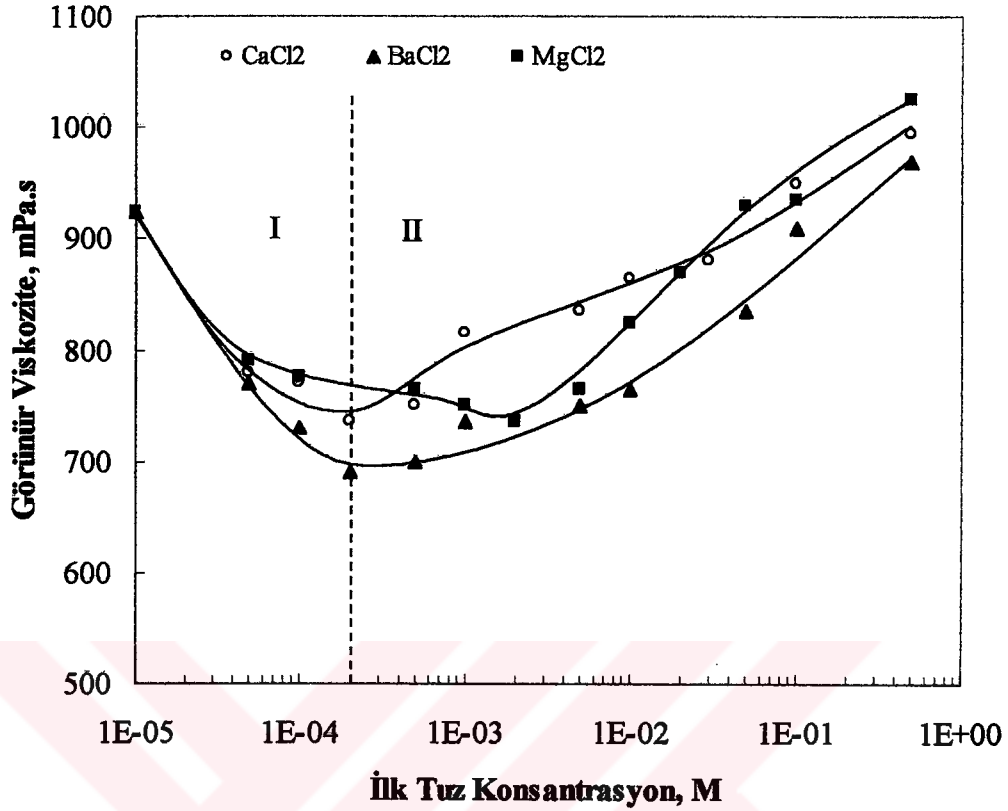


Şekil 6.27. Klinoptilolit yüzeyinde tek ve çok değerlikli iyonların çift tabakadaki etkileşim mekanizması (Ersoy ve Çelik, 2002).

6.3.2.2. Akış Özelliklerine Etkisi

İki ve üç değerlikli iyonların tuzları ile hazırlanan % 3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonlarının, sözü edilen iyonların akış özellikleri üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla, ilgili bölümlerde bahsedilen yöntemler doğrultusunda,

viskozite değerleri ölçölmüştür. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 6.28.'de görölmektedir.



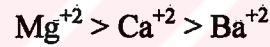
Şekil 6.28. Çift değerklikli iyonların tuzları ile hazırlanan sepiyolit süspansiyonlarının viskozite eğrileri.

Çift değerklikli iyonların, sepiyolit viskozite değerleri üzerinde benzer etkileri olduğu Şekil 6.28.'de görölmektedir. Viskozite değerleri, kendi aralarında, tek değerklikli iyonlarda olduğu gibi çok fazla değişmemektedir. Fakat, tek değerklikli iyonlar varlığında görölen viskozite değerlerindeki minimumlar, çift değerklikli iyonlar varlığında da kendini göstermektedir. Viskozite değerlerindeki bu minimum noktaları, tek değerklikli iyonlara nazaran, çift değerklikli iyonlarla daha düşük konsantrasyonlarda gerçekteleşmiştir. Böylece, doğal olarak, iyonların valans değeri arttıkça daha etkin bir şekilde kendini göstermektedir. Böylece, süspansiyonların stabilitesi de, çift değerklikli iyonlarda daha düşük konsantrasyonlarda sağlanabilmektedir.

