

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BENTONİT DİSPERSİYONLARINA ORGANİK VE İNORGANİK
KATKILARIN ADSORBSİYONUNUN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fizikçi Sevim İŞÇİ
(509991118)**

Anabilim Dalı : FİZİK

Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR

MAYIS 2002

**BENTONİT DİSPERSİYONLARINA ORGANİK VE İNORGANİK
KATKILARIN ADSORBSİYONUNUN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizikçi Sevim İŞÇİ
(509991118)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Mayıs 2002**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gönül ÖZEN

Prof. Dr. Bedia ERİM BERKER

MAYIS 2002

ÖNSÖZ

Öncelikle çalıştığım konuya inanmamı, sevmemi sağlayan, bana yol gösteren, destekleyen ve hiçbir aşamada yalnız bırakmayan Hocam Sayın Prof. Dr. Nurfer Güngör'e,

Çalışmaları ile bana ışık tutan, tezime büyük katkıları olan ve sahip oldukları tüm olanakları paylaşmama izin veren Sayın Prof. Dr. Bedia Erim Berker' e, sabırla yardımlarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Nevin Öztekin'e,

Moral desteklerinden dolayı sevgili arkadaşlarıma, vazgeçmemi engelleyen Betül'e, beni hiçbir konuda yalnız bırakmayan hep yanımda olan Ebru' ya,

Eğitimim boyunca bilgilerini paylaşan ve bana inanan tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ve hiçbir zaman sevgilerini, desteklerini esirgemeyen, bana olan inançlarıyla güç veren, kesin başarmamı sağlayan benden daha çok yorulan sevgili aileme sonsuz sabır, hoşgörü ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Mayıs 2002

Sevim İŞÇİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. KİLLER VE BENTONİT	2
2.1. Kil Mineralinin Tanımı	2
2.1.1. Bentonit	2
2.2. Kil Mineralinin Kristal Yapısı	3
2.2.1. Bentonitin kristal yapısı	4
2.3. Killerin Karakteristik Özellikleri	5
2.3.1. Bentonitlerin karakteristik özellikleri	5
2.3.1.1. Değişebilir katyonlar	5
2.3.1.2. Tanecik boyutu	6
2.3.1.3. Adsorblama özelliği	7
2.3.1.4. Elektriksel özellikler	7
2.3.1.5. Özgül ağırlığı	8
2.4. Bentonitlerin Kullanım Alanları	8
2.5. Türkiye Bentonit Yatakları	9
3. KOLLOİDAL SİSTEMLER	10
3.1. Kolloidal Sistemlerin Tanımlanması	10
3.2. Kolloidal Sistemlerin Sınıflandırılması	10
3.3. Kolloidal Dispersiyonlarda Parçacıklar Arasındaki Kuvvetler	11
3.4. Kolloidal Sistemlerde Stabilitate	12
4. KİL SU SİSTEMLERİ	14
4.1. Kil Su Sistemlerinde Oluşan Etkileşmeler	14
5. REOLOJİ	17
5.1. Akışkanlar ve Reoloji	17
5.2. Newton Kanunu	17
5.3. Newtoniyen ve Newtoniyen Olmayan Akışlar	18
5.3.1. Newtoniyen akışlar	19
5.3.2. Newtoniyen olmayan akışlar	19
5.3.2.1. Newtoniyen olmayan akış modelleri	20
5.3.2.2. Akma gerilme noktası	22

5.4. Tiksotropi	23
6. ADSORBSİYON	25
6.1. İzotermeler	25
6.2. Adsorbsiyon Ölçme Metotları	26
6.3. Adsorbsiyon Denklemleri	26
7. YÜZEY AKTİF MADDELER	28
7.1. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri ve Sınıflandırılması	29
8. POLİMERLER	30
8.1. Polimerlerin Özellikleri ve Sınıflandırılmaları	30
9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	32
9.1. Kil Numunelerinin Tanıtılması	32
9.1.1. Bentonitlerin reolojik özellikleri	33
9.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların Tanıtılması	35
9.2.1. Yüzey aktif madde CPBr	35
9.2.2. Polimer ilavesi PVA	36
9.2.3. Elektrolit (Tuz) ilavesi KCl	36
9.3. Bentonit Kil Minerallerine Yüzey Aktif CPBr Maddesi ilavesi	36
9.3.1. Bentonit-su ve CPBr katkı stoklarının hazırlanışı	37
9.3.2. Reolojik ölçümler	37
9.3.3. Yüzey aktif maddenin adsorblanması	40
9.3.3.1. Bentonitlerin adsorbsiyon hızının ölçülmesi	40
9.3.3.2. Bentonitlerin CPBr adsorbsiyonu	42
9.4. Bentonit Kil Minerallerine Polimer PVA İlavesi	43
9.4.1. Bentonit-su ve PVA katkı stoklarının hazırlanışı	44
9.4.2. Kritik flokülasyon (c_k) noktasının belirlenmesi	44
9.4.3. Reolojik ölçümler	44
9.5. Bentonit Kil Minerallerine Elektrolit KCl İlavesi	48
9.4.1. Bentonit-su ve KCl katkı stoklarının hazırlanışı	49
9.4.2. Kritik koagülasyon (c_k) noktasının belirlenmesi	49
9.4.3. Reolojik ölçümler	50
10. SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR	53
EK A	55
EK B	58
ÖZGEÇMİŞ	61

KISALTMALAR

CaE	:	Edirne Enez Doğal Bentoniti
NaE	:	Edirne Enez Sodyumlu Bentonit
BB	:	Balıkesir Bentonit
XRD	:	X Işınları Difraksiyonu
XRF	:	X Işınları Floresans Spektroskopisi
IR	:	Infrared Spektroskopisi
CPBr	:	Setil Pridinyum Bromür
PVA	:	Poli Vinil Alkol
KCl	:	Potasyum Klorür
C_k	:	Kritik Flokülasyon/Koagülasyon Noktası

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Kolloidal dispersiyonların sınıflandırılması.....	11
Tablo 9.1. Kil numunelerini kimyasal içerikleri.....	32
Tablo 9.2. Numunelerin %2 ve %25 alkollü suda hazırlanan %0.1 lik oranlardaki görünür, plastik viskozite ve akma gerilme noktaları değerleri.....	34
Tablo 9.3. Bentonitlerin KCl ilavesinde kritik koagülasyon noktaları ve Ph değerleri.....	49

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Bir tane oktahedral hücre	3
Şekil 2.2. Oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka	3
Şekil 2.3. Bir tane tetrahedral hücre	3
Şekil 2.4. Tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka	4
Şekil 2.5. Bentonitin kristal yapısı	4
Şekil 2.6. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli	8
Şekil 3.1. Kolloidal dispersiyonların elektrostatik stabilizasyonu	12
Şekil 3.2. Kolloidal dispersiyonların sterik stabilizasyonu	13
Şekil 3.3. Kil minerallerinin birleşme modelleri	15
Şekil 3.3.1. Card-hause yapı	15
Şekil 3.3.2. Band-like yapı	16
Şekil 5.1. Birim alana uygulanan kuvvet ve hız arasındaki ilişki	18
Şekil 5.4. Newtoniyen akışların grafikleri	19
Şekil 5.5. Newtoniyen olmayan akışların kayma gerilimi grafikleri	20
Şekil 5.6. Newtoniyen olmayan akışların viskozite grafikleri	21
Şekil 5.7. Tiksotropik ve reopektik davranış gösteren akışkanların viskozite kayma hızı grafikleri	24

Şekil 7.1.	Yüzey aktif maddenin yapısının şematik gösterimi	28
Şekil 9.1.	Kil-su konsantrasyonlarına bağlı plastik viskozite grafikleri	35
Şekil 9.2.	CPBr'nin açık formülü	37
Şekil 9.3.	PVA polimerinin açık formülü	36
Şekil 9.4.1.	Akma gerilme değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	38
Şekil 9.4.2.	Plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	38
Şekil 9.5.	Farklı konsantrasyonlardaki yüzey aktif maddenin kil partikülleri ile etkileşimi	40
Şekil 9.6.1.	CaE bentonitindeki CPBr konsantrasyonunun zamanla değişimi	41
Şekil 9.6.2.	NaE bentonitindeki CPBr konsantrasyonunun zamanla değişimi	42
Şekil 9.7.	Bentonitlerin adsorbsiyon izotermi	43
Şekil 9.8.1.	Akma gerilme değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	45
Şekil 9.8.2.	Plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	46
Şekil 9.9.	Polimer moleküllerinin kil partikülleri ile etkileşimlerinin şematik gösterimleri	49
Şekil A.1.	CaE bentoniti kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	55
Şekil A.2.	CaE bentoniti için kayma hızı-viskozite grafiği	55
Şekil A.3.	NaE bentoniti kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	56
Şekil A.4.	NaE bentoniti için kayma hızı-viskozite grafiği	56
Şekil A.5.	BB bentoniti kayma hızı-kayma gerilimi grafiği	57

Şekil A.6.	BB bentoniti için kayma hızı-viskozite grafiği	57
Şekil B.1.	CaE akma gerilme değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	58
Şekil B.2.	CaE plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	58
Şekil B.3.	NaE akma gerilme değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	59
Şekil B.4.	NaE plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	59
Şekil B.5.	BB akma gerilme değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	60
Şekil B.6.	BB plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlarla değişim grafiği	60

SEMBOL LİSTESİ

τ_B : Akma gerilme değeri

η_{pl} : Plastik viskozite

$\eta_{görünür}$: Görünür viskozite

γ : Kayma hızı

τ : Kayma gerilimi

P : Basınç

C : Konsantrasyon

ÖZET

BENTONİT DISPERSİYONLARINA ORGANİK VE İNORGANİK KATKILARIN ADSORBSİYONUNUN REOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Kolloidal yapı özelliği gösteren bentonit su sistemlerinin reolojik özellikleri sistemin karakterizasyonu ve parçacıklar arası etkileşimleri belirlemek için önemli parametrelerdir. Küçük boyutta yüklü parçacıklardan oluşan bentonik killeri; yüksek adsorbsiyon yetenekleri nedeni ile ortama eklenen elektrolit, polimer ve yüzey aktif gibi maddelerle etkileşerek sistemin reolojik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilmektedirler. Bu değişimleri araştırmak amacı ile plastik viskozite, görünür viskozite, kayma gerilimi ve akma gerilme noktası gibi reolojik parametrelerdeki değişiklikler belirlenir.

Bentonitlere ilave edilen malzemenin karakteristik özellikleri sistemdeki etkileşimin niteliğini belirler. İyonik malzemeler bentonitlerle elektrostatik, non-iyonik malzemeler ise sterik etkileşimler oluşmasına neden olur. Bu etkileşimler sistemin floküle yada defloküle yapılarda olmalarına neden olabilmektedirler.

Bentonit su sistemlerine ilave edilen katyonik yüzey aktifler partiküllerin negatif geniş yüzeylerinde kısa sürede adsorblanabilmektedirler. Adsorbsiyon hızı ve izotermilerin tayini ile bu oran hesaplanabilmektedir.

Polimer ilave edilen bentonit su sistemlerinde polimerin zincir uzunluğu partiküllerin büyüklüğüne göre önem kazanmakta ve sistemin kararlılığını etkilemektedir.

Bu çalışmanın amacı; bentonit su sistemlerine belirli oranlarda ilave edilen tuz, polimer ve yüzey aktif maddelerin sistemin reolojik özellikleri üzerine meydana getirdiği değişiklikleri araştırmaktır.

SUMMARY

THE EFFECT OF ADSORPTION OF ORGANIC AND INORGANIC ADDITIVES ON REOLOGICAL PROPERTIES OF BENTONITE DISPERSIONS

The determination of the reological properties of bentonite-water systems which are displaying colloidal structure is very important parameters for the characterization and to evaluate particle-particle interactions. Bentonite clays which have small particle size and carry electrical charges, because of their high adsorption ability can change the characteristic reological properties of the system after adding electrolyte, polymer and surfactant. To research the changes of reological parameters such plastic viscosity, apparent viscosity, shear stress and yield value is determined the changing of the systems.

The characteristic properties of additives material on bentonites determinate the quality of the interaction of the system. Ionic materials with bentonites cause electrostatical interactions, non-ionic materials with bentonites cause steric interactions. These interactions can cause to be flocculate or deflocculate structure of the system.

The cationic surfactant that have been added in bentonite-water systems can be adsorbed on negative wide surfaces in a short time. That can be evaluate with adsorption rate and isotherms.

In bentonite-water systems which in have been added polymer, the chain length of the polymer will be important depending on particles size and shape and will effect the determination of the system.

The aim of this investigation is to correlate the changes induced by addition of various amounts of salt, polymer and surfactants on the reological properties of bentonite-water systems.

1. GİRİŞ

Bentonit endüstride çok kullanılan bir malzemedir. Sondaj, döküm, seramik, gıda, boya, kağıt gibi pek çok endüstri dalında kullanılmaktadır. Kil minerallerinin en önemli özellikleri, endüstriyel uygulamalarda dispersiyonlara istenilen formun kolayca verilebilmesidir.

Bentonitlerin ve bentonit su sistemlerinin yapısal ve karakteristik özelliklerinin bilinmesi endüstride kullanılmak istenilen formun oluşturulmasında büyük rol oynar. Bu çalışmanın teorik bilgiler bölümünde bentonit ve bentonit su sistemlerinin yapısal ve karakteristik özellikleri verilmiştir.

Reolojik parametrelerin tanımlanması sistemleri oluşturan partiküllerin etkileşimlerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Ölçülebilir ve gözlenebilir reolojik büyüklükler parçacıklar arasında oluşan etkileşimleri belirlemede büyük kolaylık ve güvenilirlik sağlamaktadır. Akışkanların akış parametreleri ve reolojik kavramalar tanımlanmış ve düzenlenmiştir.

Deneysel çalışmalar bölümünde doğal formda XRD, IR analizleri ile Ca- bentonit olarak tanımlanan iki numune ve sodyumla aktifleştirilmiş bir numune olmak üzere üç farklı bentonit dispersiyonlarının reolojik özellikleri belirlenmiştir.

Bu sistemlere tuz, polimer ve yüzey aktif maddeleri çeşitli konsantrasyonlarda ilave edilerek dispersiyonların reolojik davranışlarındaki değişimler tespit edilmiştir.

Katyonik yüzey aktif maddesinin doğal ve sodalı bentonitler tarafından adsorblanabilmesi, adsorbsiyon hızı ve miktarı belirlenerek bentonit su sistemlerinin katyonik yüzey aktif maddelere ne kadar ve ne sürede etkili oldukları belirlenmiştir.

Tüm ilavelerin reolojik özelliklerini belirleyen akma gerilme noktaları-konsantrasyon ve plastik viskozite- konsantrasyon grafikleri verilerek karşılaştırılmıştır. Ayrıca adsorbsiyon izoterm ve hız grafikleri verilerek adsorbsiyon miktarları gösterilmiştir.

2. KİLLER VE BENTONİT

2.1.Kil Mineralinin Tanımı

19. yüzyıldan bu yana killler için birçok tanımlama yapılmaktadır. Bunlar killere ait özelliklerden yola çıkılarak yapılan tanımlamalardır. Parçacık boyutu 2 μm ' den küçük tanecikler, sulu ortamda plastik özellik gösteren toprağın en küçük fraksiyonu [1] ve kolloidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden oluşan yapılar olarak tanımlanırlar. AIPEA (Association International Pour L' etude des Argiles) terimler komitesinin son raporuna göre kil ve kil mineralleri ince taneli minerallerden oluşan ve toprağın doğal olarak meydana gelmiş kısmıdır. [2]

Kimyasal analizlerde killler silika, alumina, su ve bunlarla birlikte demir, alkali ve toprak alkalileri içerirler. Bazı killler kil minerali olmayan quartz, kalkit, feldespar, pritine gibi mineralleri de içerirler.

Kil mineralleri tanımlarda da görüldüğü gibi 2 μm ' den küçük boyutlara sahiptirler. Yaprığımsı yada pulsu görünümündedirler. Su ile karıştırıldıklarında plastik yapı gösterirler. Kurutulması halinde katılaşırlar ve fırınladıklarında sertleşirler.

Killer tabakalı yada lifli olmalarına göre sınıflandırılırlar. Önemli kil mineralleri smektit, illit, kaolin, holosit, paligorsit'dir.

2.1.1. Bentonit

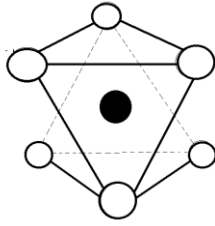
Bentonit, smektit grubu kil minerallerindendir. İlk kez ABD Wyoming Eyaleti Ford-Benton yakınında bulunan plastisitesi yüksek ve kolloidal yapı özelliğı gösteren bir çeşit kile bentonit adı verilmiştir. Aynı özellikte başka bir kil Fransa'nın Montmorillon bölgesinde bulunmuş ve montmorillonit adı verilmiştir. Sementit kili ile aynı özelliklere sahip bu killerin grup adı Semektit olarak bilinmektedir.

Endüstride çok fazla kullanılan bentonit, montmorillonit mineralinin ticari ismi olarak bilinir. Endüstride bu denli tercih edilmelerinin sebebi kolloidal yapı

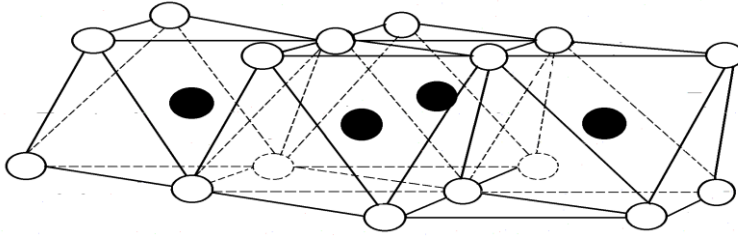
göstermeleri, partiküllerin elektrik yüklü olmaları, gelişmiş sıvı emiciliği yetenekleri, suda çok fazla şişebilmeleri, boyutlarının küçük yüzey alanlarının büyük olmaları ve yüksek plastisite ile adsorbsiyon yeteneğine sahip olmalarıdır.

2.2. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

Kil minerallerinin yapısı iki tip atomik kristal yapı ile oluşur. Bunlardan biri oktahedral yapıda diğeri tetrahedral yapıdadır. Oktahedral yapı üçer oksijen yada hidroksilden oluşan iki tabaka arasında iyice paketlenmiş katyon (alüminyum, demir yada magnezyum) atomu modelidir. Bu yapı ünitesine gipsit adı verilir.

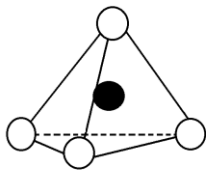


Şekil 2.1. Bir tane oktahedral hücre

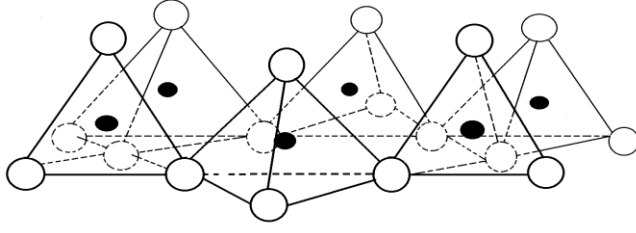


Şekil 2.2. Oktahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka

Diğ er yapı birimi (silika) tetrahedral yapıda olup kenarlarda oksijen atomu bulunan bir düzgün dört yüz lünün ortasına bir silikon atomunun yerleşmiş halidir. SiO₂ olarak ifade edilir.



Şekil 2.3. Bir tane tetrahedral hücre

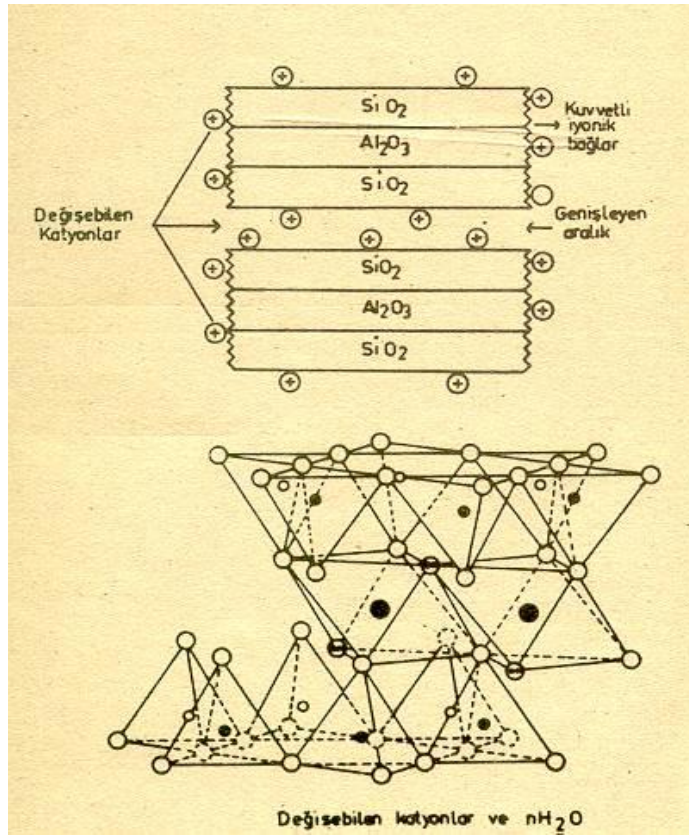


Şekil 2.4. Tetrahedral hücrelerin oluşturduğu yaprak tabaka

Kil minerallerinin kristal yapıları; bu temel ünitelerin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşur. Kil mineralleri bu oluşumlara göre de sınıflandırılırlar. Oluşan tabakalar bir tetrahedral, bir oktahedral ise 1:1 tabakalı, iki tetrahedral, bir oktahedral ise 2:1 tabakalı, iki oktahedral, bir tetrahedral ve bir oktahedral ise 2:1+1 tabakalı olarak adlandırılır.

