

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REŞADİYE BENTONİTİNDEN ORGANOFİLİK BENTONİT SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Alican VATANSEVER

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REŞADİYE BENTONİTİNDEN ORGANOFİLİK BENTONİT SENTEZİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Alican VATANSEVER
(506071004)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet Sirkecioğlu (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. A. Nusret BULUTÇU (İTÜ)
Dr. Hayrettin YÜZER (TÜBİTAK)**

HAZİRAN 2009

ÖNSÖZ

Bir kil türü olarak kabul edilen bentonit, sanayinin birçok alanında kullanılan endüstriyel hammaddeler arasında önemli bir yere sahiptir. Düyadaki mevcut bentonit potansiyelinin önemli bir kısmı ülkemizde bulunmaktadır, ancak ülkemizdeki bentonit toprak fiyatına ihraç edilmektedir. Daha sonra yurt dışında modifiye edilerek özellikleri geliştirilen bentonit, katma değeri çok yüksek teknolojik ürünler halinde satışa sunulmaktadır. Bu çalışmada Tokat-Reşadiye’de bulunan sodyum bentonitin özellikleri incelenmiş ve organik ortamlarda tiksotropik özelliklerin geliştirilmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında görüş ve düşünceleriyle beni yönlendiren değerli hocam Doç.Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU’na sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bilgi ve deneyimleriyle bana destek olan TÜBİTAK-MAM Bentonit çalışma ekibine ve TÜBİTAK-MAM Kimya Enstitüsüne teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, eğitim hayatım boyunca beni destekleyen anneme teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2009

Alican Vatansever
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KİLLER.....	3
2.1 Killerin Yapısı.....	3
2.2 Montmorillonit Minerali	8
2.3 Bentonit.....	9
2.3.1 Bentonitin Minerolojisi ve Oluşumu	11
2.3.2 Bentonitlerin Özellikleri	12
2.3.2.1 Şişme.....	12
2.3.2.2 Plastisite	13
2.3.2.3 Tikotropi.....	13
2.3.2.4 Viskozite	14
2.3.2.5 Katyon Değişirme Kapasitesi	14
2.3.2.6 Isıl Özellikleri	15
2.3.2.7 Adsorblama Özelliği	15
2.3.3 Bentonitin Zenginleştirilmesi.....	15
2.3.4 Bentonitin Aktivasyonu	16
2.3.4.1 Alkali Aktivasyon	16
2.3.4.2 Karboksi Metil Selüloz İle Aktivasyon.....	16
2.3.4.3 Asitle Aktivasyon.....	17
2.3.4.4 Organik Aktivasyon	17
2.3.4.5 Yüzey Aktif Maddeler ve Diğer Bileşiklerle Aktivasyon.....	19
2.3.5 Bentonitin Kullanım Alanları	19
2.3.5.1 Sondaj Alanında Kullanımı.....	19
2.3.5.2 Döküm Kumu ve Peletleme Alanında Kullanımı	19
2.3.5.3 Kedi Kumu (Adsorban) Olarak Kullanımı	20
2.3.5.4 Gübre ve Hayvan Yemi Alanında Kullanımı.....	20
2.3.5.5 Kağıt Sanayi.....	20
2.3.5.6 İnşaat Mühendisliğinde Bentonit Kullanımı.....	21
2.3.5.7 İlaç Sanayi.....	21
2.3.5.8 Seramik Sanayinde Kullanımı	21
2.3.5.9 Deterjan Sanayinde Kullanımı	21
2.3.5.10 Yangın Söndürücülerde Kullanımı	21
2.3.5.11 Ağartma Toprağı olarak Kullanımı.....	21

2.3.5.12 Nem Alıcı Bentonit	22
2.3.5.13 Boya Sanayinde Kullanımı	22
2.3.6 Dünyada ve Türkiye’de Bentonit	24
2.4 Kuaterner Amonyum Tuzları	27
2.5 Solvent Bazlı Bentonit (Organofilik bentonit)	29
2.5.1 Solvent Bazlı Bentonit	34
2.5.2 Adsorpsiyon	40
2.5.3 Nanokompozitler	42
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	43
3.1 Materyal	43
3.1.1 Hammadde	43
3.1.2 Kuaterner Amonyum Tuzları	44
3.2.1 Bentonit Örneğinin Hazırlanması	44
3.2.1.1 Nem Tayini	44
3.2.1.2 Kırma ve Elek Analizi.....	44
3.2.2. Bentonitin Zenginleştirilmesi.....	44
3.2.2.1 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	45
3.2.2.2 Tane Boyut Dağılımının Belirlenmesi	46
3.2.3 Organofilik Bentonit Sentezi	47
3.2.4. Karakterizasyon ve Analizler	48
3.2.4.1. Termo Gravimetrik Analiz	48
3.2.4.2 FTIR Infrared Spektroskopisi.....	48
3.2.4.3 X Işınları Kırınımı (XRD) Analizi.....	48
3.2.4.4 X-Işınları Floresans (XRF) Analizi.....	48
3.2.4.5 Azot Tayini	48
3.2.4.6 Viskozite Sonuçları	48
3.2.4.7 SEM	49
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ..	51
4.1 Nem Tayini ve KDK	51
4.2 XRD ve XRF Sonuçları	51
4.3 Zenginleştirilmiş Bentonit Numunesinin Tane Boyut Dağılımı	55
4.4 DTG/TGA Analiz Sonuçları	56
4.5 FTIR Analiz Sonuçları	62
4.6 Sentezlenen Organo-Bentonitlerin Filtrat Çözeltilisindeki Azot Tayini Sonuçları.....	65
4.7 Viskozite Sonuçları	66
4.7 XRD Difraktogramları	73
4.8 Ham Numunenin ve Organo-Bentonitin Elektron Mikroskop Resmi	77
5. VARGILAR VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR	84
EKLER.....	87

KISALTMALAR

KAT	: Kuaterner Amonyum Tuzu
MBDTAK	: Dimetil Benzil Tallov Amonyum Klorür
DMDOAK	: Dimetil Dioktadesil Amonyum Klorür
DMBOAK	: Dimetil Benzil Oktadesil Amonyum Klorür
TPAK	: Trimetil Fenil Amonyum Klorür
DDDMETAK	: Dodesil Dimetil Etil Benzil Amonyum Klorür
NADMETAK	: N-AlkilDimetil Etil Benzil Amonyum Klorür
TDDMETAK	: Tetradecil Dimetil Etil Benzil Amonyum Klorür
HDDMETAK	: Hekzadesil Dimetil Etil Benzil Amonyum Klorür
ODDMETAK	: Oktadesil Dimetil Etil Benzil Amonyum Klorür
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
DTG	: Diferansiyel Termo Gravimetrik
O.B.	: Organo-Bentonit
KDK	: Katyon değiştirme kapasitesi
mek	: Mili eşdeğer miktar

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Kil örneğinin XRF sonucu	6
Çizelge 2.2 : Bentonitlerin kullanım alanlarının yüzdeleri.....	23
Çizelge 2.3 : Bentonitin, özelliklerine bağlı olarak kullanıldığı alanlar [3]	23
Çizelge 2.4 : Dünya bentonit üretimi (1000 ton).....	24
Çizelge 3.1 : Kuaterner amonyum tuzları	43
Çizelge 4.1 : Ham Reşadiye numunesinin XRD sonuçları.....	51
Çizelge 4.2 : Dağıtma sonrası bentonitten ayrılan safsızlığın XRD difraktogram eğrileri	52
Çizelge 4.3 : Santrifüj işlemi sonrası bentonitten ayrılan safsızlığın XRD difraktogram eğrileri	53
Çizelge 4.4 : Zenginleştirilmiş Reşadiye numunesinin XRD difraktogram eğrileri	53
Çizelge 4.5 : Ham Reşadiye numunesinin XRF sonucu.....	54
Çizelge 4.6 : Zenginleştirilmiş bentonit numunelerinin tane boyut dağılımları	55
Çizelge 4.7 : Kızdırma Kayıpları (KDK: 110 mek/100 g), %	61
Çizelge 4.8 : Kızdırma Kayıpları (KDK: 90 mek/100 g), %	62
Çizelge 4.9 : Modifikasyona giren KAT yüzdesi	66
Çizelge 4.10 : Modifikasyona giren KAT yüzdesi	66
Çizelge 4.11 : KDK 110 mek/100g bentonit ile sentezlenen organo-bentonitlere ait sonuçlar	67
Çizelge 4.12 : KDK 90 mek/100g bentonit ile sentezlenen organo-bentonitlere ait sonuçlar	70
Çizelge 4.13 : Bentone SD-1 viskozite sonuçları	70
Çizelge 4.14 : Katman Kalınlıkları	77
Çizelge 4.15 : SEM analiz sonucuna göre element yüzdeleri	78

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Kilin tabaka yapısı.....	4
Şekil 2.2 : Kilin 2:1 katman yapısı	5
Şekil 2.3 : Silikatların sınıflandırılması	7
Şekil 2.4 : Kil türleri ve özellikleri	8
Şekil 2.5 : Montmorillonit minerali	9
Şekil 2.6 : Su adsorblamış durumdaki bentonit	13
Şekil 2.7 : Bentonit-Silan şematik gösterimi	18
Şekil 2.8 : Türkiye’deki kil yatakları	26
Şekil 2.9 : Kuaternizasyon ilk aşaması	27
Şekil 2.10 : Birincil amin oluşumu	27
Şekil 2.11 : İkincil amin oluşumu	28
Şekil 2.12 : Üçüncül amin oluşumu.....	28
Şekil 2.13 : Kuaterner amonyum katyonu	28
Şekil 2.14 : Montmorillonitin yapısı.....	30
Şekil 2.15 : Alkil amonyum tuzları ile sentezlenmiş organobentonitin yapısı	30
Şekil 2.16 : Adsorbif organo-bentonit	33
Şekil 2.17 : Organofilik bentonit	34
Şekil 2.18 : Organofilikleşme esnasında KAT’ın tabaka arasına girmesi	36
Şekil 4.1 : Ham Reşadiye bentonitinin DTG/TGA eğrileri	56
Şekil 4.2 : Zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin DTG/TGA eğrileri.....	57
Şekil 4.3 : Zenginleştirilmiş bentonit ile 1:1.8 KAT oranında MBDTAK ile sentezlenen organo-bentonitin DTG/TGA eğrileri	58
Şekil 4.4 : 1:1.6 KAT oranında DMDOAK ile sentezlenen organo-bentonitin DTG/TGA eğrileri	59
Şekil 4.5 : 1:1 KAT oranında DMBOAK ile sentezlenen organo-bentonitin DTG/TGA eğrileri	59
Şekil 4.6 : 1:1.8 KAT oranında ODDMEBAK ile sentezlenen organo-bentonitin DTG/TGA eğrileri	60
Şekil 4.7 : Ham ve zenginleştirilmiş Reşadiye numunelerinin FTIR analizleri	63
Şekil 4.8 : Zenginleştirilmiş Reşadiye bentoniti ile Bentone SD-1 ve 1:1.8 KAT oranında MBDTAK ile sentezlenen organo-bentonitin FTIR analizleri..	63
Şekil 4.9 : 1:1.6 KAT oranında DMDOAK ile sentezlenen organo-bentonitin FTIR analizi	64
Şekil 4.10 : 1:1 KAT oranında DMBOAK ile sentezlenen organo-bentonitin FTIR analizi	65
Şekil 4.11 : MBDTAK viskozite sonuçları	68
Şekil 4.12 : DMDOAK viskozite sonuçları	69
Şekil 4.13 : Ticari Bentone SD-1 ürününe ve sentezlenen organo-bentonitlere ait viskozite değerleri (600 d/d karıştırma hızında, 110 mek/100 KDK’ya sahip Na-montmorillonit kullanılarak)	71