Bentonit türü tabaka yapılı killeri ile çift değerklikli iyonlar varlığında yapılan reolojik çalışmaları, Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının düşük konsantrasyonlarında, tek değerklikli

iyonların aksine, tabakalar arasında sağlam bir ağ yapının kurulmasını sağlayarak viskozitenin artmasına neden olduğunu; fakat, konsantrasyonun artmasıyla, güçlü koagülan özellikleri nedeniyle yüzey-yüzey birleşmesine neden olarak ağ yapısını bozduğu ve viskoziteyi düşürdüğünü belirtmişlerdir (Ece ve diğ., 1999; Lucham ve Rossi, 1999; Abend ve Lagaly, 1999). Çift değerlikli iyonların hidratasyon enerjileri, tek değerlikli iyonlarınkilerden daha yüksek olmasına rağmen, tabakaların birbirlerinden ayrılarak şişmesini sağlayamamakta, aksine tabakaları birbirine bağlamaktadır (koagülasyon). Bu nedenle, şişme çok küçük oranlarda gerçekleşmektedir.

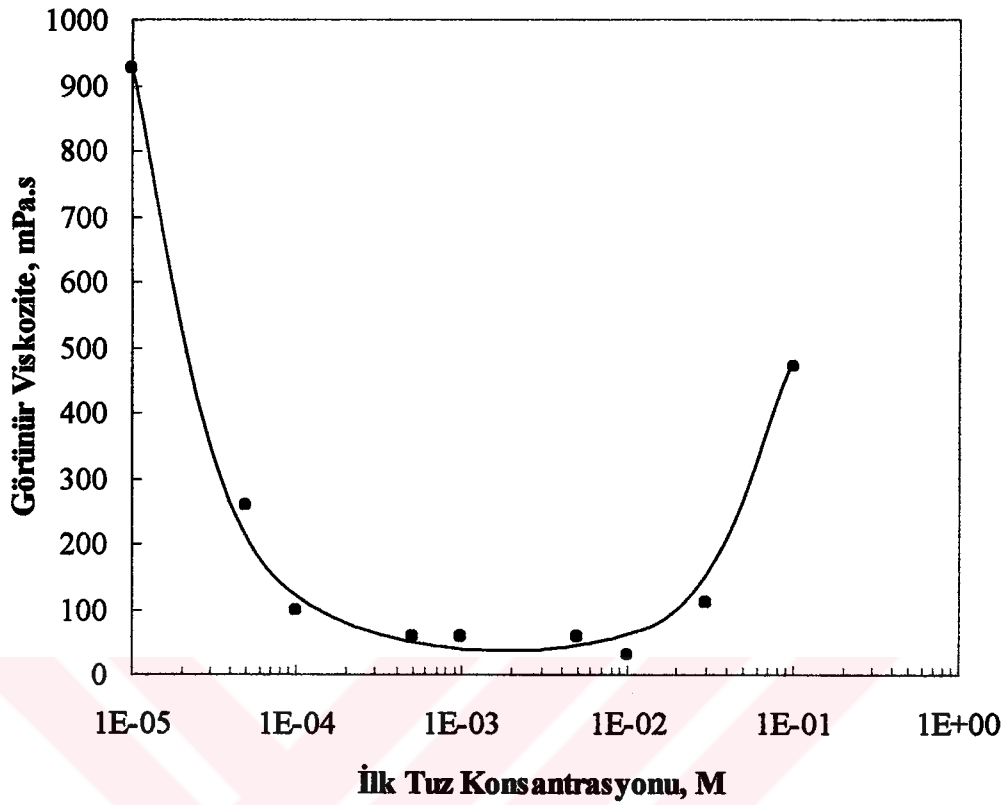
Tek değerlikli iyonlar varlığındaki viskozite eğrilerinde (Şekil 6.20.) görülen iyonların periyodik tablodaki sıralanmalarına göre, elektronegativite özellikleri doğrultusunda gerçekleşen dizilim, nisbeten, çift değerlikli iyonlar varlığında elde edilen viskozite eğrilerinde de kendini göstermiştir. Nitekim, bu iyonların elektronegativite özelliklerine göre büyükten küçüğe doğru dizilimleri,



şeklinde. Dolayısıyla, bu doğrultuda, iyonlar, sepiyolitın yüzeyi ile etkileşime girmekte ve/veya yapısında bulunan Mg^{+2} iyonları yer değişimi gerçekleştirmektedir. Yani, elektronegatifliği en düşük olan Ba^{+2} iyonu hem daha düşük konsantrasyonlarda minimum sergilemekte hem de Şekil 6.25.'teki zeta potansiyel sonuçlarını teyid etmektedir. Daha hızlı iyon değişimine uğrayarak koagülasyonu artırmakta ve viskozitenin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, çift değerlikli iyonlar ile sepiyolitın adsorpsiyon/iyon değiştirme mekanizmasının ayrı bir çalışmada detaylı olarak incelenmesinde fayda görülmektedir.