2.2.1. Bentonitin kristal yapısı

Tüm semektit grubunda olan killeri gibi bentonitte 2:1 tabakalıdır. İki tetrahedral (silika) tabakası arasında bir oktahedral (gibsit) tabakası olan birim hücreye sahiptirler.



Şekil 2.5. Bentonitin kristal yapısı

Montmorillonitler $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ formülünden türetilebilirler. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar. Tetrahedral tabakalardan çıkan dördüncü oksijen atomu oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılır. [2] Bu yaprak tabakaların birbirlerine kuvvetli iyonik bağlarla bağlı olmasına neden olur.

Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler. Fe^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Li^{+2} gibi atomlar geldiğinde yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve + yük eksikliğinden dolayı yüzeylerin negatif ve kenarların pozitif yüklü olmalarına neden olabilirler.

Yaprak takabalar arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına rağmen birim hücreler birbirlerine zayıf Van Der Walls bağlarıyla bağlıdır. Bu yüzden sulu ortamlarda su molekülleri ve organik moleküller tabakalar arasına kolayca girip birim hücrenin genişlemesine yani kilin şişmesine neden olabilirler. [3] Birim hücreler arasına giren moleküller birim hücrelerin birbirinden oldukça uzak yada oldukça yakın yapılar oluşturmalarına sebep olabilirler.

Montmorillonitin kristal sistemi ortorombik sistemdir. ($a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) Ancak birim hücrelerin bütün eksenler boyunca dizilişleri periyodik değildir.

2.3. Killerin Karakteristik Özellikleri

Tüm killerde bulunan en temel karakteristik özellikler; değişebilir katyon yada anyonların varlığı, yüzey yükleri, adsorbsiyon yetenekleri, suda şişebilmeleri, tanecik büyüklükleri, ısıya karşı davranışları ve yüklerin oluşturduğu elektriksel özelliklerdir. Tüm killerde bulunan bu özellikler kil çeşitlerine göre farklılıklar gösterirler.

2.3.1. Bentonitlerin karakteristik özellikleri

2.3.1.1. Değişebilir katyonlar

Bentonitlerin kristal yapısını oluşturan tetrahedral ve oktahedral yapıların içinde bulunan katyonlar (Si ve Al) birbirleriyle yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirmeye izomorf yer değiştirme denir. Bu yer değiştirmeler sonunda katyonların farklı yük miktarlarından dolayı bulundukları yapılarda elektriksel yük dengeleri bozulur ve pozitif yük fazlalıkları oluşur. Bu durum tabakaların yüzeyleri negatif olarak

yüklenmesine neden olur. Negatif yükler çevrelerinde bulunan katyonların adsorblarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak nötrlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar. Adsorblanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bunlara değişebilir katyonlar denir. En çok görülen değişebilir katyonlar H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Al^{+3} dir. Semektit grubunun doğal olarak oluşan tabakalar arası değişebilir katyonları Ca^{+2} genellikle iyonlarıdır.[2]

Değişebilir katyonlar tabakaların içlerinde değil yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar.

Killerin değişebilen katyonlarının miktarı 100 gr kuru kil numunesi için ölçülür. Ölçüm birimi miliekivalenttir. Bentonit için değişebilen katyon kapasitesi 80-150 miliekivalenttir.[3] Kil minerallerinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin özelliğini ve kolloidallığını etkiler. Bağıl nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonlarının cinsine bağlıdır.[4,2]

2.3.1.2. Tanecik boyutu

Killer sulu ortamlarda çok fazla şiştikleri için yani tabakalar arasında büyük oranda su molekülleri tutabildikleri için parçacık boyutlarının ölçüleri değişiklik gösterir. Suda tabakalar arası bu mesafeler $10 \text{ \AA}$ uzunluğunu bulabilmektedir. Genel olarak ölçüm sonuçları bentonit için $0,002\mu m$ ile $2\mu m$ arasındadır. Killerde partikül boyutunu; değişebilir katyonların miktarı ve cinsi etkilemektedir. Örneğin Na bentonit Ca bentonite oranla daha küçük boyutta partiküller içerirler. [3]

Killerin tanecik şekli ve büyüklüğü endüstrideki kullanım alanları için çok önemlidir. Parçacık boyutu küçük olan killer daha viskoz karışımlar oluşturduğu için daha kullanışlıdır.[5]

Partikül alanı küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır. Yüzey alanı saf bir semektit için yaklaşık $800 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'dır.[6]

2.3.1.3 Adsorblama özelliği

Tabakalardan oluşan birim hücreler birbirlerine zayıf Van Der Walls bağları ile bağlıdır. Bu durum su ve sulu çözeltilerin kolayca hücreler arasına girmesine neden olur.

Killer yüzeylerinde negatif, kenarlarında ise pozitif yük taşırlar. İyonik yapıda organik malzemeli çözeltilerle karşılaştıklarında moleküllerin negatif uçları killerin pozitif kenarlarına, pozitif uçları ise negatif yüzeylerine tutunurlar. Su molekülleri de dipol özellik gösterdiklerinden dolayı aynı şekilde killer tarafından adsorblanırlar.

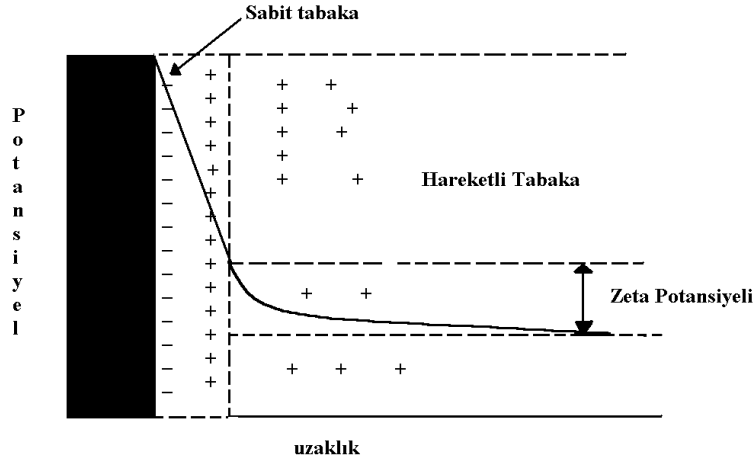
Değişebilir katyonlarda kilin adsorbsiyon yeteneğini etkiler. Kuru kilde negatif yüzeyler tarafından tutularak sistemi nötrleyen katyonların yanısıra ortamda fazla olan katyonlar sulu ortamlarda çözeltiye geçerler. Yani serbest kalırlar ve difüze olma eğilimi gösterirler. Ancak katyonların difüze olma eğilimleri taneciğin kendi elektrik alanı tarafından sınırlandırılır.

2.3.1.4. Elektriksel özellikler

Daha öncede söz edildiği gibi bentonit partikülleri birim hücrelerin içlerindeki katyonların izomorf yerdeğiştirmeleri sonucu yüzeyleri negatif elektrik yüklüdür. Kenarları kırılmalar nedeni ile pozitif yüklüdür. Hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH bağımlılıkları vardır.

Bir sıvı çözelti içersine özellikle elektrolit çözeltisi içersine atılan bentonitlerin yüzeyleri ve kenarları sıvı içersindeki zıt yükler ile çevrenir. Aynı zamanda kili çevreleyen bu yükler yüzeyden difüze olma eğilimindedirler. Böylece aynı anda çekme ve itme kuvvetleri ortaya çıkar. İyonların yoğunluğu sebebi ile itme ve çekme kuvvetleri yüzeyden uzaklaştıkça eksponansiyel olarak azalır. Birbirlerine zıt yüklerden meydana gelen bu katı-sıvı yüzeyine, bu yüklerin düzenine elektriksel çift tabaka denir.

Elektriksel çift tabaka sabit ve hareketli olmak üzere iki tabakadan oluşur. Yüzeydeki çekme kuvvetinin etkisiyle yüzeyde iyon konsantrasyonu daha yüksek olur. Difüze olma eğiliminde olan iyonlar daha az sayıdadır. Bu iki çekim arasında kalan bölgedeki ara yüzey potansiyeli zeta potansiyeli olarak adlandırılır. Zeta potansiyelinin miktarı parçacıklar arası etkileşmelerin bir ölçüsüdür. Şekil 2.6. da potansiyelin uzaklıkla değişimi görölmektedir.



Şekil 2.6. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli

Yine parçacığın büyüklüğü yüzey yükünün miktarı, cinsi ve ortamın pH'ı zeta potansiyelinin değerini etkiler. Parçacık boyutu, çözeltinin iyonik şiddeti gibi büyüklükler elektriksel çift tabakayı etkileyen büyüklüklüdür.

2.3.1.5. Özgül ağırlığı

Bentonitler suda çok şiştikleri için özgül ağırlıklarını ölçmek oldukça zordur. Killerin özgül ağırlıkları yaklaşık 2.6 dır.[4]

2.4. Bentonitlerin Kullanım Alanları

Bentonit farklı özelliklerinden yararlanılarak çok eski çağlardan beri kullanılan bir kildir. Kullanım alanlarının başında seramik hamurunun plastisitesini arttırdığı için seramik sanayii gelir. Kurumadan dolayı çatlamayı azaltır, kuru mukavemet artırır, piştikten sonra kırılabilirliği azalır, ateşe dayanıklıdır ve pişme renkleri beyaz olduğundan dolayı estetikdir. [1]

Bağlayıcı ve ince taneli olmalarından dolayı döküm ve paketlenme sanayiinde kum taneciklerini bağlayıcı olarak kullanılırlar. Şişme özelliklerinden dolayı az su gerektirirler. Yine şişme ve suyu çok fazla adsorblayarak suyu geçirmeme yeteneklerinden dolayı sondaj sanayiinde, yangın söndürücü yapımında kullanılır. Adsorbe edebilme özelliğinden dolayı boya, mürekkep, emaye endüstrisinde ve yağların ağartılmasında kullanılır. Şarap bira ve meyve suyunun yapımında bulanıklık veren maddelerin floküle edilebilmesi içinde bentonitler tercih edilirler. Bentonit minerallerinin arıtma işlemlerinde flokülasyonu istenirken dökümle

şekillendirme yapılan seramik malzemelerin üretiminde kararlı bir dispersiyon oluşturmaları istenir. Merhemlerde dolgu maddesi olmak üzere ilaç sanayiinde, diş macunu ve bazı kozmetik ürünlerde de kullanılırlar. Katyon değıştirebilme özelliğinden dolayı gübre yapımında ve tüm özelliklerinden dolayı inşaat sektöründe oldukça çok kullanılırlar.

Son yıllarda nükleer enerjiden yararlanılmak için yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkan nükleer atıklar radyoaktif elementlerin kil üzerine tutunma özelliklerinden dolayı kiler tarafından çevrelenerek etkisiz hale getirilmeye çalışılmaktadır. [8]

2.5. Türkiye Bentonit Yatakları

Türkiye’de bentonit yataklarının en çok bulundukları yöreler Ordu, Çanakkale, Edirne, Konya, Tokat, Trabzon, Ankara, Çorum ve Giresun’dur. Toplam rezervleri 240 milyon tondur. En büyük rezervler Tokat Reşadiye’dedir. Bunu Edirne Enez izlemektedir. Çankırı bölgesinin rezervi 1 milyon civarındadır. 1987 yılı dünya toplan bentonit üretimi 6 milyon 110 bin tondur. 1989 yılında Türkiye 90 bin ton bentonit üretmiştir. 1989 yılı itibari ile Türkiye’nin bentonit ihracatı 34 bin tondur. [4]

3. KOLLOİDAL SİSTEMLER

3.1. Kolloidal Sistemlerin Tanımlanması

Kolloidal sistem bir maddenin küçük parçacıklarının başka bir maddenin içinde dağılmasını ifade eder. Çözücü içinde dağılmış (disperse olmuş) parçacık boyutlarının çözücü moleküllerinden çok daha büyük olduğu sistemlerdir. Parçacıklar çözücü içerisine tamamen dağılabildikleri gibi süreksiz ve düzensiz bir dağılmada gösterebilirler. Sürekli faz olan dispersiyon ortamı denilen çözücü daha ince taneciklerden oluşur ve tamamen disperse durumdadır. Süreksiz faz olan disperse faz daha büyük tanecikli ve dispersiyon ortamı içinde homojen bir dağılım gösterir. Bir sistemin kolloidal sistem olarak adlandırılabilmesi için parçacık boyutu en az 1 μm den küçük olmalıdır. [9]

Kolloidler genellikle elektrik yüküne sahiptirler. Bu elektrik yükleri, kristal yapıdaki izomorf yerdeğiştirmelerden, kimyasal reaksiyonlardan ve kolloidlerin iyon adsorbe etmelerinden oluşurlar. Elektrik yükleri kolloidal sistemin dispersliğini ve görünümünü etkiler. Kolloidal sistemlerde oluşan elektriksel çift tabaka sistemin reolojik özelliklerini etkiler.[6,10] Elektriksel çift tabaka nedeni ile oluşan zeta potansiyeli kolloidal sistemlerde sistemin karakteristik bir büyüklüğünü ifade eder.

3.2. Kolloidal Sistemlerin Sınıflandırılması

Kolloidal sistemi oluşturan parçacıkların molekül boyutlarına göre yada fazlarına göre sınıflandırılabilirler. Genel sınıflandırma disperse fazın ve dispersiyon ortamının fazına göre yapılan sınıflandırmadır.

<u>Disperse Faz</u>	<u>Dispersiyon ortamı</u>	<u>Teknik isimleri</u>	<u>Genel isimleri</u>
Katı	Gaz	Aerosol	Duman, toz
Sıvı	Gaz	Aerosol	Sis
Katı	Sıvı	Sol yada Kolloidal Sol	Süspansiyon, jelatin
Sıvı	Sıvı	Emülsiyon	Emülsiyon
Gaz	Sıvı	Fom	Köpük
Katı	Katı	Katı Dispersiyon	Bazı alaşımlar ve camlar
Sıvı	Katı	Katı Emülsiyon	
Gaz	Katı	Katı Fom	

Tablo 3.1. Kolloidal dispersiyonların sınıflandırılması [9]

3.3. Kolloidal Dispersiyonlarda Parçacıklar Arasındaki Kuvvetler

Parçacıkların birbirleri ile etkileşimlerini sağlayan kuvvetler; kolloidal parçacıkların yada elektriksel çift tabaka sistemlerinin birbirlerine yaklaştıklarında ortaya çıkan kuvvetlerdir. Brovniyen hareket (termal enerji ile kolloidal partiküllerin rastgele hareketi) yüzünden bu tip etkileşmeler, oldukça seyreltik sol sistemlerinde bile saniyede milyonlarca kez oluşurlar. Bu kuvvetler sistemin yapısına bağlı olarak itici yada çekici olabilirler. Kuvvetler parçacıklar arası erişim mesafesinde değişiklikler gösterebilirler. İtme kuvvetlerinin ana nedeni Van Der Walls kuvvetleridir. [9]

Moleküllerin sürekli yada süreksiz dipollerde çekme kuvvetlerine sebep olabilirler. Dipollerin indüklenmesi de çekme kuvveti oluşturur.

Kuvvetlerin oluşturduğu etkileşme potansiyellerinden yola çıkarak bu varsayımlar yapılmaktadır. Bu teori DLVO kuvvetleri olarak bilinir. DLVO teoriyi oluşturan (Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek' in baş harflerinden oluşan bir ifadedir.) Bu kuvvetler kısaca [2];

Brovniyen hareket ve difüzyon

Çift tabaka itmesi veya çekmesi

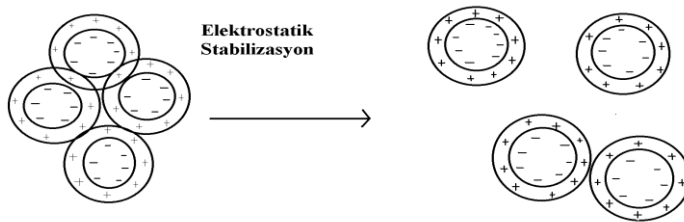
Van Der Walls çekmesi

Born itmesi' dir.

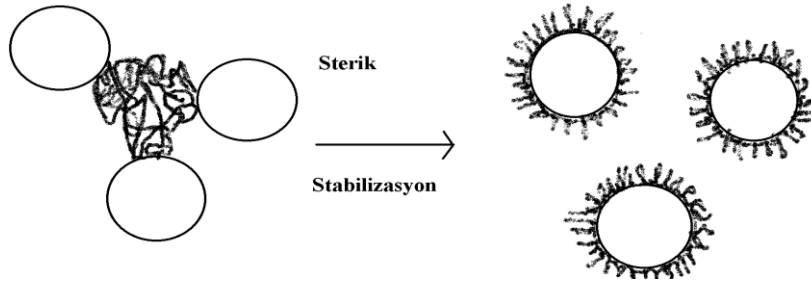
3.3. Kolloidal Sistemlerde Stabilite

Çok sayıda küçük parçacıklardan oluşan kolloidal sistemlerde parçacıklar akışkanın içinde serbestçe hareket edebilirler. Brownian hareketten dolayı bu parçacıklar çok sık olarak birbirlerine çarparlar. Belirli mekanizmalarla örneğin tuz polimer vs. eklendiğinde bu çarpışmalardan sonra parçacıklar ayrılmaz ve birbirlerini çekerek sıkışırlar. Çarpışmalarla birlikte yapışan parçacıkların hareketleri de yavaşlar ve gittikçe fazlalaşan yapışmalar sonunda yığılmalar büyür. Sistemlerin mobiliteleri düşer. Bu yığılmalar daha büyük kümeler (foklar) oluşturur. Bu olay tuz içeren süspansiyonlarda koagülasyon, polimer içeren süspansiyonlarda flokülasyon olarak adlandırılır. Bu koşullardaki kolloidal sistemlere kolloidal olarak stabil olmayan durum da denir. Stabil durumlar bunun tersidir. Yani ortamdaki tuz kaldırıldığında sistemin kendini yenilemesi olayına stabilizasyon yada deflokülasyon denir.

Stabilizasyon için iki farklı mekanizma vardır. Parçacıkların hepsi aynı elektrik yükü ile yüklendiğinde aralarında itme kuvvetleri oluşur. Buna elektrostatik stabilizasyon denir. Bazı maddelerin parçacıklar tarafından adsorblanması sonucunda parçacık yüzeyi bu maddelerce kaplanır. Bu parçacıkların birbirlerine yaklaşmasını engeller. Buna da sterik stabilizasyon denir. (Şekil 3.1.ve Şekil 3.2.)



