

Sepiyolitın Nem Düzenleyici Malzeme Olarak  
Kullanılma Olanaklarının Araştırılması

Ece Aydın

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2007

Investigation Into Possibilities Of Usage Of Sepiolite  
As Humidity-Control Material

Ece AYDIN

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Mining Engineering

June 2007

SEPIYOLİTİN NEM DÜZENLEYİCİ MALZEME OLARAK  
KULLANILMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Ece AYDIN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Maden mühendisliği Anabilim Dalı  
Cevher hazırlama Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ

HAZİRAN 2007

ECE AYDIN'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Sepiyolitin Nem Düzenleyici Malzeme Olarak Kullanılma Olanaklarının Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ(Danışman)

Üye : Prof. Dr. Yaşar UÇBAŞ

Üye : Doç. Dr. Volkan BOZKURT

Üye : Yrd. Doç. Dr. Meryem SAKIZCI

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kemal BİLİR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, bej ve beyaz sepiyolit hammaddeleri Eskişehir'in Sivrihisar ilçesinin Kurtşeyh yöresinden temin edilmiştir. Bu hammaddeler çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra bilyalı değirmene beslenerek öğütülmüştür, 0,075mm(200 mesh) altına geçecek şekilde elenmiştir. 0,075mm altına elenen hammaddelerden “*bölücü ile örnek alma*” metoduyla temsili analiz numuneleri hazırlanmıştır.

Sepiyolit hammaddelerinin 0,5N; 1N ve 2N HCl çözeltileri içerisinde geri soğutmalı sistemde karıştırılarak ve ısıtılarak aktivasyonu yapılmıştır. Doğal sepiyolitlerin ve asit ile muamele edilen sepiyolitlerin azot adsorpsiyonu ile BET analiz yöntemine göre özgül yüzey alanları belirlenmiştir.

Özgül yüzey alanları belirlenen numuneler arasında en büyük yüzey alanına sahip asitle aktive edilmiş numune, bu numunenin doğal hali ve piyasada kullanılan nem düzenleyici malzeme deneylerde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılacak sepiyolit numunesinin doğal halinin mineralojik incelemesi Netzch STA 409 PC/PG cihazında yapılmıştır. Deneyde kullanılacak sepiyolit numunelerinin kimyasal analizi axs Bruker S4 Pioneer marka radyofrekans cihazında yapılmıştır.

Çift camlı pencere sistemlerinde zaman içerisinde iki cam arasında su zerrecikleri oluşabilmektedir. Hacimce çevresinden soyutlanmış bir alanda oluşabilecek su zerrecikleri miktarı sadece sıcaklık farkından etkilenecektir. Bu nedenle çift camlı pencere sistemlerinde iki cam arasında zaman içerisinde oluşabilecek su zerreciklerini engellemek amacıyla nem düzenleyici malzemeler kullanılmaktadır. Sepiyolit numuneleri piyasada kullanılan nem düzenleyici malzemeyle(molecular sieve) aynı büyüklükte(1,5-2mm) peletler haline peletleme tablası kullanılarak getirilmiştir. Bu peletler su buharı adsorplama, adsorladığı su buharını desorplama deneyinde kullanılmıştır ve pratik anlamda çift camlı pencere sistemine uygulanmıştır. Deneylerin sonuçları grafikler ve çizelgeler halinde gösterilmiştir.

Bu çalışmada yapılan tüm deneyler gösteriyor ki sepiyolit, çift camlı pencere sistemlerinde iki cam arasında nem düzenleyici malzeme niteliğinde piyasada kullanılan nem düzenleyici malzemeye(*molecular sieve*) alternatif olarak kullanılabilir.

**Anahtar kelimeler:** Sepiyolit, Adsorpsiyon, Nem.

## SUMMARY

In this study, beige and white color sepiolite raw materials were obtained from Kurtşeyh region of Sivrihisar district, Eskişehir. After these raw materials were crushed by the jaw crusher, they were ground in a ball mill, and sieved to pass below 0.075 mm (200mesh). From the materials of under 0.075 mm, representative samples for analysis were produced by a sample divider.

Sepiolite raw materials were treated with 0,5N; 1N and 2N HCl solutions by mixing and heating in a back-cooling system. Specific surface areas of natural sepiolites and acid-treated sepiolites were determined by the method of BET with nitrogen adsorption.

Among those, whose specific surface areas were determined, the sample with largest surface area that was activated with acid and the natural form of the same sample and humidity-controlling material used at the market presently were used at the experiments. Mineralogical study of natural form of sepiolite sample to be used in experiments was performed by Netzch STA 409 PC/PG device. Chemical analysis of sepiolite samples to be used in experiments was performed by radiofrequency device of axs Bruker S4 Pioneer brand.

In double-glazed window systems, water droplets may be formed between two glasses in time. Amount of water droplets that may be formed inside confined areas will only be affected by temperature difference. For this reason, in double-glazed window systems, humidity-controlling materials are used to prevent formation of water droplets between two glasses in time. By use of pelleting pan, sepiolite samples were transformed into pellets of the same size (1.5-2mm) as are humidity-controlling materials (molecular sieve) used at the market presently. These pellets were used in water vapor adsorption and desorption experiment and practically applied to double-glazed window system. Results of the experiments are shown in graphics and tables.

All experiments in this study show that sepiolite can be used as an alternative to humidity-controlling material (*molecular sieve*) used at the market as a humidity-controlling agent between two glasses in double-glazed window systems.

**Keywords:** Sepiolite, Adsorption, Humidity.

## TEŞEKKÜR

Öğrenim hayatımda, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarımda, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca, çalışmalarımın tamamlanmasında emeği geçen Kimya Müh. Bahri ÇETİN'e, Metalurji Müh. Yılmaz ARIKAN'a, MAŞ Genel Müdürü Muhsin TÜGEN'e ve Harç Tesisi İşletme ve Kalite Güvence Şefi Naim GÜNTUT'a, Element Madencilik Genel Müdürü Youssef Abed ASSAD'a, değerli katkılarından dolayı Tez Jürisi Üyelerine, sevgili meslektaşım ve arkadaşım Maden Yük. Müh. Tolga Ömer TAKMAK'a ve her zaman yanımda olan bana maddi manevi her türlü desteği gösteren, kız kardeşim Ziraat Müh. GAMZE AYDIN'a, babam MEHMET AYDIN'a, annem SEBAHAT AYDIN'a, anneannem SANİYE ACAR'a ve dedem MEHMET ACAR'a ... teşekkür ederim.

Saygılarımla  
ECE AYDIN

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ ve AMAÇ .....	1
2. SEPIYOLİT .....	3
2. 1. Tarihçesi .....	3
2. 2. Türkiye’de ve Dünyada Sepiyolit.....	6
2. 3. Tanımı ve Oluşumu .....	8
2. 4. Kristal Yapısı ve Kimyası.....	13
2. 5. Sepiyolit’in Özellikleri.....	17
2. 5. 1. Mineralojik özellikleri .....	17
2. 5. 2. Fiziksel özellikleri.....	17
2. 5. 3. Sorptif özellikleri .....	19
2. 5. 4. Kolloidal özellikleri .....	23
2. 5. 5. Reolojik özellikleri.....	23
2. 5. 6. Termal özellikleri.....	23
2. 6. Sepiyolit’in Kullanım Alanları .....	25
2. 6. 1. Sorptif amaçlı kullanımları .....	26
2. 6. 2. Katalitik amaçlı kullanımları .....	28
2. 6. 3. Reolojik özelliklere dayalı kullanımları;.....	28
2. 6. 4. Diğer kullanım alanları.....	29



## İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
<b>3. ADSORPSİYON.....</b>	<b>30</b>
3. 1. Adsorpsiyon İzotermi .....	34
3. 1. 1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	34
3. 1. 2. Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	35
3. 1. 3. BET adsorpsiyon izotermi .....	36
<b>4. HAVANIN NEMİ.....</b>	<b>39</b>
4. 1. Yoğunlaşma.....	40
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>43</b>
5. 1. Asitle Aktivasyona ve Özgül Yüzey Alanını Bulmaya Yönelik Çalışma .....	43
5. 2. Mineralojik İncelemeler .....	54
5. 3. Kimyasal Analizler .....	58
5. 4. Çift Camlı Pencere Sistemine Sepiyolit Uygulanması .....	58
5. 5. Su Buharı Adsorplama ve Desorplama Deneyleri.....	61
<b>6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....</b>	<b>69</b>
<b>7. KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>72</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Eskişehir’de Mevcut Olan Madenlerin Bulunduğu Yerlerin Harita Üzerindeki Gösterimi.....	6
2. 2. Sepiyolitın Tetrahedral ve Oktahedral Tabakaların İstiflenmesi Sonucu Oluşan Lifsi Yapısı ve Lif Ekseni Boyunca Devam Eden Kanal Boşlukları.....	9
2. 3. Silikatların temel yapı taşlarının ve kristal yapısının şematik gösterimi.....	14
2. 4. a) Sepiyolitın 001 Birim Hücre Yüzeyine Paralel Yapısal Şeması b) Sepiyolitın 001 Birim Hücre Yüzeyine Paralel Yapısal Şeması.....	15
2. 5. Eskişehir Sepiyolitının Lif Demetlerinin SEM’de Görünümü.....	18
2. 6. Asit aktivasyonu esnasında oktahedral tabakadaki magnezyum iyonlarının çözünmesi ve aktivasyon işleminden sonra oktahedral tabakadaki bir birim hücrede bulunan atomların projeksiyonu.....	21
2. 7: Asit aktivasyonu ile ikinci reaksiyondan sonra silanol gruplarının oluşması.....	22
2. 8. A) Orjinal sepiyolit B) Zeolitik suyunu kaybetmiş sepiyolit C) Sepiyolit anhidrit yapılarına ait birim hücrelerin izdüşümleri.....	24
3. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji değerleri eğrisi.....	32
3. 2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sırasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi.....	33
3. 3. Brunauer, Emmett ve Teller’in sınıflandırmasına göre beş izoterm tipi.....	37
4. 1. Havanın sıcaklığı ile bağıl nem arasındaki ilişki.....	42
4. 2. Farklı sıcaklık derecelerinde 1m <sup>3</sup> havanın tutabileceği en yüksek su buharı miktarları.....	43
5. 1. Geri soğutuculu, manyetik karıştırıcı ısıtma sistemi.....	45
5. 2. Doğal Sepiyolit B <sub>1</sub> ’in izoterm eğrisi.....	47
5. 3. 0, 5N HCl+Sepiyolit B <sub>1</sub> ’in izoterm eğrisi.....	48
5. 4. 1N HCl+Sepiyolit B <sub>1</sub> ’in izoterm eğrisi.....	49
5. 5. 2N HCl+Sepiyolit B <sub>1</sub> ’in izoterm eğrisi.....	50
5. 6. Doğal Sepiyolit B <sub>2</sub> ’nin izoterm eğrisi.....	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5. 7. 0, 5N HCl+Sepiyolit B <sub>2</sub> 'nin izoterm eğrisi.....	51
5. 8. 1N HCl+Sepiyolit B <sub>2</sub> 'nin izoterm eğrisi.....	52
5. 9. 2N HCl+Sepiyolit B <sub>2</sub> 'nin izoterm eğrisi.....	53
5. 10. Doğal sepiyolit B <sub>2</sub> 'nin DTA analizi.....	54
5. 11. Doğal sepiyolit B <sub>2</sub> 'nin TG analizi.....	56
5. 12. Doğal sepiyolit B <sub>2</sub> numunesine ait sıcaklık-ağırlık kaybı ilişkisi.....	57
5. 13. Nem düzenleyici malzemenin pencere sistemindeki yeri.....	59
5. 14. Çift camlı pencere sistemi.....	60
5. 15. Deney düzeneği.....	61
5. 16. Alüminyum folyo süzgeç içinde doğal sepiyolit B <sub>2</sub> numunesinin görünümü.....	63
5. 17. Numunelerin 15., 30., 45., 60. ve 75. dakikada adsorpladıkları su buharı miktarları.....	67
5. 18. Numunelerin 15., 30., 45., 60. ve 75. dakikada adsorpladıkları su buharını desorplama miktarları.....	68

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Sepiyolitin tarih boyunca aldığı adlar ve bu adları verenler.....	3
2. 2. Tabiatta ortorombik yapıda kristallenen sepiyolitin yapısını belirlemeye yönelik çalışanlar.....	4
2. 3. Sepiyolitin kimyasal yapısını belirlemek amacıyla çalışanlar ve çalışmaları.....	5
2. 4. Eskişehir civarındaki bazı üretim alanlarının lületaşı rezervleri.....	7
2. 5. Eskişehir civarındaki bazı bölgelerin tabakalı sepiyolit rezervleri.....	7
2. 6. Eskişehir yöresinde üretilen ham sepiyolitin ticari isimlendirilmesi.....	10
2. 7. Sedimanter sepiyolitin(sanayi sepiyoliti) fiziksel özellikleri.....	19
4. 1. Farklı sıcaklık derecelerinde $1\text{m}^3$ havanın tutabileceği en yüksek su buharı miktarları.....	39
5. 1. Çoklu nokta BET yüzey alanları.....	45
5. 2. Doğal sepiyolit B <sub>2</sub> ve 1N HCl+sepiyolit B <sub>2</sub> numunelerinin kimyasal analiz sonuçları.....	58
5. 3. 1N HCl+Sepiyolit B <sub>2</sub> numunesinin su buharı adsorplama ve adsorpladığı su buharını desorplama deneyi.....	64
5. 4. Doğal Sepiyolit B <sub>2</sub> numunesinin su buharı adsorplama ve adsorpladığı su buharını desorplama deneyi.....	65
5. 5. Moleculer Sieve numunesinin su buharı adsorplama ve adsorpladığı su buharını desorplama deneyi.....	66

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

Al	Alüminyum
N	Azot
Fe	Demir
H	Hidrojen
Ca	Kalsiyum
C	Karbon
Cl	Klor
Mg	Magnezyum
O	Oksijen
K	Potasyum
Si	Silisyum
Na	Sodyum
S	Sülfür

### Kisaltmalar

$\alpha$	Alfa
Å	Angstrom
$\beta$	Beta
g	Gram
kg	Kilogram
m	Metre
$m^3$	Metreküp
$\mu m$	Mikrometre
mm	Milimetre
$^{\circ}C$	Santigrad derece
cm	Santimetre
$cm^3$	Santimetreküp
SEM	Tarama elektron mikroskobu

## 1. GİRİŞ ve AMAÇ

Sepiyolit yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, yüzey aktivitesi vs. gibi özelliklerinden dolayı uzun yıllar boyunca araştırmacılar tarafından incelenmiştir ve bu incelemeler sonucunda sepiyolitın sayısız alanda kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.

Sepiyolit, tabakalı silikatlar grubuna ait magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Kil minerallerinin bir kısmı hidrotermal, bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkar. Sepiyolit de serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineraldir ve oluşumu özel şartlar gerektirir(Temur, 1994)[1]. Sepiyolit dörtyüzlü ve sekizyüzlü düzenlenmiş oksit tabakalarının istiflenmesi sonucunda lifsi bir yapı oluşturur ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir(Vicente Rodriguez, et al., 1994)[1]. Doğada saf olarak bulunmasının yanı sıra diğer kil minerallerini ve kil dışı mineralleri de içermektedir. Bu safsızlıklar nedeniyle sepiyolitın rengi griden siyaha kadar bir çok rengi alabilmektedir. Bileşimini  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{CaO}$  oluşturmaktadır. Genelde;  $\text{SiO}_2$  %53,  $90 \pm 1, 9$  ve  $\text{MgO}$  %21-25 arasında değişmektedir[2].

Sepiyolitın yapısı, ısı işlemlerine karşı duyarlıdır. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, sıcaklık yükseldikçe yapıdan uzaklaşmaktadır. Ayrıca asitle aktive edilen orjinal malzemenin yüzey alanı arttırılabilmektedir veya sıcaklık artışı ile yüzey alan değerindeki azalma minimum değere indirilerek saflaştırılabilmektedir[1].

Sabit basınç altında bir gaz veya buhar, aktiflenmiş katı ile temasa getirildiğinde hacmin küçüldüğü görülmektedir. Bu durum gazın veya buharın bir kısmının katı tarafından tutulduğunu göstermektedir. Bu olayda katı “*adsorplayıcı*”, yüzeyde tutulan gaz veya buhar ise “*adsorplanan*” olarak adlandırılmaktadır. Gaz ve katı yüzeyi, katı yüzeyinde bir gazın adsorplanması olayının gerçekleşebilmesi için önemli bir etkidir[2].

Gelişen teknoloji ile yüksek yüzey alanına sahip katılara gereksinim duyulmaya başlanmıştır. Bu nedenle doğal gözenekli malzemelerin adsorbant olarak kullanımlarının incelenmesinde son yıllarda büyük bir artış olmuştur. Sahip olduğu yüksek yüzey alandan ve kanallı yapısından dolayı sepiyolitlerin adsorplama kapasitesi

diğer killere göre daha fazladır. Sepiyolit bir çok gaz ve buhar için yüksek adsorplama kapasitesine sahiptir[6].

Hammadde oldukça fazla olmasına rağmen, ülkemizde sepiyolit in nem düzenleyici bir malzeme olarak endüstriyel amaçla üretilmediği araştırmalar sonucu gözlenmiştir. Bu çalışmada, nem düzenleyici özelliği göz önünde bulundurularak çeşitli aktifleştirme işlemlerinden geçirilen sepiyolit numuneleri, çift camlı pencere sistemlerinde iki cam arasındaki nemi mevsimlere göre ayarlamak ve camdaki buğulanmayı önleyip önlemediğini görebilmek amacıyla kullanılmıştır.

## 2. SEPIYOLİT

### 2. 1. Tarihçesi

Sepiyolit, oldukça uzun süreden beri bilinen bir mineraldir.

Çizelge 2. 1. Sepiyolitin tarih boyunca aldığı adlar ve bu adları verenler.

YILLAR	SEPIYOLİTİN ALDIĞI ADLAR ve BU ADLARI VERENLER
1758	<i>CRONSTED</i> tarafından <i>KEFFEKİLL TARTARORUM</i>
1788	<i>WERNER</i> tarafından <i>MEERSCHAUM</i>
1794	<i>KİRWAN</i> tarafından <i>MYRSEN</i> ve <i>MEERSCHAUM</i>
1801	<i>HAUY</i> tarafından <i>ECUME DE MER</i> (magnezyum ve silisyum karbonat için)
1802	<i>BROCHANT</i> tarafından <i>ECUME DE MER</i> ve <i>TALCUM PLASTİCUM</i> (düşük yoğunluğa sahip beyaz renkli magnezyum silikatlar için)
1807	<i>BRONGNIART</i> tarafından <i>PLASTİK MANYEZİT</i>
1847	<i>GLOCKER</i> tarafından <i>SEPIYOLİT</i> (hafif ve gözenekli yapısından dolayı mineralojik anlamda ilk kez tanımlanmış)
1908-1913	<i>FERSMAN</i> tarafından $\alpha$ - <i>SEPIYOLİT</i> (uzun lif demetleri şeklindeyse) ve $\beta$ - <i>SEPIYOLİT</i> (tabakalı pulsu yapı gösteriyorsa)



**Çizelge 2. 2.** Tabiatta ortorombik yapıda kristallenen sepiyolitın yapısını belirlemeye yönelik çalışanlar.

YILLAR	Sepiyolitın Yapısını Belirlemeye Yönelik Çalışanlar
1913	<i>FERSMAN</i>
1936	<i>MIGEON</i>
1937	<i>LONCHAMBON</i>
1951	<i>CAILLERE</i>
1955	<i>NAGY</i> ve <i>BRADLEY</i>
1956	<i>BRAUNER</i> ve <i>PREISINGER</i>
	<i>MARTİN VIVALDİ</i> ve <i>CANO-RUIZ</i>
1972	<i>BRINDLEY</i> ve <i>PEDRO</i>

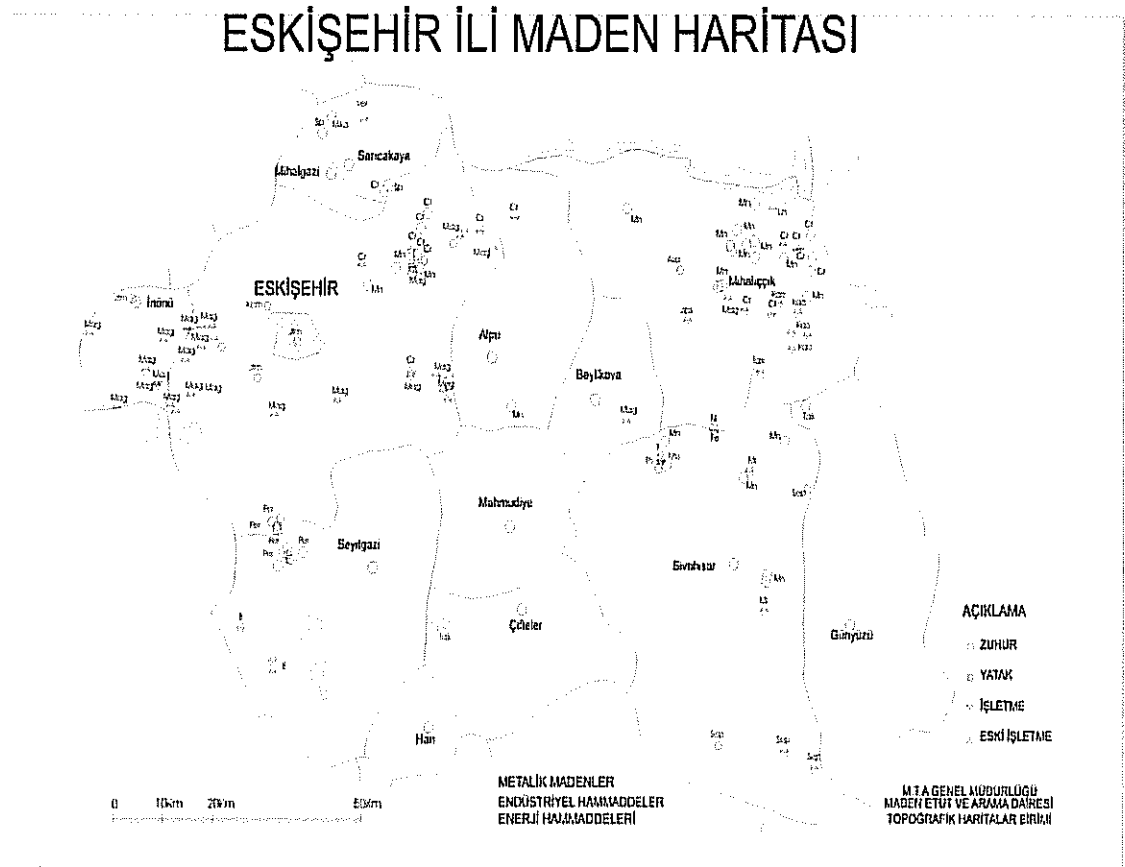
Çizelge 2. 3. Sepiyolitın kimyasal yapısını belirlemek amacıyla çalışanlar ve çalışmaları.