Şekil 4.14 : Ticari Bentone SD-1 ürününe ve sentezlenen organo-bentonitlere ait viskozite değerleri (600 d/d karıştırma hızında, 90 mek/100 KDK'ya sahip Na-montmorillonit kullanılarak).....	72
Şekil 4.15 : Ham ve zenginleştirilmiş Reşadiye numunesinin XRD difraktogramları	73
Şekil 4.16: Zenginleştirilmiş bentonit ile 1:1 KAT ve 1:1.8 KAT oranında DMDOAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitlerin XRD difraktogramları.....	74
Şekil 4.17 : 1:1.8 KAT oranında MBDTAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitin XRD difraktogramı	75
Şekil 4.18 : 1:1 KAT oranında DMBOAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitin XRD difraktogramı	75
Şekil 4.19 : 1:1.8 KAT oranında ODDMEBAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitin XRD difraktogramı	76
Şekil 4.20 : Zenginleştirilmiş bentonitin SEM resmi	77
Şekil 4.21 : Organo-bentonitin SEM resmi	78
Şekil EK A.1 :	87
Şekil EK A.2 :	101

REŞADIYE BENTONİTİNDEN ORGANOFİLİK BENTONİT SENTEZİ

ÖZET

Na-Bentonitleri sulu ortamda tabaka yapısından dolayı şişme özelliği göstermektedir. Bu tabaka yapısından hidrofobik ortamlarda da faydalanmak amacıyla, organik katyonlar kullanılarak Na-bentonitlerinin yüzey özellikleri değiştirilebilmekte ve organofilik bir yapı elde edilebilmektedir. Bu organofilik bentonitler, organik sistemlerin reolojisine etki ederek jelleşmeyi kolaylaştırmaktadır. Söz konusu organofilik bentonitlerden boya ve kozmetik endüstrisinin yanı sıra petrol ve doğalgaz sondajlarında da yararlanılmaktadır. Bunun yanında organobentonitler nanokompozitlerde ve seçiciliği yüksek olan heterojen katalizör üretimlerinde de kullanılmaktadır. Son yıllarda çevre ve sağlık konularında; radyasyon içeren atıkların depolanmasında, organik kirlilik içeren atık suların arıtılmasında, uçucu organiklerin tutulmasında, atık sulardaki boyaların absorpsiyonunda ve bor tutmada kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Reşadiye bentonitinden, farklı oranlarda çeşitli Kuaterner Amonyum Tuzları (KAT) kullanılarak, organofilik bentonitler hazırlanmıştır. Bentonit, Kuaterner Amonyum Tuzları ile modifiye edilmeden önce yaş yöntemle zenginleştirilmiştir. Zenginleştirilmiş Na-bentonitin katyon değiştirme kapasitesinin 75meq/100g'dan az olmaması gerekmektedir. Modifikasyon işlemi için kullanılacak olan kuaterner amonyum tuzları sıvı faz halinde bentonit süspansiyonuna eklenmelidir. Bu yüzden suda çözülerek sisteme verilmiştir. Modifikasyon işlemi sonunda hazırlanan örneklerin kurutma ve eleme sonrası TGA ve FTIR ile karakterizasyonu gerçekleştirilip, organo-bentonitin organik sıvılarda gösterdiği tiksotropik davranışın belirlenebilmesi için de toluen içerisinde viskozite değerlerindeki değişimler belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen organofilik bentonitler, ham Reşadiye bentonitin suda gösterdiği tiksotropik ve absorptif davranışların benzerini organik sıvılar içinde göstermiştir. Ayrıca, hazırlamada kullanılan KAT oranının artmasıyla genelde viskozite değerlerinde yükselme olduğu, belli bir oran aşıldıktan sonra ise viskozite değerlerinin değişmediği veya azaldığı gözlenmiştir.

SYNTHESIS OF ORGHANOPHILIC BENTONITE FROM RESADIYE BENTONITE

SUMMARY

Na-Bentonites show swelling property due to its layer structure. In order to utilize this property also in hydrophobic systems, Na-Bentonite's surface feature can be modified by using organic cations and organophilic structure is obtained. These organophilic bentonites affect organic systems rheology and make gellation easier. Therefore they are not used only in paint and cosmetic industry but also in petroleum and natural gas drilling. Besides they are used in production of nanocomposites and heterogeneous catalyst which has high selectivity. Newly, organophilic bentonites are being used in environment and health fields; storing radioactive wastes, clarification of waste water which contains organic impurities, keeping organic volatiles, adsorption of paints in waste water and retention of boron.

In this study, organophilic bentonites were synthesized from Resadiye bentonite by using several Quaternary Ammonium Salts(QAT) with varying ratios. Before modifying bentonite with Quaternary Ammonium Salts, bentonite was purified by wet process. Cation exchange capacity of purified bentonite should be 75 meq/100 g at least. Quaternary Ammonium Salts used in modification, were given to the system in water solution as Quaternary Ammonium Salts should be fed in liquid phase to bentonite suspension. After the modification process, prepared samples were dried, screened and then characterized by using TGA and FTIR, and in order to identify thixotropy of organo-bentonite in organic liquid, viscosities in toluene were also determined. As a result it was seen that organophilic bentonites showed similar thixotropic and adsorptive properties in organic liquids as raw Resadiye bentonite showed in water. Moreover, as the ratio of QAT increased, viscosities mostly increased and after a certain ratio it is observed that viscosities did not change or decrease.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsanlık tarihi boyunca kil vazgeçilmez bir madde olmuştur. Killer, su ile çamur hale getirilerek kolayca işlenebilmeleri ve pişirilerek gündelik eşyaların yapımında ve yapı malzemesi olarak kullanılabilmeleri sayesinde 1000'lerce yıldır insanların kullanıldığı temel hammaddelerden olmuştur. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte günümüzde kil gereksinimi önemli boyutlara ulaşmıştır.

Bir kil türü olan bentonit ilk olarak yaklaşık 100 yıl önce tanımlanmış ve diğer kil türlerinden ayrılan özellikleri sayesinde bentonitle özdeşleşen kullanım alanları oluşmaya başlamıştır. Günümüzde teknolojinin ilerlemesiyle birlikte bentonit, dökümden gıdaya, kedi kumundan nano teknolojik malzemelere kadar yüzlerce ürün çeşidi ile sanayide vazgeçilmez bir endüstriyel hammadde haline gelmiştir.

Ülkemiz, dünya bentonit rezervinin yaklaşık %15'ine sahiptir. Son yıllarda bu mevcut potansiyelin fark edilmesiyle birlikte, Türkiye'de bentonit satışlarında da ciddi bir artış göze çarpmaktadır. Ancak ülkemizdeki yataklardan çıkarılan bentonitler fazla bir işlem görmeden ucuz fiyatlarda ihraç edilmekte ve bu ihraç edilen ürünler, çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler ile sanayinin farklı alanlarında kullanılabilir nitelikli ürünler haline getirilmektedir. Yurtdışında modifiye edilen Türkiye kaynaklı bentonitler daha sonra yüksek fiyatlara satılmaktadır. Bu durum özellikle sodyum bentonitlerde daha açık görülmektedir. Sodyum bentonit, dünyada kalsiyum bentonite göre daha az rezerve sahip bir hammaddedir. Ülkemizde de kalsiyum bentonit rezervi daha çok olmakla birlikte, sodyum bentonit yatakları da bulunmaktadır. Sodyum bentonit, organik bileşiklerle aktive edilerek katma değeri yüksek bir ürün haline getirilmekte ve organik bazlı sıvılarda akış düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Bu yönüyle sodyum bentonit boya sektörü başta olmak üzere bir çok sanayi dalında değerlendirilmektedir. Bu konuyla ilgili çalışmalara bakıldığında, dünyanın 1930'lardan beri organik bentonitlerle ilgili patentler ürettiği görülmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda da organofilik hale getirilmiş sodyum bentonitler, suda bulunan organik atıkların absorplanmasında ve nano-kompozit adı verilen yeni bir malzeme türünün oluşturulmasında kullanılmaya başlanmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu veriler doğrultusunda ülkemizde katma

değeri yüksek ürün olma potansiyeli taşıyan bentonitlerle ilgili çalışmalara hız verilmesi gerekmektedir.

Bu yüksek lisans tezindeki amaç, Tokat-Reşadiye bölgesinden çıkarılan hidrofilik özellikteki sodyum bentonitin, organik katyon olarak kullanılan çeşitli kuaterner amonyum tuzları ile organofilik hale getirilmesi, elde edilen bu organo-bentonitlerin özelliklerinin, solvent bazlı boyalarda en çok kullanılan ticari Bentone SD-1 organo-bentonit ürününe ait özellikler ile karşılaştırılması ve sentezlenen örneklerin, organo-bentonitlerin kullanıldığı diğer alanlarla olası ilişkisinin belirlenmeye çalışılmasıdır.

2. KİLLER

Kil deyimi, bir kayaç terimi olarak, sedimenter kayaçların ve toprakların mekaniksel analizlerinde tane iriliğini ifade eden bir terim olarak kullanılmaktadır. Wentworth tarafından 1922 de tane büyüklüğü yaklaşık 4 mikrondan (1/256 mm) daha küçük taneciklere kil denmesi teklif edilmiştir.

Kil terimi hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozunma ürünleri için, hem de sedimentasyon yoluyla çökelmiş malzemeler için kullanılmaktadır. Genel olarak kil, bilinen bir kristal bünyesine sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli bir miktarda su katıldığı zaman plâstikliği artan bir malzemedir [1].

Genellikle kil cevheri ve kil minerali terimleri, kil alanında çalışmayan veya bu alana yeni girmiş kişiler tarafından karıştırılmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklarından oluştuğu anlaşılmıştır. Doğal kil, kil minerali veya kil minerallerinin haricinde kuvars, feldspat, demir oksit, kalsit, humik asit gibi safsızlıklar da içermektedir. Birçok kil de organik maddeler ve suda çözünebilen tuzlar içermektedir. Genel anlamıyla kil;

KİL CEVHERİ = Ana kil minerali + Diğer kil mineralleri + İnorganik maddeler + Düşük miktarda organik maddeler

olarak tarif edilebilmektedir [1,2,3].

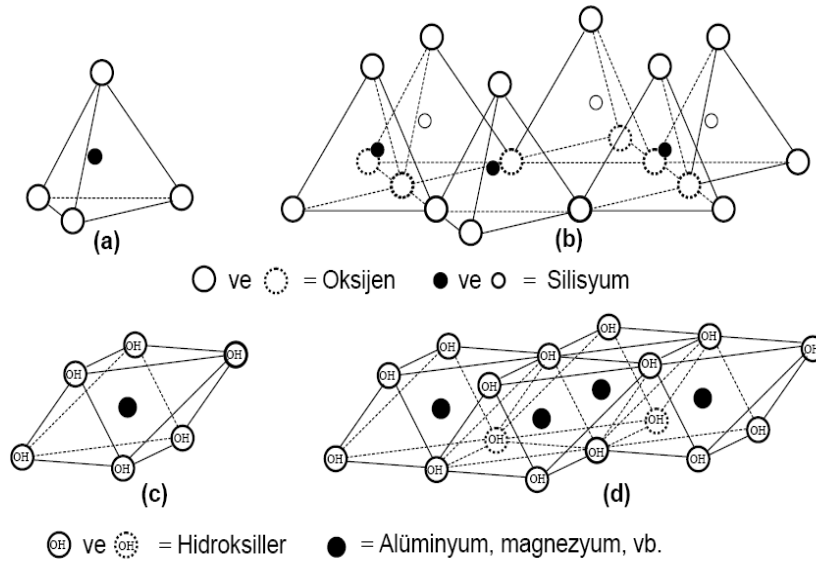
2.1 Killerin Yapısı

Kil mineralleri esas olarak alüminyum hidro-silikatlardır. Kil mineralleri fillosilikat ailesine ait olup, T_2O_5 (T= Si, Al) bileşiminde iki boyutlu sürekli tetrahedral tabakaları içermektedir. Bazı minerallerde silisyumun yerini alüminyum, alüminyumun yerini tamamen veya kısmen demir ve magnezyum almaktadır. Tetrahedronlar (Şekil 2.1a), paylaşılmayan köşeleri tabaka dışına yönelmek üzere üç köşesini kendi aralarında paylaşarak tetrahedral tabakaları (Şekil 2.1b) oluşturmaktadır. Tetrahedral tabakalar birim yapı içerisinde, oktahedronların (Şek

2.1c) oluşturduğu oktahedral tabakalara (Şekil 2.1d) ve katyonlara bağlıdır (Şekil 2.2).

Bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabakanın bağlanmasıyla oluşan yapıya 1:1 katmanı, oktahedral tabakanın iki tarafına tetrahedral tabakaların bağlanmasıyla oluşan yapıya ise 2:1 katmanı adı verilmektedir. 2:1 katmanının kristal yapısı; (Si-O) tetrahedral tabaka ile iki Si-oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılmaktadır. Bir alümina tabaka oksijen atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşmaktadır. Böylece bir oktahedral iki tetrahedral yapıdan oluşan yapı, birim hücredir. Tabaklar iyonik bağla, birim hücreler zayıf van der waals ile bağlıdır.

1:1 veya 2:1 katmanlarının elektrik yükü bakımından nötr olmadığı yapılar vardır. Böyle yapılarda yük dengesi, katmanlar arasına giren katyonlarla sağlanmaktadır. Yapısı tam olarak açıklığa kavuşmamış olan katmanlararası bağlar, kovalent ve iyonik yapıdaki katman içi bağlara göre oldukça zayıftır. Bu yüzden böyle yapılarda katmanlararası katyonlar, çözeltiler yardımıyla kolayca yer değiştirebilmektedir.

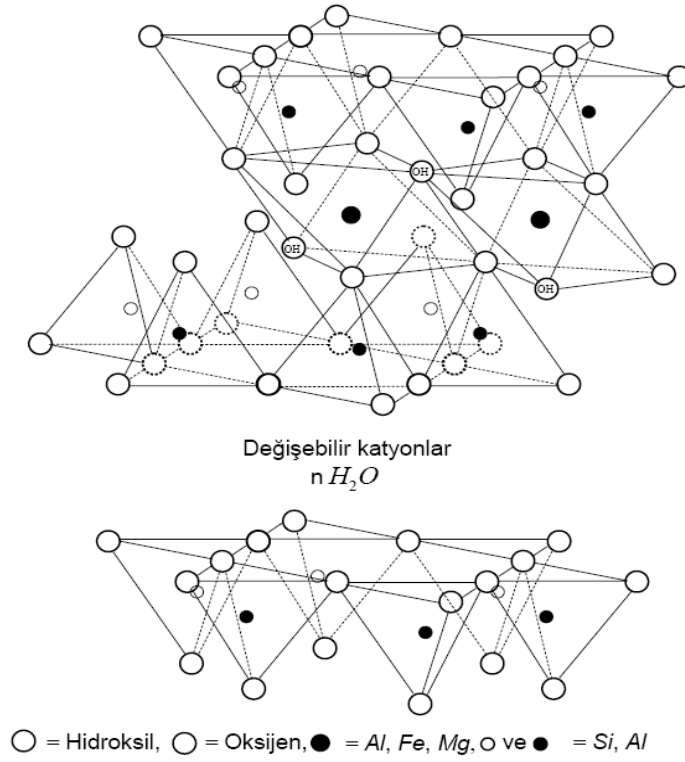


Şekil 2.1 : Kilin tabaka yapısı (a) Tetrahedron (b) Tetrahedral tabaka (c) Oktahedron (d) Oktahedral tabaka

Farklı türde yapı birimlerinin katman düzlemine dik doğrultuda istiflendiği fillosilikatların anlatımında arakatmanlaşma (karışık katmanlılık) terimi kullanılmaktadır. Arakatmanlaşma iki şekilde ortaya çıkmaktadır. Birincisi, bazı kil minerallerinin (özellikle smektit, vermikülit gibi) katmanları arasına inorganik (su veya katyon) veya organik (katyon ve alkol gibi) maddeler girebilmektedir. Bu süreç

bütün katmanlar arasında özdeş şekilde olamayacağından, aynı kristalcikte farklı katmanlararası uzaklık oluşmaktadır. İkincisi, 2:1 ve 1:1 katmanlarının birbirine bağlanmaları, katmaniçi bağlanmaya göre çok zayıf olduğundan, farklı türdeki katmanların yüzey düzlemleriyle farklı iç düzenlenimli katmanlar, ara yüzeyler üzerinden bağlanarak birlikte istiflenebilmektedir.

Arakatmanlaşma, istiflenme sırasında belirli bir düzen göstermeyecek şekilde tamamen rastgele olabildiği gibi, periyodik bir biçimde tam düzenli veya düzensizliğe eğilim gösterecek tarzda kısmi bir düzende olabilmektedir. Düzenli sıralanmalar, yalnızca iki bileşenli olan ve iki tür katman sayısı eşit olan sistemlerde bulunmuştur.



Şekil 2. Tetrahedral ve Oktahedral tabakalardan oluşan 2:1 katmanı (smektit).

Şekil 2.2 : Kilin 2:1 katman yapısı

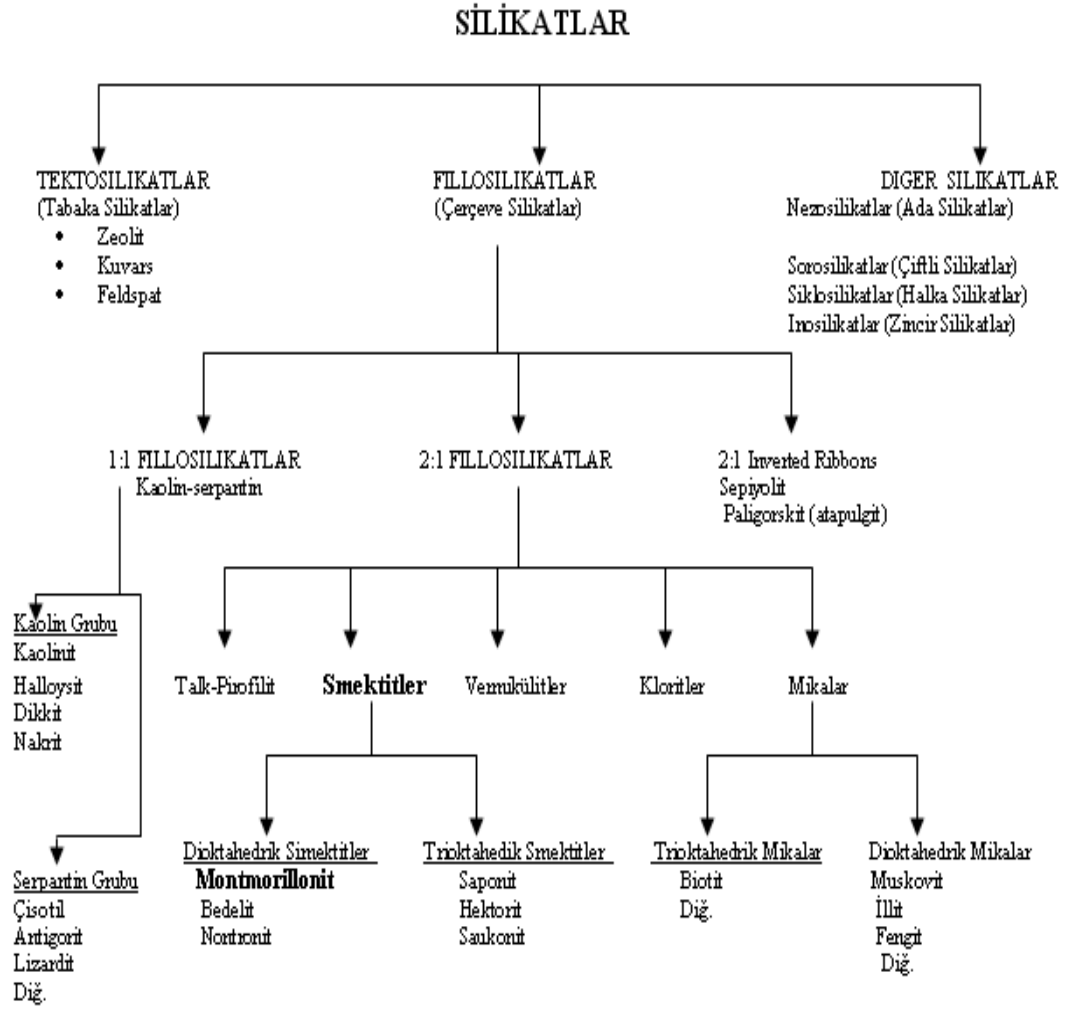
Düzenli ve rastgele türdeki arakatmanlaşma dışında, bileşenlerin birbirinden tamamen ayrı halde bulundukları, mekanik karışım adı verilen üçüncü bir arakatmanlaşma türü de vardır. Bu tür kristalcikler, birkaç katmanı içerecek kadar küçüktür [1,4].

Killeri tanımda kullanılan yöntemlerin en başında son yıllarda büyük bir öneme sahip olan XRD ve XRF analizleri gelmektedir. Aşağıda örnekte iki kil mineralinin XRF sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : Kil örneğinin XRF sonucu

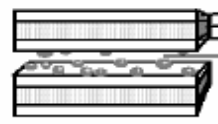
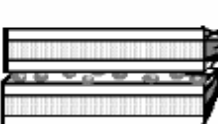
Oksit (%)	I (%)	II (%)	Kaolinitteki Oksit Miktarı (%)	Montmorillonitteki Oksit Miktarı (%)
SiO ₂	51,14	60,29	16,9	43,39
Al ₂ O ₃	29,48	34,75	14,35	20,4
TiO ₂	0,91	----	----	----
Fe ₂ O ₃	1,39	1,64	----	1,64
MnO	0,09	----	----	----
MgO	0,96	1,13	----	1,13
CaO	1,48	1,74	----	1,74
Na ₂ O	0,3	0,354	----	0,354
K ₂ O	0,08	0,093	----	0,093
P ₂ O ₅	0,18	----	----	----
K.K	13.28	----	----	----
Toplam	99,29	99,997	----	----

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve bulundukları ortamlara göre çeşitli şekilde sınıflandırılmışlardır. Kil minerali cinsinin belirlenmesinde ve SiO₂ / Al₂O₃ oranının bilinmesinin önemi büyüktür. En düzenli sınıflandırmalardan biri, silikatlar adı altında Şekil 2.3' te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Silikatların sınıflandırılması

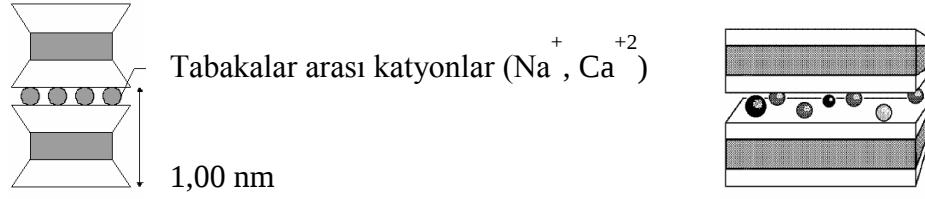
Kil kütleleri, içerdiği kil minerallerine göre , kaolin, şiferton, bentonit, illit gibi özel isimler almaktadır. Aşağıda Şekil 2.4’te bazı kil türlerinin tabaka yapıları ve tabaka yapılarından doğan özellikleri gösterilmiştir.