Şekil 3.1. Kolloidal dispersiyonların elektrostatik stabilizasyonu



Şekil 3.2. Kolloidal dispersiyonların sterik stabilizasyonu

4. KİL - SU SİSTEMLERİ

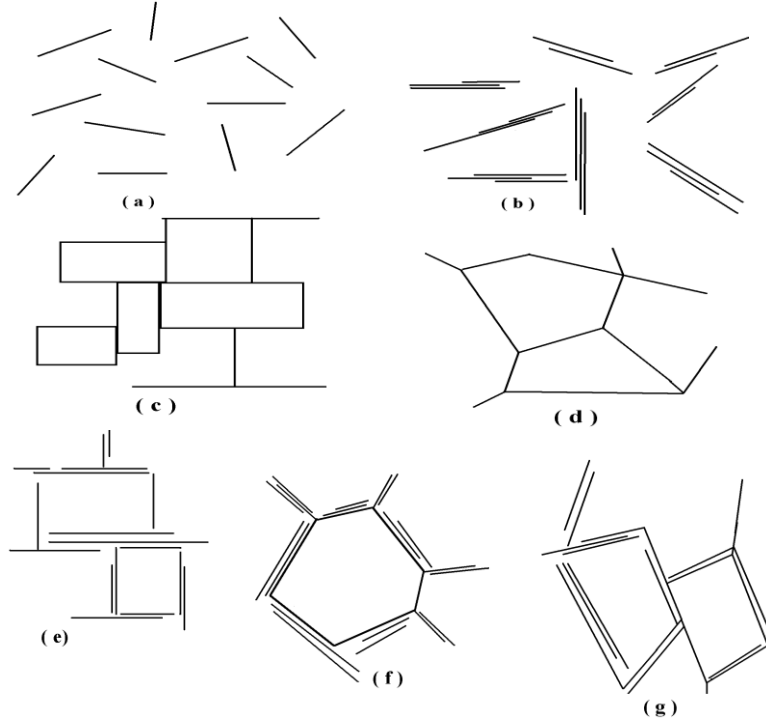
Parçacık boyutu 0,002µm ile 2µm arasında olan bentonitler su içinde kolloidal yapı oluştururlar. Su ve su içerisinde çözünmüş maddeler bentonitlerle çeşitli şekillerde etkileşebilirler. Su molekülleri direkt olarak kil parçacıklarının yüzeylerine tutunurlar ve onların fiziksel durumlarını değiştirirler. Suyun yoğunluğunu ve viskozitesini değiştirirler. [3]

4.1. Kil – Su Sistemlerinde Oluşan Etkileşmeler

Yüzeyleri negatif kenarları pozitif yüklü olan kil partikülleri floküle olduklarında üç tip partikül bitişmesi olabilir.

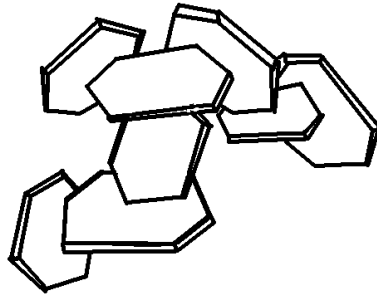
- 1) Yüzey / yüzey (Face {-} / Face {-}) bitişmesi
- 2) Kenar / yüzey (Edge {+} / Face {-}) bitişmesi
- 3) Kenar / kenar (Edge {+} / Edge {+}) bitişmesi

Bu bitişmeler sonucunda farklı tipte etkileşme modelleri oluşur.



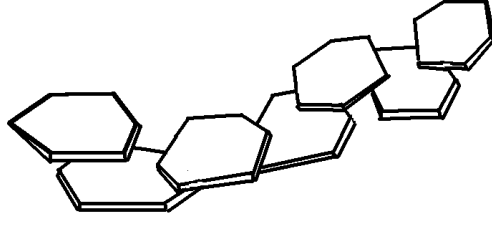
Şekil 3.3. Kil minerallerinin birleşme modelleri: (a) dispers ve defloküle, (b) agregat oluşturmuş fakat defloküle (F/F birleşmesi), (c) E/F floküle olmuş fakat dispers, (d) E/E floküle olmuş fakat dispers, (e) E/F floküle olmuş ve agregat oluşturmuş, (f) E/E floküle olmuş ve agregat oluşturmuş, (g) E/F ve E/E floküle olmuş ve agregat oluşturmuş. [13]

Kil partikülleri EF yada EE etkileşimleri ile birbirlerine tutunduklarında Card-hause denilen bir yapı oluşur. Bu yapının oluşması sistemin non- Newtonyen akışının olmasını sağlar. (Şekil 3.3.1.)



Şekil 3.3.1. Card-hause yapı

FF bitişmelerinin sonucunda üç boyutlu band-like ağ yapı (bänderstrukturen) oluşur. Bu yapı card- hause yapıya göre daha dispers ve daha kalın bir yapıdır. (Şekil 3.3.2)



Şekil 3.3.2. Band-like yapı

5. REOLOJİ

5.1. Akışkanlar ve Reoloji

Akışkan; akabilen, bir kayma kuvvetine karşı hiçbir direnç göstermeyen maddeyi ifade eder. Çok küçük bir kuvvetin etkisi ile bile büyük değişime uğrar. Sıvılar ve gazlar akışkan olarak adlandırılabilirler. Sıvıların akışkanlığı onların en önemli özelliklerinden biridir. Akışkanların akış özellikleri ve davranışları belirli koşullarda dış kuvvetler uygulandığında maddenin akışını ve deformasyonunu bazı temel fiziksel kanun ve kurallarla ifade edilir.[19]

Reoloji maddelerin mekanik kuvvetler etkisinde deformasyonu (şekil bozukluğu) ve akış özellikleri ile ilgili bilim dalıdır. Bu isim 1929 yılında Indiana’da Lafayette koleji Profesörlerinden Bingham tarafından tanımlanmıştır. Akışkanların akıcılığı ile ilgili tüm özellikler “reolojik özellikler” olarak adlandırılır. Elastisite, plastisite ve viskozite reolojinin konularıdır. Reolojinin sanayi ve diğer bilim dalları içinde oldukça önemli bir yeri vardır. Boya, kauçuk, yağ, ve asfalt gibi çok çeşitli malzemelerde çalışılmakta ve bugün reoloji; polimer reolojisi, bioreoloji, süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır.[20]

Malzemelerin reolojik özelliklerini belirleyen büyüklükler (viskozite, kayma gerilimi, kayma hızı gibi...) Newton kanunu ile tanımlanır.

5.2. Newton Kanunu

Viskozite, akışkan hareket halinde iken moleküller arasındaki sürtünmeden meydana gelen kaymaya, akmaya karşı sistemin gösterdiği dirençtir. Kısaca parçacıkların akmaya karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsüdür.

Aralarındaki mesafe dy olan iki sıvı tabakası alalım. Üstteki tabakanın hızı dv kadar değişiyor olsun. Bu durumda dv/dy hız gradyenti yada kayma hızı olarak tanımlanır. Birimi $1/sn$ 'dir. Tabakaların alanları A ve uygulanan kuvvetin büyüklüğü F olarak alındığında birim yüzeye düşen kuvvet F/A kayma gerilimi yada zor olarak

adlandırılır. Birimi Paskal (Pa) 'dır. Parçacıklar arası birleşmeyi belirten bir büyüklüktür. [12] Kayma gerilimi ve kayma hızı birbirleri ile orantılıdır.

Kayma gerilimi: $\tau = F/A \sim$ kayma hızı: $\gamma = dv/dy$

$$F/A = \eta \cdot dv/dy$$

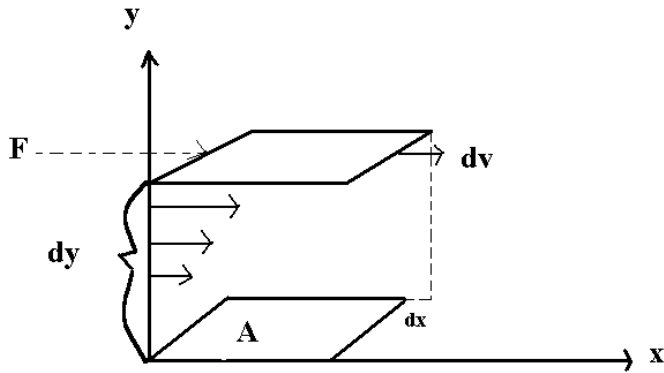
$$\tau = \eta \cdot \gamma$$

Buradaki orantı katsayısı η viskozite olarak tanımlanır. Birimi SI da Pa.s (Paskal.sn), CGS de Poise' dir.

$$1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ Poise}$$

Kayma hızı $\gamma = dv/dy = dx/dt \cdot dy$ olarak yazıldığında dx/dy bağıl deformasyon yada kayma olarak adlandırılır.

Bu bağıntılar Newton kanunu olarak bilinir. (Şekil 5.1.)



Şekil 5.1. Birim alana uygulanan kuvvet ve hız arasındaki ilişki

5.3. Newtoniyen ve Newtoniyen Olmayan Akışlar

Bir malzemenin akış davranışı kayma hızı ve kayma gerilimi ile ilişik bir diyagram olan akış eğrisi ile karakterize edilebilir. Akış davranışları iki esas gruba ayrılır:

1—Newtoniyen akışkanlar

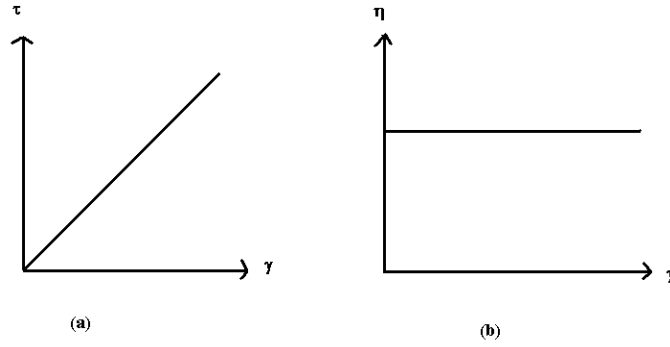
2—Newtoniyen olmayan akışkanlar

5.3.1. Newtoniyen akışlar

Kayma gerilimi ve kayma hızı arasındaki ilişki lineer ise ve viskozite sabit bir değer alıyorsa bu Newtoniyen akış olarak tanımlanır. Newtoniyen akışta kayma gerilimi ve kayma hızı grafiği sabit sıcaklık ve basınç altında sıfırdan başlayan doğrusal bir eğridir. Matematik ifadesi:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

şeklindedir. Grafiğin eğimi viskozitenin değerini verir. Bu tür malzemelerin akış davranışını tanımlamak için sadece viskozite değerini bilmek yeterlidir. Viskozite, kayma hızı ile değişmez. Kayma işlemi devam ederken sabittir, sıvıdaki gerilim kayma işleminin kesilmesi durumunda hemen sıfıra iner. Çok sulu kil dispersiyonları Newtoniyen akış sergileyebilirler. (Şekil 5.4.)



Şekil 5.4. Newtoniyen akışların kayma gerilimi-kayma hızı ve viskozite-kayma hızı grafikleri

5.3.2. Newtoniyen olmayan akışlar

Bir çok sistemlerin akış davranışı çok karmaşıktır, Newtoniyen akışa uymazlar. Akış sadece enerji dağılımı mekanizması olarak ifade edildiği sürece $\tau / \dot{\gamma}$ oranı sabit kalacaktır. Bu durumda orantı sabiti viskozite olacaktır. Ancak enerji akış sırasındaki başka olaylarla da kaybedilebilir. Kil dispersiyonlarında, kil minerali floklarını kırmak (partiküller arasındaki bağları kırmak) ya da onlar arasındaki bağları kurmak için ekstra enerjiye gerek olabilir. Bu koşullar altında τ ve $\dot{\gamma}$ arasındaki lineer ilişki bozulur. Akış, kayma gerilimi ve kayma hızı arasında sabit bir değere sahip olmaz ve viskozite kayma hızı ya da kayma zamanı ile değişir. Bu durumda matematik ifade aşağıdaki şekilde olur:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n$$

τ_0 başlangıç akma gerilme değeri, n akış davranış indeksi, η kayma gerilme değerine bağlı olarak değişen değişken viskozitedir.

Bu gruptaki akışkanlara Bingham türü akışkanlarda denir. Newtonyen olmayan akışlarda kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki ilişki lineer değildir. Tek bir viskozite değeri ile ifade edilmezler. Görünür ve plastik viskozite olarak iki farklı viskozite tanımlanır.

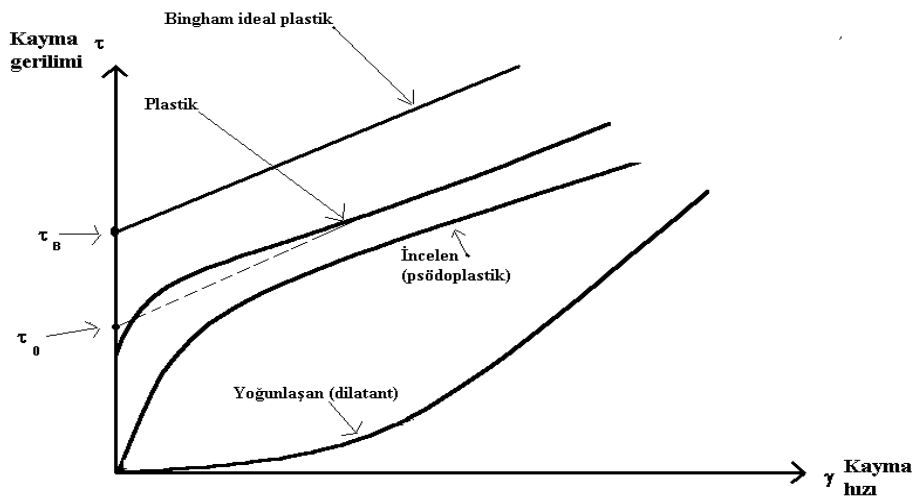
1) Görünür viskozite: Akışkanın belirli bir kuvvet altında veya belirli bir hızla akışı sırasında gösterdiği dirençtir.

2) Plastik viskozite: Kayma gerilimi kayma hızı grafiğinde kayma hızının belirli değerleri arasında akışkanın viskozite değeri sabit kalır. Akış grafiğinin bu doğrusal kısmının eğiminden elde edilen bu değer plastik akış bölgesini karakterize eden sabit bir değerdir ve plastik viskozite değeri olarak adlandırılır.[12]

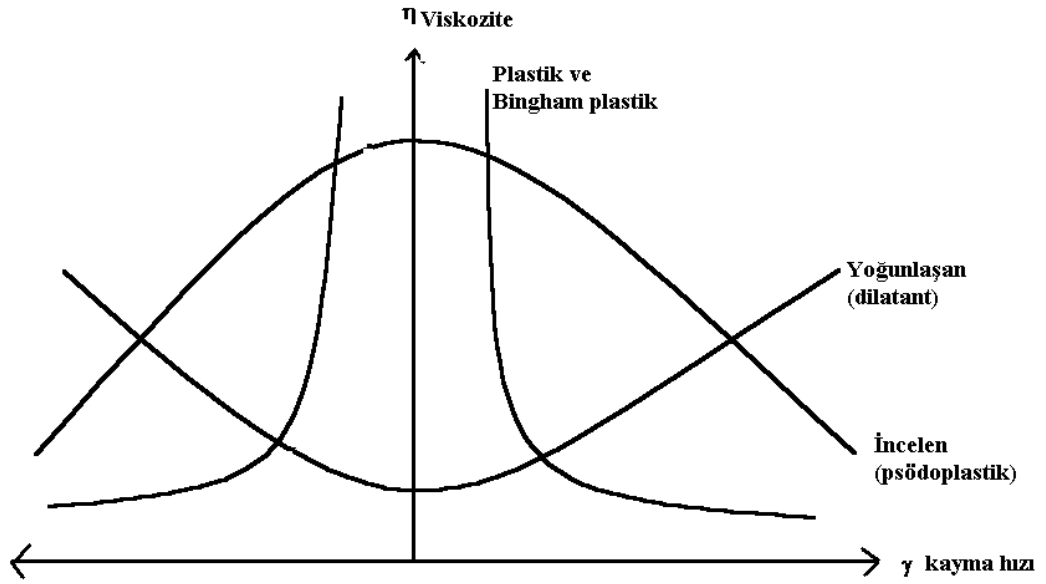
5.3.2.1. Newtoniyen olmayan akış modelleri

Newtonyen olmayan akışkanlar dört grupta incelenir. (Şekil 5.5., Şekil 5.6.) Bunlar:

- 1) Bingham (ideal plastik) akış
- 2) Plastik akış
- 3) İncelen (psödoplastik) akış
- 4) Yoğunlaşan (dilatant) akış



Şekil 5.5. Newtoniyen olmayan akışların kayma gerilimi-kayma hızı grafikleri



Şekil 5.6. Newtoniyen olmayan akışlarda viskozite – kayma hızı grafikleri

Dilatant akışta kayma gerilimi kayma hızından çok daha hızlı artar. Kayma hızının ya da kayma zamanının artması ile viskozite artar. Bu ilişkiler lineer değildir.

Psödo plastik yani incelen akışta görünür viskozite ve kayma gerilimi kayma hızı arttıkça lineer olamayan bir şekilde azalır.

Bingham plastik olarak bilinen plastik akış statik koşullar altında katı gibi davranırlar. Akma olayının başlaması için önce bir miktar kuvvet uygulanması gerekmektedir. Bu kuvvetin oluşturduğu kayma gerilmesi değerine akma gerilme noktası (τ_B) denir. Bu nokta lineer kısmın ekstrapolasyonu ile elde edilir. [22] Bu değerden sonra kayma gerilimi/kayma hızı arasındaki oran lineer olarak değişir, orantı katsayısı plastik viskozite olarak isimlendirilir. Bu akış davranışının matematik ifadesi:

$$\tau = \tau_B + \eta \gamma$$

şeklindedir.

Plastik akışta akmanın başlayabilmesi için Bingham akışda olduğu gibi belli bir kayma gerilim değerine (belli bir miktar kuvvet uygulanması gerekir) ulaşılması gerekir, ancak akış önce lineer olmayan bir şekilde başlar ve kritik bir kayma gerilimi değerinden sonra lineer olmaya başlar. Lineer kısmın ekstrapolasyonu ile elde edilen akma gerilme değeri ekstrapole edilmiş akma gerilimi olarak tanımlanır. τ

ve γ arasındaki ilişki önce eksponansiyel bir şekilde başlayıp sonra lineer bir görünüm sergiler. Newtonsel, psödeplastik veya dilatant özellik gösterebilirler. Yüksek kil konsantrasyonlu dispersiyonlar plastik akış sergileyebilirler. Plastik akış sistemde kısmi bir ağ yapı (network) oluştuğunda oluşur, kuvvet bir kritik değerin altında olduğunda sistem mekanik deformasyona karşı koyabilir.

5.3.2.2. Akma gerilme noktası (Bingham yield value)

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

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

Bir kilin akışı genellikle akma gerilme değerli pseudoplastik akış olarak tanımlanır. Killerin akış eğrisinin lineer kısmı Bingham plastik model ile uyumludur.

Viskozitenin Dahlgren (1958) tarafından geliştirilen relaxation teorisine (Powell ve Eyring 1944) göre τ ve γ arasındaki ilişkiyi veren bağıntı

$$\tau = \tau_w + \tau_s = \sum \eta_i \tau + \sum a \ln(b, \gamma)$$

τ_w zayıf bağlara karşılık kayma gerilimi, τ_s kuvvetli bağlar nedeniyle oluşan kayma gerilimidir. η viskozite katsayısı, a ve b verilen sistem için sabitlerdir. i herhangi bir bağ özelliğini işaret eder. Bağ kelimesi geniş anlamda atomlar, moleküller ve partikülleri bir arada tutan kuvvetler anlamında kullanılır. Bağıntı küçük kayma hızlarında τ ' nun eksponansiyel bir şekilde γ ' ya bağlı olduğunu (kuvvetli bağların

baskın olduğu durum), kaymanın büyük değerlerinde ise lineer olarak bağlı olduğunu gösterir. Yüksek kayma hızında kayma işlemi esnasında kuvvetli bağlar yeniden oluşmaz.

Bingham plastik akış için τ ve γ arasındaki bağıntı akış eğrisinin lineer kısmı için aşağıdaki gibidir:

$$\tau = \eta_{pl} \dot{\gamma} + \tau_B$$

Bu bağıntı yalnızca zayıf bağlar için uygulanabilir.

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

$$\tau_B = K_1 E_A N^2 / 2$$

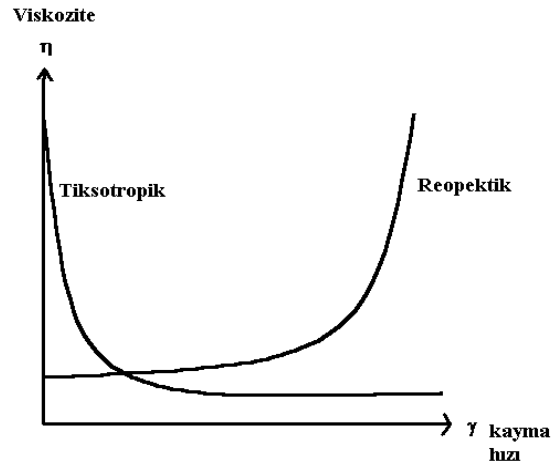
K_1 bir sabittir, $N \text{ cm}^3$ başına partiküllerin sayısıdır. Partikül terimi ayrı partiküller için veya partikül kümeleri (flok gibi) için kullanılır.

$\tau = \eta_{PL} \dot{\gamma} + \tau_0$ bağıntısı bağların sayısının ve bağların kuvvetinin (geriliminin) bir fonksiyonunu gösterir. τ_0 partikül-partikül etkileşimi ve bu etkileşimdeki herhangi bir değişimin bir indeksi olarak kullanılabilir.

