

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL SEPIYOLİN VE H⁺ FORMLARININ ISLANMA ISILARININ TAYİNİ VE KULLANIM ALANLARI

Hediye APAYDIN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2004, 75 sayfa

Bu çalışmada Eskişehir'in Gümüşkonak (Sepiyolit1) ve Ayvalı (Sepiyolit2) yörelerinden alınan bazı doğal sepiyolitlerin ve modifiye (H⁺) formlarının ıslanma ısıları belirlenmiştir. Ayrıca, gaz adsorpsiyon cihazında azot adsorpsiyonu yapılarak, BET analiz yöntemine göre bunların özgül yüzey alanları da belirlenmiştir.

Alınan numunelerin XRD yöntemi ile minerolojik analizi yapılmıştır. Isıtmalı yağın yöntemi ile 0,1N; 0,2N; 0,5N ve 1N H⁺ iyonik formları hazırlanmıştır. Numunelerin % nem içerikleri tayin edildikten sonra yapılan deneylerle ıslanma ısıları (J/kg) tayin edilmiştir. Yapılan deneyler sonunda, farklı yörelerden alınan doğal sepiyolitlerin saf hallerinin ıslanma ısıları karşılaştırıldığında en büyük değeri Sepiyolit1 vermiştir. HCl ile değişik konsantrasyonlarda aktive edilen numuneler arasında ise gene Sepiyolit1'in ıslanma ısı değeri Sepiyolit2'nin ıslanma ısı değeriyle yüksek çıkmıştır. Doğal sepiyolitler H⁺ iyonik formlarının azot adsorpsiyonu sonucu elde edilen özgül yüzey alan değerleri karşılaştırıldığında, Sepiyolit1 ve H⁺ iyonik formlarının, Sepiyolit2 ve H⁺ iyonik formlarına göre daha yüksek değere sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Islanma Isısı, Sepiyolit, Adsorpsiyon, Yüzeyalanı, BET

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DETERMINATION OF IMMERSION HEATS OF NATURAL AND H⁺ MODIFIED SEPIOLITES AND USAGE AREAS

Hediye APAYDIN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2004, 75 pages**

In this study, immersion heats of some natural sepiolites obtained from Eskişehir-Gümüşkonak (Sepiolite1) and Ayvalı (Sepiolite2) and immersion heats of their modified H⁺ forms were determined. Additionally, specific surface areas of those were examined according to BET analysis method, by making nitrogen adsorption in gas adsorption apparatus.

Optained samples were characterized by XRD method. 0,1N; 0,2N; 0,5N; and 1N H⁺ ionic forms of these samples were prepared by the heated batch method. After the determination of % moisture contents of samples, immersion heats (J/kg) were determined by experiments. At the end of the experiments; when the immersion heats of natural sepiolites obtained from different areas were compared, it was found that Sepiolite1 has the highest value. Among the samples activated with HCl in different concentration, the immersion heat of Sepiolite1 has higher value than that of Sepiolite2. When the specific surface areas, obtained by nitrogen adsorption of sepiolites and their H⁺ ionic forms were compared, it was seen that specific surface area values of Sepiolite1 and its H⁺ ionic form are higher than that of Sepiolite2 and its H⁺ ionic form.

Keywords: Immersion Heat, Sepiolite, Adsorption, Surface Area, BET

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, deneysel çalışmalarda gerekli bütün imkanları sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalar sırasında her zaman yardımlarını ve önerilerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Önder ORHUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları sırasında her türlü desteğinden dolayı Arş.Gör. Gökçe Sanem ATALAN'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımcı olan Arş.Gör. Sedef DİKMEN'e teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemi sağlayan, sevgilerini ve desteklerini hep yanımda hissettiğim AİLEME hep minnettar olacağım.

Hediye APAYDIN

Ocak 2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KİL	2
2.1. Yapısı.....	3
2.2. Killerin sınıflaması	4
2.2.1. Kaolinit.....	5
2.2.2. Montmorillonit	6
2.3. Kullanım Alanları.....	7
2.4. Türkiye'deki Yataklar	8
3. SEPIYOLİT.....	10
3.1. Tarihçesi	10
3.2. Tanımı ve Oluşumu	11
3.3. Kristal Yapısı	12
3.4. Sepiyolit'in Özellikleri	15
3.4.1. Mineralojik Özellikleri.....	15
3.4.2. Fiziksel Özellikleri.....	15
3.4.3. Fizikokimyasal Özellikleri	16
3.4.4. Kolloidal Özellikleri	17
3.4.5. Reolojik Özellikleri.....	18
3.4.6. Termal Özellikleri.....	18

3.4.7. Absorpsiyon Özelliği	19
3.4.8. Katalitik Özellik	19
3.5. Sepiyotin Karakterizasyonu İçin Gerekli Analitik İşlemler	19
3.5.1. Kimyasal Analiz	20
3.5.2. Minerolojik Analiz.....	20
3.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	20
3.5.4. Infrared Spektrofotometre (IR) Analiz	20
3.5.5. Yoğunluk Ölçümleri	21
3.5.6. Yüzey Alanı Ölçümleri	21
3.5.7. Gözeneklilik (Gözenekozite) Tayini.....	21
3.5.8. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Tayini	22
3.6. Sepiyotin Aktivasyonu İçin Gerekli İşlemler	22
3.6.1. Isıl Aktivasyon.....	22
3.6.2. Asit Aktivasyon	23
3.6.3. Asit ve Isıl Aktivasyon.....	23
3.7. Sepiyotin Kullanım Alanları	24
3.7.1. Sorptif Amaçlı Kullanım Alanları	24
a) Hayvan altlığı (Pet-Litter) olarak.....	24
b) İlaç sanayinde	25
c) Sigara filtrelerinde	25
d) Deterjan ve temizlik maddelerinde	25
3.7.2. Katalitik Amaçlı Kullanım Alanları	25
a) Katalizör taşıyıcı olarak	26
3.7.3. Reolojik Özelliklere Dayalı Kullanım alanları.....	26
a)Asfalt kaplamalar	26
b) Kozmetiklerde	27
c) Tarımda	27
3.7.4. Diğer Kullanım Alanları	27
4. ADSORPSİYON	29
4.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	33

4.1.1. Feundlich Adsorpsiyon İzotermi	33
4.1.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	34
4.1.3. BET Adsorpsiyon İzotermi	36
5. AZOT.....	40
5.1. Azotun Bulunduğu Yerler.....	40
5.2. Azotun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	40
5.3. Elemanter Azotun (N ₂) Hazırlanışı ve Kullanıldığı Yerler	41
6. ADSORPSİYON ENTALPİLERİNİN VE ENERJİLERİNİN BELİRLENMESİ.....	43
6.1. Adsorpsiyon Entalpilerinin Belirlenmesi	43
6.1.1. Daldırma Kalorimetresi Yöntemi	43
6.1.2. Faz Dengesi Yöntemi.....	44
6.1.3. Gaz Adsorpsiyon Kalorimetresi Yöntemi.....	44
6.2. Adsorpsiyon Diferansiyel Entalpilerinin Belirlenmesi İçin Yöntemler	45
6.2.1. İzosterik Yöntem	45
6.2.2. Kromatografik yöntem.....	45
7. KALORİMETRE.....	47
8. ISLANMA ISISI VE KULLANIM ALANLARI	50
8.1. Islanma Isısı ve Adsorpsiyon Arasındaki İlişki	50
8.2. Islanma Isısı İle İlgili Çalışmalar	53
9. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	56
9.1. Doğal Sepiyolitlerin H ⁺ Formlarının Hazırlanması	56
9.2. Kalorimetre	57
9.2.1. Kalorimetre sabitinin tayini.....	58
9.3. Farklı Yörelere Ait Doğal Sepiyolitlerin ve H ⁺ Formlarının Islanma Isılarının Tayini.....	60
9.3.1. Numunelerin nem oranlarının belirlenmesi	60

9.3.2. Numunelerin ıslanma ısılarının belirlenmesi	61
9.4. Gaz Adsorpsiyon Analiz Cihazı.....	63
9.5. Sepiyolitlerin Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması.....	66
9.6. Bet özgül yüzey alanları	69
10. SONUÇ VE YORUM.....	70
KAYNAKLAR.....	72
EKLER	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Kil minerolojisi ile yakından ilgilenen çeşitli bilimsel disiplinlerin şematik gösterimi	2
2.2. Tekli silika tetrahedronu	3
2.3. Silika tabakası	3
2.4. Tekli oktahedron	4
2.5. Oktahedron tabakası	4
2.6. Kaolinit tabakası.....	6
2.7. Montmorillonit tabakası.....	7
2.8. Türkiyede'deki kil, bentonit, sepiyolit yatakları haritası.....	9
3.1. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü	13
3.2. Dikdörtgen kesitli kanal yapısı	13
3.3. Sepiyolit'in 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması.....	14
4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji değerleri.....	31
4.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sırasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi.....	32
4.3. Brunauer, Emmet ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm	37
7.1. Bir kalorimetrenin şematik gösterimi	47
7.2. Beckmann termometresi	48
9.1. Geri soğutuculu, manyetik karıştırıcılı ısıtma sistemi	57
9.2. Kalorimetrenin şematik gösterimi	58
9.6. Nem analizörü	61
9.7. Kalorimetre	62
9.8. Nova 2200 yüksek hızlı sorpsiyon analiz cihazı	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Sepiyolitin bazı kristallografik verileri.....	15
3.2. Sepiyolitin değişik adsorplanan maddelerle belirlenmiş yüzey alanı değerleri.....	21
4.1. Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları	34
9.1. Kalorimetre sabiti değerleri	61
9.2. Numunelerin % nem oranları.....	65
9.3. İslanma ısısı tayini için sıcaklık farkı.....	63
9.4. Numunelerin ıslanma ısıları	63
9.5. Doğal sepiyolitlerin.yüzey alanları.....	69

1. GİRİŞ

Sepiyolit lifli yapıda bir kil mineralidir. Doğada saf olarak rastlanmasına karşın genellikle safsızlık olarak diğer kil ve kil dışı mineralleride içermektedir. Sepiyolit içinde safsızlık olarak bulunan kil dışı minerallerin başında dolomit gelmektedir. Türkiye'nin çeşitli yörelerinde çeşitli safsızlıklar içeren çok sayıda sepiyolit yatağı bulunduğu halde safa yakın olan beyaz renkli sepiyolit yalnızca Eskişehir civarında bulunmaktadır [1].

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

Sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi, diğer killere göre daha yüksektir. Mekanik direnç ile birlikte bu özellik, su ve yağ absorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkan verir.

Sepiyolit ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buharı emme kapasitesine sahiptir. Başlangıçta adsorpsiyon hızı, silika jel veya aktif alüminaya göre daha düşük olmasına karşın hegzan, benzen ve metil alkol gibi organik sıvıları çok daha yüksek kapasitede absorbe edebilir [2].

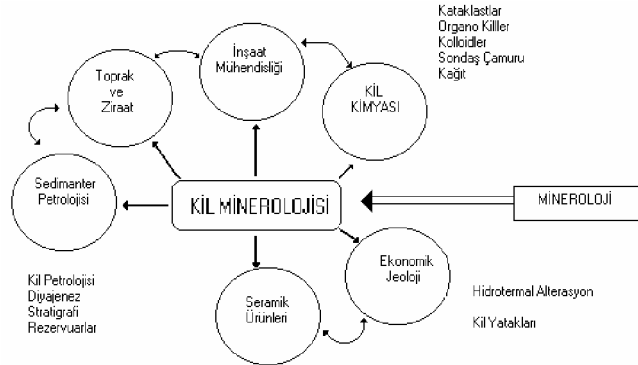
Sıvı-katı adsorpsiyonu endüstride (deterjan sanayi, yağ iyileştirilmesi vb.) ve günlük hayatta (suların arıtılması vb.) büyük önem taşımaktadır. Çözeltiden adsorpsiyon ölçümleri çeşitli endüstriyel malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesi için uzun senelerden beri kullanılmaktadır. Bununla birlikte malzemelerin bu yolla tanımlanması oldukça yenidir. Daldırma mikrokalanetreleri de kil ve aktif karbonların tanımlanması için kullanılmaktadır [3].

Bu çalışmada, en fazla ekonomik öneme sahip olan ve uzun yıllardan beri işletilen Eskişehir ili çevresine ait sepiyolitler kullanılmıştır. XRD yöntemi ile minerolojik olarak analizi yapılan sepiyolitlerin ıslanma ısıları ve özgül yüzey alanları tayin edilmiştir.

2. KİL

Genel olarak kil, muayyen bir kristal bünyesine sahip, tabii, toprağımsı, ince taneli, yeteri miktarda su katıldığı zaman pastikliği artan bir malzemedir. Minerolojik bileşiminde %90'a kadar kil minerali bulunduran kayalara kil denilmektedir. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değışitirme güçleri yüksek alüminyumlu silikat bileşikler olduğunu göstermiştir. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanır. Birçok killer alüminyuma ilave olarak, özellikle magnezyum ve demir içerir. Bazıları ise hiç alüminyum bulundurmaz [4,10,11,26].

Kil mineralleri; topraklar, sedimanlar, sedimanter kayalar ve bir çok hidrotermal alterasyon zonlarında yaygın olarak yer alır. Şekil 2.1 de şematize edildiği gibi kil mineralojisi ile bir çok disiplin doğrudan veya dolaylı olarak ilgilenmektedir [6].



Şekil 2.1 Kil mineralojisi ile yakından ilgilenen çeşitli bilimsel disiplinlerin şematik gösterimi [6].

Kil, önemli bir endüstriyel hammadedir. Dünyadaki çeşitli büyüklükteki yataklar tuğla, boru, çanak, çömlek yapımında, seramik, kimya, kozmetik, kağıt, kauçuk sanayiinde, özellikle sondaj çamuru, petrol işlenmesinde katalizör olarak kullanılır [7].

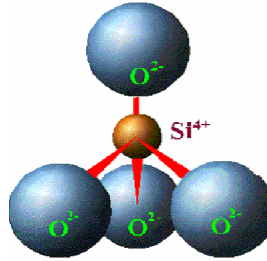
Killer uzun zamandır insanların ilgisini çekmiş ve kil minerallerinin sınıflandırılması için yine aynı şekilde uzun zamandır bir çok girişimde bulunulmuştur. Eski devirlerde Toprak-Hava-Ateş-Su sınıflamasına göre toprak grubu içinde düşünülmüş ve sınıflanmıştır [6].

2.1.Yapısı

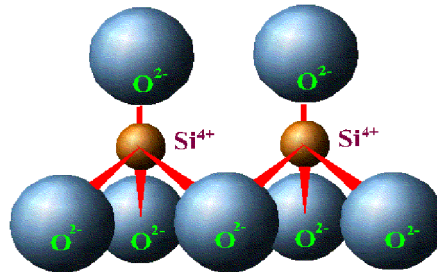
Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklardan olduğu anlaşılmıştır [11].

Killer hakkında modern bilgilerin çoğu XRD kameraları ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanmakta, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanmakta ve kil mineralinin bir sınıflandırılması yapılmaktadır [4].

Tüm kil minerallerinin farklı iki yapı taşından oluştuğu belirlenmiştir. Merkezinde silisyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan birinci yapıtaşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir (Şekil 2.2). Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur (Şekil 2.3) [26].

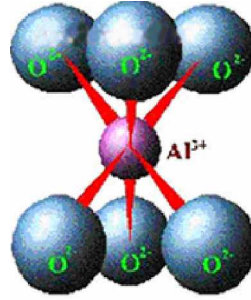


Şekil 2.2 Tekli silika tetrahedronu [22].

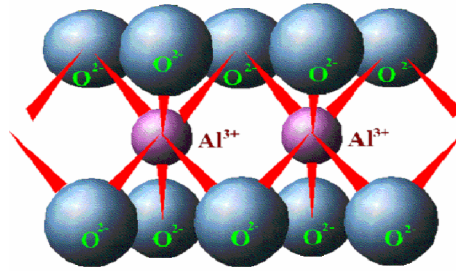


Şekil 2.3 Silika tabakası [22].

Merkezinde alüminyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan ikincil yapıtaşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir (Şekil 2.4). Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmek sureti ile oktahedron tabakası oluşur (Şekil 2.5). Alumina tabakasına gibsit tabakası da denilmektedir [26].



Şekil 2.4 Tekli oktahedron [22].



Şekil 2.5 Oktahedron tabakası [22].

2.2. Killerin Sınıflaması

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine, buldukları ortamlarına göre bir çok yazar tarafından sınıflandırılmıştır. R.E Grim'in "Clay Mineralogy" isimli kitabında çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıda verilmiştir [11].

A. Amorf olanlar:

Allofon grubu

B. Kristalin olanlar:

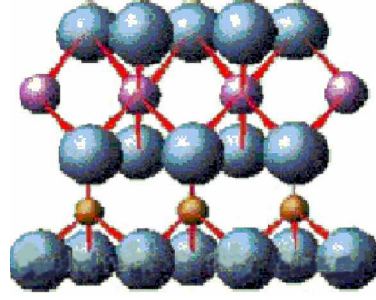
1. İki tabakalı tipler

- i. Eşboyutlu olanlar
Kaolin grubu kaolinit, dikit, nakrit.
- ii. Uzamış olanlar:
Halloyisit grubu
2. Üç tabakalı tipler
 - i. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:
 - ◆ Eş boyutlu olanlar:
Montmorillonit grubu: montmorillonit, sasonit, vb.
 - ◆ Uzamış olanlar:
Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.
 - ii. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar:
İllit grubu
3. Düzenli karışık tabakalı tipler:
Klorit grubu:
4. Zincir yapılı tipler:
Atapuljit, sepiolit, paligorskit [11].

2.2.1. Kaolinit

Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir. Kaolinit, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$: Kimyasal bileşimi, %41.2 Al_2O_3 , % 48 SiO_2 ve % 10.8 H_2O 'dur. Triklirik sistemde kristalleşir. Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alumina tabakasındaki oktahedronların bir yüzündeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin (TO) şeklinde simgelenen ve kalınlığı 0.72 nm olan birim katmanı oluşmuştur. Çok sayıda örneğin yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve partiküllerin gelişigüzel dağılarak biraraya gelmesiyle kaolinit minerali oluşmuştur [26, 11].

En basit bileşim kaolinitin katman yapısıdır ve Şekil 2.6 da gösterildiği gibi birtek oktahedral tabaka bazı oksijen atomlarının paylaşımı ile bir tek tetrahedral tabakaya bağlanmıştır. İki katman sınırsız olarak iki boyutta genişler ve bu katmanların bir dizisi üst üste gelerek kil kristali oluşmuştur [4].



Şekil 2.6 Kaolinit tabakası [22].

Kaolinit, saf halde beyaz, kirli sarı renkli, plastik özellikte, toprağimsı kitleler halinde bir görünüme sahiptir asitlerde erimeyen bir mineraldir. Küçük pulcuklar halinde bulunur. Sertliği 2, yoğunluğu 2.6-2.7'dir. 390-450 °C'ta suyunu kaybeder. 800°C'ta sertleşir, 1000°C'a kadar ısıtıldığında mullite dönüşür, 1850°C sıcaklıkta erir [7].

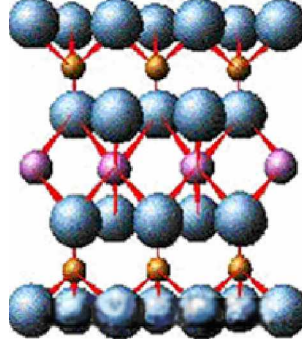
2.2.2. Montmorillonit

Montmorillonit, teorik olarak $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ dur. Fakat teorik formülden, şebeke yapısına giren ilavelerle değişebilir. Monoklinik sistemde kristalleşir. Bu grupta çok sayıda kil minerali vardır. Bu gruptaki mineraller su alarak fazlaca şişer ve ilk hacminin 10 misli kadar genişler. Sertlik 1-2, yoğunluk değişken 2-3'dür. Dilinim [001]'e göre mükemmeldir. Renkleri kahverengi, sarı, beyaz veya yeşildir. Benzidin ile maviye boyanabilmesi ile tanınır [7,11].

Şekil 2.7 de oktahedral ve tetrahedral tabakalar birarada gösterilmiştir. Montmorillonitte bir oktahedral tabaka iki tetrahedral tabaka arasında yer almıştır. Böylece teorik Si/Al oranı kaolindeki oranın iki katıdır. Kaolin tipi bir kil iki katmanlı bir yapıya sahiptir, bir gibbsit tabakası ve bir silika tabakası. Montmorillonit modelinde bir kil ise, üç katmanlı bir yapıya sahiptir [4].

Kaolin kilinin ana minerali olan kaolinitin katmanları TO tabakalarından oluştuğu halde bentonit kilinin ana minerali olan montmorillonitin katmanları TOT tabakalarından oluşmuştur. İki silika tabakası arasına bir alumina tabakasının girmesiyle montmorillonit mineralinin (TOT) şeklinde simgelenen birim katmanı

oluşmuştur. Çok sayıda (TOT) birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri oluşmuştur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Montmorillonit tabakası [22]

Bu partiküllerdeki katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi, alumina tabakasındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+1} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonların geçmesi nedeniyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu fazlalık katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içindeki elektronötrallik sağlamaktadır. Katmanlar arasında bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirdiklerinden dolayı “değişebilen katyonlar“ olarak adlandırılmaktadırlar. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutunmuşlardır ve diğerleriyle hemen yerdeğiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kili tipik olarak iyon değişimi için yüksek bir kapasiteye sahiptir [4,26,1].

Bir kil içinde kütleli olarak en yüksek oranda bulunan mineral ana mineraldir. Ana minerali kaolinit olan killere “kaolin” adı verildiği halde ana minerali montmorillonit veya montmorillonitten izomorf iyon değişimleri ile oluşan diğer simektitler olan killere “bentonit” adı verilir [26].