Kil Türleri	Özellikleri
Kaolin  $Al_2[(OH)_2(Si_2O_5)]$	Kaolin partikülleri yaklaşık 1µm çapında ve 0.1 µm kalınlığında Çok az şişme özeliği gösterir Seramikler için kullanılır
Montmorillonit(smectite)  $Si_2(Al_{1-3}Mg_{0-1})O_{10}(OH)_2M^{n+}_x.nH_2O$ Mⁿ⁺: değişebilir kationlar, n: katmanlar arası suyun mol olarak miktarı	Na -montmorillonit partikülleri oldukça küçük taneceklerdir ve genellikle tek kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 1nm'dir Ca-montmorillonit partikülleri Na-montmorillonite göre daha büyüktür ve 8-10 kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 20-30 nm'dir Na- montmorillonit şişme özeliği gösterir Ca- montmorillonit az şişme özeliğine gösterir
İlite  $KAl_2[(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$	Birim katmanında, iki silika tabakası arasında alümina tabakası yer alır ve tabakalar arasında K⁺ kasyonu bulunur İlite partikülleri oldukça küçük ve genellikle 10 nm boyutundadır Çok az şişme özeliği gösterir.

Şekil 2.4 : Kil türleri ve özellikleri [4].

2.2 Montmorillonit Minerali

Montmorillonit, 2:1 katmanlı fillosilikatlar grubundaki dioktahedrik smektitler içerisinde incelenmektedir [5]. İki Si tetrahedralinin arasına Al oktahedralinin girmesiyle oluşan üç tabakalı bir mineraldir. Birim hücreler birbirlerini Van der Waals bağlarıyla tutmaktadır. Bu bağların çok zayıf olması sonucu kolay ayrılabilir ve elde sabun gibi kaygan bir his bırakır. Montmorillonit içeren killer yüksek plastiklik özeliği taşımaktadır. Montmorillonit mineralinin diğer önemli bir özeliği de su ile şişmesidir. Şişme, suyun tabakalar arasında absorplanmasından ileri gelmektedir. 1:1 katmanlı yapılarda ise şişme gerçekleşmemektedir. Çünkü iki tabakalı kil mineralinin tabakaları arasındaki elektrik çekim kuvveti sebebiyle su ve besin elementlerinin bu tabakalar arasına girmesi önlenmektedir. Montmorillonit grubu mineralleri, 0.05µm'den daha küçük tane büyüklüğüne sahiptir [4].



Şekil 2.5 : Montmorillonit minerali

Montmorillonitin kimyasal formülü teorik olarak $[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4].n\text{H}_2\text{O}$ dur. Fakat teorik formül şebeke yapısına giren ilâvelerle değişebilmektedir. Tetrahedral tabakadaki Si yerine Al ve oktahedral tabakadaki Al yerine Mg, Fe, Zn veya Li iyonlarının girmesi ile pozitif yük noksanlığı oluşmaktadır. Bu noksanlık çoğunlukla Na^+ ve Ca^{+2} ile giderilmektedir. Alüminyum, çinko ile yer değiştirdiği zaman saponit, demir ile yer değiştirdiği zaman nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman hektorit meydana gelmektedir. Hektorit aynı zamanda lityum da içermektedir [1].

Montmorillonit yapısının en büyük özelliği, birim tabakalar arasına girebilen kafes yapısında, o yönde genişlemeye neden olan su ve bazı organik maddeler gibi polar moleküller olmasıdır [5].

2.3 Bentonit

Bentonit sözcüğü ilk defa 1898 yılında Knight tarafından, A.B.D.'de Wyoming'de Fort Benton yakınındaki Kretase yaşlı yüksek koloidal özellikli plastik killer için kullanılmıştır. Bentonitler, esas minerali montmorillonit olan killer (montmorillonit miktarı en az %75 civarında) için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olup yumuşak koloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. Montmorillonitin haricinde hektorit, nantronit ve saponit de içermektedir. Fazla miktarlarda montmorillonit minerali içerdiğinden doğrudan montmorillonit olarak da ifade edilmektedir. Genel anlamda montmorillonitin sahip olduğu özelliklere sahiptir. Suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktiflendirilebilen, sondaj çamurunu koyulaştıran, iyon değiştirme özelliğine sahip ve geniş yüzey alanı gösteren ticari bir kil türüdür [6,7]. TS 5360 (Nisan 1996)'a göre ise, bentonit; volkanik tüf ve küllerin bozuşması sonucunda meydana gelen içerisinde bol miktarda montmorillonit $(\text{Na,Ca})_{0.8}(\text{Al,Fe,Mg})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ bulunan, yoğunluğu $2.2\text{--}2.7 \text{ gr/cm}^3$ olan, su emerek şişme özelliği gösteren ve yüksek plastisiteye sahip olan doğal bir kildir [5,8].

Beyaz, gri, kahverengi, krem rengi, pembe ve hatta siyah gibi çok çeşitli renklerde gözlenebilen bentonitin iyon(katyon) değiştirme kapasitesi oldukça yüksektir [9]. Genellikle çevresel katyonlar, toplam katyon değişim kapasitesinin ancak %20'si kadardır. Bununla beraber katyon değişim kapasitesinin % 80'i oktahedral yapraktaki Al^{+3} ile Mg^{+2} ve tetrahedral yapraktaki Si^{+4} ile Al^{+3} 'ün birbirlerinin yerini almaları sonucu oluşmaktadır. Oktahedral dizilimindeki hidroksitlerin hidrojeni, kırık bağlar nedeniyle ortamdaki başka bir iyonla yer değiştirebilme gücü yüksek Na, K, Ca, Mg ve NH gibi iyonlar tarafından değiştirilmektedir. Değişebilen katyonlardaki iyon değiştirme gücü sırası azdan çoğa doğru Na, K, Ca, Mg ve NH şeklindedir. Bir kilin değişebilir katyonunun cinsi pH'sıyla ilgilidir. Örneğin pH'sı 9 olan bir kilin değişebilen katyonu Na, pH'sı 7.5 olanın Ca, pH'sı 7'den az olanın ise H'dir [5,9].

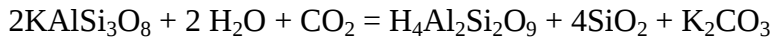
Bentonitler 3 grupta incelenmektedir. Ana minerali sodyum montmorillonit olan, yani tabakalar arasında değişebilen iyon olarak sodyum içeren killere sodyum bentonit (Na-B), kalsiyum içeren killere ise kalsiyum bentonit (Ca-B) denilmektedir. Na-B ve Ca-B karışımı olan bentonitler de “ Ara bentonit ” olarak adlandırılmaktadır [10]. Yine değişebilen katyonuna göre Li-Bentonit diye 4. bir grup ekleyenlerde olmuştur [5] ancak bu tür bentonitler genel görüşe göre hektorit olarak kabul edilmektedir.

Kimyasal bileşim, bentonitlerin hangi tip bentonit olduğunu göstermemekte ancak fikir vermektedir. $Na_2+K_2O/CaO+MgO$ oranı 1 den büyükse sodyum, 1-1/3 arası ise karışık, 1/3 ten küçükse kalsiyum bentonit olarak düşünülebilmektedir. Sodyum, kalsiyum ve ara bentonitler birbirinden farklı fiziksel özellikleriyle farklı alanlarda kullanılmaktadır. Asit, soda, organik ve inorganik bileşikler katılarak veya iyon değiştirme reaksiyonları ile bentonitler zenginleştirilme imkânına da sahip olmaktadır (katkılı veya aktif bentonit) [11].

Bentonitler; asit, baz, tuz ve çeşitli organik maddelerle etkileştirilerek özellikleri daha da geliştirilebilmektedir. Bentonitlerin organik maddelerle etkileşimi sonucunda mineral katmanları arasına büyük organik moleküller girmekte; katmanlar arasındaki uzaklık artmakta ve bentonitin absorplama ve reolijik özellikleri büyük ölçüde değişmektedir [3].

2.3.1 Bentonitin Minerolojisi ve Oluşumu

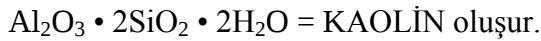
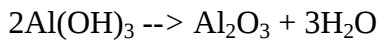
Killer, çoğunlukla daykların, asit intrüzif veya volkanik feldspatların ayrışmasıyla, oluşmaktadır. Feldspat grubunda ortoklazlar (bir çeşit potasyum feldspat) diğer feldspatlar gibi hızlı ayrışmaya uygundur. Bu ayrışma yüzeye yakın hava, su ve diğer faktörlerin tesiriyle olduğu gibi, pnömatoliz ve termal tesirlerle de olmaktadır. Ortoklazların değişmesinden başlıca kaolin, muskovit ve serisit meydana gelmektedir. Feldspatın ayrışması aşağıdaki şekilde olur:



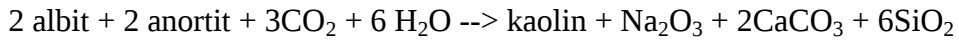
Veya hidroliz ile



sabit değildirler, ayrışır



Plajiyoklazlar (Potasyum feldspatlardan polisentetik ikizlenmesiyle ayrılırlar) aşağıdaki şekilde ayrışabilir :



Plajiyoklazların ayrışmasından kaolin, zeolit, epidot, serisit, kuvars, kalsit vb. meydana gelir. Alkali feldspatlar, kalsiyumlu ve sodyumlu feldspatlara göre daha dayanıklıdır.

Bentonitin oluşumunda da yukarıda anlatılan kaolin oluşumu birebir etkilidir. Feldspatların asit eriyiklerle kaolinleşmesi sırasında devamlı olarak alkali iyonların ortaya çıkması, bu eriyiklerin zamanla bazik özellik kazanmasına böylelikle kaolinin yanında bentonitin en önemli içeriği olan montmorillonitlerin oluşmasına yol açmaktadır. 3 tür bentonit yatağı bulunmaktadır.

Volkanik kökenli bentonit yatakları: Camsı volkanik malzeme içinde, volkanik küllerde ve tüflerde yeşil kayalarda ve özellikle bazik kayalarda ve özellikle tüflerde sirküle eden suların PH derecesi çok yüksektir. Bazik tuf ve volkanik küllerde çok ince öğütülmüş bir halde bulunan feldspatların bu eriyiklerle bozularak montmorillonite dönüşmeleri bentonit oluşumunun en yaygın şeklidir. Volkanik

oluşumlu bentonit yatakları bazı hallerde nispeten daha asit özellikte andezit, dasit, trakit, riolit ve liparitler üzerinde de oluşabilmektedir.

Magmatik bentonit yatakları: Derinlerde ayrışmakta olan bir magmaya bağlı olarak oluşan ve başlangıçta asidik özellikte bulunan hidrotermal eriyikler çeşitli reaksiyonlar sonucu alkali elementler bakımından zenginleşip bazik özellik kazanmaktadır.

Sedimanter bentonitik kil yatakları: Gerek volkanik olaylar gerek dış alterasyonlar sonucu volkanik kül, kayaç, v.b. oluşan bentonit tatlı su havzalarına taşınıp sedimantasyona uğramaktadır. Yatak değiştirme sırasında bentonit bazı yabancı unsurlardan kurtulup bazı yeni unsurlar kazanarak bentonitik killere dönüşmektedir [1,11].

2.3.2 Bentonitlerin Özellikleri

2.3.2.1 Şişme

Şişme özelliği bentonitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özelliktir. Aynı zamanda bentonitlerin Na-Bentonit, Ca-bentonit ve ara bentonit olarak sınıflandırılmasında da kil minerallerinin suya karşı davranışları ana faktörlerden birisidir. Esas itibarıyla suda şişme özelliği gösteren Na-Bentonitlerdir. Ara bentonitlerde bu özellik daha azdır, Ca-Bentonitler ise şişme özelliği göstermemektedir. Şişme özelliği olan Na-Bentonitler bünyelerine yaklaşık 1-15 kat su alabilme özelliğine sahiptirler, bu suyu 100-150 °C gibi düşük sıcaklıklarda kaybetmektedir. Bentonitler, kurutulduğu zaman ilk hacmine geri dönmektedir. Bentonitin bünyesindeki fiziksel su, kilin fiziksel ve kimyasal özeliğini kontrol eden en önemli faktördür. Su ile karıştırıldığında koloidal özellik göstermesi, su ve bazı organik sıvı ortamda hacimce şişmesi bu killere geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır. Montmorillonitin şişme özelliği Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir [3,6,7].



