

173788

**SEPIYOLİTİN ADSORPSİYON  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Ergüven GÖKHAN**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Fizik Anabilim Dalı**  
**Haziran 2003**



**ABSTRACT****Master of Science Thesis****INVESTIGATING THE ADSORPTION CHARACTERISTICS OF  
SEPIOLITE****Ergüven GÖKHAN****Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI****2003, 92 pages**

The nitrogen adsorption is one of the most useful methods in characterization of porous substances. Adsorption occurs in canals forming along fibers having layers and fibrous structure. Impurities of sepiolite originated from its deposits are eliminated by using various methods.

In this study, the activation of sepiolite samples belonging to Ayvalı and Gümüşkonak regions of Eskişehir was carried out in the solutions of 0,1 N; 0,2 N; 0,5 N; 1 N and 2N HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by mixing and heating in reflux condenser. After acid treatment to sepiolite samples and dried them, specific surface areas of these samples were investigated in gas adsorption machine according to nitrogen adsorption and BET analysis methods.

**Keywords:** Nitrogen Adsorption, Sepiolite, Adsorption Isotherms, BET

## TEŞEKKÜR

Gerek lisans eğitimim süresinde, gerekse yüksek lisans eğitimim ve tez aşamasında yardımlarını benden esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimde tez ve deney aşamasında her türlü yardımı benden esirgemeyen Arş. Gör. Sedef DİKMEN, Öğr. Gör. Meryem SAKIZCI ve Uzm. Zafer DİKMEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ADSORPSİYON</b> .....	<b>3</b>
2.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	7
2.1.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	7
2.1.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	8
2.1.3. BET Adsorpsiyon İzotermi.....	10
<b>3. SEPIYOLİT</b> .....	<b>14</b>
3.1. Giriş.....	14
3.2. Tarihçesi.....	15
3.3. Tanımı ve Oluşumu.....	16
3.4. Kristal Yapısı.....	18
3.5. Sepiyolitın Karakterizasyonu İçin Gerekli Analitik İşlemler.....	23
3.5.1 Tane boyut analizi.....	23
3.5.2. Kimyasal analiz.....	23
3.5.3. Mineralojik analiz.....	24
3.5.4. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termal gravimetrik analiz (TGA).....	24
3.5.5. Infrared spektrofotometre (IR) analizi.....	25
3.5.6. Yoğunluk ölçümleri.....	25
3.5.7. Yüzey alanı ölçümleri.....	25
3.5.8. Gözeneklilik (porozite) tayini.....	26

3.5.9. Katyon değişim kapasitesi (KDK).....	27
3.6. Sepiyolitin Aktivasyonu için Gerekli İşlemler.....	27
3.6.1. Isıl aktivasyon.....	28
3.6.2. Asit aktivasyonu.....	28
3.6.3. Asit ve ısı aktivasyon.....	29
3.7. Sepiyolitin Kullanım Alanları.....	29
3.7.1. Sorptif amaçlı kullanımları.....	31
3.7.1.1. Hayvan altlığı (pet-litter) olarak.....	31
3.7.1.2. Renk giderici madde olarak.....	32
3.7.1.3 Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak.....	32
3.7.1.4. İlaç sanayiinde.....	33
3.7.1.5. Sigara filtrelerinde.....	33
3.7.1.6. Deterjan ve temizlik maddelerinde.....	33
3.7.2. Katalitik amaçlı kullanım alanları.....	34
3.7.2.1. Katalizör taşıyıcı olarak.....	34
3.7.3. Reolojik özelliklere dayalı kullanım alanları.....	34
3.7.3.1. Polyesterler.....	35
3.7.3.2. Boyalarda.....	35
3.7.3.3. Asfalt kaplamalar.....	35
3.7.3.4. Gres kalınlaştırıcı olarak.....	36
3.7.3.5. Kozmetiklerde.....	36
3.7.3.6. Tarımda.....	36
3.7.3.7. Besicilikte.....	37
3.7.3.8. Kauçuk sanayiinde.....	37
3.7.4. Diğer kullanım alanları.....	38
3.7.4.1. Seramik üretiminde.....	38
3.7.4.2. Asbestsiz fren balatası üretiminde.....	38
3.7.4.3. Lif takviyeli çimento üretiminde.....	38
3.7.4.4. Kaplanmış ark-kaynak elektrotlarında.....	39
3.8.4.5. Biyoreaktörlerde.....	39
<b>4. AZOT.....</b>	<b>41</b>
4.1. Azotun Bulunduğu Yerle.....	41

4.2. Azotun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	42
4.3. Elementer Azotun (N <sub>2</sub> ) hazırlanışı ve kullanıldığı yerler.....	43
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....</b>	<b>45</b>
5.1. Numunelerin Hazırlanışı.....	45
5.2. Gaz Adsorpsiyon Analiz Cihazı.....	46
5.3 Sepiyolitlerin Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgöl Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri.....	49
<b>6. DENEY SONUÇLARI.....</b>	<b>53</b>
6.1 BET Özgöl Yüzey Alanları ve İzoterm Eğrileri.....	53
<b>7. SONUÇ.....</b>	<b>55</b>
<b>8. KAYNAKLAR.....</b>	<b>57</b>
<b>9. EKLER.....</b>	<b>59</b>

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları.....	8
3.1. Bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitlerin bileşimleri.....	16
3.2. Sepiyolitin bazı kristallografik verileri.....	22
3.3. Sepiyolitin Değişik adsorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri.....	26
4.1. Azotun fiziksel sabitleri.....	43
6.1. Doğal Sepiyolitlerin yüzey alanları.....	54

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji değerleri.....	6
2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sırasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi.....	6
2.3 Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm tipi.....	11
3.1 Diyajenetik yer değiştirme modeline göre sepiyolit oluşumu.....	18
3.2 Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü.....	20
3.3 Sepiyolit'in 001 hücre yüzeyine paralel yapısal şeması.....	21
3.4 Sepiyolit'in 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması.....	21
3.5 Sepiyolit'in Kullanım Alanları.....	31
4.1 Azot devri.....	42
5.1 Geri soğutuculu, manyetik karıştırıcılı ısıtma sistemi.....	45
5.2 Nova 2200 yüksek hızlı sorpsiyon analiz cihazı.....	46
E.1. Doğal Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	61
E.2. 0,1N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	62
E.3. 0,2N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	63
E.4. 0,5N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	64
E.5. 1N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	65
E.6. 2N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	66
E.7. 0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	67
E.8. 0,2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	68
E.9. 0,5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	69
E.10. 1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	70
E.11. 2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi.....	71
E.12. Doğal Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	72
E.13. 0,1N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	73
E.14. 0,2N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	74
E.15. 0,5N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	75
E.16. 1N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	76
E.17. 2N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	77



E.18.	0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	78
E.19.	0,2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	79
E.20.	0,5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	80
E.21.	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	81
E.22.	2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi.....	82

**SİMGELER VE KISALTMALAR**

- BET :Brunauer, Emmet ve Teller  
ÖİK : Özel İhtisas Komisyonu  
DTA :Diferansiyel Termal Analiz  
TGA :Termal Gravimetrik Analiz  
KDK :Kasyon Değişim Kapasitesi  
IR :Infrared Spektrometre  
XRF :X-Ray Floresans  
NO<sub>x</sub> :Azotoksitler

## 1.GİRİŞ

Gözenekli veya lifli yapıya sahip ve adsorpsiyon özelliği bulunan sepiyolit ve benzeri mineraller oldukça eski zamanlardan beri araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Yapılan araştırmalar sonucu bu tür mineraller günümüzde oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir.

Sepiyolit lifli yapıda bir kil mineralidir. Doğada saf olarak rastlanmasına karşın genellikle safsızlık olarak diğer kil ve kil dışı mineralleri de içermektedir. Saf halde bembeyaz olan sepiyolit mineralinin rengi safsızlıklar nedeniyle griden siyaha kadar değişmektedir. 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. Lületaşı olarak bilinen sepiyolit sertliği Moh skalasına göre 2,0-2,5 civarındadır. Bu nedenle, kolaylıkla işlenerek pipo ve diğer turistik amaçlı süs eşyalarının yapılmasında kullanılan minerallerin %30 kadarı küçük parçacıklar ve talaş şeklinde artık olarak ortaya çıkmaktadır. Bu artıkların ekonomik olarak değerlendirilmesi için araştırmalar yürütülmektedir. Saf sepiyolit artıklarının kullanılma alanlarının başında adsorplayıcı, seramik, ağartıcı, moleküler elek, katalizör, sigara filtresi, kağıt ve lastik üretimi yanında otomotiv endüstrisi gelmektedir. Sepiyolit çeşitli alanlarda kullanılabilir olması doğal olarak çok gelişmiş olan gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır [1].

Gaz adsorpsiyonu gözenekli malzemelerin geniş bir aralıktaki karakterizasyonu için çok önemlidir. Sepiyolit numunelerinin adsorpsiyonundan elde edilen izotermeler yardımıyla malzeme hakkında bilgi edinilebilir. Yapılan bir çalışmada gözenekli malzemelerin karakterizasyonu için azot adsorpsiyonu kullanılmıştır ve diğer adsorplayıcıların hiç birinin gözenekli katıların karakterizasyonu için azot kadar uygun olmadığı sonucuna varılmıştır [2,3].

Yapılan bir çalışmada; 87K'de Argon adsorpsiyon izotermeleri mezogözenekli malzemeler için elde edilmiş ve Argon izoterm verilerinden hesaplanan mezogözenek

boyut dağılımı azot adsorpsiyon izotermelerinden hesaplananlar ile benzer olduğu bulunmuştur [2].

Dünya pazarının en büyük sepiyolitik kil üreticisi İspanya'dır. Türkiye ve ABD'de de küçük tonajlarda sepiyolitik kil madenciliği yapılmaktadır.

Sepiyolitlerin yapısal özellikleriyle kullanım alanları arasındaki ilişkiler üzerinde bir çok araştırma yapılmıştır. Ancak değişik kaynaklardan elde edilen sepiyolitlerin jeolojik oluşumlarından dolayı farklı özellikler gösterdikleri görülmüştür. Bu nedenle sepiyolitler, çıkarıldıkları haliyle kullanımları istenilen sonuçları vermeyebilir.

Bu çalışmada Eskişehir sepiyolitinin adsorplama özelliğinin ve yüzey alanının, ısı işlem ve değişik normalitelerdeki asitlerle aktivasyonu yapıldığında nasıl değiştiği gözlenmiştir.

## 2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon olayı ilk defa 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında Abbe Fontane tarafından keşfedilmiştir. 1785 yılında Leutiz aktif kömürün bazı çözeltilerin rengini giderdiğini gözlemiştir. Adsorpsiyon üzerine ilk araştırmalar 1814'de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında Kayser "*adsorpsiyon*" terimini ileri sürmüştür.

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 [4]. 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 [5].

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon ısısı  $-20$  kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonucu olan tutunmalara, kimyasal adsorpsiyon;  $-200$  kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonucu olan tutunmalara denir [6].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir,

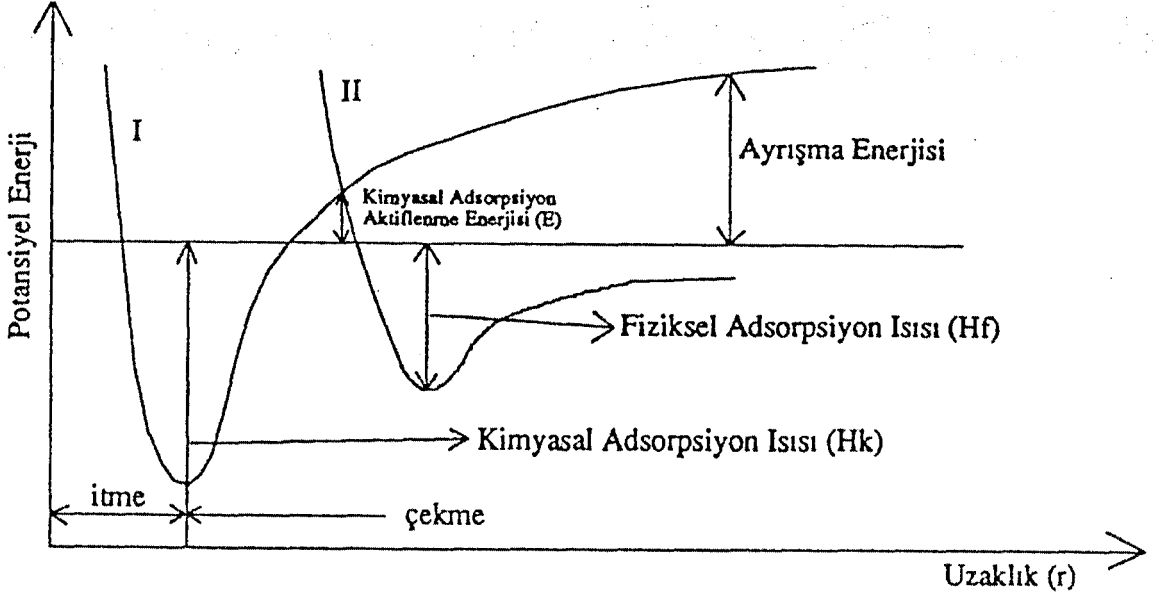
1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyona ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.

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 dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltip 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 adsorplananın tekrar kazanılması için bazı sistemlerde tercih edilmektedir.

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

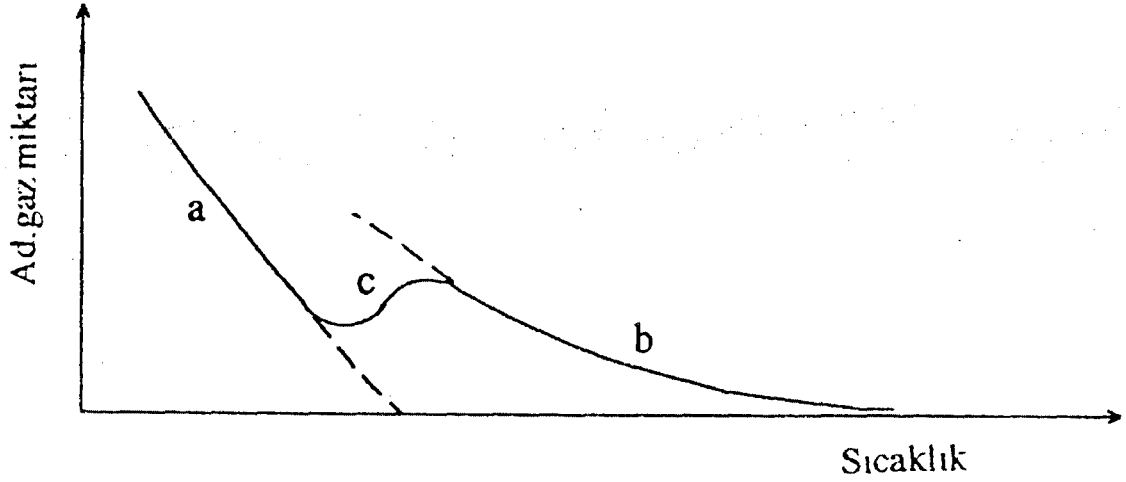
Şekil 2.1'de adsorplayıcı yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I-eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II-eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II-eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül bir tür adsorpsiyondan, diğerine, enerjide bir değişiklik olmaksızın geçebilir. Kimyasal adsorpsiyonda diatomik gazı ayırır. Bu nedenle uzak mesafelerde, pozitif değerlikli ve aktiflenme enerjisi üzerinde etkin ayrışma enerjisi ile karşılaşılır. Eğer fiziksel

adsorpsiyon meydana gelmiyorsa, kimyasal adsorpsiyona ilişkin adsorpsiyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin ayrışma enerjisine karşı gelir.



Şekil 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji değerleri [4]

Her iki adsorpsiyon olayı söz konusu 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 sonrada katı ile kimyasal bağ etkileşmesine girerek kimyasal olarak adsorplanmaktadır. Katı yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 2.2'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.



Şekil 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sırasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi[4]

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[4].

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$ , daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S$  de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen Adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması Adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir [6].



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 ve ya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır [7].

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 [6].

## 2.1. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıklarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basınca ve konsantrasyonu arasındaki bağıntıya "*Adsorpsiyon İzotermi*" adı verilir. Bir adsorpsiyon süreci en iyi izotermilerden anlaşılır.

### 2.1.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (2.2)$$

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 alınır;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (2.3)$$

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 [8].

### 2.1.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemini 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 değerlerdedir. 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.

**Çizelge 2.1.** Bazı gazların karbon yüzeyindeki fiziksel adsorplanma ısıları [9]

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 moleküllü tabaka halinde olduğunu düşünmüş ve yüzeydeki dinamik denge halini gözönüne 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  $\theta$  ise, yüzeyin çıplak kesri  $(1-\theta)$  olacaktır. Denge durumunda,  $v_1$  adsorplanma hızı sistemdeki gazın basıncı ve yüzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Çünkü gaz molekülleri ancak çıplak yüzeye çarparak adsorbe olabilmektedir. Öyle ise bu durumda adsorplanma hızı

$$v_1 = k_1 P(1-\theta) \quad (2.4)$$

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

$$v_{-1} = k_2 \theta \quad (2.5)$$

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

$$k_1(1-\theta)P = k_2 \theta \quad (2.6)$$

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

$$\theta = \frac{bP}{(1 + bP)} \quad (2.7)$$

olur [9,10].

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \theta = \frac{V_m bP}{(1 + bP)} \quad (2.8)$$

olarak elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak;

$$V = V_m bP = k_1 P \quad (2.9)$$

Henry yasasına indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2.10)$$

elde edilir. P/V nin P ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi  $1/V_m$  yi, ordinatı kestiği nokta ise  $1/(bV_m)$  yi verir. Eş.(2.8) ile Eş.(2.10) dan;

$$V_m = \frac{a}{b} \quad (2.11)$$

olacaktır, buradan ise Langmuir sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir.

Langmuir izotermelerinden elde edilen  $V_m$ ; molar hacim, N; Avagadro sayısı,  $S_0$ ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı;

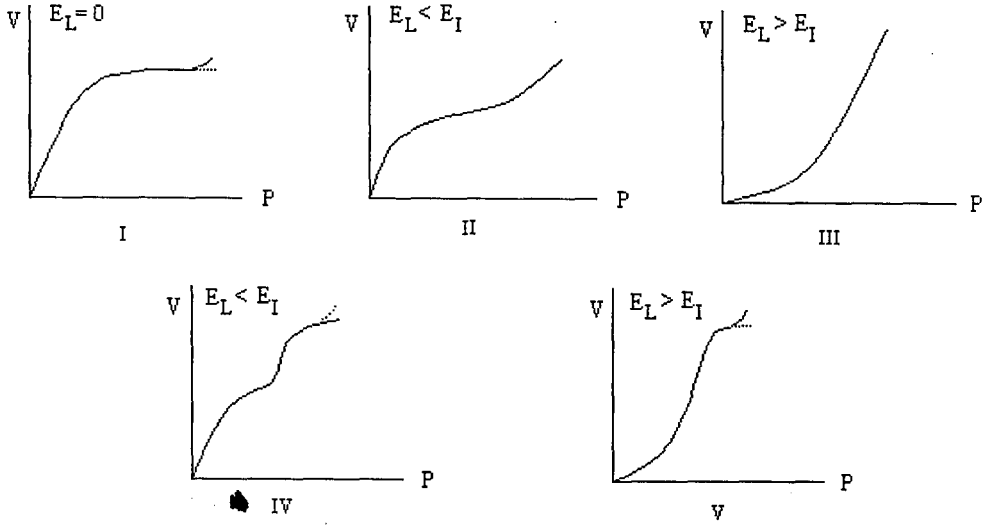
$$\sigma = \frac{N_A S_0 V_m}{22400} \quad (2.12)$$

ifadesi ile bulunabilir [4,5,6].

### 2.1.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

Brunauer, bilinen örneklerle göre beş çeşit izoterm ileri sürmüştür.

Şekil 2.3'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 2.3 Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm tipi [1]

#### 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 izotermeler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

#### Tip II:

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı  $E_1$ 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları  $E_L$ , yoğunlaşma ısısına eşittirler ( $E_1 = E_2 = \dots = E_L$ ). 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 izotermden hesaplanabilir.

### Tip III:

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

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. Bet kuramı düşük bağıl basınçlarda ( $P/P_0=0,05-0,35\text{mmHg}$ ) 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. Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyon için bir yer sağlarlar.
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 etkileşmede bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir. adsorplayıcının çoğu küçük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET izoterm denklemleri genellikle;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (2.13)$$

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 [7].

### 3. SEPIYOLİT

#### 3.1. Giriş

Ülkemizde lületaşı, yüzyıllardan beri bilinen ve geleneksel ihrac ürünlerimizden olan bir mineral olmasına karşılık, sedimanter 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. Önceki ÖİK (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu) raporlarında lületaşına yönelik bilgiler verilmesine karşılık, ilk kez 7. Plan (Mart 1996) çalışmalarında sedimanter sepiyolitten söz edilmektedir.

Bu mineral grubunun tanımına uygun olarak,  $T_2O_5$  (T=Si, Al, Be...) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka, buna karşılık diğer tabaka silikatlarından farklı olarak süreksiz oktahedral tabakalardan oluşurlar. Bu minerallerin kristal strüktürü, 2:1 fillosilikat strüktürüne ait zincirlerin birbirine bağlanmasından meydana gelir. Her bir zincir, diğerine ters ardanmalı  $SiO_4$  tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile tutturulmuştur. Zincir şeklindeki yapı, X-eksenine paralel uzanır ve Y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet bağlı piroksen-tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre, 2:1 tabaka yapısı X-ekseni boyunca sürekli, buna karşılık Y-ekseni boyunca kesiklidir. Basit olarak sepiyolit sulu magnezyum silikattır. Kimyasal formülleri ise, süstitüsyonları olmaksızın ideal teorik bileşimleri, Nagy-Bradley'e göre  $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8(H_2O)$  şeklindedir [11].