YILLAR	Sepiyolitın Kimyasal Yapısını Belirlemek Amacıyla Çalışanlar ve Çalışmaları
1784	<b>WIEGLEB:</b> Türkiye'den gelen lületaşından yapılmış piponun kimyasal yapısını analiz etmiştir.
1794	<b>KLAPROTH:</b> Eskişehir yöresi sepiyolitinin kimyasal analizini daha doğru yapmıştır.
1955	<b>NAGY ve BRADLEY:</b> $Si_{12}Mg_9O_{30}(OH)_6(OH_2)_4.6H_2O$ yarım hücre formülünü bulmuşlardır.
1956	<b>BRAUNER ve PREİSİNGER:</b> $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_6(OH_2)_4.8H_2O$ formülünü bulmuşlardır.

Sepiyolitın yumuşak ve kompakt olan çeşitleri, önceleri pipo ve sigara filtresi olarak, daha sonraları inşaat malzemesi olarak da kullanılmıştır. İspanya sepiyoliti Madrid'te kurulan(1760) meşhur porselen fabrikalarında, Capodimonte kili ile karıştırarak kullanmıştır. Aynı dönemde Sevres porselenleri yapımında da sepiyolit kullanılmıştır. Günümüzde ise sepiyolit bilinen sorptif, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahiptir[1].

## 2. 2. Türkiye’de ve Dünyada Sepiyolit

Eskişehir ili ve civarı çeşitli metalik madenlere, endüstriyel hammaddelere ve enerji hammaddelerine yataklık etmektedir(Şekil 2.1).



**Şekil 2. 1.** Eskişehir’de mevcut olan madenlerin bulunduğu yerlerin harita üzerindeki Gösterimi

Kalite olarak dünyada rakipsiz olan Türkiye lületaşı oluşumları, *Eskişehir ve Konya illerinde* bulunmakla beraber, en fazla ekonomik öneme sahip olan ve uzun yıllardan beri işletilen tesis ve ocaklar Eskişehir ili civarında yer almaktadır. Eskişehir’in doğusunda *Sepeççi, Margı, Sarısu, Kayı, Gökçeoğlu ve Türkmentokat bölgesi* ile batısında *Nemli-dutluca bölgeleri* lületaşı açısından en önemli bölgelerdir ve bu yörelerde 2000 yılından beri üretim faaliyetleri sürdürülmektedir. *Konya-Yunak yöresinde* bulunan lületaşı oluşumları ise henüz işletilmemektedir[1].

**Çizelge 2. 4.** Eskişehir civarındaki bazı üretim alanlarının lületaşı rezervleri(Kırınkoğlu, 1990).

BÖLGE	REZERV	
	sandık*	Ton
Sarısu Bölgesi	855.250	10.263
Kayıköyü Bölgesi	853.000	10.236
Gökçeoğlu Bölgesi	460.000	5.520
<b>TOPLAM</b>	<b>2.168.250</b>	<b>26.019</b>

Türkiye'nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek sanayi veya tabakalı tip sepiyolit yatakları *Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta*'da bulunmaktadır. Sepiyolitli dolomitler ile saf sepiyolit oluşumları arasında keskin veya geçişler gösteren cevherleşme, *Türktaciri, İlyaspaşa, Tatar(Yenidoğan), Kurtşeyh ve Oğlakçı köyleri* civarlarında ekonomik zenginleşmeler şeklindedir[1].

**Çizelge 2. 5.** Eskişehir civarındaki bazı bölgelerin tabakalı sepiyolit rezervleri

Bölge	Rezerv(mümkün) (ton)
Yörükçayır	4.680.000
Kepeztepe	3.200.000
Çerkezkireç	32.000.000
Sögütlük	16.800.000
<b>Toplam</b>	<b>56.680.000</b>

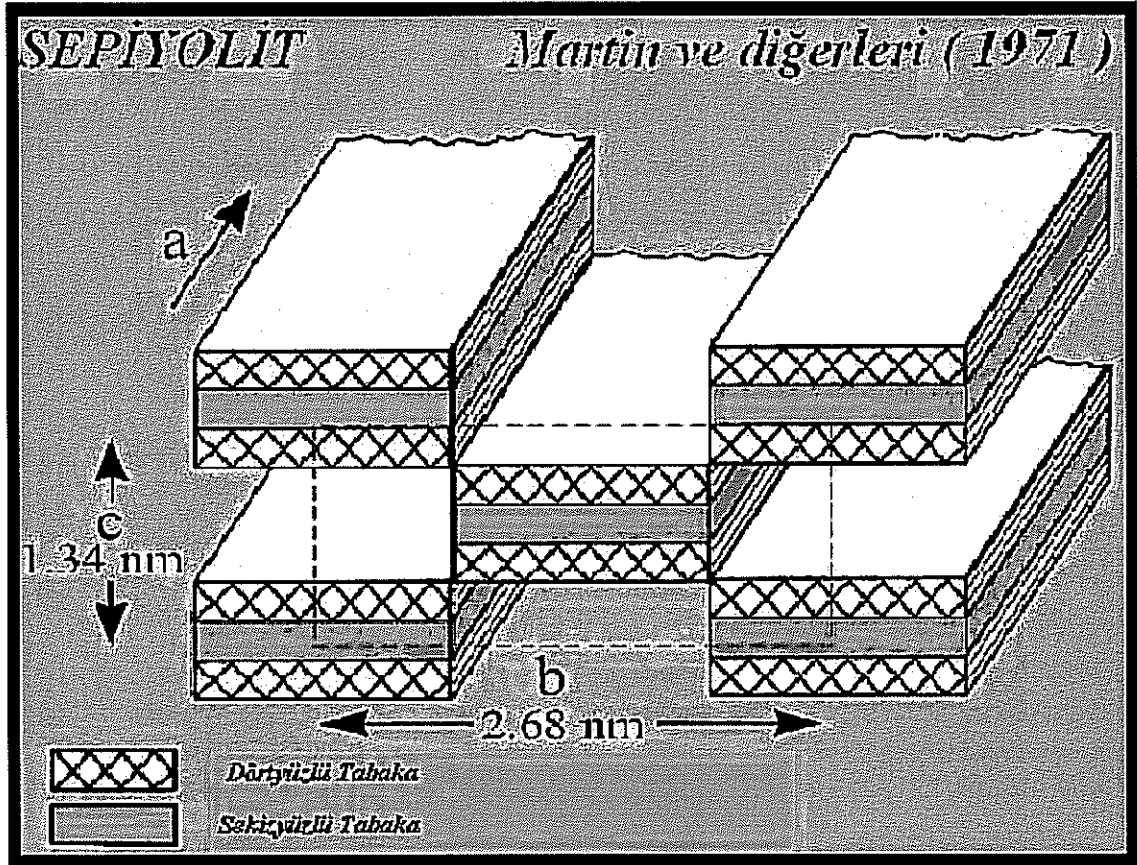
Dünyada lületaşı tipi sepiyolit yatakları, ülkemiz dışında başlıca *Somali, Tanzanya, Kenya ve Meksika*'da bulunmaktadır. Somali Cumhuriyeti'nde iyi kaliteli, düşük yoğunluklu ve yüksek poroziteli lületaşı ile birlikte sedimanter(tabakalı) sepiyolit oluşumları da mevcuttur. Yataklar Mudugha'dadır. Bunların toplam rezervleri, 2 milyon

tonu görünür olmak üzere, 50-100 milyon ton civarında tahmin edilmektedir. Tanzanya lületaşı hakkında ayrıntılı bilgi bulunmamakla beraber, burada çeşitli kalitelere beyaz, açık yeşil ve açık kahverengi renklerde lületaşı olduğu bilinmektedir. Kenya lületaşı yatakları, Kenya-Tanzanya sınırında Amboseli Gölü kenarında Sinya'da bulunmakta ve kuzeye doğru Kenya içinde devam etmektedir. Sinya yatakları, hem balmumu görünümlü bir sepiyolit türü hem de lületaşı içermektedir. Bu ülkede bulunan lületaşı rezervleri hakkındaki bilgi yetersizdir. Az miktarda üretilerek pipo ve süs eşyası imalatında kullanılmaktadır. Meksika'daki nodüllü veya bloklu yapıdaki iki yatak ticari olarak işletilmeye elverişsizdir[1].

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin hemen hemen tamamı *İspanya* tarafından karşılanmaktadır. Pek çok sepiyolit yatağı bulunan bu ülkeye ait sepiyolit rezervleri 15-20 milyon ton civarındadır(Gonzalez-Barros, 1995). *İspanya* dışında Çin Halk Cumhuriyeti'nde bazı ekonomik sepiyolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bu sepiyolit oluşumları son derece uzun lifli olup asbesti andırmaktadır. Rezervleri konusunda bilgi yoktur ancak, bir miktar üretim yapılarak *İspanya*'ya gönderildiği bilinmektedir[1].

### 2. 3. Tanımı ve Oluşumu

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir(Nagy ve Bradley, 1955). Dörtüzlü ve sekizüzlü düzenlenmiş oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir(Vicente Rodriguez, et al., 1994)[1].



**Şekil 2. 2.** Sepiyolitin tetrahedral ve oktahedral tabakaların istiflenmesi sonucu oluşan lifsi yapısı ve lif eksenine boyunca devam eden kanal boşlukları.

Sepiyolit tabiatta iki değişik yapıda çökelmektedir;

1.  $\alpha$ -sepiyolit(lületaşı): Amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde bulunur. Dış görünüşü deniz köpüğünü andırır[1].

Bu tür sepiyolitler genellikle süs eşyası yapımında kullanılır. Bu amaçla kullanılan sepiyolitlerde istenilen gerekli fiziksel özellikler Akıncı(1967) tarafından aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır;

- Son derece beyaz olması,
- Kolaylıkla yontulabilmesi,
- İçinde boşluk, yabancı madde, kılcak damarcıklar bulunmaması,
- Kuruduktan sonra suya tekrar atıldığında tekrar orijinal yumuşaklığına kavuşması,

- Islanması ve kuruması sırasında deformasyona uğramaması ve hacmini aynen korumasıdır.

Bütün bu sayılanlarla birlikte örneğin belli bir boyutta olması da istenir. Eskişehir yöresinde ham lületaşı satışlarında 6 grup üzerinden işlem yapılır(Çizelge 3).

**Çizelge 2. 6.** Eskişehir yöresinde üretilen ham sepiyolitın ticari isimlendirilmesi (Demirci ve Kuşcu, 1990)

CİNSİ	AÇIKLAMA
Sıralamalı	4-5 adet pamukluya karşılık
Birimbirlik	2 adet pamukluya karşılık
*Pamuklu	1 adet pipo yapımına uygun taş
Daneli	½ adet pamukluya karşılık
Orta	¼ adet pamukluya karşılık
Cılız	Çuvalla değerlendirilir. 300-400 parçadan oluşur, ağırlığı 40kg'dır.

Pipo, sigara ağızlığı ve hediyelik eşya(kolye, bilezik, iğne, küpe, biblo) yapımında ilk dördü önemlidir ve tüm yumrulu sepiyolit üretiminin %15 kadarı bu gruba aittir. Diğer %85'lik kısım orta, cılız olarak isimlendirilen düşük kaliteli üretimdir[4].

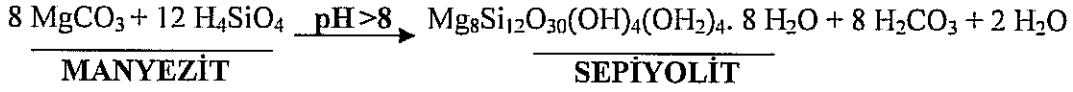
2.  $\beta$ -sepiyolit(tabakalı sepiyolit): Küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşur[1].

Genellikle süs eşyası yapımına uygun değildir. Bileşim ve fiziksel özellikleri bakımından lületaşından farklı olan tabakalı sepiyolitler; absorban, leke çıkartıcı, otomobil sanayisinde yakıt temizleyici, hafif yapı malzemesi, ülsere karşı ilaç, iyon değiştirici, evcil hayvanların altına yaygı malzemesi olarak birçok alanda kullanılabilir[4].

Sepiyolit oluşumu ile ilgili ileri sürülen farklı *oluşum modelleri* mevcuttur;

1. Diyajenetik Yer Değiştirme Modeli: Serpantinleşmiş ultrabazik kayaların, muhtemelen volkanik faaliyetler sonucu açığa çıkan termal sulardan etkilenmesi veya

tortullaşma havzasındaki çakıl ve bloklarla bulunan manyezit parçalarının, diyajenetik evrede yeraltı sularına bağlı gelişen silisçe zengin alkalın ortam şartlarındaki ornatımı sonucu oluştuğu kabul edilmektedir(Ece ve Çoban, 1994). Buna göre;



2. Doğrudan Çökme Modeli: Özellikle β-sepiyolit için geçerli bir oluşum modelidir. Sepiyolitın çökeldiği ortamları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Sığ denizel çökeller,
- Kapalı göl havzaları,
- Silisçe zengin ortam ve şartlar,
- Yağışlı, kurak veya yarı kurak iklim gösteren ortamlar. Bunların

bileşimlerine az çok dolomit de girebilmektedir.

Buna göre;



Sığ, geniş, birbirlerinden bağımsız veya birbirleri ile bağıntılı olabilen alkali göller, çoğunlukla taze su girişine açıktır. Bu ortama özellikle kuzeydeki mermer, yer yer dolomitik, kristalize kireç taşları ile  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Si}^{+4}$  taşınmıştır(Gençoğlu ve İrkeç, 1994).

Sepiyolit ile ilgili çalışmalar ve bu mineralin sentezini amaçlayan araştırmalar, sepiyolitın oluşması için gerekli olan pH değerinin 8-8,5 olduğunu göstermiştir(Yeniyol, 1992).

*Türktaciri, İlyaspaşa, Tatar(Yenidoğan), Kurtşeyh ve Oğlakçı köyleri* civarında kabaca üç tür sepiyolit oluşumuna rastlanmaktadır. Bunlar;

1. Kahverengi Sepiyolitler ve Dolomitli Sepiyolitler(sepiyolit  $\geq$  %50-90):

Kahverengi, siyah, kırmızımsı renklere, organik madde içeriği yönünden zengin olan bu sepiyolitler, ayrı mekanizmalar sonucu oluşmuş iki farklı tipteki bataklıkların çökelleridir;

- a. *Birinci tip bataklıklar*, alkali göllerin kenar fasiyeslerinde gelişmiş olan taze su girişine açık, yağışlı dönemlerde oluşmuşlardır. Bu tip



bataklıklarda oluşan sepiyolitler, oldukça farklı mineralojik ve fiziksel özellikler sunarlar. Bu farklılıklar, aynı merceğin içerisinde kenardan içe, tabandan tavana doğru gelişebilir. Bu fasiyeslerde, laminalı sepiyolitler(sep $\geq$ %90), dolomit breşli sepiyolitler(sep $\geq$ %50) daha az olarak masif, sabunsu sepiyolitler(sep $\geq$ %90) gözlenir. Dolomit, kalsit ve detritik kuvarsa rastlanabilir. Poligorskit, en yaygın bulunan diğer kil mineralidir. Ayrıca simektit ve nadiren illit de bulunabilir. Silis nodülleri, kök izleri ve zayıf erozyonal yüzeyler yaygındır.

- b. *İkinci tip bataklıklar* ise küçük dolomit göllerinde yeraltı suyunun da etkisiyle gelişen, daha uzun ömürlü ve kalın sepiyolit yatakları içeren, zayıf taze su girişli oluşumlardır. Bu tip bataklıklar, üzerinde geliştiği dolomiti eriterek ekstra Mg<sup>+2</sup> kazanımı sağlamışlardır. Buralarda çökelen sepiyolitler, genellikle sabunsu, masif görünümlü saf sepiyolitlerdir(sep>%90). Laminalı sepiyolitlere de rastlanabilir. Organik madde içerikleri daha azdır. Teknolojik uygulamalar için en iyi oluşumlardır.

### 2. Bej Sepiyolitler ve Dolomitli Sepiyolitler(sep=%50-90):

Bunların orijinal rengi bej, koyu bej, günlenmiş rengi beyaz ve kremdir. Organik madde içermezler. Sabunsu ve yer yer Mn dendritlidir. Laminalı(sep>%70), soğan kabuğu şeklinde kırılmalı-iri bileşik(sep=%50-69) veya konkav kırılmalı, masif, homojen(sep=%90) görünümlü olan sepiyolitler, küçük dolomit göllerinin tamamen kurduğu dönemlerde, yeraltı suyunun yükselimi sonucu oluşan çok küçük gölcüklerin ürünleridir. Bu gölcüklere taze su girişi oldukça kısıtlıdır. Biyojenetik faaliyetler oldukça zayıftır. Kahverengi sepiyolitlere göre oldukça nadir, ince(<1mm), fakat daha devamlı merccekler şeklindedir. Zonun üst kesimlerinde bulunurlar. Pet-litter ve teknolojik uygulamalar için uygundur.

### 3. Beyaz Dolomitli Sepiyolitler(sep=%50-69) ve sepiyolitli dolmitler (%10-49):

Masif, homojen görünümlü, tozlaşmayan tabakalanmanın kalın ve belirsiz olduğu bu merccekler, zonu oluşturan geniş alkali göllerin iç fasiyeslerinin(dolomit+sepiyolit) ve bu göllerin kısmen kuruması sonucu oluşan

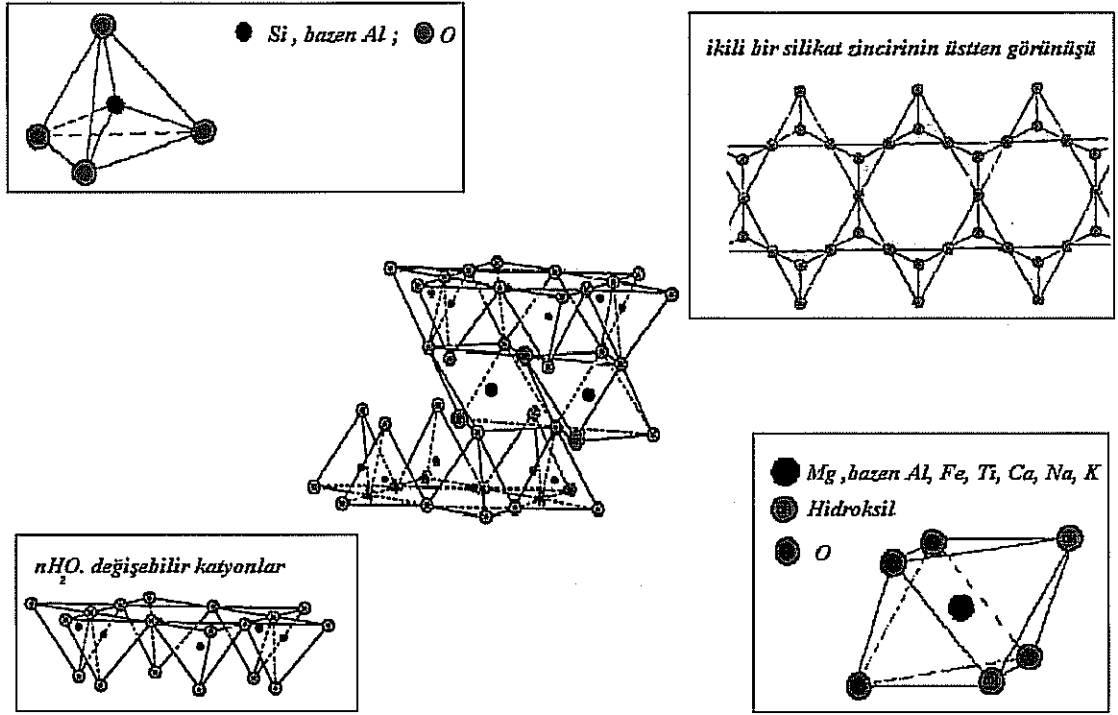
küçük dolomit gölleri(sepiyolit+dolomit+manyezit) ürünleridir. Yanal yönde kahverengi-bej sepiyolitlere geçişler gösterir. Bu ürünler özellikle pet-litter olarak kullanılmaktadır[3].

Koyunağlı(Mihalıççık-Eskişehir) yöresinde ise, volkanik aktivitenin etkisiyle ortama sağlanan sodyumdan dolayı, fay kaynakları civarında, yer yer kalınlık veren mercerler halinde Na-sepiyolit(laflinit) oluşumlarına rastlanmaktadır.

## 2. 4. Kristal Yapısı ve Kimyası

Oksijen, silisyum ve alüminyum yer kabuğunun en bol bulunan elementleridir(oksijen ve silisyum atomları, yer kabuğundaki atomların %80'den fazlasını oluştururlar ve genelde silikat halinde bulunurlar)[5]. Sepiyolit de fillosilikatler grubuna ait kil mineralidir. Ancak lifsi yapısı nedeniyle yine bu grup içinde yer alan minerallerden ayrılmaktadır[1].