2.3. Kullanım Alanları

Kil, önemli bir endüstriyel hammaddedir. Dünyadaki çeşitli büyüklükteki yataklar tuğla, boru, çanak, çömlek yapımında, seramik, kimya, kozmetik, kağıt,

kauçuk sanayinde, özellikle sondaj çamuru, petrol işlenmesinde katalizör olarak kullanılır Bentonit sondaj sektöründe çamurun yoğunluğunu artırıcı olarak kullanılır İllit seramikte, beyaz renkli olanları kağıt sanayinde, boya, kimya, gübre ve hayvan yemi olarak kullanılır. Sepiyolit temizlik maddesi yapımında, koku ve duman soğurumunda, süs eşyası yapımında, pipo yapımında ve çeşitli sektörlerde katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır [7].

Genellikle beyaz renkte olan kaolinler başlıca kağıt ve seramik endüstrilerinde kullanıldığı halde beyaz yanında başka renklerde de olabilen bentonitler daha çok diğer alanlarda kullanılmaktadır [1].

Kaolinit saf halde, porselen ve seramik sanayinde, saf değilken tuğla yapımında kullanılır. Ayrıca tekstil ve kağıt sanayinde beyazlatıcı olarak, kağıt, lastik vb. yapımında dolgu maddesi olarak kullanılır [7].

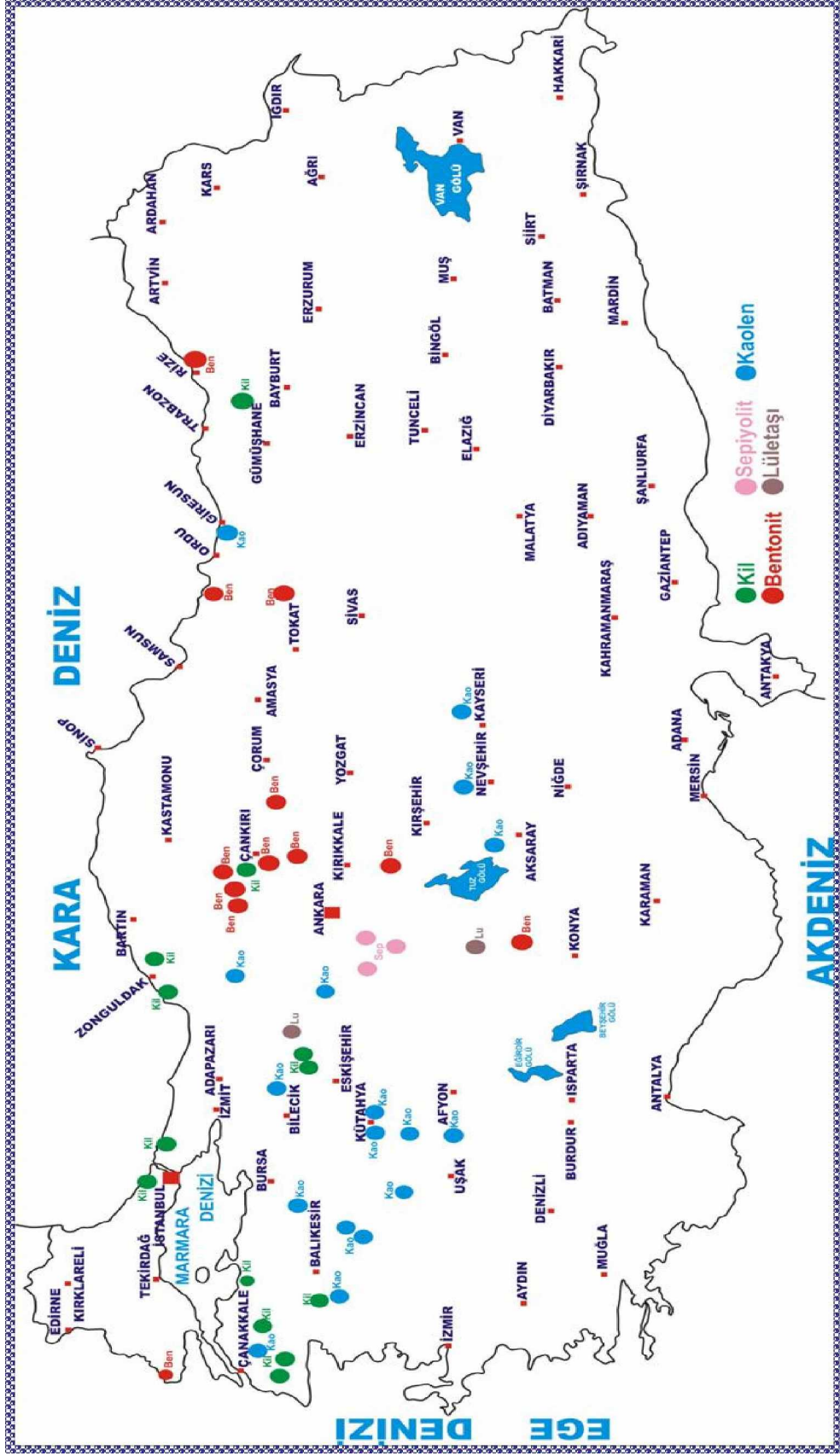
2.4. Türkiye'deki Yataklar

Kaolinit mineralinin en önemli yatakları Düvertepe (Sındırgı-Balıkesir), Balya (Balıkesir), Söğüt (Bilecik), Mustafa Kemalpaşa (Bursa), Başören (Eskişehir), Söğütgediği köyü (Bayramiç-Çanakkale), Torul (Gümüşhane), Mahmut Şevket Paşa köyü (Beykoz-İstanbul) ve Konya'dadır.

Türkiye'deki bentonit oluşumlarından bazıları şunlardır; Beşler Köyü (Keskin- Ankara), Küçük ve Büyük Hacıbey Köyleri (Eldivan- Çankırı), Beşpınar (Kurşunlu-Çankırı), Kızılibrik (Ilgaz-Çankırı), Bayındır Köyü (Çerkeş-Çankırı), Yalnız köyü (Elazığ), Enez (Edirne).

Sepiyolit önemli dağılımları Sepetçi, Mağı, Söğütçülük, yörükçayır, Gökçeoğlu, Karahüyük (Eskişehir) ve Üçkuyular (Yunak- Konya)'da bulunur [7].

Türkiye'deki kil, bentonit, sepiyolit yatakları Şekil 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8 Türkiye'deki kil, bentonit, sepiyolit yatakları haritası [24]

3. SEPIYOLİT

Sepiyolit, kriyolit grubundan bir kil mineralidir. Sulu magnezyum silikattır. Formülü $Mg_2Si_3O_8 \cdot 2H_2O$ veya $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dur. Katı veya tabakalı halde oluşan bu kil çok değişik ve kendine has alanlarda kullanılmaktadır [8].

Sepiyoliti kullanım alanlarına ve bulunuşlarına göre yumru sepiyolit (lületaşı) sanayi sepiyolit (tabakalı sepiyolit) olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Ülkemizde lületaşı, yüzyıllardan beri bilinen ve geleneksel ihracat ürünlerimizden olan bir mineral olmasına karşılık, sedimenter oluşumlu, tabakalı tip sepiyolit yataklarına yönelik araştırmalar son yıllarda başlatılmış ve kullanım alanlarının tespitine yönelik teknolojik çalışmalar yürütülmüştür. Tabakalı tip sepiyolit kullanım alanları ve tüketim miktarları son yıllarda oldukça büyük gelişmeler gösteren kil mineralidir. [27,14].

Ülkemizde lületaşı oluşumları, Eskişehir ve Konya illerinde bulunmakla birlikte, en fazla ekonomik özelliğe sahip olan ve uzun yıllardan beri işletilenler, Eskişehir ilinin yakın çevresinde yer almaktadır [7].

3.1. Tarihçesi

Sepiyolit oldukça uzun bir süreden beri bilinen bir materyaldir. İlk olarak 1758 yılında Cronsted, sepiyolit olması muhtemel keffekill Tatarorum 'u tanımlamış; Wernwer ise 1788'de, bir magnezyum minerali için deniz köpüğünü andırdığından dolayı Meerschaum, muhtemelen de sepiyolit adını kullanmıştır. Daha sonra sırasıyla 1794'te Kirwamn sepiyolit için Myrsen ve Meerschaum; Hauy (1801) bir magnezyum ve silisyum karbonat için Ecume de Mer; Brochant (1802) düşük yoğunluğa sahip ve beyaz renkli magnezyum silikatlar için Ecume de Mer ve Talcum Plasticum; Brongniart (1807) ise muhtemel bir sepiyolit için Plastik Manyezit adını kullanmıştır. Yıllar sonra Glocker (1847), sepiyoliti minerolojik anlamda ilk defa tanımlamış, hafif ve gözenekli yapısından dolayı mürekkep balığı anlamında Yunanca σήπια kelimesinden türetilen sepiyolit terimini benimsemiştir. 1908-1913 yılları arasında Fersman, uzun lif demetleri şeklinde α -sepiyolit ve tabakalı pulsu bir yapı gösteren β -sepiyolit adı altında, iki değişik sepiyolit tipi tanımlamıştır [14].

3.2. Tanımı ve Oluşumu

Sepiyolit, su içeren bir magnezyum silikat olup, $Mg_2Si_3O_9 \cdot 2H_2O$ formülü ile gösterilir. Saf haldeyken bileşimi %27.1 MgO, %60.8 SiO₂ ve %12.1 H₂O'dan oluşur. Genellikle beyaz ve krem renklidir. Sarı ve kahverengi tonlardan esmer tonlara kadar değişim gösterir. Lületaşı niteliğinde olan sepiyolit amorf, kompakt ve patates yumruları şeklinde bulunur. Sanayi tipi katman şeklindedir [27].

Sepiyolit Fersman'a (1913) göre iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırıldığından Almanca Meerschaum, Osmanlıca Derya köpüğü olarak bilinen uzun lif demetleri şeklinde bulunan α ya da parasepiyolit. α sepiyolit süs eşyası yapımında kullanılır. İkincisi küçük, yassı, yuvarlak partiküller veya amorf (şekilsiz) agregalar halinde oluşan β -sepiyolittir. Sanayi sepiyoliti olarak da bilinen sedimanter β sepiyolit, katman şeklinde yataklanmış, dolomit katmanlarıyla birlikte bulunan göl sularından doğrudan çökelmektedir [27,14].

Sepiyoliti oluşturan ana kayanın magnezyum içeren serpantin veya serpantinit olduğu sanılmaktadır. Bunların içinde damarlar halinde bulunan magnezyum karbonat tamamen kara veya bataklık şartlarında bozularak silisyum dioksit (SiO₂) ve su ile birleşir. Bu suretle oluşmuş magnezyum hidro-silikat bir sepiyolittir. Katıdır; patates yumruları şeklindedir. Amorf haldedir. Elle kullanılan madeni kesicilerle işlenebilecek sertlikte ve homojenliktedir. Bu tip sepiyolitlere, α -sepiyolit veya lületaşı denir.

Aynı ana kayadan kurtulan veya başka bir kayaktan hasil olan MgO çok sığ bir bataklık ortamında yine magnezyum hidro-silikata dönüşerek çökeliyorsa, lületaşı gibi katı kütleler yerine, tabakalı kil şeklinde teşekkül eder. Bunlara ise sedimanter sepiyolit veya doğru bir ifadeyle, sepiyolitik kil denir. Sepiyolitik kil kahverengidir. Bunlar, β - sepiyolit diye anılırlar.

Lületaşı ile sepiyolitik kil arasında şu önemli farklılıklar vardır:

- Lületaşı suda yüzer. Sepiyolitik kil suya gömülür. Ve suda kolayca dağılır.
- Lületaşının bünyesindeki SiO₂ ve MgO miktarı, sepiyolitik kildekinden çok daha fazladır.

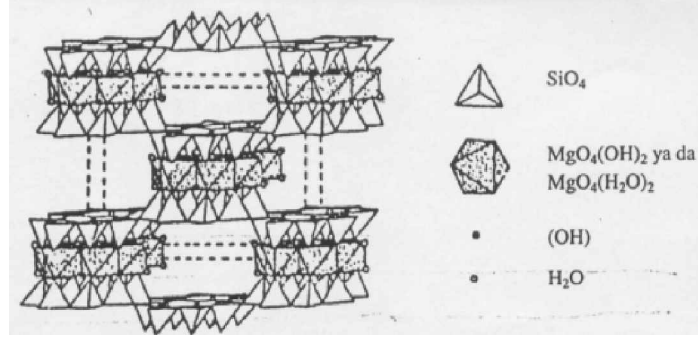
- Sepiyolitik kildeki yüzde nispeti düşmüş olan SiO_2 ve MgO 'ın yerini, Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO aynı nispette artarak almaktadır. İşte bunlardan ötürü, sepiyolitın ateş kaybı, lületaşından çok daha fazladır.

Birbaşka ifadeyle denilebilir ki, kil minerallerinden oluşan sert lületaşı, bir yarı-kıymetli taş; aynı veya çok yakın bileşimdeki sepiyolitik kil ise, sanayi madenleri grubundan bir kildir [8].

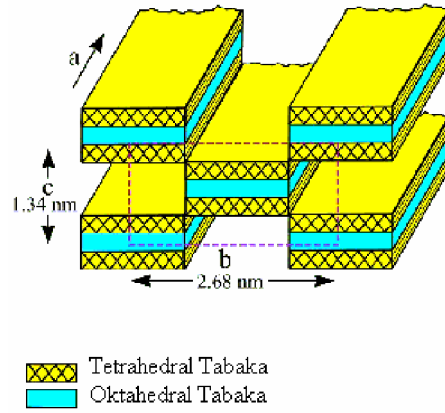
3.3. Kristal Yapısı

Sepiyolit, ortorombik sistemde kristalleşir. Kompakt, beyaz veya sarımsı konkresyonlar veya porselinimsi kütleler, bazen gözenekli veya toprağımsı görünümündedir. Suya karıştırıldığında elastik davranış gösterir, suda yüzer, ergimez ve asitlerde çözünmez. Lületaşının bünyesindeki SiO_2 ve MgO miktarı, sepiyolitik kilden çok daha fazladır [14].

Sepiyolit taban oksijen düzlemlerinden aşağı ve yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brusit benzeri oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 3.1). Burada tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritler oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda (x-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Bu mineral grubunun tanımına (Brindley ve Pedro, 1972) uygun olarak T_2O_5 (T=Si, Al, Be...) bileşimli, iki yönlü sürekli tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süreksiz oktahedral tabakalardan oluşur. Bu tür bir dizilim dikdörtgen kesitli kanal yapısını meydana getirmektedir (Şekil 3.2). Yapı formülünde $(\text{OH})_2$ olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonlarıyla değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Bu mineralin kristal strüktürü, 2:1 fillosilikat strüktürüne ait zincirlerin birbirine bağlanmasından meydana gelir. Herbir zincir, diğerine ters aralanmalı SiO_4 tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile tutturulmuştur [12,13,14].



Şekil 3.1. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Jones ve Galan 1988) [6].



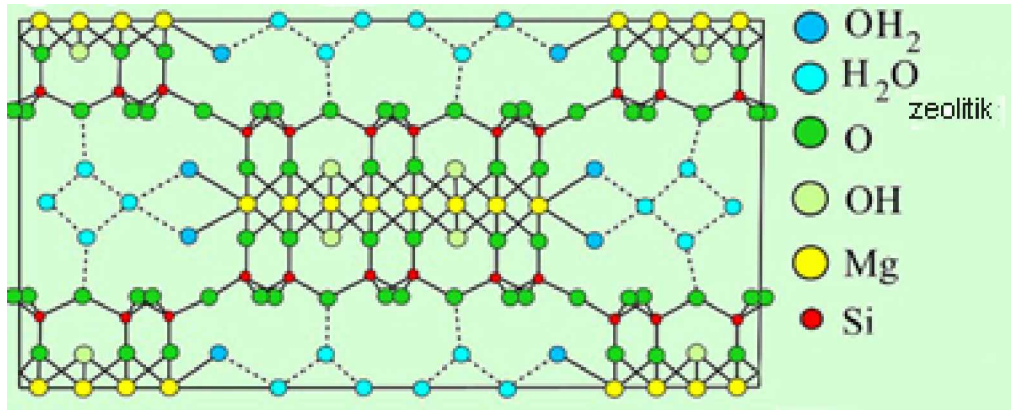
Şekil 3.2 Dikdörtgen kesitli kanal yapısı [23].

Sepiyolitin lifli yapısı, talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları vasıtasıyla, merkezi olarak bulunan bir magnezyumlu oktaedral tabakaya bağlanmaktadır. Böylece tetrahedral silika tabakalar süreklilik gösterirken, her altı tetrahedral birimden sonra bu tabakaların apiksel (tepe oluşturan) yönelimleri tersine dönmektedir. Bu dizilim, lif eksenine boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Su ve diğer sıvı ve gazların absorp yada adsorplanmasına uygun olan bu kanalların kesiti $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$ 'dur. Birim hücre parametreleri, $a = 5,28 \text{ \AA}$, $b = 26,95 \text{ \AA}$ ve $c = 13,37 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ dir [14,2].

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitin yapısında mevcut dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar;

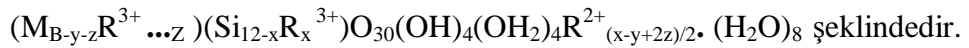
- Higroskopik su (kaba nem): Sepiyolit yüzeyinde adsorplanmış su molekülü.

- Zeolitik su : Kendi aralarında ve bağıl su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü.
- Bağıl su (kristal suyu): Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü.
- Hidroksil suyu (bünye suyu): yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının sonucu oluşan su molekülü (Şekil 3.3) [2].



Şekil 3.3 Sepiyolit'in 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması [23].

Brauner ve Preisinger (1956) modeline göre sepiyolit'in strüktürel formülü



Sepiyolit liflerinin uzunluğu $\sim 100 \text{ \AA}$ ile $3\text{-}4\mu\text{m}$, lif genişliği $100\text{-}300 \text{ \AA}$ lif kalınlığı $50\text{-}100 \text{ \AA}$ arasında değişir. Özgül ağırlığı $2\text{-}2,2 \text{ g/cm}^3$, sertliği mohs skalasına göre $2\text{-}2,5$ civarındadır. Bet metodu ile ölçülen yüzey alanı $95\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.

Sepiyolit jel yapıcı kil türlerinin en önemlilerindendir. Diğer killere kıyasla nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturur. Dağılma sırasında lif demetleri ayrılarak sıvıya hapseden dağınık bir oryantasyon kazanırlar ve sistemin viskozitesini arttırmaları.

Termal etki altında $800 \text{ }^\circ\text{C}$ civarında, DTA'da gözlenen ani bir ekzotermik

pik ile klinoenstatit'e dönüşen sepiyolit, X-ray difraktogramında özellikle 110 yüzeyine ait 12-12,5 Å⁰ piki ile diğer kil minerallerinden kolayca ayrılabilir. Sepiyolite ait bazı kristallografik veriler Çizelge 3.1'de görülmektedir. [14].

Çizelge 3.1 Sepiyolitin bazı kristallografik verileri [14]

KAYNAK	a	b	c veya c sinβ	β	Uzay Grubu
Nagy ve Bradley (1955)	5,30	27,00	13,40	?	A 2/m
Brauner ve Presinger (1956)	5,28	26,80	13,40	90°	P _{nan}
Brandley (1959)	5,25	26,96	13,50	90°	-
Zvyagin, et al (1963)	5,24	27,20	13,40	90°	P _{nan}
Bailey (1980)	5,28	26,95	13,37	90°	P _{nan}
Galan (yayınlanmamış)	5,23	26,77	13,43	90°	P _{nan}

3.4. Sepiyolitin Özellikleri

Sivrihisar sepiyoliti, yüksek yağ emme özelliklerine sahiptir. Kahverengi sepiyolit % 450'ye varan oranlarda su ve 100 gramı 200-250 ml yağ emme özelliği göstermektedir [5].

3.4.1. Mineralojik özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümündedir. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşiminde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden minerallerde; genelde dolomit ve simektit grubu killeri ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir [14].

3.4.2. Fiziksel özellikleri

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik

madde içeriğine bağı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir.

Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir ve ortalama mikrogözenek çapı 15 Å, mezagözenek yarı çapı ise 15–45 Å arasında değişmektedir. Yoğunluğu 2-2,5 g/cm³ arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman altına düşebilmektedir; kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir. Nemli olduğunda tırnakla çizilebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker. Sepiyolit kuruma sıcaklığı 40 °C; erime sıcaklığı ise 1400-1450 °C arasında değişmektedir [2].

3.4.3. Fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal özellikler, kil minerallerinin mikro yapısını ve jeoteknik özelliklerini etkilemektedir. Bu özelliklerin bilinmesi, kil mineralinin değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli bir rol oynamakta ve teknolojik uygulamalara baz teşkil etmektedir. Bu amaçla; sepiyolit sorptif davranışı, yüzey alanı modifikasyonları vs. gibi özellikleri ayrı başlıklar altında incelenmiş ve detayları aşağıda verilmiştir.

Sorptif özellikleri; kil mineralinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında 3 tür aktif sağurma merkezi mevcuttur. Bunlar;

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları . Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.
- Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg⁺² iyonu için iki H₂O molekülü) . Bunlar sorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.
- Lif eksenini boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu

kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötralleştirir.

Sepiyolit kendine has yapısı itibariyle son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300 °C' nin üzerine ısıtıldığında , yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır; sepiyolitın genleşme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin kısa zincirli primer alkoller, kanalların içine yayılarak zeolitik su moleküllerinin ve hatta koordinasyon suyu moleküllerinin yerini alabilirler.

Sepiyolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkolleri adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutunan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır.

Yüzey alanı modifikasyonları; sepiyolitın tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$ 'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak $800-900 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Teorik olarak bunun $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı dış yüzey, $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı de iç yüzey alanıdır. Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan absorbat molekülün kristal içi kanallara nüfus edebilme kapasitesine bağlıdır [2].