Sepiyolit,  $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8(H_2O)$  formülü ile ifade edilen fillosilikatlar gurubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal, lifli yapıdaki bir kil mineralidir [1,12]. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif eksenine boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir. tabiatta ortorombik yapıda kristalleşen sepiyolit genellikle iki tip oluşum sergilemektedir. Birinci tip sepiyolit oluşumu özellikle Eskişehir ve Konya yörelerinde rastlanan lüle taşı ( $\alpha$ -sepiyolit); diğeri ise sanayi ve tabakalı sepiyolit



olarak adlandırılan sedimanter ( $\beta$ -sepiyolit) sepiyolittir. İkinci tip oluşumla daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihalıççık-Yunusemre yörelerinde görülmektedir.

Günümüzde sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duyarlı süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır. Sepiyolitin yapısı ısı işlemlere karşı duyarlıdır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe yapıdan uzaklaşır [12].

### 3.2. Tarihçesi

Sepiyolit oldukça uzun bir süreden beri bilinen bir materyaldir. İlk olarak 1758 yılında Cronsted, sepiyolit olması muhtemel *keffekill Tartarorum*'u tanımlamış; Werner ise 1788'de, bir magnezyum minerali için deniz köpüğünü andırdığından dolayı *Merschaum*, muhtemelen de *sepiyolit* adını kullanmıştır. Daha sonra sırayla 1794'te Kirwan sepiyolit için Myrsen ve Merschaum; 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 kullanmışlardır. Yıllar sonra Glocker (1847), sepiyolit mineralojik anlamda ilk defa tanımlanmış, hafif ve gözenekli yapısından dolayı mürekkep balığı anlamında yunanca σπικα kelimesinden türetilen sepiyolit terimini benimsemiştir. 1908-1913 yılları arasında Fersman, uzun lif demetleri şeklinde  $\alpha$ -sepiyolit ve tabakalı pulsu bir yapı gösteren  $\beta$ -sepiyolit adı altında, iki değişik sepiyolit tipi tanımlamıştır. 1600'lü yıllardan beri bilinen Vallecas (İspanya) sepiyoliti, 1760 yılında İspanya Kralı III. Karlos tarafından, Madrid'de kurulan meşhur porselen fabrikalarında Capodimonte kili ile birlikte karıştırılarak kullanılmış ve bu tesisleri 1808 yılında Napolyon orduları tarafından tahrip edilmiştir [18,12].

### 3.3. Tanımı ve Oluşumu

Sepiyolit, Sepiyolit-Paligorskit gurubuna ait magnezyum hidrosilikat  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}(\text{H}_2\text{O})$ 'ten ibaret doğal bir kil mineralidir [11,12]. Tetrahedral ve Oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir.

Sepiyolit tabiatta iki değişik polimorfik yapıda çökelmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için almanca Merschaum, eski Uygur Türkçe'siyle Tolay köpüğü, Osmanlı Türkçe'siyle Derya köpüğü ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen  $\alpha$ -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan  $\beta$ -sepiyolittir [13,14].

Lületaşı suda yüzdüğü halde sanayi sepiyoliti kolayca dağılır; lületaşı ile esas element ve fiziksel özellikleri bakımından da farklılıklar göstermektedir (Çizelge3.1)[11].

Çizelge 3.1. Bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitlerin bileşimleri [12]

Bileşim (%)	Lületaşı (1)	Lületaşı (2)	Sedimanter Sepiyolit (3)	Sedimanter Sepiyolit (4)	Hidrotermal Sepiyolit (5)
$\text{SiO}_2$	52,90	53,02	55,97	60,60	57,00
$\text{MgO}$	25,89	23,13	22,81	22,45	10,10
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,27	0,19	1,56	1,73	8,50
$\text{Na}_2\text{O}$	--	0,02	0,12	0,16	3,70
$\text{K}_2\text{O}$	--	0,02	0,27	0,58	1,20
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,36	0,51	0,77	0,62	2,50

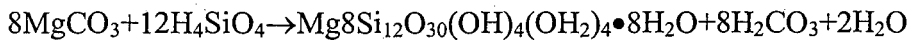
MnO	--	--	0,02	--	0,20
TiO <sub>2</sub>	--	--	0,12	--	0,30
CaO	0,01	0,06	0,57	0,40	2,0
A.Z.	20,55	21,63	17,75	13,22	13,35

1. Eskişehir-Sepetçi (Sarıkaya ve diğ.1985); 2. Konya-Yunak (Yeniyol ve Öztunalı, 1985); 3. Eskişehir-Sivrihisar (ITIT, 1993); 4. Vallecas sepiyoliti İspanya (Singer ve Galan, 1984); 5. Bolu – Kıbrısık (İrkeç, 1992)

Kil minerallerinin hemen hemen tamamı ayrışma ürünüdür. Bir kısmı hidrotermal, bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkar. Sepiyolitte serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineraldir ve oluşumu özel şartlar gerektirir.

Sepiyolit oluşumu ile ilgili olarak bu güne kadar yapılan çalışmalarda farklı oluşum modelleri ileri sürülmüştür.

Diyajenetik yer değiştirme diye adlandırılan bir modele göre; serpantinleşmiş ultrabazik kayaların, muhtemelen volkanik faaliyetler sonucu açığa çıkan termal sulardan etkilenmesi veya tortullaşma havzasındaki çakıl ve bloklarla birlikte bulunan manyezit parçalarının diyajenetik çevrede yer altı sularına bağlı gelişen silisce zengin alkalın ortam şartlarındaki ornatımı sonucu oluştuğu görüşü kabul edilmektedir (Şekil3.1). Buna göre;



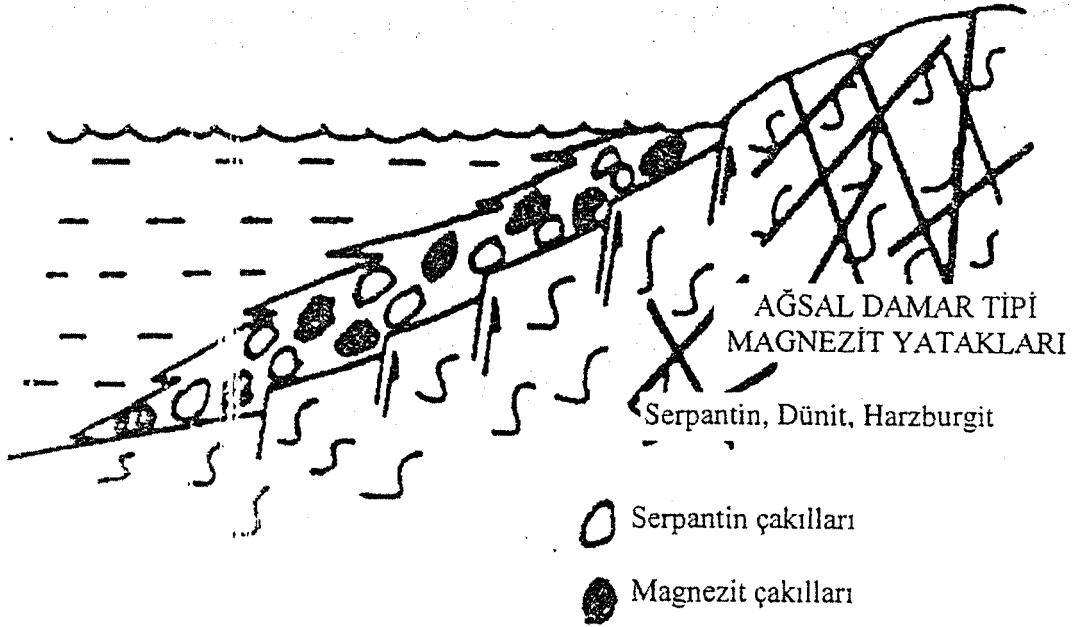
pH>8

Manyezit

Sepiyolit

dir.

## OLİGOSEN (?) - MİYOSEN

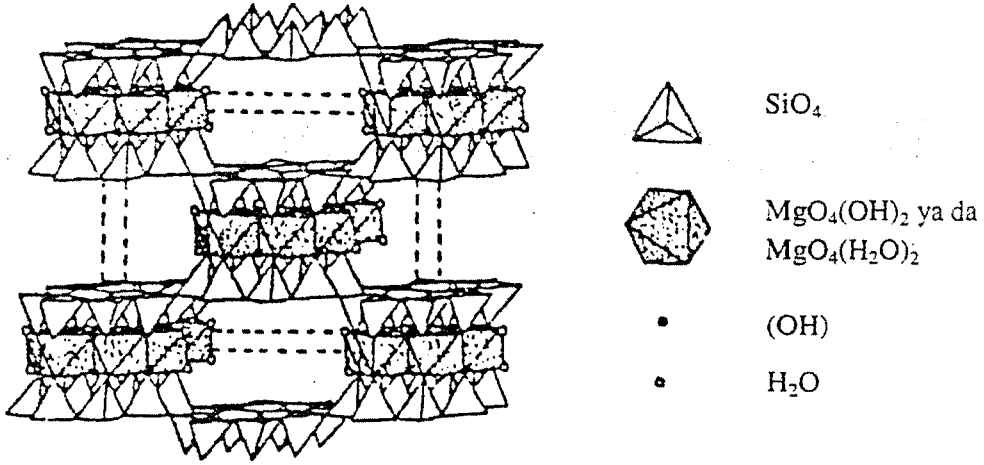


Şekil 3.1. Diyajenetik yer değiştirme modeline göre sepiyolit oluşumu [12,21]

## 3.4. Kristal Yapısı

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan fillosilikatlar gurubuna ait bir kil mineralidir; ancak amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsı yapı) nedeniyle, yine bu gurup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır [12].

Fillosilikat kil mineral gurubunun tanımına uygun olarak  $T_2O_5$  (T=Si, Al, Be,.....) bileşimli, sürekli, iki yönlü tetrahedral düzlem içerirler. Bunlar arasında süreksiz oktahedral düzlemler yer alır ve tetrahedral düzlemlere Si-O-Si bağları ile bağlanır. Oktahedral süreksizliğe bağlı olarak iç yapıda kanallar teşekkül eder. ortorombik sistemde kristalenen mineral  $P_{nan}$  uzay gurubu ile uyumlu simetri sunar.



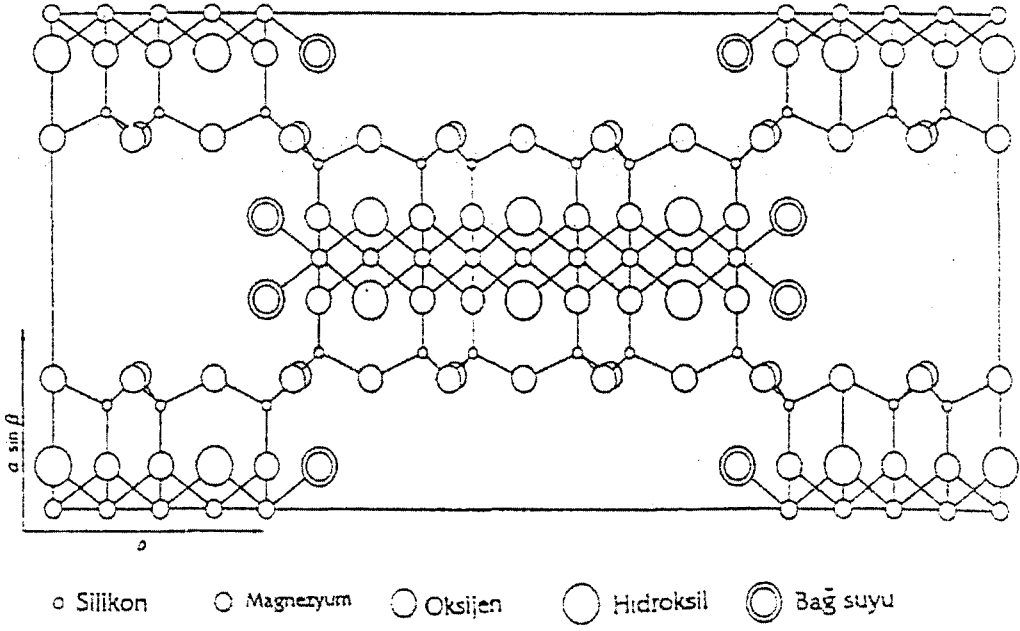
Şekil 3.2. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü [12]

Sepiyolit Fersman'a (1913) göre iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi; uzun lif demetleri şeklinde bulunan  $\alpha$  ya da parasepiyolit, ikincisi; küçük, yassı, yuvarlak partiküller veya amorf (şekilsiz) agregalar halinde oluşan  $\beta$ -sepiyolittir.

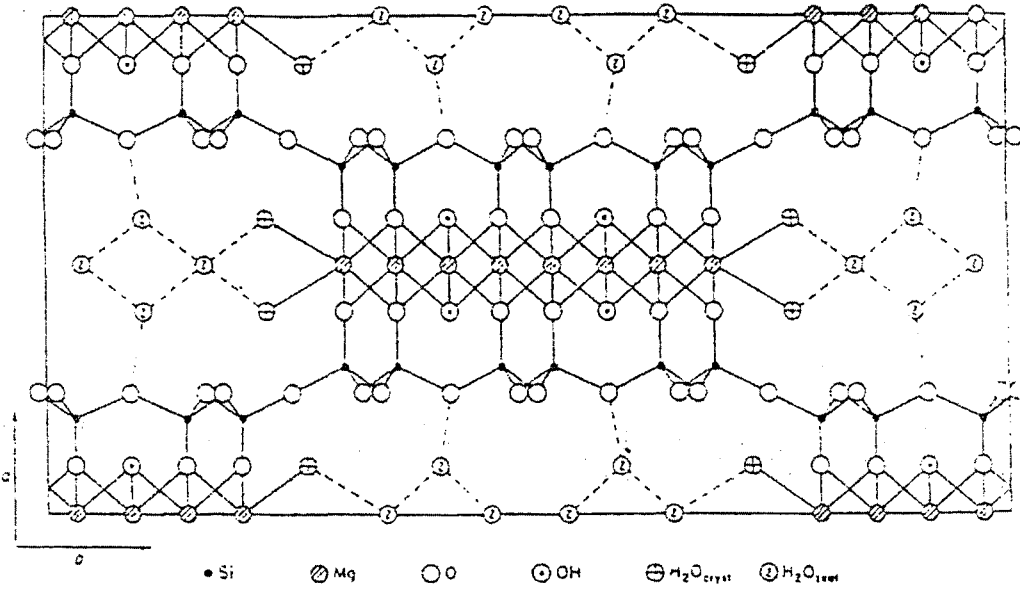
Sepiyolitın 001 birim hücre yüzeyine paralel projeksiyonu Şekil 3.3'te Nagy ve Brandley (1955), Şekil 3.4'te ise Brauner ve Preisinger (1956) modeline uygun olarak gösterilmiştir. Çizelge 3.2'de de sepiyolite ait bazı kristalografik veriler verilmiştir [12].

Sepiyolit jel yapıcı kil türlerinin en önemlilerindedir. Diğer killere kıyasla nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli ve duyarlı süspansiyonlar oluşturur. Dağılma sırasında lif demetleri ayrılarak sıvıyı hapseden dağınık bir oryantasyon kazanırlar ve sistemin viskozitesini arttırlar [11].

Termal etki altında  $800^\circ\text{C}$  civarında, DTA'da gözlenen ani bir ekzotermik pik ile klintostatit'e dönüşen sepiyolit, X-ray difraktogramında özellikle 110 yüzeyine ait  $12-12,5 \text{ \AA}$  piki ile diğer kil minerallerinden kolayca ayrılabilir.



Şekli 3.3. Sepiyolitın 001 hücre yüzeyine paralel yapısal şeması [12]



Şekil 3.4. Sepiyolitın 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması [12]

Çizelge3.2. Sepiyolitın bazı kristalografik verileri [12]

KAYNAK	a	b	c veya c sin $\beta$	$\beta$	Uzay Gurubu
Nagy ve Bradley (1955)	5,30	27,00	13,40	?	A 2/m
Brauner ve Preisinger (1956)	5,28	26,80	13,40	90 <sup>0</sup>	P <sub>nan</sub>
Brandley (1959)	5,25	26,96	13,50	90 <sup>0</sup>	-
Zvyagin, et al (1963)	5,24	27,20	13,40	90 <sup>0</sup>	P <sub>nan</sub>
Bailey (1980)	5,28	26,95	13,37	90 <sup>0</sup>	P <sub>nan</sub>
Galan (yayınlanmamış)	5,23	26,77	13,43	90 <sup>0</sup>	P <sub>nan</sub>

Sepiyolit, sığ denizel çökellerde; ekonomik boyutlu yatakları ise daha ziyade kapalı gölsel havzalarda, kurak ve yarı kurak iklim koşullarında oluşur. Simektit gurubu killeri, kaolinit, alkali zeolitler, karbonatlar, sülfat ve diğer tuzlar özellikle de silika veya çört sepiyolit oluşumlarına eşlik edebilir.

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

- **Higroskopik su (kaba nem):** Sepiyolit yüzeyinde adsorplanmış su molekülü.
- **Zeolitik su:** Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü.
- **Bağlı 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 guruplarının sonucu oluşan su molekülü [12]

### 3.5. Sepiyolitin Karakterizasyonu İçin Gerekli Analitik İşlemler

Sepiyolitin endüstriyel kullanımları için değerlendirilmesinde, kimyasal bileşimlerinden ziyade fiziksel özellikleri önemlidir. Sepiyolitte aranan şartlar endüstriyel uygulama alanlarına bağlı olarak değişmektedir. Sepiyolitin sahip olduğu sorptif, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulunmaktadır. Sepiyoliti tanımlamada ve kullanım alanlarının spesifikasyonlarını belirlemede kullanılan analiz yöntemleri kullanıcıya pratik yöntem sağlamak amacıyla ana başlıklar altında özetlenmiştir [12].

#### 3.5.1 Tane boyut analizi

Sepiyolitin tane boyutunun belirlenmesinde, elek analizi kullanımları yanında sedimentasyon analizleri de kullanılarak 25 $\mu$ m'den küçük tanelerin dağılımını tespit etmek mümkün olabilmektedir. Çok ince boyuttaki tanelerin boyut analizleri, Andreasen pipet gibi basit yöntemlerle sedigraf ve zetasizer gibi modern cihazları ile yapılabilmektedir. Ölçümler esnasında oluşabilecek jelleşme ve dibe çökme gibi olumsuzlukların bertaraf edilmesi için sondaj çamurlarının tane boyutu analizlerinde kullanılan ve dağıtıcı bir sıvı olan doygun KCl tuzu çözeltisine %15'lik dietilen glikol ilave edilerek numunelerin bu sıvı içinde dağılması güvenilir bir ölçüm için tavsiye edilmektedir [12].

#### 3.5.2. Kimyasal analiz

Sepiyolitin kimyasal terribini ortaya koymak ve katyon miktarlarını belirleyebilmek için gravimetrik, Atomik Absorpsiyon veya X-Işını Floresans (XRF) yöntemlerinden biri kullanılarak yapılan bir analizdir. Gravimetrik yöntemle Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> alkalilerin tayini mümkün olmadığından diğer iki yöntemin kullanılması ve XRF yönteminin kullanılması durumunda ise cihazın kil programında çalıştırılmasına özen gösterilmesi tavsiye edilmektedir.



Kimyasal analiz sonuçlarına göre kation miktarlarının hesaplanmasında,  $O_{30}(OH)_4(OH_2)_2$  yapısal formülü dikkate alınarak, oksijen bazı 33 alınmalıdır [12].

### 3.5.3. Mineralojik analiz

Tıpkı diğer kil minerallerinde olduğu gibi sepiyolit de tanımlanması ve özelliklerinin belirlenmesinde en hızlı ve güvenilir yöntem X-Işımları Difraksiyonu (XRD) veya elektron mikroskobu (SEM ve TEM) yöntemidir. XRD yöntemiyle sepiyolit mineralojik kompozisyonu, SEM ve TEM yöntemiyle ise gerek oda sıcaklığındaki ve gerekse yüksek sıcaklıklardaki numunelerin mikro yapılarını, gözenek ve gözenek boyutlarının dağılımını tespit etmek mümkün olmaktadır. Ancak numunelerin ölçüm öncesi bazı ön hazırlıklardan geçirilmesi gerekmektedir [12].

### 3.5.4. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termal gravimetrik analiz (TGA)

DTA eğrileri, materyalin kristal yapıları ve kimyasal bileşimlerin bir fonksiyonudur. DTA, bir numune üzerinde bir ısıtma esnasında oluşan ekzotermik reaksiyonların bir referans örneğe (örn.  $Al_2O_3$ ) kayıt edilmesi esasına dayanmaktadır. İki-üç analizden sonra referans materyal bozulabileceği için her analizde yeniden hazırlanmasında yarar vardır.

DTA analiz cihazından alınan sonuçlar sepiyolit yapı hakkında bilgi verir.

TGA eğrileri, sıcaklıkla birlikte meydana gelen toplam bozulma oksidasyondan dolayı oluşan ağırlık kaybını açıklar. TGA ile sepiyolit numunelerinin ısıtma sırasındaki ağırlık kaybını tespit etmek mümkündür. Gerek DTA ve gerekse TGA analizleri esnasında optimize edilmesi gereken parametreler, numune ağırlığı ve ısıtma hızıdır (örn. 20mg numune,  $10^{\circ}C/dakika$  ısıtma hızı) [12].

### 3.5.5. Infrared spektrofotometre (IR) analizi

Infrared spektrofotometre kantitatif analizden çok kalitatif analizlerde kullanılır. Her maddenin kendine özgü spektrumu vardır. IR, şayet X-ışını tekniği ve diğer benzer teknikler kullanılarak desteklenirse mineralojik çalışmalarda en etkili ve yararlı tekniklerden biridir. Bu yöntem ile inorganik bileşikler ve mineraller belirli adsorpsiyon bantlarında teşhis edilebildiği gibi, izomorfik yerleşimlerinin durumu, hidrasyon durumu açığa kavuşturulabilir.

Katı maddelerin spektrumu, ya mineral yağı (nujol) ile süspansiyon oluşturarak veya KBr (potasyum bromür) ile pelet yapılarak alınır. her iki yöntemden birini kullanmak suretiyle orijinal veya aktif sepiyolit numunelerinin mikroyapıları üzerine araştırma yapmak mümkündür [12].

### 3.5.6. Yoğunluk ölçümleri

Sepiyolitin yoğunluğu, türüne, üretim yerindeki nem oranına, içindeki minerallerin ve empürütlerin dağılımına vb. faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Orijinal, asit ve/veya asit aktivasyona tabi tutulmuş sepiyolitin yoğunluk ölçümleri piknometre ile yapılır [12].