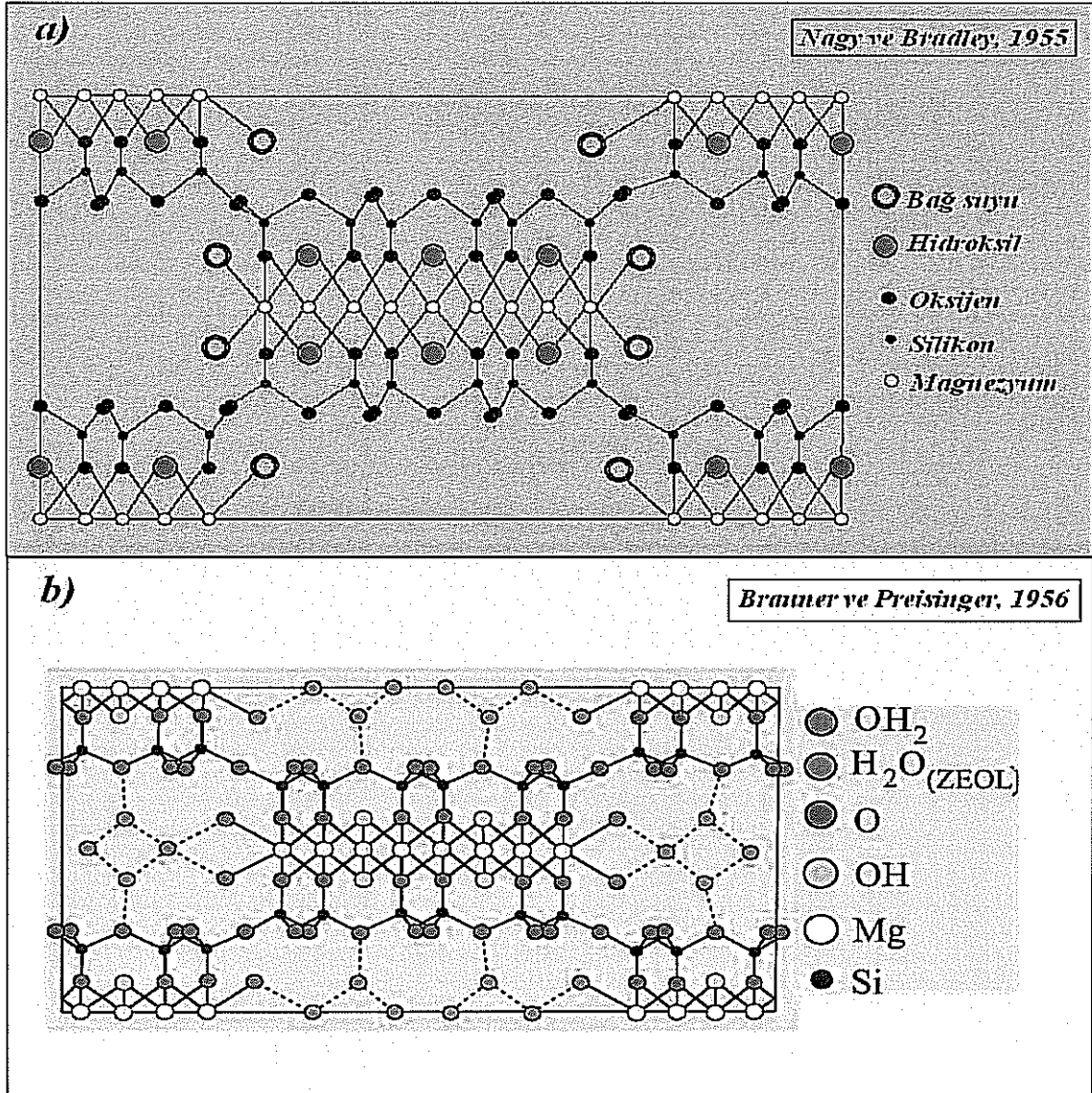
Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinde aşağı veya yukarıya yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brusit benzeri oktahedral tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir. Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, x-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda(x-ekseni boyunca) sürekli, y-ekseni boyunca sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar[1]. Sepiyolit'in yapısındaki silisyum atomları dörtyüzlü merkezlerde yer alıp, oksijen atomlarına bağlanmışlardır. Düzgün dörtyüzlü yapılar, köşelerinden bağlanarak ikili bir silikat zinciri oluşturmuşlardır. Bazı dörtyüzlü(tetrahedral) merkezlerde alüminyum, bazı sekizyüzlü(oktahedral) merkezlerde ise alüminyum, demir, titan, kalsiyum, sodyum ve potasyum gibi metal katyonları safsızlık olarak bulunabilmektedir[7]. Oktahedral düzlemler, tetrahedral düzlemlere Si-O-Si bağları ile bağlıdır. Sepiyolit, ortorombik sistemde ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) kristallenen bir mineraldir[6].



Şekil 2. 3. Silikatların temel yapı taşlarının ve kristal yapısının şematik gösterimi.

Sepiyolitin yapısını belirlemeye yönelik uzun yıllar süren çalışmalar sonucunda Nagy ve Bradley(1955) ilk yapısal modeli oluşturmuşlardır( Şekil 2. 4. a ). Bu model; iki piroksen zinciriyle bir amfibol zincir oluşturacak şekilde bağlanmış ekstra tetrahedral silisin her bir yüzeye düzenli aralıklarla eklenmesinden meydana geldiğini savunmaktadır. Bu modelden kısa bir süre sonra Brauner ve Preisinger(1956), üç piroksen zincirin birleşerek iki amfibol zinciri oluşturduğunu savunan modeli geliştirmişlerdir( Şekil 2. 4. b ). Bu modele göre sepiyolitin lifsi yapısı, talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmektedir. İki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomu vasıtasıyla, merkezi olarak bulunan oktahedral tabakaya bağlanmaktadır[1]. Bu oktahedral tabakalarda, oksijen atomları tarafından oktahedral düzenlemede çevrelenmiş, iki farklı yapısal durumda bulunan Mg iyonları yer almaktadır. Uçlardaki Mg iyonları iki su molekülü oksijene, iç kısımdaki Mg iyonları ise iki hidroksil grubu oksijene bağlıdır[6]. Böylece tetrahedral silika tabakalar süreklilik gösterirken, her altı tetrahedral birimden sonra bu tabakaların tepe oluşturan yönelimleri tersine dönmektedir. Bu dizilim, lif eksenini boyunca kanal yapısının oluşmasına neden

olmaktadır. Bu kanallar; su, diğer sıvı ve gazların adsorplanmasına en uygun yer konumundadır[1].



**Şekil 2. 4.** a) Sepiyolitın 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması  
(Nagy ve Bradley, 1955)  
b) Sepiyolitın 001 birim hücre yüzeyine paralel yapısal şeması  
(Brauner ve Preisinger, 1956)

Bu iki model kristal boyutu yönüyle aynı olmasına rağmen, oktahedral katyon sayısı yönüyle farklılık arz eder(Şekil 2. 4). Buna göre;

- Katyon sayısı Brauner ve Preisinger modelinde 8, Nagy ve Bradley modelinde ise 9'dur.
- Brauner ve Preisinger modelinde hidroksil sayısı altıya karşı dördtür.
- Yine, Brauner ve Preisinger modelinde zeolitik su molekülü sayısı da sekize karşılık altıdır.

Bu yapısal çalışmaların doğrultusunda çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüller bulunmuştur;

- Nagy ve Bradley(1955) modeline göre:  
$$\text{Si}_{12}\text{Mg}_9\text{O}_{30}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$
- Brauner ve Preisinger(1956) modeline göre:  
$$\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

Brindley ve Pedro(1972) ise, fillosilikat mineral grubunun tanımına uygun olarak  $\text{T}_2\text{O}_5$  (T=Si, Al,...) bileşimli, iki yönlü sürekli bir tetrahedral tabaka ve buna karşılık diğer tabaka silikatlerinden farklı süreksiz oktahedral tabakalardan oluşan bir yapıdan bahsetmişlerdir. Yine onlara göre bu minerallerin kristal yapısı, 2:1 fillosilikat yapısına ait zincirlerin birbirine bağlanmasından meydana gelir. Her bir zincir, bir diğerine ters aralanmalı  $\text{SiO}_4$  tetrahedronları vasıtasıyla Si-O-Si bağları ile tutturulmuştur. Zincir şeklindeki yapı, x-eksenine paralel uzanır ve y-ekseni boyunca genişliği, sepiyolitte üç adet piroksen tipi zincir genişliği kadardır. Buna göre; 2:1 tabaka yapısı x-ekseni boyunca sürekli, buna karşılık y-ekseni boyunca kesiklidir(Jones ve Galan, 1988).

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

- **Higroskopik Su** : Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülü.  
( *Kaba Nem* )
- **Zeolitik Su** : Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülü.

- **Bağlı Su** : Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve **(Kristal Suyu)** yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülü.
- **Hidroksil Suyu** : Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum **(Bünye suyu)** koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülü.

## 2. 5. Sepiyolitın Özellikleri

### 2. 5. 1. Mineralojik özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden mineraller de; genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca hemen her zaman organik maddeler de bu tipteki sepiyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10'u aşmaz.

Masif yapılı sepiyolit kili ise genelde organik madde içermez ve sepiyolit içeriği %90dan fazladır.

Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır[1].

### 2. 5. 2. Fiziksel özellikleri

Sedimanter sepiyolit ; kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahiptir. Genellikle beyaz , krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağlı olarak koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir.

$\beta$ -sepiyolit(sedimanter sepiyolit) uzun lif demetleri şeklinde bulunur. Lif uzunluğu  $100\text{\AA}$ -3 ila  $0,005\text{mm}$ , genişliği  $100\text{-}300\text{\AA}$  ve kalınlığı  $50\text{-}100\text{\AA}$  arasında değişebilmektedir. Bununla beraber bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin; Çin ve Madagaskar sepiyolitlerinin lif uzunluğu bir kaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Şekil 2. 5'te, tarama elektron mikroskop(SEM) fotoğrafı görülen, orijinal lifli sepiyolitinin lif uzunluğu da  $5\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir[1].



Şekil 2. 5. Eskişehir sepiyolitinin lif demetlerinin SEM'de görünümü( M. Roe, Macaulay Collection)[7].

Çizelge 2. 7. Sedimanter sepiyolit(sanayi sepiyoliti) fiziksel özellikleri

<b>YAPI</b>	Lifsi, toprağımsı
<b>GÖRÜNÜM</b>	Kaygan
<b>RENK</b>	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
<b>LİF BOYUTLARI</b>	
uzunluk	100Å-3İla 5µm
genişlik	100-300Å
kalınlık	50-100Å
<b>GÖZENEK BOYUTLARI</b>	
mikropor çapı	15Å
mezapor çapı	15-45Å
<b>YOĞUNLUK</b>	2-2, 5g/cm <sup>3</sup>
<b>SERTLİK(Mohs'a göre)</b>	2-2, 5
<b>KIRILMA İNDEKSİ</b>	1.50
<b>KURUMA SICAKLIĞI</b>	40°C
<b>ERİME SICAKLIĞI</b>	1400-1450°C

### 2. 5. 3. Sorptif özellikleri

Sepiyolit kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur(Serratos, 1978). Bunlar;

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları: Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değışim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.
- Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri(her Mg<sup>+2</sup> iyonu için iki H<sub>2</sub>O molekülü): Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağı oluşturabilir.



- Lif eksenine boyunca uzanan Si-OH grupları: Bunlar, tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötralleştirir. Bu gruplar lif eksenine boyunca 5Å aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal yapısı ile liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolitinin dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteğine sahiptir.

Sepiyolit kimyasal yapısından dolayı son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir.

300°C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır. Sepiyolitinin genleşme özelliği yoktur.

Sepiyolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeyler sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır.

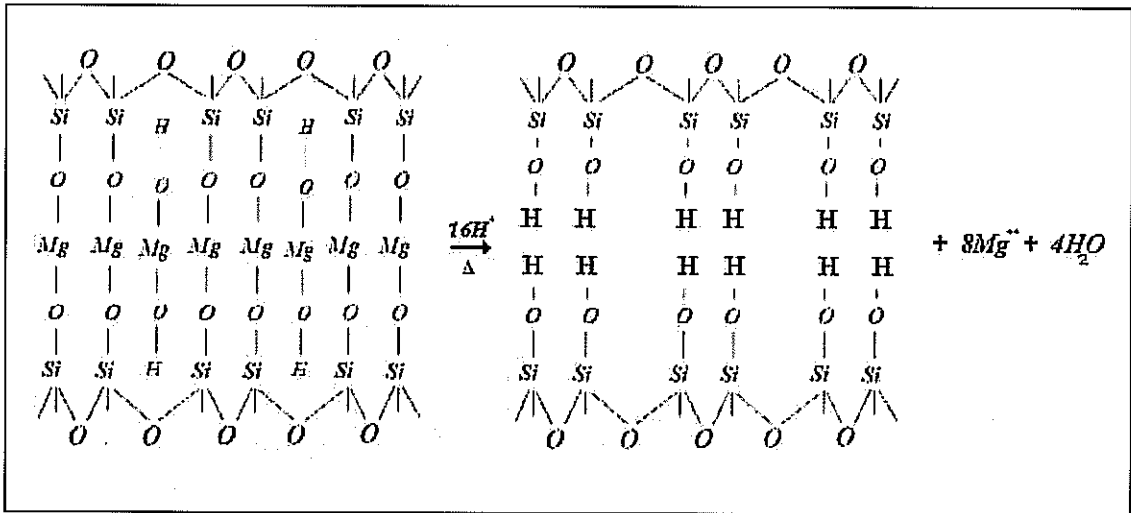
### 2. 5. 3. 1. Yüzey alanı modifikasyonu

Sepiyolitinin tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3,6x10,6Å'luk bir kesit için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak 800-900m<sup>2</sup>/g'dır. Teorik olarak bunun 400m<sup>2</sup>/g'ı dış yüzey, 500m<sup>2</sup>/g'ı da iç yüzey alanıdır(Alvarez, 1984;Serna ve Scoyoc, 1978).

Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolitinin yüzey alanı ve gözenekliliği asit aktivasyon, ısı aktivasyonu veya her ikisi de uygulanarak değiştirilebilir;

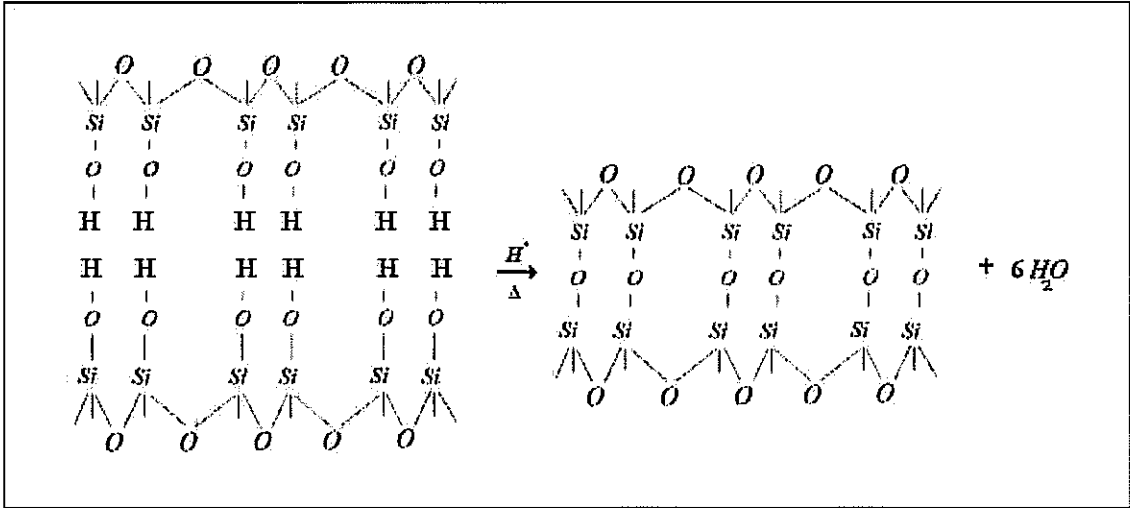
1. Asit Aktivasyonu: Genelde kil-asit çözünme reaksiyonlarında mekanizma, hidrate olmuş protonları(H<sup>+</sup> iyonları) kil katmanları arasında bulunan K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ve Ca<sup>+</sup> katyonları yanında, kristal örgüde yer alan Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve Mg<sup>+2</sup> katyonları ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır.

Sepiyolitın asit ile aktivasyonunda ise; bu mekanizma lif eksenı boyunca uzanan kanallar tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki magnezyum ile magnezyuma bağlı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmı, çözeltideki  $H^+$  iyonları ile yer değiştirerek(Şekil 2.6) yapıdan uzaklaşmaktadır(hernandez, et al., 1986)[1].



**Şekil 2. 6.** Asit aktivasyonu esnasında oktahedral tabakadaki magnezyum iyonlarının çözünmesi ve aktivasyon işleminden sonra oktahedral tabakadaki bir birim hücrede bulunan atomların projeksiyonu.

İkinci reaksiyondan sonra son durum, oktahedral yüzeylerin değişmesi ile bünyesinde bol miktarda silanol grupları bulunduran aktif adsorban bölgelerin oluştuğunu göstermektedir(Şekil 2.7).



**Şekil 2. 7.** Asit aktivasyonu ile ikinci reaksiyondan sonra silanol gruplarının oluşması.

Asit aktivasyonu ile sepiyolitın yüzey alanını artırma işlemi, aslında bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Yüksek asitlik derecelerinde yapılan asit ile aktivasyon, pratikte sepiyolitın yapısını bozmaktadır. Çünkü bu tür mineraller özellikle hidrojen iyonu tepkimesine karşı çok hassastır. Asit muamelesi ayrıca sepiyolitın termal stabilitesini artırır[1].

2. Isıl Aktivasyon: 100-150°C arasındaki sıcaklıklarda zeolitik suyunun %10'unu kaybeden sepiyolit, 320-400m<sup>2</sup>/g arasında değişen maksimum BET yüzey alanı değerine ulaştığı ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda ise(200-400°C), yine aynı yöntemle hesaplanan, yüzey alanı değerlerinde keskin bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak gözlemlenen yüzey alanındaki bu keskin düşüş, mikroporların çoğunun bozulmasıyla açıklanmaktadır.

3. Asit ve Isıl Aktivasyon: sepiyolitın asit ve ısıl aktivasyonu, asit ön aktivasyonundan sonra belirli sıcaklıklarda ısıtma işlemidir. Buna uygun olarak yapılan aktivasyon çalışmalarında, değişik konsantrasyonlarda nitrik asit(HNO<sub>3</sub>) ile ön aktivasyona tabi tutulan sepiyolit numunesi, daha sonra 200-300°C arası sıcaklıklarda ısıtılmış ve böylece sepiyolitın yüzey alanının 449m<sup>2</sup>/g kadar yükseldiği belirlenmiştir(Jimenez-Lopez, et al., 1978).

#### 2. 5. 4. Kolloidal özellikleri

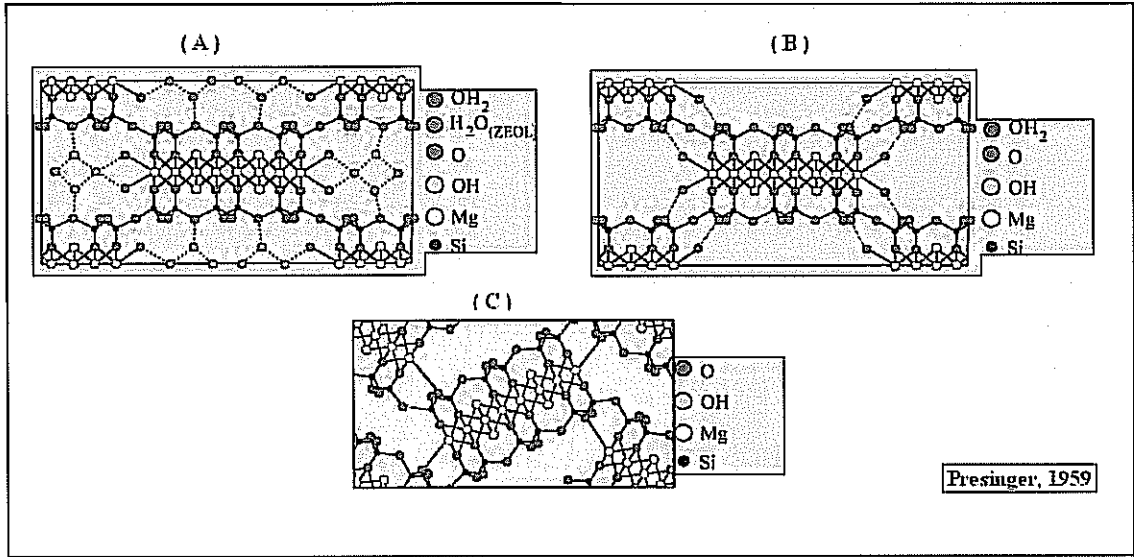
Yapılan araştırmalar sonucunda sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda pH=8.5 civarında tampon bir pH oluşturdukları anlaşılmaktadır. pH=8'in altında ölçümlerde sepiyolit süspansiyonlarının sürekli olarak pH kontrolü yapılması gerekmektedir. Çünkü sepiyolit hızlı çözünme özelliğine sahiptir(Sabah, 1998).

#### 2. 5. 5. Reolojik özellikleri

Sepiyolit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli kil minerallerindendir. Diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile, yüksek vizkoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit süspansiyonlarının viskozitesi, su veya sıvı içerisinde, sepiyolit'in konsantrasyonu arttıkça artar.

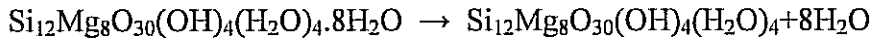
#### 2. 5. 6. Termal özellikleri

Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağıl su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır(şekil 2.8). Diferansiyel Termik Analiz(DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz(TGA) yöntemleri ile, farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak, bu değişimler belirlenmektedir.



Şekil 2. 8. A) Orijinal sepiyolit B) Zeolitik suyunu kaybetmiş sepiyolit C) Sepiyolit anhidrit yapılarına ait birim hücrelerin izdüşümleri.

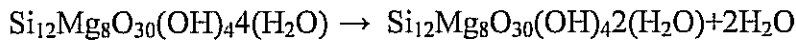
- 20-200°C (higroskopik ve zeolitik su kaybı)



Faz I

Faz II

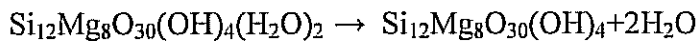
- 200-400°C (zayıf bağlı kristal su kaybı)



Faz II

Faz III

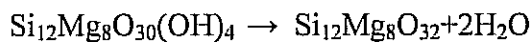
- 400-550°C (kuvvetli bağlı kristal su kaybı)



Faz III

Faz IV

- 550-875°C (faz dönüşümü veya enstatit oluşumu)



Sepiyolitin yapısında değişimlere neden olan bu sıcaklıklar ile bu değişimlere ait başlangıç ve bitiş sıcaklıkları dikkate alınarak belirlenen sıcaklık bölgeleri, DTA diyagramlarından; bu sıcaklık bölgelerinde sepiyolitin yapısında meydana gelen ağırlık kayıpları ise TGA diyagramlarından hesaplanmaktadır.

## 2. 6. 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 kullanımını henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanımını için yurt içi piyasa oluşmaya başlamıştır. Ancak, Japonya ve İspanya'da sepiyolitın teknolojik kullanımını ile ilgili alınmış çok sayıda patent mevcuttur. Özellikle 1985 yılından itibaren alman 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. Bunlardan aşağıda yazılı olanlar, sepiyolitın nem düzenleyici özelliği ile ilgili alınmış patentlerdir;

1. Rutubet adsorplama-desorplama fonksiyonlu yapı panoları  
(Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.1986).
2. Koku ve nem adsorplama özelliğine sahip yapı malzemeleri  
(Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.1986).
3. Nem geçirmez duvar kaplamaları  
(Kikusui Kagaku Kogyo Co., Ltd., 1987)
4. Çok iyi nem adsorplama ve depolama özelliğine sahip reçine tabakaları  
(Daiken Kogyo Co., Ltd., 1987)
5. İç mekanlarda hava kurutma aparatları  
(Daiken Kogyo Co., Ltd., 1988)
6. İç mekanlardaki havanın nemini alma için gerekli malzemeler  
(Daiken Kogyo Co., Ltd., 1988)
7. İç mekanlarda havanın nemini almak için geliştirilen aparatlar  
(Daiken Kogyo Co., Ltd., 1988)
8. Nem alıcılar  
(Onoda Cement Co., 1989)

## 9. Yapı malzemelerinde nem ayarlama için seramik levhalar

(National House Industrial Co., Takasago Kogyo KK Interuhatsu KK, 1989)

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.