Üç değerlikli iyon olan Al^{+3} 'ün klorürlü tuzu ile yapılan viskozite ölçümleri sonucu Şekil 6.29.'da görülmektedir. Al^{+3} varlığında, sepiyolitın viskozite değerlerinde, düşük konsantrasyonlarda keskin bir düşüş görülmektedir. Nitekim, 10^{-2} M AlCl_3 konsantrasyonunda viskozite değeri 30 mPa.s'ye kadar düştüğü kaydedilmiştir. Bu konsantrasyondan sonra viskozitede artış gerçekleşmiş ve yaklaşık 500 mPa.s'ye kadar yükselmiştir. Yüksek valans değerine sahip olması, sepiyolitın viskozitesi üzerindeki etkisini artırmıştır. Süspansiyonun viskozitesindeki keskin düşüşte,

ortamın pH'sı da, muhtemelen, önemli bir rol oynamaktadır. Nitekim, 10^{-1} M AlCl_3 konsantrasyonunda son pH=3.2 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.29. Sepiyolit süspansiyonlarının Al^{+3} iyonu varlığında viskozite değişimleri.

6.3.2.3. Sonuçların İrdelenmesi

Bu bölümde, çok değerlikli iyonlarla sepiyolitın yüzey yükü ölçümleri yapılarak bu doğrultuda, reolojik özelliklerine etkilerini ve bunun mekanizmasının açıklanması amaçlanmıştır.

Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Ba^{+2} ile yapılan zeta potansiyel çalışmaları sonucunda (Şekil 6.25.), düşük konsantrasyonlarda ($<10^{-4}$ M), sepiyolitın yüzey yükünün değişmediği görülmüştür. Bu durum, bu bölgede (I. Bölge), sözü edilen iyonların, sepiyolitın kristal yapısında bulunan Mg^{+2} iyonları ile hızlı bir şekilde yer değiştirdiklerini göstermektedir. Bu konsantrasyondan sonra (II. Bölge), iyonların yüzeye adsorplanması ile sepiyolitın zeta potansiyeli sıfıra doğru yaklaşmakta, hatta net yüzey yükü pozitif olmaktadır. Pb^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} gibi ağır metal iyonları ile yapılan

bir çalışmada, bu iyonların sepiyolitın yapısında bulunan Mg^{+2} iyonları etkin bir şekilde iyon değiştirdikleri görülmüştür (Kara, 1999).

Al^{+3} ile yapılan zeta potansiyel ölçümleri sonucunda Şekil 6.26.), yüksek valans değerine sahip olan Al^{+3} iyonlarının sepiyolitın yüzey yükünü çok düşük konsantrasyonlarda bile değiştirerek pozitif yaptığı görülmüştür. Süspansiyon pH'sını da önemli ölçüde düşüren Al^{+3} iyonlarının zeta potansiyelde gerçekleştirdiği ani değişimde, Mg^{+2} iyonuna göre daha yüksek değerliği olan Al^{+3} ve ortamda $Al(OH)^{+2}$ oluşmasıyla açığa çıkan H^+ iyonlarının etkili olduğu düşünülmektedir (Sabah, 1998).

Yapılan viskozite ölçümleri sonucu (Şekil 6.28.), viskozite eğrilerinin, zeta potansiyel eğrilerinde görülen iyon değiştirme ve adsorpsiyon bölgeleriyle ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Tek değerlikli iyonlar varlığında yapılan ölçümlerle benzer olarak, iyon değiştirme bölgelerinde viskozitede düşüş, ve adsorpsiyon bölgelerinde ise viskozitede artış olmaktadır. Bentonit türü tabaka yapıli killerin aksine, sepiyolit fiberleri arasında güçlü bir koagülasyondan ziyade, stabilizeyi sağlayarak, özellikle belli bir konsantrasyondan sonra viskozitede artışa neden olmaktadır. Al^{+3} varlığındaki viskozite ölçümlerinde ise (Şekil 6.29.), pH'daki düşüşün de etkisiyle, viskozitede ani bir düşüş görülmüş, fakat özellikle, zeta potansiyelin +10 mV ölçüldüğü konsantrasyonda (10^{-2} M) viskozitede artışın başladığı görülmüştür.