### 3.5.7. Yüzey alanı ölçümleri

Sepiyolitin yüzey alanı ölçümleri, tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kullanılan adsorplanan maddenin kristal içi kanallara nüfus edebilen moleküler kapasitesine bağlıdır; yani kullanılan metoda göre yüzey alanı değişmektedir. Bu nedenle, yüzey alanı ölçümleri ve buna bağlı hesaplamalarda, kristal içi kanallara gönderilen adsorplananların (gaz veya sıvı) boyut, şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka refere edilmelidir. Testlerde kullanılan numune miktarı yüzey alanına bağlı olarak özenle belirlenmelidir. Uygun olamayan miktarlar ciddi hatalara neden olmaktadır.

Orijinal ve aktive edilmiş sepiyolitlerin özgül yüzey alanlarını belirlemede sıklıkla kullanılan yöntemler, azot adsorpsiyonu prensibine göre yapılan Brunauer-Emmet-Teller (BET) yöntemi ve metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemidir [12].

Çizelge 3.3. Sepiyolitın değişik adsorplanan maddelerle ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri [12]

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

### 3.5.8. Gözeneklilik (porozite) tayini

Sepiyolit gözenekli (poroz) bir yapıya sahiptir. Bu gözenekler, yarıçaplarına göre mikro, mezo ve makrogözenekler şeklinde olabilmektedir. Sepiyolitın gözenek boyutu asit, baz ve tuz aktivasyonu gibi kimyasal işlemlerin yanında ısıl aktivasyonla da değiştirilebilmektedir.

Sepiyolitın özgül gözenek hacmi ve gözenekliliği; sıvı ile doyurma, helyum-cıva porozimetrisi, cıva porozimetrisi ve adsorpsiyon yöntemlerinden herhangi biri ile kolaylık tayin edilebilir. Ancak, cıva porozimetrisi daha çok makrogözenekli katıların gözenekliliğini belirlemede kullanılır. Basıncın çok yüksek değerlerinde bile cıva yarı çapı 40A<sup>0</sup>'dan daha küçük gözeneklere giremediğinden veya bu basınçlarda gözenekler parçalandığından mezo ve mikrogözenekli için cıva porozimetrisi ile gözeneklilik belirlenemez. Mikrogözenekli katılarda özgül gözenek hacmi, Dubinin-Radushkevich-Kaganer yöntemi, gözenek boyut dağılımı ise Mikhail-Brunauer-Boder yöntemi ile belirlenebilmektedir. Mezogözenekli katılarda gözenek boyut dağılımı;

küçük açılı X-ışınları difraksiyonu,  $r > 40 \text{ \AA}$  için cıva porozimetri, düzeltilmiş Kelvin denklemindeki azotun 77K'deki desorpsiyon izotermi uygulaması, mikroskopi ve gözenekler içindeki suyun erime noktası düşmesinin ölçülmesi yöntemlerinden herhangi biri ile tespit edilebilir [17].

### 3.5.9. Katyon değişim kapasitesi (KDK)

Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları adsorbe ederek onları değişebilen durumda tutarlar. Sepiyolit ihtiva ettiği değişebilir katyonlar, oktahedral tabakada yer alan  $\text{Mg}^{+2}$  ve az miktarda  $\text{Fe}^{+3}$  iyonlarıyla yapraklar arası katyonlar diye adlandırılan ve eser miktarda bulunan  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+2}$  ve  $\text{K}^{+}$  iyonlarıdır [12,24].

Her ne kadar Mg sepiyoliti en aygın tür olsa da diğer sepiyolit türleri de vardır. Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin bir çoğu, tetrahedral tabakadaki  $\text{Si}^{+4}$ 'ün,  $\text{Al}^{+3}$  veya  $\text{Fe}^{+3}$  ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Bu durumda  $\text{Si}^{+4}$ 'ün bir kısmı  $\text{Fe}^{+3}$  ile yer değiştirdiğinde oluşan elektriksel yük kaybı  $\text{Mg}^{+2}$ 'nin bir kısmının tetrahedral tabakadaki  $\text{Fe}^{+3}$  ile yer değiştirmesiyle dengelenmekte ve diğer sepiyolit türleri oluşmaktadır [3].

Katyon değişimi kapasitesi (KDK), 100g minerali adsorpladığı katyonun mili equivalent (meq/100g) olarak ifade edilmesidir. En yaygın KDK belirleme yöntemi standart amonyum asetat yöntemidir. Diğer yöntemler ise metilen mavisi yöntemi, stronsiyumla doyurma yöntemi, baryumla doyurma yöntemi vs. gibi yöntemlerdir [12].

### 3.6. Sepiyolit Aktivasyonu için Gerekli İşlemler

Aktivasyon ile sepiyolit kristal yapısında, fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimleri ve bunların sepiyolit sorptif davranışına etkisini belirlemek mümkündür. Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolit özgül yüzey

alanı ve gözenekliliği ısı aktivasyonu, asit aktivasyonu ve her ikisinin kombinasyonu ile değiştirilebilmektedir [12].

### 3.6.1. Isıl aktivasyon

Isıl aktivasyon; sepiyolit içindeki fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış kimyasal su, kristal yapıda bulunan bağıl ve hidroksil suyunun, sepiyolite ısı işlem uygulandığında değişik termal davranışlar göstererek yapıyı terk etmesi olayıdır.

Isıl aktivasyon deneyleri, istenilen miktarda sepiyolit arzu edilen sıcaklık aralıklarında bir fırın içerisinde 10-12 saat tutulması ile gerçekleştirilir. Daha sonra numuneler bir desikatör içinde soğumaya bırakılır ve bu numunelerin özgül yüzey alanı ölçümleri yapılır. Sepiyolitlerin özgül yüzey alanları ortalama 250 °C ye kadar artarken daha yüksek sıcaklıklarda hızla düşmektedir [12,24].

### 3.6.2. Asit aktivasyonu

Asit ile killerin aktifleştirilmesi, kilin tabakalı kristal yapısını bozmadan, mineralin doğal özelliklerinin artırılması işlemidir. Burada asitle reaksiyon sonucu değişebilir katyonlar hidrojen iyonu ile yer değiştirir [3].

Asit ile muamele sepiyolit termal stabilitesini artırdığı için önem arz etmektedir. Asit aktivasyonu ile sepiyolit yüzey alanını artırma işlemi, bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Sepiyolit hidrojen iyonu tepkimesine çok hassas olduğundan, yüksek asitlik derecelerinde aktivasyon işleminden kaçınmak gerekir, böyle durumlarda sepiyolit yapısı bozulmaktadır.

Genelde kil-asit çözünme reaksiyonları difüzyon olayı 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. Sepiyolit asit ile aktivasyonunda ise; difüzyon reaksiyonu lif eksenine boyunca uzanan mikro kanallar

tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki magnezyum ile magnezyuma bağı olan su molekülleri ve hidroksil guruplarının bir kısmı çözeltideki H<sup>+</sup> iyonlarıyla yer değiştirerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır.

Sepiyolitın asit ile aktivasyonu deneylerinde değişik asitlik derecelerinde hidroklorik asit (HCl) veya nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) kullanılır. Bunun için arzu edilen miktarda granül sepiyolit, istenilen asitlik derecesinde HCl ve HNO<sub>3</sub> ile %10 katı oranında süspansiyon oluşturacak şekilde, bir mekanik karıştırıcı vasıtasıyla oda sıcaklığında (25±2 °C)3 saat süreyle karıştırılır. Bu işlemi müteakip sepiyolitın asitliğini gidermek amacıyla, numune 15-16 defa saf su ile yıkanır; bu işlem, sepiyolit süspansiyonunun pH'si 5,0-5,5 oluncaya kadar devam ettirilir. Son yıkama işlemini takiben sepiyolit, ince filtre (siyah band) kağıdında filtre edilerek desikatöre yerleştirilir ve bir süre vakum altında tutularak nemi aşamalı olarak düşürülür. Numune daha sonra etüve konularak 60 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile kurumaya bırakılır. Kurutma işlemi sırasında şayet topaklanma meydana gelmişse numune, yapılacak işin amacına uygun ebattaki bir elekten geçirilir. Böylelikle asit aktivasyon işlemi tamamlandıktan sonra numunenin özgül yüzey alanı ölçüm işlemi yapılır [12].

### 3.6.3. Asit ve ısıl aktivasyon

Yukarıda sözü edilen her iki aktivasyon türünün bir kombinasyonu olan asit ve ısıl aktivasyon deneyinde ise, sepiyolite önce asit aktivasyon işlemi daha sonra ısıl aktivasyon işlemi uygulanır. Bu işlemleri müteakip yine numunenin özgül yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilir [12].

### 3.7. Sepiyolitın Kullanım Alanları

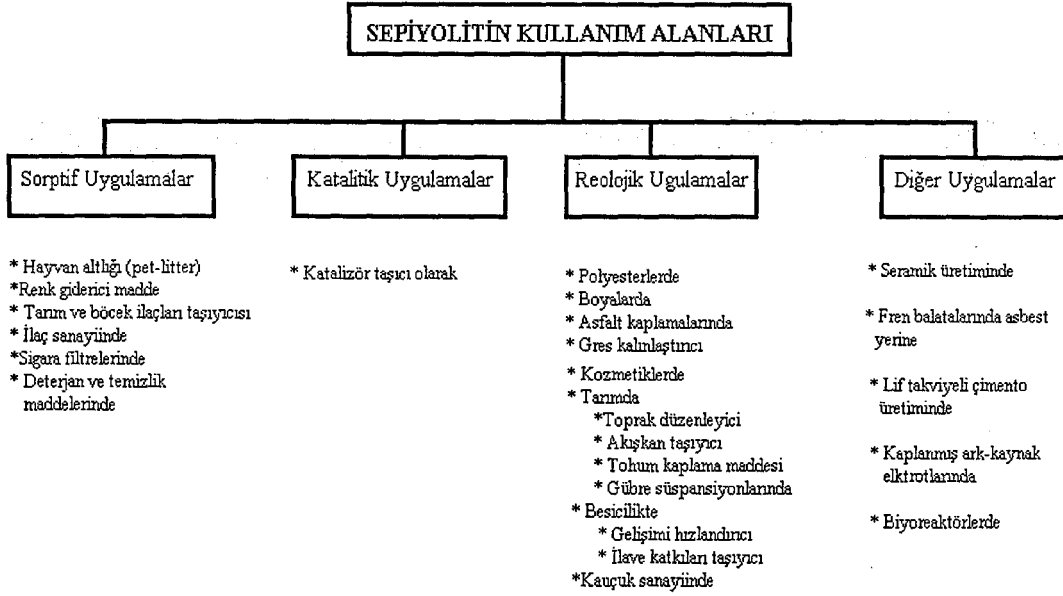
Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fizikokimyasal aktivitesi vs. gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

Sepiyolitın teknolojik uygulamalarına yönelik akademik ve teknik düzeyde yürütülen çalışmalar, üniversitelerin ilgili bölümleri, araştırma enstitüleri ve sanayi kuruluşlarında halen yoğunlaşarak devam etmektedir. Önemli sayılabilecek miktarda rezerve sahip ülkemizde, sepiyolit kullanımı henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanımı için yurt içi piyasa oluşmaya başlamıştır. Ancak, Japonya ve İspanya'da sepiyolitın teknolojik kullanımı ili ilgili alınmış çok sayıda patent mevcuttur. Özellikle 1985 yılından itibaren alınan patent sayısındaki artış dikkat çekicidir. Bu gün için sadece Japonya'da sepiyolitın doğrudan veya dolaylı olarak kullanımına yönelik 2500'ün üzerinde patent mevcut olduğu bilinmektedir.

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

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

Şekil 3.5, sepiyolitın bu uygulamalara dayalı kullanım alanlarını toplu olarak göstermektedir [12].



Şekil 3.5 Sepiyolitinin Kullanım Alanları [12]

### 3.7.1. Sorptif amaçlı kullanımları

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

Sepiyolitinin sorpsiyon kapasitesi diğer killerden daha yüksektir. Mekanik direnç ile birlikte bu özellik su ve yağ absorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkan verir [12].

#### 3.7.1.1. Hayvan altlığı (pet-litter) olarak

İstenmeyen kokuları absorbe etmek konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolitinin en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı olarak kullanımınıdır. Özellikle Avrupa'da kedi toprağı olarak bol miktarda tüketilmektedir [12].



### 3.7.1.2. Renk giderici madde olarak

Yüksek renk giderme kapasitesine sahip bir kil, doğal olarak uygulama açısından düşük yağ tutma ve çok yüksek filtrasyon özelliğine sahip olmalıdır. Bu duruma göre sepiyolit mükemmel bir renk giderme özelliğine işaret edilmiş ve ayrıca düşük oranda sepiyolit katkısının normal ağartma killerininkin renk gidermekteki etkinliğini arttırdığını belirtmiştir [12].

### 3.7.1.3 Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak

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

Sepiyolit bu sektörde dikim, tohumlama veya gübrelemeyle eş zamanlı olarak uygulanabilir, zira toksik kimyasalları daha uzun bir süre içinde yavaş yavaş salar. Pestisid taşıyıcı için en önemli özelliklerden bir tanesi, kimyasal duyarlılığını bozmamasıdır [12].

#### 3.7.1.4. İlaç sanayiinde

Geniş aktif yüzey alanından dolayı sepiyolit, ilaç üretim sanayiinde dolgu maddesi olarak kullanılır. Buradaki fonksiyonu ilaç aktif maddesini tutma yönündedir[12].

#### 3.7.1.5. Sigara filtrelerinde

Sigara dumanı, bir gaz fazı üzerinde süspansiyon halinde bulunan 0,1-1µ çapındaki damlacıklardan oluşmaktadır. Yaklaşık 2500 madde içerdiği bilinen duman, nefes çekme sırasında solunum sırasında etkileşmektedir.

Sepiyolit ve aktif karbon kullanılarak sigara dumanı üzerinde yürütülen araştırmalar (İspanyol patenti, No. 352013), sepiyolitın sigara dumanındaki gazları yoğun bir şekilde absorbe etmesinin yanı sıra seçimli absorpsiyon özelliğine de sahip olduğunu göstermiştir [12].

#### 3.7.1.6. Deterjan ve temizlik maddelerinde

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

Orijinal sepiyolit ve çeşitli organik bileşiklerle yüzey özellikleri değiştirilmiş sepiyolit kullanılarak yapılan deneyler, bu kilin temizleme kapasitesini artırmakla kalmayıp, 0-4 arasında belirlenen ölçek üzerinde 1-2 birim nispetinde nihai beyazlığı da artırdığını da ortaya koymuştur. Kirleri süspansiyonda tutma şeklinde tezahür eden bu etki, sepiyolitın sorptif özeliği ile izah edilebilir. Sahip olduğu bu özellik, kumaş ye yıkama suyunda mevcut bazı bakteri ve mantarların absorbe edilmesini sağlar [12].

### 3.7.2. Katalitik amaçlı kullanım alanları

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

Sepiyolitın katalitik etkinliği, katalizör hazırlama sıcaklığı (kalsinasyon) ve tane boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkezlere sahip olması nedeniyle asit-baz çift merkezi katalizördür.

Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin gurubu minerallere tercih edilmektedir [12].

#### 3.7.2.1. Katalizör taşıyıcı olarak

Endüstride kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmı, uygun mekanik ve termal duyarlılığa ve yüzey alanına sahip taşıyıcılara yedirilerek kullanılır. Taşıyıcıların sahip olduğu bu özellikler termal ve kimyasal işlemlerle değiştirilebilir özelliklerdir. Sepiyolit de doğal haliyle bu tanımlamaya uymaktadır. Mekanik ve termal mukavemetinin uygun olmasının yanı sıra, sepiyolit 350-400 m<sup>2</sup>/g'a ulaşan bir yüzey alanına sahiptir [12].

### 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 çözücüye hapseden dağınık ağ şeklinde bir yapı oluştururlar. Bu durumda, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli ve duyarlı süspansiyonlar elde edilir. Bu süspansiyonların reolojik özellikleri konsantrasyona, dağılma şartlarına, pH ve diğer faktörlere bağlıdır. Bu özellikler, doğal olarak, sepiyolitli süspansiyonları çok yararlı bir tiksotropi (süspansiyonda katı

tanelerin çökmeye karşı gösterdikleri direncin, süspansiyonun hareketlenmesiyle azalıp, durgun halde iken artması) malzemesi ve kalınlaştırıcı haline getirir. Sepiyolit bir diğer reolojik özelliği de, diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duyarlı olmasıdır[12].

### 3.7.3.1. Polyesterler

Sepiyolit likit polyester reçinelerinde kalınlaştırıcı ve tiksotropi sağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılır. Böylece pigmentlerin çökmesi ve uygulamadan sonra eğilmesi önlenmektedir [12].

### 3.7.3.2. Boyalarda

Boyalar, temel olarak su yağ, latex veya diğer çeşitli organik kimyasallardan oluşan bir sıvı ortam içinde bir dizi katı üründen oluşur. Katı kısım pigmentlerden ibaret olup bunun, renk sağlamak, zemini örtmek, film direnci ve dış etkilere karşı direnç sağlamak gibi fonksiyonları vardır. Boyaya, selüloz gibi organik ve kil gibi inorganik katkıları ilave edilerek belirli özellikler kazandırılabilir. Bu katkıları arasında sepiyolit de sayılabilir; zira bu tür uygulamalarda sepiyolit, bir süspansiyon elemanı gibi davranır ve depolama esnasında pigmentin çökmesini önler. Ayrıca, kalınlaştırıcı özelliği dolayısıyla uygun bir viskozite temin eder[12].

### 3.7.3.3. Asfalt kaplamalar

Yollarda, çatılarda döşeme altı malzemesi olarak kullanılan asfalt kaplamalar,%50 ile %70 oranında katı madde içeren en ağır ham petrol fraksiyonlarından oluşan kısım 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 etkisi olmayan en uygun maddenin sepiyolit olduğu tespit edilmiştir[12].

#### **3.7.3.4. Gres kalınlaştırıcı olarak**

Yüzey aktif maddelere yüzeyi hidrofobik hale getirilen ve bu sayede madeni yağlarda iyi bir dağılma özelliği gösteren sepiyolitten yüksek viskoziteli gres yağı elde edilebilir[12].

#### **3.7.3.5. Kozmetiklerde**

Sepiyolit, kozmetik ürünlerinde kalınlaştırıcı ve tiksotropik elemanı olarak kullanılır. Bu özellikleri ile krem ve merhemlere uygun viskozite sağlar[12].

#### **3.7.3.6. Tarımda**

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

- Toprak düzenleyici olarak,
- Ekimden önce çimlendirilen tohumların taşınmasında akışkan taşıyıcı olarak,
- Tohum kaplama malzemesi olarak,
- Gübre süspansiyonlarında[12].

### 3.7.3.7. Besicilikte

Soğurma özellikleri, serbest akış, antikekleşme, ve toksik olmama gibi özelliklerine bağlı olarak sepiyolit, çeşitli tane boyutlarında hazırlanarak besicilikte kullanılabilir. Bu sektörde Avrupa'da yıllık sepiyolit tüketimi 120000 ton, toplam kil tüketimi ise 300000 tondur. Başlıca uygulama alanları şunlardır:

- Gelişimi hızlandırıcı olarak,
- Amid konsantreleri bileşeni olarak,
- Kullanılan ilave katkıları taşıyıcı olarak,
- Katı yemlerde bağlayıcı olarak,
- Üretim artışı sağlayıcı olarak [12].

### 3.7.3.8. Kauçuk sanayiinde

Kauçuk sanayiinde, organik ve inorganik bileşimli dolgu maddeleri kullanılır. Halen kullanılan inorganik dolgu maddesi iki tiptir. Bunlar; örneğin silika gibi, kimyasal olarak çöktürülmüş malzemeler ile sepiyolit gibi mikronize doğal malzemelerdir. Dolgu maddeler ayrıca, kuvvetlendirici, yarı kuvvetlendirici ve seyrelticiler olarak da gruplandırılabilirler. çok geniş yüzey alanı, siloksan ve silanol grupları içermesi nedeniyle sepiyolit, elastik özelliğe sahip plastik maddelerin varlığında belirli bir aktivite gösterebilir ve yarı kuvvetlendirici bir dolgu maddesi gibi davranır. Bahsedilen gruplar, hızlandırıcı görevi olan polar grupları da absorplayabilir. Bundan dolayı trietilamin ve polietilen glikol gibi canlandırıcılar kullanılması gerekebilir. Bunlarda adsorpsiyon enerjisi, hızlandırıcılarınkinden daha yüksektir[12].

### 3.7.4. Diğer kullanım alanları

#### 3.7.4.1. Seramik üretiminde

Sepiyolit in seramik sektöründe kullanımına yönelik uygulamalar yok denecek kadar azdır.

#### 3.7.4.2. 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 oluşmuştur. Bu nedenle, gelişmiş ülkelerde, alternatif olarak kullanılabilen bir çok doğal ve sentetik malzeme üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmış, lifsi yapıda olması ve buna karşılık kanserojen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması dolayısıyla, sepiyolit in asbest yerine kullanılması gündeme gelmiştir.

Halen üretilmekte olan asbestli sürtünme malzemelerinin daha iyi ısıl direnç, düşük sürtünme düşük özgül ağırlık ve presle daha iyi şekillendirme özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Üretim maliyeti asbestli malzemelere göre daha yüksek olmasına karşın, malzemenin kullanım ömrü göz önüne alındığında sepiyolitli malzeme daha ucuza gelmektedir [12].

#### 3.7.4.3. Lif takviyeli çimento üretiminde

Asbestli çimentolarda asbest liflerinin rolü oldukça karmaşıktır. Lifler, sadece ürüne direnç kazandırmakla kalmaz, aynı zamanda tüm üretim prosesini etkileyen özellikler de kazandırır. Bunlara örnek olarak, nihai ürünün yoğunluk kontrolü, ara ürünün kalıplanabilme yeteneği, eleme tamburundaki eleklerde ve filtrasyon esnasında çimento kaybını azaltacak şekilde ince partiküllerin tutulması vs. verilebilir. Bu özelliklerin tümü, asbest yerine kullanılabilen tek bir alternatifle elde edilmez, aksine çok bileşenli bir sistem gerektirir. Bu sistemde kuvvetlendirici ve ağ

yapıcı lifler bulunmalıdır. Ancak, asbestli ürünlerin üretildiği aynı makineleri kullanacak şekilde reolojik özellikleri sağlayan bir formülasyon henüz geliştirilememiştir. Kolloidal sepiyolit esaslı bir ürünün kullanımı, örneğin yoğunlaşmış bir silika buharı gibi, diğer kolloidal liflere nazaran, sözü edilen proses dizaynına daha olumlu bir katkıda bulunmaktadır [12].