3.4.4. Kolloidal özellikleri

Sepiyolitın kolloidal davranışını belirleyebilmek için Eskişehir- Sivrihisar kahverengi sepiyoliti ile %10 katı oranında hazırlanan süspansiyonda doğal, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı olarak yapılan ölçümlerde, sepiyolitın kendi tabi denge pH' sına (pH=8.5) yaklaşık 18 dakikada ulaştığı; buna karşılık başlangıç pH'sı 3'e ayarlanan sepiyolit süspansiyonunun 14 dakika içinde, başlangıç pH'sı 11'e ayarlanan süspansiyonun ise 3.5 saat içinde tabi denge

pH'sına ulaştığı belirlenmiştir. Buradan sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda pH=8.5 civarında tampon bir pH oluşturdukları anlaşılmaktadır.

Katyon değişiminden dolayı montmorillonit tipi minerallerde kenarlardaki kalsiyum gibi katyonların yüzeyin yükünü belirlemede önemli rol oynadıkları bulunmuştur. Sepiyolitte ise katyon değişimi Si^{+4} 'nın üç değerlikli Al^{+3} tarafından ornatılması sonucunda elektriksel yükün dengelenmesi ve lif kenarlarındaki kırık bağların varlığına atfedilmektedir. Söz konusu kırılmış kimyasal bağların, özellikle iyi kristallenmiş sepiyolitlerde, katyon değişim kapasitesinin başlıca nedenlerinden birisi olduğu savunulmaktadır [2].

3.4.5. Reolojik özellikleri

Sepiyolit ve paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su ve yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile, yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilir [2].

Sepiyolit ayrıca diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duyarlıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılır. pH=8'e kadar faydalı özelliklerini muhafaza eder ancak pH>9 olduğu koşullarda peptizasyon vizikozitede ani bir düşüşe neden olur [12].

3.4.6. Termal özellikleri

Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağıl su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişmelere uğramaktadır [2].

3.4.7. Absorpsiyon özelliği

Zincir yapısına sahip mineralin kristal strüktüründe üç tür aktif absorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar; (1) tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları, (2) yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri, (3) lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarıdır.

Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolitın kanallarına girebilmesine karşın, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler kanallara giremez. Isıtma işlemi mineralin absorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikrogözenekler yıkılır [12].

3.4.8. Katalitik özellik

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

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyindeki Silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, mineralin lif eksenini boyunca 5 Å ara ile sıralanmışlardır. Sepiyolitın asitle muamelesi, adsorbe katyonların uzaklaştırılması ve yüzey alanında artışa yol açar; gözenek dağılımı ve kristallik derecesini etkiler [12].

3.5. Sepiyolitın Karakterizasyonu İçin Gerekli Analitik İşlemler

Sepiyolitın endüstriyel kullanımlar için değerlendirilmesinde, kimyasal bileşiminden ziyade fiziksel özellikleri önemlidir. Sepiyolitte aranan şartlar endüstriyel uygulama alanlarına bağlı olarak değişmektedir [2].

3.5.1. Kimyasal analiz

Sepiyolitın kimyasal terribini ortaya koymak ve katyon miktarlarını belirleyebilmek için gravimetrik, Atomik Absorpsiyon veya X-Işını Floresans (XRF) yöntemlerinden biri kullanılarak yapılan bir analizdir [2].

3.5.2. Minerolojik analiz

Tıpkı diğer kil minerallerinde olduğu gibi sepiyolitın de tanımlanması ve özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en hızlı ve güvenilir yöntem X-Işınları Difraksiyon (XRD) veya Elektron mikroskobu (SEM ve TEM) yöntemidir. XRD yöntemiyle sepiyolitın minerolojik kompozisyonunu, SEM ve TEM yöntemiyle ise gerek oda sıcaklığındaki ve gerekse yüksek sıcaklıklardaki numunelerin mikro yapılarını, gözenek ve gözenek boyutlarının dağılımını tespit etmek mümkün olmaktadır [2].

3.5.3. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termal gravimetrik analiz (TGA)

DTA eğrileri, materyallerin kimyasal yapıları ve kimyasal bileşimlerinin bir fonksiyonudur. DTA, bir numune üzerinde doğrusal ısıtma esnasında oluşan ekzotermik ve endotermik reaksiyonların bir referans örneğe (örn. Al_2O_3) göre kayıt edilmesi esasına dayanmaktadır.

TGA eğrileri, sıcaklıkla birlikte meydana gelen toplam bozulma ve oksidasyondan dolayı oluşan ağırlık kaybını açıklar. TGA ile sepiyolit numunelerinin ısıtma işlem esnasındaki ağırlık kaybını tespit etmek mümkündür [2].

3.5.4. Infrared spektrofotometre (IR) analizi

Bu yöntem ile inorganik bileşikler ve mineraller belirli adsorpsiyon bandlarından teşhis edilebildiği gibi, izomorfik yerleşimlerinin durumu, hidratasyon durumu açıklığa kavuşturulabilir [2].

3.5.5. Yoğunluk ölçümleri

Sepiyolitin yoğunluğu, türüne, üretim yerindeki nem oranına, içindeki minerallerin ve empürütlerin dağılımına vb. faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Orijinal, asit ve/veya ısı aktivasyona tabi tutulmuş sepiyolitin yoğunluk ölçümleri piknometre ile yapılır [2].

3.5.6. Yüzey alanı ölçümleri

Sepiyolitin yüzey alanı ölçümleri, tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kullanılan absorbatın kristal içi kanallara nüfuz edebilen moleküller kapasitesine bağlıdır; yani kullanılan metoda göre yüzey alanı değişmektedir. Bu nedenle, yüzey alanı ölçümleri ve buna bağlı hesaplamalarda, kristal içi kanallara gönderilen absorbatların (gaz veya sıvı) boyut, şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka referans edilmelidir.

Orijinal ve aktive edilmiş sepiyolitlerin özgül yüzey alanlarını belirlemede sıklıkla kullanılan yöntemler, azot absorpsiyonu prensibine göre yapılan Braunauer-Emmet- Teller yöntemi ve metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemidir[2].

Çizelge 3.2. Sepiyolitin değişik adsorplanan maddelerle belirlenmiş yüzey alanı değerleri [2,14]

YÜZEY ALANI (m ² /g)	ADSORPLANAN MADDE (gaz veya sıvı)
275	Pridin
276	Azot
330	Hegzan
470	Etilen glikol

3.5.7. Gözeneklilik (Gözenekozite) tayini

Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu gözenekler, yarıçaplarına göre mikro, mezo ve makrogözenekler şeklinde olabilmektedir. Sepiyolitin gözenek boyutu, asit, baz ve tuz aktivasyonu gibi kimyasal işlemlerin yanında ısı aktivasyonu ile de değişebilmektedir.

Sepiyolitin özgül gözenek hacmi ve gözenekliliği; sıvı ile doyurma, helyum-civa porozimetresi ve adsorpsiyon yöntemlerinden herhangi biri ile kolaylıkla tayin edilebilir [2].

3.5.8. Katyon değişim kapasitesi (KDK) tayini

Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları adsorbe ederek onları değişebilen durumda tutarlar. Sepiyolitin ihtiva ettiği değişebilir katyonlar, oktahedral tabakada yeralan Mg^{+2} ve az miktarda Fe^{+3} iyonları ile yapraklar arası katyonlar diye adlandırılan ve eser miktarda bulunan Ca^{+2} , Na^{+2} ve K^{+} iyonlarıdır.

Katyon değişim kapasitesi (KDK), 100 g mineralin adsorplandığı katyonun mili equivalent (meq/100 g) olarak ifade edilmesidir. En yaygın KDK belirleme yöntemi standart amonyum asetat yöntemidir.

Katyon değişim kapasitesi 5-40 meq/100g civarındadır [2].

3.6. Sepiyolitin Aktivasyonu İçin Gerekli İşlemler

Aktivasyon ile sepiyolitin kristal yapısında, fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimleri ve bunların sepiyolitin sorptif davranışına etkisini belirlemek mümkündür. Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolitin özgül yüzey alanı ve gözenekliliği ısı aktivasyonu ve her ikisinin kombinasyonu ile değişmektedir.

3.6.1. Isıl aktivasyon

Isıl aktivasyon; sepiyolitin içerdiği fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağıl ve hidroksil suyunun, sepiyolite ısı işlem uygulandığında değişik termal davranışlar göstererek yapıyı terketmesi olayıdır.

100-150 °C arasındaki sıcaklıklarda zeolitik suyunun %10 'unu kaybeden sepiyolit, 320-400 m² /g arasında değişen maksimum BET yüzey alanı değerine ulaştığı ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda ise (200-400°C), yine aynı yöntemle

hesaplanan, yüzey alanı değerlerinde keskin bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak gözlemlenen yüzey alanındaki bu keskin düşüş, mikroporların çoğunun bozulmasıyla açıklanmaktadır [2].

3.6.2. Asit aktivasyon

Genelde kil-asit çözünme reaksiyonları difüzyon (yayıma) olayı ile izah edilmektedir. Mekanizma, hidrate olmuş protonların (H^+ iyonları) kilin katmanları arasında bulunan K^+ , Na^+ ve Ca^{++} katyonları yanında, kristal örgüde yer alan Al^{+3} , Fe^{+3} ve Mg^{+2} katyonları ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Sepiyolitin asit aktivasyonunda ise; difüzyon reaksiyonu, lif eksenine boyunca uzanan mikro kanallar tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki magnezyum ile magnezyuma bağlı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmı, çözeltideki H^+ iyonları ile yer değiştirerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır.

Asit ile muamele sepiyolitin termal stabilitesini arttırdığı için önem arz etmektedir. Asit aktivasyon ile sepiyolitin yüzey alanının artırma işlemi, aslında bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Yüksek asitlik derecelerinde yapılan asit ile aktivasyon, pratikte sepiyolitin yapısını bozmaktadır. Çünkü bu tür mineraller özellikle hidrojen iyonu tepkimesine karşı çok hassastır. Asit muamelesi ayrıca sepiyolitin termal stabilitesini artırır. Fernandez-Alvarez (1972), % 5'lik HCl çözeltisi ile sepiyoliti muameleye tabi tutmuş ve sepiyolitin yüzey dokusunda 10 \AA ' den küçük porların tahrip olarak $10-50 \text{ \AA}$ arasındaki por yüzdesinin arttığını ve buna bağlı olarak da sepiyolitin yüzey alanında belirgin bir artış olduğunu tespit etmiştir [2].

3.6.3. Asit ve ısı aktivasyonu

Sepiyolitin asit ve ısı aktivasyonu, asit ön aktivasyonundan sonra sepiyoliti belirli sıcaklıklarda ısıtma işlemidir. Buna uygun olarak yapılan aktivasyon çalışmalarında, değişik konsantrasyonlarda nitrik asit (HNO_3) ile ön aktivasyona tabi tutulan sepiyolit numunesi, daha sonra $200-300 \text{ }^\circ\text{C}$ ara

sıcaklıklarda ısıtılmış ve böylelikle sepiyolitın yüzey alanının 449 m²/ g' a kadar yükseldiği belirlenmiştir [2].

3.7. Sepiyolitın Kullanım Alanları

Önemli sayılabilecek miktarda rezerve sahip olan ülkemizde, sepiyolit kullanımı henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanımı için yurtiçi piyasa oluşmaya başlamıştır. Ancak Japonya ve İspanya'da sepiyolitın teknolojik kullanımı ile ilgili olarak alınmış çok sayıda patent mevcuttur.

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

- Sorptif özelliğine dayalı sorptif amaçlı uygulamalar,
- Katalitik özelliğine dayalı katalitik amaçlı uygulamalar,
- Reolojik özelliğine dayalı reolojik amaçlı uygulamalar [2].

3.7.1. Sorptif amaçlı kullanım alanları

Yüksek yüzey alanı ve iç yapıyı teşkil eden mikro gözenek ve zeolitik kanallar, sepiyolitın adsorpsiyon ve/veya absorpsiyona dayalı uygulamalarında önemli rol oynarlar. Bu özellikler ısı ve/veya asit aktivasyon ve mekanik olarak değiştirilebilir özelliklerdir. Sepiyolitın sorpsiyon kapasitesi, diğer killerden daha yüksektir. Sepiyolit ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buharı emme kapasitesine sahiptir [2].

a) Hayvan althğı (Pet-Litter) olarak

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

b) İlaç sanayinde

Geniş aktif yüzey alanından dolayı sepiyolit, ilaç üretim sanayiinde, dolgu maddesi olarak kullanılır. Buradaki fonksiyonu ilaç aktif maddesini tutma yönündedir.

Sepiyolitin jel yapıcı özelliği, mide bağırsak duvarlarındaki müköz membranın korunmasına imkan sağlar [2].

c) Sigara filtrelerinde

Sepiyolit ve aktif karbon kullanılarak sigara dumanı üzerinde yürütülen araştırmalar (İspanyol patenti, No. 352013), sepiyolitin sigara dumanındaki gazları yoğun bir şekilde absorbe etmesinin yanısıra seçimli absorpsiyon özelliğine de sahip olduğunu göstermiştir. Nitriller, aseton, akrolein vs. gibi sağlığa zararlı polar gaz bileşenleri sepiyolit tarafından seçimli olarak absorbe edilebilmektedir [2].

d) Deterjan ve temizlik maddelerinde

Deterjan ve temizlik maddelerinde kullanımı son yıllarda incelemeye alınan yüksek iyon değişim kapasitesine sahip killer, sert suların yumuşatılması işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır. Bu tür proseslerde, sudaki sertliği oluşturan Ca ve Mg iyonları kilin kendi değişebilir katyonları ile yer değiştirmektedir.

Bu güne kadar yapılan çalışmalardan elde edilen veriler, sepiyolitin montmorillonit ve kaolinitten daha yüksek deterjan etkisine sahip olduğunu göstermiştir [2].

3.7.2. Katalitik amaçlı kullanım alanları

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Katı asit ve bazların yüzey asit-baz gücü, asit-baz merkezlerinin

türü (Brönsted veya Lewis) ve yüzey asit baz miktarları ile maddenin katalitik aktivite ve seçimliliği arasında yakın ilişki mevcuttur.(Çetişli, 1989).

Sepiyolitın yüzeyindeki silanol (Si-OH) grupları, belirli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör veya reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, lif eksenine boyunca 5 Å ara ile sıralanmıştır [2].

a) Katalizör taşıyıcı olarak

Endüstride kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmı, uygun mekanik ve termal duyarlılığa ve yüzey alanına sahip taşıyıcılara yönlendirilerek kullanılır. Taşıyıcıların sahip olduğu bu özellikler termal ve kimyasal işlemlerle değiştirilebilir özelliklerdir. Sepiyolitte doğal haliyle bu tanımlamaya uymaktadır. Mekanik ve termal mukavemetinin uygun olmasının yanısıra, sepiyolit 350-400 m²/g'a ulaşan bir yüzey alanına sahiptir [2].

3.7.3. Reolojik özelliklere dayalı kullanım alanları

Sepiyolit partikülleri anizometrik ve iğne şekilli olup lif kümeleri oluşturan aglomeralar halinde bulunur. Bu kümeler, suda veya diğer polar çözücülerde dağıldığı zaman iğne şeklindeki lifler açılarak çözücüyü hapseden dağınık ağ şeklinde bir yapı oluştururlar. Bu durumda, nispeten düşük konsantrasyonlarda ve yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar elde edilir. Bu süspansiyonların reolojik özellikleri konsantrasyona, dağılma şartlarına, pH ve diğer faktörlere bağlıdır. Bu özellikler doğal olarak, sepiyolitli süspansiyonları çok yaralı bir tiksotropi (süspansiyonda katı tanelerin çökelmeye karşı gösterdikleri direncin, süspansiyonun hareketlenmesiyle azalıp, durgun haldeyken artması) malzemesi ve kalınlaştırıcı haline getirir [2].

a) Asfalt kaplamalar

Yollarda, çatılarda döşeme altı malzemesi olarak kullanılan asfalt kaplamalar, %50 ile %70 oranında katı madde içeren en ağır ham petrol

fraksiyonlarından oluşan kısık ve asbest olmak üzere başlıca iki bileşenden oluşur. Ucuz olması nedeniyle çatlak ve boşlukların doldurulmasında sıkça kullanılır. Yeterli direnç ve duyarlılığı sağlamak üzere asbest ilave edilerek, kuvvetlendirilmiş bir film tabakası ve yalıtım sağlanmış olur. Ancak asbestin sağlığa zararlı etkileri bilindiğinden, onun yerine ikame edilecek malzemeler üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda, kalınlaştırıcı ve tiksotropik özelliklerine ilaveten sağlığa zararı hemen hemen hiç olmayan en uygun maddenin sepiyolit olduğu tespit edilmiştir [2].

b) Kozmetiklerde

Sepiyolit, kozmetik ürünlerinde kalınlaştırıcı ve tiksotropik elemanı olarak kullanılır. Bu özellikleri ile krem ve merhemlere uygun vizkozite sağlar.

Sıvı fazın artan sıcaklığına bağlı olarak sepiyolit süspansiyonlarının vizkozitesinde görülen artış, kozmetik üretimi için son derece faydalıdır [2].

c) Tarımda

Tarım sektöründeki başlıca kullanım alanları şunlardır.

- ◆ Toprak düzenleyici olarak,
- ◆ Ekimden önce çimlendirilen tohumların taşınmasında akışkan taşıyıcı olarak,
- ◆ Tohum kaplama maddesi olarak,
- ◆ Gübre süspansiyonlarında [2].

3.7.4. Diğer kullanım alanları

Asbestsiz Fren Balatası Üretiminde;Asbestli sürtünme malzemeleri, motorlu araçların fren sistemlerinde kullanılan geleneksel malzemelerdir. Ancak, 1970'li yıllardan itibaren yürütülen faaliyetler ile, asbestin insan sağlığı üzerindeki kanserojen etkisi, geniş kitlelere duyurulmuş ve kullanımdan kaldırılması yönünde kuvvetli kamuoyu baskıları olmuştur. Bu nedenle, gelişmiş

lkelerde, alternatif olarak kullanılabilir bir doğal ve sentetik malzeme üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmış, lifsi yapıda olması ve buna karşılık kansorejen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması dolayısıyla, sepiyolit in asbest yerine kullanılması gündeme gelmiştir [2].

Sepiyolit ayrıca füze ve diğer uzay arçlarının yalıtımında, hafif yapı malzemesi imalinde, ülsere karşı ilaç yapımında kullanılmaktadır [8,2].

4. ADSORPSİYON

Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktiflenmiş katı ile temasa getirildiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu gözlemler sonucunda görülmektedir ki gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir; gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilirler veya katının yüzeyinde tutunurlar. Birinci olay absorpsiyon, ikinci olay ise adsorpsiyon olarak adlandırılır. Her iki olay birlikte oluşuyorsa bu kez sorpsiyon olayından söz edilir. Yani gaz veya sıvı buharı, temiz bir katı yüzeyi ile temas halinde bulunduğu zaman belirli bir kesimi, yüzey üzerinde adsorbe edilmiş tabaka durumuna geçer. Bu olayda katı “adsorplayıcı”, yüzeyde tutulan gaz veya buhar ise “adsorplanan” olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon, sadece katının yüzeyinde toplanma olayı olup absorpsiyonun özel bir durumudur. Bu nedenle bu iki olayı karıştırmamak gerekir. Katı yüzeyinde belirli miktar gazın adsorplanması, gaz ve katı yüzeyine bağımlı olmakla birlikte ortamın sıcaklığı ve gaz basıncıyla da değişmektedir [14].

Adsorbentler gözenekli materyallerdir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2nm den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir. Katının 1 gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı artacaktır [21,25].

Katı yüzeylerde gerçekleşen tüm adsorpsiyon olayları iki ana gruba ayrılabilir: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ya da kısaca fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon. Adi sıcaklıkarda fiziksel adsorpsiyon, yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok sürekli dipol ve kuadrapol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımı ile oluşur ve Van der Waals veya ikincil valens kuvvetlerini içerir. Bu yüzden Fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denir. Kemisorpsiyon ise adsorban veya

adsorplanan maddeler arasındaki elektron transferinin neden olduğu kimyasal etkileşimleri içerir. Kemisorpsiyon aktiflenmiş adsorpsiyon olarak da adlandırılır [4].

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon ısı -20 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonucu olan tutunmalara, kimyasal adsorpsiyon; -200 kJ/mol civarında olan etkileşimler sonucu olan tutunmalara denir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşmaları gerekir [4,14].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir,

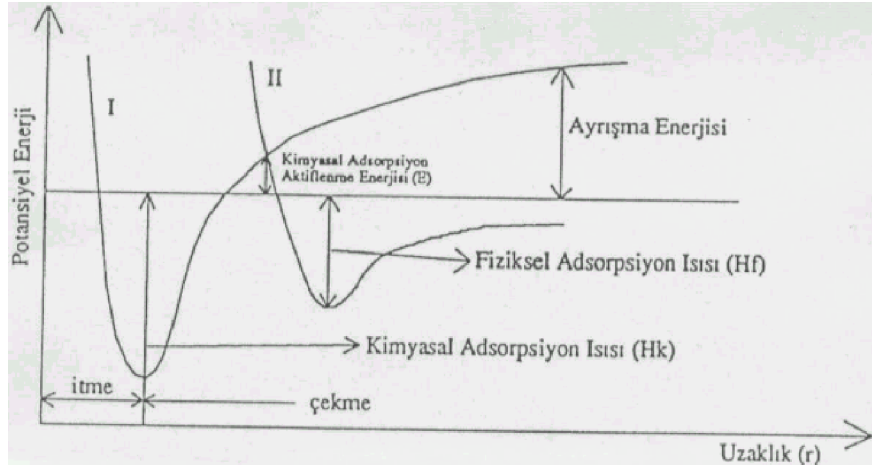
1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyona ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.
2. Adsorpsiyon ısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük oranındadır.
3. Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikili sistemin türüne bağlıdır.
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
5. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
6. Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü şeklinde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleşebilir.
7. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir. Adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etmeye eğilimlidir, fakat bu desorpsiyon ile engellenmiştir. Desorpsiyon, adsorpsiyon karşıtı bir süreçtir. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok

zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplanan tekrar kazanılması için sistemlerde tercih edilmektedir [14,4].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark aşağıdaki potansiyel enerji eğrisiyle gösterilmiştir. Bu amaçla diatomik bir gazın metal üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorplanması olayını inceleyelim.