Gerek zeta potansiyeli ölçümleri ve gerek viskozite ölçümleri sonunda elde edilen grafiklerin, tek değerlikli iyonlar varlığında görüldüğü gibi, özellikle düşük konsantrasyonlarda, sözü edilen iyonların birbirlerine göre dizilimlerinin periyodik tablodaki sıralamalarıyla uyum içinde olduğu ve elektronegativite özelliklerine göre dizilim gösterdiği tespit edilmiştir.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Sepiyolitın iğne şeklindeki, çalı-ot yığınlarına benzer eşsiz ve mükemmel yapısı, sorptif ve katalitik özelliklerinin yanı sıra, en önemli özelliklerinden biri olan reolojik (akış) özelliklerinin temelini oluşturmaktadır. Anizometrik (dağınık) bir yapıya sahip olan geniş lif (fiber) kümelerinin, suda veya diğer çözücülerde kolayca dağılması sonucu sıvıyı bünyelerine hapsederek süspansiyonun viskozitesini artırmaktadırlar. Reolojik katkı malzemeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılan özellikle bentonit türü tabaka yapılı killere nazaran, daha düşük konsantrasyonlarda, herhangi bir modifikasyon yapılmadan bile, yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilmektedir. Böylece, sepiyolit, jel oluşturma özelliğine sahip en önemli kil minerali konumundadır. Sepiyolitın bu özellikleri ve insan sağlığı üzerinde zararlı bir etkisinin olmaması, bir çok teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda önem arz etmekte ve bu alanda kullanımı sürekli olarak artan stratejik bir kil minerali konumuna gelmektedir. Kaliteli sepiyolit rezervleri açısından, dünyada önemli bir yeri olan ülkemizin, sepiyolite daha fazla önem vermesi ve bu konuda yapılan ve yapılacak olan bilimsel ve teknolojik araştırmalara yeterli ölçüde destek ve teşviklerin verilmesi gerekmektedir.

- Sepiyolitın yapısını teşkil eden lif kümelerinin su içinde dağılma şartları, katı konsantrasyonu, ortamın pH'sı, inorganik tuzların varlığı sepiyolitın reolojik özelliklerine etki eden faktörlerdir. Sepiyolitın yapısını oluşturan lif kümelerinin suyun içinde açılarak dağılmasını ve dolayısıyla jelleşmesini (kıvamlanmasını) sağlamak amacıyla süspansiyonların, mekanik bir karıştırıcıda yüksek devirde belli bir süre karıştırılması gerekmektedir. Bu amaçla, en uygun karıştırma devri 17,500 dev/dak ve süre 10 dakika olarak belirlenmiştir. Daha yüksek devir ve sürelerde, viskozite değerlerinde düşüş görülmüştür. Ayrıca, bu lif kümelerinin açılmasını sağlamak amacıyla sepiyolit süspansiyonları uzun süreli ultrasonik etkiye maruz bırakılmıştır. Ultrasonik proses sonucu, sepiyolitın lif kümelerinin açılarak jelleşmenin sağlandığı, fakat, yüksek devirde karıştırılarak .

hazırlanan süspansiyonlara göre daha düşük viskozite verdiği ve en az 24 saat gibi uzun süreler gerektirdiği bulunmuştur.

- Sepiyolitın reolojik karakterizasyonu için yapılan ölçümler sonucu, % 3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonlarının Newton yasasına uymayan (Non-Newtoniye) plastik akış davranışı gösterdiği ve genelleştirilmiş Bingham plastik modeline uyduğu tespit edilmiştir. Burada, % 3 katı oranındaki sepiyolit süspansiyonu için gerekli olan akma gerilimi yaklaşık 39 Pa olduğu bulunmuştur.
- Görünür viskozite değerlerinin, düşük kayma hızlarında ani düşüşü ve zamanla viskozitede azalmanın olması, çoğu kil-su sisteminde olduğu gibi, sepiyolit süspansiyonlarının da, zamana bağlı bir akış türü olan tiksotropi özelliğine sahip olduğuna işaret etmektedir. Süspansiyondaki katı oranlarının artmasıyla, tanecikler arasındaki etkileşimin de artmasına bağlı olarak tiksotropiklik artmaktadır.
- pH'ya göre yapılan viskozite ölçümleri sonucu, pH'nın sepiyolitın reolojik özelliklerinde önemli bir faktör olduğu bulunmuştur. Deneylerde kullanılan kahverengi sepiyolitın sıfır yük noktasının pH=5.5-6 arasında olduğu bulunmuştur. Tanecikler arasındaki elektriksel etkileşimin minimum olduğu bu noktada düzenli bir dizilim sergileyen taneler nedeniyle, pH=4-7 arasındaki viskozite artışı marjinal seviyede olmaktadır. Artan pH ile birlikte zeta potansiyelin negatif değerler olarak artması, taneciklerinin birbirinden belirli bir mesafede hareketsiz kalarak viskozitenin artmasını sağlamaktadır. Böylece, sepiyolitın doğal pH'sı olan 8.5 civarında viskozite değeri en yüksek değere ulaşmıştır. pH'nın 8.5'tan sonraki artışlarında, artan negatif zeta potansiyelinden dolayı, tanecikler arasındaki itme kuvvetinin artmasıyla ağ yapı bozulmakta ve viskozitede keskin bir düşüş gerçekleşmektedir.
- Tek değerlikli iyonların tuzları olan NaCl, KCl, LiCl, CsCl ve NH₄Cl varlığında sepiyolitın elektrokinetik özellikleri, adsorpsiyon-iyon değişim mekanizması incelenerek akış özellikleri ile ilişkisi açıklanmıştır. Yapılan zeta potansiyel ölçümlerine göre, sistemde iyon değiştirme ve adsorpsiyonun birlikte gerçekleştiği anlaşılmıştır. Elektropozitivitesi en yüksek, yani daha kolay iyon değiştirme eğiliminde olan Cs⁺ iyonu, zeta potansiyeli daha etkin olarak