#### 3.7.4.4. Kaplanmış ark-kaynak elektrotlarında

Kaynak elektrotunun kaplanmasında kullanılan temel hammaddeler, yapay rutil, titanyum dioksit ve indirgenmiş ilmenit'tir. Ancak uzun yıllara dayana üretim tecrübesi, bu hammaddelerin kullanılması ile üretim düzeyinin ürün kalitesinin artırılmasının mümkün olmadığını ortaya koymuştur. Bunun da ötesinde, bu hammaddeler doğal ilmenitten ergitme veya kimyasal proseslerle elde edildiğinden üretim esnasında çok fazla enerji tüketilmekte, artan enerji ihtiyacı ile birlikte maliyette olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu nedenle, ilmenit yerine kullanılabilir ucuz ve kolay temin edilebilir bir hammadde bulunması için çalışmalar başlatılmıştır. Bu çalışmalar sonucu sepiyolitün kütleli bileşenleri, kristal formları, kuvvetli kohezyonu, akışkanlığı, termal duyarlılığı ve sorpsiyon özellikleri baz alınarak, kaynak ark elektrotlarında kullanılabilirliği belirlenmiştir. Elektrotların kaplanmasına yönelik teorik sistem 1985 yılında geliştirilmiş ve ilk üretim 1987 yılında başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yapay rutil ve titanyum beyazı kullanımı, sepiyolit kullanmak suretiyle ortadan kaldırılmış ve bu sayede ilmenit tüketimi de önemli ölçüde azalmıştır[12].

#### 3.8.4.5. Biyoreaktörlerde

Japon NGK firması, biyoteknoloji araştırmaları kapsamında, sepiyolit içeren biyoreaktör yapımı gerçekleştirmiş ve enzim tutma için seramik taşıyıcılar kullanılmıştır. Biyoreaktörün kullanım alanları şunlardır:



- Enzimlerde ve biyokimyasal reaksiyon,
- Oligosakkarid üretim sistemleri,
- Optik-aktif madde üretimi,
- Organik yüzey aktif madde üretimi,
- Fermantasyon, sake ve bira fermantasyonu vs.

Süt endüstrisi atık sularının anaerobik muamele kinetiğini incelemek amacıyla sepiyolit, saponit ve bentonit içeren biyoreaktörler kullanılmışlardır. Bu araştırmada kinetik katsayı “ $K_0$ ”, sepiyolit yüzey alanının çok büyük olmasından ziyade yüzey morfolojisinin çok pürüzlü olmasına bağlanmaktadır. Mikroorganizma adsorpsiyonu, sepiyolit kullanılması halinde en yüksek olup, metanojenik bakteriler seçimli olarak adsorplanabilmektedir [12].

## 4. AZOT

### 4.1. Azotun Bulunduğu Yerler

Her ne kadar azot hacimce atmosferin beşte dördünü teşkil ederse de, mineral halinde pek az bulunması sebebiyle yeryüzü kabuğunun ancak %0,03 kadarını teşkil eder.

Yegane azot ihtiva eden mineral kuzey Şili'de bulunan ve Şili güherçilesi adı verilen sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) yataklarıdır. Azot bileşiği olan bu mineral, endüstrinin bir çok dallarında faydalandığı gibi, bilhassa gübre ve patlayıcı sanayiinde çok kullanılır.

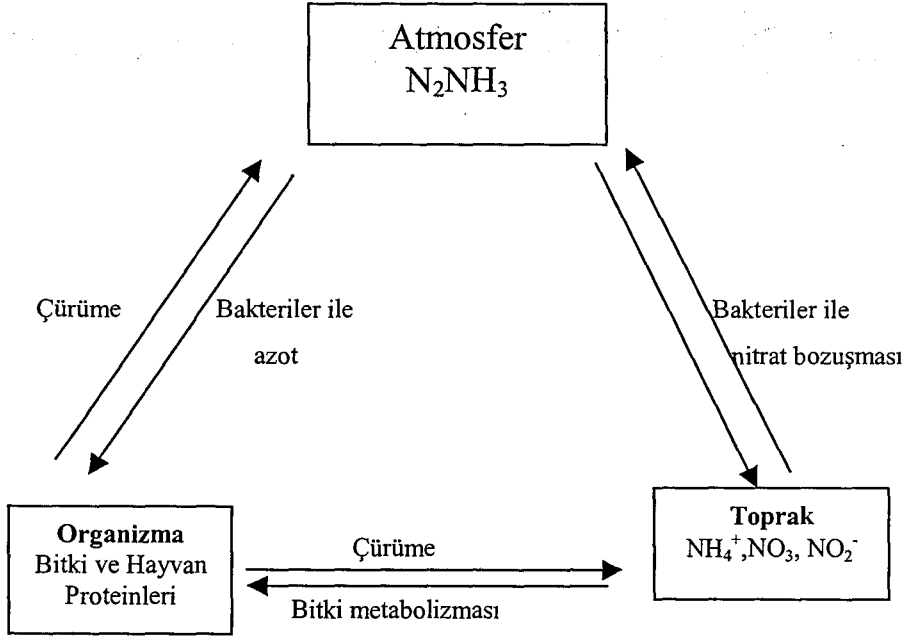
Herhangi bir topraktaki azot bileşiklerinin mevcudiyeti, gübre vazifesi görmesi bakımından çok önemlidir. Bitkiler topraktan azotu alarak kompleks azot bileşiklerini meydana getirirler. Bu kompleks azot bileşiklerine bitki proteinleri adı verilir.

Bitki proteinleri, hayvanlar tarafından gıda maksadıyla kullanıldığında, birçok biyokimyasal olaylar sonucu hayvan organizmasının inkişafı için çok faydalı olan hayvan proteinlerine dönüşürler.

Birçok bitkiler bileşik halinde bulunmayan azottan faydalanamadıklarından topraktaki bu azot bileşiklerinin önemi daha da artmaktadır. 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 nitratlara 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.

Azotun bu şekilde doğadaki devri Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir [18].

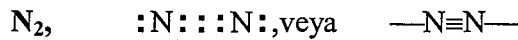


Şekil 4.1. Azot devri [19]

#### 4.2. Azotun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Renksiz, lezzetsiz ve kokusuz bir gaz olan elementer azotun önemli fiziksel sabitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir [19].

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



Serbest haldeki azotun en önemli kimyasal özelliklerinden biride bu elementin kimyasal reaksiyonlara çok isteksiz girme eğilimi göstermesidir. Bunu başlıca sebebi ise,  $\text{N}_2$  molekülleri arasında bulunan çok kuvvetli kovalent bağların molekülün atomlarına 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.

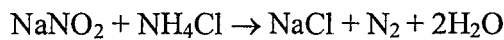
Çizelge 4.1. Azotun fiziksel sabitleri [19,2]

Atom Ağırlığı	14,0067 g mol <sup>-1</sup>
Atom Numarası	7
Donma Noktası	-209,86 °C
Kaynama Noktası	-195,8 °C
Yoğunluğu (sıvı, 1atm)	0,808 kg L <sup>-1</sup>
Yoğunluğu (gaz, 15 °C, 1atm)	1,185 kg m <sup>3</sup>
Kritik Sıcaklık	-147,1 °C
Kritik Basınç	33,5atm

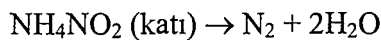
### 4.3. Elemanter Azotun (N<sub>2</sub>) hazırlanışı ve kullanıldığı yerler

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

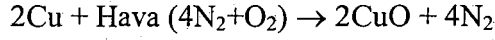
Örneğin, laboratuarlarda saf azot, doymuş sodyum nitrit çözeltisinin yavaş bir şekilde sıcak halde bulunan doymuş amonyum klorür çözeltisine ilave edilmesiyle elde edilir:



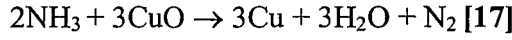
Çok saf halde azot amonyum nitrit gibi bazı azotlu bileşiklerin termal bozuşmasından elde edilir.



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



Azotun diğeri bir şekilde elde edilmesi 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 saklanmasında,
- Metallerin sıkı geçme işlemlerinde,
- Kimyasal ayıraç ve ayıraç taşıyıcı olarak,
- Malzeme gevrekleştiricisi olarak çapak giderme ve öğütmede,
- Meyve suyu ve meşrubat paketlemede,
- Malzemelerin ısı işlemleri, silo atmosferleri ve gıda paketlemede kontrollü atmosfer oluşturmak amacıyla kullanılır [2].

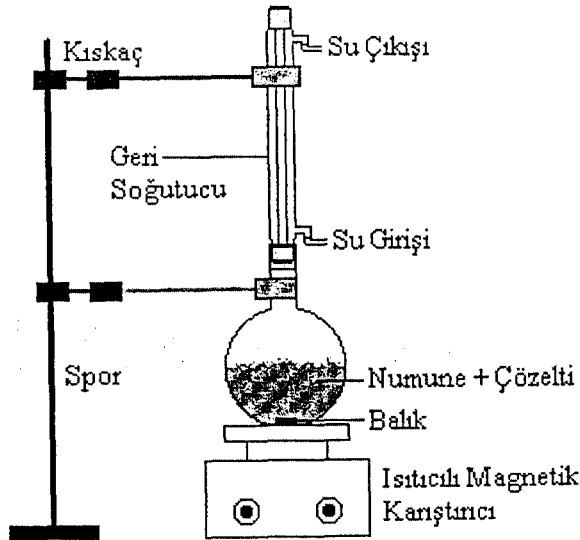
## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Eskişehir'in Ayvalı (Sepiyolit A) ve Gümüşkonak (Sepiyolit B) yörelerine ait doğal sepiyolit üzerinde yapılan deneysel çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, numuneler değişik normalitelerdeki HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri içerisinde ısıtılarak yıkanmıştır. İkinci aşamada azot gaz adsorpsiyonu sonucu tekli ve çoklu nokta BET özgül yüzey alanları belirlenmiş izoterm eğrileri elde edilmiş ve yüzey alanları tespit edilmiştir.

### 5.1. Numunelerin Hazırlanışı

İlk olarak 100ml'lik 0,1N; 0,2N; 0,5N; 1N ve 2N'lerde HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra sepiyolit örneklerinden her bir çözelti için 10'ar gram hassas terazi tartılarak alınır. 10g sepiyolit örneği ile 100ml'lik asit çözeltileri sırayla geri soğutmalı erlen içerisine konulur.

Erlen Şekil 5.1'de gösterilen sistemdeki gibi manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerine konulur. 3,5 saat 98 °C ısıtılarak karıştırıldıktan sonra süzgeç kağıdıyla süzülür ve de iyonize su ile 5-6 kez yıkanır.



Şekil 5.1. Geri soğutuculu, manyetik karıştırıcı ısıtma sistemi

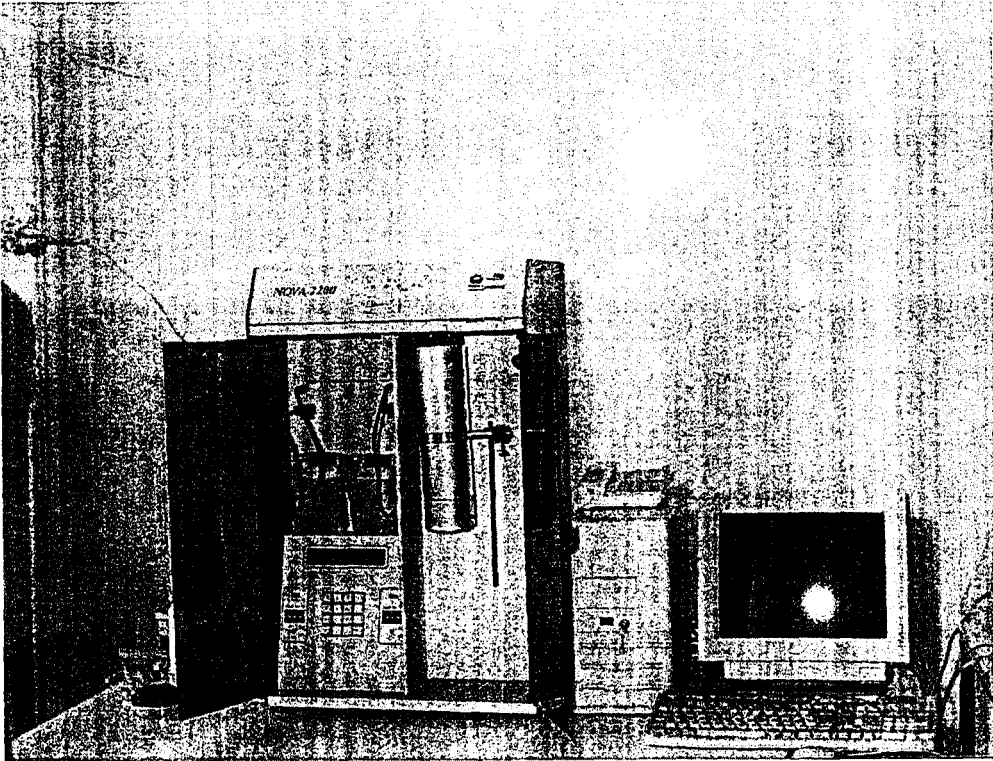
Numuneler gaz adsorpsiyon cihazına yerleştirilmeden önce 105 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle kurutulur.

## 5.2. Gaz Adsorpsiyon Analiz Cihazı

Nova 2200 marka hızlı gaz sorpsiyon analiz cihazının (Şekil 5.2) çalışma teorisi kısaca şu şekilde açıklanabilir .

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

$$n = n_c + n_w \quad (5.1)$$



Şekil 5.2. 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 (5.1)'i basınç, sıcaklık ve hacim cinsinden yazarsak;

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P_C V_C}{RT_C} = \frac{\Delta P_W V_W}{RT_W} \quad (5.2)$$

şekline dönüşür. Burada,  $\Delta P_M$  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(5.2) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_C}{T_C} + \frac{V_W}{T_W} \right) \quad (5.3)$$

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

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_W}{T_W} + \frac{V_C(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5.4)$$



elde edilir. Burada, P hücre içindeki basınç,  $\alpha$  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  $V_S$  yerine  $M_S \rho_S^{-1}$  yazıldığında, ( $M_S$  ve  $\rho_S$  sırasıyla numunenin kütlesi ve yoğunluğudur.) Eşitlik (5.4) şu şekle dönüşecektir.

$$\frac{\Delta P_M V_M}{RT_a} = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_w}{T_w} + \frac{(V_C - M \rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5.5)$$

Manifolttaki bulunan gazın mol sayısı  $n_A$  Eş. (5.6)'ya eşit olacaktır.

$$n_A = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_w}{T_w} + \frac{V_C(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5.6)$$

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

$$n_B = \frac{\Delta P}{R} \left( \frac{V_w}{T_w} + \frac{(V_C - M \rho^{-1})(1 + \alpha P)}{T_C} \right) \quad (5.7)$$

olacaktır. Eş. (5.7)'den Eş. (5.5) çıkarılırsa;

$$n_B = n_A - \frac{\Delta P (M \rho^{-1})(1 + \alpha P)}{R T_C} \quad (5.8)$$

Standart sıcaklık ve basınçtaki (STP) gaz hacimlerine uyması için Eşitlik (5.10) yeniden düzenlenirse;

$$V_B = V_A - \frac{\Delta P M \rho^{-1} (1 + \alpha P)}{760} \frac{273,16}{T_C} \quad (5.9)$$

şekline dönüşür.

Kullanıcı numunenin veya kütle ve yoğunluğunu Nova 2200'ün destekleyici programı "Nova Data Reduction Package" ile bu temel bantlar kullanılarak tekli ve çoklu nokta BET ile Langmuir özgül yüzey alanı, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi, Langmuir izotermi, ortalama gözenek çapı ve yoğunluk tayini belirlenebilir [20].

### 5.3 Sepiyolitlerin Tekli ve Çoklu Nokta BET Özgül Yüzey Alanlarının Bulunması ve İzoterm Eğrileri

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

$$\frac{1}{W[(P/P_0) - 1]} = \frac{1}{W_M C} + \frac{C-1}{W_M C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (5.10)$$

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 enerjisi arasında eksponansiyel bir bağlantıya karşılık gelir. BETC sabiti olarak da nitelendirilir.

Bet denkleminde 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;

$$s = \frac{C-1}{W_M C} \quad (5.11)$$

$$i = \frac{1}{W_M C} \quad (5.12)$$

ise doğrunun kayma miktarıdır.  $W_M$  Eş.(5.11) ve Eş.(5.12)'den şu şekilde yazılabilir.

$$W_M = \frac{1}{s+i} \quad (5.13)$$

$W_M$  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  $S_t$ ;

$$S_t = \frac{W_M N A_{CS}}{M} \quad (5.14)$$

denklemlerle bulunur. Bu denklemlerde  $N$ ; 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.

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (5.15)$$

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.(5.10) indirgenğinde

$$W_M = W \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (5.16)$$

şekline dönüşür.

Adsorplanmış  $N_2$  gazının miktarı sadece tek bağıl basınç değerinde ölçülerek çok tabaka kapasitesi  $W_M$ ; Eş.(5.16) ve ideal gaz denklemi yardımıyla hesaplanır.

$$W_M = \frac{PVM}{RT} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (5.17)$$

Tekli nokta için toplam yüzey alanını ise Eş.(5.14) yardımıyla hesaplamak mümkündür.

$$S_t = \frac{PVNA_{cs}(1 - p/p_0)}{RT} \quad (5.18)$$

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 ( $\text{g mol}^{-1}$ ), yoğunluğu ( $\text{g cm}^{-3}$ ), tesir kesiti ( $^{\circ}\text{A}^2 \text{molekül}^{-1}$ ), ideal olmayan düzeltme faktörü ( $\text{mm-Hg}$ ) $0$ ve  $P_0$  değeri ile ( $\text{mm-Hg}$ ) 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  $-195,8^{\circ}\text{C}$  ( $77,4\text{K}$ ) sıcaklığındaki sıvı azotun seviyesi de kontrol edildikten sonra ekrana numunenin yüzey alanı ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) 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 [20].

## 6. DENEY SONUÇLARI

Bu kısımda yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, çizelgeler ve grafikler halinde hazırlanmıştır.

### 6.1 BET Özgöl Yüzey Alanları ve İzoterm Eğrileri

Eskişehir Ayvalı ve Sivrihisar-Gümüşkonak yörelerine ait doğal sepiyolit numunelerinin analizlerden çıkan BET özgöl yüzey alanları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Burada kolaylık olması bakımından Ayvalı yöresinden elde edilen sepiyolitler, “sepiyolitA”; Sivrihisar-Gümüşkonak yöresinden elde edilen sepiyolitler “sepiyolitB” olarak adlandırıldı.

Çizelge 6.1. Doğal sepiyolitlerin yüzey alanları

Numune Adı	Çoklu Nokta BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	BET Korelasyon Sabiti
Doğal Sepiyolit A	94.835639	0.998404
0,1N HCl+ Sepiyolit A	107.141497	0.998472
0,2N HCl+ Sepiyolit A	102.306174	0.998865
0,5N HCl+ Sepiyolit A	109.978696	0.998706
1N HCl+ Sepiyolit A	145.491649	0.998939
2N HCl+ Sepiyolit A	212.424074	0.999653
0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A	117.947955	0.998490
0,2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A	122.319874	0.998216
0,5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A	111.674240	0.998430
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A	112.854162	0.998540
2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit A	128.833168	0.999592
Doğal Sepiyolit B	222.610449	0.998493
0,1N HCl + Sepiyolit B	233.051474	0.998633
0,2N HCl + Sepiyolit B	244.174770	0.998193
0,5N HCl + Sepiyolit B	249.636866	0.999089
1N HCl + Sepiyolit B	311.004243	0.999589
2N HCl + Sepiyolit B	90.627893	0.999342
0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B	247.463366	0.998463
0,2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B	245.665629	0.998635
0,5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B	206.150738	0.998840
1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B	257.639760	0.999318
2N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Sepiyolit B	191.875199	0.999472

## 7. SONUÇ

Oldukça geniş bir kullanım alanına sahip doğal sepiyolitlerin tüketimi, Türkiye dışındaki diğer ülkelerde oldukça yüksektir. Bunun sebebi sepiyolitlerin diğer adsorpsiyon özelliğine sahip kil minerallerine nazaran özelliklerinin daha az bilinmesidir.

Yapılan deneyden elde edilen yüzey alanlarını karşılaştıracak olursak; değişik normalitelerdeki HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri ile aktivasyonu yapılan sepiyolitA numunesinin yüzey alanları, yine aynı işlemlerden geçirilen sepiyolitB numunesinin yüzey alanlarına göre daha düşük değerlerde çıkmıştır. Buna neden olarak farklı yörelerden alındıklarından içlerindeki farklı iyonlar gösterilebilir.

Ayrıca aynı tür sepiyolitler, kendi içerisinde incelenecek olursa; asitlik derecesi değiştikçe yüzey alanlarında da değişiklikler gözlenmektedir. Bu durum en açık şekilde her iki grupta da değişik normalitelerdeki HCl ile yapılan aktivasyonlarda görülmektedir. Gerek sepiyolit A ve gerekse sepiyolit B numunelerinde HCl'nin asitlik derecesi arttıkça yüzey alanlarında büyüme gözlenmektedir. Buna karşın değişik asitlik derecelerindeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisiyle aktive edilen sepiyolit A ve sepiyolit B numunelerinin yüzey alanlarında fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.

Sepiyolitin asit ile aktivasyonunda, çözünme şartlarına (asit konsantrasyonu ve tipi, reaksiyon ısısı) ve reaksiyon sonrasında oluşan silanol gruplarının yoğunlaşmasına bağlı olarak, mikro gözeneklilik, özgül yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi gibi çok farklı yapısal parametreler elde edilebilir [12].