### 2. 6. 1. Sorptif amaçlı kullanımları

Yüksek yüzey alanı ve iç yapıyı teşkil eden mikro gözenek ve zeolitik kanallar, sepiyolit adsorpsiyon dayalı uygulamalarında önemli rol oynarlar. Sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi diğer killerden daha yüksektir. Bu özellikler ısı ve/veya asit aktivasyon ile mekanik olarak değiştirilebilir özelliklerdir. Aşağıda sepiyolit çeşitli kullanım alanlarından kısaca bahsedilmiştir.

#### 1. Hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanımları:

İstenmeyen kokuları absorbe etmek konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolit en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı olarak kullanımıdır. Özellikle Avrupa'da kedi toprağı olarak bol miktarda tüketilmektedir [1].

#### 2. Renk giderici madde olarak kullanımları:

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 killerinin renk gidermekteki etkinliğini arttırdığını belirtmiştir [1].

#### 3. Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak kullanımları:

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 yayılımı temin edilebilir.

Sepiyolit bu sektörde dikim, tohumlama veya gübrelemeyle eş zamanlı olarak uygulanabilir, zira toksik kimyasalları daha uzun bir süre içinde yavaş yavaş salar. Petsid taşıyıcı için en önemli özelliklerden bir tanesi, kimyasal duyarlılığını bozmamasıdır[1].

#### 4. İlaç sanayisinde kullanımları:

Geniş aktif yüzey alanından dolayı sepiyolit, ilaç üretim sanayiinde dolgu maddesi olarak kullanılır. Buradaki fonksiyonu ilaç aktif maddesini tutma yönündedir[1].

#### 5. Sigara filtrelerinde kullanımları:

Sigara dumanı, bir gaz fazı üzerinde süspansiyon halinde bulunan 0,1-1µm 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[1].

#### 6. Deterjan ve temizlik maddelerinde kullanımları:

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 arttırmakla kalmayıp, 0-4 arasında belirlenen ölçek üzerinde 1-2 birim nispetinde nihai beyazlığı da arttırdığını da ortaya koymuştur. Kirleri süspansiyonda tutma şeklinde tezahür eden bu etki, sepiyolitın sorptif özeliği ile izah edilebilir. Sahip olduğu bu özellik, kumaş ve yıkama suyunda mevcut bazı bakteri ve mantarların absorbe edilmesini sağlar[1].



### 2. 6. 2. Katalitik amaçlı kullanımları

Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkezlere sahip olması nedeniyle asit-baz çift merkezli katalizördür. Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak smektit ve kaolin grubu minerallerle tercih edilmektedir.

### 2. 6. 3. Reolojik özelliklere dayalı kullanımları;

Sepiyolit partükülleri iğne şekilli olup lif kümeleri oluşturan aglomeralar halinde bulunur. Bu kümeler, su ve diğer çözücülerde dağıldığı zaman iğne şeklindeki lifler açılarak çözücüye hapseden dağınık ağ şeklinde bir yapı oluştururlar. Bu durumda, nispeten düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar elde edilir. Bu süspansiyonların reolojik özellikleri konsantrasyona, dağılma şartlarına, pH ve diğer faktörlere bağlıdır.

Sepiyolit reolojik özellikleri bir çok alanda kullanım olanağı sağlamıştır. Bunlar;

- Polyester
- Boyalar
- Asfalt kaplamalar
- Gres kalınlaştırıcı olarak
- Kozmetiklerde
- Tarımda(toprak düzenleyici, akışkan taşıyıcı, tohum kaplama maddesi olarak ve gübre süspansiyonlarında)
- Sondaj çamuru olarak
- Besicilikte
- Gelişimi hızlandırıcı olarak
- İlave katkıları taşıyıcı
- Katı yemlerde bağlayıcı olarak
- Kauçuk sanayinde

#### 2. 6. 4. Diğer kullanım alanları

Sepiyolitin bahsedilen özelliklerinden faydalanılarak oluşmuş kullanım alanlarının dışında birçok alanda da kullanım olanağı oluşmuştur. Bunlar;

- Seramik üretiminde
- Asbestsiz fren balatası üretiminde
- Lif takviyeli çimento üretiminde
- Kaplanmış ark-kaynak elektrotlarında
- Biyoreaktörlerde

### 3. 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 1884'de Saussure tarafından yapılmıştır. 1881 yılında Kayser "*adsorpsiyon*" terimini ileri sürmüştür.

Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktiflenmiş katı ile temas 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[8]. 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 "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 [9].

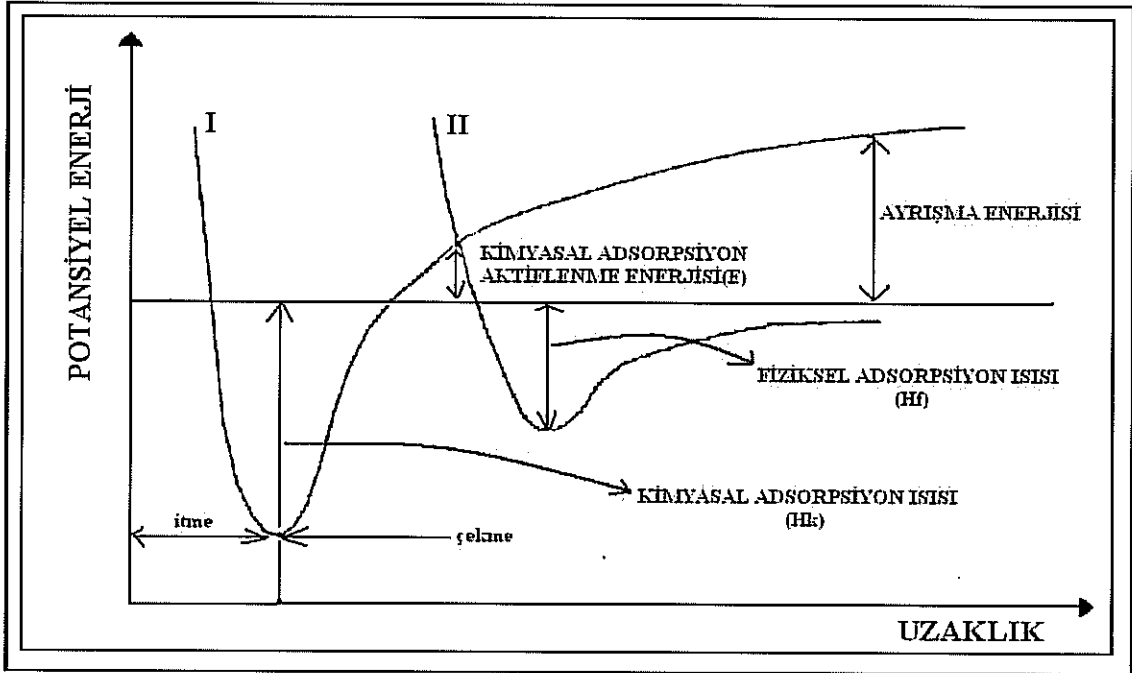
*Fiziksel adsorpsiyon*, adsorpsiyon ısısı  $-20\text{kJ/mol}$  civarında olan etkileşmeler sonucu olan tutunmalara, *kimyasal adsorpsiyon*;  $-200\text{kJ/mol}$  civarında olan etkileşmeler sonucu olan tutunmalara denir[10].

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 ısısı, 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 yükseltilip basıncın düşürülmesi ile kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile adsorplananın tekrar kazanılması için bazı sistemlerde tercih edilmektedir.

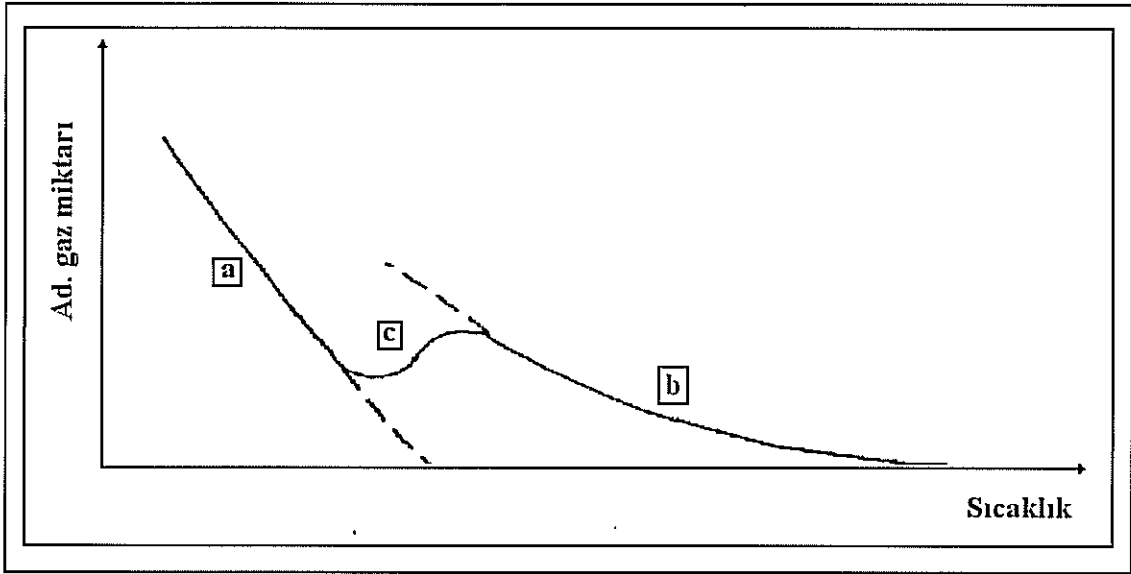
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark aşağıdaki potansiyel enerji eğrisiyle gösterilmiştir. Bu amaçla diatomik bir gazın metal üzerinde fiziksel ve kimyasal adsorplanması olayını inceleyelim.



Şekil 3. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji değerleri.

Şekil 3.1'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.

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 3.2'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.2.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon sırasındaki dönüşümü gösteren eşbasınç adsorpsiyon eğrisi.

Şekilde a-eğrisi fiziksel adsorpsiyonu, b-eğrisi kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon, hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşamayan bölge c-eğrisi ile gösterilmiştir.

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[8].

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,

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \dots \dots \dots (1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir.

Adsorpsiyon ısı da denilen *adsorpsiyon entalpisinin* eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir[10].

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır[11].

En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan adsorplayıcılara örnek olarak aktif kömürü, kil minerallerini, zeolitleri verebiliriz[10].

### 3. 1. Adsorpsiyon İzotermi

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

Adsorpsiyon izotermi ile ilgili Freundlich(1907), Langmuir(1915) ve Brunauer çalışmışlardır.

#### 3. 1. 1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$x/m = kP^n \dots\dots\dots(2)$$

ampirik bağıntısını ortaya atmıştır. Burada x; m kütesinin 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. Eşitlik 2'nin logaritması alınır;

$$\log x/m = \log k + n \log P \dots\dots\dots(2. 1)$$

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[12].

### 3. 1. 2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

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.

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 adsorplanmanın tek moleküllu 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

$$v_1 = k_1 P(1-\theta) \dots \dots \dots (3. 1)$$

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;

$$v_{-1} = k_2 \theta \dots \dots \dots (3. 2)$$



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

$$k_1(1-\theta)P=k_2\theta \dots \dots \dots (3.3)$$

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

$$\theta=bP/(1+bP) \dots \dots \dots (3.4)$$

olur[13, 14].

Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V=V_m\theta=(V_m bP)/(1+bP) \dots \dots \dots (3.5)$$

olarak elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki  $bP$  terimi atılarak;

$$V=V_m bP=k_1 P \dots \dots \dots (3.6)$$

Henry yasasına indirgenir. Burdan da;

$$P/V=(1/bV_m) + (P/V_m) \dots \dots \dots (3.7)$$

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. Eşitlik.(3.5) ile Eşitlik (3.7)'den;

$$V_m=a/b \dots \dots \dots (3.8)$$

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

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

$$\sigma=(N_A S_0 V_m)/22400 \dots \dots \dots (3.9)$$

ifadesi ile bulunabilir[8, 9, 10].

### 3. 1. 3. BET adsorpsiyon izotermi

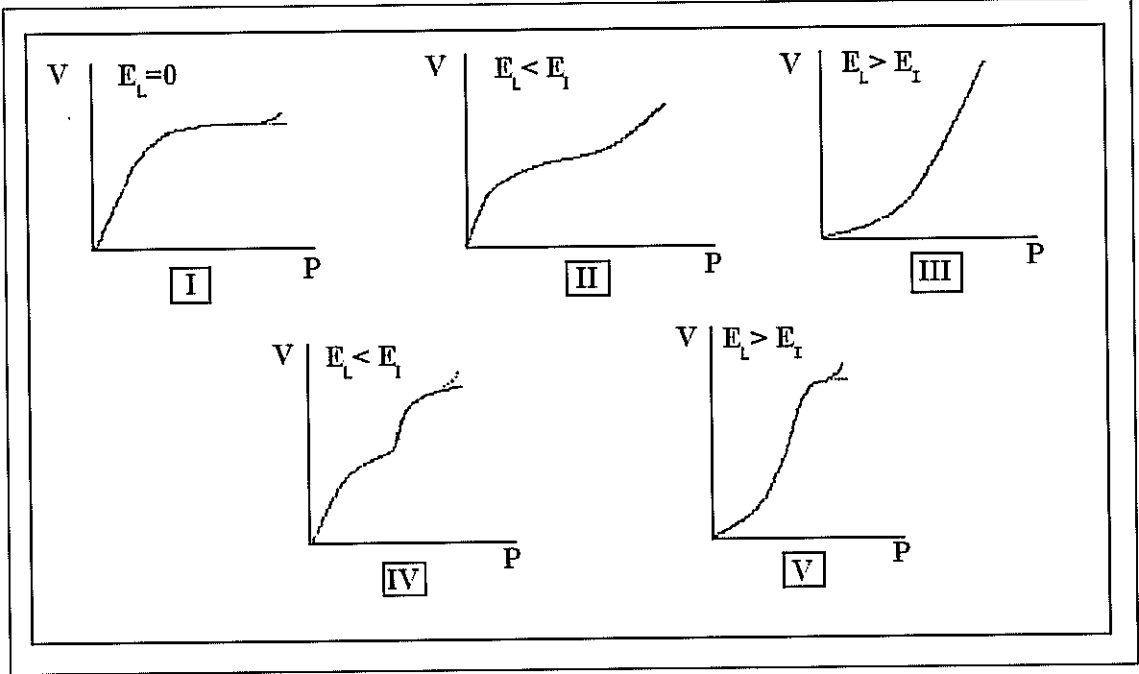
Brunauer, bilinen örneklere göre beş çeşit izoterm ileri sürmüştür.

Grafik 3.3'de  $P_0$ ; adsorplanan maddenin doymuş buhar basıncı,

$E_1$ ; ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı,

$E_L$ ; ise adsorplananın yoğunlaşma ısısıdır.

Şimdi bu izotermleri sırasıyla inceleyelim.



Şekil 3. 3. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırmasına göre beş izoterm tipi.

#### 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 izoterm türleri çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

#### Tip II:

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı  $E_1$ 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısuları  $E_L$ , yoğunlaşma ısısına eşittirler ( $E_1=E_2=.....=E_L$ ). 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 izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ( $P/P_0=0,05-$

0,35mmHg) 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. Yüzeye doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir, adsorplayıcının çoğu küçük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET izoterm denklemi genellikle;

$$P/V(P_0-P) = (1/V_m c) + [(c-1)P/V_m c P_0] \dots \dots \dots (3. 10)$$

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  $P/V(P_0-P)$  değerlen 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 molekülli 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[11].

#### 4. HAVANIN NEMİ

Havanın nemliliği, hava içerisinde herhangi bir anda mevcut su buharının miktarını ifade eden terimdir[16]. Yeryüzündeki okyanuslardan, denizlerden, göllerden, akarsulardan, buz ve toprak yüzeylerinden buharlaşma ve bitkilerin terlemesi ile atmosfere geçen su tanecikleri hava kütlesi içerisinde karışarak atmosferdeki hava nemini oluşturur. Dünyadaki toplam suyun %97, 2'si okyanuslarda, %2, 8'i ise kara ve havada bulunur.

Yeryüzündeki kaynaklardan buharlaşarak atmosfere karışan su, havanın su buharı taşıma yeteneğine bağlı olarak belirgin bir değere eriştikten sonra uygun şartlarda yoğunlaşır. Belirli bir hacimdeki havanın taşıyabileceği maksimum su buharı miktarı havanın sıcaklığına bağlıdır[15]. Zira, çevresinden hacim olarak soyutlandıktan sonra basınç değişikliğine maruz kalsa da o hacime giren havanın miktarı değişmeyeceğinden içerisinde tutabileceği su buharı miktarı sadece sıcaklıktan etkilenecektir[16]. Sıcaklık arttıkça havanın taşıyabileceği su buharı miktarı da artar[15]. Çizelge 4.1'de de bu açıkça görülmektedir.

**Çizelge 4. 1.** Farklı sıcaklık derecelerinde  $1m^3$  havanın tutabileceği en yüksek su buharı miktarları(Byers, 1974).

SICAKLIK(°C)	SU BUHARI(g)
-40	0, 120
-35	0, 205
-30	0, 342
-25	0, 559
-20	0, 894
-15	1, 403
-10	2, 158
-5	3, 261
0	4, 847
5	6, 797
10	9, 401
15	12, 832
20	17, 300
25	23, 049
30	30, 371
35	39, 599
40	51, 117

Havanın hacim birimi(m<sup>3</sup>) başına ihtiva ettiği su buharının gram cinsinden ağırlığına *MUTLAK NEM* denir. Burada 1m<sup>3</sup> havanın belirli bir sıcaklık derecesinde tutabileceği en yüksek su buharı miktarı *DOYGUNLUK NEMİ* olarak da tanımlanabilir[16]. Bir hava kütlesi doygunluk nemine;

1. Hava kütlesinin sıcaklığının sabit kalıp, su buharı kapsamı arttığında,
  2. Hava kütlesinin su buharı kapsamı sabit kalıp, sıcaklığı azaldığında
- olmak üzere iki şekilde erişebilir[15].

Nemliliği göstermek amacıyla meteorolojide ve klimatolojide çok kullanılan bir ifade olan *BAĞIL NEM(NİSBİ NEM)* önemli bir kavramdır. Belli sıcaklıkta bir hava kütlesinin ihtiva ettiği su buharı miktarının(n), o sıcaklıktaki hava kütlesinin tutabileceği en yüksek su buharı miktarına(N) oranına *BAĞIL NEM* denir. İfadeyi kolaylaştırmak için oran yüzde ile gösterilir.

$$B_n = \frac{n}{N} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

Burada;

B<sub>n</sub>=Bağıl nem(%)

n=Havanın o anda ihtiva ettiği nem(mutlak nem)

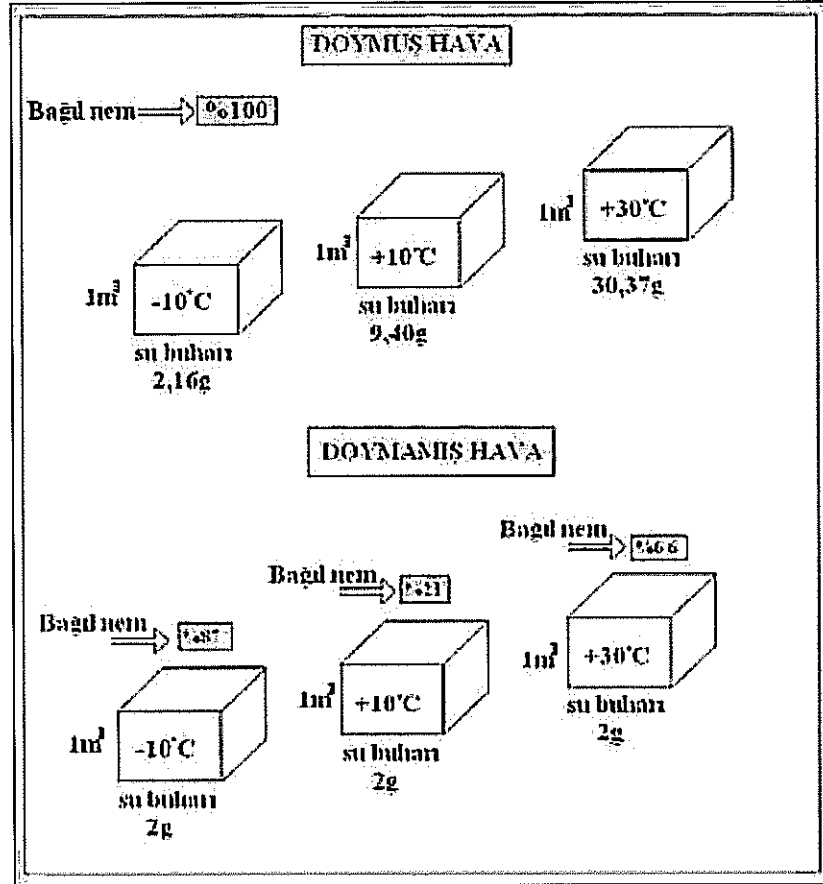
N=O andaki sıcaklıkta tutabileceği en yüksek nem miktarı(doygunluk nemi)

olarak tanımlanır. Genel bir deyimle bağıl nem, havanın doyma, dolayısıyla yoğunlaşma noktasından ne kadar uzak olduğunu ifade eder[16].