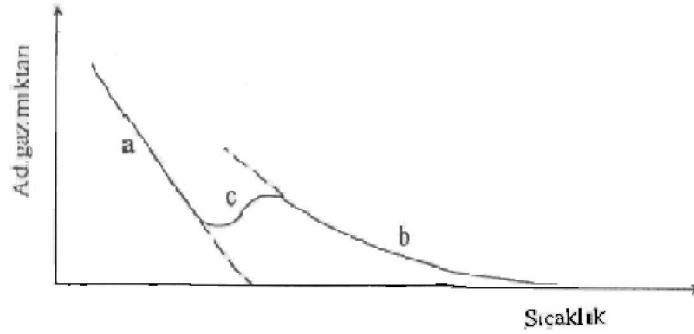
Şekil 4.1’de adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I-eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II-eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II-eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan diğerine, enerjide bir değişiklik olmaksızın geçebilir. Eğer fiziksel adsorpsiyon meydana gelmiyorsa, kimyasal adsorpsiyona ilişkin adsorpsiyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşı gelir [14].

Şekil 4.1.Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji değerleri [16]



Her iki adsorpsiyon olayı sözkonusu ise önce fiziksel adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyona ait aktiflenme enerjisi büyükse düşük sıcaklıklarda kimyasal Adsorpsiyon oldukça az gerçekleşir ve bu durumda yalnızca fiziksel adsorpsiyon gözlenir. Gaz belki de fiziksel olarak adsorplanmakta ve sonra da katı ile kimyasal bağ etkileşmesine girerek kimyasal olarak adsorplanmaktadır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 4.2 de gösterilmiştir. Şekilde a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu, b eğrisi kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal

adsorpsiyon, hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşamayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir [16].



Şekil 4.2.Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sırasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi [16]

Fiziksel ve kimyasal Adsorpsiyonda ilk tabakadaki adsorpsiyon iki faktöre bağlıdır. Bu faktörler; yüzey alanı ve katı ile gaz arasındaki etkileşme enerjisidir. Bir gaz ile farklı adsorplayıcılar arasındaki etkileşme enerjileri çok farklı olmadığından yüzey büyüklüğü enerji faktöründen daha önemli hale gelmektedir [14].

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani Adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , daima eksi işaretlidir. Adsorplanan gaz molekülleri ya tamamen tutunurlar, ya da yüzey üzerinde serbestçe iki boyutlu hareket edebilirler. Adsorpsiyondan önce gaz molekülleri üç boyutta serbest hareket ettiklerinden, adsorpsiyon sonucu gazın serbestlik derecesi azalır. Adsorplanmış gaz daha düzenli bir duruma geldiği için entropide bir azalma olur. Diğer taraftan, gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani Adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (4.1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı da denilen Adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması Adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir [16,4].

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum Adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında Adsorpsiyon hızı da azalır.

En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri verebiliriz. Moleküler elekler (sentetik zeolitler), silika jeller, metal oksitleri ve bazı özel seramikler adsorplama gücü yüksek olan yapay adsorplayıcılardır [16].

4.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon, sadece basınçla bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla değişimini veren eğrilere “Adsorpsiyon İzotermi” denir. Bir Adsorpsiyon süreci en iyi izotermiyle anlaşılır. Adsorpsiyon izotermi adsorplanacak maddenin adsorbente eğilimini göstermek için gereklidir. İzoterm, sabit sıcaklık ve basınçta birim adsorbent kütlesindeki denge adsorplanan madde konsantrasyonunun karakteristik eğrisidir [16,21].

4.1.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (4.2)$$

ampirik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x; m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı, P; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Eş 2.2'nin logaritması alınırsa;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (4.3)$$

bulunur. Eğer yataya log P, ordinata da log x/m değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'yi, ordinatı kestiği nokta log k'yı verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k sabitleri belirlenebilir [16].

4.1.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak üretilmiştir.

Fiziksel adsorplamada moleküller, yüzeyde fiziksel kuvvetler tarafından tutulur. Bu adsorpsiyonlarda, adsorplanma ısıları düşük değerdedir. Adsorplanma sırasında yayılan bu ısılar, gazların yoğunlaşma ısılarına yakın değerlerdedir. Fiziksel adsorplanma ısılarının ölçülmesi ile yüzey alanları ve yüzeyin gözeneklilik derecesinin hesaplanması mümkün olabilmektedir. Aşağıdaki çizelgede karbon üzerinde adsorbe olan bazı gazların fiziksel adsorplanma ısıları görülmektedir [16].

Çizelge 4.1 Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları [14]

Gaz	Karbon Yüzeyindeki Fiziksel Adsorplanma Isısı (kcal/mol)
Hidrojen	0.91
Döteryum	0.95
Azot	2.80

Kimyasal adsorplanmada adsorbe olan moleküller yüzeyde valans kuvvetleri tarafından tutulmaktadır. Bu kuvvetler fiziksel Adsorpsiyon kuvvetlerinden çok fazladır. Her iki adsorplama için de birçok Adsorpsiyon izotermi türetilmiştir. Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplamanın tek molekülli tabaka halinde olduğunu düşünmüş ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak kendi adı ile bilinen ünlü denklemini türetmiştir. Langmuir'e göre P basıncındaki bir gazın yüzey ile adsorpsiyon dengesinde olduğu durumda yüzeyin bu gazla örtülü kesri θ ise, yüzeyin çıplak kesri $(1-\theta)$ olacaktır. Denge durumunda, v_1 adsorplama hızı sistemdeki gazın basıncı ve yüzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Çünkü gaz molekülleri ancak çıplak yüzeye çarparak adsorbe olabilmektedir. Öyle ise bu durumda adsorplama hızı

$$v_1 = k_1 P(1-\theta) \quad (4.4)$$

bağıntısı ile gösterilmelidir. Burada v_1 adsorplama hızı, P gazın basıncı, k_1 de bir sabittir. Yüzeyde tutulmuş gazın desorplanma hızı ise birim yüzeyin gaz molekülleri ile örtülü miktarı, yani θ ile orantılı olacağından;

$$v_{-1} = k_2 \theta \quad (4.5)$$

yazılır. Bu denklemde görülen v_{-1} desorplama hızı, k_2 ise desorplanma ile ilgili hız sabitidir. Denge halinde $v_1 = v_{-1}$ olacağından yukarıdaki bağıntılar birbirine eşitlenirse;

$$k_1 P(1-\theta) = k_2 \theta \quad (4.6)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_1/k_2 = b$ olmak üzere,

$$\theta = \frac{bP}{(1+bP)} \quad (4.7)$$

olur.

Adsorplayıcının kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \theta = \frac{V_m bP}{(1 + bP)} \quad (4.8)$$

olarak elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi alınarak;

$$V = V_m bP = k_1 P \quad (4.9)$$

Henry yasasına indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (4.10)$$

elde edilir. P/V nin P ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi 1/V_m yi, ordinatı kestiği noktada ise 1/(bV_m) yi verir. Eş. (4.8) ile Eş.(4.10) dan;

$$V_m = \frac{a}{b} \quad (4.11)$$

olacaktır, buradan ise Langmuir sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir. Langmuir izoterminden elde edilen V_m; molar hacim, N; Avagadro sayısı, S₀; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı;

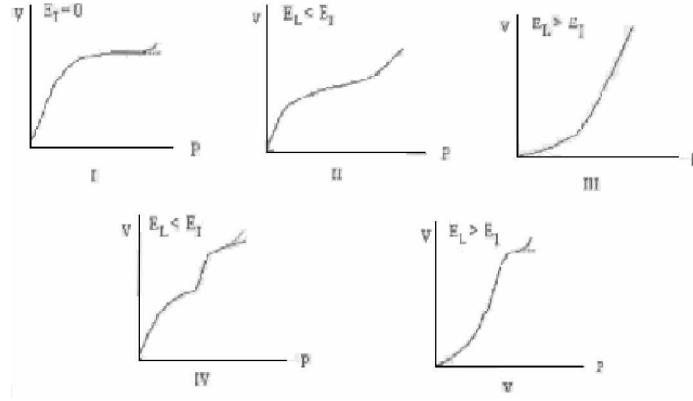
$$\sigma = \frac{V_m S_0 N_A}{22400} \quad (4.12)$$

ifadesi ile bulunabilir.

4.1.3. BET adsorpsiyon izotermi

Brunauer, bilinen örneklere göre beş çeşit izoterm ileri sürmüştür.

Şekil 4.3’de P_0 , adsorplanan maddenin doygun buhar basıncı, E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısıdır. Şimdi bu izotermi sırasıyla inceleyelim.



Şekil 4.3 Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm [14]

Tip I:

Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermiler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

Tip II:

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı E_1 dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler. ($E_2=.....=E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki tüm tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izoterminden hesaplanabilir.

Tip III:

Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük hallerde görülen ve az rastlanan adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 = 0,05-0,35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

BET denkleminin türetilmesine kaynak olan fiziksel bir model, bazı önemli varsayımlarla, daha sonraları Hill tarafından düzenlenmiş biçimiyle şöyle verilmiştir.

1. Katı adsorplayıcının yüzeyi üniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbirleri ile eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.

2. İlk tabakada adsorplanmış moleküller yerleşmiş olup yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.

3. Herbir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlar.

4. Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.

5. İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir. Adsorplayıcının çoğu, küçük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. Bet izoterm denklemi genellikle;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (4.13)$$

doğrusal biçimiyle kullanılır. Burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, V_m tek tabaka kapasitesidir. c ise, $E_1 - E_L = RT \ln c$ bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının bir ölçüsü olan bir sabittir. P/P_0 bağıl basınç değerine karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

Doğrunun eğimi $\left[\frac{(c-1)}{V_m c} \right]$, kayması ise $\left(\frac{1}{V_m c} \right)$ dir. Çok tabakalı

adsorpsiyon kuramı kinetik sıcaklığın altındaki sistemlere, yani buharlara

uygulanır, gazlara uygulanmaz. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek moleküllü adsorpsiyon cereyan eder. Tip IV ve Tip V izoterm eğrileri adsorplanan maddenin P_0 doymuş buhar basıncına doğru asimtotik olarak yaklaştığından bu durum kılcal bir yoğunlaşmanın cereyan ettiğini gösterir [14].

5. AZOT

5.1. Azotun Bulunduğu Yerler

Yegane azot ihtiva eden mineral kuzey Şili’de güherçilesi adı verilen sodyum nitrat (NaNO_3) yataklarıdır. Azot bileşiği olan bu mineral, endüstrinin birçok dallarında faydalandığı gibi, bilhassa gübre ve patlayıcı sanayiinde çok kullanılır.

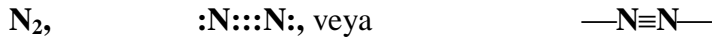
Herhangi bir topraktaki azot bileşiklerinin mevcudiyeti, gübre vazifesi görmesi bakımından çok önemlidir. Bitkiler topraktan azotu alarak kompleks azot bileşiklerini meydana getirirler. Bu kompleks azot bileşiklerine bitki proteinleri adı verilir.

Birçok bitkiler bileşik halinde bulunmayan azottan faydalanmadıklarından topraktaki bu azot bileşiklerinin meydana gelişi aşağıda belirtilen şekillerde olur;

1. bitkisel ve hayvansal organik maddelerin çürümeleri sonucu,
2. bitki köklerinde yaşayan bakterilerin atmosfer azotunu nitratla çevirmeleri ile,
3. şimşek çakması ile hava oksijeninin atmosfer azotuna etkilemesi sonucu meydana gelen bileşiklerin yağmur yolu ile toprağa karışması,
4. insanlar tarafından toprağa büyük miktarda ilave edilen gübre halindeki azotlu bileşikleri.

5.2. Azotun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Azot molekülü diatomik olup, her ne kadar yapı formülü tamamen tespit edilmemiş ise de, çoğunlukla kovalent bağ ile aşağıdaki şekilde ifade edilir:



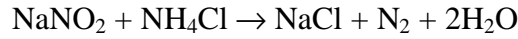
Serbest haldeki azotun en önemli kimyasal özelliklerinden biri de bu elementin kimyasal reaksiyonlara çok isteksiz girme eğilimi göstermesidir. Bunun başlıca sebebi ise, N_2 molekülleri arasında bulunan çok kuvvetli kovalent bağların molekülün atomlara ayrışmasını önlemektir.

Azot molekülü 2500-3000 °C'nin üstünde dahi azot atomlarına ayrışmaz. Hemen hemen inert (atıl) bir gazdır. Azot molekülündeki iki azot atomunun reaksiyona girebilmesini sağlayan gerekli enerji (aktivasyon enerjisi) çok yüksektir.

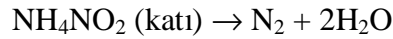
5.3. Elemanter Azotun (N₂) Hazırlanışı ve Kullanıldığı Yerler

Endüstride çok kullanılan azot gazı, ticari amaçlı sıvı havanın damıtılmasıyla elde edilir. Saf azotun elde ediliş, bir çok kimyasal reaksiyonlarla da sağlanabilir.

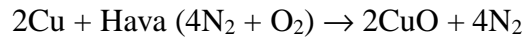
Örneğin, labaratuarlarda saf azot, doymuş sodyum nitrit çözeltisinin yavaş bir şekilde sıcak halde bulunan doymuş amonyum klorür çözeltisine ilave edilmesiyle elde edilir:



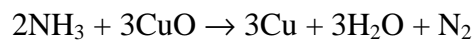
Çok saf halde azot amonyum nitrit gibi bazı azotlu bileşiklerin termal bozuşmasından elde edilir.



Labaratuarda azot, havayı kızgın bir bakır metalin üzerinden geçirmekle elde edilir.



Azotun diğer bir şekilde elde ediliş de amonyak gazının kızgın bakır oksit üzerinden geçirilmesiyle olur.



Azotun sıvı haldeyken soğuk oluşu onu vazgeçilmez ve emniyetli bir dondurucu ve soğutucu yapar. Normal şartlar altında kimyasal olarak reaksiyona girmez. Azot atmosferi altında yanma reaksiyonlarının yanı sıra bir çok kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi engellenebilir. Azot genel itibariyle;

- Kimyasalların depolanmasında, yanma ve patlamaların önlenmesinde,
- Tanker, tank ve boru hatlarının süpürülmesinde,
- Elektronik, kimya, cam, çelik ve demir dışı metal üretim işlemlerinde,
- Gıda dondurma, soğutma ve taşınmasında,
- Doku dondurma saklanması,
- Metallerin sıkı geçme işlemlerinde,
- Kimyasal ayıraç ve ayıraç taşıyıcı olarak,
- Malzeme gevrekleştirici olarak çapak giderme ve öğütmede,
- Meyve suyu ve meşrubat paketlemede,
- Malzemelerin ısı işlemleri, silo atmosferi ve gıda paketlemede kontrollü atmosfer oluşturmak amacıyla kullanılır [14].

6. ADSORPSİYON ENTALPİLERİNİN ve ENERJİLERİNİN BELİRLENMESİ

Adsorpsiyon entalpilerini bulmak için literatürde kullanılan metodlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

6.1. Adsorpsiyon Entalpilerinin Belirlenmesi

Adsorpsiyon entalpilerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden daldırma kalorimetresi yöntemi, faz dengesi yöntemi, gaz adsorpsiyon kalorimetresi yöntemi aşağıda verilmiştir.

6.1.1. Daldırma kalorimetresi yöntemi

Hidrasyon entalpileri daldırma kalorimetresi ile belirlenebilir [15]. Bu yöntemde; hidrasyon derecesinin bir fonksiyonu olarak hidrasyon integral entalpilerinin ölçümleri yapılır. Bir numune susuzlaştırılarak, cam tüp içine kapatılır ve daha sonra tüp kırılarak numune kalorimetre içerisindeki suya maruz bırakılır. Bu yöntemi kontrol etmede karşılaşılan bazı güçlükler vardır. Su içine daldırılırken numune içinde bulunan su miktarı bilinmelidir. Yoksa numune tarafından adsorplanan su miktarı tam olarak belirlenemeyebilir. Numune susuzlaştırılırken yapısında oluşabilecek bazı değişiklikler nedeniyle numune daldırıldığında tam kapasitesinde suyu tekrar adsorplayamayabilir. Bu yöntemin avantajlarından biri ise hidrasyon entalpisinin doğrudan ölçülebilmesidir.

Daldırma kalorimetresi adsorpsiyon enerjilerinin ölçülmesinde dolaylı bir ölçüm sağlar. Adsorpsiyon net molar integral enerjisi kuru katının daldırma enerjisinden elde edilebilir fakat diferansiyel enerjilerin değerlendirilmesi çok daha zordur. Bu durumda, adsorplayıcı yüzeyinin farklı ön kaplamalarından sonra birbirinden bağımsız bir çok adsorpsiyon ısı ölçümü yapılmalıdır. Bu yöntemde her ön kaplama noktası için yeni bir numune kullanılması gerektiğinden numune tüketen, ayrıca numunelerin her nokta için tartılması, gazların uzaklaştırılması gibi işlemlere ihtiyaç duyulduğundan zaman harcayan bir yöntemdir. Deney sırasında gerekli özen gösterildiğinde, özellikle düşük yüzey kaplamasında,

sonuçlar diğer yöntemlerle elde edilenlere göre çok daha doğru ve kesindir. Bir bakıma bu teknik gaz adsorpsiyon kalorimetresine göre çok daha az işlem gerektirir ve cihazlar uygulama açısından daha kullanışlıdır. Diğer metodlarda çabuk yoğunlaşan buharlar problem yaratırlar. Bu güçlükler daldırma enerjileri ölçümü ile önlenebilmektedir [3].

6.1.2. Faz dengesi yöntemi

Sabit bir hidrasyon durumunda $1/T$ ye karşı $\ln P$ verilerinin grafiğe geçirildiği izosterik yöntem ile yapılan faz dengesi ölçümlerinden hidrasyon entalpileri belirlenebilir. Bu doğrunun eğimi hidrasyon entalpisini verir. Gibbs serbest enerjisinden ve hidrasyon entropisinden aynı veriler termodinamik bir eşitliğe uygulanarak hidrasyon entalpileri elde edilebilir. Bu yöntemde karşılaşılan güçlüklerden bir tanesi hidrasyon entalpisini çıkarmak için verilerin yeterli olmasını gerektiren dolaylı ölçümlerdir. Bu yöntemin avantajları ise, bütün veriler için (yapıardaki tersinmez değişimlerden dolayı istenmeden oluşan ölçümler çıkartıldığında) dengeye gelebilme ihtimalinin artması, deney boyunca hidrasyon ölçümü yapabilme ve zeolit-su sisteminin termodinamik özelliklerinin belirlenebilmesidir.

6.1.3. Gaz adsorpsiyon kalorimetresi yöntemi

Hidrasyon entalpisi verileri, bir zeolit yatağını bir kalorimetre içinde değişik su buharı basınçlarına maruz bırakılarak elde edilir. Bu yöntemin bir dezavantajı dengeye ulaşmadaki kinetik sınırlamalardır. Yavaş kinetik gelişmeler hassas ve kararlı bir kalorimetre gerektirir.

Doğrudan lm yapmayı sağlayan yöntemin uygulanması için en önemli şartlar, duyarlı bir mikrokaleorimetre (tercihen ısı-akışı tipi) ve bununla uyumlu adsorplanan miktarın belirlenmesi için gerekli olan ekipmanlardır [3].

6.2. Adsorpsiyon Diferansiyel Entalpilerinin Belirlenmesi İçin Yöntemler

Adsorpsiyon diferansiyel entalpilerinin belirlenmesi için literatürde kullanılan bazı yöntemler şunlardır:

6.2.1. İzosterik yöntem

İzosterik yöntemin iki önemli özelliği şu şekildedir:

1) Diferansiyel adsorpsiyon entalpilerinin değerlendirilmesi için genel olarak basit ve uygulanabilen bir işlemdir.

2) Yüksek sıcaklıklarda daha az güvenilir olan kalorimetre yöntemlerinin tersine basınç arttıkça bu yöntemin güvenilirliği artar [3].

6.2.2. Kromatografik yöntem

Bu yöntemin avantajları şu şekildedir:

- 1) Prensipite düşük yüzey kaplamasında bile diferansiyel entalpi belirlenebilir.
- 2) Ölçümler hızlıdır ve standart cihazlarla çok geniş sıcaklık aralıklarında su tutma zamanı ölçümleri yapılabilir.
- 3) Düşük buhar basıncına sahip adsorbanlar çalışılabilir.

Değişik metodlarla elde edilen hidrasyon entalpisi verileri arasında önemli ölçüde değişiklikler olabilir. Bu farklılıkların sebeplerini Barrer ve Cram ve Young ve çalışma arkadaşları tartışmışlardır. Bu farklılıklar şöyle özetlenebilir:

- a) Farklı araştırmacılar hidrasyon entalpisi verilerini elde ederken hidrasyon sonucu olarak farklı doyumluk noktalarını kabul etmişlerdir. Örneğin Carey ve Bish 25°C de %100 bağıl nemlilik gibi bir doyumluk durumu kullanırken, Barrer ve Cram 25°C de %80 bağıl nemlilik ve Kiseleva ve arkadaşları (1996) 25°C de %50 bağıl nemlilik kullanmıştır. Yüksek bağıl nemlilik daha düşük hidrasyon molar entalpisine sebep olur çünkü daha az su molekülü entalpiye katkı yapar.