5.4. Tiksotropi

Akışkanın karıştırıldığında akıcı, dinlenmeye bırakıldığında orijinal durumuna dönebilme özelliğine tiksotropi denir. Sistemin katılaşma derecesinin bir ölçüsüdür. Tiksotropik akışta akışkan içinde oluşan küçük yapılar zamanla kırılır ve bu da viskozite değerinin zamanla azalmasına neden olabilir. Kıl-su sistemleri çoğu kez tiksotropik özellik gösterirler.

Reopektik akış tiksotropik akışa ters bir davranış gösterir. Görünür viskozite değerinde lokal yapıların artması ile artar. (Şekil 5.7.)



Şekil 5.7. Tiksotropik ve reopektik davranış gösteren akışkanların viskozite-kayma hızı grafikleri

6. ADSORBSİYON

Molekül ve iyon gibi taneciklerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorbsiyon denir. Gaz yada buhar fazı yanında çözeltilerden de adsorbsiyon söz konusudur. [24]

Yüzeyde birikme yapan yabancı madde katının iç kısmına difüzlenirse olaya absorbsiyon, eğer yalnız yüzeyde kalırsa adsorbsiyon denir. Büyük yüzey alanı ve önemli derecede adsorbsiyon yalnız kolloidlerde bulunduğu için adsorbsiyon başlıca bir kolloidal olaydır. Adsorbsiyon tipi adsorblayıcı kuvvetlerin tipine göre değişir. Kuvvetli kimyasal bağlar olduğu zaman meydana gelen adsorbsiyon kemiadsorbsiyon (kimyasal adsorbsiyon) olarak adlandırılır. Zayıf Van Der Walls kuvvetleri ile olan adsorbsiyona fiziksel adsorbsiyon denir.

Belirli bir adsorbsiyondan sonra adsorblanan madde çevredekilerle dengeye gelir. Adsorblanan madde, adsorblayıcı ile kimyasal reaksiyona girerse denge söz konusu değildir. Metalik soler bazı organik maddelerle kararlı hale getirilirler. Örneğin; bir altın solu az miktarda jelatin ilavesi ile çökmeye karşı bir miktar korunur. Bu olay organik kolloidin tanecikler yüzeyinde adsorblanması ile ifade edilir. Kolloidal taneciklerin kararlılığını sağlayan elektrik yükü de genel olarak bazı iyonların yüzeyde adsorblanmasından meydana gelir.[25]

Adsorbsiyona neden olan kuvvetler iki maddenin molekülleri arasındaki kuvvetlere benzeyen kuvvetlerdir.

6.1. İzotermiler

Adsorblayıcı madde ile dengede bulunan adsorblanan maddenin konsantrasyonu ve basıncını, adsorblanan maddenin miktarına bağlayan grafiğe izoterm denir. Bir izoterm sabit sıcaklıkta denge şartlarının bir grafiğidir. Adsorblanan bir maddenin izotermi genel olarak bir eğridir.

6.2. Adsorbsiyon Ölçme Metodları

Adsorbsiyon başlıca iki gruba ayrılabilen birçok farklı metotlarla ölçülebilir. Birincisi adsorblayıcı maddenin ağırlığını ölçmeye veya adsorbsiyon tamamlandıktan sonra yüzeyden çıkartılan adsorbsiyon maddesini tartmaya dayanan direkt metot, diğeri ise adsorblanan maddenin basınç veya konsantrasyonundaki değişikliği ölçüp, buradan ne kadar maddenin adsorblanmış olduğunu bulmaya dayanan indirekt metottur.

Adsorbsiyon izotermlerinin adsorblayan yüzeyin alanı cinsinden ifade edilmesi istense de adsorblayıcıların çoğunun alanları bilinmez. Bu sebeple adsorbsiyon genellikle x/m cinsinden ifade edilir. x adsorblanan maddenin miktarını ve m adsorblayıcının kütlesini gösterir. [25,26]

6.3. Adsorbsiyon Denklemleri

Adsorbsiyon tipleri o kadar değişiktir ki; aynı zamanda hepsine uygulanabilen bir denklem uzun zaman bulunamamıştı. Yüzey gerilimi değişimi ile ilgili ilk denklem Freundlich tarafından verilmiştir. Freundlich izotermi denilen üstel izoterm ara basınç veya konsantrasyonlarda adsorbsiyonu tamamen ampirik olarak vermektedir. Bu izoterm ;

$$x/m = kC^{1/n} \quad (1) \quad \text{veya} \quad x/m = kP^{1/n} \quad (2)$$

şeklindedir. Burada x/m bir gram adsorblayıcı tarafından adsorblanan madde miktarıdır. (1) denklemi adsorbsiyonun çözeltide yapıldığını gösterir ve C adsorblayıcı ile dengede bulunan çözeltinin konsantrasyonudur. (2) denklemi gazların adsorbsiyon denklemidir. P denge basıncıdır. Her iki denklemde de bulunan k ve n sayıları sabit değerlerdir. n çok kuvvetli adsorbsiyonu ifade eder.

Bir adsorbsiyon deneyinin Freundlich denklemine uyarlılığını göstermek için bu denklem logaritmik şekilde yazılır.

$$\text{Log}(x/m) = \text{log}(k) - \text{log}(C \text{ veya } P)$$

Deney sonucunda $\text{log}(x/m)$ ile $\text{log}(C)$ arasında çizilen grafiğin bir doğru vermesi, adsorbsiyonun Freundlich denklemine uyduğunu gösterir. Sözü geçen doğrunun eğim ve ekstrapolasyonu ile k ve $1/n$ değerleri bulunur. [25, 26]

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorbsiyonda, bir doymuşluğa varılır; x/m oranı bir limite erişir ki, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorblanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmaya karşılıktır. Freundlich ifadesi bu durumu açıklayamaz. Bunun için Langmuir bazı yaklaşımlar yaparak Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Bu yaklaşımlar; adsorblanmış gazın monomoleküler olması, adsorbsiyon dinamik dengede olması, adsorblanmış moleküller dissosye olmaması ve adsorbsiyon hızı, gazın basıncı, katının örtülmemiş yüzeyiyle; dezorbsiyon hızı da daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyiyle orantılı olmasıdır.

Langmuir izotermi;

$$y = aP / 1+bP$$

P gazın basıncı a ve b sayıları da sabitlerdir. b adsorbsiyon ve dezorpsiyon oranı katsayılarının oranını belirten sabit ve a da kaplanan yüzey kesri ile ilgili bir sabittir.

Brunauer, Emmet ve Teller yani B.E.T. izotermi olarak bilinen denklemde kabul edilen varsayımlar; katının yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur, adsorbsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge durumu meydana gelir ve birinci tabaka dışında bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynısıdır. Bu varsayımlardan hareketle elde edilen izoterm ;

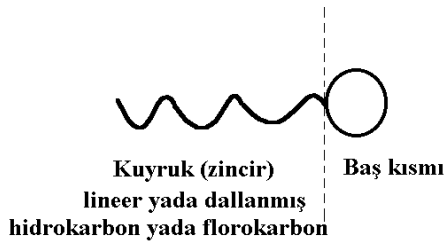
$$V = V_m \frac{cP}{(P_0 - P) [1 + (c - 1) P/P_0]}$$

B.E.T. izotermi olarak adlandırılır. Bu bağıntıda V, P basıncında ve T sıcaklığında adsorblanmış olan gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi, P₀, T sıcaklığında adsorblanmış cismin doymuş buhar basıncı, V_m yüzey bir unimoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorblanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri (monolayer capacity), c de verilen herhangi bir sıcaklıktaki bir sabittir. [34]

7. YÜZEY AKTİF MADDELER

Suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif maddeler, değiştirmeyen veya yükselten maddelere yüzey aktif olmayan maddeler denir. [11] Bir maddenin yüzey aktif madde olabilmesi için gereken özellikler; çözünebilirlik, amfipatik yapı, ara yüzeylerde yönelme, ara yüzde adsorbsiyon ve misel yapı teşekkülüdür.

Temel yapısal özellikleri bir hidrokarbon ve bir polar yada iyonik kısımdan oluşmasıdır. (Şekil 7.1.)



Şekil 7.1. Yüzey aktif maddenin yapısının şematik gösterimi

Hidrokarbon kısmı lineer yada dallanmış olabilir. Bu kısım sadece sulu ortamlardaki su molekülleri ile çok zayıf etkileşebilirler. Dispersiyon kuvvetlerinin etkisiyle su moleküllerinin artan kuvvetli etkileşimleri ve hidrojen bağları beraberce hidrokarbonu suyun dışına sıkıştırırlar. Böylece zincir yada diğer adıyla kuyruk genellikle hidrofobik (suyu sevmeyen) olarak adlandırılır. Yüzey aktifin polar yada iyonik olan baş kısmı su molekülleri ile kuvvetli dipol-dipol yada iyon-dipol etkileşmesi yaparlar. Bu yüzden molekülün baş kısmı hidrofilik (suyu seven) olarak adlandırılır. [29]

Molekülün hidrofobik ve hidrofilik kısımlarının dengesi yüzey aktif maddesinin bazı özelliklere sahip olmasına neden olur.

7.1. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri ve Sınıflandırılmaları

Yüzey aktiflerin sınıflandırılmaları genellikle baş kısmının yapısına göre yapılır. Anyonik, katyonik, noniyonik ve amfoterik olarak dört grupta incelenir. Yüzey aktifin baş kısmı anyonik yüzey aktiflerde negatif, katyonik yüzey aktiflerde ise pozitif yüklüdür. Noniyonik yüzey aktiflerin baş kısmı yüksüzdür ve konuldukları çözeltilerde elektriksel özellikler göstermezler. Hidrofilik eğilimleri su molekülleri ile hidrojen bağı yapmalarına bağlıdır. Amfoterik yüzey aktifler yapılarında hem asidik hemde bazik hidrofilik parçacık içerirler.

Yüzey aktifler birbirlerine zıt çözünme eğilimlerinde olan kısımlardan oluşur. Bu yüzey aktiflerin amfipatik yapı özelliğinde olmasına neden olur. Bir maddenin yüzey aktif madde olabilmesi için gerekli olan özelliklerden biri amfipatik yapıda olmasıdır.

Yüzey aktif maddeler bir sıvı sisteminin en az bir fazında çözünebilmelidirler. En yüksek aktiviteyi genellikle çözünen yüzey aktif madde gösterir. Sıcaklıkla ve elektrolit ilavesi ile birlikte yüzey aktifin çözünebilirliği de önemli derecede artar.

Yüzey aktif maddelerin ana çözeltideki derişimi her bir çözünen çözücü sistemin karakteristiğı olan limit değıerini aştığında misel olarak isimlendirilen molekül veya iyon kümeleri oluşur. Belirli koşullarda misel teşekkülünün başlangıcı olan değıere kritik misel derişimi denir ve karakteristik bir özellik olarak bilinir.

Ara yüzeylerde ve yüzeylerde adsorblanabilme özellikleri vardır. Bir yüzey aktif madde içine konduğu çözücünün özelliklerini çözücüye konulan miktardan umulmayan bir şekilde değıştirebilir. Bu etki, çözelti ara yüzündeki adsorbsiyondan, adsorbe olmuş iyon veya moleküllerin yerleşiminden, ana çözeltide misel teşekkülünden ve miseldeki yüzey aktif maddenin iyon veya moleküllerin yerleşiminden dolayıdır. Adsorblanan, adsorblayıcı üzerinde fiziksel, iyonik veya kimyasal kuvvetlerle tutunabilirler. [29,11]

8. POLİMERLER

Küçük molekülleri (monomerler) kullanarak yapılan reaksiyonlar sonucu elde edilen yada doğada bulunan büyük moleküllere polimer denir. Doğal ve sentetik makromoleküller karbonlu bileşiklerdir. Çok büyük molekül ağırlıkları vardır. Bu ağırlıklar 10 000 den başlayıp birkaç milyona kadar çıkabilirler. Molekülleri kolloidal boyutlardadır. Her bir molekül bir kolloidal partiküldür.

Kimya, biyoloji ve fizikte çok kullanılan polimerler endüstride de çok tercih edilen malzemelerdir. [27,25]

8.1. Polimerlerin Özellikleri ve Sınıflandırılmaları

Polimerlerin en belirgin özellikleri büyük molekül ağırlıklarıdır. Molekül ağırlığı karışımlardan oluşan polimerleri karakterize eden bir büyüklüktür. İki çeşit ortalama molekül ağırlığı ile ifade edilirler. Bunlardan birincisi; polimerin ağırlığının molekül sayısına bölerek bulunan “sayı ortalaması” diğeri ise; her molekülün ağırlığını kendi molekül ağırlığı ile çarpıp elde edilen toplamın bütün ağırlığa bölünmesi ile elde edilen “ağırlık ortalaması” dır.

Molekül ağırlığının bağlı olduğu diğeri bir özellikleri ise zincir uzunluklarıdır. Zincir uzunluğu polimer içindeki en uzun zincirde sıralanmış bulunan atomların sayısı olarak tanımlanır. Polimerlerin fiziksel özelliklerinin birçoğu zincir uzunluklarına bağlıdır. Zincir uzunluğu 150-200 atomdan fazla olan büyük moleküllerden oluşan polimerlerde mekanik bir kuvvet oluşur. Zincir uzunluğu arttıkça mekanik kuvvet artar. 500 atomluk zincirlerden sonra bu kuvvet azalmaya başlar. [26]

Polimerleri oluşturan zincirler üç grupta toplanır. Bunlar;

- 1) Zincir yada lineer moleküller
- 2) Dallanmış moleküller
- 3) Ağ moleküller

şeklinde olabilirler.

Polimerler homopolimerler ve heteropolimerler olarak ikiye ayrılırlar. Eğer bütün molekül aynı monomer modelinden oluşuyorsa bu homopolimer olarak adlandırılır. Yapı birden fazla farklı monomerden oluşuyorsa bu tür polimerlerde heteropolimer olarak adlandırılır. [27]

Polimerlerin bilinen özellikleri arasında şişmeleri ve jelasyon özellikleri de vardır. Bir polimere bir miktar iyi bir çözücü eklendiğinde çözücü molekülleri polimer zincirlerinin aralarına girerek polimeri şişirirler. Şişme olayı zincir uzunluğunu değil kalınlığını daha fazla etkiler. Bir lineer polimerin yapısına daha çok çözücü molekülleri girerse, polimer şişmeye devam eder ve büyük moleküller yavaş yavaş çözeltiye geçerler. Çok sayıda çapraz bağdan oluşan polimerlerde şişme sınırlıdır. Birkaç çapraz bağdan oluşan polimerler yada lineer moleküllü polimerler büyük miktarda çözücü içine alarak jel oluşturur. Jeller büyük oranda sıvı bulunduran bir katı yapısı gösterirler.

Küçük moleküllerden oluşmuş bir sıvının viskozitesi hareket eden komşu sıvı tabakalarındaki moleküllerin sürtünmelerinin bir ölçüsüdür. Moleküller uzadıkça, bunların öbür tabakalara girmeleri ve daha büyük bir sürtünme göstermeleri doğaldır. Bu sebeple seyreltik polimer çözeltileri bile çok büyük viskoziteler gösterirler. [28]

Molekül ağırlıkları küçük olan sıvıların molekülleri arasında özel çekim kuvvetleri bulunuyorsa, bunlar yüksek viskozite gösterirler. Polialkoller, gliserin ve şekerler çözelti içinde ve saf erimiş halde çok yüksek viskozite değerlerine sahiptirler. Çok sayıda bulunan hidroksil grupları moleküller arasında hidrojen bağlarının kurulmasına yol açar ve geçici bir polimer oluşmuş olur. Bu geçici polimerler, moleküllerin kinetik hareketi ile ara sıra bozulmaktadır. Sıcaklığın yükseltilmesi halinde, kinetik hareketle, saniyede kırılan bağların sayısı artar ve viskozite hızla düşer.[26] Bu onların tiksotropik özellikte olduklarını gösterir.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

9.1. Kil Numunelerinin Tanıtılması

Kil numuneleri Edirne Enez ve Balıkesir yörelerinden alınmıştır. Yapısında değişebilir katyon olarak daha çok kalsiyum (Ca) bulunduran Edirne Enez bentoniti soda ile aktive edilerek sodyumlu Na-Enez bentoniti elde edilmiştir. Bu üç bentonit; doğal Ca-Enez (CaE) bentoniti, sodyumlu Na-Enez (NaE) bentoniti ve Balıkesir bentoniti (BB) deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Kil numunelerinin tanımlanması için kimyasal içerikleri XRF (x-ışınımı floresans) yöntemi ile, kristal yapı bileşenleri XRD (x-ışınımı kırınımı) ve IR (infrared adsorbsiyonu) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan bu analizler sonucunda bentonitlerin kimyasal içerikleri Tablo 1.1’ de verilmiştir.

Tablo 1.1 Kil numunelerini kimyasal içerikleri

Numune	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
CaB	60,18	18,49	5,65	1,41	4,60	2,31	2,39	0,11	0,68	0,37
NaB	58,89	18,73	3,71	3,36	4,34	2,70	2,62	0,09	0,49	0,34
BB	62,73	18,66	4,60	1,33	4,76	2,57	--	2,35	0,76	--

XRD sonuçlarında CaE bentonitinde smektit, illit, feldspart ve kuartz minerallerine, NaE bentonitinde smektit, illit, feldspart ve kalsit minerallerine, Balıkesir bentonitinde de smektiti, illit, feldspart, kuartz ve kalsit minerallerine ait pikler gözlenmiştir.

IR analizlerinde CaE ve NaE bentonitlerinde OH grubunun ve H₂O'nun OH grubunun titreşim, HOH ve Si-O gruplarının gerilme ve bükülme pikleri gözlenmiştir. Balıkesir bentonitinde hidroksil, O-H gerilim, H-O-H bükülme, SiO, Si-O bükülme pikleri gözlenmiştir.

Yapılan analizlerden kil numunelerinin bentonit kili yapılarında oldukları görülmüştür.

9.1.1. Bentonitlerin reolojik özellikleri

Bentonitlerin reolojik özelliklerinin anlaşılabilmesi için Brookfield marka DV-III model reometrede ölçümler yapılmıştır. %2 (w/w)' lik bentonit-saf su sistemleri için yapılan ölçümlerin sonuçları CaE, NaE ve BB grafikleri Ek A'da verilmiştir.

Görünür viskozite ve kayma gerilimi değerleri; kayma hızının 0-350 sn⁻¹ aralığındaki değerleri için belirlenmiştir.

Elde edilen eğrilere göre her üç bentonit numunesinin de kayma hızı – kayma gerilimi grafiklerinden bu bentonitlerin Bingham plastik akış modeline uydukları görülmüştür. Bu eğriler iki kısımdan oluşur.

1) Düşük kayma hızlarında sistemler non-Newtonyen akış göstermektedirler.

2) Hızlar arttığında akış eğrileri lineer olmaktadır.

Akış grafiklerinde kayma hızının 125,4 - 310,2 sn⁻¹ arasındaki değerleri grafiklerin lineer kısmını oluşturmaktadır. Bingham modeline göre kayma hızı- kayma gerilimi grafiklerinin lineer kısmı uzatıldığında (y) eksenini kestiği nokta akma-gerilme noktasını ve eğimi ise plastik viskozite değerlerini vermektedir. Bu eğriler $\tau = \tau_B + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma}$ matematiksel ifadesi ile tanımlanır. Çalışılan üç bentonitin verilen eğrilerinden elde edilen akma-gerilme değerleri tablo 1.2. de verilmiştir.

Her üç numune için kayma hızının 125,4sn⁻¹ değerinde ölçülen görünür viskozite değerleri tablo 1.2. de verilmiştir.