#### 4. 1. Yoğunlaşma

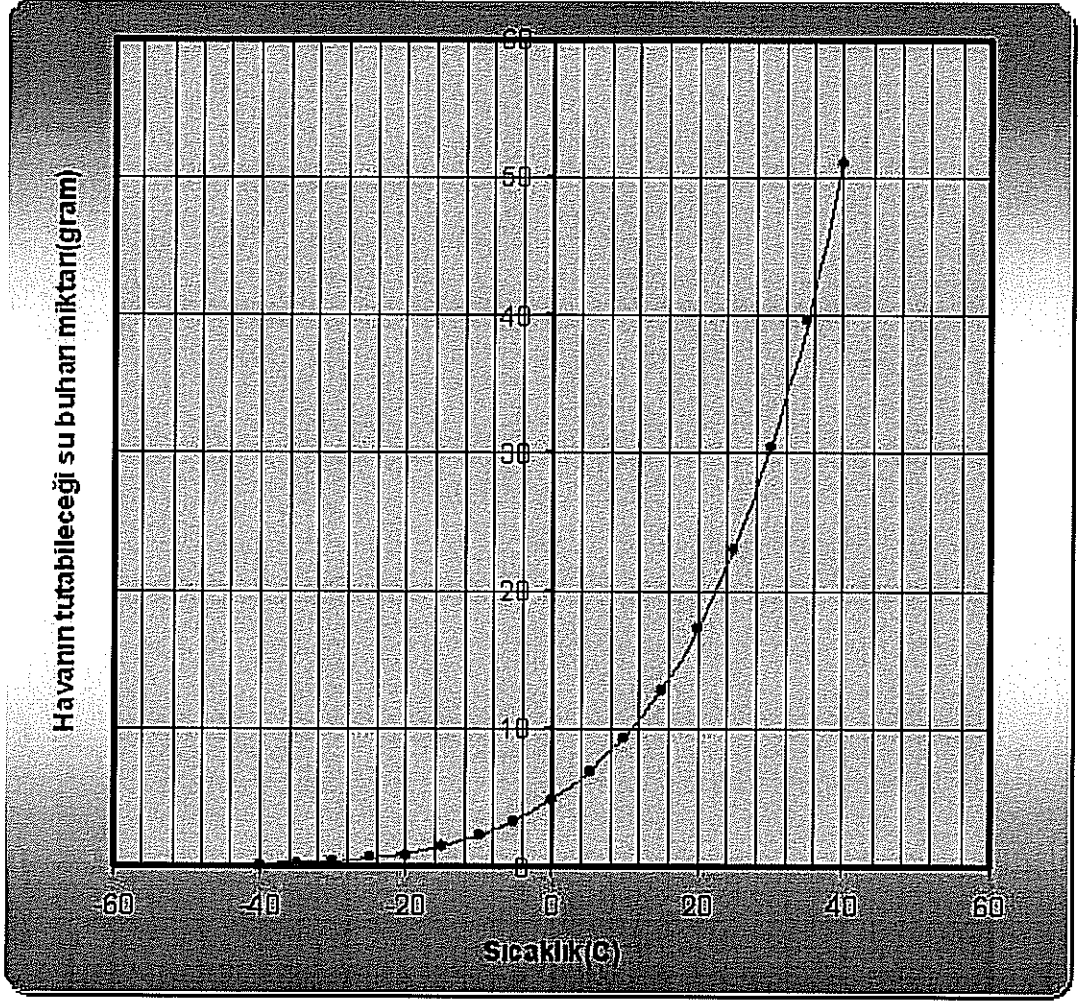
Su buharı ile doygun hava daha fazla su buharı alamaz, su buharı verildiği takdirde yoğunlaşma başlar ve su zerrecikleri havanın berraklığını kaybettirerek gözle görünür bir hal almaya başlarlar[15]. Yoğunlaşma ancak doyma noktasına erişilmesi ve aşılması halinde gerçekleşebilir.

Belli bir hacimde bir hava kütlesi, belli sıcaklıkta ancak belli miktarda su kütlesi tutabilir(Şekil 4.1).



Şekil 4. 1. Havanın sıcaklığı ile bağıl nem arasındaki ilişki.

Örneğin;  $30^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta  $1\text{m}^3$  havanın tutabileceği en yüksek su miktarı  $30,37$  gramdır. Bu anda bağıl nem  $\%100$ 'dür. Bu hava kütesinin sıcaklığı  $10^{\circ}\text{C}$ 'ye indiği takdirde, bağıl nem  $\%100$ 'ü aşacağından, su buharının bir kısmı yoğunlaşır. Çünkü  $10^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki havanın yüklenebileceği en yüksek su miktarı  $9,40$  gramdır. O halde burada fazla gelen  $20,97$  gram su buharı yoğunlaşacaktır. Bu örnekten de anlaşılacağı gibi doymuş haldeki bir hava kütesinin sıcaklığı ne kadar yüksekse, bunun soğuması halinde yoğunlaşacak su buharı miktarı da o kadar fazla olacaktır. Çizelge 4.1'i grafik olarak gösterecek olursak bu farkı daha iyi gözlemleyebiliriz.



Şekil 4. 2. Farklı sıcaklık derecelerinde  $1m^3$  havanın tutabileceği en yüksek su buharı miktarları(Byers, 1974).

Yoğunlaşma iki şekilde karşımıza çıkar;

1. Havadaki nem miktarının artışı,
2. Havanın sıcaklığının düşmesi. Bunlardan ikincisi yani hava sıcaklığının düşmesi sonucu meydana gelen yoğunlaşma, doğada en çok görülen şeklidir[16].

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu araştırmada kullanılan hammaddeler Eskişehir'in Sivrihisar ilçesinin Kurtşeyh yöresine ait sahanın, dolomitçe zengin(beyaz renkli) ve az dolomitli(bej renkli) kısımlarından temin edilmiştir.

Bu hammaddeler çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra bilyalı değirmene beslenerek 9 saat süreyle öğütülmüştür. Bilyalı değirmende gerekli inceliğe öğütülen hammaddeler 0,075mm(200mesh) altına geçecek şekilde elenmiştir ve homojen bir şekilde karıştırılmıştır. 0,075mm altına elenen hammaddelerden "*bölücü ile örnek alma*" metoduyla temsili analiz numuneleri hazırlanmıştır. Bu numunelerin bir kısmı özgül yüzey alanı tayini ve kimyasal analizler için ayrılmıştır. Diğer kısmı ise özgül yüzey alanı sonuçlarına göre peletleme işlemine tabi tutulmuştur.

Peletleme işlemiyle; malzemenin küresel bir şekil alması sağlanmıştır. Bu işlem esnasında numune, bir besleyici ile takriben 65cm çaptaki, devri ve eğimi ayarlanabilen ve içerisine su püskürtülebilen peletleme diskine verilmiştir. Taneciklerin birbirlerine yapışma performansını arttırmak amacıyla su püskürtülmüştür. Yapışmanın sağlanamadığı durumlarda bağlayıcı madde ilavesi yapılarak taneciklerin birbirine yapışması sağlanabilir. Dönmekte olan diskte teşekkül eden ve zamanla arzu edilen iriliğe(1, 5-2mm) ulaşan peletler, diskin kenarından dökülüp, plastik kaptan toplanmıştır. Bu peletler 110°C'deki etüvde kurutulmuştur. Optimum iriliğe ulaşmak için disk eğimi, disk devri, diske malzeme besleme miktarı ve yeri, su besleme yeri ve miktarı ile ilgili bir kaç deneme yapılmak zorunda kalınmıştır. Sonuç olarak istenen pelet iriliğine ulaşılmıştır.

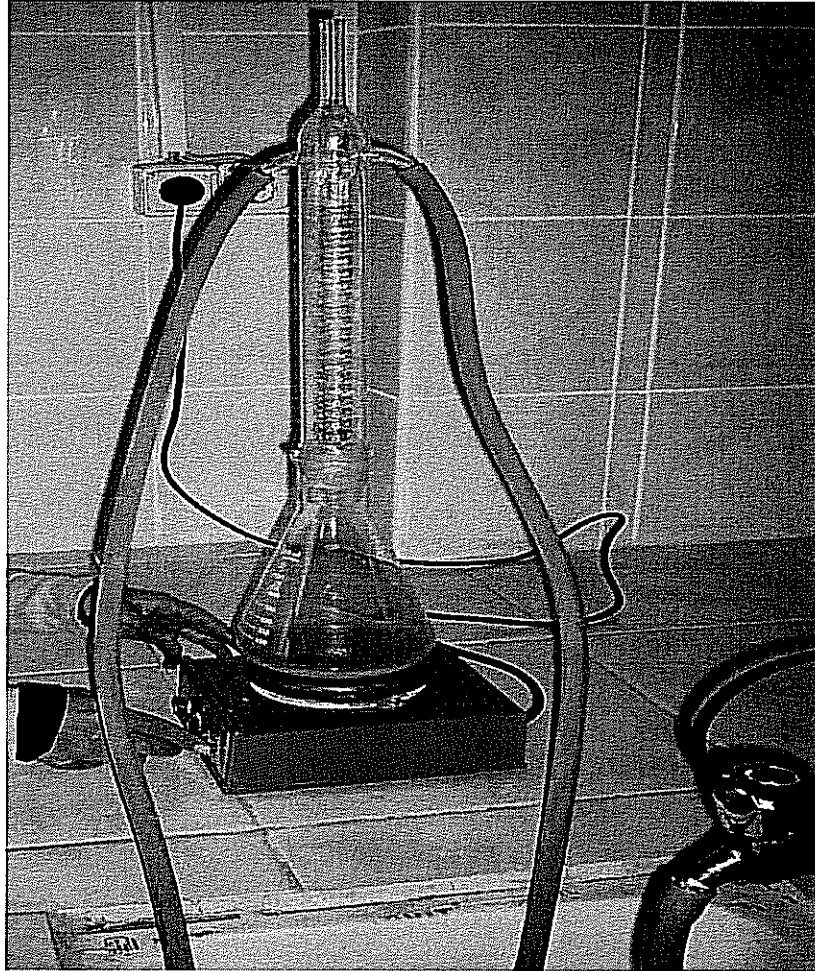
### 5. 1. Asitle Aktivasyona ve Özgül Yüzey Alanını Bulmaya Yönelik Çalışma

Özgül yüzey alanını bulmaya yönelik yapılmış olan çalışma iki aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada; numuneler değişik normalitelerdeki HCl çözeltileri içerisinde ısıtılarak aktive edilmiş ve sonrasında yıkanarak pH dengesi sağlanmıştır.



İkinci aşamada; azot gaz adsorpsiyonu sonucu izoterm eğrileri elde edilmiş, çoklu nokta BET özgül yüzey alanları belirlenmiştir.

İlk olarak 100ml'lik 0, 5N; 1N; 2N'lerde HCl çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan temsili numunelerden her bir çözelti için 10gram hassas tartıda tartılmıştır. 10gram sepiyolit numunesi ile 100ml'lik asit çözeltileri sırasıyla geri soğutmalı erlen içerisinde konulmuştur.



Şekil 5. 1. Geri soğutuculu, manyetik karıştırıcı ısıtma sistemi

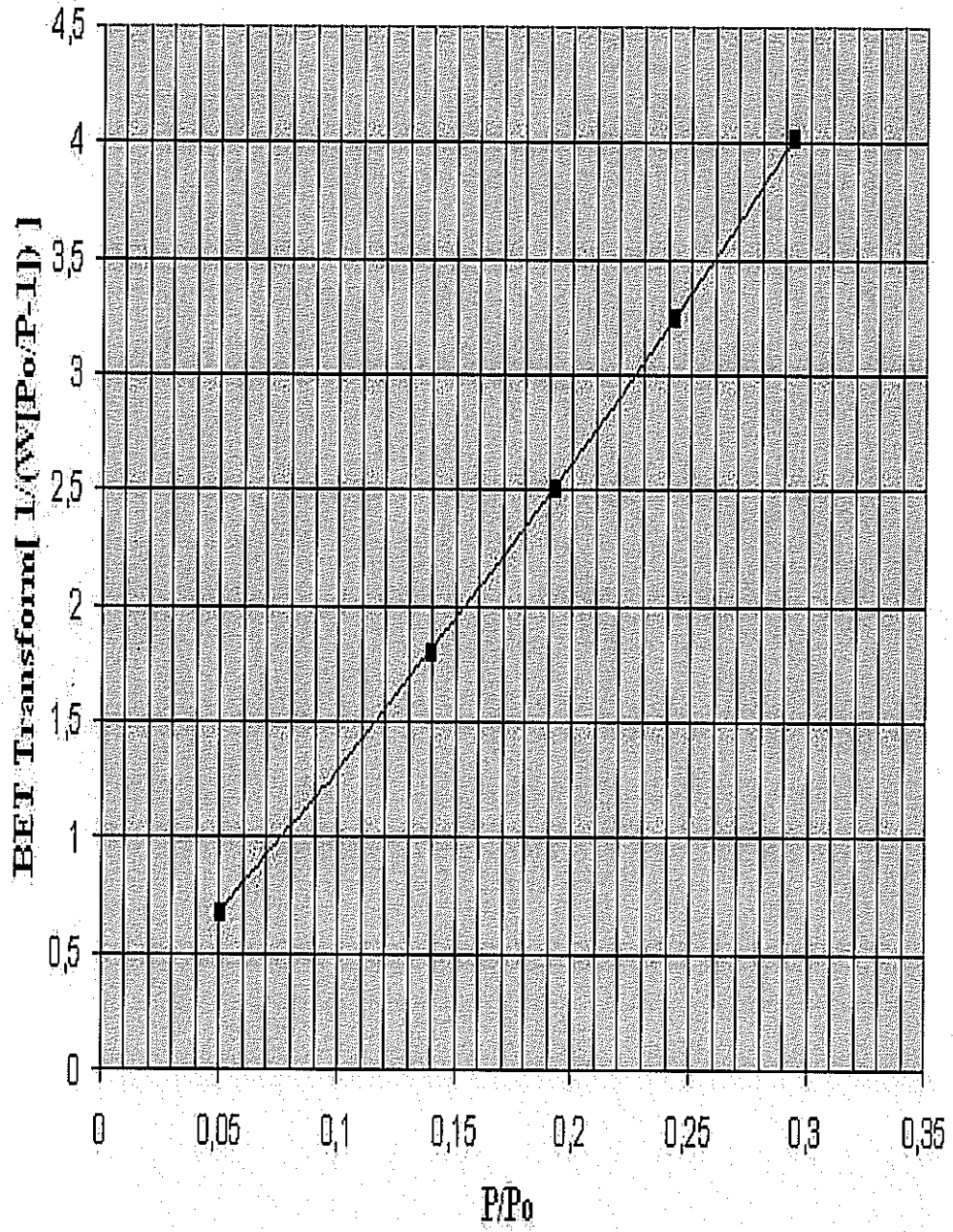
Erlen şekil 5.1'de gösterilen sistemdeki gibi manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Numuneler; 3saat, 98°C'de ısıtılarak karıştırıldıktan sonra süzgeç kağıdı yardımıyla süzölmüş ve iyonize su ile 5-6kez yıkanmıştır. Yıkanan numuneler

110°C sıcaklıkta 3 saat süreyle kurutulmuş ve kurutulan numuneler desikatöre konulmuştur.

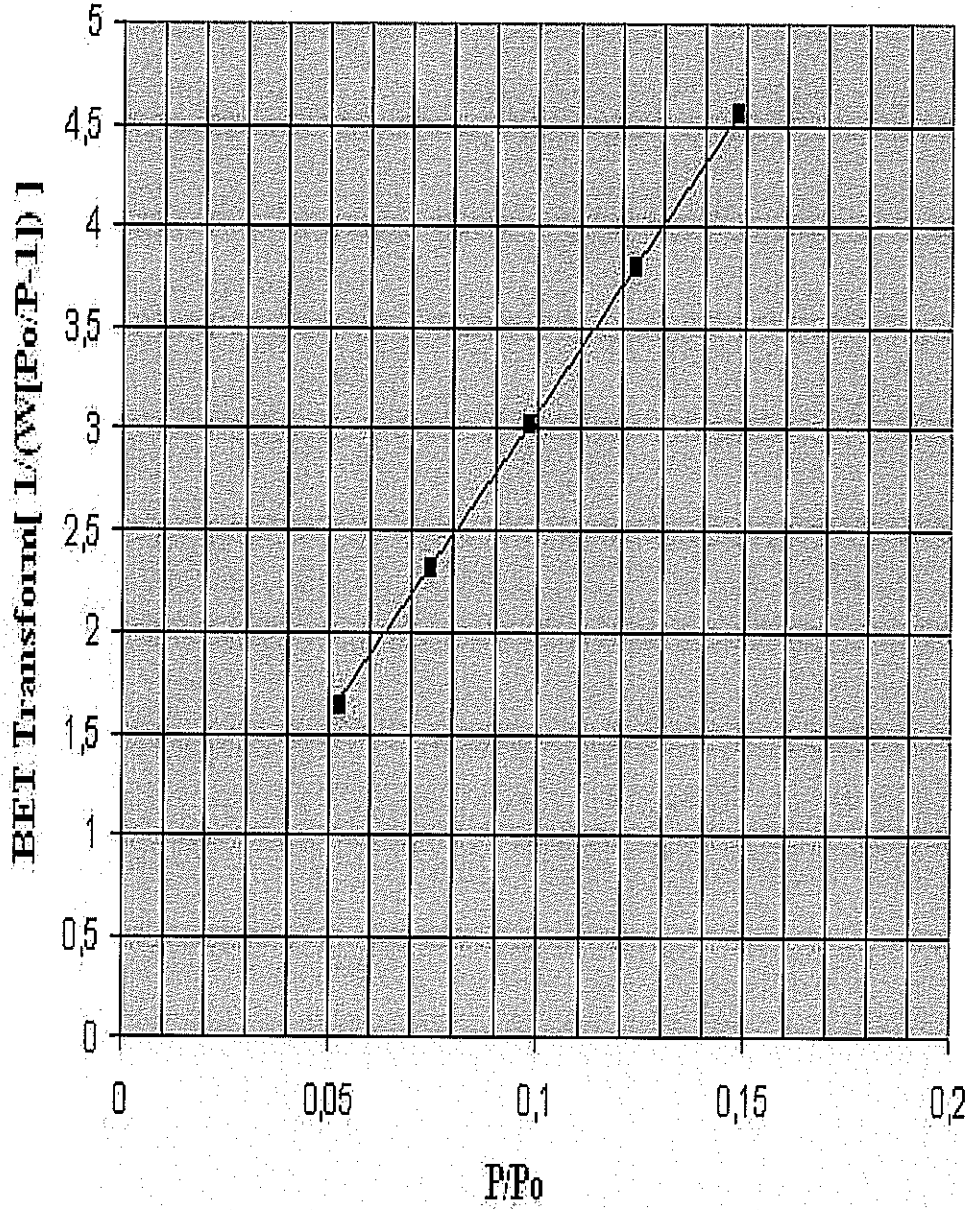
Asitle aktive işlemine tabi tutulan numunelerin özgül yüzey alanı ölçümleri, azot adsorpsiyonu prensibine dayanan BET yöntemine göre yapılmış ve bunun için Nova 2200 marka, hızlı gaz adsorpsiyon analiz cihazı kullanılmıştır. Analizlerden çıkan BET özgül yüzey alanları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Burada kolaylık olması bakımından beyaz sepiyolit “sepiyolit B<sub>1</sub>”, bej sepiyolit “sepiyolit B<sub>2</sub>” olarak adlandırılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar grafikler halinde hazırlanmıştır.

**Çizelge 5. 1. Çoklu nokta BET yüzey alanları**

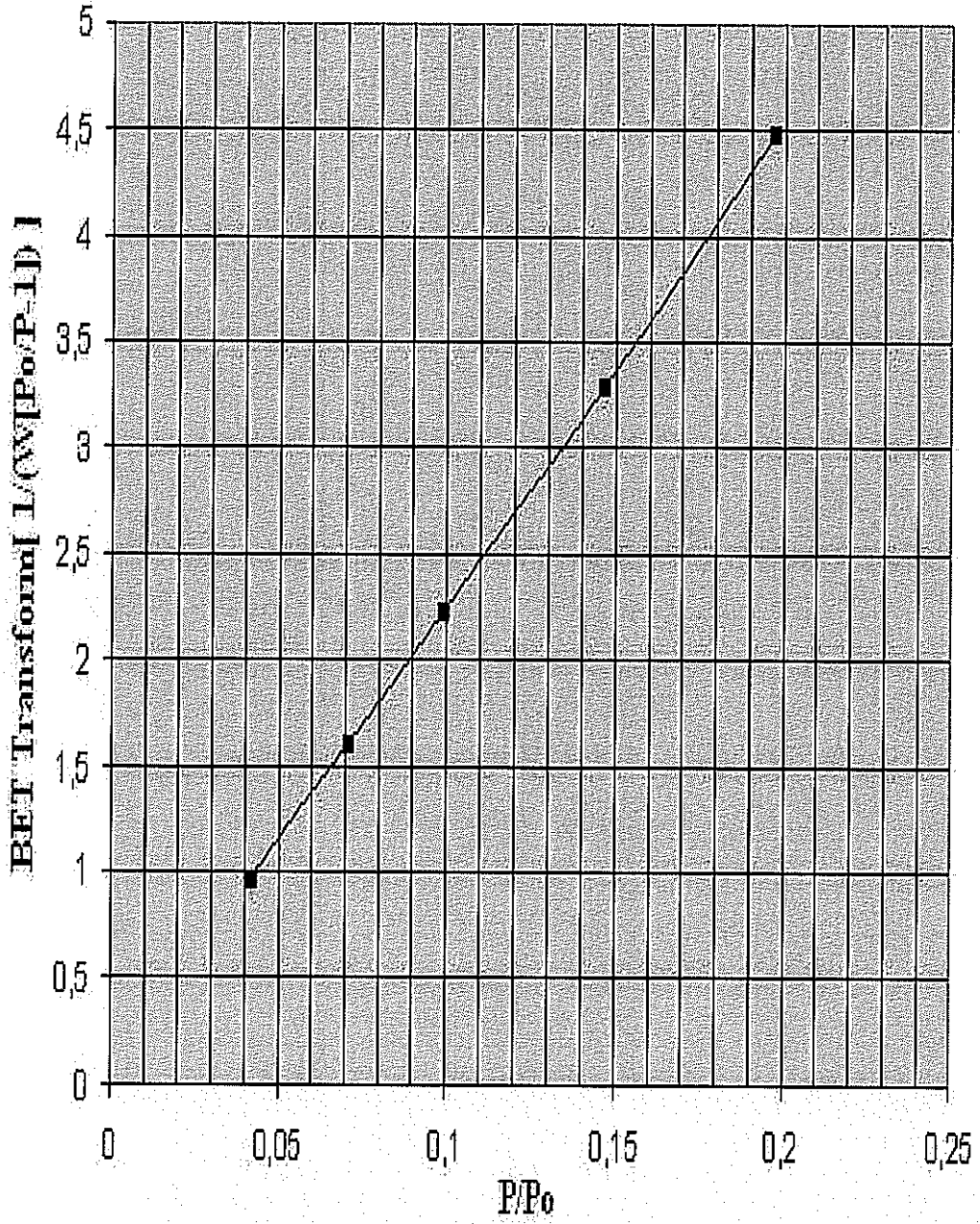
NUMUNE ADI	ÇOKLU NOKTA BET YÜZEY ALANI(m <sup>2</sup> /g)
<b>Doğal Sepiyolit B<sub>1</sub></b>	<b>82, 279443</b>
<b>0, 5N HCl+Sepiyolit B<sub>1</sub></b>	<b>114, 769876</b>
<b>1N HCl+Sepiyolit B<sub>1</sub></b>	<b>154, 696785</b>
<b>2N HCl+Sepiyolit B<sub>1</sub></b>	<b>215, 715850</b>
NUMUNE ADI	ÇOKLU NOKTA BET YÜZEY ALANI(m <sup>2</sup> /g)
<b>Doğal Sepiyolit B<sub>2</sub></b>	<b>255, 519356</b>
<b>0, 5N HCl+Sepiyolit B<sub>2</sub></b>	<b>270, 486842</b>
<b>1N HCl+Sepiyolit B<sub>2</sub></b>	<b>320, 360440</b>
<b>2N HCl+Sepiyolit B<sub>2</sub></b>	<b>90, 627893</b>