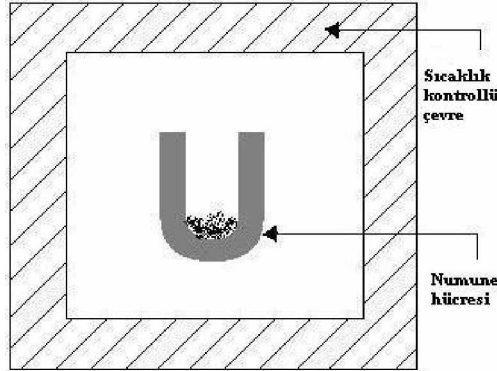
- b) Dehidrasyon konumlarının farklılığı hidrasyon entalpisini etkiler. Sadece bazı çalışmalar tersinmez yapı çökmeleri pahasına da olsa, tamamen dehidrasyonu kullanmışlardır. Tam dehidrasyon olmaması ihtimalini gözönünde bulundurarak çoğu çalışmada daha az şiddetli dehidrasyon koşulları kullanılmıştır. Numunelerin tamamen susuzlaştırılması koşulu başarıyla gerçekleştirilmezse, hidrasyon integral entalpsi değerleri daha az ekzotermik olur.
- c) Çoğu durumda katyon değiştirmiş numuneler tamamlanmamış değişimler nedeniyle alabilecekleri son denge durumunda değildir. Farklı yapıdaki farklı numuneler, farklı Al/(Al+Si) oranları ve farklı değişebilir katyon kompozisyonları hidrasyon entalpsi değerinin değişmesine sebep olur.
- d) Numunelerin su denge dağılımına sahip olmaması hidrasyon entalpisini etkiler. Düşük derecede hidrasyonda, kalan yüksek enerjili sorpsiyon konumları kalan su moleküllerinin denge dağılımı için hareket etmesini sınırlayabilirler. Bu durum hidrasyon entalpsi ölçümlerinin daha az ekzotermik olmasına sebep olabilir.
- e) Bazı ölçümlerin hidrasyon kapasitesinde tersinmez değişimlere uğramış numuneler üzerinde yapılması: hidrasyon integral entalpsi üzerine etkisi ölçülen metoda ve tersinmez değişimin entalpisine bağlıdır [3].

7. KALORİMETRE

Isı alış verişlerinin ölçülmesi için kullanılan cihazlara kalorimetre denir. Kalorimetrik ölçümler iki temel ilkeye dayanır:

1. Isı alış verişinde eşitlik ilkesi: İki cisim arasında yalnızca ısı alışverişi olduğu zaman, alınan ısı miktarı verilen ısı miktarına eşittir.
2. Tersinirlik ilkesi: Verilen koşullarda bir değişimi yapmak için gerekli olan ısı miktarı ters değişimdeki ısı miktarına eşittir.

Birçok kalorimetre karıştırıldığında sıcaklık dağılımı daha rahat sağlanabildiği için ısı tutucu olarak bir sıvı kullanmaktadır. Yaygın olarak, özellikle oda sıcaklığına yakın ölçümlerde su kullanılır. Fakat yüksek sıcaklıklarda farklı organik sıvılar da kullanılmıştır. Kalorimetrenin basit yapısal şeması Şekil 7.1'deki gibidir [3].



Şekil 7.1. Bir kalorimetrenin şematik gösterimi [3]

Bir ısılanma ısı ölçümünde, enerji, ısı etkisinin ölçülmesinden faydalanarak belirlenebilir.

Kalorimetrenin önemli parçaları, kalorimetre kabı, termometre, ısı yalıtkanlığını sağlayan kalorimetrenin etrafını saran ceket, karıştırıcı, numune kabı ve daldırma sıvısıdır.

Kalorimetre kabı : Kalorimetre yapısının içinde gümüş kaplamalı (Dewar kabı) bir kap vardır. İşlenebilir bir çeşit plastikten yapılan katman kalorimetre içeriğinin buharlaşmasını önlemek içindir. Kalorimetre kabı olarak Dewar Termos

Kalorimetre kabı kullanılırsa istenen özelliklerin tam olarak sağlanması için uygun bir ortam oluşturulmuş olur [20].

Ceket : Karıştırma işlemi parçacıkların dağılması, ıslanması ve sıcaklık dağılımının sağlanması için önemlidir. Kalorimetre içeriği, hızlı ve tam ıslanma sağlamak ve düzenli sıcaklık dağılımı sağlamak için karıştırılmalıdır. Fakat karıştırma işlemi önlenemeyecek şekilde kalorimetre içinde hesaba katılması gereken bir enerji oluşturur. Bu yüzden enerji değişimindeki belirsizliği en aza indirgeyecek şekilde kalorimetre içeriğini etkili bir şekilde karıştıracak bir karıştırıcı seçilmelidir.

Termometre : Termometre hassas ve duyarlı olmalıdır. Hassas ve küçük değişimlere duyarlı ölçüm alabilmek için genelde bir çeşit civa termometresi olan Beckmann termometresi kullanılır. Beckmann termometresi çok küçük sıcaklık aralıklarında çok hassas ölçümler alınabilmesini sağlar. Böylelikle 6 °C gibi küçük sıcaklık aralıklarında yüksek duyarlılıkta sıcaklık değişimi tayin edilebilir. Ölçüm alınacak sıcaklık aralığını belirlemek için bir miktar civa ısıtılarak bir başka civa deposuna aktarılır ve ölçüm alınacak depoda sadece o sıcaklık için gerekli miktarda civa bırakılır. Buna bağlı olarak termometreden okunan değer gerçek sıcaklık değeri değil sadece bağıl bir sıcaklık değeridir. Beckmann termometresi sıcaklık değişimlerinin 0.001 °C gibi bir doğrulukta belirlenebileceği bir termometre çeşididir. Bu termometre çeşidi Şekil 7.2.'de görülmektedir [3].



Şekil 7.2. Beckmann termometresi [3]

Karıştırıcı : Numunenin hızlı ve tam olarak ıslanması ve her tarafta homojen bir sıcaklığın elde edilmesi için kalorimetrenin içeriği karıştırılmalıdır. Bu karıştırma işlemi kalorimetre için ekstra bir enerji girdisini beraberinde getirir. Bunun için en iyi karıştırıcı, en az enerji gerektirendir [20].

Numune kabı : Kapatılmış cam balon veya başka bir numune kabı arasında tercih yapılır. Bazı numune kapları bir tıkaç ile kolayca kapatılır veya civa mühür ile kaplanarak sıvı altına yerleştirilir. Deney daha sonra tıkaçı çekerek kabı tersdüz edip boşaltarak veya bütün kalorimetreyi çevirerek başlatılır. Başka bir yol pellet halindeki numuneyi alttan ve üstten polimer film ile koruyarak sıvının üzerinde bir tüpe yerleştirmektir. Daha sonra bir çubuk yardımı ile pelleti tüpten dışarı iterek deney başlatılabilir. Bir başka yöntemde, bir kalorimetre içine konulan paslanmaz çelik bir kap içindeki numunenin gazı uzaklaştırıldıktan sonra kap kaplanır ve civa ile kapatılır. Daldırma sıvısı civanın üzerinden püskürtülür, hücre kapatılır ve civa mühür yardımı ile sızdırmayacak şekilde ayarlanır ve mikrokalerimetre içine konur. Termal dengeye ulaşıldığında, kabı daldırma sıvısı içine iterek deney başlatılır. Numune ve sıvıyı ayırmak için ince metal levha kullanmak da mümkündür ya da basit olarak vakum altında tutulan numunenin üzerine sıvının bir vana kullanılarak akıtılması da mümkündür.

Daldırma sıvısı : Numunenin yüzeyini çalışabilmek için, sıvı katıyı çözmemelidir ve herhangi bir kimyasal etkileşme meydana gelmemelidir. Daldırılacak sıvıyı seçerken göz önünde bulundurulması gereken noktalar amaca göre değişecek şekilde şunlardır;

- a) Çalışılacak katı ile ıslanma özellikleri
- b) Polarlık, moleküler boyut ve şekil
- c) Daldırma sıcaklığındaki doyumluk buhar basıncı
- d) Buharlaşma entalpisi

Son iki niceliğin küçük olması tercih edilmelidir. Böylelikle balon içindeki boşluktaki buharlaşma sonuçlarının kalitesini etkilemez. Daldırma sıvısının saflığı çok önemlidir; eğer numune polar değilse ise (örneğin bir alkan) herhangi bir polar safsızlık (alkol, su) daldırma kalorimetresinin sonuçlarını önemli ölçüde etkiler [3].

8. ISLANMA ISISI VE KULLANIM ALANLARI

Bir katı reaksiyona girmediği bir sıvı içine daldırıldığı zaman belirli miktarda ısı açığa çıkar. Adsorplandığı gazlardan arıtılmış katı bir numunenin sıvıya daldırılmasıyla açığa çıkan ısıya “ıslanma ısısı“denir. Bu ıslanma ısısı, katı yüzeyi üzerinde sıvı moleküllerinin adsorplanmış bir katman oluşturmasıyla ilgilidir. Bir katının farklı sıvılara ıslanma ısıları genelde farklıdır. Çünkü ıslanma ısısı, hem katının sıvı için uygun yüzey alanına hem de katı yüzeyi ile daldırma sıvısı arasındaki özel etkileşmelere bağlıdır [18,3].

Islanma ısısı yardımıyla numunenin yüzey reaktifliği, iç yüzey enerjisi, ıslanabilirliği, katyon değişim enerjisi gibi özellikleri incelenebilir. Ayrıca ıslanma ısısından yararlanarak numune yüzeyinin aktif bölgelerinin topografisi ve numune bileşenlerinin ıslanma diferansiyel ve integral ısılarını da belirlemek mümkündür [18].

Islanma ısısının meydana geliş sebebi üzerine çeşitli görüşler öne sürülmüştür. Fakat bunlardan hangisinin esas etken olduğu tam olarak açıklanamamıştır. İleri sürülen görüşlere göre;

- a) Sıvı moleküllerin katı yüzeylerinde adsorbe edilmesi sonucu adsorbe olan moleküllerin hareketlerinin azalması, bunun sonucu adsorbe olmayan ve çözültide kalan moleküllerin enerjilerinin artması,
- b) Kılcal borularda sıvının adsorbe edilmesi sonucu meydana gelen sıkışma,
- c) Adsorbe eden yüzey ile adsorblanan sıvı arasında meydana gelen reaksiyon,
- d) Adsorbe edilen iyonların hidrasyona uğramaları,

ıslanma ısısının meydana gelmesine sebep olan en önemli faktörlerdir [3].

8.1. Islanma Isısı ve Adsorpsiyon Arasındaki İlişki

Daldırma entalpisi, ΔH_i , bir katının içinde çözünmediği ya da reaksiyona girmediği bir ıslanma sıvısı içine atıldığı zaman, sabit sıcaklıkta oluşan entalpi değişimi olarak tanımlanır [3].

Gazlardan arıtılmış bir numunenin sıvıya daldırılması işlemi ekzotermik bir işlem olduğundan ΔH_i pozitif bir nicelik olarak ele alınabilir [17].

Islanma ısısı ΔH_i ,

$$\Delta H_i = H_L + H_{SO} - H_S \quad (8.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada,

H_{SL} : Adsorplanmış sıvı bulunduran katının, sıvıya daldırılmasıyla oluşan reaksiyon entalpisi,

H_L : Katı tarafından adsorplanan sıvının entalpisi,

H_{SO} : Vakumda gazlardan arıtılmış katının, diğer deyişle, adsorplanmış filim taşımayan katının sıvıya daldırılmasıyla oluşan reaksiyonun entalpisi.

Katının adsorplandığı gazlardan tamamen arıtılması ve sıvının katı yüzeyine nüfuzu tam olarak gerçekleşemeyeceğinden denklem 8.1 ancak ideal durumlar için geçerlidir [18].

Daldırma deneylerinden, önce katının yüzeyinden vakumla gaz uzaklaştırılmış ise, daldırma entalpisi temel olarak aşağıdaki etkenler ile değişir :

1. *Katı yüzeyinin büyüklüğü* : Belirli bir sıvı-katı sistemi için daldırma entalpisi uygun olan yüzey alanı ile artar.
2. *Sıvı ve katı yüzeyinin kimyasal doğası* : Katı yüzeyi ile sıvı arasındaki özel etkileşmeler daldırma entalpisinin artmasına sebep olur. Örneğin, polar bir yüzey polar bir sıvı ile ıslatıldığı zaman daldırma entalpisini arttırır.
3. *Katının gözenek özelliği* : Daldırma sıvısının moleküler boyutu, gözeneklerin boyutlarına yakın olduğu zaman, artan etkileşme daldırma entalpisinin artmasına sebep olur. Fakat gözeneklerden daha büyük boyutlarda olan moleküller istenilen miktarda yüzeye ulaşamayacaktır ve azalan etkileşme daldırma entalpisinin azalmasına sebep olur. Bu nedenle farklı moleküler boyutlardaki daldırma sıvılarının kullanımını katının gözenek boyut dağılımının belirlenmesine olanak sağlar. Moleküllerin ve gözeneklerin şekilleri de önemlidir. Benzen gibi düzlemsel bir molekül

0,37 nm genişliği civarındaki yassı gözenekleri ıslatabilir fakat aynı boyutlardaki silindirik gözeneklere giriş yapamaz.

Herhangi bir gelişmiş yüzey özelliğine sahip olmayan karbon moleküler elekler ve aktif karbonlar gibi benzer yüzey kimyasına sahip katıların, çeşitli moleküler boyuttaki sıvılar içinde daldırma ısı ölçümleri bu maddelerin gözenek boyut dağılımı hakkında bilgi verir. Polar yüzeyler analiz edilirken, hem daldırılacak sıvının yüzey ulaşılabilirliği hem de katı yüzeyi ile sıvı molekülleri arasındaki özel etkileşmeler daldırma ısısının toplam değerinde etkili olurlar.

Eğer doğru kullanılırsa, daldırma kalorimetresi çok yönlü, hassas, kesin; ve gözenekli katıların, tozların karakterizasyonu için bir çok avantajı olan bir yöntemdir. Yüzey alanında , yüzey kimyasında ve gözeneklerde oluşacak herhangi bir değişim daldırma enerjisindeki değişim ile sonuçlanmaktadır. Daldırma kalorimetresi hassas ve nicel olduğundan ve de teknik uygulama açısından çok zor bir yöntem olmadığından bütün analizler için kullanılabilir. Fakat daldırma enerjisi ölçümleri genellikle gaz absorpsiyon ölçümlerine göre daha az kullanılmaktadır.

Belirli bir sıvı- katı sisteminin daldırma entalpisi ile katının yüzey alanı arasında ilişki kurmaya dayalı ilk girişimler Harkins ve arkadaşları tarafından başarılmıştır. Bu yaklaşıma göre daldırma entalpisi sıvının içindeki elverişli yüzey alanı ile doğrudan orantılıdır.

$$-\Delta H_i = S (-h_i) \quad (8.2)$$

Burada $-h_i$ ($J.m^{-2}$), sıvı-katı sisteminin karakteristiği olan yüzeyel daldırma entalpidir. Böylelikle, eğer sıvı-katı sistem için daha önceden Δh_i hesaplanırsa bir sıvıya daldırma entalpisinde , bir katının yüzey alanı hesaplanabilir. Dolayısıyla çalışılacak numuneninkine yakın yüzey kimyasına sahip bir referans maddesi kullanılmalıdır. Fakat yüzey kimyası bilinmeyen katılar kullanıldığında ve bu yüzey kimyası daldırma entalpisinin şiddetini büyük oranda etkileyecek ise herhangi bir referans maddesi seçilmesi doğru olmaz.

Denoyel ve arkadaşları (1993) daldırma kalorimetresi yardımıyla mikrogözenekli katıların toplam alanının belirlemek için yöntem kullanmışlardır. Karbon içeren bir yüzeyin çeşitli sıvılardaki yüzeyel daldırma entalpisini, Δh_i , bir referans madde kullanarak belirlemişlerdir. Bu yolla, daldırma sıvısı için elverişli

yüzey alanı ile daldırma entalpisinin basit olarak orantılı olduğu göz önüne alınır, mikrogözeneklerin ve dışyüzeyin karakteri, mikrogözeneklerin şekli ve büyüklüğü hesaba alınmaksızın farklı sıvılar için elverişli yüzey alanlarını Eşitlik 8.2 yardımıyla elde etmişlerdir.

Polar sıvılarda daldırma kalorimetresi çalışmaları katı yüzeylerin tanımlanmasına farklı bir bakış açısı getirmektedir. Burada katı yüzeyindeki aktif merkezler ile sıvı molekülleri arasındaki özel etkileşmeler önemli rol oynamaktadır. Farklı polaritelere sahip daldırma sıvılarında oluşan daldırma entalpilerinin karşılaştırılması ile katıların yüzey özellikleri hakkında bilgi sahibi olunabilir [3].

Toprak ve kil mineralleri, sudan başka alkol ve diğer organik sıvılarla da temas getirildiği zaman ısı açığa çıkar [17].

Yüzey oksijen gruplarının rolü, su kullanılması durumunda daha açık bir şekilde görülmektedir. Grafit ve aktif karbonun su içine daldırma entalpileri benzen ve metanol ile elde edilenlere göre daha düşüktür. Bu da karbon yüzeyinin hidrofobik (su sevmeyen) karakterini göstermektedir. Karbon yüzeyinde oksijen merkezlerinin olmaması durumunda suyun karbon konumları ile etkileşmesi, karbon yapısındaki pozisyonundan bağımsız olacak şekilde aynıdır [3].

8.2. Islanma Isısı İle İlgili Çalışmalar

Daldırmanın enerjik uygulamaları 1822'de Poulet'in suda çözünmeyen bir katının suya daldırılmasının ölçülebilir ekzotermik bir olay olduğunu gözlemlemesine dayanmaktadır. Islanma ısı ölçümleri, katıların çalışılmasında ilk olarak Mitscherlich tarafından 1899 yılında uygulanmıştır [20]. Daha sonra 1934 yılında Janert yeni bir teknik ve aletler önermiş ve bir dizi ölçümler yapmıştır. Gözenekli ve gözenekli olmayan malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesi için adsorpsiyon ölçümleri ve daldırma kalorimetresi kullanımı ile birçok çalışma yapılmıştır.

Harman ve Fraulini 1940 yılında kaolinitin özelliklerini parçacık boyutunun bir fonksiyonu olarak belirleme çalışmasında Janert tarafından 1934 yılında önerilen yöntemi kullanarak ıslanma ısını belirlemişlerdir.

Mitscherlich ve çalışma arkadaşları (1956) toprak nem miktarı ile ıslanma ısısı arasındaki ilişkileri incelemek için yaptıkları araştırmalarda topraktaki su miktarı arttıkça ıslanma ısısının arttığını bulmuşlardır. Yine aynı araştırmacılar yüzey alanı ile ıslanma ısısı arasında çok yakın bir ilişki bulunduğunu belirtmişlerdir.

Barrer ve Cram ve Coughlan ve Carroll, değişen katyon tipi, yapı tipi, Al/Si oranı gibi hidrasyon enerjisini etkileyen faktörlerin daldırma kalorimetresi çalışmalarını geniş çaplı yürütmüşlerdir. Barrer ve Cram katyon yarıçapının artması ile zeolitin birim gramı başına düşen hidrasyon entalpisinin daha az ekzotermik olduğunu göstermişlerdir. $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ ve $Mg^{+2} > Ca^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2}$ iki değerlikli sıra, tek değerlikli sıraya göre daha ekzotermik daldırma entalpisi sonuçları verir [3].

Van Olphen (1969), 9,3 Å gözenek boyutlu Mg- Vemikulit için hidrasyon ısısını 232 J/g olduğunu görmüştür. Gözenek boyutu 14,3 Å olduğunda da 1,65 J/g olduğu sabtanmıştır.

Mevcut olan araştırmalar ara plaka bölgelerinin doymasından sonra şişmiş vemikulit'in rehidrasyonunda tekrar adsorpsiyonunun dış yüzeylerde meydana geldiğini göstermektedir [15].

1978 yılında Partyka ve çalışma arkadaşları farklı kimyasal doğalara sahip ve yüzey alanları 0.6 ile 129 m²g⁻¹ onbir adet tozdan elde ettikleri sonuçların ışığı altında tozların yüzey alanlarının belirlenmesinde Harkins ve Jura yöntemini uygulamak için daldırma kalorimetresi yöntemini ve daldırma sıvısı olarak da su kullanmışlardır. Ardından Takasaka (1980) ve çalışma arkadaşları sıcaklık sensörü kullanarak aynı deneyi tekrarlamışlardır [3].

Yörükoğulları ve arkadaşları Bigadiç yöresine ait doğal zeolit tüfü ve killerin ıslanma ısılarını kalorimetrik olarak belirlemişlerdir. Bu numunelerin katyon değişim kapasiteleri (meq/100g) olarak sodyum asetat ve metilen mavisi adsorpsiyonunu tayin ederek numunelerin ıslanma ısılarıyla katyon değişimi ilişkisini belirlemişlerdir. Ayrıca, bu numunelerin ıslanma ısılarından yararlanarak yüzey alanları da (m²/g) cinsinden tayin etmişlerdir [3,18].

Adsorpsiyon kalorimetresi ile mineral tozların yüzey alanlarının belirlenmesi için yaptıkları çalışmada Tickner ve çalışma arkadaşları (1990)

0.095 ile 81 m^2g^{-1} gibi bir aralıkta çalıştıkları BET yüzey alanı ile adsorbsiyon entalpisi arasında empirik bir ilişki belirlemişlerdir ve teknik işlem görmemiş kaya ve mineral tozların yüzey alanlarını belirlemede kullanmışlardır.