değiştirdiği, buna rağmen, elektropozitivitesi en düşük iyon olan Li^+ 'un zeta potansiyel üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. İyonik çaplarından bağımsız olarak, daha elektropozitif olan iyonlar, çift tabakaya daha kolay girebilmekte ve iyon değişiminde daha etkin davranmakta, fakat zayıf elektropozitiviteye sahip olan iyonlar daha yavaş bir şekilde iyon değişimini gerçekleştirmektedir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon-iyon değiştirme deney sonuçları ile desteklenmiştir.

- Tek değerlikli iyonların, sepiyolit üzerinde adsorpsiyon ve iyon değiştirmenin birlikte gerçekleştirdiği fakat düşük seviyelerde olduğu görülmüştür. K^+ iyonunun, 10^{-2} M konsantrasyonuna kadar Mg^{+2} iyonlarıyla yer değiştirdiği, bundan sonraki konsantrasyonlarda ise sepiyolit yüzeyine adsorplandığı tespit edilmiştir. Na^+ iyonu adsorpsiyonunun, K^+ 'a nazaran daha düşük seviyelerde gerçekleştiği ve sistemin hemen hemen bütününde, Na^+ iyonlarının Mg^{+2} iyonları ile yer değiştirmesinin daha etkin olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, yüzeye adsorbe olan Na^+ iyonu konsantrasyonunda hızlı bir artış olması sepiyolit net yüzey yükünün mutlak değerce artmasını sağlamıştır. Li^+ varlığında yapılan adsorpsiyon deneylerinde, çok düşük iyon konsantrasyonlarında, iyon adsorpsiyonunun çok az miktarlarda; iyon yer değiştirme oranının ise % 99 gibi yüksek seviyelerde gerçekleştiği görülmüştür. Dolayısıyla, Li^+ /sepiyolit sisteminde genel olarak iyonların yüzeye adsorpsiyonu söz konusu olmaktadır. Diğer tek değerlikli iyonlara göre farklı özelliklere sahip olan NH_4^+ iyonu varlığında yapılan adsorpsiyon deneyi sonuçları, bu iyonun yüksek konsantrasyonlarında bile adsorpsiyonun hala devam ettiğini göstermektedir.
- Sözü edilen tek değerlikli iyonlar varlığında yapılan viskozite ölçümleri neticesinde, düşük elektrolit konsantrasyonlarında viskozitenin azaldığı, yaklaşık 10^{-2} M konsantrasyonda minimum verdiği artan konsantrasyonlarda ise viskozite değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Zeta potansiyel ölçümlerinde 10^{-2} M'dan sonraki tuz konsantrasyonlarında ölçüm yapmak zorlaştığı için, viskozite eğrileriyle yüksek iyon konsantrasyonlarında korelasyonu yapılamamıştır. Adsorpsiyon izotermelerinde ise tam bir ilişki saptanamamıştır. Fakat, viskozite değerlerinde görülen bu değişim, sepiyolit tanecikleri arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinin farklı durumlarından kaynaklanmaktadır. Düşük elektrolit

konsantrasyonlarında viskozitenin azalması, muhtemelen itme kuvvetlerinin daha etkin olması sonucu mevcut ağ yapının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Konsantrasyonun artmasıyla birlikte Debye mesafesi kısalarak elektrostatik itme kuvvetleri etkinliğini yitirerek yerini van der Waals çekim kuvvetleri bırakmakta, bu sayede tanecikler tekrar biraraya gelerek ağ yapıyı tekrar kurmaktadır. Böylece, viskozitede artış gerçekleşmektedir.