Şekil 2.6 : Su absorplamış durumdaki bentonit

2.3.2.2 Plastisite

Plastisite, basınç altında şekil alan ve basınç ortadan kalktığı anda aldığı şekli koruyan kilin çamur yapma eğilimi olarak tanımlanmaktadır. Plastik özelliklerin oluşabilmesi için etkin olan su miktarı “plastik limit” ve plastik halden akıcı hale geçebilmesi için kilin alacağı su miktarı “likid limit” olarak tanımlanmaktadır. Likit ile plastik farkı “plastiklik indeksi” olarak ifade edilmektedir [11].

Killerin mineralojik bileşimleri ve yüzey kimyası özellikleri, plastisite özelliğini doğrudan etkilemektedir. Örneğin, tane boyutu ve doğal nem içeriği kilin plastik davranışını doğrudan etkileyen birer parametredir. Tane boyutunun küçülmesi kilin plastik özelliğini artırırken, nem içeriğinin %5’ in altına düşmesi ise kilin plastik özelliğini azaltmaktadır [7].

2.3.2.3 Tiksotropi

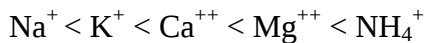
Jel kıvamındaki bir maddeyi oluşturan moleküler bağların yapısının hareketle değişebilmesi durumu olarak açıklanabilmektedir. Bentonitin tiksotropi özelliği, su ile temasa geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir. Bu özellik sodyum bentonitte oldukça yüksektir. Bentonit, yüksek tiksotropisi sayesinde inşaat sektöründe büyük bir önem arz etmektedir. Karıştırıldığında sulu bir hale gelen bentonit sıva boşluklarına doldurulmakta, bir süre beklendikten sonra jel kıvamına gelerek boşlukları sağlamlaştırmaktadır. [12].

2.3.2.4 Viskozite

Killerin yassı ve uzun plakalar şeklindeki tanecik yapılarının elektriksel olarak etkileşmesi ve süspansiyon ortamındaki tanelerin iyonlarla etkileşmesi sonucu bentonit suda dağılmakta (dispersiyon) ve askıda (koloidal) kalmaktadır. Na-Bentonitte saflığına ve karıştırmaya bağlı olarak askıda kalma uzun süreli olurken, Ca-Bentonit karıştırma bittikten sonra suda çökmektedir. Na-Bentonitin suda bu şekilde dağılması sonucunda tiksotropi özelliği ortaya çıkmakta, bu durumda direk olarak bentonit süspansiyonlarının viskozite davranışlarını oluşturmaktadır. Görünür viskozite değerleri sulu süspansiyonlarla zamanla artarken, karışım ile birlikte hızla azalır. Viskozite değerini arttıran bir diğer faktör de bentonitin şişme özelliğidir. Dışarıdan bünyeye alınan su, dışarıdaki serbest suyun azalmasına bu durum da, bentonit-su karışımı çamurun akmaya karşı bir iç sürtünme ve direncine neden olmaktadır. Şişme özelliğinin tiksotropiyi de etkileyen bir özellik olduğu göz önüne alınırsa, şişme, tiksotropi, viskozite ve hatta bentonitin hidrofilik özelliğinin bir sonucu olan plastisite de birbiriyle etkileşim halinde olan özelliklerdir ve çoğunlukla Na-Bentonite özgüdürler [3,11,12].

2.3.2.5 Katyon Değiştirme Kapasitesi

Katyon değiştirme kapasitesi, kil minerallerinin endüstriyel kullanımları ile ilgili en önemli parametrelerden birisidir. Mineralin 100 gramının yapısında bulunan değişebilir toplam katyonlarının eşdeğer kütle sayısı (mek) kilin katyon değiştirme kapasitesini belirlemektedir. Bentonitlerin yapısında bulunan Na^{+1} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+1} , Al^{+3} gibi katyonlar inorganik ve organik katyonlarla yer değiştirebilmektedir. Bentonitlerin katyon değiştirme kapasiteleri ile bunların hızları, iyon değiştirme ortamının koşullarına (sıcaklık, basınç, konsantrasyon, karışım vs), bentonit cinsine ve tane boyutuna bağlıdır [3,7]. 100°C ile 1300° arasında ısıtılan bentonitlerin katyon değiştirme kapasiteleri M. Önal tarafından incelenmiştir. Bentonitlerin katyon değiştirme kapasitesi 600°C 'den sonra hızla azalmakta 900°C 'de sıfır olmaktadır [13]. Bentonitin tane boyutu ne kadar düşük olursa katyon değiştirme kapasitesi de o kadar yüksek olacaktır. Katyon cinsine göre iyon değiştirme hızları aşağıda gösterilmiştir.



2.3.2.6 Isıl Özellikleri

Killer ısıtıldığı zaman, nem yaklaşık 105 °C de, CaCO_3 ve MgCO_3 gibi safsızlıklar ise 650 - 850 °C de ayrışarak CO_2 gazı uzaklaşmaktadır. Kil mineralinin cinsine bağlı olarak 120 - 145 °C arasında absorplanan gözenek suyu, yapıdan uzaklaşmaktadır. 600 -750° C arasında, OH iyonlarının yapıdan uzaklaşmasıyla, bir kütle kaybı ve hacimsel küçülme meydana gelmektedir. Isının 900 °C ' nin üzerine çıkmasıyla, yapıda cam - silikat fazı oluşmaya başlamaktadır ve bununla beraber mekanik mukavemet de hızla artmaktadır. Genellikle bentonitlerin sinterleşme sıcaklıkları 950 - 1100 °C arasındadır. Bu sıcaklığın üzerinde ergime noktasına ulaşılırken, ısıtılan bentonitin kimyasal ve mineralojik yapısındaki değişmelere paralel olarak tüm fizikokimyasal özellikleri de değişmektedir [7]

2.3.2.7 Absorplama Özelliği

Montmorillonit kil minerali, diğer kil minerallerine göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir ($\sim 80\text{m}^2/\text{g}$). Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezo gözenek duvarları oluşturmaktadır. Bu özeliğinden dolayı absorplama kapasitesi oldukça yüksektir [3]. Genellikle Ca-Bentonit üstün ağartıcı ve absorpsiyon özelliği göstermektedir. Asit aktivasyonu ile bentonitin bu özelliği artırılabilir.

2.3.3 Bentonitin Zenginleştirilmesi

Sahadan çıkarılan bentonit önce işleme sahasına alınmaktadır. Rutubet içeriği %30 üzerinde ise açık bir alana serilerek önce havalandırma ve güneşte kurutma işlemleri ile rutubet %16-18 e indirilmektedir. Daha sonra kırma ve eleme işlemleriyle 2.5 cm'den daha az bir boyuta getirilmektedir. Rutubeti %10'un altına düşürmek için döner kurutucu ve akışkan yataklı kurutucular kullanılmaktadır ve ardından havalı siklon donanımlı bir çekiçli kırıcıda öğütülmektedir. Bazı durumlarda öğütülen bentonit çekişli hava yardımı ile farklı boyutlara ayrılarak sınıflandırılmaktadır [8].

Bentonitin zenginleştirilmesinde en verimli sonuç yukarıda belirtilen kuru zenginleştirmenin aksine yaş zenginleştirme ile gerçekleşmektedir. Ama yaş zenginleştirme suyla birlikte koloidal bir süspansiyon oluşturabilen Na-Bentonit için geçerlidir [14]. Ancak suyun uzaklaştırılması da ek bir maliyet olduğu için katma değeri yüksek olan ağartma toprağı, su ve solvent bazlı ürünler dışında yaş yöntemle zenginleştirme yapan yer bilinmemektedir.

2.3.4 Bentonitin Aktivasyonu

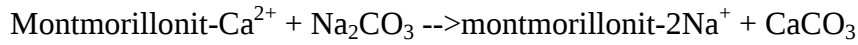
Bentonit oldukça geniş kullanım alanına sahip olup kullanım alanındaki çeşitlilikten dolayı kullanım amacına uygun olarak bazı teknolojik işlemlere tabi tutulmaktadır. Bentonit kalitesini yükseltmeye yönelik ürün hazırlama teknolojileri;

- Alkali aktivasyon
- Karboksi metil selüloz (CMC) ile aktivasyon
- Asit aktivasyonu
- Organik aktivasyon
- Yüzey aktif maddeler ve diğer bileşiklerle aktivasyon

şeklinde sıralanabilmektedir.

2.3.4.1 Alkali Aktivasyon

Ca-Bentonitlerden ve ara bentonitlerden yüksek tiksotropik özelliklere sahip Na-bentonit elde etmek için Ca- ve ara bentonitler soda (Na_2CO_3) veya hafif soda (NaHCO_3) ile aktive edilmektedir.



Aktifleştirme işlemi sadece tek yönlü gerçekleştiğinden Na-Bentonit daha sonra Ca-Bentonit formuna dönüşmemektedir. Ca-Na dönüşümü büyük oranda tabaka kenarlarındaki katyonlarca gerçekleştirilmektedir. Bu yüzden aktivasyon sonucu tam manasıyla etkili Na-bentonit oluşmamaktadır. Kullanım alanının gerekliliğine göre bazı ara ve Ca bentonitler aktivasyon işlemine tabi tutulmaktadır [15,16].

2.3.4.2 Sodyum Karboksi Metil Selüloz İle Aktivasyon

Sondaj çamurlarının filtre kaybını azaltmak amacıyla düşük viskoziteli sodyum karboksi metil selüloz kullanılmaktadır. Soda ile aktivasyon gibidir. Na ile Ca yer değiştirmektedir ve viskozite anyonik Na-CMC'nin ilave katkısı ile daha da artmaktadır. Bentonitin Na-CMC ile etkileşiminde yüzey absorpsiyonu da rol oynayan etkenlerdendir. Anyonik karakterde olan Na-CMC, zeta potansiyeline olumlu etki ederek kararlılığı (satabiliteyi) arttırmaktadır. Na-CMC haricinde katyonik ve anyonik başka polimerler de kullanılmaktadır (poliakrilamit, poliamin, polianyonik selüloz) [11,17].

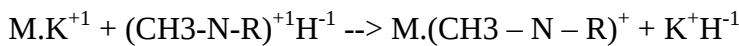
2.3.4.3 Asitle Aktivasyon

Killer etkili birer doğal adsorbantlardır. Montmorillonitlerin asitle reaksiyonu 3 şekilde etki etmektedir. Kalsit gibi safsızlıkları çözmektedir, iki değerlikli kalsiyum iyonları tek değerlikli hidrojen ile yer değiştirmektedir, tetrahedral yapıdaki alüminyum ve oktahedral yapıdaki bazı demir, alüminyum ve magnezyum iyonlarını çözmektedir. Yüzey por çapları artar, asit muamelesi arttıkça pik noktasına kadar yüzey alanı artmaktadır. Asitle muamele edilmiş bentonitler adsorban ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Asitle aktivasyon, ağartma amacıyla kullanılan Ca-Bentonitler için önemli bir işlem olup, Ca-Bentonitlerin adsorban özelliğinde önemli bir artış meydana getirmektedir [18,19,20].

2.3.4.4 Organik Aktivasyon

Organik aktivasyon iyon değiştirme esasına dayanmakta olup bu işlem sonucunda organik kil adı verilen ürünler oluşmaktadır. Organik aktivasyon çoğunlukla Kuaterner amonyum tuzları veya Silan bileşikleriyle gerçekleştirilmektedir.