1991 yılında Gal ve arkadaşları zeolitlerde adsorblayıcı-adsorblanan etkileşmelerini incelemek için daldırma ısısı ile geniş çaplı bir araştırma yapmışlardır ve modifiye zeolitlerin 1-bütanol, propiyonik asit, su, benzaldehit ve nitrobenzen içinde daldırma ısılarını kalorimetrik olarak ölçerek zeolit yüzeyle adsorblanan polar moleküller arasındaki etkileşme enerjilerinin yorumlanmasında kullanmışlardır. Sonuç olarak daldırma ısısının adsorbentlerin karakterizasyonunda kullanılmasının yararlı olacağına karar vermişlerdir.

1997 yılında Carey ve Bish Ca^{+2} , Na^+ , K^+ ile iyon değiştirmiş doğal klinoptilolitlerin ıslanma ısılarını %2'den %85'e kadar değişen aralıkta su içeren numuneler üzerinde izotermal daldırma kalorimetresi kullanarak ölçmüşlerdir. Islanma ısısı değerleri Ca-klinoptilolit > Na-klinoptilolit > K-klinoptilolit şeklindedir. Islanma ısısı ölçümleri 1996 yılında Carey ve Bish'in aynı numunelerle termogravimetrik çalışmaları ile belirledikleri hidrasyon entalpisi sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Islanma ısısı verileri hidrasyon entalpisi değerlerine benzerdir fakat daha küçük genliktedir ve termodinamik özelliğin doğrudan ölçülmesini temsil ettiğinden dolayı daha doğru ve daha kesin sonuç verdiği düşünülmektedir.

Yörükoğulları ve Çelik'in 2001 yılında yaptıkları çalışmada doğal ve modifiye zeolitlerin ıslanma ısılarının tayini çalışılmıştır. Çeşitli normalitelerde K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonik formları hazırlanan doğal klinoptilolitin ıslanma ısısının zeolit yapıya giren katyon cinsine bağlı olarak $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$ şeklinde değiştiği ve normalitelerin artması ile ıslanma ısısının arttığı belirlenmiştir.

2002 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada çeşitli tozların Denoyel ve arkadaşları tozların ıslanmasını incelemek için iki ayrı yöntem kullanmışlar ve tozların su ve organik buharlarla ıslanmasına örnekler vermişlerdir [3].

Suzuki ve arkadaşları sepiyolit, MCM41 ve sentetik allophone gibi inorganik gözenekli materyallerin hidrasyon entalpilerini ölçmüşler ve bu verileri A-tipi zeolit için elde edilenler ile karşılaştırmışlardır [19].

9. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmalarda, Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından sağlanan Eskişehir'in Gümüşkonak (Sepiyolit1) ve Ayvalı (Sepiyolit2) yörelerine ait doğal sepiyolitleri kullanılmıştır. Deneyleerin ilk aşamasında kullanılacak numuneler karakterize edilmiştir. Karakterize edilen parçacık halindeki numuneler ısıtmalı yığın yöntemi ile değişik normalitelerdeki HCl çözeltileri içerisinde yıkanmıştır. Bu numunelerin ıslanma ısılarının belirlenebilmesi için Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları tarafından geliştirilen kalorimetre düzeneği kullanılmıştır. Numunelerin ıslanma ısılarının tayini için gerekli kalorimetre sabiti sodyum karbonatın çözünme ısısından yararlanılarak bulunmuştur. Bu kalorimetre sabiti kullanılarak numunelerin ıslanma ısıları belirlenmiştir.

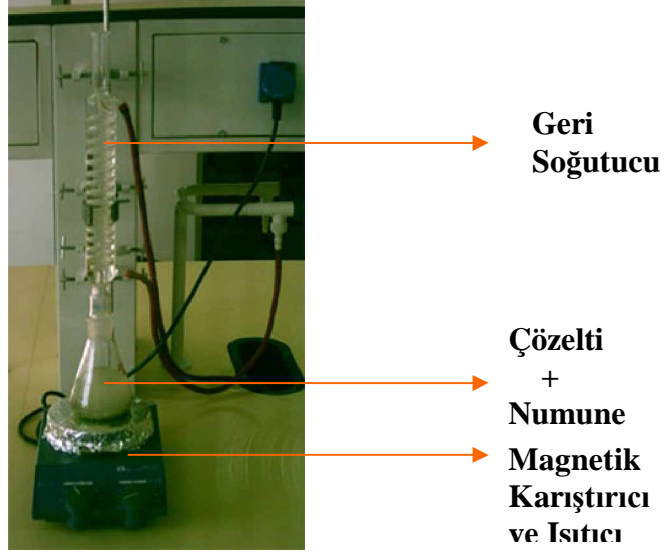
İkinci aşamada azot gaz adsorpsiyonu sonucu çoklu nokta BET özgül yüzey alanları tespit edilmiştir.

9.1. Doğal Sepiyolitlerin H⁺ Formlarının Hazırlanması

Farklı yörelere ait doğal sepiyolitlerin HCl formlarının hazırlanması için 100 ml'lik 0,1N; 0,2N; 0,5N ve 1N'lerde HCl çözeltileri hazırlanmıştır.

Hazırlanan sepiyolit örneklerinden her bir çözelti için 10'ar gram hassas terazide tartılarak alınmıştır. 10g sepiyolit örneği ile 100ml'lik asit çözeltileri sırayla geri soğutmalı erlen içerisinde konulmuştur.

Erlen Şekil 9.1'de gösterilen sistemdeki gibi manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine konulmuş 3,5 saat 98 °C ısıtılarak karıştırılmıştır.



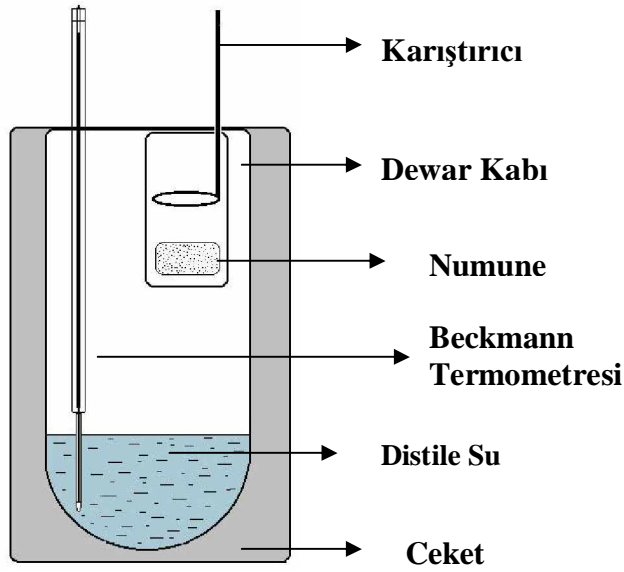
Şekil 9.1. Geri soğutuculu, manyetik karıştırıcılı ısıtma sistemi

Bu işlem sonucunda çözeltiler süzülerek elde edilen numuneler, kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile 5 defa yıkandıktan sonra 110 °C sıcaklıktaki etüvde 16 saat boyunca kurutulmuştur.

9.2. Kalorimetre

Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları ile tarafımızdan geliştirilen kalorimetre düzeneğinde amaç, aktiflenmiş numunelerin su ile teması ile oluşan ekzotermik reaksiyon sonucu ortaya çıkan ısı miktarını belirlemektir.

Şekil 9.2’de görülen kalorimetre; Dewar kabı, ısı yalıtımını sağlayan ceket, karıştırıcı ve hassas ölçüm yapılabilmesini sağlayan Beckmann Termometresinden oluşmaktadır.



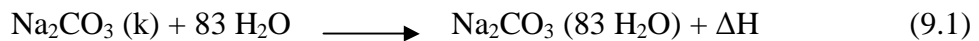
Şekil 9.2. Kalorimetrenin şematik gösterimi [3]

9.2.1. Kalorimetre sabitinin tayini

Su ve numune arasında oluşan ısı veren tepkime sonucu açığa çıkan ısı, kalorimetre ve suya dağılır. Suyun sıcaklığının 1 °C yükselmesi için gerekli olan ısı miktarı belli olup, kalorimetrenin sıcaklığının 1 °C yükseltecek kalori miktarının belirlenmesi gerekir.

Kalorimetre sabitini belirlemek için cam bir kaptaki 15 gram kadar Na_2CO_3 ısıtılarak susuz Na_2CO_3 elde edilir. İçinde silika jel bulunan bir desikatörde bir gün oda sıcaklığına gelmesi için bekletilir. Na_2CO_3 'nün kristal dönüşümlerinin olmadığı bir sıcaklıkta çalışmak için Dewar kabına 47 °C civarında 200 ml distile su konur. Ön periyot sıcaklığı ve numune daldırıldıktan sonra son periyot sıcaklığı okunur. Çizilen grafik yardımı ile sıcaklık yükselmesi belirlenir.

Katı Na_2CO_3 'nün oda sıcaklığı ile Dewar kabındaki suyun sıcaklığı arasındaki ortalama özgül ısı 0.25 J/g °C dir. Deneyde kullanılan maddeye göre;



Reaksiyonunun entalpisi $\Delta H = -28,842 \text{ kJ/mol}$ dır.

$$\frac{m}{M_A} = m(T_2 - T_0)C_1 + C_C \Delta T \quad (9.2)$$

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ miktarı})}{106} = m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ miktarı})(T_2 - T_0)C_1 + C_C \Delta T \quad (9.3)$$

Burada, C_C ; $J/^\circ\text{C}$ cinsinden kalorimetre sabiti, m ; g cinsinden Na_2CO_3 miktarı, T_0 ; $^\circ\text{C}$ cinsinden oda sıcaklığı, T_1 ; $^\circ\text{C}$ cinsinden suyun ilk sıcaklığı, T_2 ; $^\circ\text{C}$ cinsinden suyun son sıcaklığı, ΔT ; $(T_2 - T_1)$ sıcaklık farkı, C_1 ; Na_2CO_3 ortalama özgül ısı, M_A ; Na_2CO_3 molekül ağırlığıdır.

Eşitlik 9.4 ve çizilen grafik yardımı ile kalorimetre sabiti C_C tayin edilir (Yörükoğulları 1985).

Kalorimetre sabitini belirlemek amacı ile yapmış olduğumuz çalışmada elde edilen değerler;

$$m = 8.8 \text{ g}$$

$$T_0 = 21.4 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$M_A = 106$$

$$C_1 = 1.04 \text{ J/g }^\circ\text{C}$$

Kalorimetredeki suyun kütlesi = 200 ml alınmıştır.

Numune atılmadan önce Dewar kabı içindeki suyun sıcaklığı belli bir değerde sabitleşinceye kadar ölçülerek bu sıcaklık değerleri kaydedilmiştir. Daha sonra $m=8.8$ g karbonat atılarak 5 s aralıklar ile sıcaklık ölçümü alınmaya devam edilmiştir. Bu zaman dilimindeki en yüksek sıcaklık değeri alınarak son periyot sıcaklığı belirlenmiştir. İlk periyot ve son periyot sıcaklıkları arasındaki fark ile ΔT değeri bulunmuştur. Bu değer Eşitlik 9.3' de yerine konarak kalorimetre sabiti hesaplanmıştır. Bu işlem 6 kez tekrarlanıp, elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması kullanılan gerçek kalorimetre sabiti değerini vermiştir. Böylelikle kalorimetre sabitinin güvenilirliği sağlanmıştır. Elde edilen kalorimetre sabiti değerleri sırasıyla Çizelge 9.1'de verilmiştir.

Çizelge 9.1. Kalorimetre sabiti değerleri

$C_{c1} = 1026,458 \text{ J}^\circ\text{C}$	$C_c \text{ ortalama} = 1095,907 \text{ J}^\circ\text{C}$
$C_{c2} = 1177,930 \text{ J}^\circ\text{C}$	
$C_{c3} = 1007,487 \text{ J}^\circ\text{C}$	
$C_{c4} = 1059,788 \text{ J}^\circ\text{C}$	
$C_{c5} = 1117,922 \text{ J}^\circ\text{C}$	
$C_{c6} = 1185,862 \text{ J}^\circ\text{C}$	

9.3. Farklı Yörelere Ait Doğal Sepiyolitlerin ve H^+ Formlarının Islanma Isılarının Tayini

Islanma ısısı deneyleri yapılmadan önce deney sonuçlarını etkileyebileceği düşünülerek numunelerin % nem analizleri yapılmıştır. numuneler etüvde kurutulduktan sonra mümkün olduğunca nem kapması engellenmiştir.

9.3.1. Numunelerin nem oranlarının belirlenmesi

Numunelerin ıslanma ısıları ölçülmeden önce numunelerin % nem içerikleri, Ohaus Marka MB45b model nem analizöründe yapılmıştır. (Şekil 9.3) Ohaus halojen nem analizörü, herhangi bir malzemenin içindeki nem miktarını yaklaşık olarak tayin etmek için kullanılmaktadır. Cihaz termogravimetrik yöntemle çalışmaktadır. Numunedeki bağıl nem oranı, ısıtılarak kurutulan numunenin ağırlık kaybından tanımlanır. Öncelikle nem tayini yapılacak numunenin ilk ağırlığı belirlenir. Daha sonra numune, halojen kurutucu ile hızlı bir şekilde ısıtılır. Kurutma işlemi tamamlandıca numunenin % nem içeriği ekranda görülür. Nem analizörü cihazında, önemli olan ısıtma oranıdır. Nem analizöründe bulunan halojen kurutucu birimi, bu cihazı diğer termogravimetrik yöntemlerden (etüv, infrared, mikrodalga) farklı kılmaktadır. Halojen kurutucu daha kısa sürede en büyük ısıtma gücüne ulaşmayı sağlamaktadır. Böylece numunenin ısıtılma hızı arttığında, kurutma işlemi daha kısa sürede tamamlanmaktadır [3].



Şekil 9.3. Nem analizörü

Bu cihaz ile bütün numunelerin ıslanma ısıları belirlenmeden önce % nem analizleri yapılmıştır. Nem oranının ıslanma ısısını etkilediği bilindiğinden nem oranı yüksek olan numuneler ile çalışılmamıştır.

Her bir numuneden 1 g alınarak 110 °C de yapılan % nem analizi verileri, Çizelge 9.2’de verilmiştir.

Çizelge 9.2. Numunelerin % nem oranları

Nem Oranı	Sepiyolit1	Sepiyolit2
Saf	% 3,32	% 1,74
0,1 N HCl Modifiye	% 3,04	% 2,46
0,2N HCl Modifiye	% 2,21	% 2,49
0,5N HCl Modifiye	% 2,79	% 3,85
1N HCl Modifiye	% 5,37	% 2,70

9.3.2. Numunelerin ıslanma ısılarının belirlenmesi

Sepiyolit numunelerinin ıslanma ısılarının tayini Şekil 9.4’deki düzenek kullanılarak yapılmıştır. 110 °C de etüvde kurutulan numuneler 10 g’lık paketler

haline getirilmiştir ve nem kapmaması için, içinde silikajel bulunan bir desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Dewar kabı içine 200 ml distile su konulmuştur. Bütün sistemin sıcaklık dengesine ulaşması için 8 saat beklenmiştir.



Şekil 9.4. Kalorimetre

Numune atılmadan önce ve numune atıldıktan sonraki sıcaklıklar Beckmann Termometresi yardımı ile hassas olarak okunmuştur. Sepiyolit numunesinin su ile teması ile oluşan sıcaklık yükselmesi belirlenerek daha önce bulunan kalorimetre sabiti de kullanılarak Eşitlik 9.4 yardımı ile ıslanma ısısı bulunmuştur.

$$\Delta H_i = \frac{C_c \Delta T}{m} \quad (9.4)$$

Burada m, numunenin kütlesi olup her zaman 10 g alınmıştır, C_c ; kalorimetre sabiti ise;

$C_c = 1095,907 \text{ J/}^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 9.3. İslanma ısısı tayini için sıcaklık farkı

ΔT (°C)	Sepiyolit1	Sepiyolit2
Saf	0,825	0,49
0,1N HCl Modifiye	0,925	0,55
0,2N HCl Modifiye	0,99	0,56
0,5N HCl Modifiye	0,98	0,63
1N HCl Modifiye	1,02	0,89

Çizelge 9.4. Numunelerin ıslanma ısıları

İslanma Isısı (J/kg)	Sepiyolit1	Sepiyolit2
Saf	90,36910 ³	53,67 10 ³
0,1N HCl Modifiye	101,352 10 ³	60,264 10 ³
0,2N HCl Modifiye	108,475 10 ³³	61,360 10 ³
0,5N HCl Modifiye	107,398 10 ³	69,029 10 ³
1N HCl Modifiye	111,762 10 ³	97,518 10 ³

9.4. Gaz Adsorpsiyon Analiz Cihazı

Nova 2200 marka hızlı gaz sorpsiyon analiz cihazının (Şekil 9.5) çalışma teorisi kısaca şu şekilde açıklanabilir.

Sıvı azotun içerisine kısmen dalmış boş bir numune hücresinin, T_a sıcaklığında bir manifoldtan transfer olan V_M hacminde azot gazının mol sayısına n dersek;

$$n = n_c + n_w \quad (9.5)$$



Şekil 9.5. Nova 2200 yüksek hızlı sorpsiyon analiz cihazı

Burada, n_c ; hücrenin soğuk bölgesine transfer olan gazın mol sayısı, n_w ise hücrenin sıcak bölgesine transfer olan gazın mol sayısıdır.

Eşitlik (9.5)'i basınç, sıcaklık ve hacim cinsinden yazarsak;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P_C V_C}{PT_C} + \frac{\Delta P_W V_W}{RT_W} \quad (9.6)$$

şekline dönüşür. Burada, ΔP_M hücreye gaz transferi olduğunda manifold basıncındaki değişimdir. Numune hücresinin soğuk ve sıcak bölgeye ait olan basınçtaki değişimi $\Delta P_W = \Delta P_C + \Delta P$ olursa Eşitlik (9.6) şu şekilde dönüşecektir;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_C}{T_C} + \frac{V_W}{T_W} \right) \quad (9.7)$$

Numune hücresinin soğuk ve sıcak bölgeleri arasında bir sıcaklık gradyanı olduğundan dolayı hücre içindeki gazın hacmi sanki soğuk ve sıcak bölge tarafından paylaşılarak bölgeler arasında sonsuz bir gradyant varmış gibi davranır, yani ara sıcaklıkların olmayışı hesaplamaların hatasız olduğunu gösterir.

Eşitlik (9.7) soğuk bölgedeki ideal olmayan gaz faktörü için yeniden düzenlenirse;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C (1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (9.8)$$

elde edilir. Burada, P hücre içindeki basınç, α ise ideal olmayan gaz faktörüdür. Örneğin azot gazı için bu değer $6,6 \times 10^{-5} \text{ torr}^{-1}$ 'dir.

Soğuk bölgenin hacmi V_C , hücre içine numune konduğunda azalacaktır. Burada V_C yerine $M_s \rho_s^{-1}$ yazıldığında, (M_s ve ρ_s sırasıyla numunenin kütlesi ve yoğunluğudur.) Eşitlik (9.8) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{(V_C - M \rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (9.9)$$

Manifolttaki bulunan gazın mol sayısı n_A Eş (9.9)'a eşit olacaktır.

$$n_A = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C (1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (9.10)$$

Aynı şekilde numune hücresinde numunenin bulunduğu fakat adsorpsiyonun olmadığı zaman aynı hücre basıncının oluşması için manifoldtaki gazın mol sayısı;

$$n_B = \frac{\Delta P}{R} \left(\frac{V_W}{T_W} + \frac{(V_C - M \rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (9.11)$$

olacaktır. Eş.(9.10)'den Eş. (9.8) çıkarılırsa;

$$n_B = n_A - \frac{\Delta P (M\rho^{-1})(1+\alpha P)}{R T_C} \quad (9.12)$$

Standart sıcaklık ve basınçtaki (STP) gaz hacimlerine uyması için Eşitlik (9.12) yeniden düzenlenirse;

$$V_A = V_B - \frac{\Delta P M \rho^{-1} (1 + \alpha P) 273,16}{760 T_C} \quad (9.13)$$

şekline dönüşür.

Kullanıcı numunenin, kütle veya yoğunluğunu Nova 2200 destekleyici programı “Nova Data Reduction Package” ile bu temel bantlar kullanılarak tekli ve çoklu nokta BET ile Langmuir özgül yüzey alanı, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri, Langmuir izotermeleri, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk tayini belirleyebilir [14].

9.5. Sepiyolitlerin Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması

Brunauer- Emmet- Teller (BET) metodu genellikle katı materyallerin yüzey alanlarının bulunmasında oldukça kullanışlıdır. Aşağıda verilen BET denkleminde;

$$\frac{1}{W[(P/P_0) - 1]} = \frac{1}{W_M C} + \frac{C - 1}{W_M C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (9.14)$$

W; bir P/P_0 bağıl basıncında adsorplanmış gazın ağırlığı, W_M ise çok tabakalı yüzeyi örten gazın ağırlığıdır. C sabiti birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi ile adsorplanan maddenin yoğunlaşması enerji arasında eksponansiyel bir bağıntıya karşılık gelir. BETC sabiti olarak da nitelendirilir.

BET denklemine göre azot gazının birçok katı üzerinde adsorpsiyonu sonucunda P/P_0 değerine karşı $1/[W(P/P_0) - 1]$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi;

$$s = \frac{C-1}{W_M C} \quad (9.15)$$

$$i = \frac{1}{W_M C} \quad (9.16)$$

ise doğrunun kayma miktarıdır. W_M Eş.(9.15) ve Eş. (9.16)'dan şu sonuca varılabilir:

$$W_M = \frac{1}{s+i} \quad (9.17)$$

W_M bulunduğundan sonra ikinci adım, BET metoduna göre yüzey alanının hesaplanmasıdır. Adsorplanan molekülün kesit yüzey alanı A_{CS} , Nova 2200'ün hafızasına önceden girilmiştir. Numunenin toplam yüzey alanı S_t ;

$$S_t = \frac{W_M N A_{CS}}{M} \quad (9.18)$$

denklemlerle bulunur. Bu denklemde N ; avagadro sayısı ($6,02 \cdot 10^{23}$ molekül/mol) ve M ise adsorplanan gazın molekül ağırlığıdır.