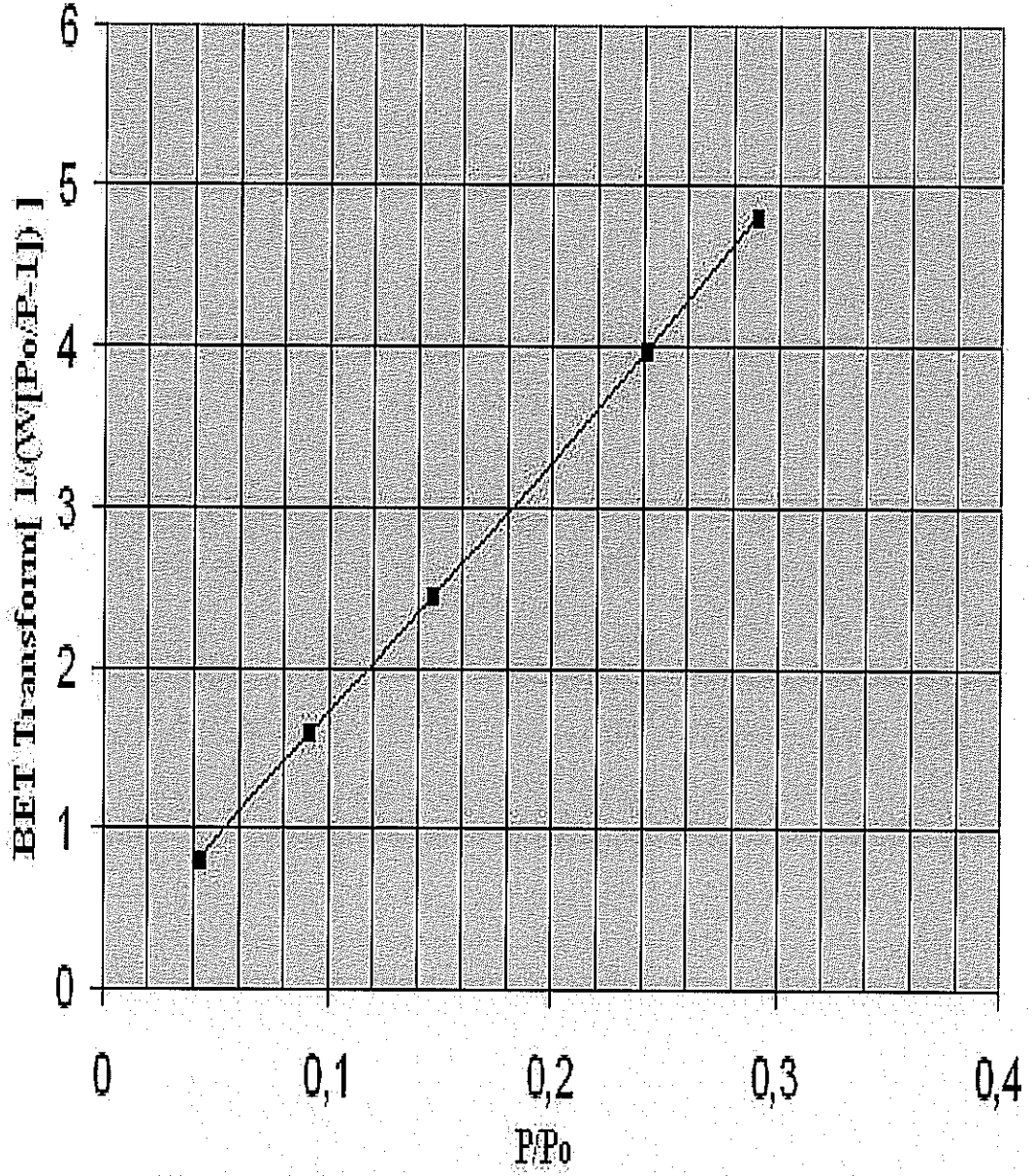
Şekil 5. 2. Doğal Sepiyolit B<sub>1</sub>'in izoterm eğrisi.



Şekil 5. 3. 0, 5N HCl+Sepiyolit B<sub>1</sub>'in izoterm eğrisi.

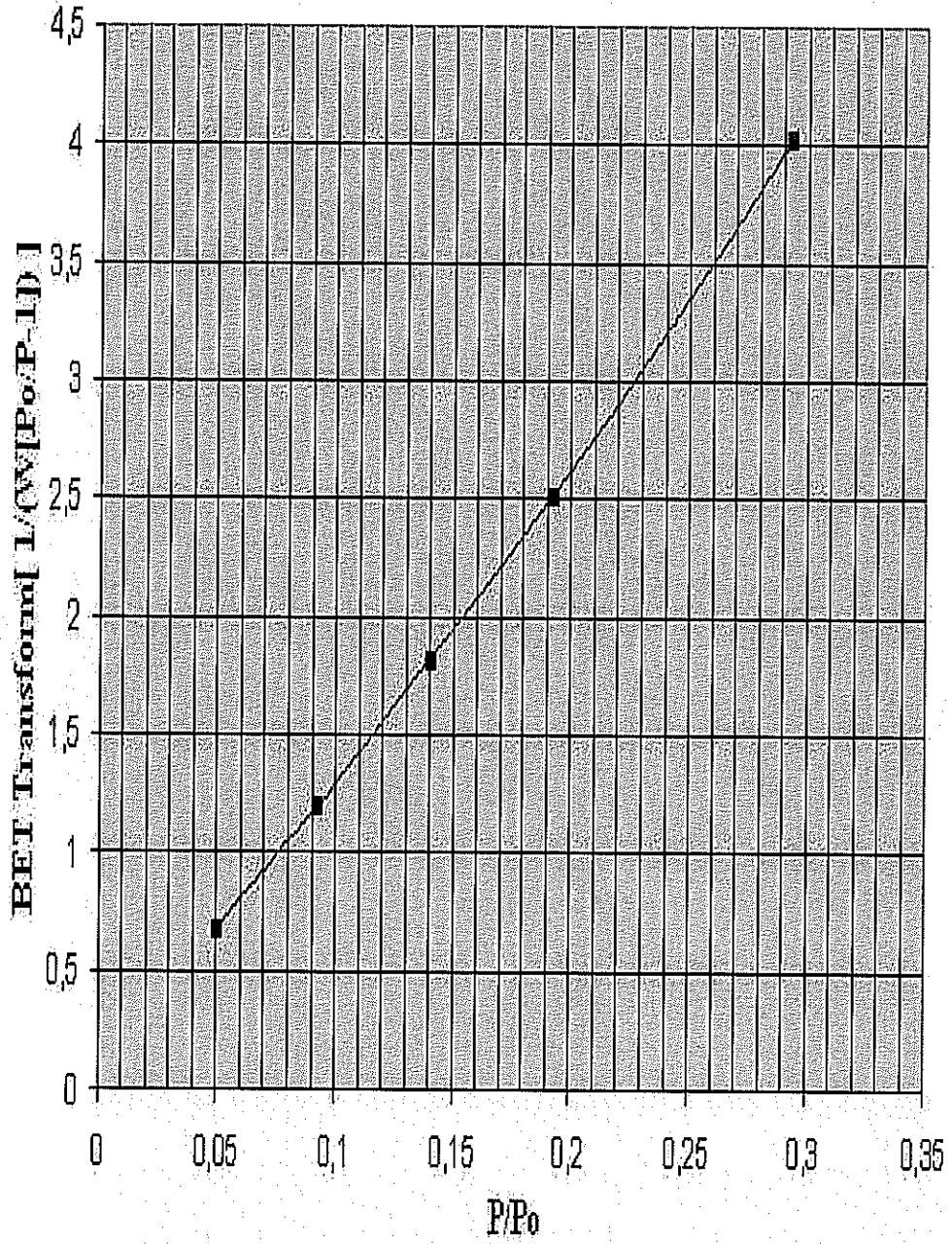


Şekil 5. 4. 1N HCl+Sepiyolit B<sub>1</sub>'in izoterm eğrisi.

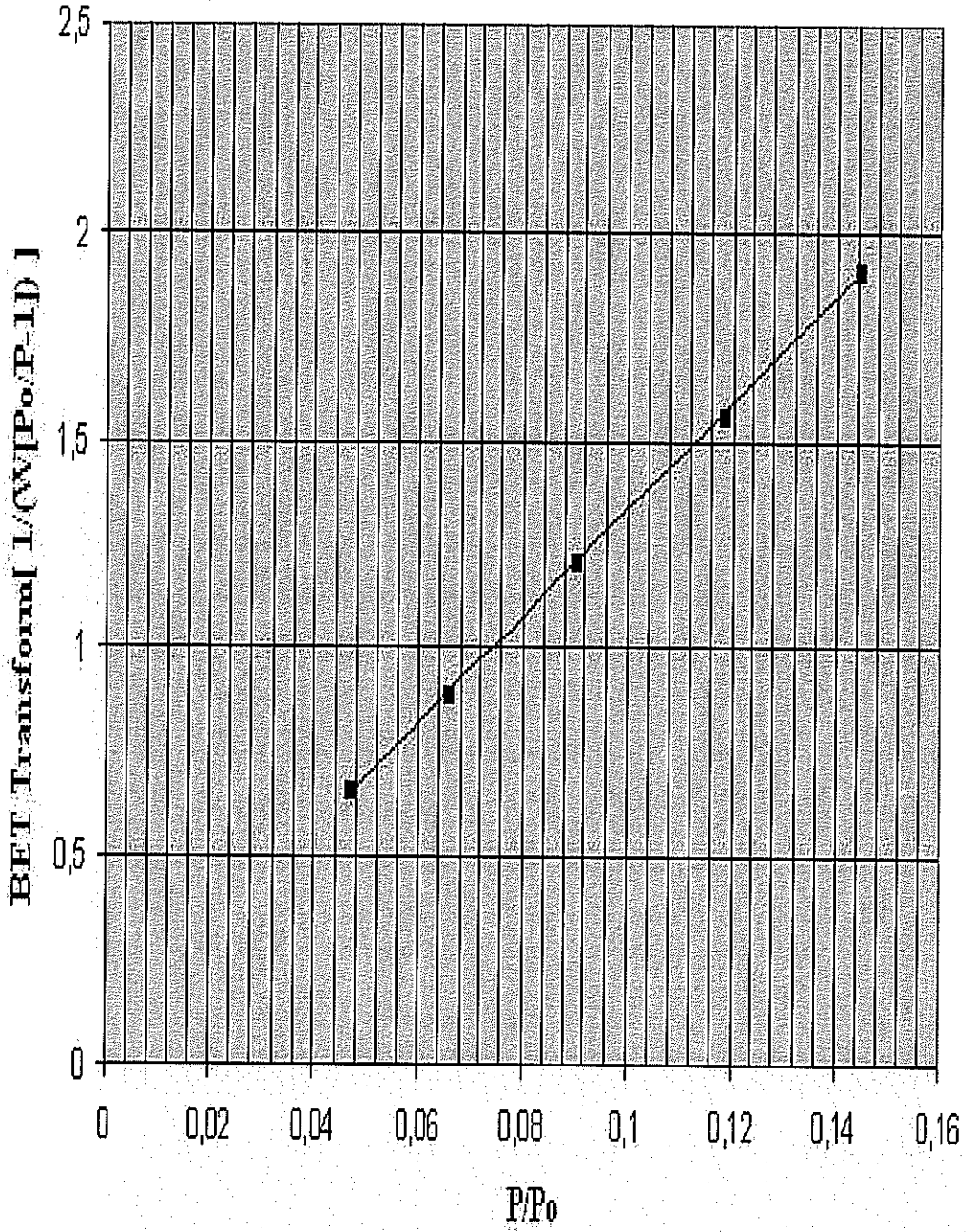


Şekil 5. 5. 2N HCl+Sepiyolit B<sub>1</sub>'in izoterm eğrisi.



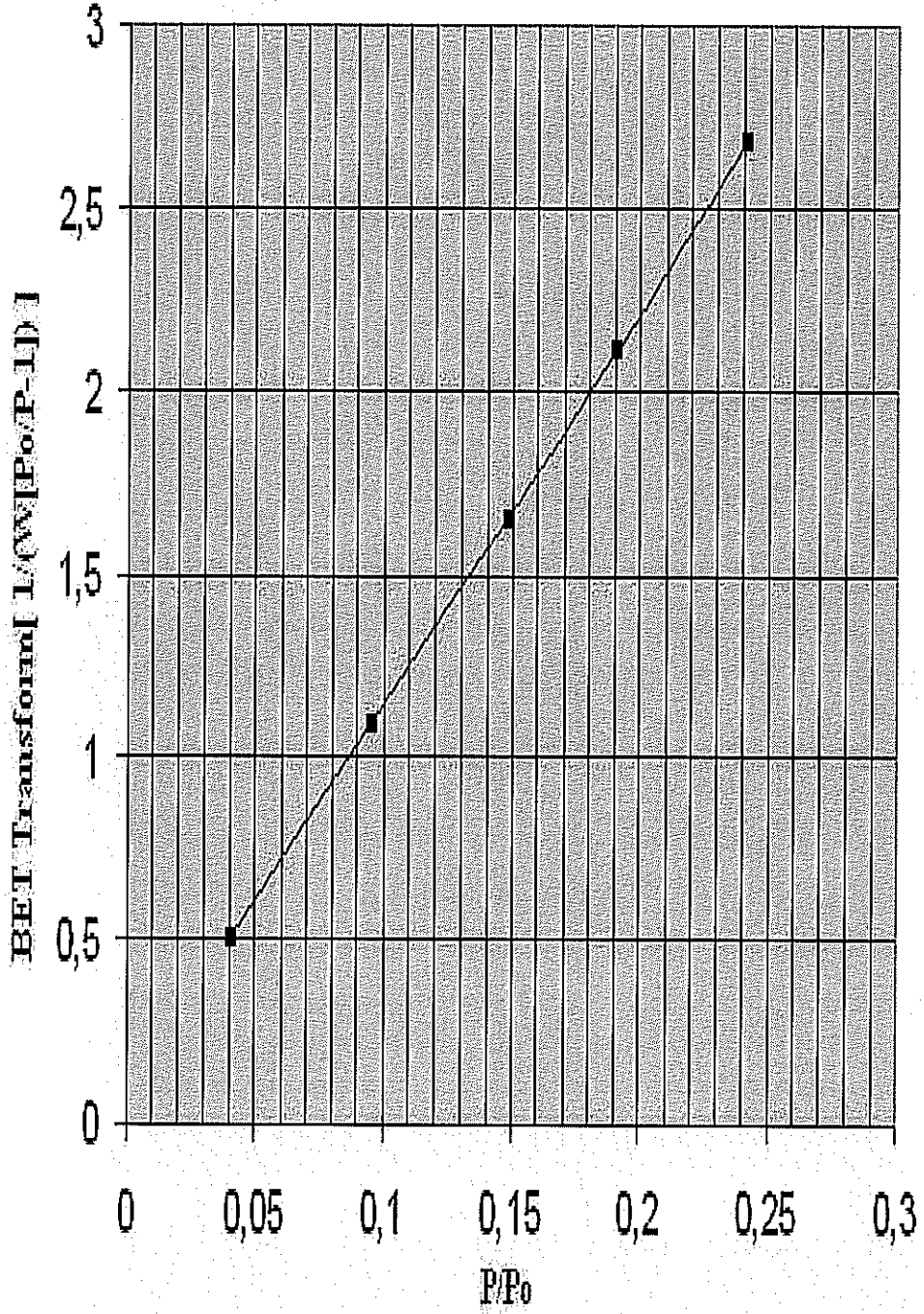


Şekil 5. 6. Doğal Sepiyolit B<sub>2</sub>'nin izoterm eğrisi.

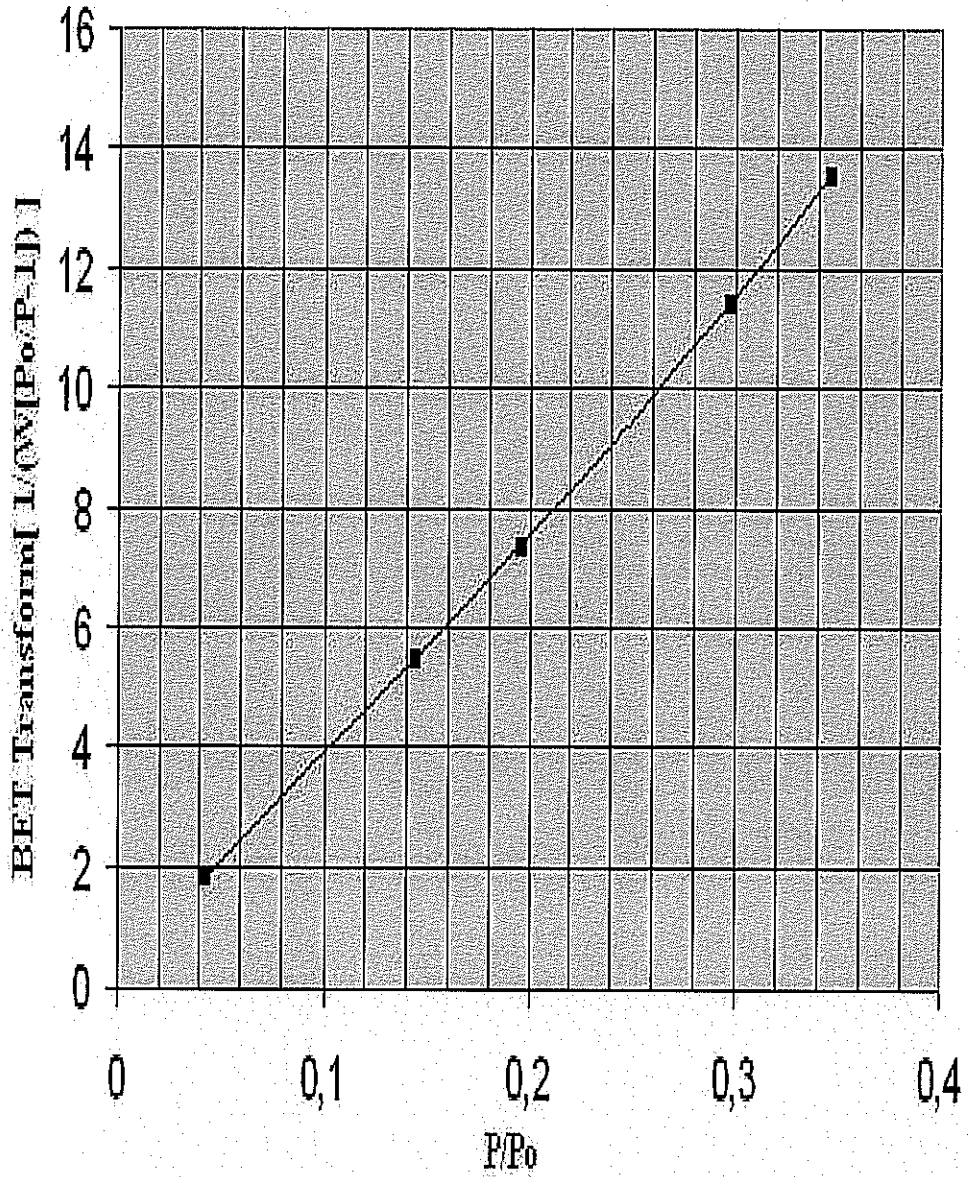


Şekil 5. 7. 0, 5N HCl+Sepiyolit B<sub>2</sub>'nin izoterm eğrisi.





Şekil 5. 8. 1N HCl+Sepiyolit B<sub>2</sub>'nin izoterm eğrisi.

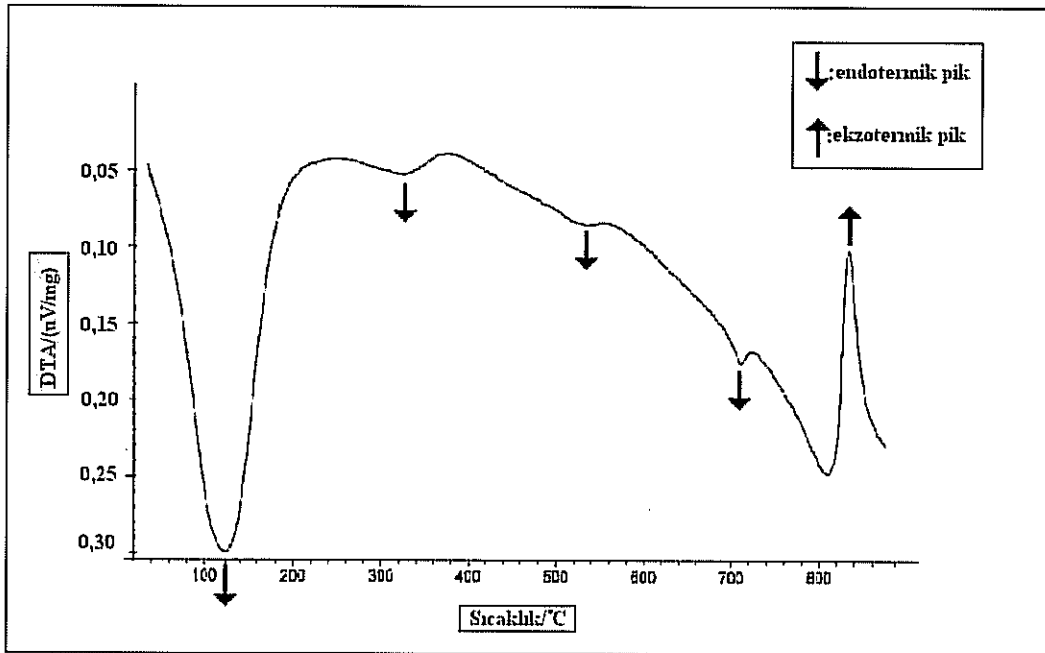


Şekil 5. 9. 2N HCl+Sepiyolit B<sub>2</sub>'nin izoterm eğrisi.

## 5. 2. Mineralojik İncelemeler

Asit ile aktive edilen sepiyolit B<sub>1</sub> ve sepiyolit B<sub>2</sub> numulerinden sepiyolit B<sub>2</sub>, sepiyolit B<sub>1</sub>'e nazaran daha büyük yüzey alanına sahiptir. Bu da daha yüksek adsorpsiyon özelliği demektir. Bu nedenle numunelerden sepiyolit B<sub>2</sub> deney numunesi olarak tercih edilmiştir. Sepiyolit B<sub>2</sub>'nin detay mineralojisini belirlemek amacıyla DTA-TGA çalışmaları Netzsch STA 409 PC/PG cihazında 64, 368mg numune kullanılarak ve cihaz 20/10(°C/dakika) ısıtma hızına ayarlanarak yapılmıştır.

DTA ve TGA analizlerinden elde edilen pikler, şekil 5.10'da ve şekil 5.11'de verilmiştir.



Şekil 5. 10. Doğal sepiyolit B<sub>2</sub>'nin DTA analizi.