Su sever (hidrofil) özellikteki Na-Bentonitin şişme özelliğinden (dolayısıyla tiksotropi, reoloji ve viskozite ile ilgili etkiler) organik sıvılarda da faydalanmak için zincir boyutu değişik uzunluklarda olan ve alkil amonyum tuzları (CH₃-N-R)⁺ içeren organik katyonlar ile gerçekleştirilen iyon değiştirme mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Burada;

M : Montmorillonit

K⁺ : Değişebilir inorganik katyonlar

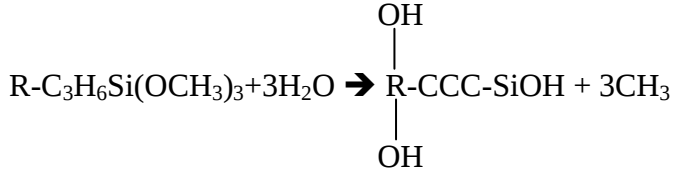
R : Alkil grubu

H: Halojen

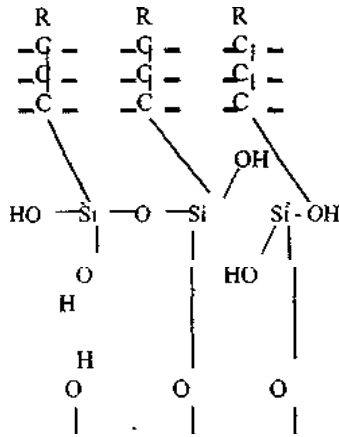
İyon değiştirme sonucu değişebilir inorganik katyon ile alkil grubu yer değiştirmekte, montmorillonit organofilik hale gelmekte ve aynı zamanda tuz oluşmaktadır [21].

Silan bileşikleriyle kullanılarak gerçekleştirilen aktivasyonlarda çoğunlukla alkoksilanlar kullanılmaktadır. Bu bileşiklerin bentonit yüzeyine bağlanabilmesi için bir

dizi reaksiyon gerçekleşmesi gerekmektedir. Silanlama sırasındaki ilk reaksiyonda bentonitin yüzeyinde oldukça aktif olan trisilanol grupları oluşmaktadır.



Oluşan bu trisilanol grubu bentonit yüzeyindeki (-OH) gruplarıyla önce kuvvetli hidrojen bağları kurmakta, daha sonra ise bu gruplarla reaksiyona girmektedir. Ayrıca bentonit yüzeyine bağlanan trisilanol grupları kendi aralarında da reaksiyona girerek, bentonit yüzeyi etrafında yüzeye bağlı bir organik tabaka oluşturmaktadır. Bu şekilde oluşan mono-moleküler bir film tabakası Şekil 2.7’de gösterilmektedir



Şekil 2.7 : Bentonit-Silan şematik gösterimi

Gerçekte, bentonit etrafında oluşan silan tabakası yukarıda gösterildiği gibi mono moleküler olmayıp, daha kalın bir tabaka halindedir. Bu açıklamadan anlaşılacağı gibi silanlama reaksiyonunun istenilen bir biçimde gerçekleştirilebilmesi için ortamda uygun miktarlarda su bulunmalıdır. Suyun miktarı az olduğu takdirde silanlama istenilen düzeyde olamamakta, fazla olduğu takdirde ise ortamdaki istenilenden fazla trisilanol grupları kendi aralarında reaksiyona girerek, beklenen görevi yerine getirememektedir. Bu nedenle, literatürde, bentonitin 200 °C'ye kadar ısıtılarak nem miktarının düşürülmesi önerilmektedir [6].

Silan ile aktifleştirme, kuaterner amonyum tuzları ile aktifleştirmeden daha zor ve maliyetli olduğu için genellikle kuaterner amonyum tuzları tercih sebebidir. Her iki

kimyasal malzemenin de geniş bir çeşitliliğe sahip olması nedeniyle çok farklı özellikte organik killere elde edilmektedir.

2.3.4.5 Yüzey Aktif Maddeler ve Diğer Bileşiklerle Aktivasyon

Yukarıda bahsedilen aktivasyon türlerine ek olarak çok farklı kimyasal bileşiklerin kullanıldığı aktivasyon türleri bulunmakta olup bu bileşikler daha çok su bazlı sistemlerde çalışılan ürünlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Su bazlı sistemlerde çalışan bentonit esaslı ürünlerin elde edilmesinde kullanılan başlıca kimyasallar; magnezyum ve alüminyum tuzları ile oksit ve hidroksitli bileşikler şeklinde sıralanabilmektedir.

2.3.5 Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonitler genellikle katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bentonitlerin ticari amaçla değerlendirilmesinde kimyasal özelliklerinden çok fiziksel özelliklerinden yararlanılmaktadır. Bentonitlerde istenilen şartlar kullanım alanına göre değişmektedir. Bentonitin kullanım alanını belirleyen, suyu görünce veya organik modifikasyona uğrayınca organik madde içerisinde şişmesi, rengi, tane boyutu, nem çekme oranı ve yüzey alanı gibi fiziksel özellikleridir.

2.3.5.1 Sondaj Alanında Kullanımı

Sondajcılık sektöründe çok önemli bir maddedir. Bentonit matkap tarafından parçalanan kaya parçacıklarını sirkülasyon yoluyla yüzeye taşınmasını sağlamaktadır. Sondaj esnasında delinen kuyunun cidarında sızdırmaz bir tabaka oluşturarak sondaj suyunun kaçmasını önler. Sondajın durması esnasında jel oluşturarak kırılan parçaların tabana çökerek kuyunun tıkanmasını ve tijlerin sıkışmasını önlemektedir. Bu sanayide kullanılacak bentonitler için API Spect 13 / A ve TSE EN 977 standartları geçerlidir [7,11].

2.3.5.2 Döküm Kumu ve Peletleme Alanında Kullanımı

Bentonit koloidal özelliği ve plastisitesi sayesinde döküm kalıplarının yapımında döküm kumunun birbirine bağlanmasını sağlamak amacı ile kullanılmaktadır. Refrakter karakterli ve üretim esnasında çıkan çeşitli gazları geçirgen özelliğinden dolayı gazların ortamdaki uzaklaşmasını sağlamaktadır. Bu alanda bentonitte aranan en önemli özellik minimum miktar kille yüksek bağlama mukavemeti ve kum kalıplarında yüksek gaz geçirgenliği sağlamasıdır.

Bentonit, demir cevherlerinin peletlenmesinde yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Düşük tenörlü ve parçalanabilen demir cevherlerinin peletlenmesinde % 0.8 oranında bentonit kullanılmaktadır [5].

2.3.5.3 Kedi Kumu (Adsorban) Olarak Kullanımı

Kedi kumu olarak kullanılan killer, yüksek yoğunluklu (bentonit) ve düşük yoğunluklu (sepiyolit, atapuljit) killer olarak ikiye ayrılır. Sektörde daha çok düşük yoğunluklu killer kullanılmakla birlikte, bentonitin kullanım oranı da %25 civarındadır. Adsorban olarak kullanılacak olan bentonitin absorpsiyon kapasitesi yüksek olmalı ve belli bir granüler boyuta getirilmelidir [22,23].

2.3.5.4 Gübre ve Hayvan Yemi Alanında Kullanımı

Bentonit, koloidal özelliği ve yüksek şişme kapasitesi nedeniyle toprağın gübrenmesinde kullanılmaktadır. bentonit, bitkiye suyun dengeli verilmesini, toprağın havalanmasını ve gübrenin her sulama periyodunda homojen olarak bitkiye verilmesini sağlamaktadır.

Hayvan yemi sanayinde bentonit özellikle tavuk ve benzeri hayvanların yemlerine ilave edilerek büyüme hızlarının ve yumurta verimlerinin arttırılması amacıyla kullanılmaktadır. Bunun yanında dışkıların kötü kokularının giderilmesinde, yüksek konsantrasyonlu amonyumun toksik etkisinin azaltılmasında da bentonit önemli bir yere sahiptir [5].

2.3.5.5 Kağıt Sanayi

Son yıllarda kağıt sanayinde dolgu maddesi olarak kalsitin yerini beyaz bentonitler almaya başlamıştır. Kağıt hamuruna az miktarda ilave edilen bentonit katranın, reçinenin ve balmumunun bir yerde toplanmasını önler ve renk verici olarak bilinen pigmentlerin homojen olarak dağılımını sağlar. Ayrıca bentonitler, yüzey yüklerinin (-) yüklü olması sayesinde (+) yüklü karbonu elektriksel olarak çekebilmektedir (Mürekkep çekme özelliği). Bu sayede eski gazetelerin yeniden işlenmesinde kullanılır. Bütün bu özellikler göz önüne alındığında kağıt sanayinde kullanılacak olan bentonit yüksek koloidal özellik göstermesi ve beyaz renkte olması gerekmektedir [5,11].

2.3.5.6 İnşaat Mühendisliğinde Bentonit Kullanımı

Şişme ve jel oluşturma özellikleri sayesinde bentonit, inşaat sektöründe su kaçaklarını önlemede kullanılır. İnşaat sektöründe kullanılacak olan bentonitin çok ince taneli, plastisitesinin ve tiksotropisinin yüksek olması gerekir [11].

2.3.5.7 İlaç Sanayi

Bentonit iç organların röntgenin çekilmesinde kullanılan baryum sülfatın süspansiyon halinde kalmasını sağlar. Aynı zamanda yapışkan özelliği olan çeşitli ilaç hammaddelerine katılarak öğütölmelerine yardımcı olur. Koloidal özellikleri sayesinde tıpkı deterjanlar gibi rutubeti, tuzları, zehirli maddeleri vücut yüzeyinden uzaklaştıran bentonit derideki gözenekleri açarak derinin daha kolay temizlenmesini sağlar. Bu sayede bentonit kozmetik alanında da kullanım alanı oluşturmuştur [11].

2.3.5.8 Seramik Sanayinde Kullanımı

Bentonit seramik sanayinde hamurun plastisitesini arttırmaktadır. Seramik çamurunun esas hammaddesi kaolin olmakla birlikte yüksek plastisitenin gerektiği yerlerde montmorillonit kullanılmaktadır [24].

2.3.5.9 Deterjan Sanayinde Kullanımı

Bentonit doğrudan temizleyici bir madde olup, saf haliyle sabunun % 20-50 'si kadar etkilidir. Bu bakımdan sabun veya diğer temizleyicilerin yapımında da geniş şekilde yararlanılmaktadır. Koloidal bentonit sabun ve deterjan imalatında süspansiyonun yüzey gerilimini azaltıp köpürmenin artmasını sağlamaktadır [25].

2.3.5.10 Yangın Söndürücülerde Kullanımı

Bentonit, bünyesinde su tutması sayesinde yangın söndürücülerde de kullanılır. Süspansiyon haline gelen bentonit özellikle orman yangınlarında havadan püskürtülerek yanan bölgenin hava ile temasını kesmektedir [11].

2.3.5.11 Ağartma Toprağı olarak Kullanımı

Killer etkili birer doğal adsorbantlardır. Tane boyutlarının küçük olması, ince tabakalı yapıları, negatif yüklü yüzeyleri, bu killeri iyon değişimi ve elektrostatik etkileşim için iyi bir katyon adsorbantı yapmaktadır. Bentonit rafinasyon olarak bilinen bitkisel ve hayvansal yağların ağartılmasında kullanılır. Ksantofil, klorofil, karoten, gasipol (yağın bozulmasına neden olular) gibi renk veren pigmentler ile oksidatif etkiyle

oluşan hidroksi ya da poliketanik asitlerin yanı sıra diğer renk verici maddeleri de adsorbe etmektedir. Ağartma işleminde daha verimli sonuç vermesi için bentonit asit ile aktive edilmektedir [19,26].

2.3.5.12 Nem Alıcı Bentonit

Nem absorpsiyonu için de kullanılan bentonitler, ağartma toprağında kullanılan Ca-Bentonitlerdir. Nem alma kapasitelerini arttırmak için ağartma toprağından daha farklı aktifleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Nakliye ve depolama sırasında neme karşı hassas eşyaların, gerek paketlerinde gerekse bu paketlerin yer aldığı konteynır gibi taşıyıcı ortamların ve depoların nem kontrolü için Ca-Bentonit kullanılmaktadır [11].