Özgül yüzey alanı, toplam yüzey alanının numunenin ağırlığına bölünmesiyle elde edilir.

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (9.19)$$

Tekli nokta BET metoduyla yüzey alanı ölçümlerinde sadece tek bağıl basınç değeri kullanılır. Genellikle azot adsorpsiyonunda C değeri, BET

denkleminde kaymanın sıfır olduğu varsayılırsa, oldukça büyük bir değer alınır. Buna göre BET denklemi Eş. (9.14) indirgenildiğinde;

$$W_M = W \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (9.20)$$

şekline dönüşür.

Adsorplanmış N_2 gazının miktarı sadece tek bağıl basınç değerinde ölçülerek çok tabaka kapasitesi W_M ; Eş. (9.20) ve ideal gaz denklemi yardımıyla hesaplanır.

$$W_M = \frac{PVM}{RT} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (9.21)$$

Tekli nokta için toplam yüzey alanını ise Eş.(9.18) yardımıyla hesaplamak mümkündür.

$$S_t = \frac{PVNA_{CS} \left(1 - P/P_0\right)}{RT} \quad (9.22)$$

Yukarıdaki temel denklemlere ve sistemin bu denklemlere dayalı çalışma teorisine bağlı olarak numunelerin tekli ve çoklu nokta BET yüzey alanları tespit edilir ve izoterm eğrileri çizilir. Bunun için öncelikle yüksek hızlı volumetrik Adsorpsiyon cihazının analiz kurgusunun yapılması gerekir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon için 9 nokta seçilir. Seçilen tüm noktalar Adsorpsiyonda artan, desorpsiyonda ise azalan sırada olmalıdır. Noktalar arasındaki minimum bağıl basınç, 0,025 ile 0,1 arasında bir değer olmalıdır. İkinci aşama ise adsorplanan gaza uygun olarak gaz parametrelerinin girilmesidir. Bu parametreler sırasıyla gazın molekül ağırlığı ($g \text{ mol}^{-1}$), yoğunluğu ($g \text{ cm}^{-3}$), tesir kesiti ($^{\circ}A^2 \text{ molekül}^{-1}$), ideal olmayan düzeltme faktörü (mm-Hg) ve P_0 değeri ile (mm-Hg) ile soğutucunun banyo sıcaklığıdır. Analiz kurgusu tamamlandıktan sonra ağırlığı ve yoğunluğu bilinen numune hücreye konularak cihazın analiz istasyonuna

yerleştirilir. Soğutucu olarak kullanılan dewar kabında bulunan $-195,8$ °C ($77,4$ K) sıcaklığındaki sıvı azotun seviyesi de kontrol edildikten sonra ekrana numunenin yüzey alanı ($m^2 g^{-1}$) gelecektir. Cihazdan “Nova Data Reduction” programının yüklü olduğu bilgisayara veri aktarımı yapılarak analizi yapılan numunenin bu program tarafından tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları ve izoterm eğrileri çizilir.

9.6. Bet Özgül Yüzey Alanları

Eskişehir’in Gümüşkonak (Sepiyolit1) ve Ayvalı (Sepiyolit2) yörelerine ait doğal sepiyolit numunelerinin Nova 2200 marka hızlı gaz sorpsiyon analiz cihazı ile yapılan analizlerinin sonuçları Çizelge 9.5’de verilmiştir.

Çizelge 9.5.Doğal sepiyolitlerin yüzey alanları

Numune Adı	Çoklu Nokta BET Yüzey Alanı (m^2/g)	BET Korelasyon Sabiti
Doğal Sepiyolit 1	255.519	0.999395
0,1N HCl+ Sepiyolit 1	289.512	0.999314
0,2N HCl+Sepiyolit 1	291.733	0.999981
0,5N HCl+Sepiyolit 1	238.304	0.999878
1N HCl+Sepiyolit 1	363.612	0.999858
Doğal Sepiyolit 2	153.207	0.999179
0,1N HCl+Sepiyolit 2	126.432	0.999249
0,2N HCl+Sepiyolit 2	136.649	0.999805
0,5N HCl+Sepiyolit 2	175.795	0.999230
1N HCl+Sepiyolit 2	218.761	0.999438

10. SONUÇ ve YORUM

Eskişehir'in Gümüşkonak (Sepiyolit1) ve Ayvalı (Sepiyolit2) yörelerine ait doğal sepiyolit ve bu sepiyolitlerin asitle aktive edilmiş formları üzerinde yapılan çalışmalarda şu sonuçlara varılmıştır.

Doğal sepiyolitler su ile temas ettiğinde ısı veren bir reaksiyon olduğu gözlenmiştir. Meydana gelen sıcaklık yükselmesi tarafımızdan geliştirilen kalorimetre düzeneği yardımı ile ölçülerek sepiyolitlerin ıslanma ısıları bulunmuştur.

Farklı yörelerden alınan doğal sepiyolitlerin saf hallerinin ıslanma ısıları karşılaştırıldığında en büyük değer $90,369 \cdot 10^3$ J/ kg ile Gümüşkonak yöresinden alınan sepiyolit, H^+ formları arasında da en büyük değeri yine $111,762 \cdot 10^3$ J/kg ile 1N H^+ formundaki Gümüşkonak yöresinden alınan sepiyolit vermiştir. Çalışmalarda aynı zamanda doğal sepiyolitlerin ve değişik konsantrasyonlardahazırlanan (0,1N; 0,2N; 0,5N ve 1N) H^+ formlarının azot gaz adsorpsiyonu ile özgül yüzey alanları belirlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada (Fernandez-Alvarez, 1972), % 5'lik HCl çözeltisi ile sepiyoliti muameleye tabi tutulduğunda sepiyolitın yüzey dokusunda 10 \AA ' den küçük porların tahrip olarak 10-50 \AA arasındaki por yüzdesinin arttığını ve buna bağlı olarak da sepiyolitın yüzey alanında belirgin bir artış olduğunu tespit edilmiştir [2]. Gümüşkonak yöresine ait doğal sepiyolitlerin ve H^+ formlarının özgül yüzey alanları, Ayvalı yöresine ait doğal sepiyolit ve H^+ formlarının özgül yüzey alanlarına göre yüksek çıkmıştır. Bu ölçümlerde en büyük değeri $363,612 \text{ m}^2/\text{g}$ ile 1N H^+ formundaki Gümüşkonak yöresine ait doğal sepiyolit vermiştir.

Gümüşkonak yöresine ait doğal sepiyolit 0,5N'e kadar olan H^+ formlarının özgül yüzey alanları arasında belirgin bir farklılığın olmadığı gözlenmiştir. Buradan, bu çeşit sepiyolitlerin 0,5N üstündeki HCl ile muamelesi sonucu gözenek çaplarının arttığı ve dolayısıyla özgül yüzey alanlarında belirgin bir artışın olduğu görülmüştür. Ayvalı yöresine ait doğal sepiyolit ise, 0,2N üstündeki asit konsantrasyonları ile muamelesi sonucu özgül yüzey alanlarında belirgin bir artışın olduğu saptanmıştır.

1990 yılında yapılan bir çalışmada [18] bentonit türü killerde teorik olarak hesaplanan yüzey alanı $800 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. İslanma ısısı yardımıyla elde edilen yüzey alanı bu değerden küçük çıkmıştır.

Sepiyolit üzerinde yapılan deneyler sonucunda çeşitli yörelerden alınan doğal sepiyolit numunelerinin yüzey alanlarının artmasıyla ıslanma ısısı değerlerinin de arttığı görülmektedir.

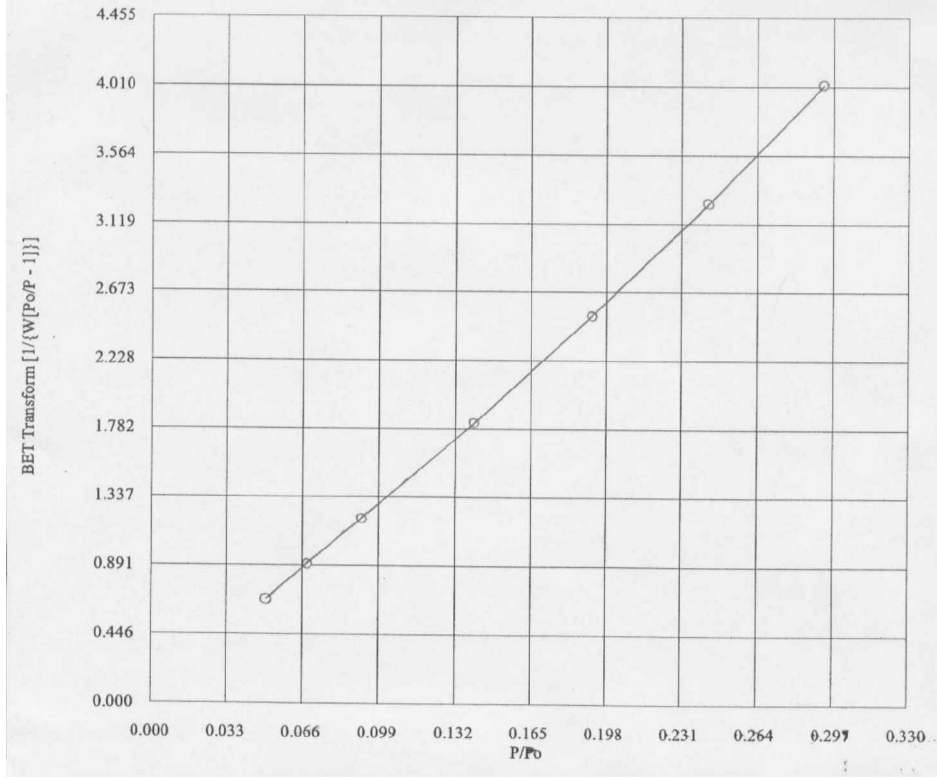
KAYNAKLAR

- [1] SARIKAYA, Y., *Killerin Fizikokimyasal İncelenmesi*, Mahmut Sayın Kil Mineralleri Sempoyumu, Bildiriler, Adana, Türkiye, (1991)
- [2] SABAH, E. ve ÇELİK, M. S., *Sepiyolit*, Dizgi: RADAR Grafik& Tasarım; Baskı ve Cilt: İnci Ofset; Afyon, (1998)
- [3] ATALAN, G., *Bazı Yerli Doğal Zeolitlerin İslanma Isısı Tayini ve Kullanım Alanları*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2004).
- [4] ALBAYRAK. F., *Yöresel Killerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2003).
- [5] Government Industrial Research Institute ve MTA Genel Müdürlüğü, *Report of Internatinoal Research and Development Cooperation ITIT Project*, No.90-1-5, JAPAN, (1993)
- [6] SAKA, A. H., *Minerolojik Analizlerde X- Işınları Toz Kırınım Yönteminin Temel Prensipleri ve Labaratuvar Şartlarının standardizasyonu*, MTA Genel Müdürlüğü MAT Dairesi Başkanlığı Mineroloji Araştırmaları Koordinatörlüğü, Ankara, (1997)
- [7] KURT, H. ve ARIK, F., *Mineroloji*, Atlas Yayın Dağıtım, (2003)
- [8] ÖNEM, Y., Sanayi Maddeleri, 263-266, MTA, (1997)
- [9] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, *Genel Endüstri Mineralleri*, Ankara, (2001)
- [10] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammeddeler Alt Komisyonu, *Çimento Hammeddeleri ve Yapı Malzemeleri Çalışma Grubu Raporu*, Cilt-1, (1996)
- [11] AKINCI, Ö., *Seramik Killeri ve Jeolojisi*, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara, (1963)
- [12] İRKEÇ, T. ve KIRKOĞLU, M., Ankara- Beypazarı- Uşakköy Yaylası Civarında Bulunan ÖİR-3726 (AR-39913) No.lu Sepiyolit Ruhsat Sahasına Ait Maden Jeolojisi Raporu, Ankara, (1993)

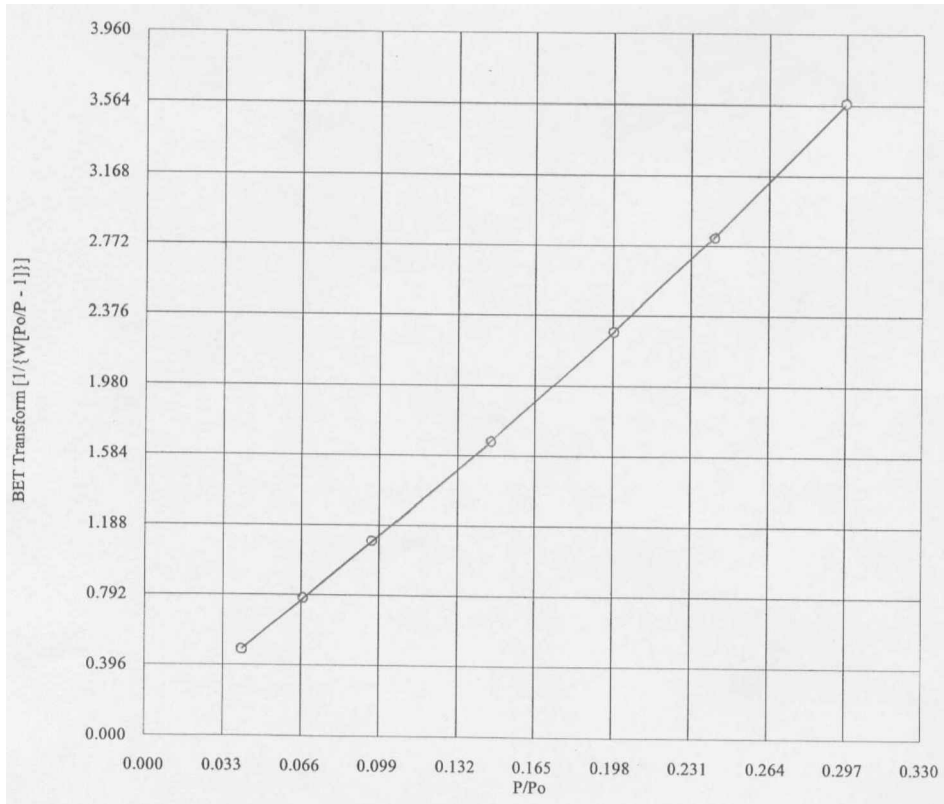
- [13] GENÇOĞLU, H., *Eskişehir –Sivrihisar –Oğlakçı Köyü ÖİR: 5877 No’lu Sepiyolit Sahasına Ait Maden Jeolojisi Raporu*, Ankara, (1996)
- [14] GÖKHAN, E., *Sepiyolitın Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2003).
- [15] DOEGE, T., *Das Industrimineral Vermiculit- Einfluß der Rohstoffmineralogie auf die De- und Rehydratation bei der Herstellung von Hochtemperaturdämmstoffen*, Doktora Tezi, Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2002)
- [16] YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:988, Eskişehir, 58s, (1997)
- [17] ÇELİK, E., *Bazı modifiye zeolitlerin ıslanma ısılarının belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (2001).
- [18] YÖRÜKOĞULLARI, E., ORHUN, Ö., İNEL, O. ve KAYIKÇI, N., *Doğal Zeolit ve Bazı Yöresel Killerin Islanma Isıları ve Katyon Değişim Kapasitelerinin Tayini*, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi, **C.VI(2)**, (1990).
- [19] PETROVA, N. MİZOTA, T., STANİMİROVA, Ts., Kirov G., *Hydration entalpy of hydrotalcite low_ temperature metaphases*, J. Mineral. Petrol. Sci. (2002)
- [20] ANDERSON, D.M., *Heat of Immersion*, Methods of Soil Analysis Part –1 Physical and Mineralogical Methods Second Edition (Ed: Klute, A.), Wisconsin, Amer. Soc. Agronomy Inc., 969-984, USA (1986).
- [21] DAVIDSON, J.H. ve McMURRY, P.H., *Adsorption*, Ders Notları, ME 5115 (2000)
- [22] <http://www.umn.edu/academics/classes/soil2125/img/12>
- [23] <http://pubs.usqs.gov>
- [24] <http://www.maden.org.tr>
- [25] SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara, 633-653, (1993)

- [26] ÇETİNTAŞ, E., *Sorkun Çömlekçi Killerinin Döküm Çamurlarında Kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, (1999)
- [27] KUŞÇU, M., *Endüstriyel Kayaçlar ve Minetaller*, Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın no: 10 Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Isparta, (2001)

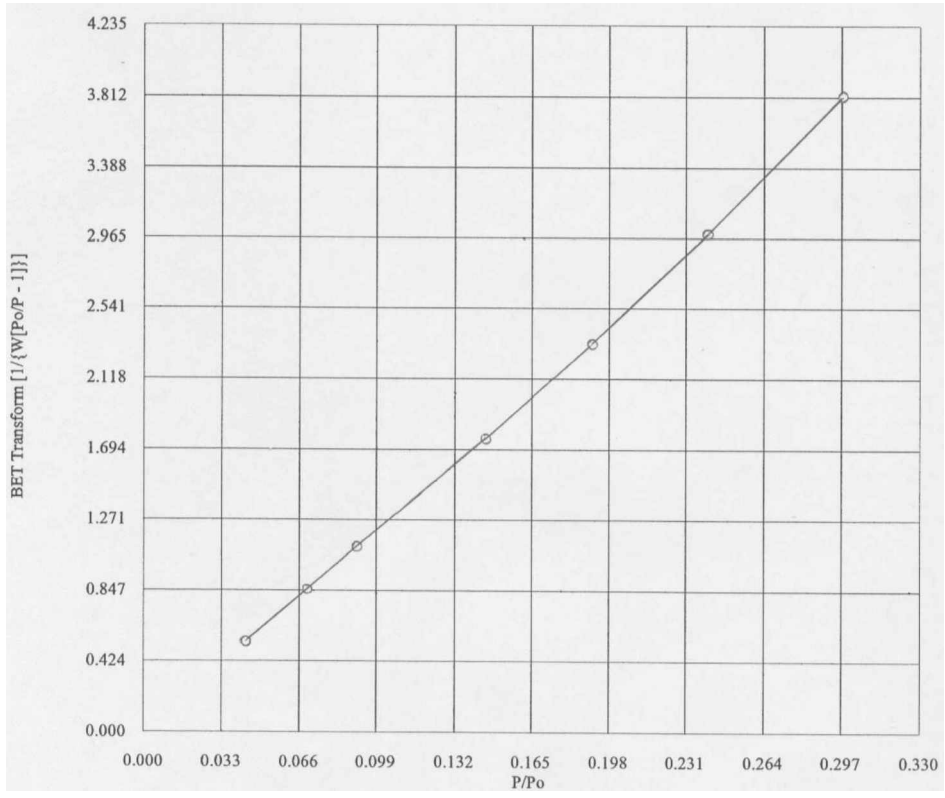
EKLER



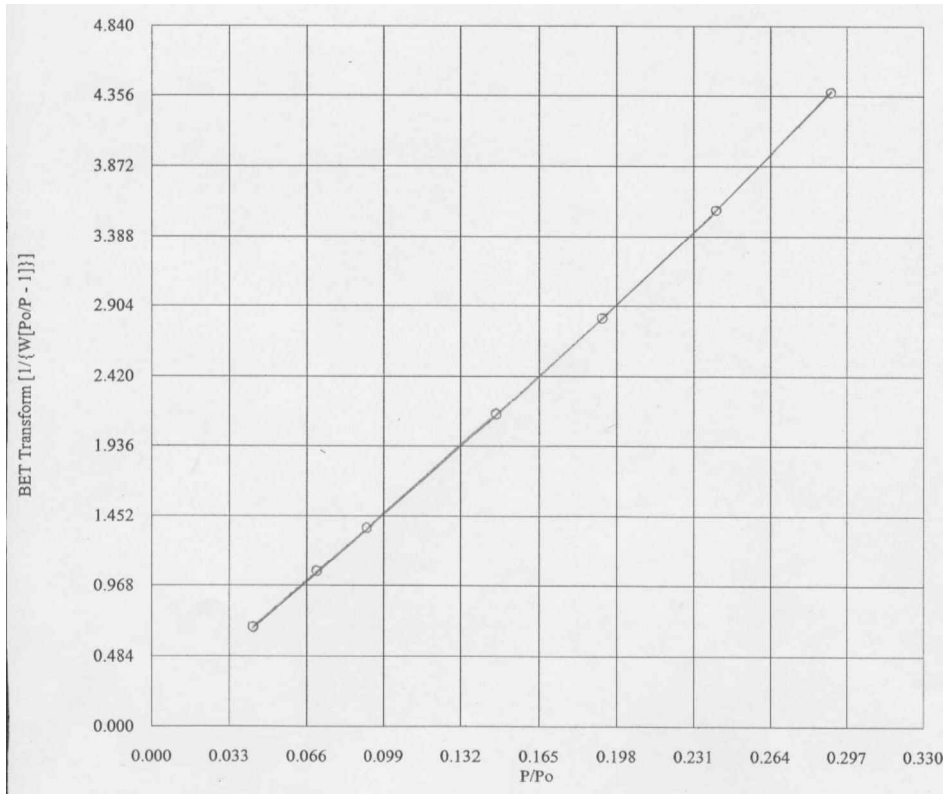
Şekil E.1 Doğal Sepiyolit1'in Çoklu Nokta Bet eğrisi