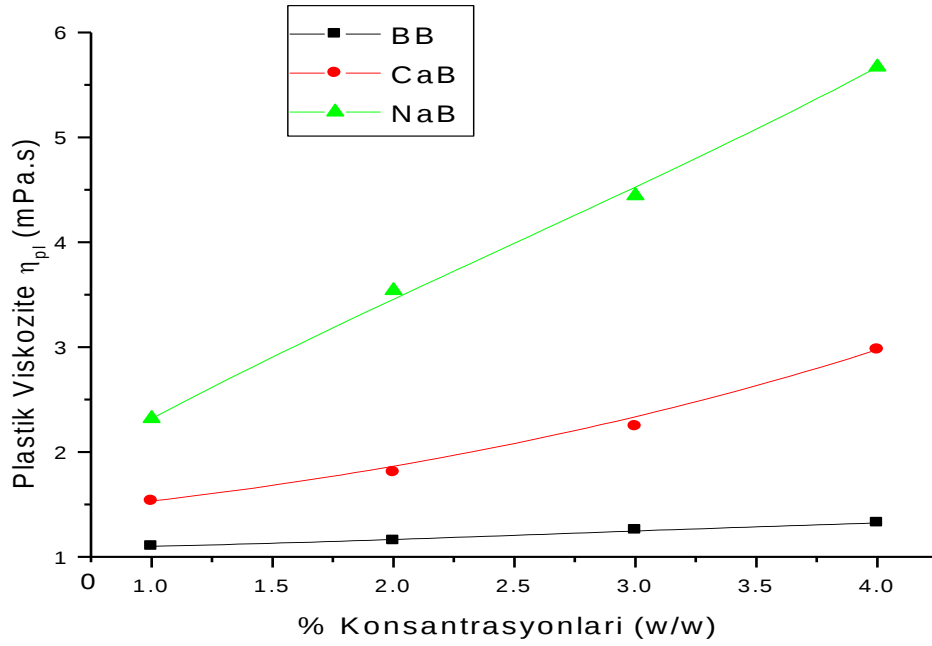
Tablo 1.2. Numunelerin %2 lik kil+saf su ve %0.1 lik %25 alkollü su+kil oranlarında hazırlanan dispersiyonların görünür, plastik viskozite ve akma gerilme noktaları değerleri

	% 2 (w/w)				% 0.1(w/w) (%25 alkollü suda)		
Numune	$\eta_{\text{görünür}}$	η_{pl}	τ_B		$\eta_{\text{görünür}}$	η_{pl}	τ_B
CaE	2,78	1,8	0,11		3,76	2,8	0,10
NaE	8,40	3,05	0,68		3,90	3,2	0,07
BB	2,16	1,15	0,12		4,04	2,96	0,13

Viskozite ve Kayma hızı grafiklerinde düşük hız değerlerinde görünür viskozitenin ani düşüşü sistemde oluşan jellerin tiksotropik jeller olduğunu göstermektedir. Her üç bentonitinde tiksotropik jel formunda oldukları görülmektedir.

% 2'lik dispersiyonlarda çalışıldığında plastik viskozite CaE, NaE ve BB numuneleri için sırasıyla 1.8, 3.05 ve 1.15 mPa.s bulundu. Aradaki fark bentonitlerin içerdikleri değişebilir katyon cinsi ile ilgilidir. Çünkü bentonit içerdiği değişebilir katyonun cinsine göre suda şişebilmekte ve disperse olabilmektedir. En çok içerdikleri katyonların Na^+ ve Ca^{++} olmaları nedeni ile genelde yapılan $\text{Na}^+/\text{Ca}^{++}$ oranının saptanmasıdır. Numuneler bu orana çok duyarlıdır. Çalışılan numuneler için bu oran CaE, NaE ve BB killeri dispersiyonları için sırasıyla 0.31, 0.77 ve 0.28'dir. Bu oran en büyük olduğu numune NaE olup; onunla hazırlanan sistemleri plastik viskozitesi daha büyüktür. Bu numune suya atıldığında birim hücre aralıklarına daha çok su molekülü girebildiğinden daha çok şişmekte (yani tabakalar aralığı genişlemekte) nihayet daha küçük partiküllere ayrılabilir. Elbette çok sayıda yüklü partiküllerin birbirleri ile etkileşmesi çok daha fazla olacaktır.

Her üç numune için % 1,2,3 ve 4'lük konsantrasyonlarda çalışıldığında dispersiyonların akış modellerinin değişmediği ancak artan kil konsantrasyonu ile plastik viskozite değerlerinin de arttığı gözlemlenmektedir. (Şekil 9.1.)



Şekil 9.1. Kil-su konsantrasyonlarına bağlı plastik viskozite değerleri grafiği

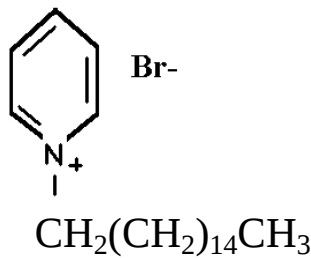
Plastik viskozitenin kil konsantrasyonlarına göre artışında numunelerin içerdikleri $[Na^+/Ca^{++}]$ oranının etkili olduğu gözlenmektedir.

9.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasalların Tanıtılması

Deneysel çalışmalar sırasında yüzey aktif madde olarak setil piridinyum bromid (CPBr), polimer ilavesi olarak polivinil alkol (PVA) ve elektrolit ilavesi olarak potasyum klorür (KCl) kullanılmıştır.

9.2.1. Yüzey aktif madde CPBr

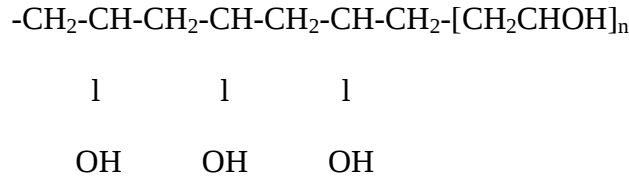
CPBr katyonik, suda çok az çözünebilen bir yüzey aktif maddedir. Aldrich firmasından alınan CPBr' nin molekül ağırlığı 402,47 gr/mol ' dür. Kapalı formülü $C_{21}H_{38}BrN.H_2O$ olan CPBr' nin açık formülü şekil 9.2. deki gibidir.



Şekil 9.2. CPBr' nin açık formülü

9.2.2. Polimer ilavesi PVA

PVA non-iyonik yapıda ve suda çözülebilen bir polimerdir. Hidrofil yapıda bir kolloiddir. Molekül ağırlığı 30 000 gr/mol ' dür. Kapalı formülü $[\text{CH}_2\text{CHOH}]_n$ olan PVA ' nın açık formülü şekil 2.2 deki gibidir.



Şekil 9.3. PVA polimerinin açık formülü

9.2.3. Elektrolit (Tuz) ilavesi KCl

Molekül ağırlığı 74.56 gr/mol ' dür.

9.3. Bentonit Kil Minerallerine Yüzey Aktif CPBr Maddesinin İlavesi

Kolloidal yapı gösteren bentonit-su sistemlerinin karakteristik özellikleri üzerinde pek çok faktörün rolünün olması ve bentonitik kil partiküllerinin iki farklı türde elektrik yükü taşıması bu sistemlerin reolojik ve elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesini zorlaştırır. Bentonit-su sistemlerinin reolojik özellikleri parçacıklar arası etkileşimleri belirlemede kullanılır.[12] Bu etkileşimler pozitif yüklü kenarlar ve negatif yüklü yüzeyler arasında kenar-kenar, yüzey-yüzey ve yüzey-kenar olarak gerçekleşir.[13, 14, 15] Bu etkileşimler farklı bitişmeler yada ayrık yapılar oluşmasında rol oynar. Bitişmeler neticesinde sistemlerde salkım şeklinde kümeleri veya kümelerin bitişmeleri neticesinde jelimsi bir ağ tabaka meydana gelebilir. Partiküllerin birbirlerinden ayrık durabildiği bir süspansiyon veya çökmüş bir yapı sergilemeleride mümkündür.[16]

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

Katyonik yapıdaki CPBr yüzey aktif maddesi bentonit-su sisteminde kil minerallerinin negatif yüklü yüzeylerine elektrostatik olarak tutunabildikleri gibi değişebilir katyonları ile de yer değiştirebilirler.

9.3.1. Bentonit-su ve katkı stokunun hazırlanışı

Bu çalışmada % 0.1 (w/w) oranında bentonit % 25 alkol + % 75 saf su karışımında farklı konsantrasyonlarda CPBr ile karıştırıldı.

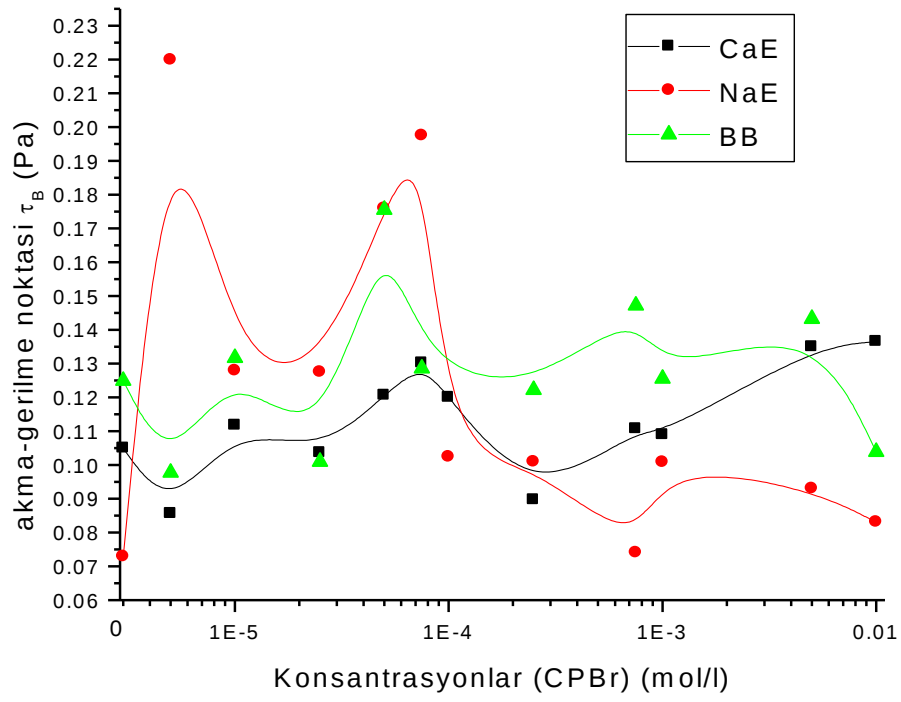
Kil+su stoğu ilk olarak % 0.2 (w/w) oranında hazırlandı. Bunun için 0.5 gr kil 250 ml'lik kapta saf su ile karıştırıldı. 24 saat boyunca çalkalanarak çözeltinin tamamen dispers olması sağlandı.

CPBr sudaki çözünürlüğü çok düşük olduğu için % 50 alkol + %50 saf su karışımında çözüldü. 100 ml'lik balon jojede 0.1 mol/l konsantrasyonunda olacak şekilde stok çözelti hazırlandı. Bu konsantrasyon için CPBr' den 4,04 gr 100 ml'lik balon jojeye konularak üzeri alkol+su karışımı ile dolduruldu.

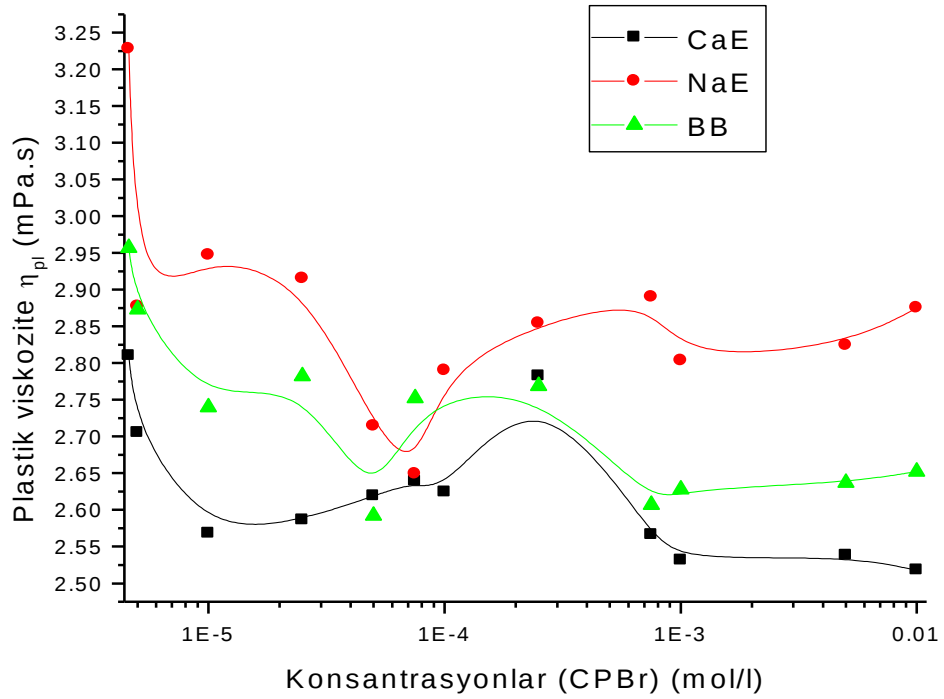
9.3.2. Reolojik ölçümler

Reolojik ölçümlerde kullanılmak üzere 10 ml'lik hacim için 5 ml % 0.2 kil+saf su stoğu ve 5 ml CPBr stok çözeltisi $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ mol/l konsantrasyon aralığında karıştırıldı. Karışım sonunda elde edilen sistemler % 0.1 kil içermektedir. Hazırlanan bu karışımlarda 24 saat boyunca çalkalandı.

Bu işlemler üç farklı kil numunesi içinde ayrı ayrı tekrarlandı. Hazırlanan bu 10 ml'lik karışımlar Brookfield marka DV-III model reometrede ölçüldü. Ölçümler sonunda elde edilen kayma hızı- kayma gerilimi grafiklerinin lineer kısımlarının extrapolat edilmesi ile akma-gerilme değerleri ve eğimler ile de plastik viskozite değerleri elde edilmiştir. Konsantrasyonlara bağlı olarak verilen akma-gerilme ve plastik viskozite değerleri şekil 9.4.1. ve şekil 9.4.2. de verilmiştir.



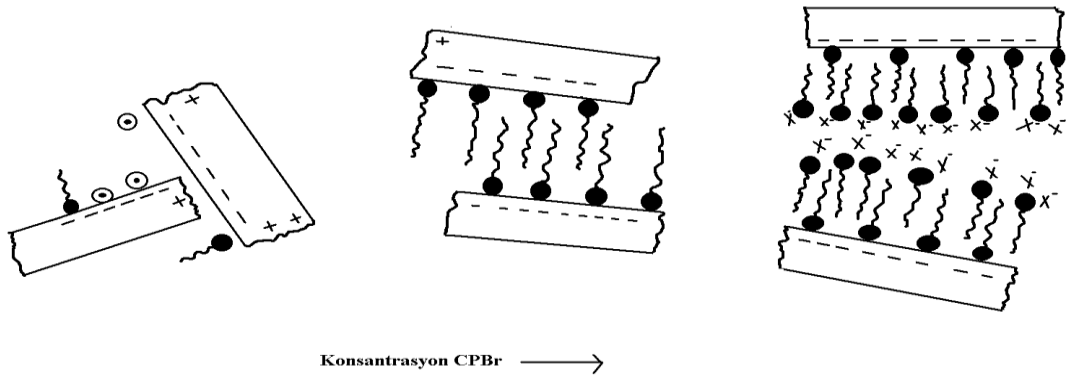
Şekil 9.4.1. Akma-gerilme noktalarının konsantrasyonlar ile değişim grafiği



Şekil 9.4.2. Plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlar ile değişim grafiği

Yüzey aktifin ilk ilavelerinde üç numunede de plastik viskozite değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. Bu düşüş Na^+ değişebilir katyonunu çok içeren NaE numunesinde daha belirgindir. (Neden her zamanki gibidir : Na^+ un çok olduğu numunelerin daha küçük partiküllerden oluşması, partiküllerin daha çok olması böylece CPBr ile daha çok etkileşebilmesidir.)

Katyonik yüzey aktif: kil yüzeylerinin negatif yükü ile elektrostatik çekim etkileşimi yapmakta, kenar-yüzey etkileşimleri azalmakta ve dispersiyon daha kararlı (stabil) olmaktadır. CPBr alçak konsantrasyonlarında inorganik tuzlar gibi etkili olmaktadır. (Literatürde elektrolit ilavelerinde bu durum gözlenmektedir.) Her üç bentonitte de 1.10^{-4} mol/l ilavesinden sonra η_{pl} de artış gözlenir. Burada kil partiküllerinin negatif yüklü yüzeylerine katyonik yüzey aktif manomerlerinin pozitif yüklü baş grupları adsorblanmakta ve adsorbsiyon izotermelerinde gözleendiği gibi bu denge konsantrasyonu kil partiküllerini tüm olarak kaplamasını yaklaşık $\frac{1}{4}$ ' üne karşılık gelmektedir. Bir kil partikülü üzerine adsorblanan manomerlerin hidrofobik kuyruk kısımları diğer partiküller üzerindeki kuyruklarla veya yeni ilave edilenlerle hidrofobik etkileşim yapmaktadır ve bu η_{pl} değerini bir maksimum değere artmasına neden olmaktadır. Daha fazla ilavelerde η_{pl} tekrar azalmaktadır ki bu partiküllerin tümüyle yüzey aktif ile kaplandığına karşılık gelmektedir. Tümüyle yüzey aktif ile kaplanan partiküllerde yüzeyler yeniden yüklenmekte ve pozitif yüklü partiküller arasında oluşan elektrostatik itme kuvvetleri nedeni ile partiküller civarındaki çift tabakalar arasında bir itme potansiyeli oluşmakta ve η_{pl} tekrar azalmaktadır. NaE numunesinde maksimum η_{pl} değerinden sonra dikkati çeken bir düşüş gözlenmektedir. Artıştan sonraki değerler yaklaşık aynıdırlar. Bentonit partikülleri üzerindeki yüzey aktifin ikinci bir tabaka oluşturmaması olasıdır. CPBr yüzey aktifinin farklı konsantrasyonlarda partiküllerle etkileşimlerini şekil 9.5. deki gibi şematik olarak verilebilir. [22]



Şekil 9.5. Farklı konsantrasyonlardaki yüzey aktif maddenin kil partikülleriyle etkileşimi

9.3.3. Yüzey aktif maddenin adsorblanması

Killer, yüksek yüzey alanlarından dolayı iyi adsorblama özelliği gösterirler. Özellikle katyonik halde bulunan bileşiklerin negatif yüklü kil yüzeyleri tarafından çekilmesinden dolayı oldukça yüksek bir adsorblama kabiliyetleri vardır.[17]

9.3.3.1. Bentonitlerin adsorbsiyon hızının ölçülmesi

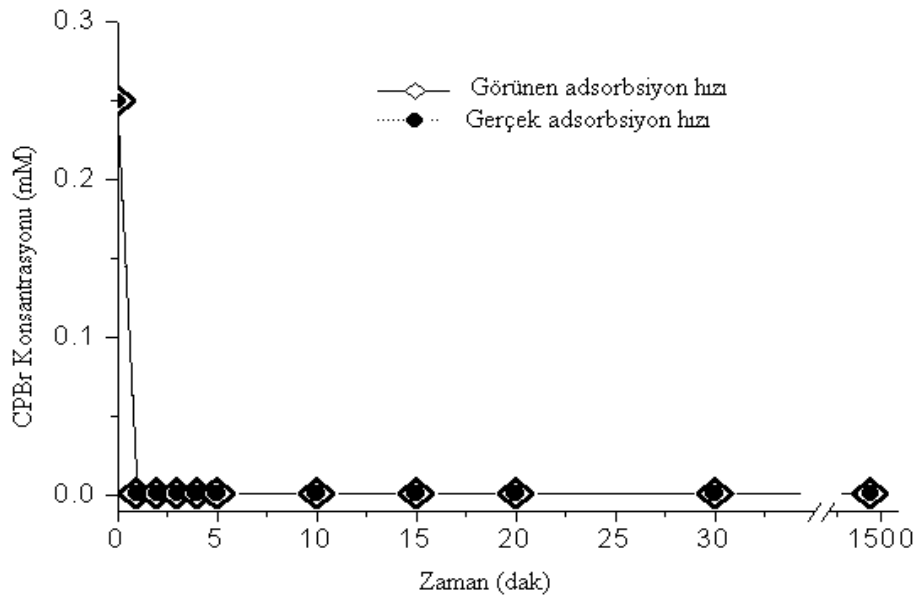
Killer suyla karıştırıldığı zaman, adsorbsiyon işlemi, şişme ve dağılma ile beraber yürüyecektir. Görünen adsorbsiyon hızı, madde adsorbsiyonu ile birlikte şişme ve dağılma hızlarından da etkilenebilir. Bu yüzden kil CPBr çözeltisine doğrudan kuru olarak ilave edilen görünen adsorbsiyon hızı ile şişirilmiş kil süspansiyonuna CPBr ilavesi ile elde edilen gerçek adsorbsiyon hızı ayrı ayrı hesaplandı. [18, 17, 21]

Adsorbsiyon hızı ölçümleri iki şekilde yapıldı. Killerin sulu ortamlarda çok fazla şişmeleri ve diperse olmaları nedeni ile kuru kilin CPBr yi adsorbsiyon hızı (görünen adsorbsiyon hızı) ve 24 saat suda çalkalanmış kilin CPBr yi adsorbsiyon hızı (gerçek adsorbsiyon hızı) ayrı ayrı ölçüldü.