- Bu etkiler elektrolitin konsantrasyonu ile olduğu kadar türü ile de doğrudan ilişkilidir. Taneciklerler arasındaki kuvvetlerin tesis edilmesinde, farklı iyonların sepiyolit viskoz davranışında farklı etkiler meydana getirdiği tespit edilmiştir. Viskozite eğrilerinde, periyodik tablodaki sıralamaya bağlı olarak, elektronegativite özelliklerine göre, Li^+ 'dan Cs^+ 'a doğru bir dizilim sergilemektedir. Li^+ varlığında viskozite eğrisi önemli bir değişiklik göstermezken, Cs^+ varlığındaki değişimler keskin ve ani olmuştur. Aynı ilişki, iyon değiştirme ve kısmi olarak iyon adsorpsiyonu mekanizmasında da görülmektedir. Elektronegativitesi en düşük iyon olan Cs^+ , Mg^{+2} iyonları ile hızlı bir şekilde iyon değişimini tamamlamış; elektronegativitesi en yüksek iyon olan Li^+ ise daha yavaş ve az miktarda Mg^{+2} iyonları ile yer değişimi gerçekleştirmiştir.
- Çok değerlikli iyonların da gerek zeta potansiyel ve gerekse viskozite ölçümlerinde de, tek değerlikli iyonlarda görülen benzer etkinin olduğu tespit edilmiştir. Zeta potansiyel ölçümlerinde, düşük konsantrasyonlarda 10^{-4} M'a kadar iyon değişimi ve daha yüksek konsantrasyonlarda iyon adsorpsiyonu gerçekleştiği görülmektedir. Viskozite ölçümlerinde, iyon değiştirme bölgelerinde viskozitede düşüş, ve adsorpsiyon bölgelerinde ise viskozitede artış gerçekleşmektedir. Bu iyonlar tanecikler arasında güçlü bir koagülasyondan ziyade, stabilizeyi sağlayarak, özellikle belli bir konsantrasyondan sonra viskozitede artışa neden olmaktadır. Yine viskozite değerleri, iyonların elektronegativite özelliklerine göre, Mg^{+2} 'den Ba^{+2} 'a doğru bir dizilim göstermişlerdir. Elektronegativitesi diğerlerine göre yüksek olan Mg^{+2} iyonları viskoziteyi nispeten daha az etkilemiştir. Al^{+3} varlığında ise valans değerinin yüksek olması ve ortamı asidik pH'ya çekmesinin etkisiyle, zeta potansiyelde ve viskozitede ani değişimler görülmüştür.

Elektrolitin, süspansiyon içindeki en önemli etkilerinden birisi sistemin duraylılığını sağlamasıdır. Birçok sistemde olduğu gibi sepiyolit-su sistemlerinde de, elektrolit varlığı, partiküller arasında kurulan ağ yapıyı daha da sağlamlaştırmakta ve akma gerilim değerini artırmaktadır. Sepiyolitin mükemmel reolojik özelliklere sahip olması, ortamda bulunan iyonlardan ziyade, sepiyolitin yapısını oluşturan lif kümelerinin varlığına bağlıdır. Bu lif kümelerinin, su içinde dağılarak açılması ve bunu sağlamak için gerekli şartlar reolojik özelliklerini belirlemektedir. Dolayısıyla, bunun araştırılması gereken önemli bir konu olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, sepiyolitin jelleşme mekanizması tam olarak anlaşılmış değildir. Fakat, fiberlerin üzerindeki silanol gruplarının, fiberleri bir arada tutmada önemli bir rol oynadığı, dolayısıyla sepiyolitin jelleşmesini doğrudan etkilediği düşünülmektedir.

Bununla birlikte, ayrı bir çalışma olarak, çeşitli elektrolitler varlığında klasik DLVO teorisine göre potansiyel enerjilerinin hesaplanarak sepiyolit tanecikleri arasındaki muhtemel kuvvetlerin tespit edilmesi, elektrolit varlığının sepiyolit-su sisteminin akış özelliklerine olan etkilerinin daha ayrıntılı olarak açıklanabilmesinde yardımcı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abend, S., Lagaly, G., 2000,** Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions, *Applied Clay Sci.*, **16**, 201-227.
- Akın, Y., Çelenli, A., Sunen, F., Çelik, M.S., 1995,** Electrokinetic behaviour of montmorillonit and its implication in commercial applications, *Min. Chem.* **95**, İstanbul, 19-26.
- Alemdar, A., 2001,** Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik ve kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik tuzların etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alvarez, A., 1984,** Sepiolite: Properties and uses, in *Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses*, Eds. Singer, A. ve Galan, E., Tolsa SA, Madrid, Spain.
- Barnes, H.A., Hutten, J.F., Walters, K., 1989.** An Introduction to Rheology, Rheology Series-3, Elsevier Science, Amsterdam.
- Barnes, H.A., 1980,** Dispersion rheology, Royal Soc. Of Industrial Division, London.
- Barnes, H.A., 1997,** Thixotropy – a review, *J.Non-Newtonien Fluid Mech.*, **70**, 1-33.
- Barrer, R.M., Mackenzie, N., Macleud, D.M., 1954,** Sorption by attapulgite: Part II. Selectivity shown by attapulgite, sepiolite and montmorillonite for n-paraffins, *Journal of Physical Chemistry*, **58**, 568-572.
- Blair, G.W.S., 1969,** Elementary rheology, Academic Press, London.
- Brady, J.E., Hauston, G.E., 1975,** General chemistry; Principles and structure, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Brauner, K., Preisinger, A., 1956,** Struktur und entstehung des sepioliths, *Tschermaks Miner. Petrog. Mitt.*, **6**, 120-140.
- Brindley, G.W., Pedro, G., 1972,** Report of the AIPEA Nomenclature Comitee, *AIPEA Newsletter*, **4**, 3-4.
- Chambers, C.P.C., 1959,** Some industrial applications of the clay mineral sepiolite, *Silicates Inds.*, April, 181-189.
- Colic, M., Franks, G.V., Fisher, M.L., Lange, F.F., 1997,** Effect of counterion size on short range repulsive forces at high ionic strenghts, *Langmuir*, **13**, 3129-3135.