2.3.5.13 Boya Sanayinde Kullanımı

Bentonitler, boya hammaddelerini adsorbe ederek kalıcı süspansiyon oluştururlar. Böylece hem boyanın çökmesini engellemekte hemde boyanın sürüldükten sonra akmasını önlemektedir. Bu sebeple bentonit su bazlı ve solvent bazlı boyalarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Solvent bazlı boyalarda kullanılabilmesi için bentonitin organik tuzlarla (Kuaterner amonyum) modifiye edilmesi gerekmektedir [7].

Genel hatlarıyla yukarıda, bentonitin kullanım alanları ve bu kullanım alanlarının oluşmasına etki eden özelliklerine değinilmiştir. Bu alanların haricinde lastik sanayinde, çimento sanayinde, petrol rafinasyonunda, özellikle son dönemlerde artan bir hızla organik aktivasyon işlemine uğratıldıktan sonra suların temizlenmesinde, refrakter malzeme üretiminde, alçıda katkı maddesi ve taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [27,25,28]. Çizelge 2.2’de genel hatlarıyla bentonitin kullanım alanlarının yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Bentonitlerin kullanım alanlarının yüzdeleri

Kâğıt Sanayi	16.18
Döküm	5.88
Zirai İlaç	8.82
Deterjan	18.66
Flotasyon	5.15
İnşaat Sanayi	4.78
Yağ Endüstrisi	6.25
Lastik Sanayi	5.51
Boya	5.88
İlaç	4.81
Yangın Söndürücüleri	3.68
Sondaj, dolgu	7.35
Seramik Sanayi	15.81

Çizelge 2.3'te bentonitin kendine has özelliklerine bağlı kullanım alanları gösterilmiştir.

Çizelge 2.3 : Bentonitin, özelliklerine bağlı olarak kullanıldığı alanlar [3]

Özellikler	Kullanım alanları
Şişme Özeliği	İnşaat Mühendisliği (temel ve baraj yapılarında su ve sıvı sızdırmazlığında), sondaj, döküm
Kasyon Değiştirme Kapasitesi	Gübre, deterjan, ağartma toprağı, boya sanayi.
Plastiklik Özeliği	Boya Sanayi, Seramik, Sondajda sondaj çamuru jelleştirmede
Reolojik Özeliği	Gübre yapımı, boya sanayi, harç yapımı, yapıştırıcılar,
Absorplama Özeliği	Yemeklik ve Sıvı yağların ağartılmasında, Berraklaştırma İşlemlerinde(şarap ve meyve suları), Kâğıt Sanayi, Sabun Üretimi, İlaç Sanayi, Atık Suların Temizlenmesi

2.3.6 Dünyada ve Türkiye’de Bentonit

2006 verilerine göre dünyadaki yıllık bentonit üretimi 14.600.000 ton civarındadır. Çizelge 2.4’te ilk 10 ülkenin yıllara göre bentonit üretim miktarları verilmiştir [29,30,31]. Çizelge 2.4’te verilen değerlerin içinde ağartma toprağı değerleri bulunmamaktadır.

Çizelge 2.4 : Dünya bentonit üretimi (1000 ton)

YIL	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Amerika	3820	3740	4020	3820	4070	3760	3970	3970	3770	4550	4710	4940
Çin	1250	1250	1250	1330	767	1124	1290	2000	2000	2500	2750	3200
Yunanistan	1115	974	943	1148	1050	1149	1259	950	950	950	950	1100
Türkiye	606	482	521	566	900	663	674	559	831	850	925	950
Rusya	635	660	655	650	650	650	650	650	600	500	500	500
Japonya	478	469	496	444	428	415	406	400	400	450	450	450
Meksika	73	70	112	186	209	269	415	433	425	564	425	435
Brezilya	130	186	230	220	275	274	160	184	198	226	221	221
Almanya	529	491	511	509	477	465	448	495	478	404	352	363
Arjantin	111	135	114	131	129	123	136	120	146	163	243	256

Çizelge 2.4’te görüldüğü gibi Amerika ve Çin, bentonit üretiminde ilk sırada yer almaktadır. Türkiye mevcut rezervlerine bağlı olarak özellikle 1998 yılından sonra bentonit üretimini hızlandırıp 4. Sıraya yerleşmiştir. Türkiye’nin 2003 yılı bentonit ihracatında; Almanya, Fransa, İtalya ve İngiltere ilk sıralarda yer alan pazarlardır [32].

Sektörde faaliyet gösteren başlıca uluslararası firmalar;

American Colloid Co. (A.B.D.) , Wyoming Bentonite (A.B.D.), Cebo International (Hollanda) Mykobar Mining Co. (Yunanistan), Laporte Earths (İngiltere), Industria Chimica Carlo Laviosa (İtalya), KUNIMINE Industries Co. (Japonya), HOJUN KOGYO Mining Co. (Japonya), Süd Chemie (Almanya), Redhill Volclay (Çin)

Kendi ülkeleri dışında bir çok kıtada da faaliyet gösteren firmaları da içeren bu liste, dünyada en fazla bentonit üreten kuruluşların isimlerini sunmaktadır [33].

Dünyadaki mevcut bentonit potansiyeli yaklaşık 1.870 milyon tondur. A.B.D’deki rezervler yaklaşık 800 milyon ton civarındadır. 2001 yılı verilerine göre

Türkiye’deki toplam potansiyel bentonit rezervi 281 milyon ton civarındadır [7,25,30]. Son 1-2 yıl içerisinde yapılan araştırmalar sonucunda bu potansiyelin daha yüksek olduğu da belirtilmektedir. Bütün bu veriler ışığında Türkiye mevcut bentonit rezerviyle göz doldurmakta ve bentonitlerden, özellikle katma değeri yüksek ticari ürünlerin elde edilmesi için bentonit firmaları ve araştırma kurumları teşvik edilmektedir.

Bentonit Türkiye’de magmatik kayalar, volkanik ana katkılı ‘çökel ve salt çökel birimlerin içinde bulunmaktadır. Mercek, cep, kütle ara seviyeler ve kırıklar boyunca düzensiz şekillerde yataklanmalar gösterir. Yatakların büyük bölümü Marmara, Orta Karadeniz ile Orta Anadolu Bölgeleri’ndedir. Söz konusu yatakların az bir bölümü sondaj bentoniti, büyük bölümü peletleme bentoniti ile döküm bentoniti özelliğindedir. Kütahya, Ünye-Fatsa gibi bazı yataklar ise beyaz bentonit olup kağıt ve deterjan sanayinde kullanım alanı bulmaktadır. Ayrıca yağların ağartılmasında da kullanılmaktadır. Türkiye’nin en önemli bentonit yatakları Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Tokat ve Ordu bölgelerinde bulunmaktadır. Tokat bölgesi hariç Türkiye’deki bentonit yatakları Kalsiyum bentonittir. Sodyum bentonite ihtiyaç duyulan alanlarda bu bentonitler aktivasyon işlemine tabi tutulup kullanılmaktadır [31,32]. Tokat bölgesindeki Sodyum bentonitler ise dünyanın çeşitli yörelerindeki kaliteli sodyum bentoniti aratmayacak niteliktedir. Bu yüzden bu yöredeki bentonitlerin yüksek fiyatla satılan ticari ürünlere dönüştürülmesi Türkiye açısından azami bir önem taşımaktadır. Şekil 2.8 ‘de Türkiye’deki bentonit yatakları harita üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : Türkiye’deki kil yatakları

2.4 Kuaterner Amonyum Tuzları

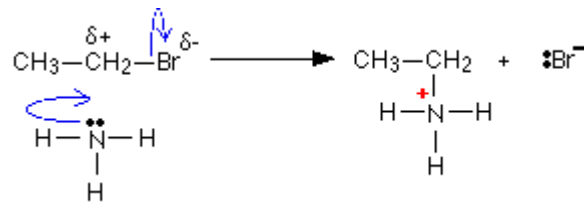
Kısaca KAT olarak da adlandırılan kuaterner amonyum katyonları, NR_4^+ (R alkil grubudur) yapısındaki pozitif yüklü poliatomik iyonlardır. NH_4^+ iyonunun, birincil, ikincil ve üçüncül amonyum katyonunun aksine sabit yüklüdür ve bulunduğu çözeltinin pH'ına bağlı değildir. Kuaterner amonyum katyonları, amonyağın veya diğer aminlerin alkilasyonu ile sentezlenmektedir.

Kuaterner amonyum tuzları veya kuaterner amonyum bileşikleri, kuaterner amonyum katyonlarının anyon içeren tuzlarıdır. Mikrop öldürücü (dezenfektan), yüzey aktif madde, yumuşatıcı, faz geçiş katalizörü, anti statik ajan (örnek Şampuanlarda) olarak endüstride kullanılmaktadır.

En çok kullanılan kuaterner amonyum tuzları; Dimetil dihidrojenallov, trimetil octadesil amonyum, trimetil risinolel amonyum, dimetil benzil amonyum alkil klorit, oktadesilamonyum, octadesil amin asetat, dioctadesilamonyum klorür, Benzil tetradecil dimetil amonyum klorür ve benzil dodesil dimetilamonyum klorürdür [40,41].

Kuaterner amonyum tuzlarının sentezi, kuaternizasyon olarak isimlendirilmektedir ve 4 aşamadan oluşmaktadır [42].

İlk aşamada amonyak halojen alken deki δ^+ yüklü karbona bağlanır



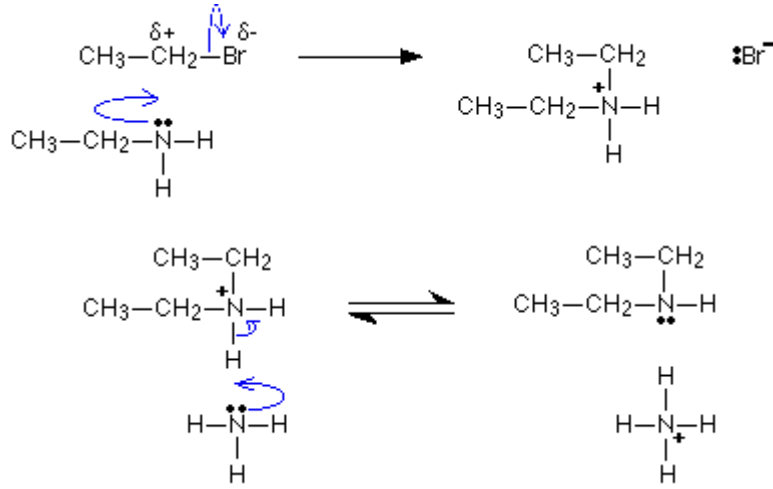
Şekil 2.9 : Kuaternizasyon ilk aşaması

Daha sonra başka bir amonyak molekülü, pozitif iyondan hidrojeni alıp birincil amini oluşturur.