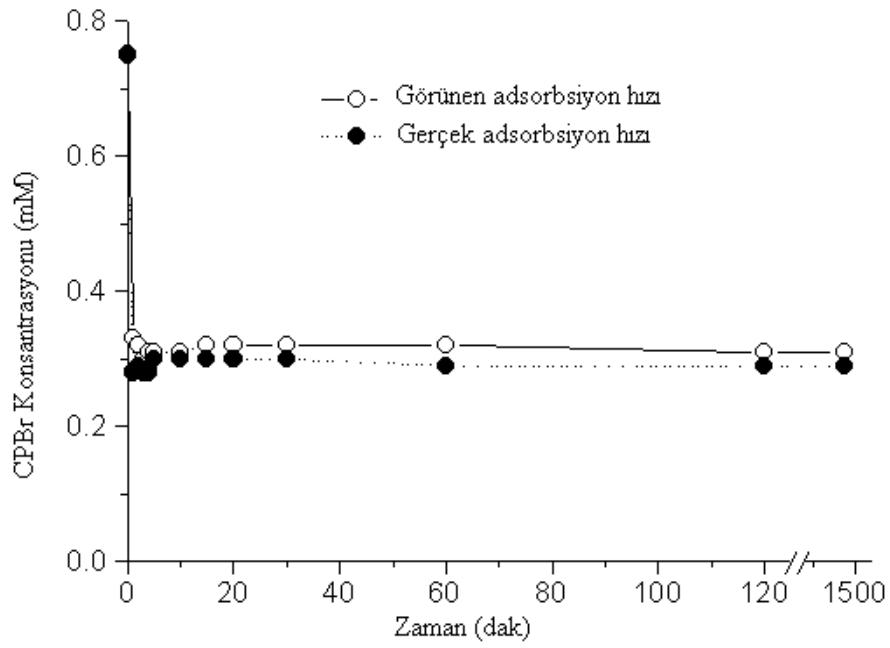
Görünen adsorbsiyon hızının belirlenmesi için killerden 0,2 gr tartıldı. CaE ve BB için $2,5 \cdot 10^{-4}$ M (stok CPBr çözeltisinden 0,5 ml alınarak) NaE için $7,5 \cdot 10^{-4}$ M (stok CPBr çözeltisinden 1,5 ml alınarak) konsantrasyonlarındaki CPBr kuru bentonitlerle karıştırılarak 200ml lik bir stok çözelti hazırlandı.

Gerçek adsorbsiyon hızının belirlenmesi için killerden 0,2 gr tartıldı ve 100 ml saf su ile 24 saat boyunca 750 rpm hızında karıştırıldı. CaE ve BB için $2,5 \cdot 10^{-4}$ M (stok CPBr çözeltisinden 0,5 ml alınarak) NaE için $7,5 \cdot 10^{-4}$ M (stok CPBr çözeltisinden 1,5 ml alınarak) konsantrasyonlarındaki CPBr, 24 saat çalkalanmış bentonitlerle karıştırılarak 200ml lik bir stok çözelti hazırlandı.

Hazırlanan bu 200 ml' lik stok çözeltiler karıştırıcıya bırakıldı. Karıştırıcıya bırakıldığı andan itibaren 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 1440 dakika aralıklarında çözeltiden numuneler alındı. 8 ml'lik bu numuneler 6000 rpm hızında 2 saat boyunca santrifüj edildi. Santrifüjden sonra 0.45 μm ' lik zar filtreden geçirildikten sonra elde edilen sıvıların içerisindeki CPBr konsantrasyonu UV (jasco V530 model) spektrometresinde 259 nm dalga boyunda ölçüldü. Killerin adsorbsiyon hızı, CPBr konsantrasyonu ve zaman grafiği çizilerek gösterildi. Şekil 9.6.1 ve şekil 9.6.2 de killerin adsorbsiyon hızı grafikleri verilmiştir.



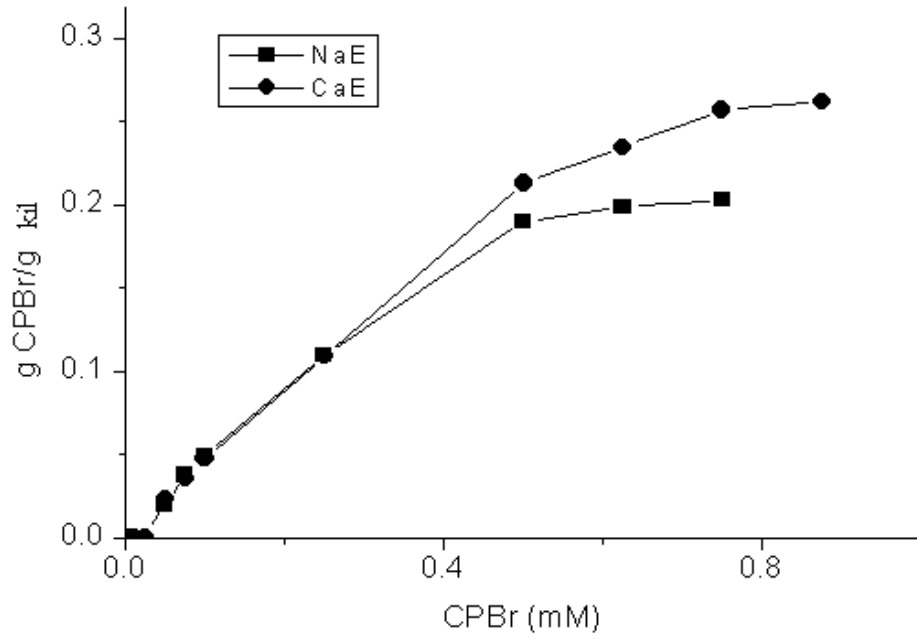
Şekil 9.6.1. CaE bentonitindeki CPBr konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 9.6.2. NaE bentonitindeki CPBr konsantrasyonunun zamanla değişimi

9.3.3.2 Bentonitlerin CPBr Adsorbsiyonu

% 0.1 (w/w) kil, %25 alkollü saf suda 0.25mM – 0.75 mM aralığındaki CPBr konsantrasyonlarında çözüldü. Hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında 24 saat 450rpm hızında çalkalandı. 7500 rpm hızında 2 saat santrifüj makinesinde bırakıldı. 0.45 μ m zar filtreden geçirildi. Kalan çözeltilerdeki CPBr miktarları UV spektrometresinde 259 nm dalga boyunda ölçüldü. Ölçüm sonuçları şekil 9.7. de verilmiştir.



Şekil 9.7. Bentonitlerin adsorbsiyon izotermeleri

9.4. Bentonit Kil Minerallerine Polimer (PVA) İlavesi

Kolloidal yapıdaki benonit-su sistemlerinin kristal yapısının bir özelliği de polimer ve yüzey aktif maddelerinin çok fazla adsorblanabilmesidir. [13,31]

Bentonit karışımlarına polimer eklenmesi parçacık etkileşimlerini etkiler. Bu etkileme kil mineralinin büyüklüğüne, şekline, yüzey yüküne, karışımdaki konsantrasyonuna, ph ve sıcaklığına bağlı olduğu gibi ilave edilen polimerin iyonik yada non-iyonik olmasına, molekül ağırlığına, hidroliz derecesine ve polimerin karışımdaki konsantrasyonuna bağlıdır.

Non-iyonik polimerler kil yüzeyinde adsorblanabilirler. İyonik polimerler elektrostatik etkileşimleri de içerirler. Kil yüzeyindeki değişebilir katyonlar organik katyonlarla yada organik anyonlarla yer değiştirebilirler. [2]

Molekül ağırlığı yüksek olan polimerler düzensizliği arttırmakta daha etkilidirler. Kil yüzeyine tutunan polimerler kilin üzerinde bulunan katyonların ve su moleküllerinin ötelenmesine neden olurlar. Çözelti içerisine dağılan bu katyonlar ve su molekülleri entropinin artmasına neden olurlar. [32, 15]

Kolloidal bentonit-su sistemlerinde suda çözünebilen non-iyonik polimerler stabilize edici olarak kullanılırlar. Non-iyonik polimerler kil yüzeyine genellikle üç tip

etkileşme ile tutunurlar, bunlar; iyon-dipol etkileşmeleri, hidrojen bağlanması ve Van Der Waals kuvvetleridir. [33]

9.4.1. Bentonit-su ve PVA katkı stoğunun hazırlanışı

Bu çalışmada % 2' lik bentonit, farklı konsantrasyonlardaki PVA ile karıştırılmıştır. Bentonitler % 4 (w/w) oranında saf suda çözülmüşlerdir. Üç farklı bentonit içinde 250 ml'lik kaplara 10'ar gr bentonitlerden konulmuş ve üzerleri saf su ile doldurulmuştur. Hazırlanan bu stok çözeltiler 24 saat çalkalanarak tamamen dispers olmaları sağlanmıştır.

Stok çözelti 2 gr/l olarak hazırlanmıştır. 2 gr/l nin mol değeri $6,67 \cdot 10^{-5}$ dir. Bu oran için 100 ml 'lik cam jöjeye 0,2 gr PVA konulmuş ve üzerine saf su ilave edilmiştir. Hazırlanan stok çözelti 2 saat boyunca elektromagnetik karıştırıcıda bırakılarak tamamen çözülmesi sağlanmıştır.

9.4.2. Kritik flokülasyon (c_k) noktasının belirlenmesi

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

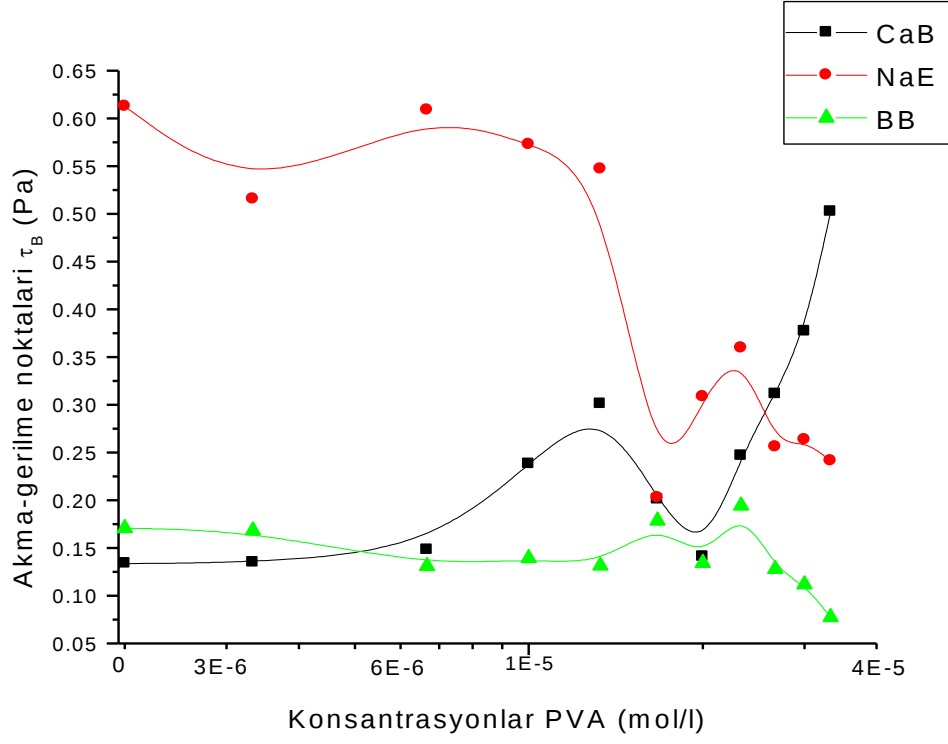
Kritik flokülasyon testleri her üç bentonite de uygulanmıştır. Bunun için çok seyreltik (% 0,25) kil çözeltileri $3,33 \cdot 10^{-6}$ – $3,33 \cdot 10^{-4}$ aralığında 20 farklı konsantrasyonda PVA ve saf su ile çok iyi karıştırıldı. Hazırlanan sistemler 24 saat bekletildi. Bütün tüplerde tamamen çökme gözlenmesine rağmen her birinde aynı oranda berraklık elde edildiği için bu aralıkta c_k değeri belirlenemedi.

9.4.3. Reolojik ölçümler

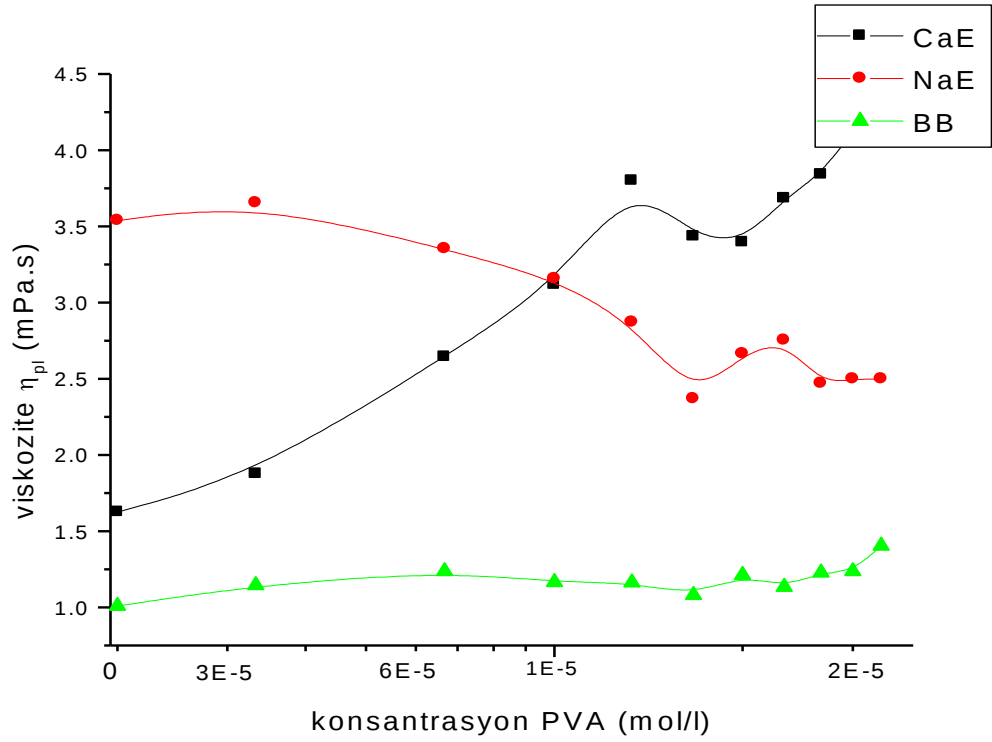
Reolojik ölçümlerde PVA konsantrasyon aralığı $3,33 \cdot 10^{-6}$ – $3,33 \cdot 10^{-5}$ olarak seçilmiştir. 10 ml'lik kaplara 5 ml % 4' lük kil-su çözeltisinden ve 5 ml belirlenen konsantrasyon aralığında olmak üzere PVA ve saf su ilave edilmiştir. Böylece 10 ml 'lik sistemler % 2 kil içeren sistemler olması sağlanmıştır. Hazırlanan bu sistemler 24 saat çalkalanmıştır.

Bu işlemler üç farklı kil numunesi içinde ayrı ayrı tekrarlandı. Reolojik ölçümler Brookfield marka DV-III model reometrede ölçüldü. Ölçümler sonunda elde edilen kayma hızı- kayma gerilimi grafiklerinin lineer kısımlarının eğimlerinden akma-gerilme değerleri ve plastik viskozite değerleri elde edilmiştir. Konsantrasyonlara

bağlı olarak verilen akma-gerilme ve plastik viskozite değerleri şekil 9.8.1 ve şekil 9.8.2. de verilmiştir.



Şekil 9.8.1 Akma-gerilme noktalarının konsantrasyonlar ile değişim grafiği



Şekil 9.8.2. Plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlar ile değişim grafiği

PVA' nın η_{pl} değerlerine etkisi NaE numunesinde Ca^{++} iyonunu daha çok içeren diğer iki numuneye göre farklıdır. Ca' lu numunelerde PVA viskoziteyi arttırırken Na' lu numunelerde azalmasına neden olmaktadır. Non-iyonik yapıdaki PVA' nın yüklü kil partikülleri ile etkileşimi içerdiği OH grupları ile kil yüzeyindeki oksijenler arasında hidrojen bağı oluşması ile sağlanabilmekte veya PVA molekülleri partikülleri tabaka aralığına girebilmektedir. [24]

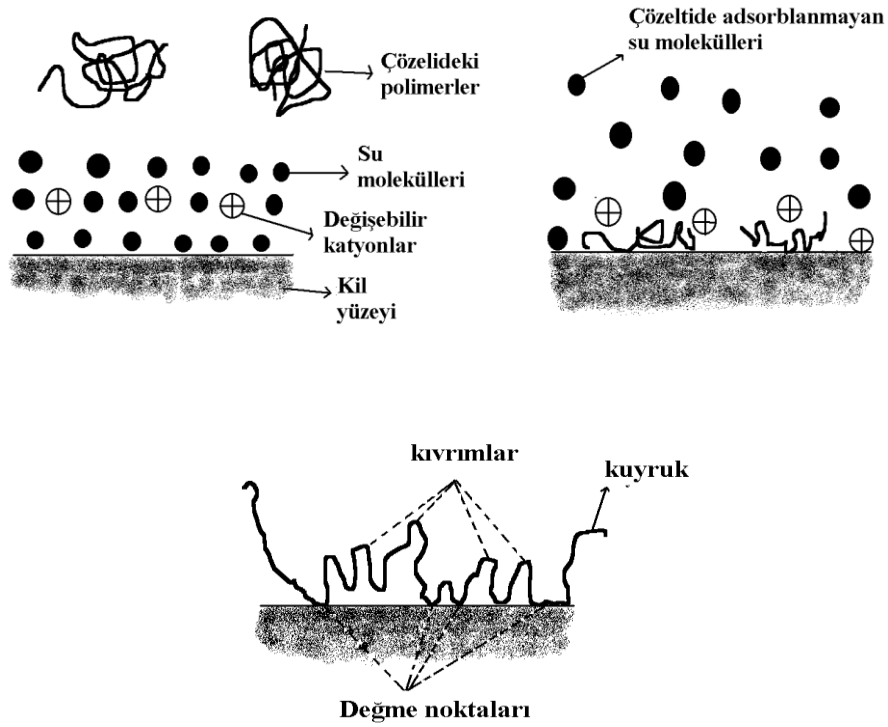
Çalışılan aralıkta PVA; CaE numunesini floküle etmektedir. Katkısız durumda 1.8 mPa.s olan η_{pl} değerini 4,26 mPa.s değerine çıkarmıştır. Yine Ca kili olarak tanımlandığımız BB' de η_{pl} değeri 1.15 mPa.s değerinden 1.41 mPa.s değerine arttırmıştır. NaE numunesinde η_{pl} 3.54 mPa.s değerinden 2.5 mPa.s değerine düşmüştür.

PVA' nın negatif yüklü geniş yüzeylere veya pozitif yüklü dar kenar yüzeylerine yapışması ile yada tabakalar arasına girmesi ile bir etkileşme olabilmektedir.

BB ile yapılan XRD çalışmalarında PVA' nın tabakalar arasına girmediği belirlenmiştir. Yine aynı numune ile yapılan IR çalışmalarında PVA' nın hidrojen bağı ile yüklü yüzeylere tutunduğu belirlenmiştir.

PVA' nın yüklü partikülleri yüzeyine hidrojen bağı ile tutunması sterik etkileşim olarak tanımlanır. Bir kil partikülü yüzeyine tutunan PVA molekülleri diğer bir kil yüzeyine tutunmuş olanlarla veya partiküllerle dolanarak partiküllerin bitişmesini sağlar. Köprüleme flokülasyonu olarak tanımlanan bu bitişmelerle dispersiyonun η_{pl} değeri artar, oluşan yeni yapılaşma akmaya karşı daha büyük bir direnç gösterebilmektedir.

NaE numunesinde mevcut olan kenar-yüzey bitişmelerini kırmakta viskozite değeri düşmekte ve sistem daha kararlı (stabilize) olmaktadır. NaE numunesinin partikülleri diğer numunelere kıyasla daha küçüktür. Sistemin stabilize olmasının nedeni NaE partiküllerinin teker teker ve tamamen polimerlerle kaplanarak sterik stabilizasyon oluşmasıdır. Partikül boyutları daha büyük olan CaE ve BB de polimerleri adsorblamaktadır, fakat polimer zinciri bu partikülleri kaplayacak kadar uzun olmadığından partiküllerin açıkta kalan kısımları birbirleri ile etkileşerek flokülasyona neden olmaktadır. (Şekil 9.9.)



Şekil 9.9. Polimer moleküllerinin kil partikülleri ile etkileşimlerinin şematik gösterimleri

Non-iyonik makromoleküller yüklü kil yüzeyine bazı farklı noktalarda tutunurlar. Tutunmayan kısımlar dispersiyona uzanır veya kıvrımlar (looplar) oluştururlar.

Non-iyonik polimerin yüklü yüzeye adsorbsiyonu şekil 9.9 da da görüldüğü gibi elektriksel çift tabakadaki yük dağılımını önemli ölçüde değiştirir. Bu durum sistemin reolojisini etkileyecektir. Polimer sistemi floküle veya defloküle edebilir.