- Conway, B.E., 1981, Ionic hydration in chemistry and biophysics, Elsevier Science, Amsterdam.
- Çetişli, H., 1989, Eskişehir sepiyolitinin yzzey asit-baz ozellikleri, *TUBİTAK Doğa TU Mühendislik ve Çevre Dergisi*, **13**, 2, 213-227.
- Çetiřli, H., 1985, Asetik asit ile n-bütanolün Eskişehir sepiyoliti üzerine esterleşmesi, *A.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakóltesi Dergisi*, **1**, 109-117.
- Dandy, A.J., Nadiye-Tabbiruka, M.S., 1975, The effect of Heating in vacuo on the microporosity of sepiolite, *Clays and Clay Minerals*, **23**, 428-430.
- De Kretser, R.G., Scales, P.J., Boger, D.V., 1998, Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Eng. Asp.*, **137**, 307-318.
- Ece, Ö.I., Güngör, N., Alemdar, A., 1999, Influences of electrolytes, polymers and a surfactant on rheological properties of bentonite-water systems, *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.*, **33**, 155-168.
- Eirich, F.R., 1956, Rheology, theory and applications, Vol. 1-5, Academic Press, New York.
- Erendil, M., Kosaka, M., 1993, Utilization of sepiolitic and Mg-bearing clays in Turkey, *MTA-GRIN Ortak Araştırma Raporu*, (Japonya-GRIN), MTA Kütüphanesi, Ankara, Türkiye.
- Ersoy, B., Çelik, M.S., 2002, Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono and multivalent electrolytes, *J. Microporous and Mesoporous*, (Baskıda).
- Fersman, A.E., 1913, Research on magnesium silicates, *Zap. Imp. Acad. Nauk.*, **32**, 321-430
- Fuerstenau, M.C., Palmer, B.R., 1979, Anionic flotation of oxides and silicates flotation, *A.M. Gaudin Memorial Volume*, Vol.1, AIEM, New York, 148-196.
- Güven, N., 1992a, Molecular aspects of clay-water interactions, in *Clay-Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N., Pollastro, R.M., CMS Workshop Lectures, Vol.4, USA, 2-61.
- Güven, N., 1992b, Rheological aspects of smectite suspensions, in *Clay-Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N., Pollastro, R.M., CMS Workshop Lectures, Vol.4, USA, 77-120.
- Hançer, M., Çelik, M.S., Miller, J.D., 2001. "The Significance of Interfacial Water Structure in Soluble Salt Flotation Systems", *J. Colloid and Interface Sci.*, **235**, 150-161.
- Harris, J., 1977, Rheology and non-Newtonien flow, Longman, London.