DTA eğrileri, materyallerin kristal yapıları ve kimyasal bileşimlerinin bir fonksiyonudur ve numunenin mineralojik özelliklerini yansıtmaktadır. DTA, bir numune üzerinde, ısıtma ile tüm enerji değişimini göstermektedir. Bu enerji değişimi beş nedenden dolayı meydana gelebilir; geçiş fazı, birincil bozulma fazı, çok bileşenli

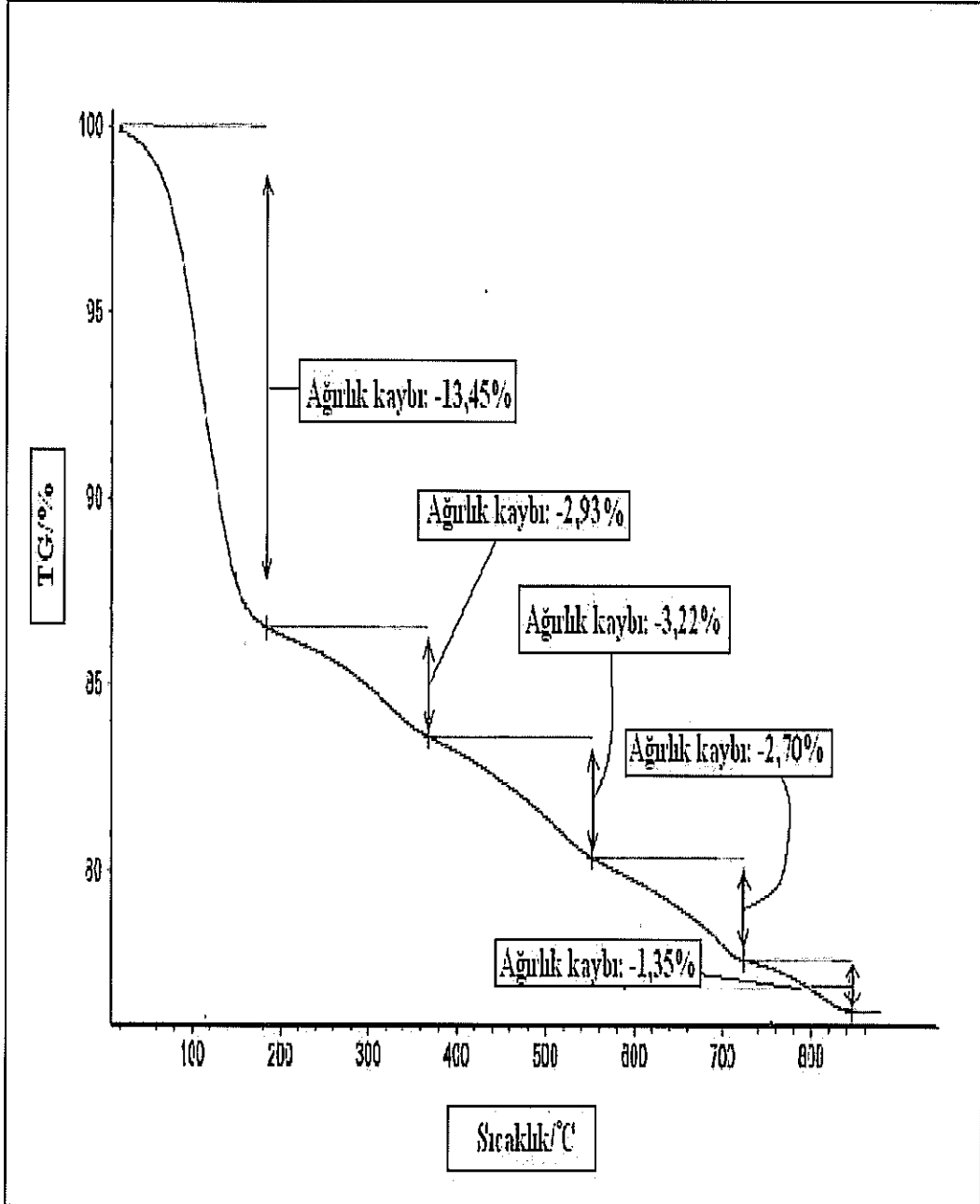
numunelerin katı durum reaksiyonları, aktif gazlarla reaksiyonları ve ikincil fazdır (Kadir, 1995).

DTA analizlerinden alınan sonuçlara göre, 120°C civarında gözlenen geniş alanlı ve derin endotermik pik, zeolitik su kaybının başlangıcını göstermektedir. İlk endotermik pikteki ağırlık kaybı su kaybına aittir. Bu su, sepiyolitın dış yüzeylerinde adsorplanan ve fiziksel olarak bağlı ve yapısal kanallardaki zeolitik sudur. Dolayısıyla birinci ağırlık kaybı, numunenin nemidir.

330°C civarındaki geniş asimetric endotermik pik, zayıf bağlı dört su molekülünden ikisinin kaybını ifade etmektedir. Si-O-Si kenar bağları boyunca geçen eksen üzerinde, yapısal blokların notasyonu sonucu, yapıda meydana gelen değişim(alterasyon) nedeniyle 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristal kenarlarından itibaren bükülme(tilting) başlar. Bu yapı 750°C'ye kadar sabit bir şekilde devam eder ve bu sıcaklıktan itibaren de, ikinci su kaybı ile birlikte, susuz(anhidrus) hale dönüşür.

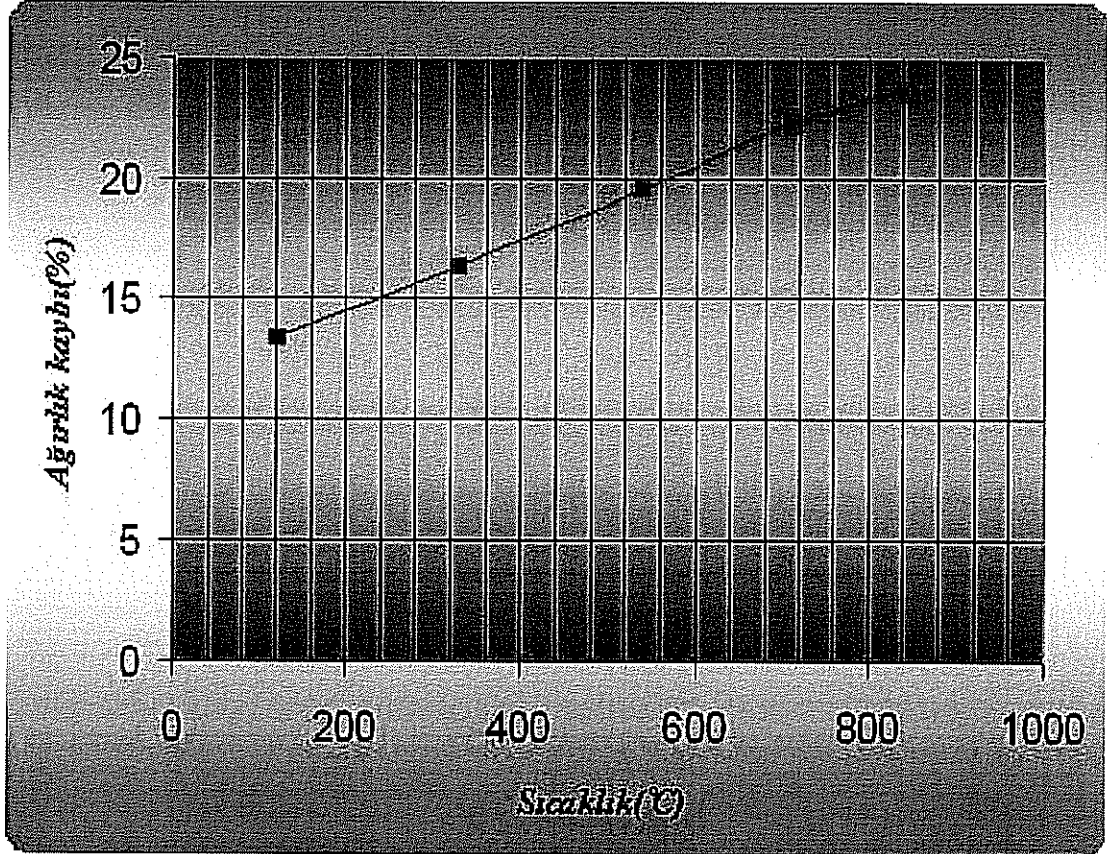
710°C'deki endotermik pik ile geriye kalan su moleküllerini de kaybetmektedir. Bunun nedeni sepiyolitın bağlı suyunun ve hidroksil gruplarının yapıdan uzaklaşmasıdır. 840°C civarında keskin bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Bu da magnezyum silikat faz değişimini ifade etmektedir. Adı geçen bu faz, bej sepiyolitın yeniden kristalleşmeye başladığı rekristalizasyon fazıdır(Şekil 5.18).

TGA eğrileri, sıcaklıkla birlikte meydana gelen toplam bozulma ve oksidasyondan dolayı oluşan ağırlık kaybını açıklar. Şekil 5.11'de bu kayıplar oldukça net görülmektedir[1].



Şekil 5. 11. Doğal sepiyolit B<sub>2</sub>'nin TG analizi.

Doğal sepiyolit B<sub>2</sub> numunesine ait sıcaklık-ağırlık kaybı ilişkisi(TG analizi sonuçları) Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5. 12. Doğal sepiyolit B<sub>2</sub> numunesine ait sıcaklık-ağırlık kaybı ilişkisi

Grafikten de görüldüğü gibi, sepiyolit B<sub>2</sub> numunesinin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybındaki artışta ani bir çıkış söz konusu değildir. Bu da sepiyolit B<sub>2</sub>'nin, nemini yavaş yavaş bıraktığını göstermektedir. Bu sonuçlara göre toplam ağırlık kaybı %23, 65 civarındadır. Serbest suyun giderildiği 0-120°C bölgesindeki ağırlık kaybı çıkarıldığında toplam ağırlık kaybı %10, 2 olmaktadır.

### 5. 3. Kimyasal Analizler

Şuana kadar yapılan işlemler göz önünde bulundurularak doğal sepiyolit B<sub>2</sub> ve 1N HCl+sepiyolit B<sub>2</sub> numunelerinin kimyasal analizleri yapılmıştır. Bu analizler axs Bruker S4 Pioneer marka radyofrekans cihazında eritiş tablet yöntemiyle yapılmış olup sonuçlar çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5. 2. Doğal sepiyolit B<sub>2</sub> ve 1N HCl+sepiyolit B<sub>2</sub> numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Kimyasal Bileşim ( % )	NUMUNE	
	Doğal sepiyolit B <sub>2</sub> ( % )	1N HCl+sepiyolit B <sub>2</sub> ( % )
SiO <sub>2</sub>	47, 32	55, 30
MgO	33, 37	26, 11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3, 87	3, 20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1, 46	1, 25
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0, 14	0, 12
K <sub>2</sub> O	0, 35	0, 42
CaO	0, 38	0, 17
TiO <sub>2</sub>	0, 84	0, 82
SO <sub>3</sub>	0, 02	0, 08
A.Z.	12, 25	12, 53

### 5. 4. Çift Camlı Pencere Sistemine Sepiyolitin Uygulanması

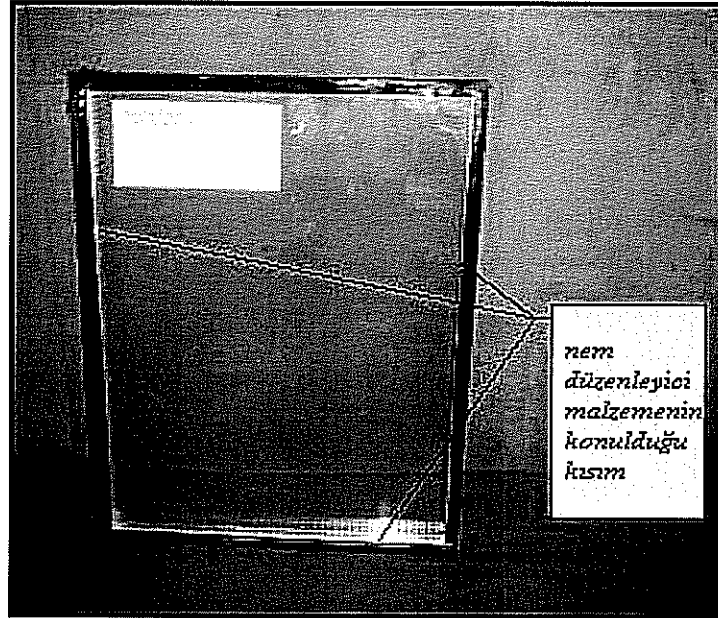
Günümüzde çift camlı pencere sistemlerinde(PVC), iki cam arasında oluşabilecek su buharının ve zerreciklerinin oluşmasını engellemek amacıyla, nem düzenleyici malzemeler kullanılmaktadır. *Molecular sieve* adında Çin'den ithal edilen malzeme piyasada en çok kullanılmaktadır.

Kimyasal analizleri ve özgül yüzey alanları belirlenen numuneler arasından *doğal sepiyolit B<sub>2</sub>* numunesinin ve en büyük yüzey alanına sahip *1N HCl+sepiyolit B<sub>2</sub>*

numunesinin peletleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Peletler piyasada kullanılan malzemeyle aynı boyutlardadır(1, 5-2mm).

Bu uygulamada pelet haline getirilen doğal sepiyolit ve aktive edilmiş sepiyolit numunelerinin çift camlı pencere sisteminde oluşabilecek su buharını ve zerreciklerini önleyip önleyememesi gözlenmiştir ve piyasada kullanılan nem düzenleyici malzeme(molecular sieve) ile kıyaslaması yapılmıştır.

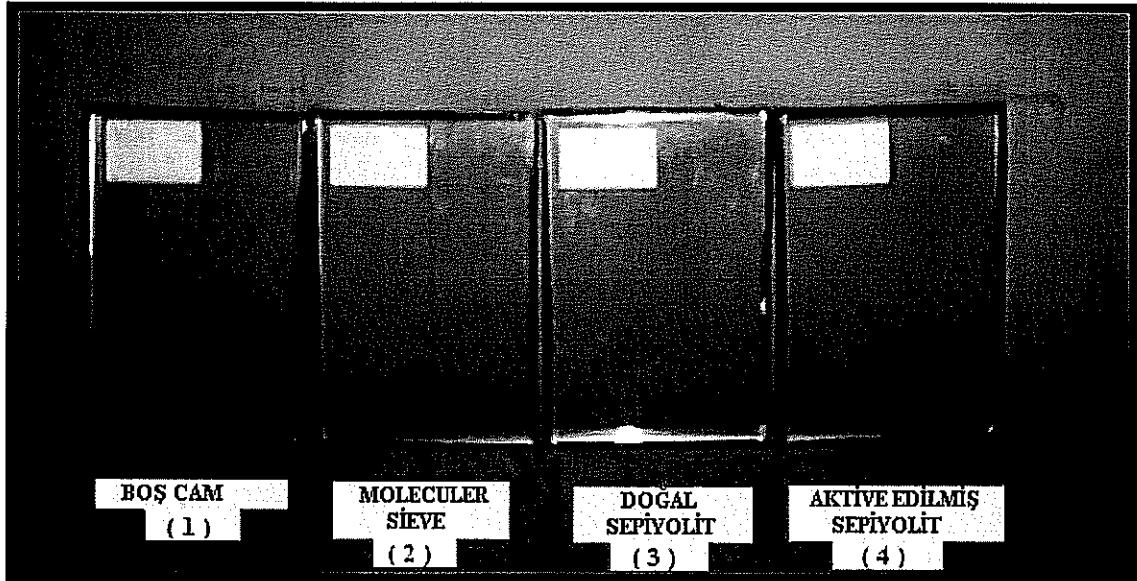
Bu amaçla aynı boyutlarda dört adet pencere sistemi hazırlanmıştır. Bu pencere sistemleri 30cm uzunluğunda ve 20cm genişliğinde kesilmiştir. Şekil 5.2' de görülen bölümlere nem tutucu malzeme doldurulmuştur.



Şekil 5. 13. Nem düzenleyici malzemenin pencere sistemindeki yeri.

20°C'de, %65 nisbi nem içeren ortamda iki cam arasına numune doldurularak kapatılan pencere sistemi şekil 5.14'de görüldüğü gibidir. Pencere sisteminin kalınlığı 1cm'dir.





Şekil 5. 14. Çift camlı pencere sistemi

(1) numaralı pencere sistemi herhangi bir nem düzenleyici malzeme konulmadan kapatılmıştır.

(2) numaralı pencere sistemi piyasada kullanılan boyutları 1, 5-2mm arasında olan moleculer sieve konularak kapatılmıştır.

(3) numaralı pencere sistemi doğal sepiyolit B<sub>2</sub> peletlerinden konularak kapatılmıştır.

(4) numaralı pencere sistemi 1N HCl+sepiyolit B<sub>2</sub> peletlerinden konularak kapatılmıştır.

Hazırlanmış dört adet pencere sistemi aynı ortam koşullarına tabi tutulmuştur. Farklı sıcaklıklara maruz bırakılan cam numunelerinin içerisine hapsedilmiş maksimum havanın davranışı gözlenmeye çalışılmıştır. Dolayısıyla çevresinden hacimce soyutlandırılan cam numunelerinde o hacme giren hava miktarı sadece sıcaklıktan etkilenecektir. Teorik anlamda bu durumu değerlendirecek olursak;

30cm uzunluğunda, 20cm genişliğinde ve 1cm kalınlığında bir alana hapsedilebilecek havanın maksimum hacmi aşağıdaki kadardır.

$$30\text{cm} \times 20\text{cm} \times 1\text{cm} = 600\text{cm}^3 (6 \times 10^{-4} \text{m}^3) \dots \dots \dots (5)$$

Nisbi nem %100 kabul edildiğinde 20°C'de, 1m<sup>3</sup> hava 17, 300gram su buharı tutabilmektedir. 6x10<sup>-4</sup>m<sup>3</sup> hacimdeki bir alana hapsedilebilecek havanın tutabileceği

maksimum su buharı miktarı ise yaklaşık 0,0104gramdır. Camların kapatıldığı ortamda nisbi nem yüzdesi 65'dir. Bu nedenle 20°C'de, %65 nisbi nem içeren  $6 \times 10^{-4} \text{m}^3$ 'lük bir alana hapsedilmiş maksimum havanın tutabileceği maksimum su buharı miktarı 0,007gram olacaktır.

Aynı işlemleri -25°C için yorumlayacak olursak; nisbi nem %100 kabul edildiğinde  $1 \text{m}^3$  havanın tutabileceği maksimum su buharı miktarı 0,559gramdır.  $6 \times 10^{-4} \text{m}^3$  havanın tutabileceği maksimum su buharı miktarı ise 0,0003gramdır.

Hacimce çevresinden soyutlanmış bir alanda oluşabilecek su buharı miktarının sadece sıcaklıktan etkileneceğini göz önünde bulunduracak olursak;

20°C'de, %65 nisbi nem içeren  $6 \times 10^{-4} \text{m}^3$ 'lük bir alanda tutulabilecek su buharı miktarı, -25°C'de,  $6 \times 10^{-4} \text{m}^3$ 'lük bir alanda tutulabilecek su buharı miktarından daha fazla olacaktır. Dolayısıyla ortamın sıcaklığında bu şekilde bir farklılaşma olduğunda bu fazlalık su zerrecikleri şeklinde gözlenebilecektir. Ortamda oluşabilecek su zerreciği miktarı hesaplanırsa;

$$0,007 - 0,0003 = 0,0069 \text{gram} \dots \dots \dots (6)$$

## 5. 5. Su Buharı Adsorplama ve Desorplama Deneyleri

Deney iki kısımdan oluşmaktadır;

1. Su buharı adsorplama deneyi
2. Adsorpladığı su buharını desorplama deneyi

Deneyde 3 çeşit numune kullanılmıştır. Bunlar;

1. Doğal sepiyolit B<sub>2</sub> peletleri
2. 1N HCl+sepiyolit B<sub>2</sub> peletleri
3. Moleculer sieve

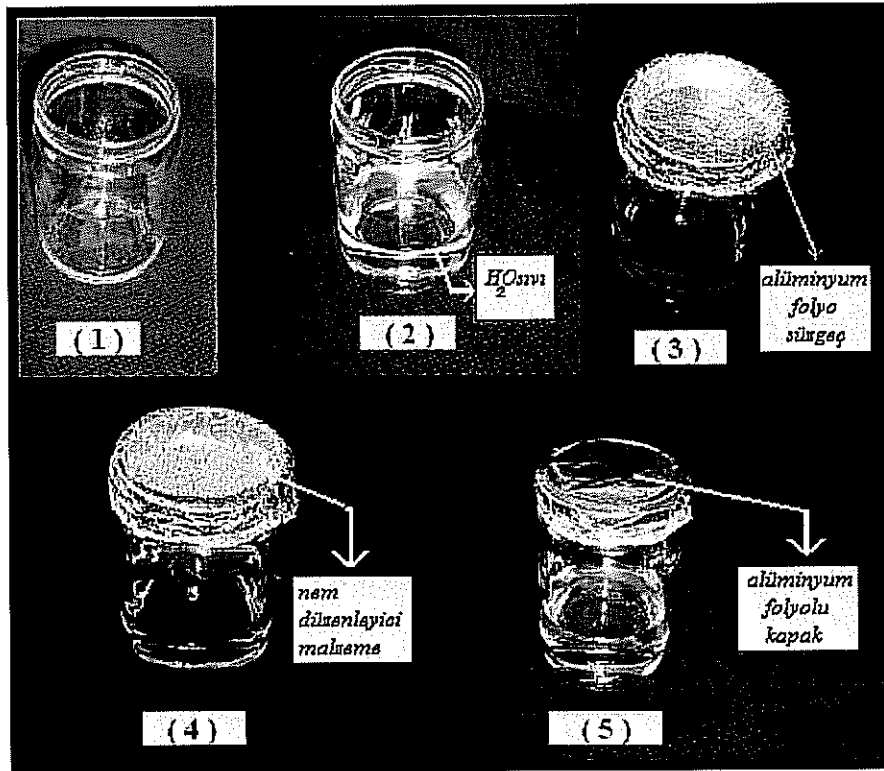
Deneyin amacı; bu numunelerin 15., 30., 45., 60. ve 75. dakikalarda su buharı adsorplama ve desorplama yeteneklerini gözlemleyerek birbirleriyle kıyaslamaktır.

Deneyde kullanılacak numunelerin fiziksel adsorplanmış higroskopik sularının bir kısmını uzaklaştırmak amacıyla numuneler, 110°C'de 1 saat süreyle etüvde ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra numuneler soğumaları için desikatöre konulmuştur.

Her bir numuneden 5 adet, 5'er gram numune hassas tartıda tartılmıştır. Toplam

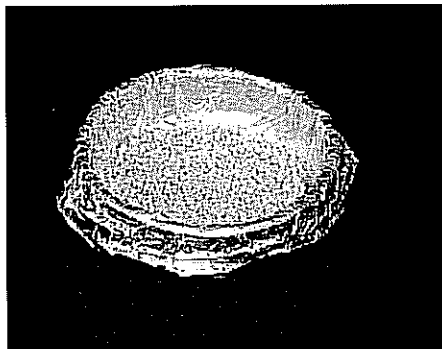
15 adet numune hazırlanmıştır. Şekil 5.15’de görülen sırayla deney düzeneği oluşturulmuştur..