9.5. Bentonit Kil Minerallerine Elektrolit (KCl) İlavesi

Bentonit-su karışımlarına düşük elektrolit konsantrasyonlarında bile sistemin reolojik davranışları değişebilmektedir. Bu davranışlar elektrolit konsantrasyonlarının zıt etkileri sonucu iki farklı parçacık etkileşimleri ile açıklanır. Zıt yüklü kenar ve yüzeylerin birbirlerini çekmesi yada aynı yüklü kenarların birbirlerini itmeleridir. Elektriksel çift tabaka teorisine bağlı olarak bu iki etkileşim çeşidine artan elektrolit konsantrasyonu ile azalır. Diğer taraftan Van Der Waals çekimleri sabit kalır. Belirli elektrolit konsantrasyonlarının altında pozitif kenar negatif yüzey etkileşimleri baskındır. Fakat bu konsantrasyonların üzerindeki değerlerde Van Der Waals çekimlerinin baskın olduğu düşünülmektedir. Kesin olan sonuç ise parçacıklar arası çeşitli çekim kuvvetlerinin artan elektrolit ilaveleri azaldığıdır. [30]

Bentonit killeri suda dispers olmuş halde pH, tuz ve konsantrasyon etkisiyle jel oluşturdukları bilinir. Genellikle killerin jelasyon mekanizmasının iki farklı ekolu vardır.

1) Norrish (band-like yapı): Deneylerle de desteklenen bu görüşe göre elektriksel çift tabakaların uzun erişimli etkileşimleri sonucu kil partiküllerinin birbirlerini itmelerinden jel yapı oluşur. Calagen ve Ottewill'in yaptıkları deneylerde iç basınç ve parçacıklar arası mesafeleri ölçerek kil dispersiyonlarının jel özelliğinin yüzey-yüzey ve uzun mesafe etkileşimlerinden ortaya çıktığını ileri sürmüşlerdir.

2) Van Olphen (card-house yapı): Zıt yüklü kenar ve yüzeylerin elektriksel çekimleri sonucu jel yapının oluştuğunu ileri sürmektedir. [13,31]

Yukarıda belirtilen iki farklı jelleşme mekanizması ve reolojik parametreler partiküller arasında meydana gelen etkileşimlerin tipine bağlıdır. Bu etkileşimleri belirleyen pek çok parametre vardır. Sisteme ilave edilen elektrolitin tipi, konsantrasyonu, dispersiyondaki kil oranı, partiküllerin şekilleri ve büyüklükleri, ve ortamın pH'ıdır.

9.5.1. Bentonit-su ve KCl stoklarının hazırlanışı

Bentonit stokları % 4 (w/w) olacak şekilde 250 ml 'lik plastik şişelerde hazırlanmıştır. Hazırlanan stoklar tamamen dispers olmaları için 24 saat çalkalanmıştır.

Katkı stoğu KCl 2 mol/l olarak saf suda hazırlanmıştır. 250 ml' lik cam jojeye 37,28 gr KCl konularak çözülmüştür.

9.5.2. Kritik koagülasyon noktasının belirlenmesi

Bir dispersiyonun elektrolit ile destabilize edilmesine koagülasyon denir. Elektrolitin ve bentonitin cinsine bağlı olan koagülasyon belirli bir konsantrasyon değeri civarında gözlenir. Bu konsantrasyon değerine kritik koagülasyon noktası (c_k) denir.

Her üç bentonit numunesi içinde kritik koagülasyon noktası testleri yapılmıştır. Bunun için çok seyreltik (% 0,25 (w/w)) bentonit dispersiyonları 0,1-1 mol/l arasındaki farklı konsantrasyonlardaki KCl ile karıştırılmıştır. İyice çalkalanan karışımlar 2-3 saat boyunca bekletildikten sonra koagülasyonun başladığı ilk elektrolit konsantrasyon değeri kritik koagülasyon değeri olarak alınmıştır. Bentonitlerin ölçülen c_k değerleri ve bu değerlerin ölçüldüğü dispersiyonların ph değerleri tablo 5.1. de verilmiştir.

Tablo 5.1. Bentonitlerin KCl ilavesinde kritik koagülasyon noktaları ve Ph değerleri

Kil numunesi	c_k değeri (mol/l)	Ph değeri
CaE	0,7	9
NaE	0,3	9-10
BB	0,4	7

BB' de hazırlanan konsantrasyonların hemen hepsinde belirli bir koagülasyon görülmüştür. Bu değerler arasında en fazla 0,4 mol/l değerinde olan karışımda berraklık gözlemlendiği için bu değer c_k olarak seçilmiştir.

9.5.3. Reolojik ölçümler

Reolojik ölçümler için seçilen konsantrasyon değer aralıkları belirlenen kritik koagülasyon değerleri civarında seçilmiştir. Bu nedenle CaE için konsantrasyon aralığı 0,5- 0,9 mol/l, NaE için 0,1- 0,5 mol/l ve BB için 0,2- 0,6 mol/l olarak seçilmiştir. Belirlenen bu aralıklarda her bentonit için 7 farklı konsantrasyon değerinde ölçümler yapılmıştır. Ölçümler Brookfield marka DV-III model reometrede yapılmıştır. Ölçümler sonunda elde edilen kayma gerilimi – kayma hızı grafiklerinin eğimlerinden akma gerilme noktaları ve plastik viskozite değerleri belirlendi. Belirlenen değerlerin konsantrasyon değerleri ile değişim grafikleri Ek B de verilmiştir.

NaE numunesi dispersiyonunun plastik viskozitesine KCl elektrolitinin etkisi; tuzların Na- montmorillonitlere etkisinde görülen tipik tavrı sergilemektedir.

KCl'nin ilk ilavelerinde η_{pl} bir minimum değere kadar düşmüştür. Difüze çift tabaka teorisine göre KCl ilavesi ile partikül yüzeylerindeki çift tabaka bastırılmakta, kalınlığı azalmakta, partiküllerin mobilitesi artmakta, iyonların yüzey ve kenarlara adsorbsiyonu ile yüzey ve kenarlar arasındaki elektrostatik çekimi belirleyen etkili yük azalmakta (yüklerin ekranlanması) neticesinde dispersiyonun reolojik parametreleri τ_B ve η_{pl} azalmaktadır. Tuz ilavesinden önce mevcut olan kenar-yüzey bitişmeleri azalmakta, ağ yapı bozulmaktadır. Sistemin akış özelliğine tuzların yaptığı bu etki elektroviskoz etki olarak tanımlanır.

Tuz konsantrasyonu arttırıldığında daha da bastırılan çift tabakada kenar-yüzey etkileşimi tetiklenir, partiküller arası itme azalır. Reolojik parametreler artar.

10. SONUÇLAR

Çalışmalarda XRD, IR analizleri ile Ca- bentonit olarak tanımlanabilen iki bentonit ve bunlardan birinin Na ile aktifleştirilmesi ile elde edilen numune olmak üzere üç bentonit ile çalışılmıştır.

% 1,2,3 ve 4 lük konsantrasyonlarda hazırlanan dispersiyonların reolojik özellikleri incelenmiş, sistemlerin Bingham plastik akış modeline uydukları, tiksotropik davranış gösterdikleri belirlenmiştir.

Bentonit tipine bağlı olarak dispersiyonların katı oranı arttıkça jel bir yapı oluşturdıkları reolojik parametrelerdeki (viskozite ve akma gerilme noktası) artışlardan tespit edilmiştir.

Plastik viskozite ve akma gerilme değerlerinin kil partiküllerinin miktarına göre artışında numuneleri Na/Ca oranlarının etkili olduğu gözlenmiştir.

Akma gerilme değerini NaE numunesinde Ca ile olan iki numuneye göre daha büyük olması en kuvvetli bağların bu numunede kurulduğunun bir göstergesidir. Bu numunenin viskozitesinin daha büyük olması ise oluşan ağ yapının akmaya karşı daha büyük bir direnç gösterdiğinin bir kanıtıdır.

Kil su sistemlerinin doğal hallerinde belirli viskozite değerlerine sahip olmalarına sebep olan kenar-yüzey elektrostatik etkileşimleri katyonik yüzey aktif maddeleri ile azalmıştır. Bu kenar yüzey etkileşimlerinin azalması yüzeylerdeki negatif yükler ile CPBr katyonlarının elektrostatik etkileşimlerinden meydana gelmektedir. Düşük konsantrasyonlu CPBr ilavelerinde sistemler daha kararlı (stabil) hale gelmektedir. 1.10^{-4} mol/l değerindeki ilaveden sonra tüm sistemlerde plastik viskozite değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu katyonik yüzey aktif maddelerinin kil yüzeyine tutunmuş olanları ile ortamdakilerin ve diğer killerin üzerindeki hidrofobik kısımlarının etkileşmeye başladıklarını gösteren değerdir. Sistemlerin bu katkılar civarında viskozite değerleri artmakta ve 1.10^{-3} değerinden sonra yaklaşık olarak sabit

kalmaktadır. Viskozitenin sabit kalması CPBr'nin ikinci bir tabaka oluşturmaması olasılığı ile açıklanmıştır.

CPBr yüzey aktifi kil-su sistemlerinin reolojik özellikleri üzerinde Na bentonit numunesi ile hazırlanan dispersiyonlarda daha etkili olmuştur. Bu sonuç Na bentonitlerin partiküllerinin daha küçük boyutta olması daha büyük yüzey alanına sahip olmaları ile ilgilidir.

CaE ve NaE için yapılan CPBr maddesinin adsorbsiyon hız ölçümlerinden adsorbsiyonun çok hızlı olduğu gözlenmiştir. Görünen ve gerçek adsorbsiyon hızları arasında çok belirgin bir fark olmaması kilin şişmesinin adsorbsiyon hızını etkilemediğini göstermektedir.

CaE ve NaE killerinin CPBr adsorbsiyon izotermeleri büyük benzerlik gösterirler. Maksimum adsorbsiyon oranları 1 gr kil numunesinde CaE için 0,26gr CPBr ve NaE için 0,20gr CPBr olduğu hesaplanmıştır.

0,1-1 gr/l konsantrasyon aralığındaki PVA ilaveleri CaE ve BB dispersiyonlarını floküle, NaE dispersiyonlarını defloküle ettiği gözlenmiştir. NaE numunesi PVA polimerleri tarafından kaplanarak sterik stabilizasyon oluşmuştur. BB dispersiyonunun PVA katkısı yapıldıktan sonra yapılan IR analizleri ile polimerin yüzeylerde tutunduğu, yapılan XRD analizi neticesinde çalışılan katkı aralığında tabaka aralığına girmediği tespit edilmiştir.

Bentonit su sistemlerinde KCl eklendiğinde NaE numunesinin doğal haldeki ağ yapısı bozulmakta, azalan plastik viskozite ve akma gerilme değerleri ile birlikte sistemde elektroviskoz özelliği gözlenmektedir. Bu tuz için belirlenen ck değeri civarında partiküller arasındaki etkileşmeler çekici olmaya başlamış , reolojik parametreler artmıştır. CaE ve BB numunelerinde bu özellik görülmemektedir.

CaE dispersiyonu üzerine pH 'ın etkinliği pH 2-10 aralığında araştırılmıştır. pH'ın arttırılması ile partiküllerin artı yüklerinin etkinliğini kaybetmesi elektrostatik bitişmelerin bozulması reolojik parametreleri düşürmüştür.

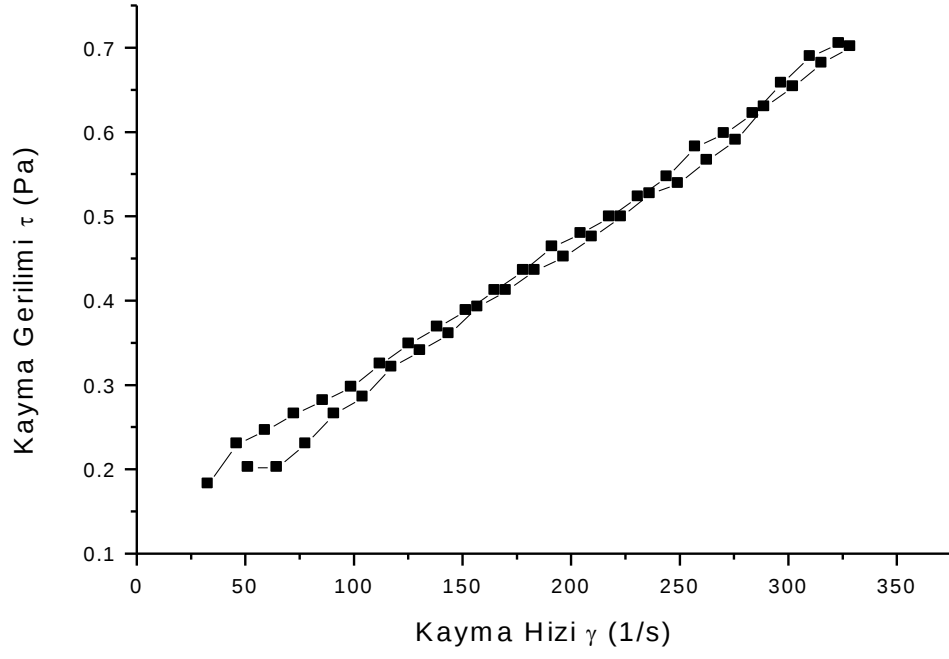
Katkılar sonrası dispersiyonların akış modellerinin değişmediği belirlenmiştir. Katkı malzemeleri ile yüksek viskozitede veya kararlı dispersiyonlar oluşturmak mümkündür.

KAYNAKLAR

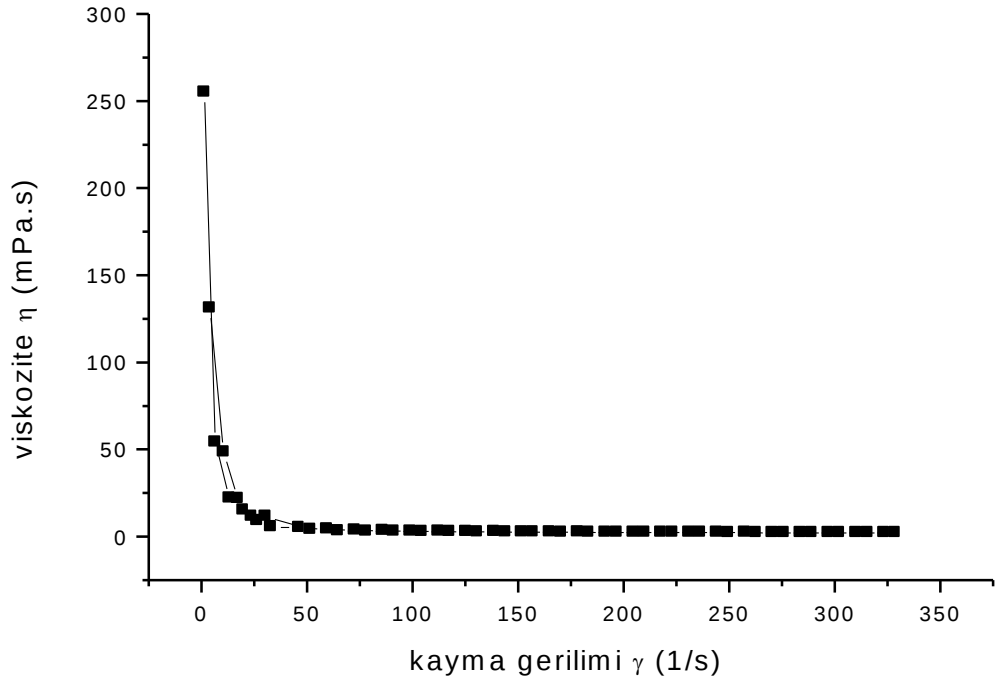
- [1] **Güngör, N.**, 1981. Bentonik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonlarının etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
- [2] **Alemdar, A.**, 2001. Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Grim, R. E.**, 1968. Clay Mineralogy, 2nd ed., Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York.
- [4] **Yalçın, T.**, 2001. Bentonit-su sistemlerinin reolojik ve elektrokinetik özellikleri üzerine yüzey aktif maddelerinin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Velde, B.**, 1992. Introduction to the Clay Minerals, Chapman&Hall, London.
- [6] **Olphen, H.**, 1979. Data Handbook for Clay Materials and other non-Metallic Minerals, Oxford Pergamon Press.
- [7] **Debye, B.**, 1929. Polar Molecules, Reinhold, New York.
- [8] **Alemdar, A.**, 1995. Bentonitik killerin nötron aktivasyonu ile analizi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Hunter, R.**, 1993. Introduction to Modern Colloidal Science, Oxford University Press, Oxford.
- [10] **Hunter, R.**, 1987-1989. Foundation of Colloid Science vol.1, Clarendon Press, Oxford.
- [11] **Atıcioğlu, O.**, 1991. Yüzey Aktif Maddeler, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [12] **Neaman, A., Singer, A.**, 2000. Reology of Mixed Palygorskite-Montmorillonite Suspensions, vol 48, 713-715. Clays and Clay Minerals.
- [13] **Van Olphen, H.**, 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [14] **Güven, N.**, 1992. Reological Aspects of Aqueous Smectite Suspensions, in CMS Workshop Lectures; Clay Water Interface and its Reological Implications pp. 82-125, Eds., Güven, N. & Pollastro, R.M., vol 4 Boulder, CO.
- [15] **Luckham, P.F., Rossi, S.**, 1999. Adv. Colloid Interface Science, 82, 43-92.
- [16] **İşçi, S., Yalçın, T., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Güngör, N.**, 2001. Konya Kil Sempozyumu 204-207.
- [17] **Erim Berker, B., Öztekin, N.**, 2001. Konya Kil Sempozyumu, 46-48.

- [18] **Zhao, X., Urano, K., Ogasawara, S.,** 1989. Clays and Clays Min., **29**, 205-212.
- [19] **Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R.,** 1997. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, Newyork.
- [20] **Barnes, H. A.,** 1989. An Introduction to Reology, Elsevier, Amsterdam – Lausanne – New York – Tokyo – Oxford.
- [21] **Zhao, X., Urano, K., Ogasawara, S.,** 1989. Colloid&Polymer Sci. **267**, 899-906.
- [22] **Lagaly, G.,** 1989. Applied Clay Science, **4**, 105-123.
- [23] **Harris, J.,** 1977. Reology and non-Newtonian Flow, Longman, New York.
- [24] **Sarıkaya, Y.,** 1999. Kil Bilimleri Türk Milli Komitesi bülteni, **5**, 7.
- [25] **Erkut, H., Tüzün, Ş.,** 1984. Kolloid Kimya, Güryay Matbaacılık, İstanbul.
- [26] **Dean, B. R., Baysal, B.,** 1956. Modern Kolloidler, Şirketi Murettebiye Basımevi, İstanbul.
- [27] **Patfoort, G. A.,** 1984. Polymers, Scientific Publishers, Belgium.
- [28] **Eyring, H., Powell, R. E.,** 1994. Alexander's Colloid Chemistry.
- [29] **Tadros, Th., F.,** 1983. Surfactants, Academic Press, London.
- [30] **Chen, J. S., Cushman, J. H., Low, P. F.,** 1990. Clay and Clay Minerals, vol **38**, 57-62.
- [31] **Tadros, Th. F., Heath, D.,** 1982. Journal of Colloid and Interface Sci. vol **93**, 307.
- [32] **Chang, S. H., Gupta, R. K., Ryan, M. E.,** 1992. The Society of Rheology, Inc. 36(2)
- [33] **Kim, J. Myoung, H. N., Hyoung, T. C., Dong, C. L., Myong, S. J.,** 2000. Polymer, **41**, 1229-1231
- [34] **Berkem, A. R., Baykut, S.,** 1975. Fizikokimya, Şirketi Murettebiye Basımevi, İstanbul.