Asit aktivasyonu ile sepiyolitin yüzey alanını artırma işlemi, aslında bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Sepiyolitlerin asit aktivasyonu işleminde, yüksek asitlik derecelerinde sepiyolitin yapısı bozulabilmektedir. Çünkü bu tür mineraller hidrojen iyonu tepkimesine karşı çok hassastır[12,1]. Çok yüksek asitlik derecelerinde sepiyolit yapısı bozulduğundan yüzey alanında gidere küçülme meydana gelir. 2N HCl çözeltisi ile muamele edilmiş sepiyolitB numunesinin yüzey



alanının diğlerlerinden oldukça küçük çıkması buna bağlanabilir. Çünkü çözeltildeki asit yüzdesi arttıkça sepiyolit lifleri zarar görebilir ve tümüyle amorf silikaya dönüşebilmektedir[22].

Sepiyolitlerin yüzey alanları diğler gözenekli yapısı minerallere göre oldukça fazladır. Azot ile yapılan BET yüzey alanları 95 ile 400m<sup>2</sup>/g arasında değıştiğı gözlenmiştir. Yoğunlukları ise 2-2,2g/cm<sup>3</sup> civarındadır[16].

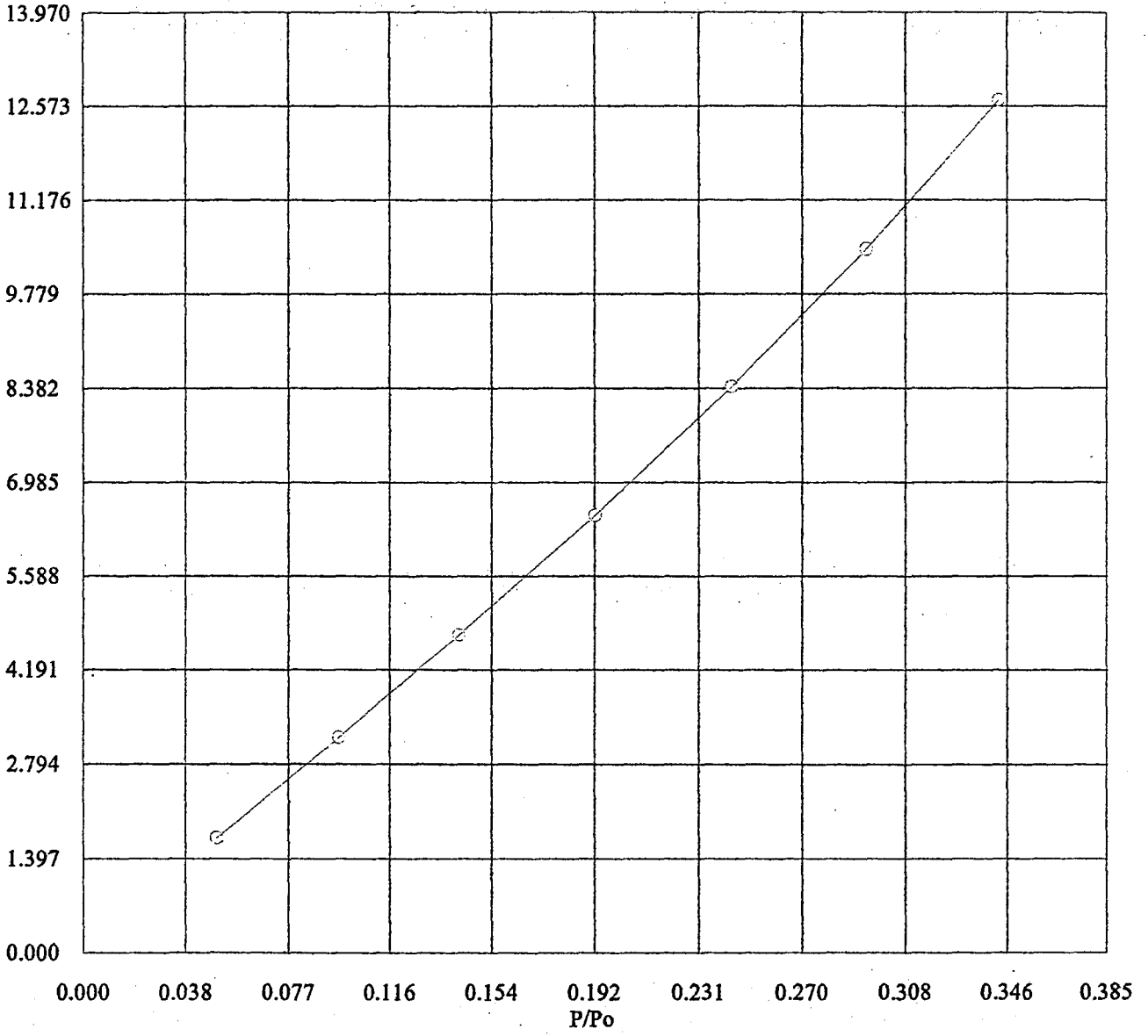
## KAYNAKLAR

1. SARIKAYA, Y. ve COŞAR Y., *Isıl İşlem ve Asit Aktivasyonunun Eskişehir Sepiyolitinin Adsorplama Özellikleri Üzerine Etkisi*; VIII ULUSAL KİL SEMPOZYUMU, D.P.Ü., Kütahya. s:147-154, (1997).
2. ÖZKIRIM, İ., *Doğal Zeolitlerde Azot Adsorpsiyonu*; Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2002).
3. TETİK Ş., *Killer üzerine asit boyaların adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2001).
4. YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları No:988, Eskişehir, 58s, (1997).
5. CEBE, M., *Fizikokimya(2)*, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, (1987).
6. SARIKAYA, Y., *Fizikokimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara, 633-653, (1993).
7. BERKEN, A. ve BAYKUT, S., *Fizikokimya (2)*, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 787-817, (1980).
8. ÜNALDI, T., *Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitin İyon Değiştirilmiş Formlarının CO<sub>2</sub> Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1995).
9. PEKİN, B., *Fizikokimya Dersleri Cilt 3*, Ege Üniversitesi Fen Fak. Yayınları, No:27, İzmir, 248-250, (1970).
10. YILDIZ, S., *Fizikokimya I*, Öncü Basımevi, Konya, 233-236, (2000).
11. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, DİĞER ENDÜSTRİ MİNERALLERİ ÇALIŞMA GURUBU RAPORU Cilt 1, Mart (1996).
12. SABAH, E. ve ÇELİK, M. S.; *Sepiyolit*, Dizgi: RADAR Grafik & Tasarım; Baskı ve Cilt: İnci Ofset; Afyon, (1998).
13. DPT VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Raporu, *Endüstri Mineralleri*, DPT yayınları, ANKARA, (1984-1989).

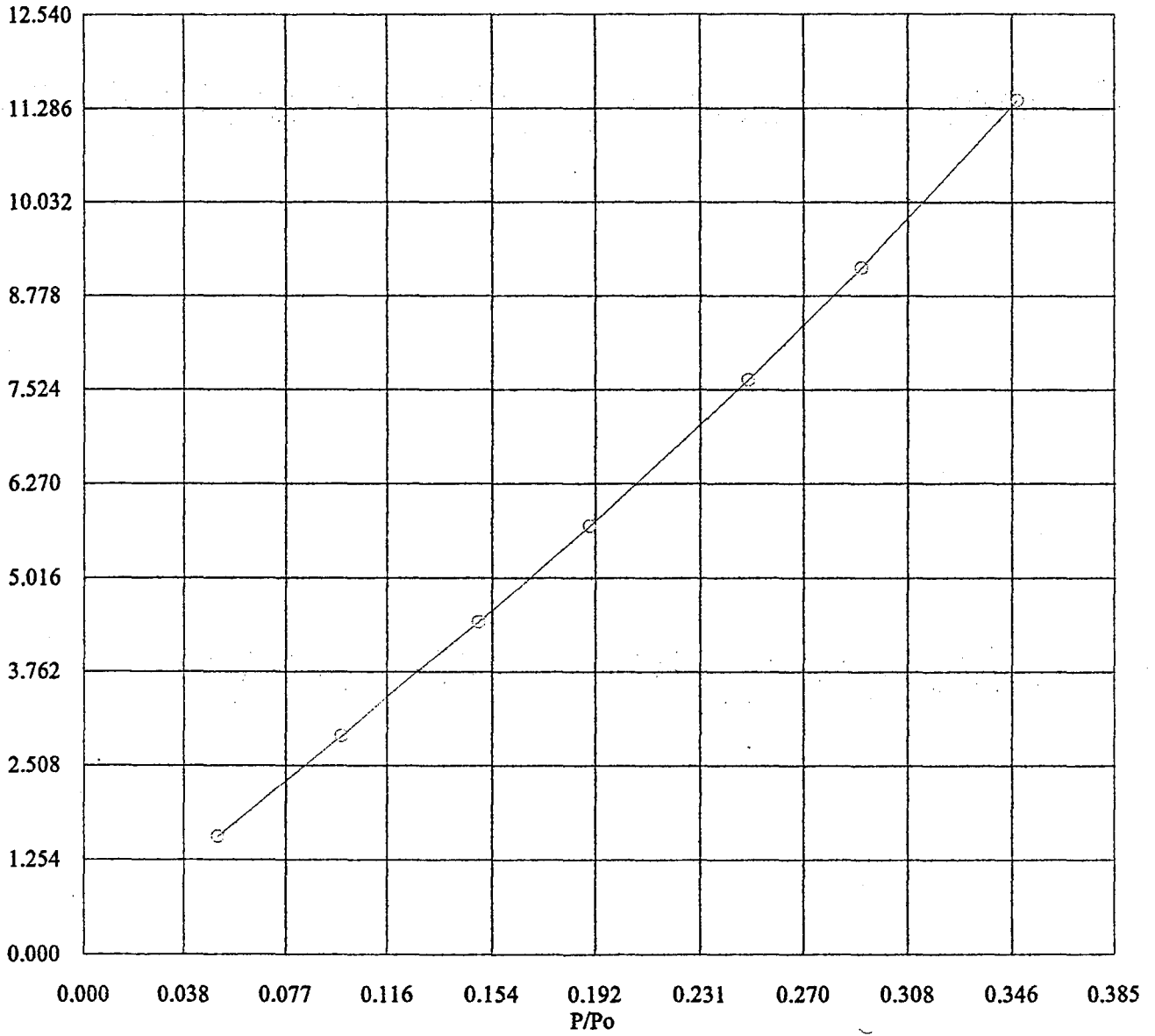
14. İRKEÇ, T.; *Bolu-Kıbrısık Sepiyolitinin Mineralojik ve Kimyasal Özellikleri ile Eskişehir-Sivrihisar Sedimanter Sepiyoliti ile Karşılaştırılması*; V. Ulusal Kil Sempozyumu, Eskişehir, 3-17, (1991).
15. SARIİZ, K. ve NUHOĞLU, İ., *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No. 636, Eskişehir, 338-343, (1992).
16. HIBINO, T.; TSUNASHIMA, A.; YAMAZAKI, A. ve OTSUKA, R.; *Model Calculation of Sepiolite Surface Areas; Clays and Clay Minerals*, 43, 391-396, (1995).
17. SARIKAYA, Y., *Killerde Gözenekliliğin Belirlenmesi*, I. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 121-131, (1984).
18. CAN, G., *Dünya'da ve Türkiye'de Sepiyolitik Kil*, MTA Genel Müdürlüğü Fizibilite Etüdüleri Dairesi, ANKARA, (1992).
19. ÖZDEMİR, H., I., *Genel Anorganik ve Teknik Kimya*, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 711-713, (1981).
20. Nova 2200 Kullanma Klavuzu
21. ECE, Ö.I. ve ÇOBAN, F.; *Geology, Occurrence, and Genesis of Eskişehir Sepiolites*, Türkiye; *Clays and Clay Minerals*, 42, 81-92, (1994).
22. ÖCAL, H., GENÇOĞLU, H. ve İRKEÇ T.; *Eskişehir-Sivrihisar Sedimanter Sepiyolitlerinin Teknolojik Özellikleri*, VII. Ulusal Kil Sempozyumu; Ankara, 416-429, (1995).
23. MYRIAM, M., SUAREZ, M., ve MARTIN-POZAS J. M.; *Structural and Textural Modifications of Palygorskite and Sepiolite under Acid Treatment*; *Clays and Clay Minerals*, 46 s:225-231, (1998).
24. SHARIATMADARI, H., MERMUT, A. R., BENKE, M. D.; *Sorption of Selected Cationic and Neutral Organic Molecules on Paligorskite and Sepiolite*; *Clays and Clay Minerals*; Vol 4; No:1; s:44-53, (1999).
25. SARIKAYA, Y., BİÇER, N., BİÇER, C., CEYLAN, H., BOZDOĞAN, İ.; *Islı Aktivasyonun Dolomitli Bir Sepiyolit Adsorplama Özellikleri Üzerine Etkisi*; II. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 198-206, (1985).

**EKLER**

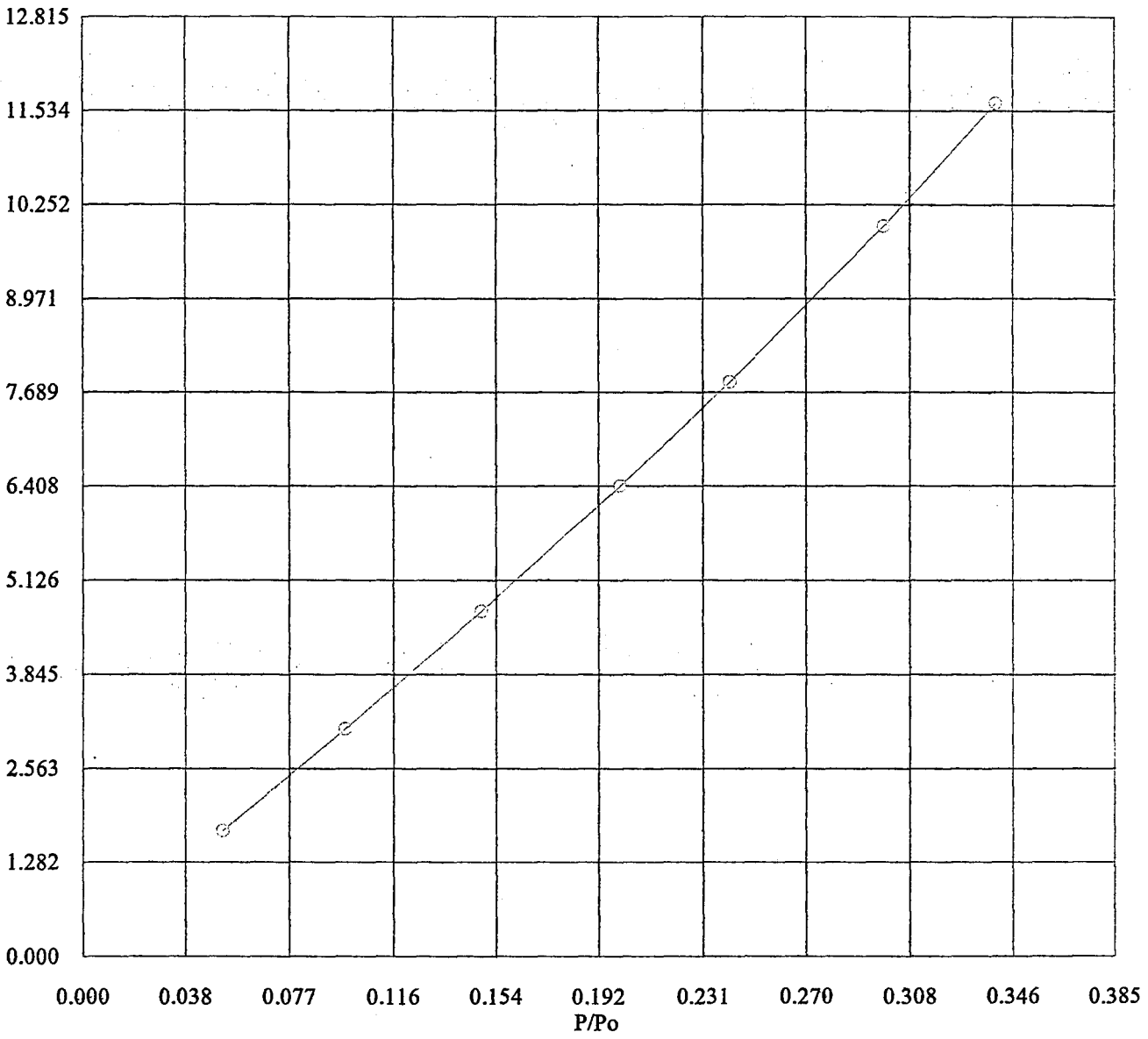
**DOĞAL HALDEKİ SEPIYOLİT VE ASİT İLE AKTİVE EDİLMİŞ  
SEPIYOLİTİN AZOT ADSORPSİYON İZOTERM EĞRİLERİ**