Her bir numune için aynı koşulları içeren deney düzenekleri hazırlanmış ve 110°C’deki etüve konulmuştur. 15. dakikada birinci, 30. dakikada ikinci, 45. dakikada üçüncü, 60. dakikada dördüncü, 75. dakikada beşinci deney düzeneği etüvden çıkarılmıştır. Numuneler, içerisinde bulunduğu alüminyum folyo süzgeçle birlikte, deney düzeneğinden çıkarılmıştır ve hassas tartıda tartılmak suretiyle numunelerin adsorpladığı su buharı miktarları bulunmuştur(Şekil 5.17).



Şekil 5. 15. Deney düzeneği

Her bir numunenin adsorpladığı su buharı miktarı belirlendikten hemen sonra, bu numunelerin adsorpladıkları su buharı miktarının aynı dakikada ve sıcaklıkta ne kadarını desorpladığını gözlemleyebilmek amacıyla deneyin ikinci kısmına geçilmiştir. Alüminyum folyo süzgeç içerisindeki numuneler, tartımı alındıktan sonra 1 dakika içerisinde sırasıyla tekrar 110°C’deki etüve konulmuştur(Şekil 5.16). Bu 1dakikalık süreç her bir numune için aynı alındığından deney sürecince ihmal edilmiştir.



**Şekil 5. 16.** Alüminyum folyo süzgeç içinde doğal sepiyolit B<sub>2</sub> numunesinin görünümü.

15. dakikada birinci, 30. dakikada ikinci, 45. dakikada üçüncü, 60. dakikada dördüncü, 75. dakikada beşinci numune etüvden çıkartılmak suretiyle hassas tartıda tartılmıştır(Şekil 5.18).

Deneye başlama saati ve deneyin yapılış sırası Çizelge 5.3, 5.4, 5.5'te görülmektedir.

**Çizelge 5. 3.** 1N HCl+Sepiyolit B<sub>2</sub> numunesinin su buharı adsorplama ve adsorpladığı su buharını desorplama deneyi.

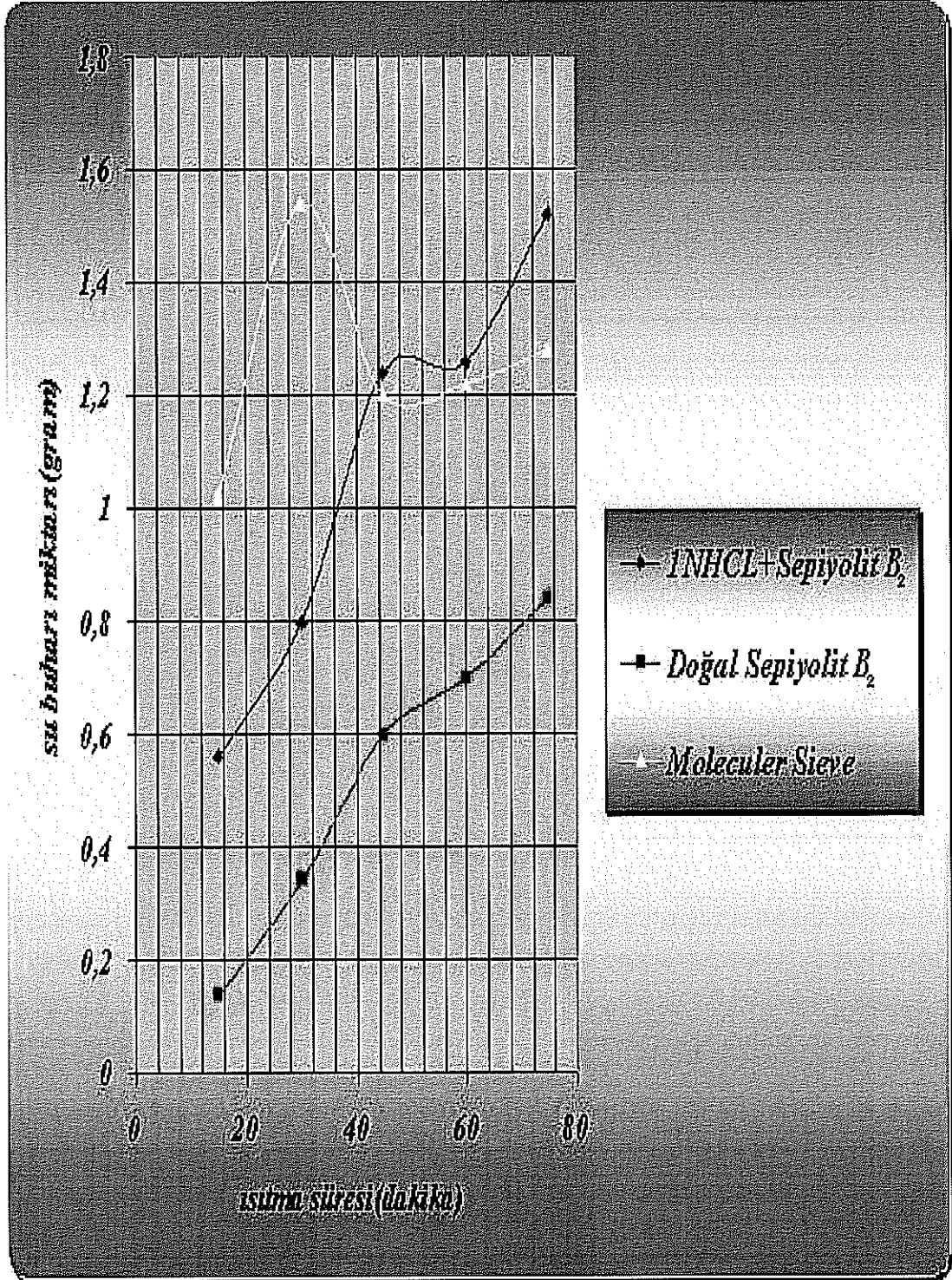
NUMUNE ADI	DENEYE BAŞLAMA SAATLERİ VE DENEYİN YAPILIŞI
1N HCl+Sepiyolit B <sub>2</sub> .1	<p>8:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>8:15= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 0, 56gram su buharı adsorpladı).</p> <p>8:16= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>8:31= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun 0, 11gramını geri veremedi).</p>
1N HCl+Sepiyolit B <sub>2</sub> .2	<p>8:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>8:30= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 0, 80gram su buharı adsorpladı).</p> <p>8:31= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>9:01= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 20 gram su kaybetti.).</p>
1N HCl+Sepiyolit B <sub>2</sub> .3	<p>8:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>8:45= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 1, 24gram su buharı adsorpladı).</p> <p>8:46= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>9:31= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 22gram su kaybetti.).</p>
1N HCl+Sepiyolit B <sub>2</sub> .4	<p>8:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>9:00= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 1, 26gram su buharı adsorpladı).</p> <p>9:01= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>10:01= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 22gram su kaybetti.).</p>
1N HCl+Sepiyolit B <sub>2</sub> .5	<p>8:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>9:15= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 1, 54gram su buharı adsorpladı).</p> <p>9:16= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>10:31= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 22gram su kaybetti.).</p>

**Çizelge 5. 4. Doğal Sepiyolit B<sub>2</sub> numunesinin su buharı adsorplama ve adsorpladığı su buharını desorplama deneyi.**

NUMUNE ADI	DENEYE BAŞLAMA SAATLERİ VE DENEYİN YAPILIŞI
Doğal Sepiyolit B <sub>2</sub> .1	<p>11:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>11:15= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 0, 14gram su buharı adsorpladı).</p> <p>11:16= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>11:31= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun 0, 05gramını geri veremedi).</p>
Doğal Sepiyolit B <sub>2</sub> .2	<p>11:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>11:30= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 0, 34gram su buharı adsorpladı).</p> <p>11:31= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>12:01= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 12 gram su kaybetti.).</p>
Doğal Sepiyolit B <sub>2</sub> .3	<p>11:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>11:45= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 0, 64gram su buharı adsorpladı).</p> <p>11:46= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>12:31= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 14gram su kaybetti.).</p>
Doğal Sepiyolit B <sub>2</sub> .4	<p>11:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>12:00= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 0, 70gram su buharı adsorpladı).</p> <p>12:01= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>13:01= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 12gram su kaybetti.).</p>
Doğal Sepiyolit B <sub>2</sub> .5	<p>11:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>12:15= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 0, 84gram su buharı adsorpladı).</p> <p>12:16= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>13:31= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 14gram su kaybetti.).</p>

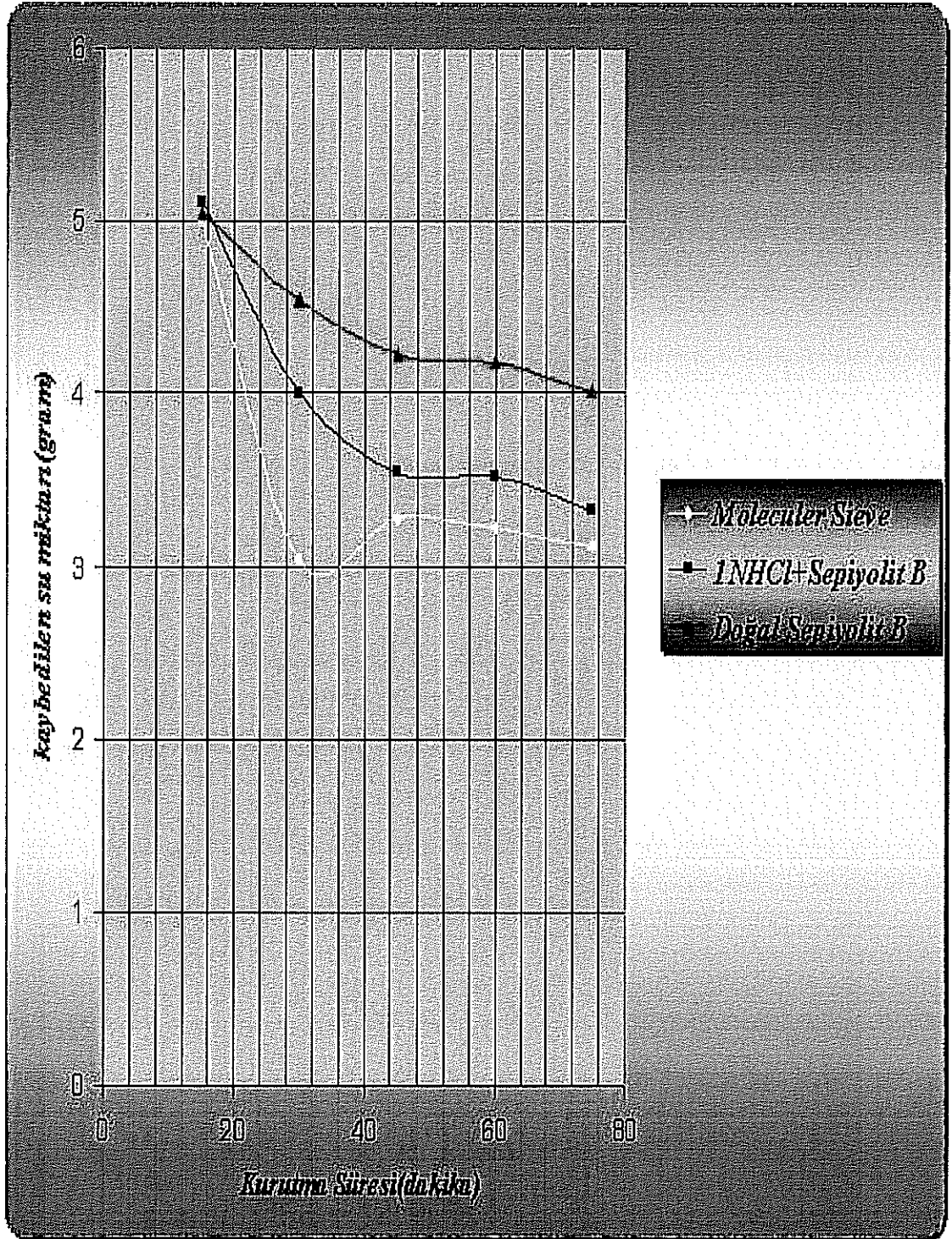
**Çizelge 5. 5. Moleculer Sieve numunesinin su buharı adsorplama ve adsorpladığı su buharını desorplama deneyi.**

NUMUNE ADI	DENEYE BAŞLAMA SAATLERİ VE DENEYİN YAPILIŞI
Moleculer Sieve.1	<p>14:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>14:15= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 1, 02gram su buharı adsorpladı).</p> <p>14:16= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>14:31= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi).</p>
Moleculer Sieve.2	<p>14:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>14:30= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 1, 54gram su buharı adsorpladı).</p> <p>14:31= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>15:01= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 42 gram su kaybetti.).</p>
Moleculer Sieve.3	<p>14:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>14:45= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 1, 20gram su buharı adsorpladı).</p> <p>14:46= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>15:31= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 52gram su kaybetti.).</p>
Moleculer Sieve.4	<p>14:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>15:00= Deney düzeneği çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 1, 22gram su buharı adsorpladı).</p> <p>15:01= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>16:01= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 56gram su kaybetti.).</p>
Moleculer Sieve.5	<p>14:00= Deney düzeneği 110°C'deki etüve konuldu.</p> <p>15:15= Deney düzeneği etüvden çıkarıldı ve numune darası ile birlikte hassas tartıda tartıldı(numune, 1, 28gram su buharı adsorpladı).</p> <p>15:16= Numune darası ile birlikte 110°C'deki etüve geri koyuldu.</p> <p>16:31= Numune darası ile birlikte etüvden çıkarıldı ve hassas tartıda tartıldı(numune, aynı sürede adsorpladığı suyun tamamını geri verdi ve kendi bünyesinden de 0, 60gram su kaybetti.).</p>



Şekil 5. 17. Numunelerin 15., 30., 45., 60. ve 75. dakikada adsorpladıkları su buharı miktarları.





Şekil 5. 18. Numunelerin 15., 30., 45., 60. ve 75. dakikada adsorpladıkları su buharını desorplama miktarları.

## 6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Sepiyolit minerali, sanayinin değişik alanlarında kullanılan ve ticari değeri olan tabii bir kaynaktır. Ülkemiz, sepiyolitik kil yönüyle önemli bir potansiyele sahiptir. Bu potansiyelin değişik endüstriyel uygulamalarının araştırılması ülkemiz madenciliği açısından oldukça önemlidir.

Sepiyolit yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, fizikokimyasal aktivitesi vs. gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında da oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir. Sepiyolitın değişebilen katyonları yapıda iyon değiştirme özelliğine sahiptir. Ancak değişebilen katyonların yer değiştirme miktarı oldukça düşüktür. Kanallı yapısı nedeni ile yapıdaki bütün aktif bölgeler, buldukları çözeltideki iyon ve molekülleri adsorplayebilecek durumdadır. Bu durum yüksek adsorplama kapasitesine sahip olmasını sağlamaktadır[17].

Asit ile aktifleştirme; mineralde zaten bulunan özelliklerin, mineralin tabakalı kristal yapısını bozmadan artırılması işlemidir. Sepiyolit mineralinin yüzey özellikleri bu mineralin adsorpsiyon kapasitesi açısından oldukça önemlidir. Asit ve ısı işlemlerle yüzey alanı değeri arttırılabilirken orjinal sepiyolitte bu değer daha düşüktür. Asidik işlemle sepiyolit taneciklerinin çözünürleştirilerek, mineraldeki safsızlıkların ve metal değişim katyonlarının uzaklaştırılması, sepiyolitın yüzey alanını arttırmaktadır. Asit derişimi ve reaksiyon süresi, reaksiyon sonunda elde edilen ürünlerin yüzey alanını oldukça fazla etkilemektedir. Asit derişiminin ve reaksiyon süresinin arttırılması yüzey alanının azalması anlamına gelmektedir. Bu da sepiyolitın yapısının bozulması demektir[17].

Yapılan aktive etme işlemi sonucunda elde edilen BET özgül yüzey alanlarını karşılaştıracak olursak; değişik normalitelerdeki HCl çözeltileri ile aktivasyonu yapılan sepiyolit B<sub>1</sub> numunesinin yüzey alanları, yine aynı işlemlerden geçirilen sepiyolit B<sub>2</sub> numunesinin yüzey alanlarına göre daha düşük değerde çıkmıştır. Ayrıca aynı tür sepiyolitler, kendi içerisinde incelenecek olursa; asitlik derecesi değiştikçe yüzey alanlarında da değişiklikler gözlenmektedir. Gerek sepiyolit B<sub>1</sub> gerekse sepiyolit B<sub>2</sub> numunelerinde HCl'in asitlik derecesi arttıkça yüzey alanlarında büyüme gözlenmektedir. 2N HCl çözeltisi ile muamele edilmiş sepiyolit B<sub>2</sub> numunesinin yüzey

alanı oldukça küçük çıkmıştır. Bu durum sepiyolit yapısının bozulması anlamına gelebilir. Sepiyolit lif yapısı zarar görmüş ve sepiyolit tamamen amorf silikaya dönüşmüş olabilir.

Yüksek yüzey alanı sepiyolit adsorpsiyona dayalı uygulamalarında önemli rol oynar. Bu nedenle sepiyolit adsorpsiyon özelliğine dayalı yapılan deneylerde numune olarak en büyük yüzey alanına sahip 1N HCl+sepiyolit B<sub>2</sub> numunesi tercih edilmiştir. Ayrıca kıyaslama yapabilmek açısından deneylerde doğal sepiyolit B<sub>2</sub> ve moleculer sieve adındaki malzeme de kullanılmıştır.

Yapılan su buharı adsorplama deneyinin grafiklerini inceleyecek olursak; ilk 15 dakika içinde piyasada kullanılan moleculer sieve numunesi en fazla su buharını adsorplamıştır. Deneyin ilerleyen dakikalarında ise su buharını adsorplama miktarında moleculer sieve için bir düşüş ve sabitleşme söz konusuken sepiyolit numunelerinin su buharı adsorplama miktarında bir artış gözlenmektedir.

Numuneler tarafından adsorplanan su buharı miktarının ne kadarını desorplayabildiklerini gözlemlemek amacıyla yapılan deney sonuçlarını inceleyecek olursak:

15. dakikada; moleculer sieve numunesi adsorpladığı su buharı miktarını yine aynı sürede desorplayabilmiştir. Sepiyolit numuneleri ise adsorpladığı su buharı miktarının sadece bir kısmını desorplayabilmişlerdir.

30., 45., 60. ve 75. dakikalarda numunelerin hepsi adsorpladıkları su buharı miktarının tamamını desorplamışlardır, aynı zamanda kendi bünyelerinden de bir miktar su kaybetmişlerdir.

Deneylerden anlaşılacağı üzere moleculer sieve, sepiyolit numunelerine göre daha çabuk nem adsorplama ve adsorpladığı nemi desorplama özelliğine sahip bir malzemedir. Ancak sepiyolit numunelerinin de sahip oldukları yüksek adsorplama kapasitesi yadsınamaz. Doğal sepiyolit ile aktive edilmiş sepiyoliti kıyaslayacak olursak; aktive edilmiş sepiyolit doğal sepiyolite nazaran daha fazla adsorplama ve desorplama yeteneğine sahiptir. Bu çalışmada yapılan tüm deneyler gösteriyor ki sepiyolit; pencere sistemlerinde iki cam arasında nem düzenleyici malzeme niteliğinde piyasada kullanılan moleculer sieve'e alternatif olarak kullanılabilir.

Çalışmada yapılan deneyler yüzey alanı, adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliği göz önünde bulundurularak zamana bağlı sıcaklık kontrolü yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu nedenle sepiyolitın diğer özelliklerini de göz önünde bulundurarak yapılacak daha kontrollü deneyler, bu hammaddenin nem düzenleyici özelliği ile ilgili daha fazla bilgi edinme olanağı sağlayacaktır. Her ne kadar hazırlanan deney koşullarında çift cam sisteminde iki cam arasında herhangi bir buğulanma veya su zerrecikleri söz konusu olmasa da hazırlanan çift cam sistemlerinden farklı boyutlarda hazırlanmış yeni çift cam sistemleriyle, nem düzenleyici malzeme olarak kullanılabilme deneyleri tekrarlanırsa, sepiyolitın bu sistemlerdeki davranışı da gözlemlenmiş olacaktır.

## 7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] SABAH, E., ÇELİK, M. S., “Sepiyolit” , Dizgi: Radar Grafik & Tasarım, Baskı ve Cilt: İnci Ofset, Afyon, (1998)
- [2] GÖKHAN, E., “Sepiyolitin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (2003)
- [3] ÇOBAN, F., ECE, I., “Eskişehir Bölgesindeki Tabakalı ve Yumrulu Sepiyolit Yataklarının Oluşumu” , III. Uluslararası Lületaşı(Beyaz Altın) Festivali, Eskişehir, (1990).
- [4] KUŞCU, M., “Endüstriyel Kayaçlar ve Mineraller” , Süleyman Demirel Üniversitesi Yayınları, No: 10, 1.Baskı, Isparta, (2001).
- [5] MIESSLER, G., L., TARR, D., A., “İnorganik Kimya İkinci Baskı Çeviri” , Palme Yayıncılık, Ankara, (2002).
- [6] SEVİNÇTAV, S., GÜNAY, E., KARA, M., GÜNAY, V., “Eskişehir Yöresi Sepiyolitin Karakterizasyonu” , Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, 67-75, (1996).
- [7] BEKTAŞ, E., T., “Boyarmadde ve Bazı Anyonların Gideriminde Sepiyolit ve Diğer Absorbanların Etkinliğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri, Enstitüsü, Ankara, (2003).
- [8] YÖRÜKOĞULLARI, E., “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları” Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:988, Eskişehir, (1997).
- [9] CEBE, M., “Fizikokimya(2)” , Uludağ Üniversitesi Basım Evi, Bursa, (1987).
- [10] SARIKAYA, Y., “Fizikokimya” Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı, Ankara, 633-653, (1993).

## 7. KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)

[11] BERKEN, A., BAYKUT, S., “Fizikokimya(2)” , Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 787-817, (1980).

[12] ÜNALDI, T., “Bigadiç Yöresi Doğal Zeolitin İyon Değiştirilmiş Formalarının CO<sub>2</sub> Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, (1995).

[13] PEKİN, B., “Fizikokimya Dersleri” , Cilt 3, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:27, İzmir, 248-250, (1970).

[14] YILDIZ, S., “Fizikokimya I” , Öncü Basımevi, Konya, 233-236, (2000).

[15] AKÜZÜM, T., KODAL, S., BEYRİBEY, M., ERÖZEL, Z., A., TOKGÖZ, A., SELENAY, F., EVSAHİBİOĞLU, N., A., ÖZTÜRK, F., YURTSEVER, E., “Meteoroloji” , Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:1325, Ders Kitabı:384, Ankara, (1994).

[16] ÖZYUVACI, N., “Meteoroloji ve Klimatoloji” , İstanbul Üniversitesi Orman Mühendisliği Yayınları, İstanbul, (1999).

[17] KIPÇAK, İ., “Asidik Ortamda Sepiyolitten Mgnezyumun Çözündürülme Reaksiyonunun Kinetiğinin İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (1999).