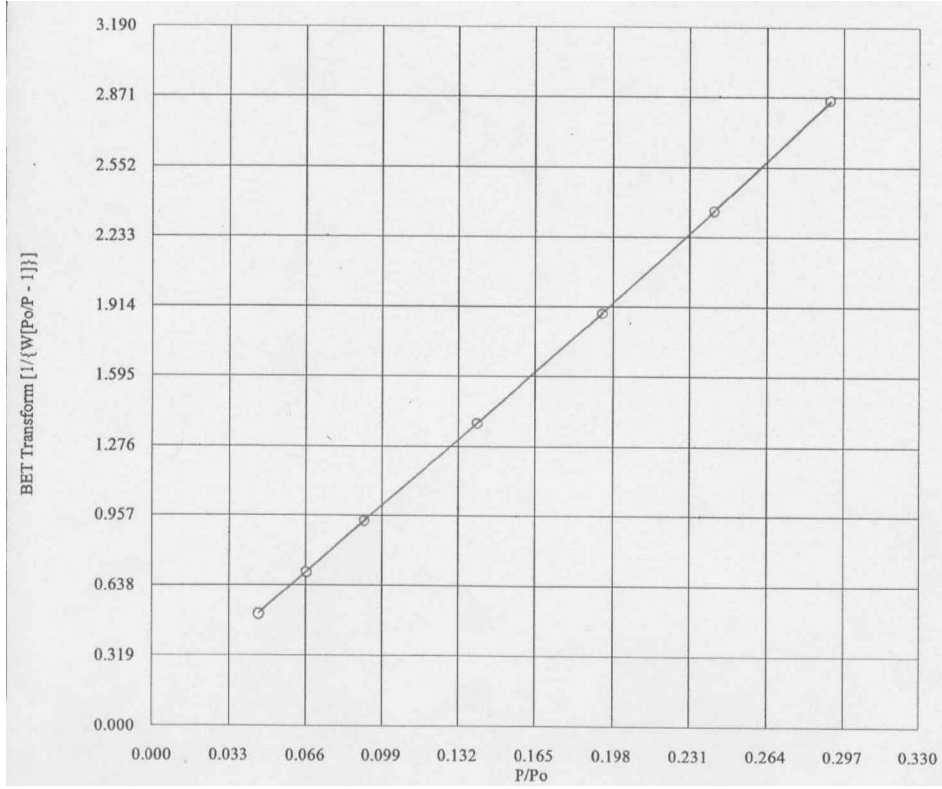
Şekil E.2 Sepiyolit1'in 0,1N H⁺ formunun Çoklu Nokta Bet eğrisi



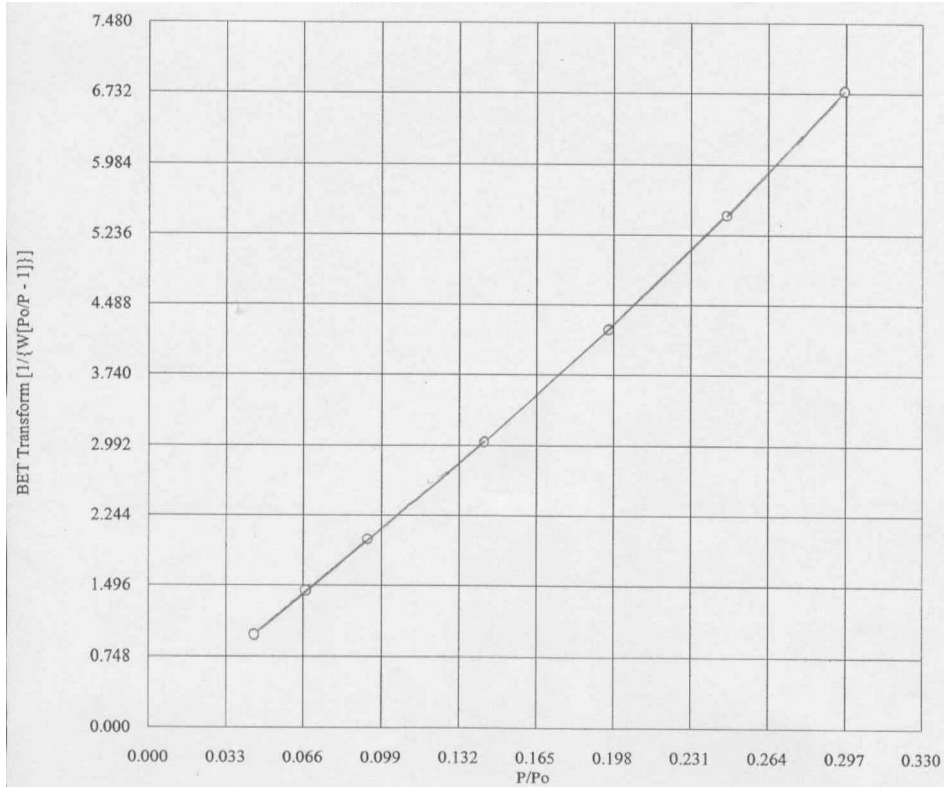
Şekil E.3 Sepiyolit1'in 0,2N H⁺ formunun Çoklu Nokta Bet eğrisi



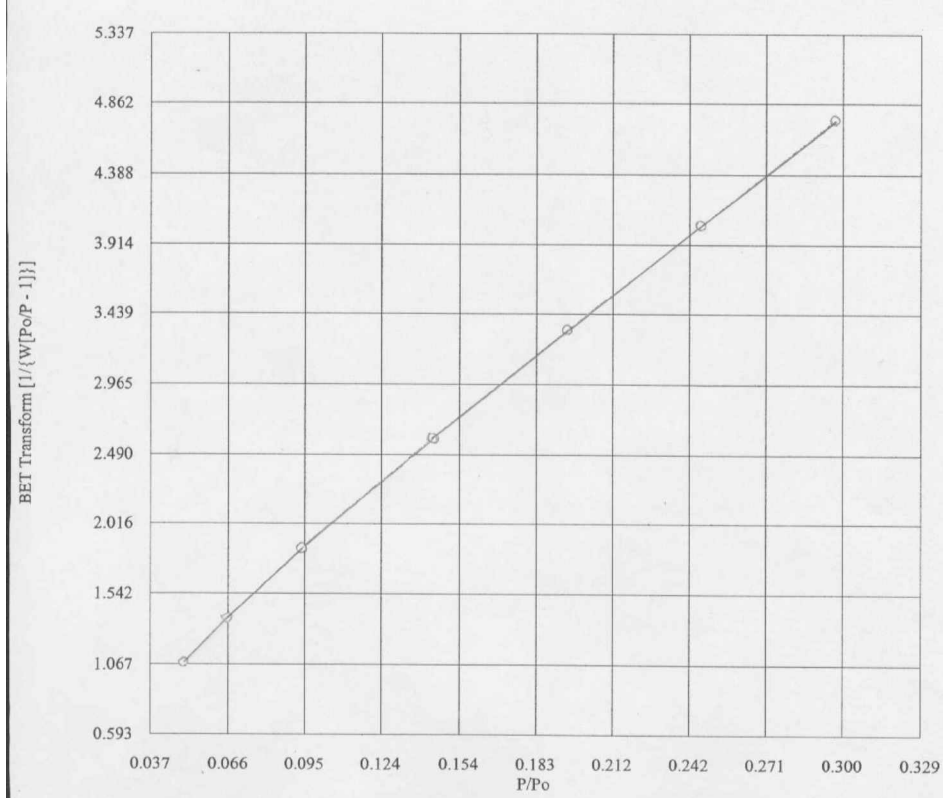
Şekil E.4 Sepiyolit1'in 0,5N H⁺ formunun Çoklu Nokta Bet eğrisi



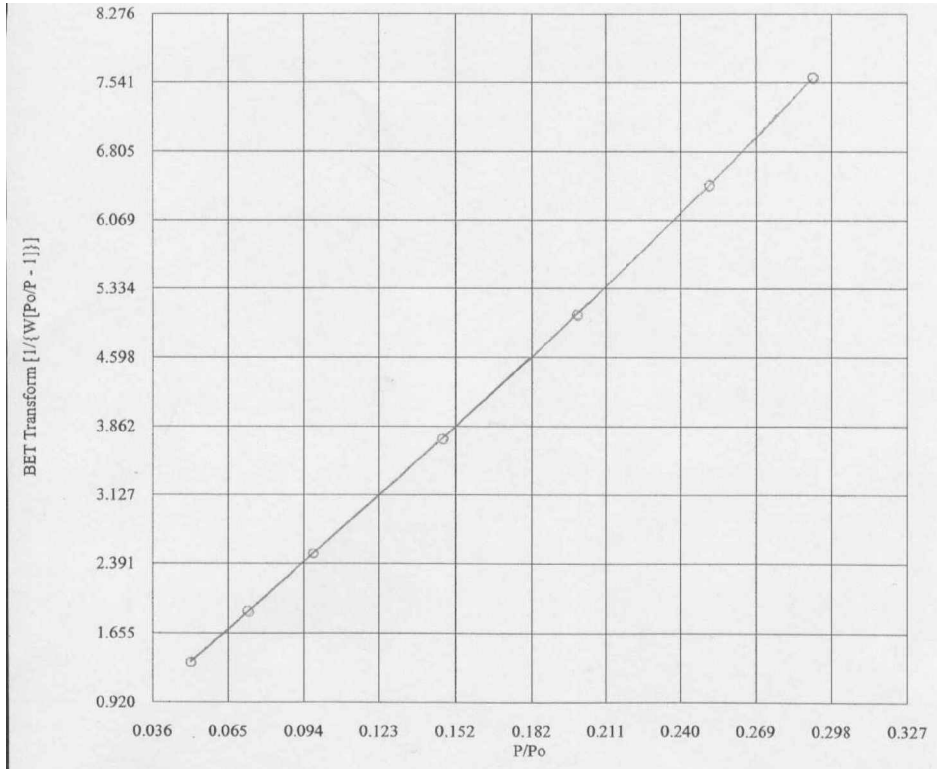
Şekil E.5 Sepiyolit1'in 1N H⁺ formunun Çoklu Nokta Bet eğrisi



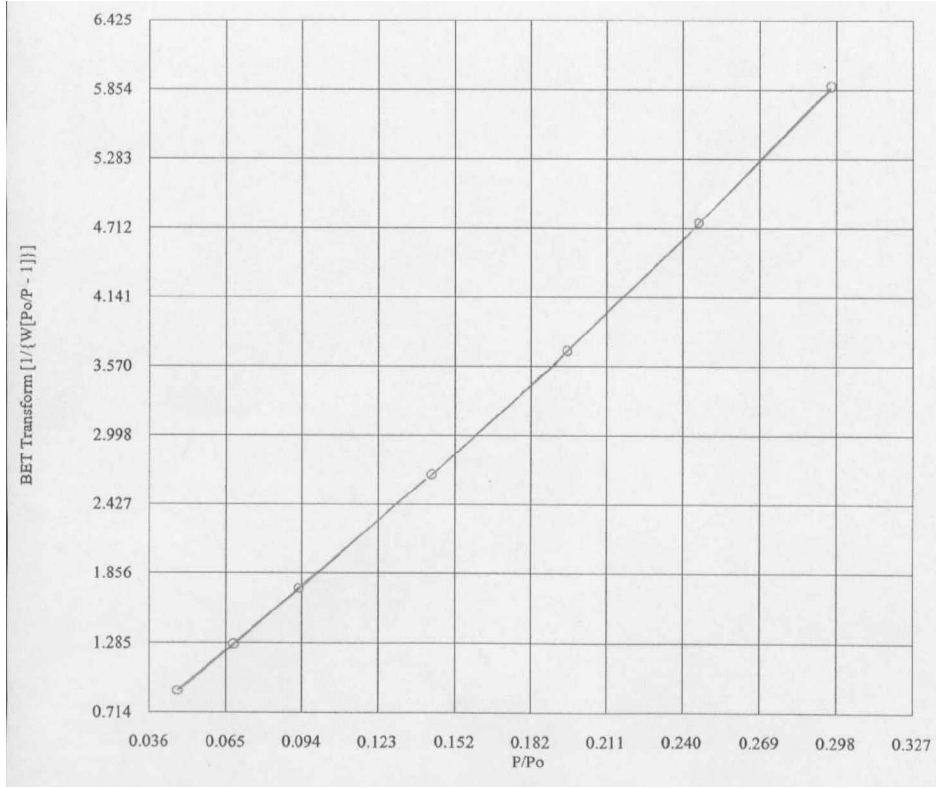
Şekil E.6 Doğal Sepiyolit2'nin Çoklu Nokta Bet eğrisi



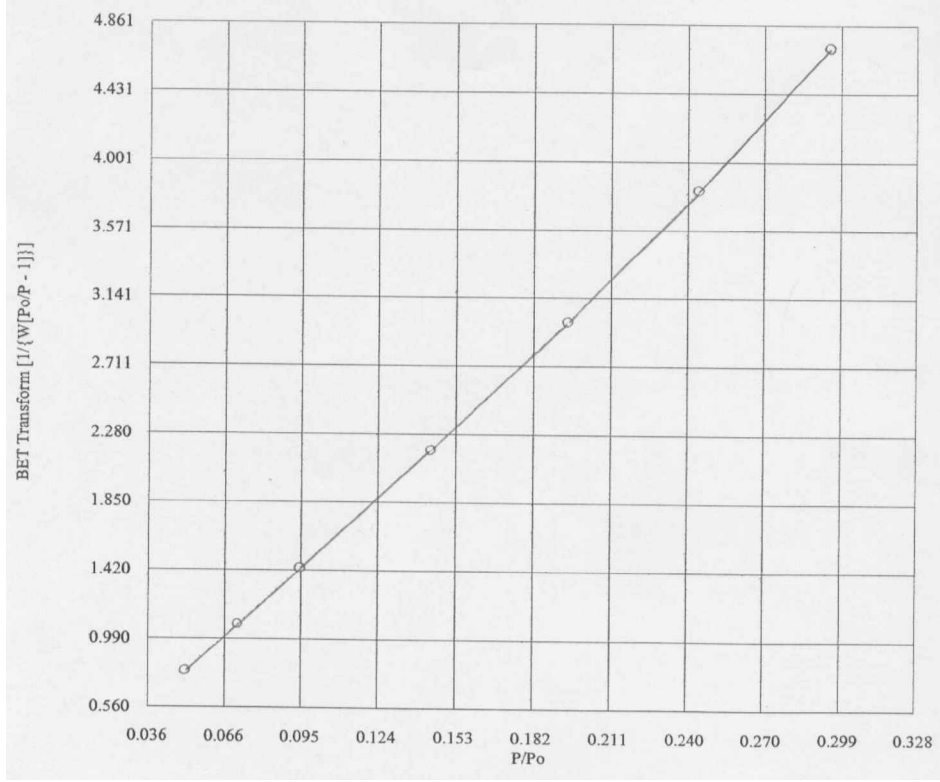
Şekil E.7 Sepiyolit2'nin 0, 1N H⁺ formunun Çoklu Nokta Bet eğrisi



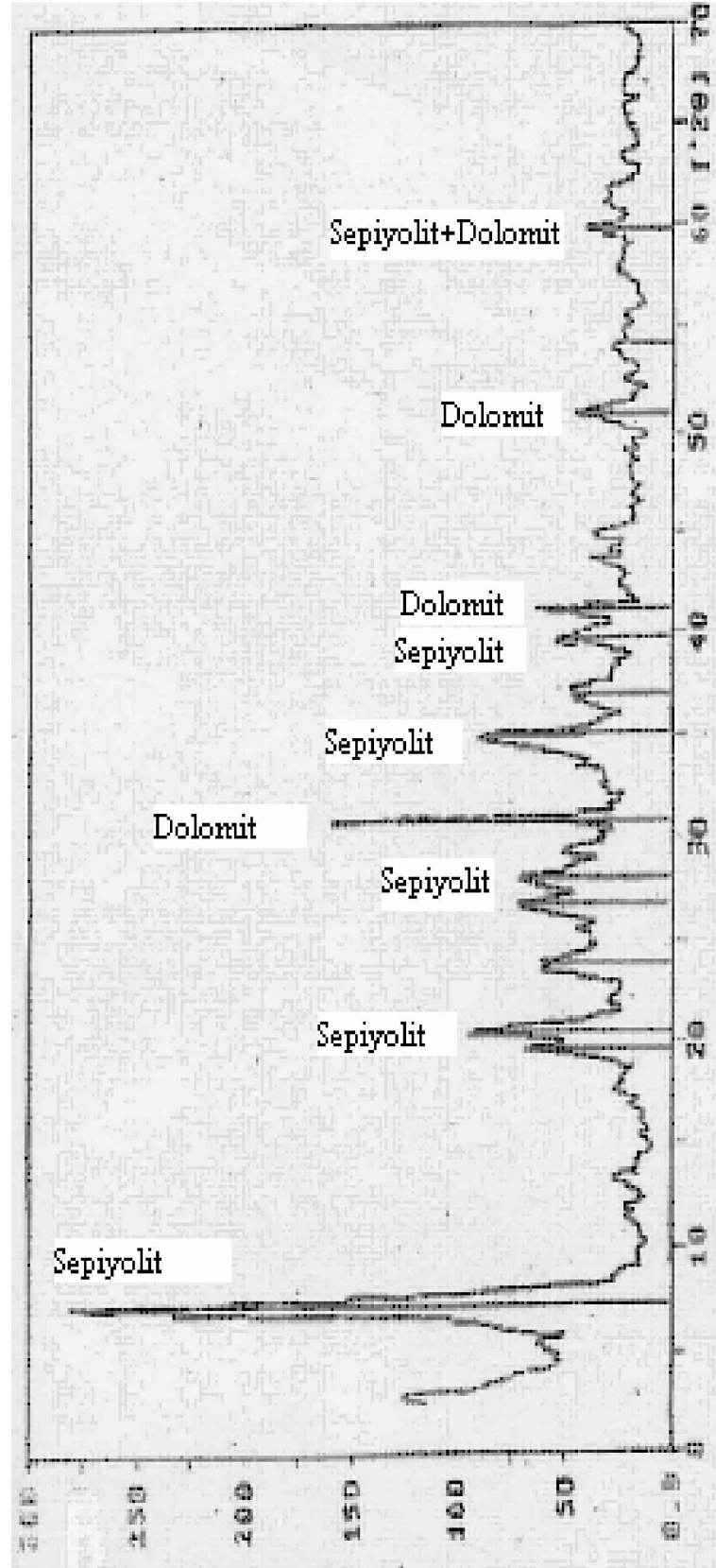
Şekil E.8 Sepiyolit2'nin 0, 2N H⁺ formunun Çoklu Nokta Bet eğrisi



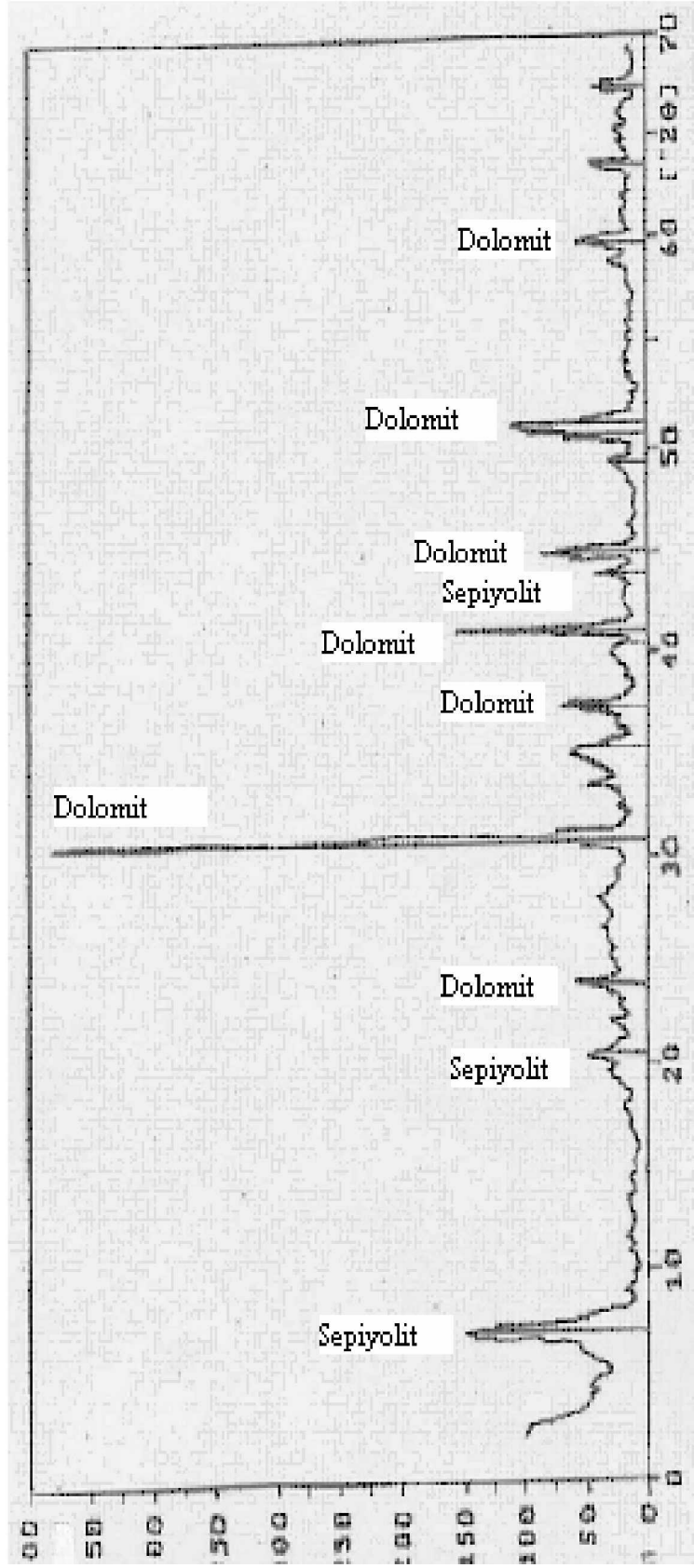
Şekil E.9 Sepiyolit2'nin 0, 5N H⁺ formunun Çoklu Nokta Bet eğrisi



Şekil E.10 Sepiyolit2'nin 1N H⁺ formunun Çoklu Nokta Bet eğrisi



Şekil E.11 Sepiyolit'in XRD grafiği



Şekil E.12 Sepiyolit2'nin XRD grafiği