Şekil E.1. Doğal Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi

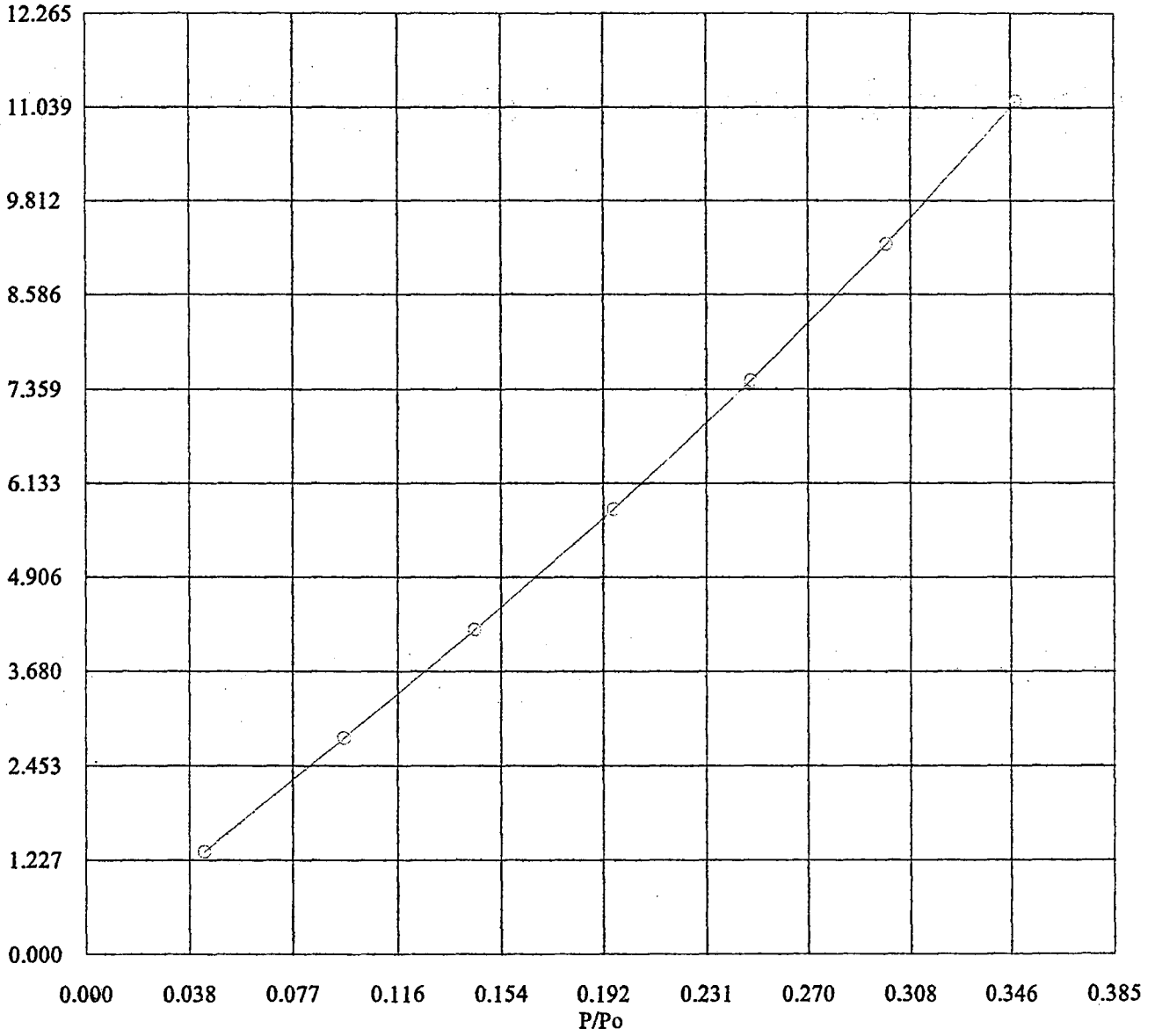


Şekil E.2. 0,1N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi

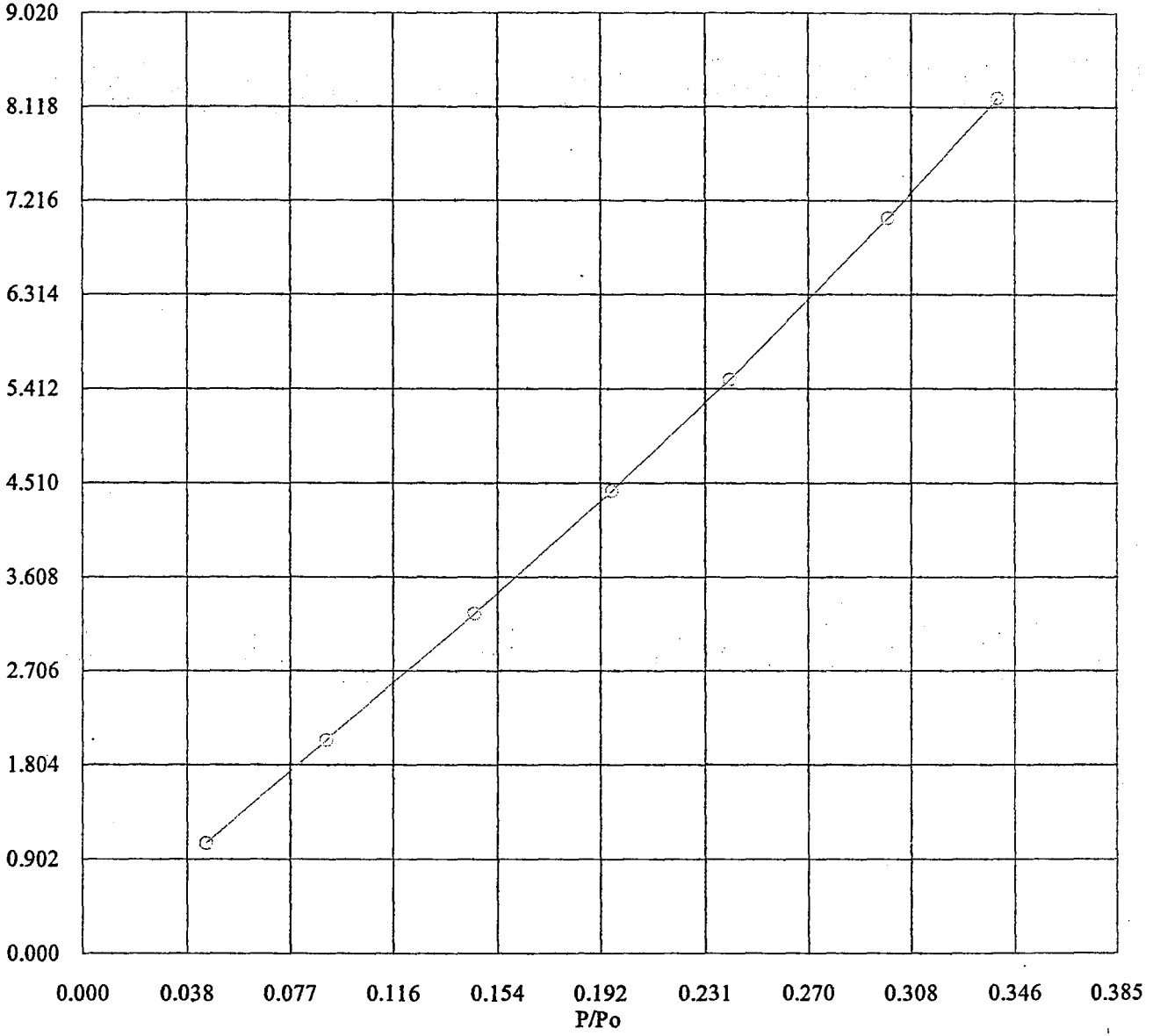


Şekil E.3. 0,2N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi

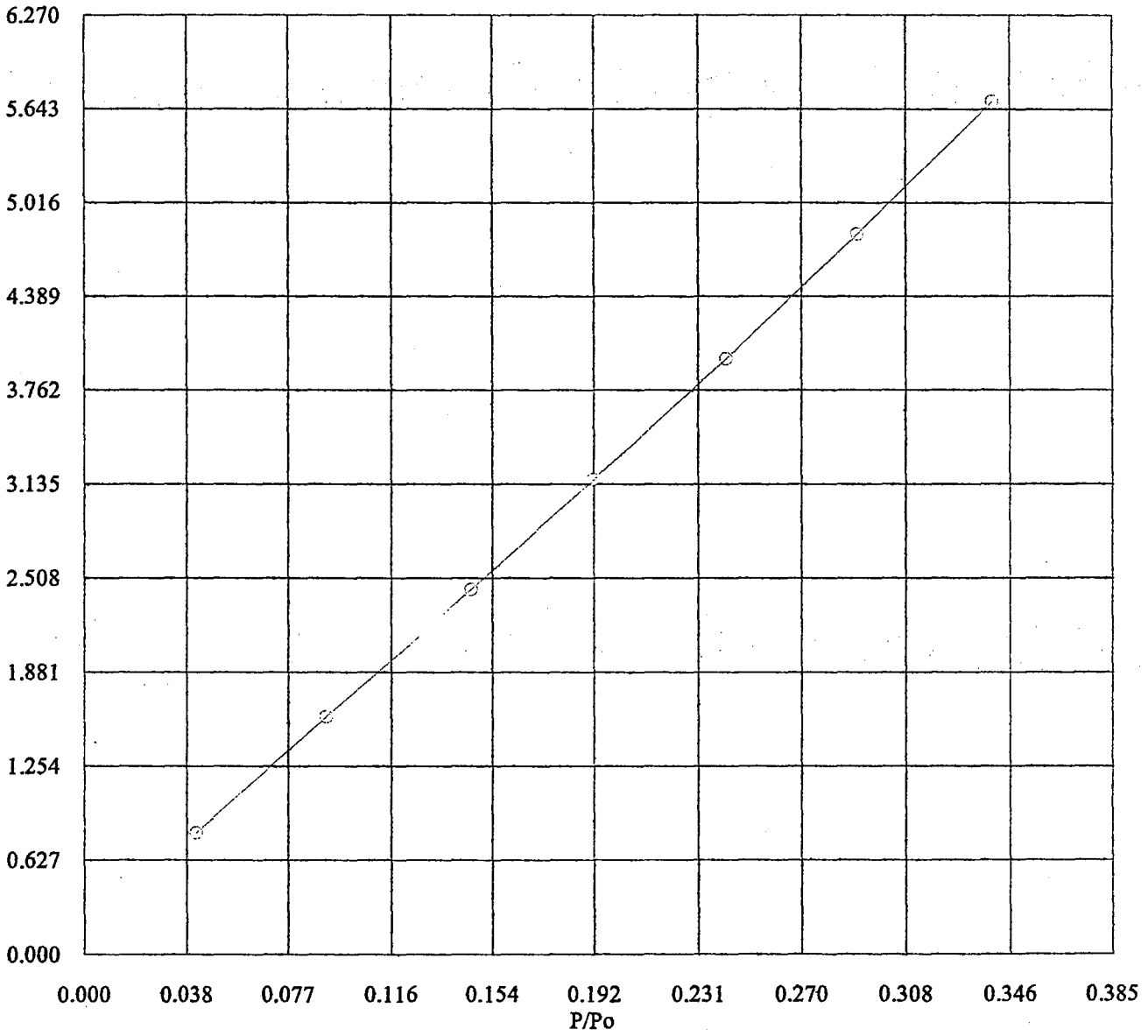




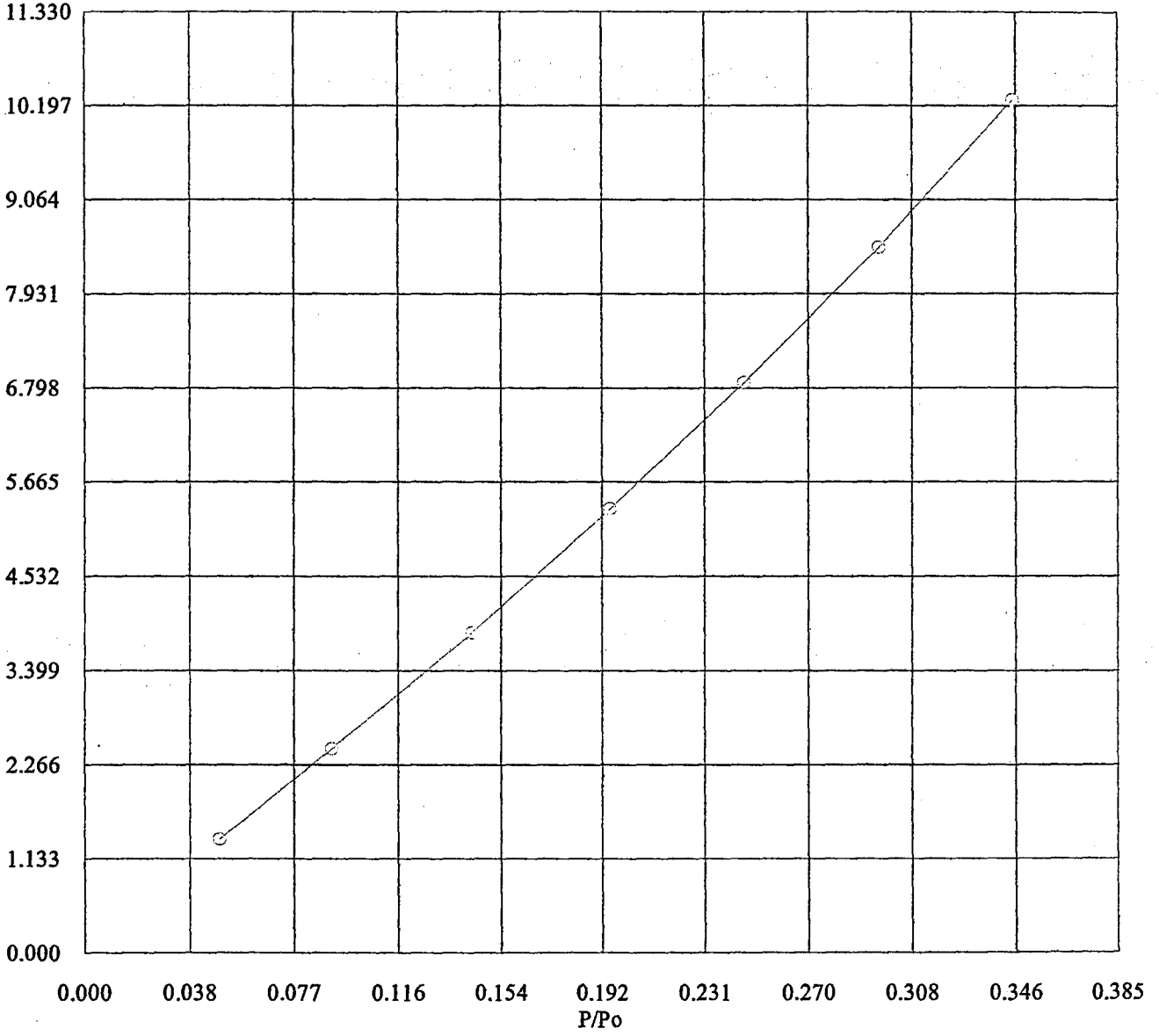
Şekil E.4. 0,5N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi



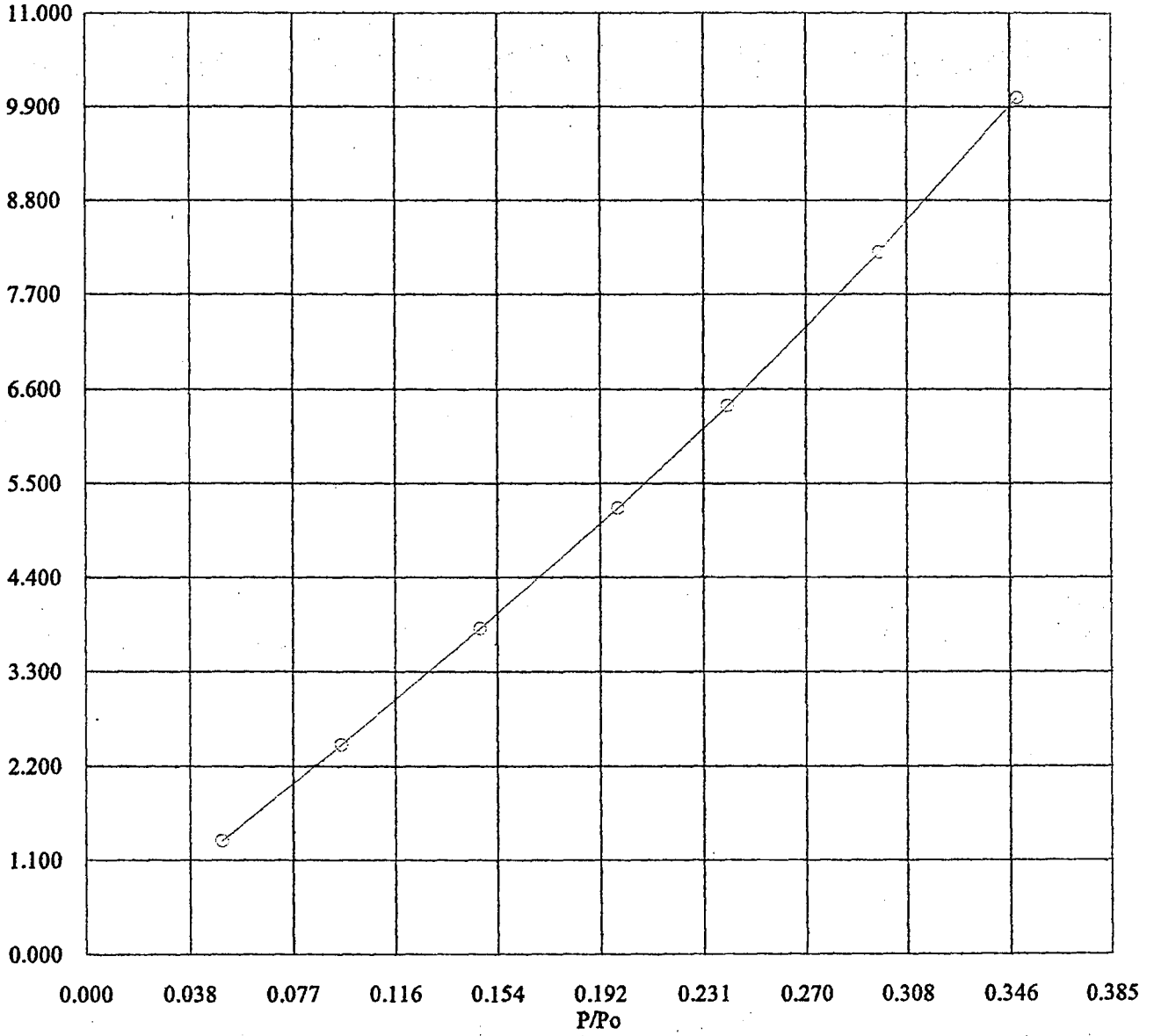
Şekil E.5. 1N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi



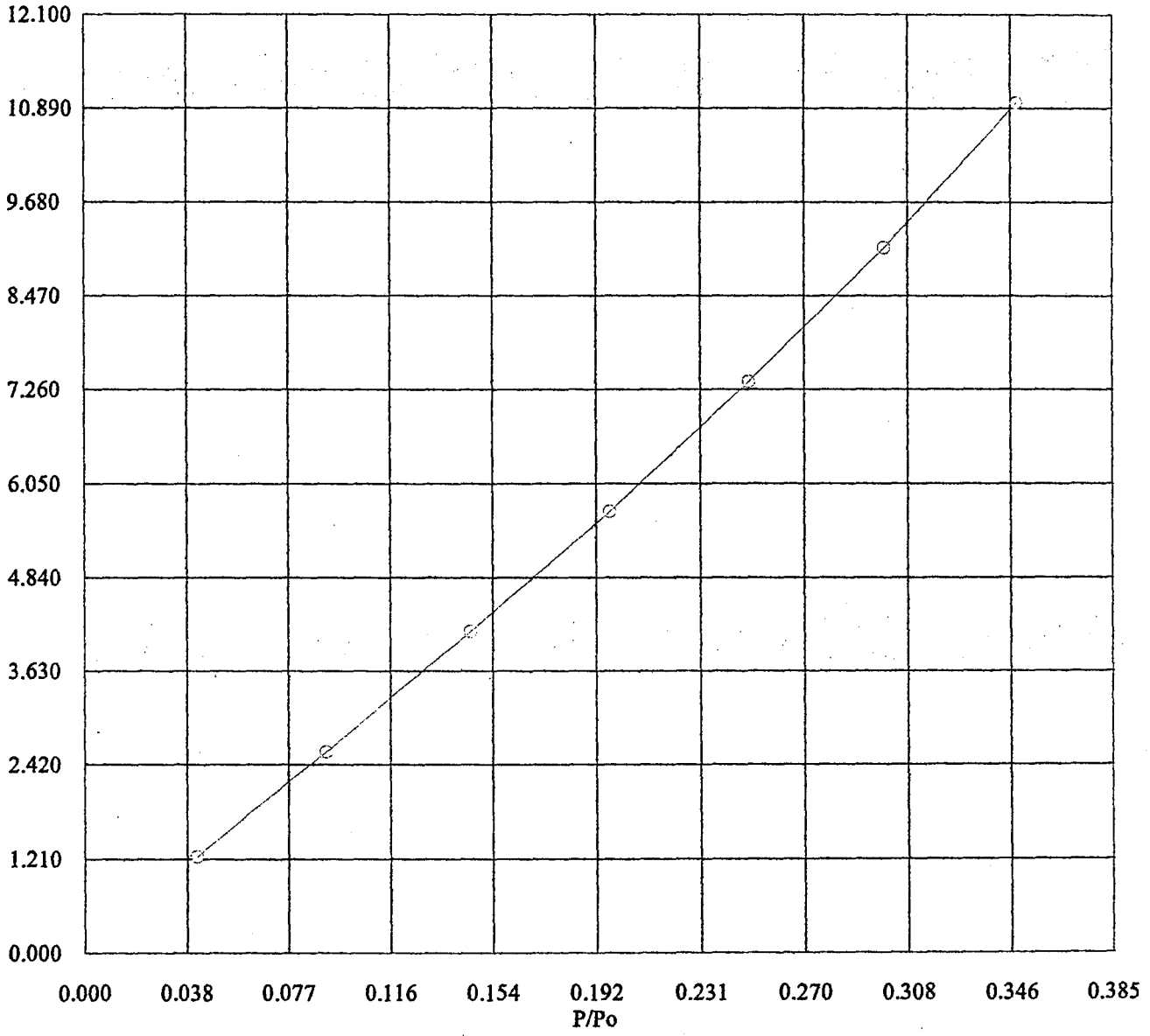
Şekil E.6. 2N HCl + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi



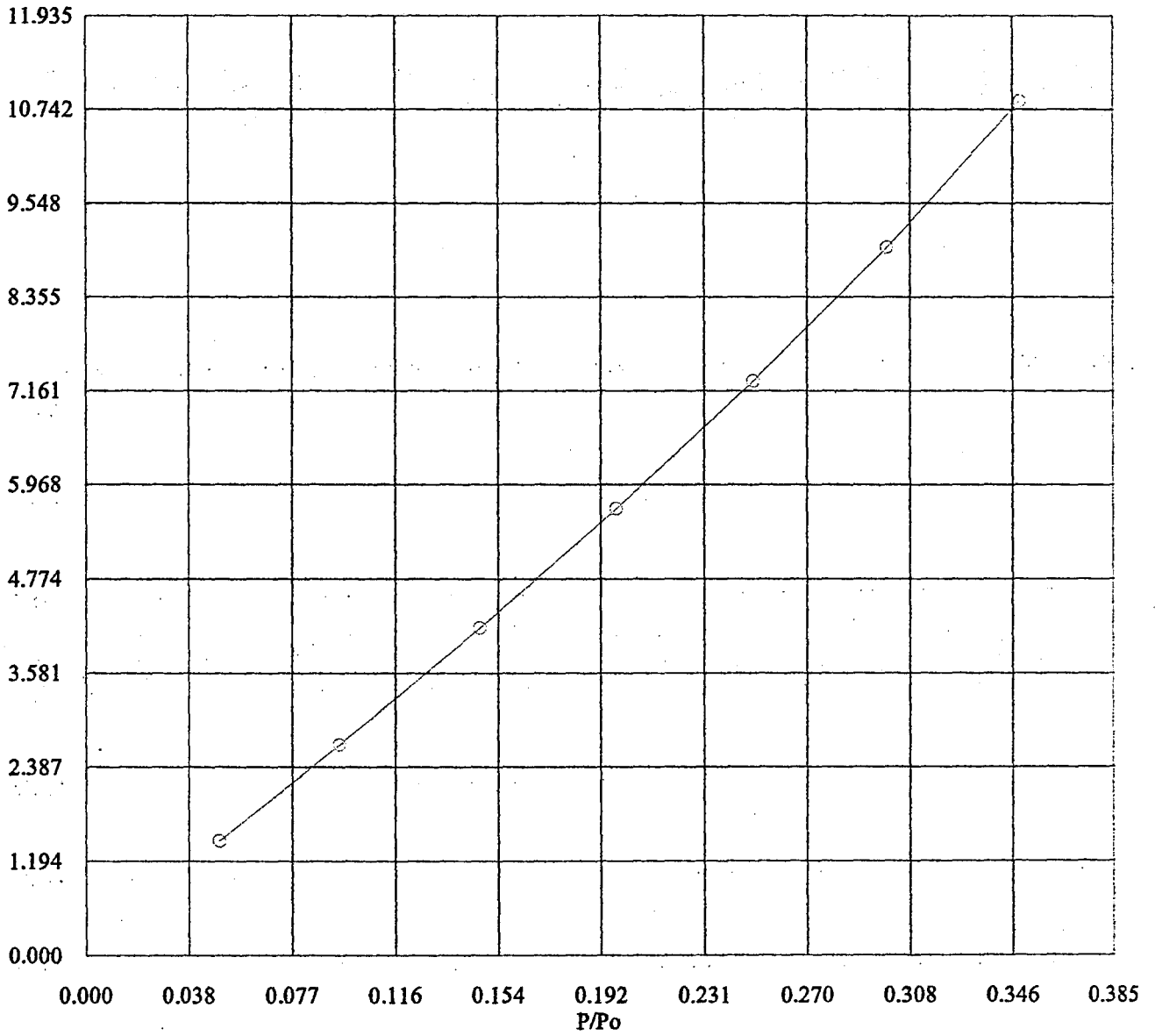
Şekil E.7. 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi



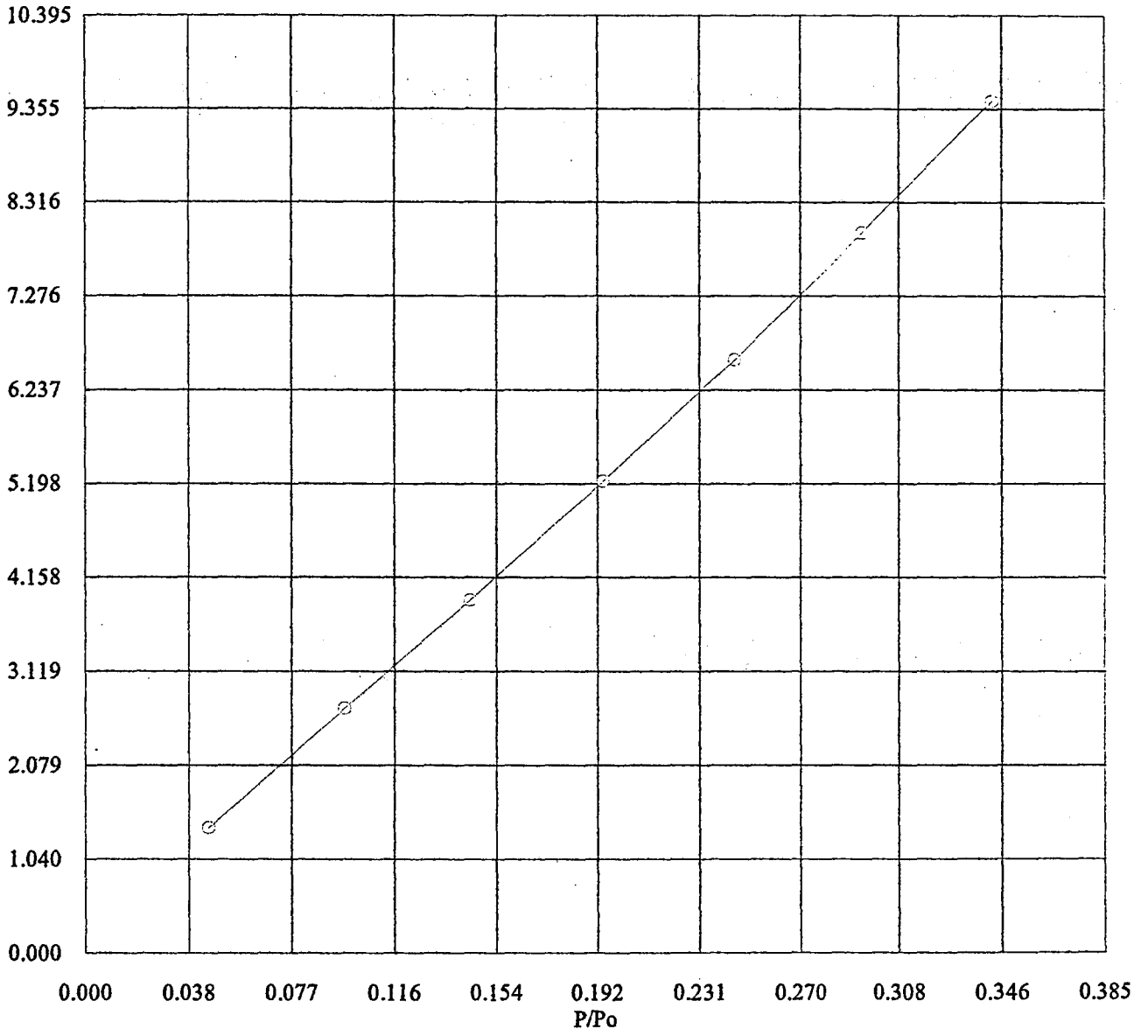
Şekil E.8. 0,2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi



Şekil E.9. 0,5N  $H_2SO_4$  + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi

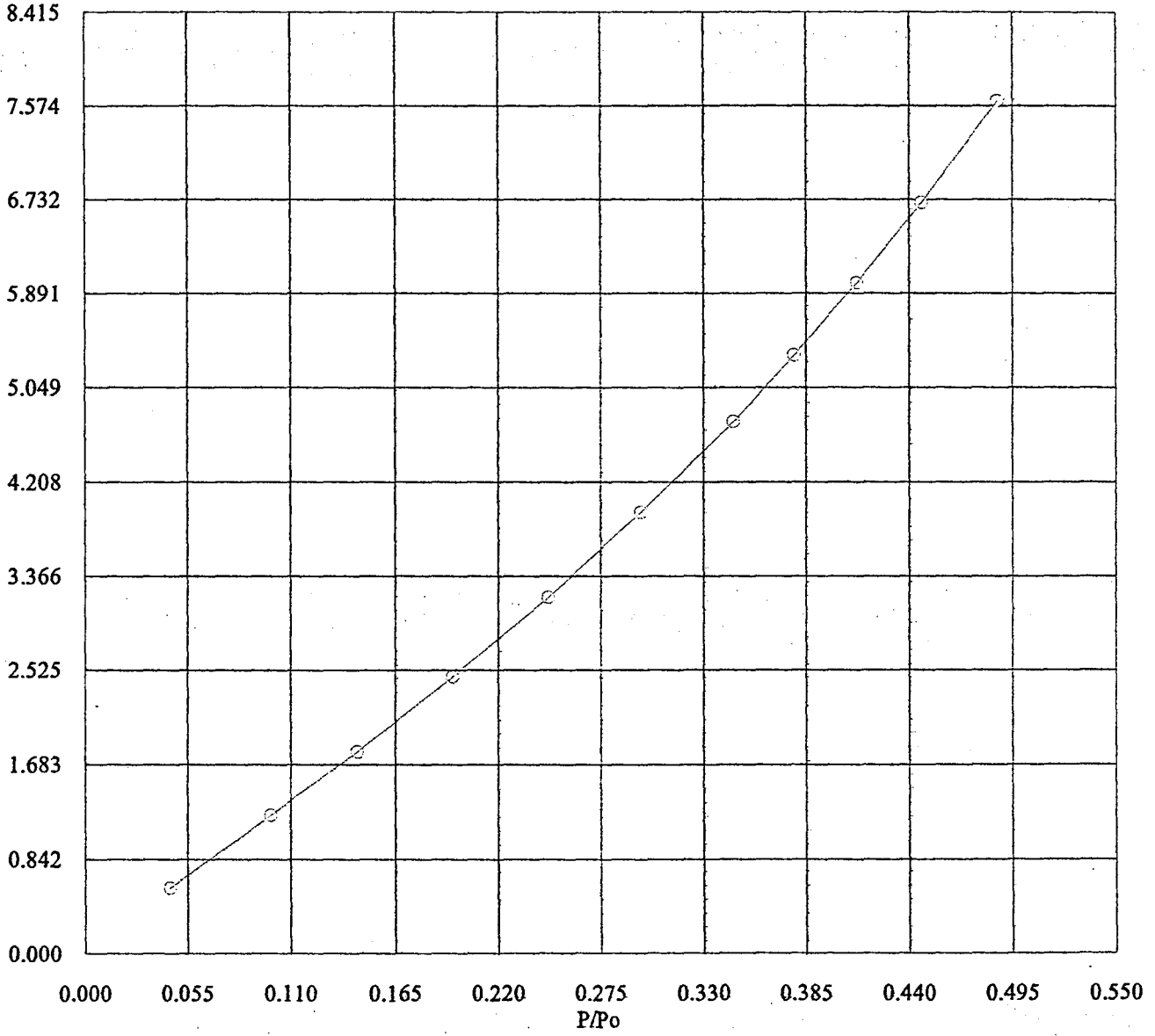


Şekil E.10. 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi

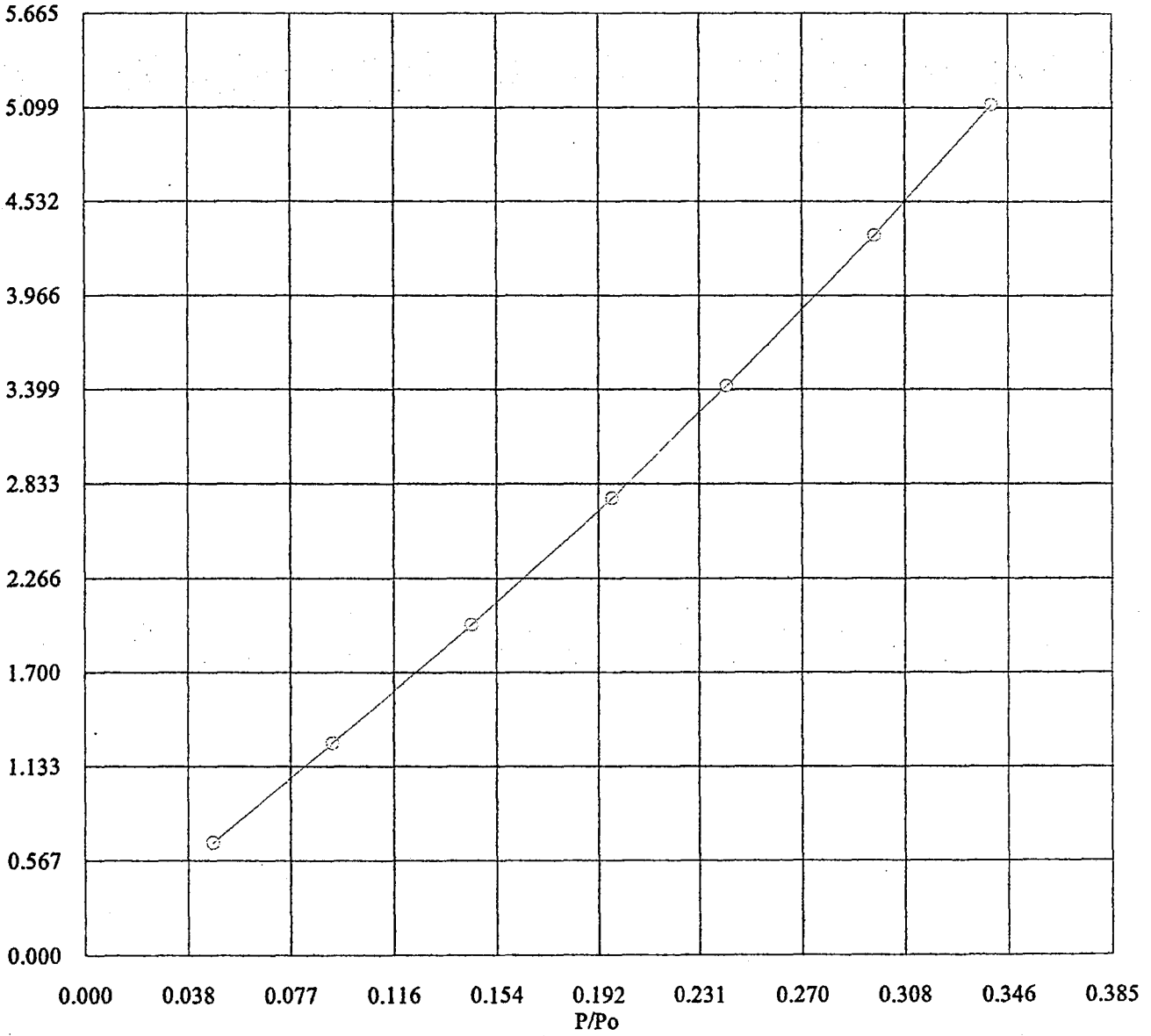


Şekil E.11.  $2N H_2SO_4$  + Sepiyolit A'nın İzoterm Eğrisi

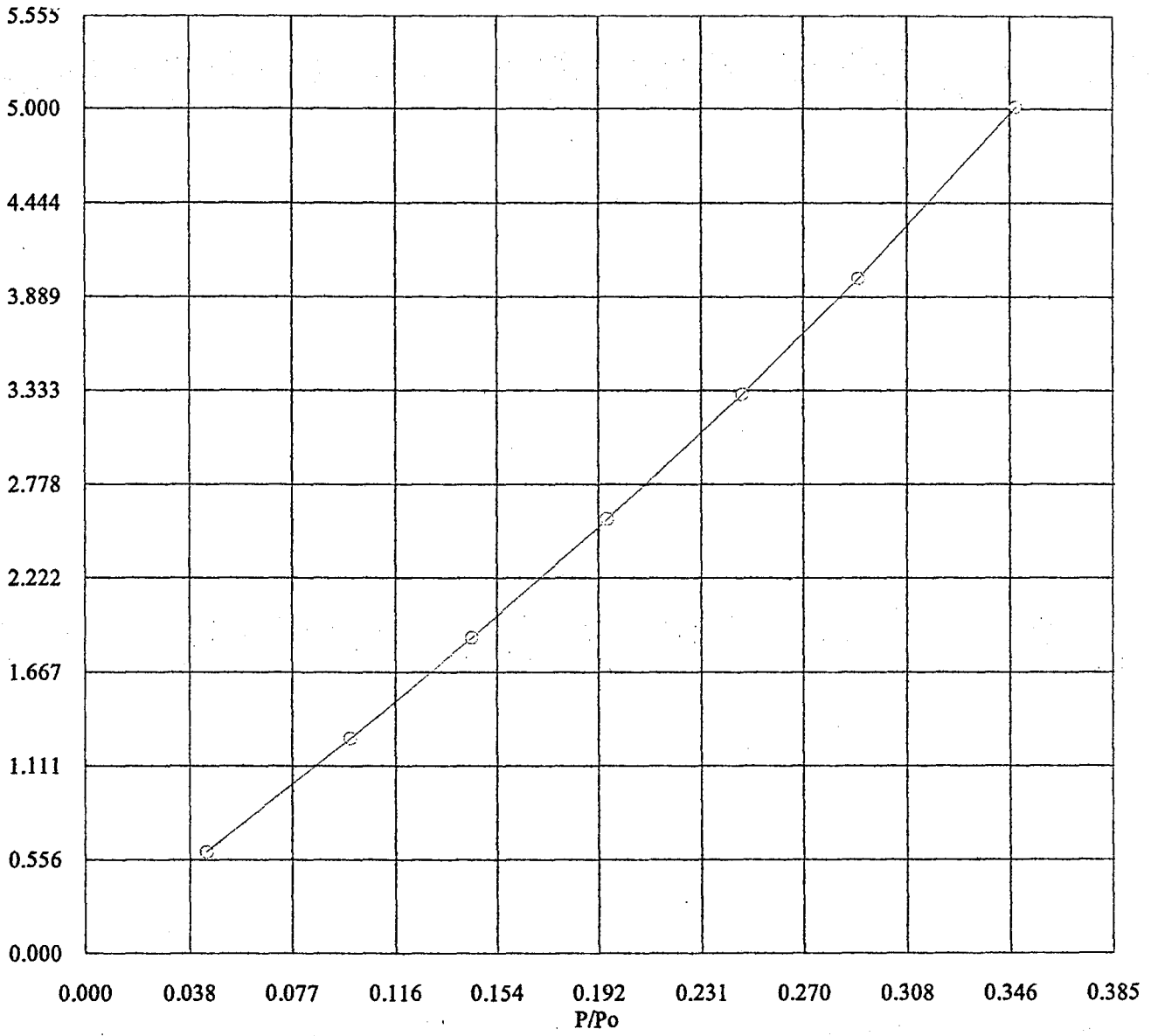




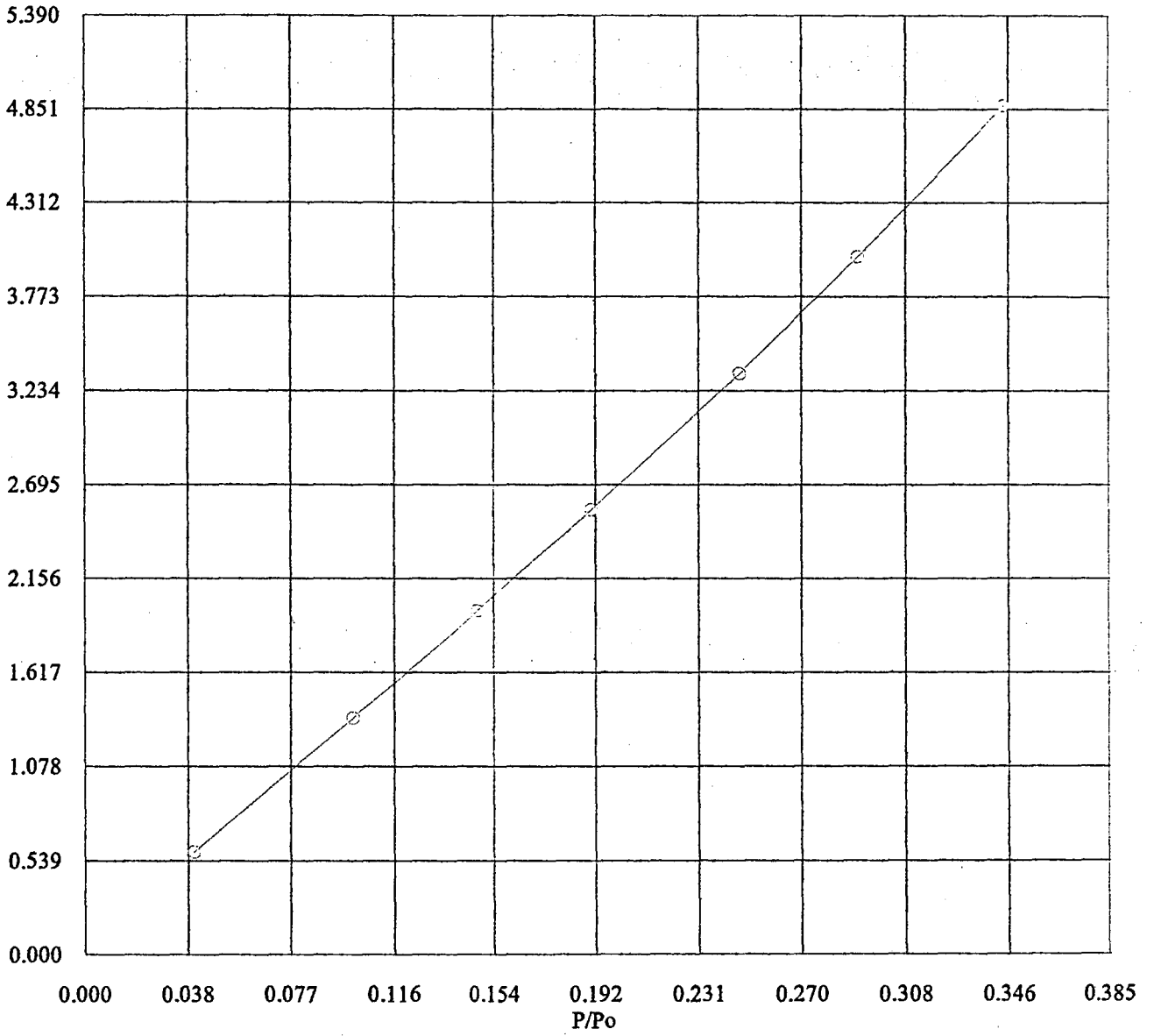
Şekil E.12. Doğal + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi



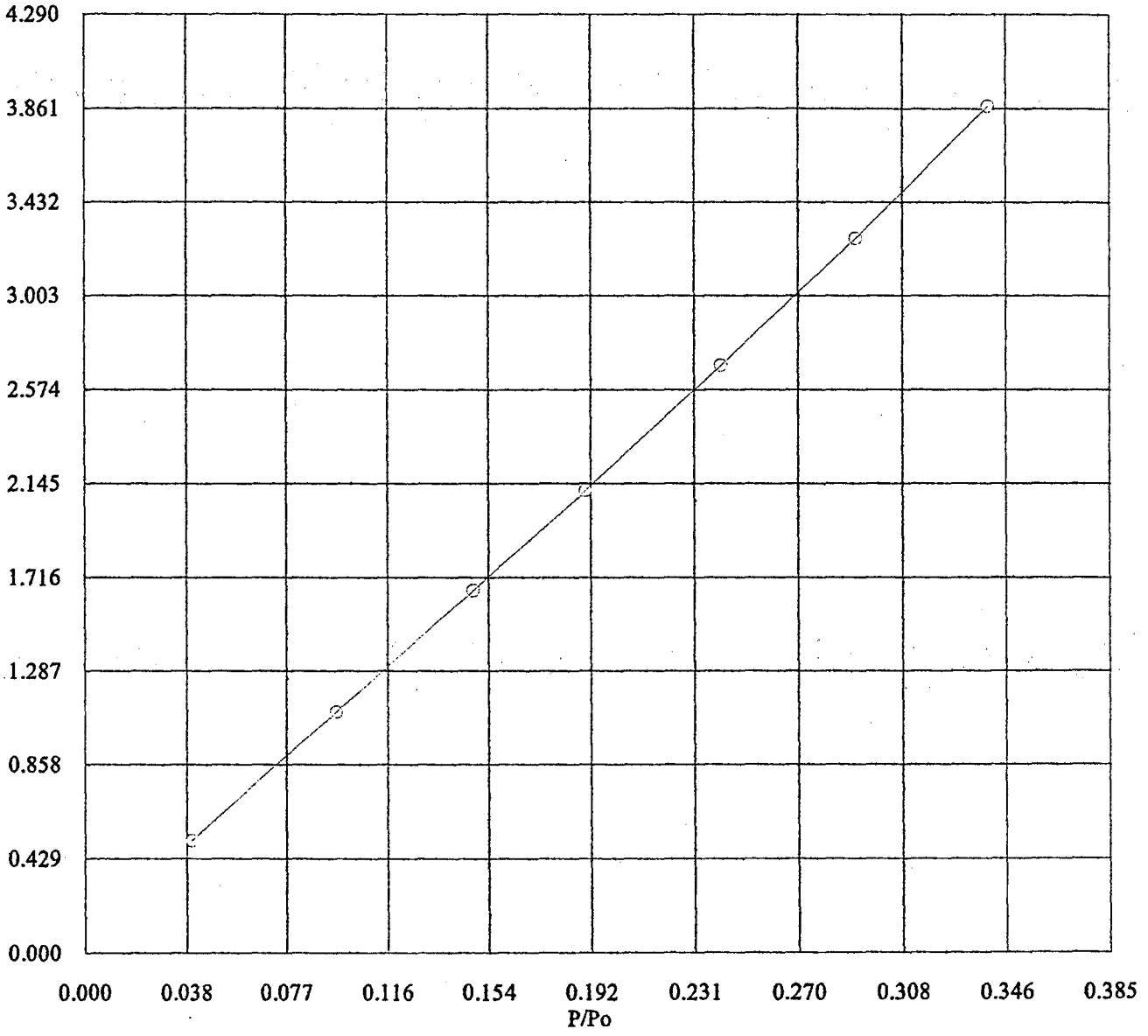
Şekil E.13. 0,1N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi



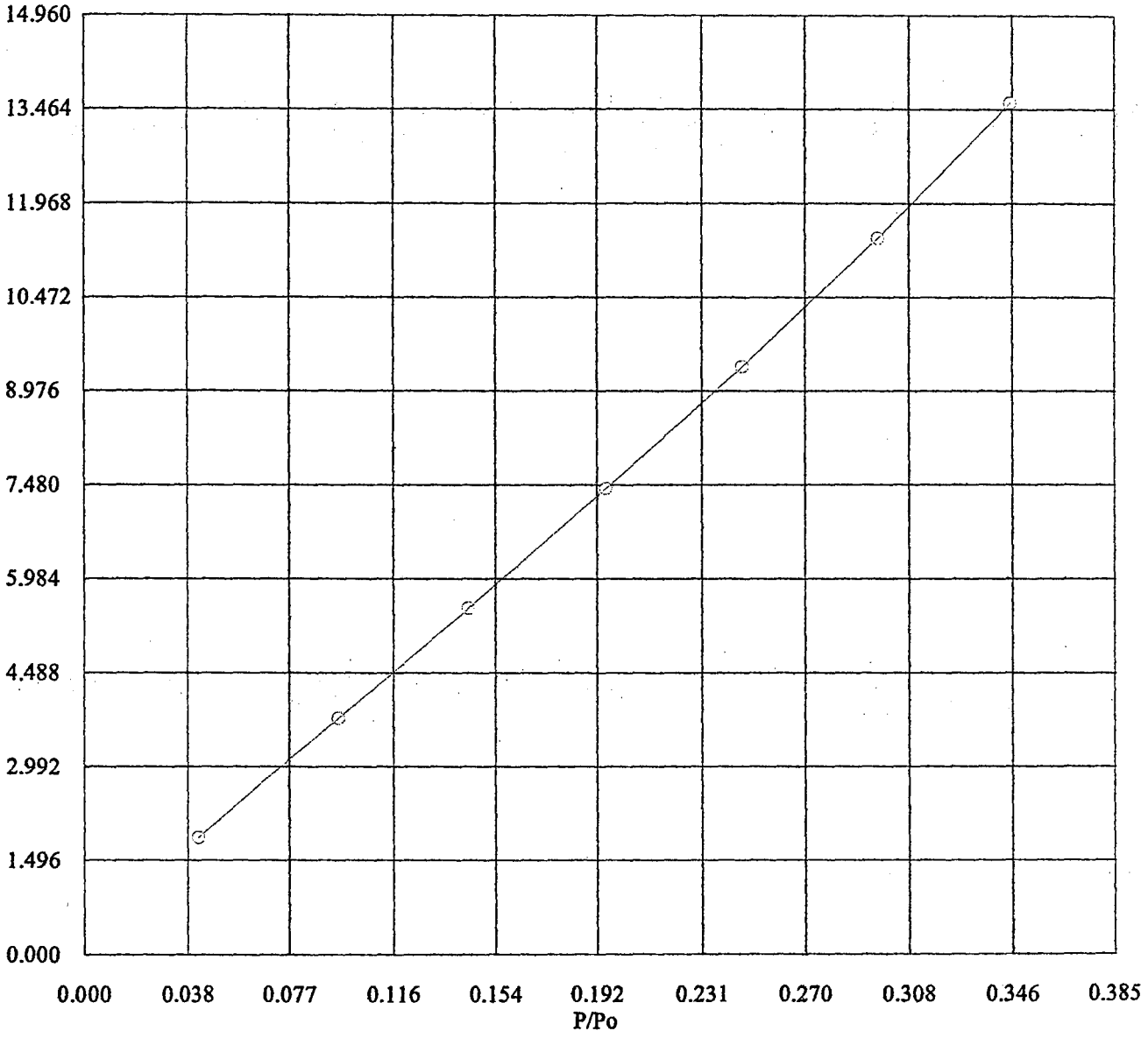
Şekil E.14. 0,2N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi



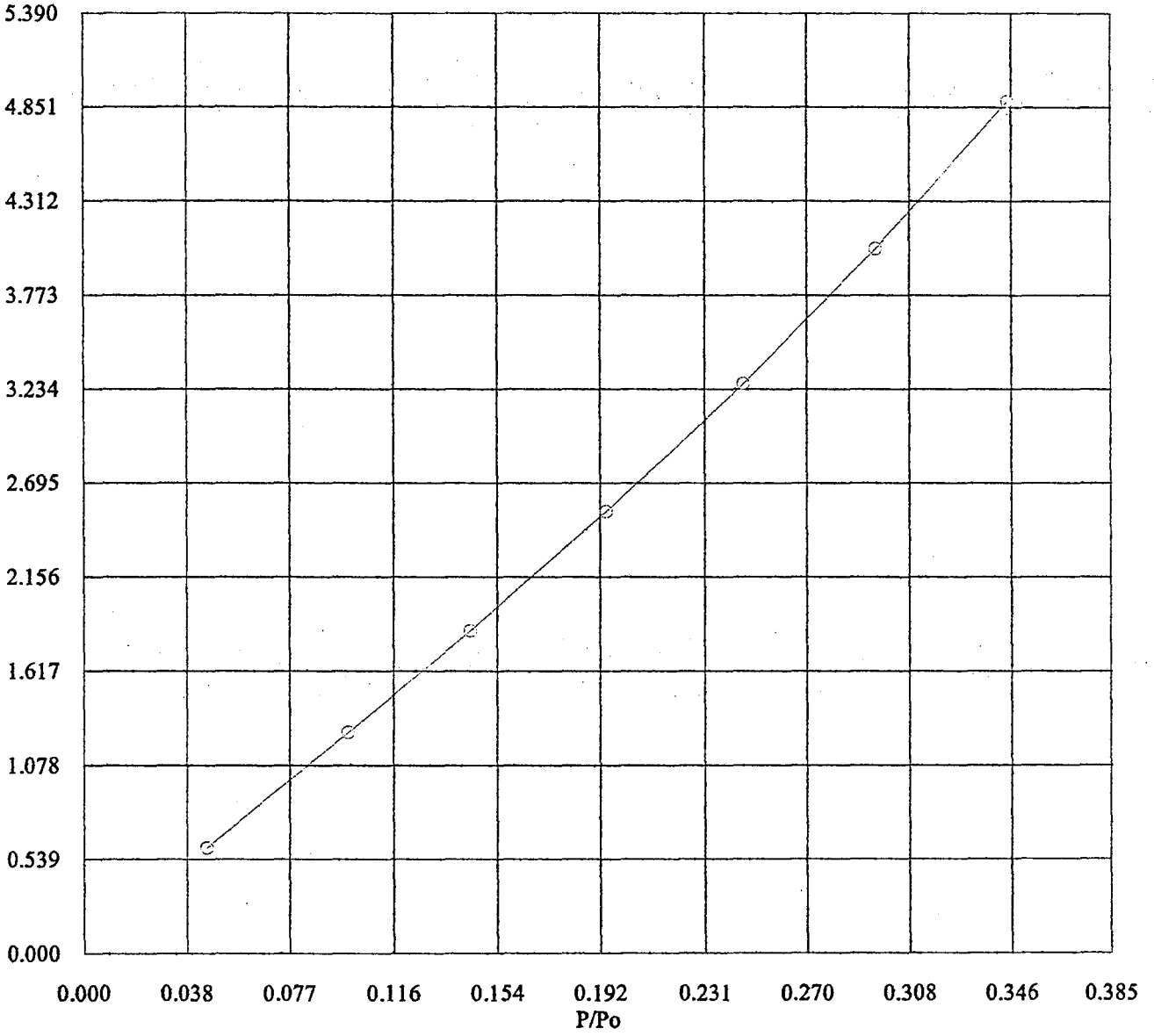
Şekil E.15. 0,5N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi



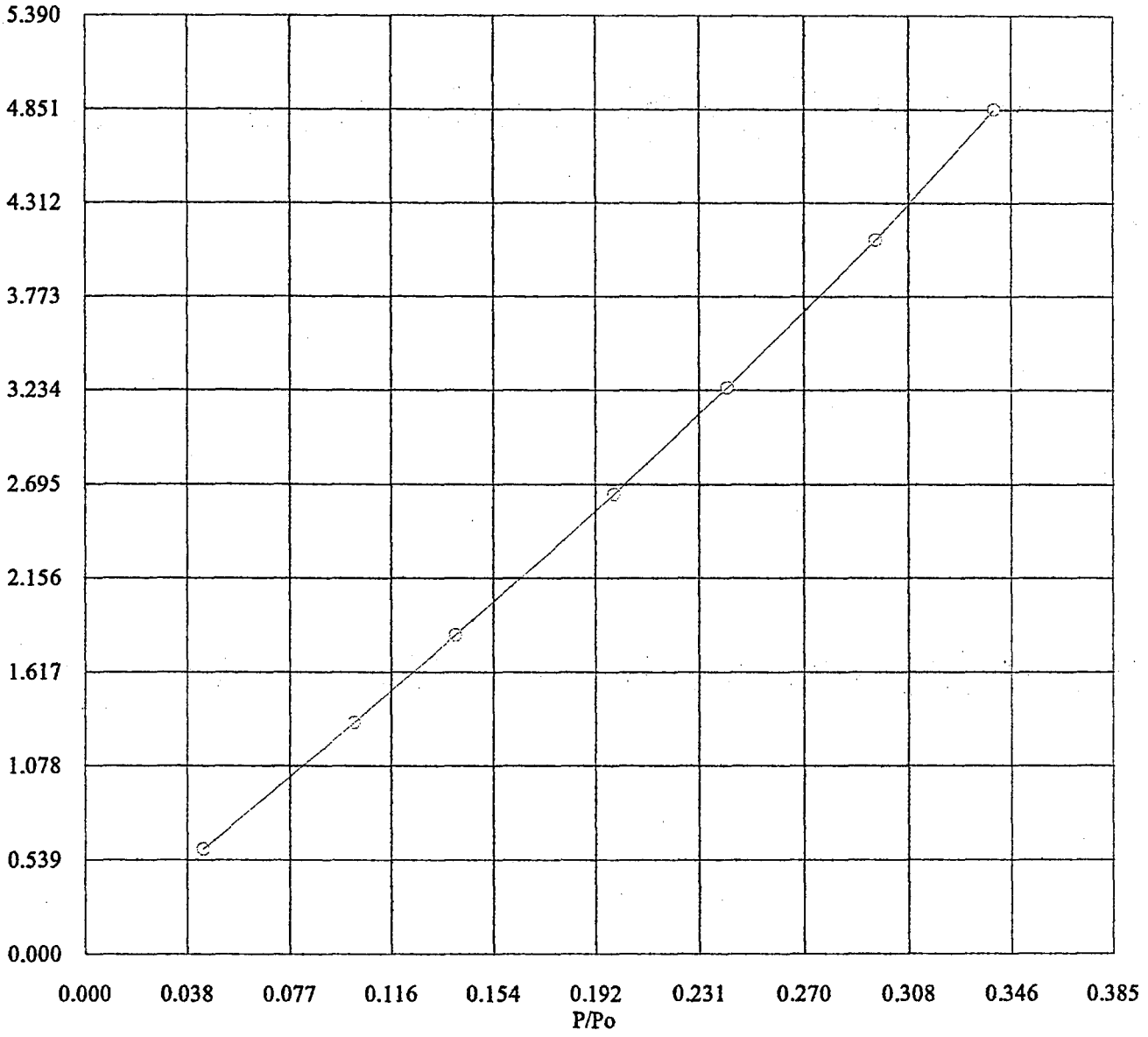
Şekil E.16. 1N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi



Şekil E.17. 2N HCl + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi

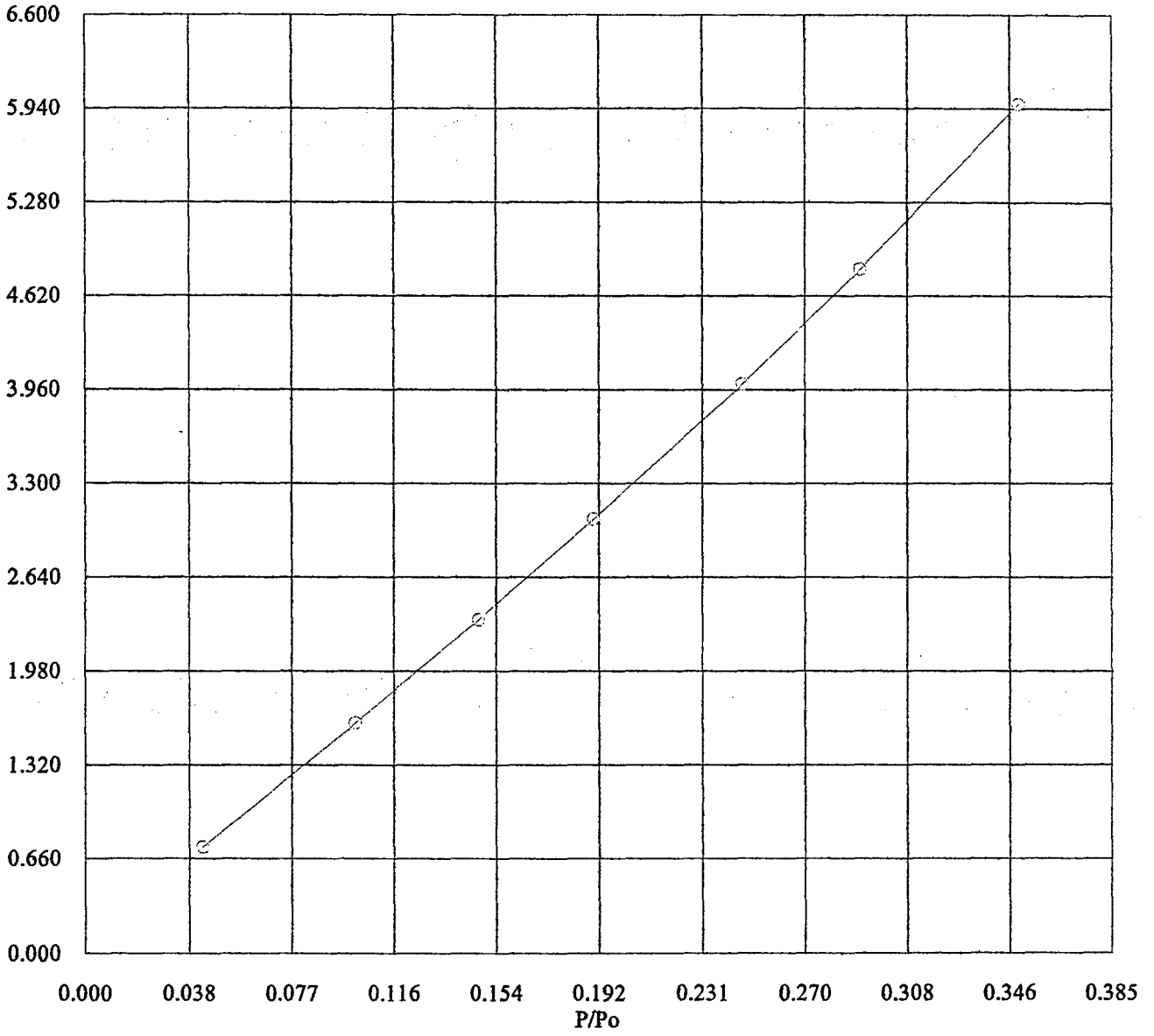


Şekil E.18. 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi

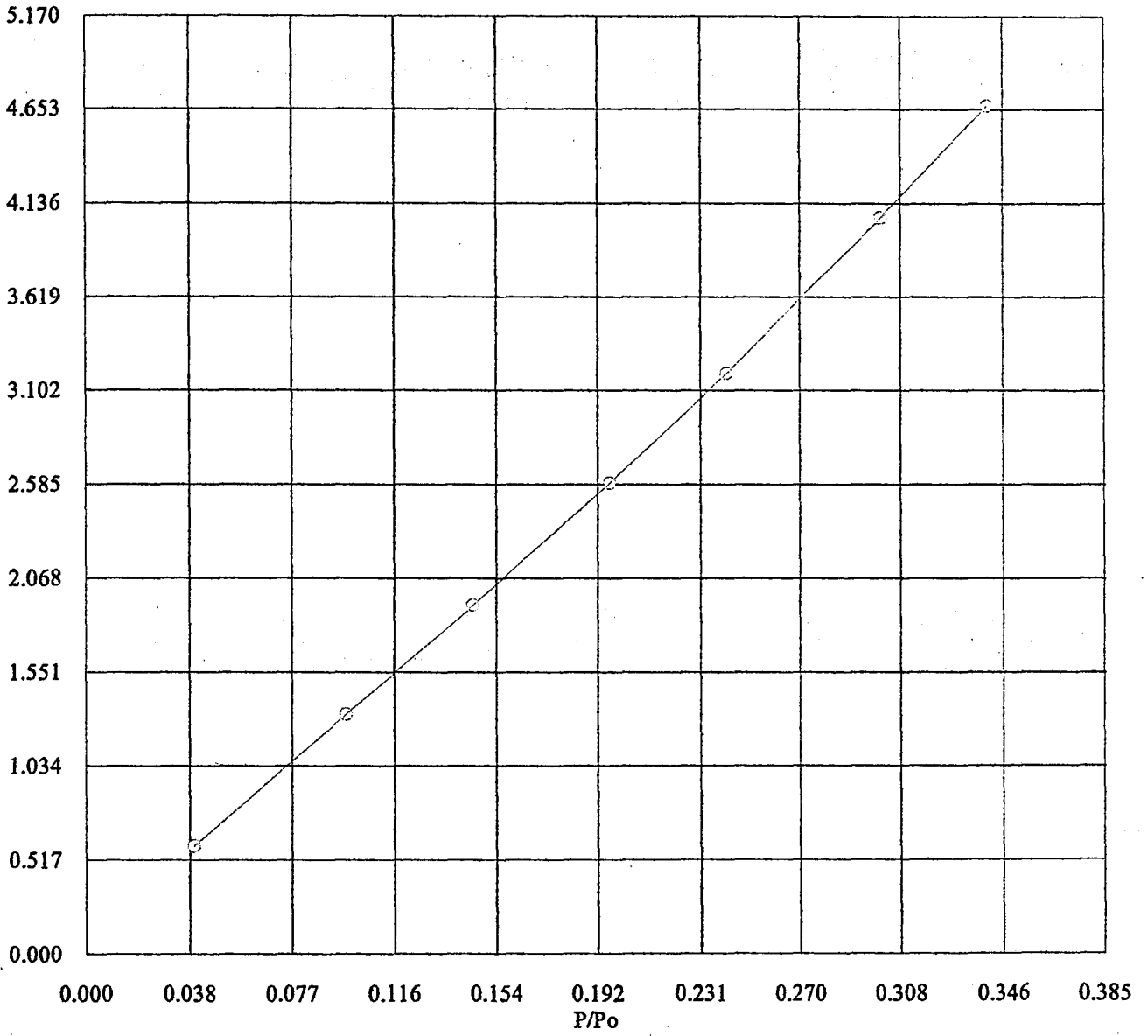


Şekil E.19. 0,2N  $H_2SO_4$  + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi

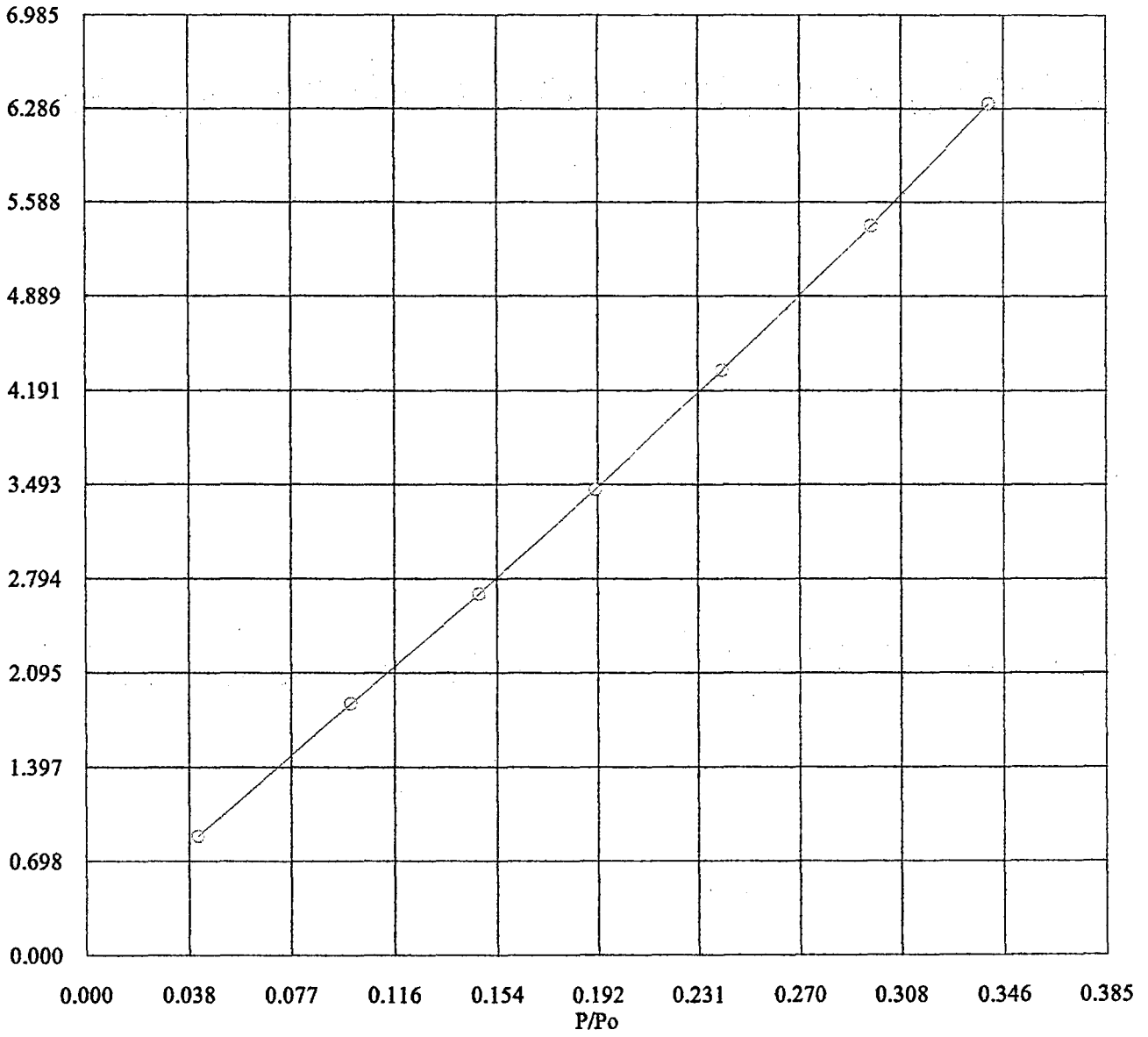




Şekil E.20. 0,5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi



Şekil E.21.  $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + \text{Sepiyolit B}$ 'nin İzoterm Eğrisi



Şekil E.22.  $2N H_2SO_4$  + Sepiyolit B'nin İzoterm Eğrisi