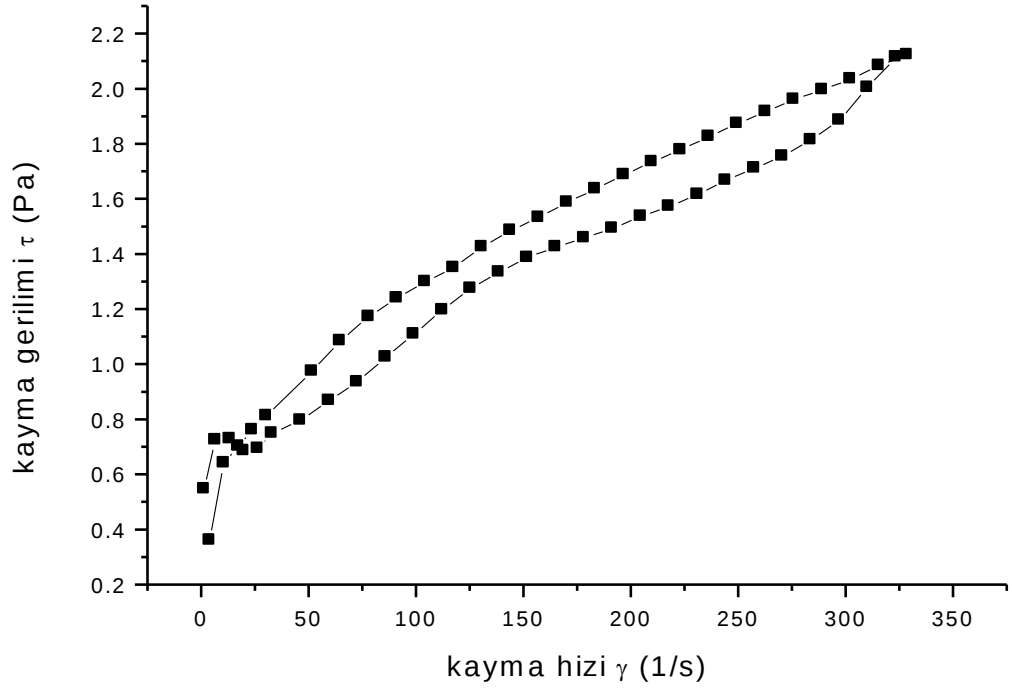
EK A



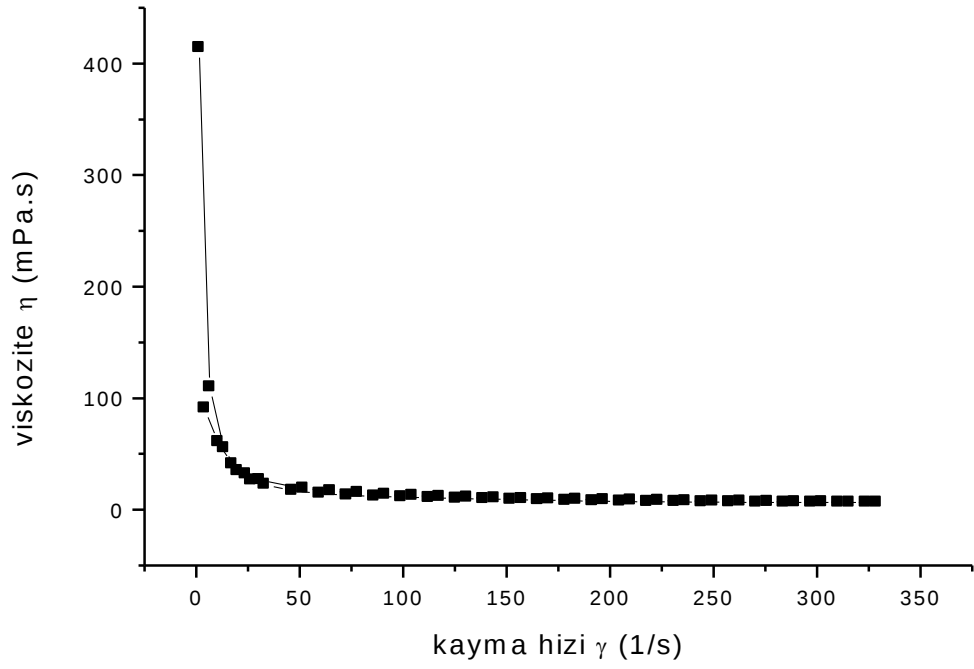
Şekil A.1. CaE bentoniti kayma hızı-kayma gerilimi grafiği



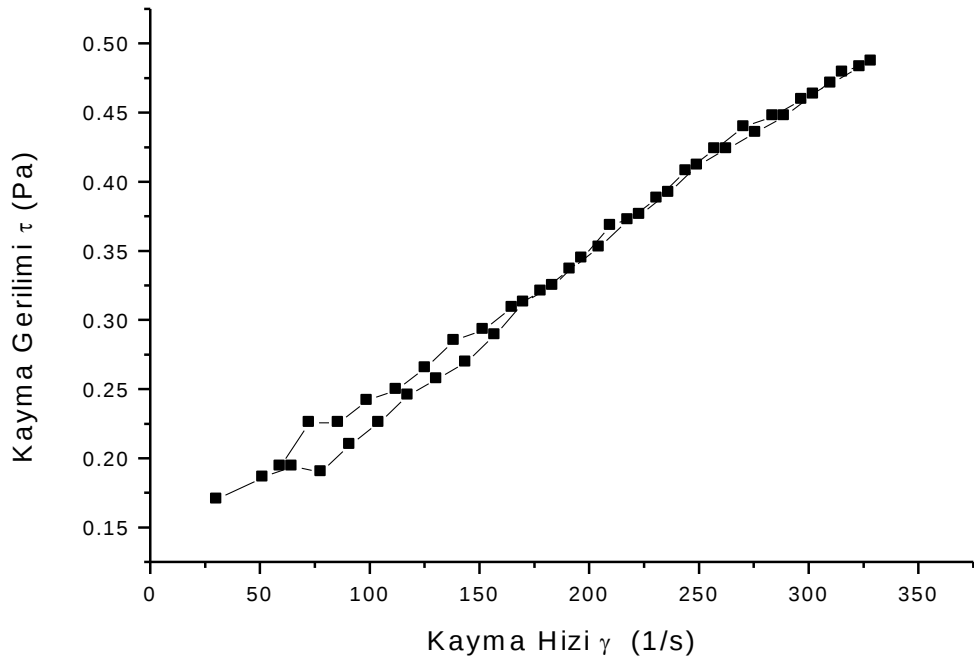
Şekil A.2. CaE bentoniti için kayma hızı-viskozite grafiği



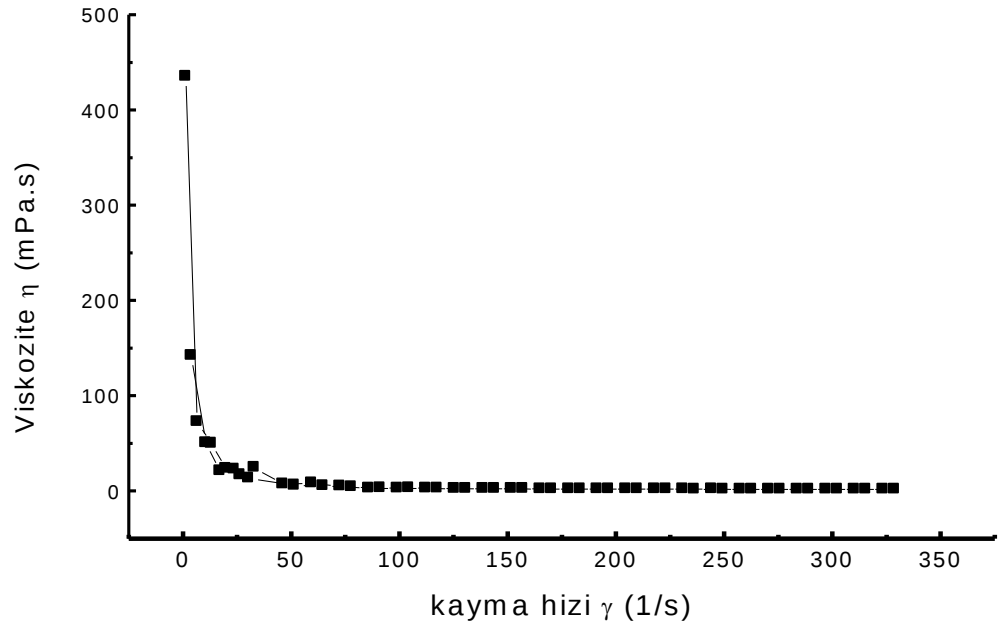
Şekil A.3. NaE bentoniti için kayma hızı-kayma gerilimi grafiği



Şekil A.4. NaE bentoniti için kayma hızı- viskozite grafiği

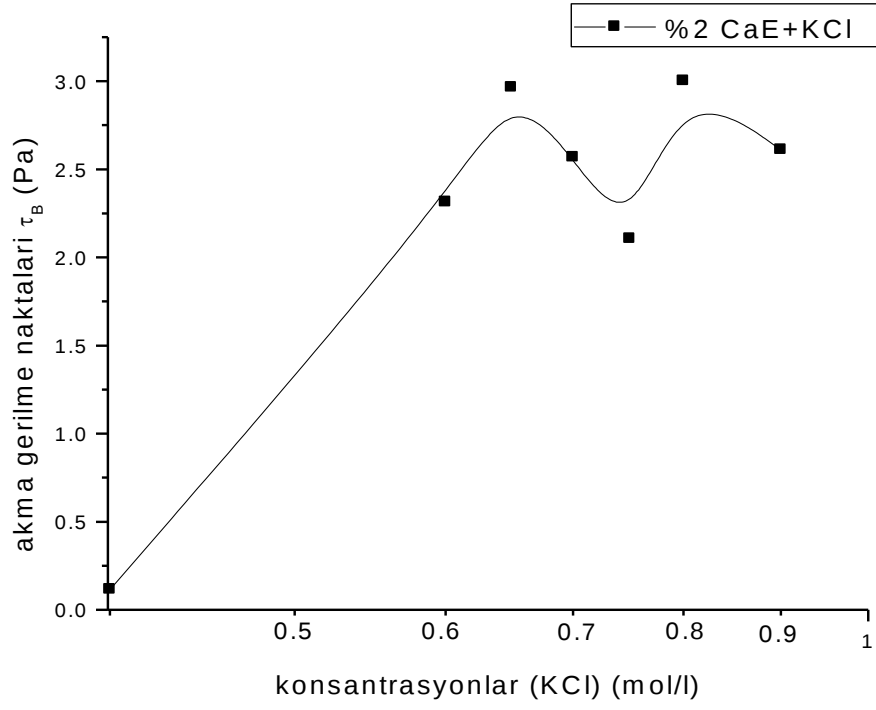


Şekil A.5. BB kayma hızı-kayma gerilimi grafiği

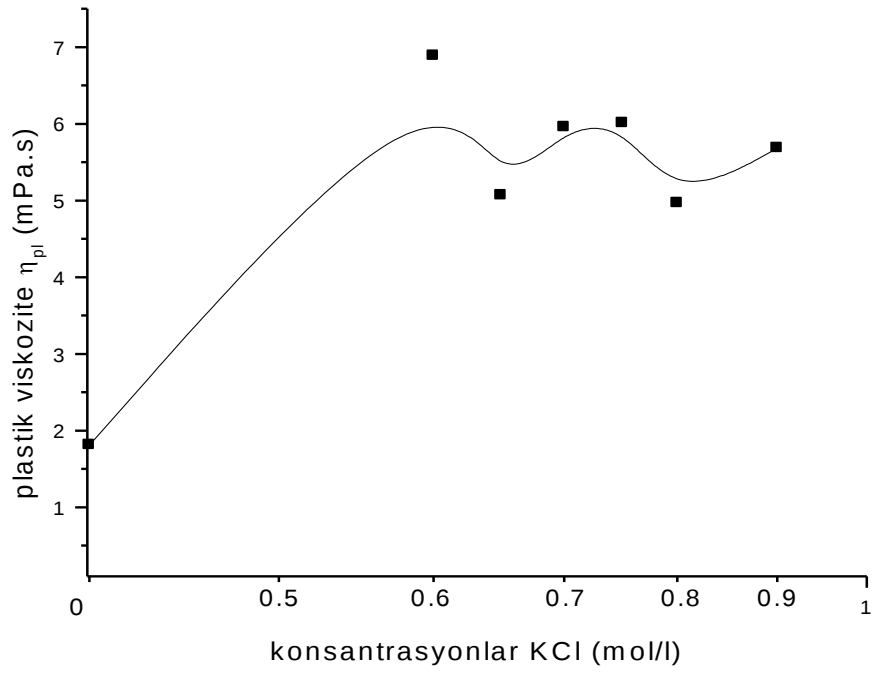


Şekil A.6. BB için kayma hızı-viskozite grafiği

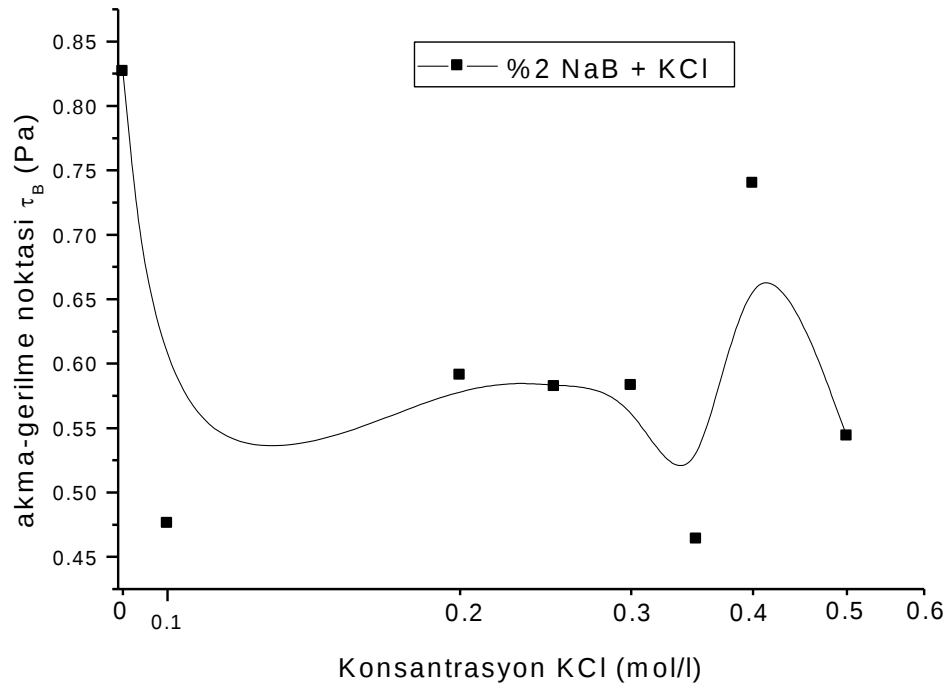
EK B



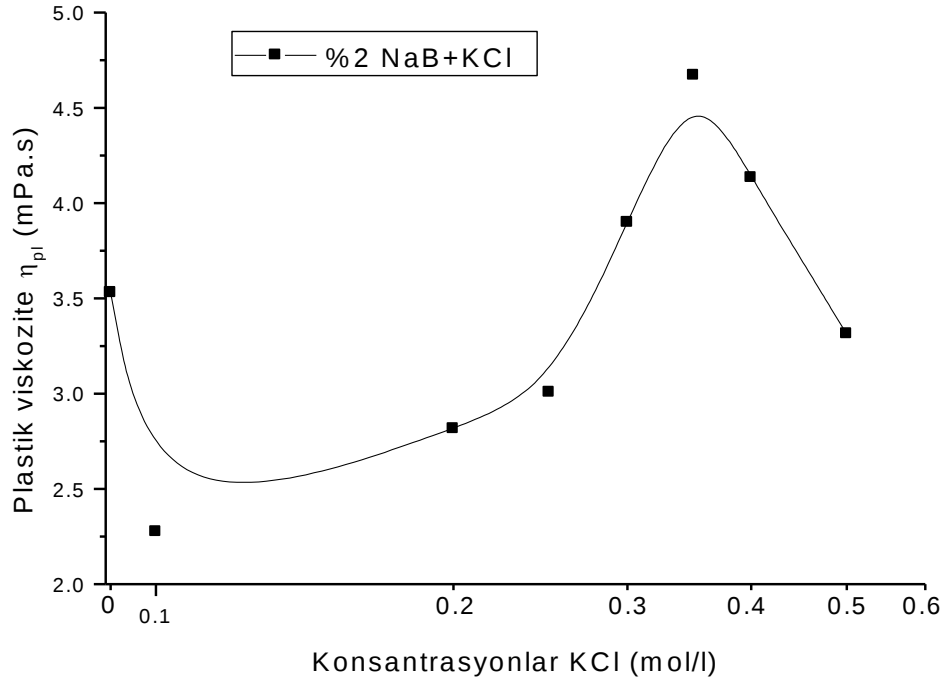
Şekil B.1. CaE' in akma-gerilme noktalarının konsantrasyonlar ile değişim grafiği



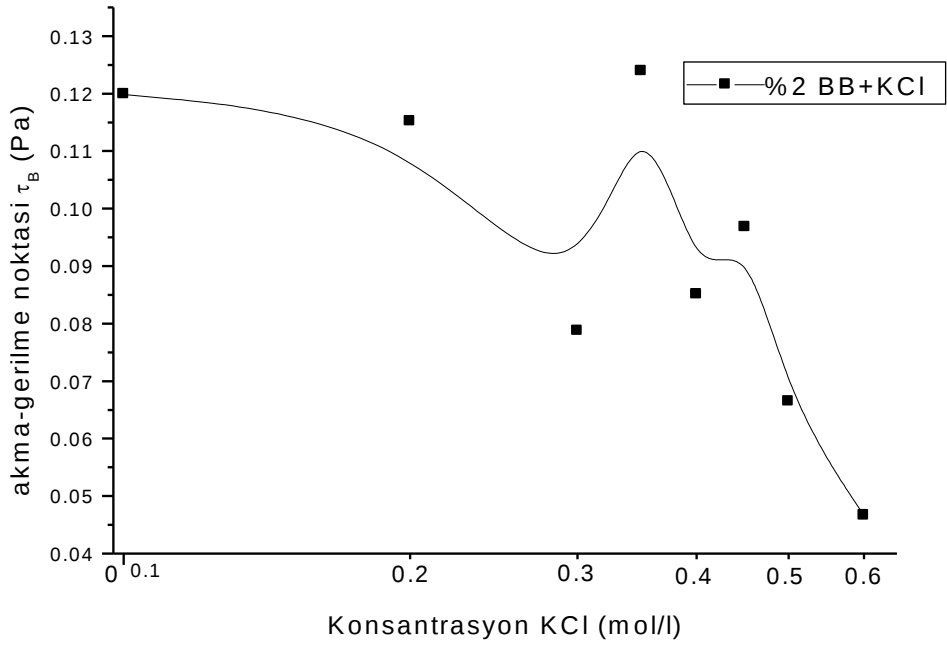
Şekil B.2. CaE'in plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlar ile değişim grafiği



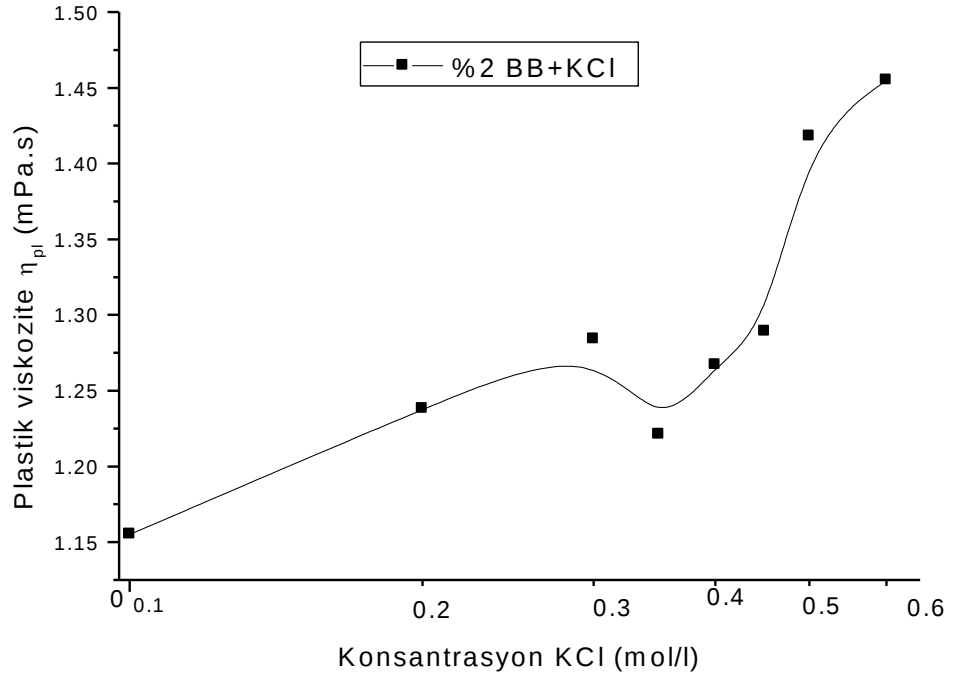
Şekil B.3. NaE'in akma-gerilme noktalarının konsantrasyonlar ile değişim grafiği



Şekil B.4. NaE'in plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlar ile değişim grafiği



Şekil B.5. BB'in akma-gerilme noktalarının konsantrasyonlar ile değişim grafiği



Şekil B.6. BB'in plastik viskozite değerlerinin konsantrasyonlar ile değişim grafiği

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Almanya'nın Hamburg şehrinde doğdu. Kadıköy Kız Lisesinden 1995 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdi. Buradan 1999 yılında lisans derecesini aldı. Aynı yıl İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği Yüksek Lisans Programına girdi.