- Hiemenz, P.C.**, 1986, Principles of colloid and surface chemistry, Eds. Lagowski, J.J., Vol.9, Marcel Decker Inc, New York.
- İrkeç, A.T., Gençoğlu, H.**, 1996, Lületaş, tabakalı sepiyolit, atapulgit, *Diğer Endüstri Mineralleri, Cilt 1*, DPT Yayın No: 2421 - ÖİK: 480.
- Jimenez-Lopez, A., Lopez-Gonzales, J. de D., Ramirez-Saenz, A., Rodriguez-Reinoso, F., Valenzuela-Calahorro, C., Zurita-Herrera, J.**, 1978, Evaluation of surface area in a sepiolite as a function of acid and heat treatments, *Clay Minerals*, **13**, 375.
- Jones, B.F., Galan, E.**, 1988, Sepiolite and palygorskite, in *Hydrous Phyllosilicates, Reviews in Mineralogy*, **19**, Eds. Bailey, S.W., Mineralogical Soc. America, Michigan, 631-667.
- Kara, M.**, 1999, Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Longchambon, H.**, 1937, Thermal properties of sepiolite, *Bull. Soc. Franc. Miner.*, **60**, 232-276.
- Low, P.F.**, 1993, Interparticle forces in clay suspensions: Flocculation, viscous flow and swelling, in *Clay-Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N., Pollastro, R.M., CMS Workshop Lectures, Vol.4, USA, 158-171.
- Lucham, P.F., Rossi, S.**, 1999, The colloidal and rheological properties of bentonite dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science*, **82**, 43-92.
- Mart, U., Yüzer, H., Sabah, E., Çelik, M.S.**, 2001, Sepiyolitin su bazlı sistemlerde viskozite davranışı, *10. Ulusal Kil Semp.*, Eds. Karakaya, M.Ç., Karakaya, N., Konya, 121-128.
- Martin Vivaldi, J.L., Robertson, R.H.S.**, 1971, Palygorskite and sepiolite (The Hormits), in *Electron-Optical Investigation of Clays*, Eds. Gard, J.A., Mineral Soc., London, 255-276.
- Mewis, J.**, 1979, Thixotropy: A general review, *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **6**, 1-20.
- Missiana, T., Adell, A.**, 2000, On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability, *J. Colloid and Interface Sci.*, **230**, 150-156.
- Mögel, H.J., Rendtel, P., Schafer, R.**, 1993, Influence of shear time, mechanical stress and addition of different electrolytes on the rheological behaviour of kaolin suspensions, in *III. Euro-Ceramics*, Eds. Duran, P., Fernandez, J.F., V.2, Spain, 1009-1014.
- Murray, H.H.**, 1975, Applied rheology, *Proceedings of the Porcelain Enamel Institute, Technical Forum*, **37**, 1-9.

- Nagy, B., Bradley, W.F., 1955, The structural scheme of sepiolite, *American Mineralogist*, **40**, 855-892.
- Preisinger, A., 1959, X-Ray study of the structure of sepiolite, *Clay and Clay Minerals*, **6**, 61-67.
- Rand, B., Melton, I.E., 1977, Particle interactions in kaolinite suspensions. 1. Effect of pH and electrolyte upon the mode of particle interaction in homoionic sodium kaolinite suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, **60**, 308-320.
- Rodríguez-Reinoso, F., Ramirez-Saenz, A., Lopez-Gonzales, J. de D., Valenzuela-Calahorra, C., Zurita-Herrera, J., 1981, Activation of sepiolite with dilute solution of HNO₃ and subsequent heat treatments: III. Development of porosity, *Clay Minerals*, **16**, 315-323.
- Sabah, E., 1998, Çeşitli amin türleri kullanılarak sepiyolit adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması, *Doktora Tezi*, Osmangazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sabah, E., Sağlam, H., Özdağ, H., Çelik, M.S., 1998, Türk sepiyolitlerinin elektrokinetik özellikleri, *IV. Seramik Kongresi Bildirileri*, Eskişehir, 25-31.
- Serratos, J.M., 1978, Surface properties of clay minerals (Paligorskite and sepiolite), *Proc. 1979 Int. Clay Conf.*, Oxford, Elsevier, 99-109.
- Serna, C.J., Vanscoyoc, G.E., 1978, Infrared study of sepiolite and palygorskite surfaces, *Proceedings of the Int. Clay Conference*, Elsevier, Amsterdam, 197-206.
- Santaren, J., 1993, Sepiolite: A mineral thickener and rheology additive, *Modern Paint and Coatings*, **Sept.**, 68-72.
- Simonton, T.C., Komarneni, S., Roy, R., 1988, Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite, *Applied Clay Sci.*, **3**, 165-176.
- Van Olphen, H., 1992, Particle associations in clay suspensions and their rheological implications, in *Clay-Water Interface and Its Rheological Implications*, Eds. Güven, N., Pollastro, R.M., CMS Workshop Lectures, Vol.4, USA, 192-200.
- Weaver, C.E., Pollard, L., 1973, The chemistry of clay minerals, Elsevier, Amsterdam.
- Yavuz, R., 1996, Linyit-su karışımlarının incelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yeniyol, M., 1992, Yenidoğan (Sivrihisar) sepiyolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu, *MTA Dergisi*, **114**, 71-84.

Yıldız M.H., Işık, İ., 1996, Sivrihisar (Eskişehir) sepiyolitinin seramik bünyelerde kullanım olanaklarının araştırılması, *VI. Ulusal Seramik Kongresi*, Cilt 1, İstanbul, 89-97.

Yuan, J., Murray, H.H., 1997, The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins, *Applied Clay Sci.*, 12, 209-219.



ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Gaziantep'te dünyaya gelen Uğur MART, ilk ve orta öğrenimi Gaziantep'te tamamlamıştır. 1999 yılında Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği bölümünden başarıyla mezun olmuştur. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Cevher ve Kömür Hazırlama Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. Halen aynı bölümde yüksek lisans öğrencisidir.