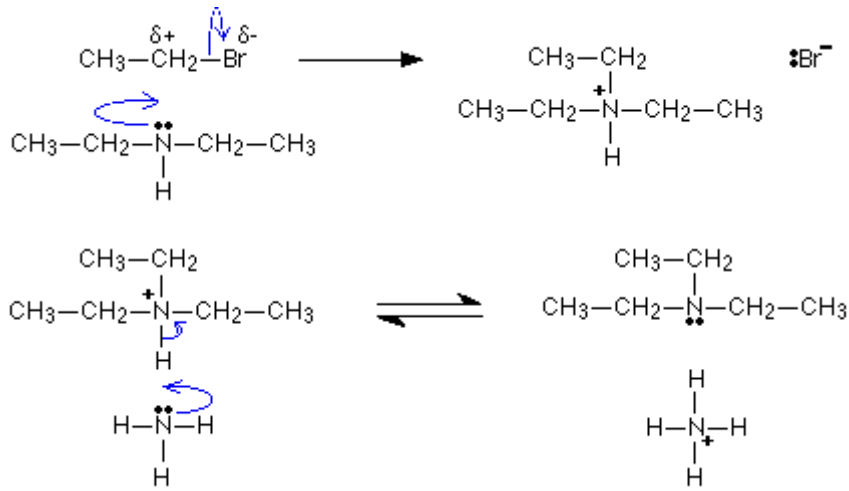


Şekil 2.10 : Birincil amin oluşumu

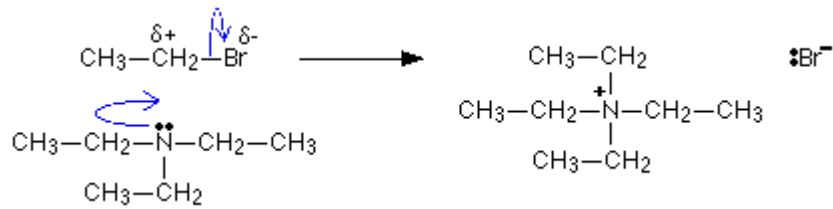
İkinci ve üçüncü aşamalarda aynı şekilde aminlere amonyak bağlanır ve daha sonra tekrar amonyak pozitif iyondaki hidrojenleri alır



Şekil 2.11 : İkincil amin oluşumu



Şekil 2.12 : Üçüncül amin oluşumu



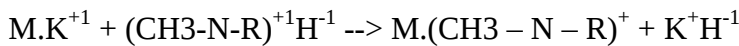
Şekil 2.13 : Kuaterner amonyum katyonu

2.5 Solvent Bazlı Bentonit (Organofilik bentonit)

Sodyum bentonitlerin, tabaka yapısından dolayı sulu ortamlarda oluşabilen tabaka arası şişme özelliğinden hidrofobik ortamlarda da yararlanabilmek amacıyla, bentonitin organik katyonlarla yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gibi modifikasyon çalışmaları yapılarak çok farklı özelliklere sahip organo-bentonitler sentezlenmektedir. Böylece, doğal bentonitin su sever özellikte olan yüzey yapısı organik madde sever (organofilik) özellik kazanmaktadır. Bunun sonucunda suda dağılma özelliğine sahip olan sodyum bentonit aynı özelliği organik çözücülerde göstermekte ve böylece sıvının reolojisine etki ederek, jelleşmeyi kolaylaştırmakta, viskoziteyi arttırmakta ve varsa organik çözücüdeki diğer maddelerin de karıştırma sonucu daha homojen dağılmasını sağlamaktadır.

Modifikasyon işlemi için genellikle Kuaterner Amonyum tuzları kullanılmaktadır. Kuaterner amonyum tuzlarının üstünlükleri; farklı R grubuna sahip artı yük içermeleri, yani bir çok alkil amonyum katyonunun olması ve bunların kullanımı ile farklı yüzey özelliklerine sahip organo bentonitlerin elde edilebilmesi, ucuz olmaları şeklinde sıralanabilir [20]. Sodyum bentonitin bulunmadığı durumlarda, Ca-Bentonit veya ara bentonitler aktivasyon ile sodyum bentonite dönüştürülmektedir. Dönüşüm çoğunlukla bentonitin dış yüzeylerinde gerçekleştiği için doğal sodyum bentonitte elde edilen sonuçlara ulaşılammamaktadır. Organo-bentonit eldesi sırasında ortama ilave edilen ve amonyum tuzu içeren kısa veya uzun zincirli alkil organik katyonlar orijinal bentonit tabakaları arasında bulunan değişebilen katyonlarla yer değiştirmektedir. Ancak ortama ilave edilen kısa veya uzun zincirli bu organik katyonların bentonit tabakaları arasında tutunabilmesi, bentonitin katyon değişim kapasitesi (KDK) ve yer değiştiren katyonların boyutuna bağlıdır [33].

Daha önce organik aktivasyonda gösterildiği gibi;



Şeklinde gerçekleşmektedir.

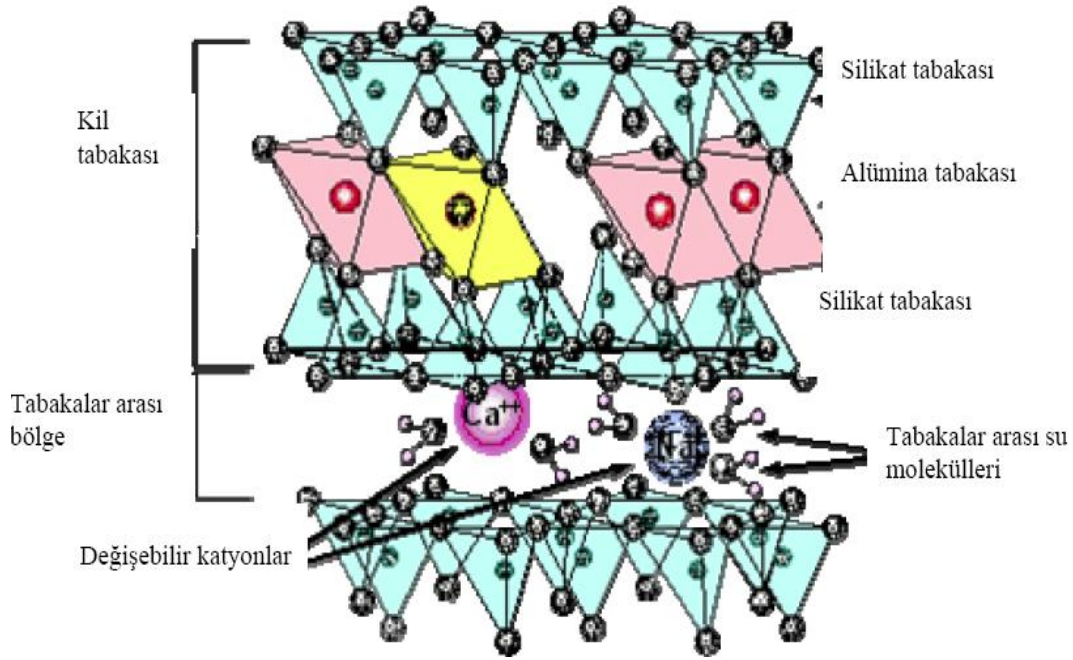
Burada;

M : Montmorillonit

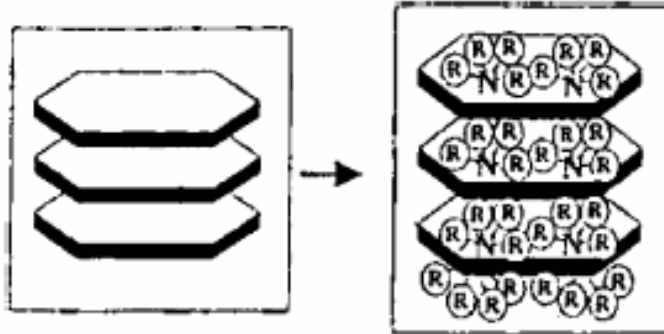
K⁺ : Değişebilir inorganik katyonlar

R : Alkil grubu

H: Halojen



Şekil 2.14 : Montmorillonitin yapısı



Şekil 2.15 : Alkil amonyum tuzları ile sentezlenmiş organobentonitin yapısı, a) kil yüzeyi b) Alkil amonyum tuzları ile modifiye edilmiş kil yüzeyi

Organik çözücülerde elde edilen bu özellikler sonucunda Solvent bazlı bentonitler (organo-bentonit) en başta herkesin bildiği ve kullandığı solvent bazlı boyalara ilave edilmektedir. Boya en genel tanımıyla bir yüzey üzerinde tatbik edildiğinde, dekoratif ve koruyucu bir tabaka (film) oluşturan kimyasal bir malzeme olarak tanımlanabilmektedir. Bu malzeme belli prensipler dahilinde, formüle edilen ve bünyesinde dört esas unsur bulunan kimyevi bir karışımdır. Boya sanayinde kullanılan hammaddeler , genel olarak dört başlık altında toplanmaktadır;

- A) Bağlayıcılar
- B) Pigmentler ve Dolgu Maddeleri
- C) özücüler (Solventler)
- D) İlave Maddeler (Ajanlar)

Bağlayıcılar boya ve verniklerin film oluşturmasını sağlayan reçine ya da reçine karışımlarıdır. Tatbik edilmiş boyanın kuruma, sertlik, esneklik, fiziksel ve kimyasal direnç gibi önemli özellikleri büyük ölçüde bağlayıcı tarafından belirlenir. Pigmentler boyaya renk, örtücülük ve koruyuculuk (antikorrozif) kazandıran organik ve inorganik maddelerdir. Pigmentler herhangi bir çözeltide çözünmeyen maddelerdir. Çözücüler boyanın uçucu kısmını oluşturan kimyasal maddelerdir. Çözücüler genelde boyaya iki aşamada ilave edilir. Birinci aşamada amaç, boya üretimi sırasında akışkanlığı az olan veya katı halde bulunan karışımı akışkan hale getirmek, ikinci aşamada ise ambalajındaki boyayı uygulama sırasında fırça veya rulo ile uygulanabilir hale getirmektir. Bu amaçla sentetik boyalara tiner, plastik boyalara su ilave edilmektedir. Bu grupta yer alan maddeler çok değişik özelliklerde olan ve boyaya az miktarda ilave edilen kimyasallardır(%1-5).Katkı maddeleri boyanın bazı özelliklerini iyileştirmek, istenmeyen olumsuz değişmeleri önlemek veya hızını yavaşlatmak için kullanılırlar. Köpük kesiciler, bakteri oluşumunu engelleyici kimyasallar, çökme önleyiciler, viskozite ayarlayıcı maddeler, yüzey düzelticiler, stabilizatörler katkı maddelerine örnek olarak verilebilir. Çökme ve sarkma engelleyici olarak özellikle bentonitler kullanılmaktadır. Bentonitler boyaya tiksotropik yapı kazandırdıklarından akma ve sarmaya da engel olurlar, boyanın çok iyi atomize olmasını sağlayarak düzgün bir yüzey elde edilmesine imkan verirler [34,35].

Organo bentonit, solvent bazlı boyalarda tam olarak doğal bentonitin suda gösterdiği özellikleri göstermektedir. Doğal bentonitte hidrat tabakasının sulu ortamda su alarak şişmesi, dolayısıyla akışa mani olması gibi organo bentonitte organik sıvılarda akışı etkilemektedir (viskoziteyi arttırmaktadır). Bentonit ilavesinin kazandırdığı viskozite artışı ve tiksotropik özellik ile boya, yüzeye uygulandıktan hemen sonra sürüldüğü yüzeyden kolayca akmakta ve damlama engellenerek daha kaliteli bir boyama işlemi yapılmaktadır. Ayrıca, bentonitin boyalara ilavesinin diğer bir avantajı da boyaların depolanması sırasında boya kabının dibinde gevşek bir çökelti oluşmasını önleyerek uzun süre bile beklense boyaların homojen halde kalmasına imkân vermesidir

Aynı şekilde, organo bentonitlerin organik çözücülerde sistemi kalınlaştırıp tiksotropik bir akış kazandırmasından, düşük yüzey geriliminde viskoziteyi arttırmasından faydalanmak için boya haricinde yağlayıcı üretiminde, kozmetik sanayinde, vernik, epoksi, mürekkep gibi organik bazlı ürünlerde de katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Organo-bentonitler ayrıca küçük tane boyutları sayesinde polimer-kil nanokompozitlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Polimer-kil nanokompozitler, 1 ila 100 nm boyut aralığına sahip, üstün termal ve mekanik özellikler gösteren yeni bir malzeme grubudur. Smektit kili (özelde bentonit) organik olarak modifiye edilmektedir. Tabakalar arasına giren organik maddeyle tabakalar arası mesafe genişlemektedir. Dolayısıyla ortamdaki polimer molekülleri genişleyen bu tabakalara kolayca girebilmektedir. Oluşan organo kil kurutulup öğütüldükten sonra organik bir sıvıda nano boyutlara dağıtılmaktadır (dispersiyon). Daha sonra polimer eklenerek polimer-kil nanokompozitleri üretilmektedir. Ya da organo-kil direk olarak polimer içerisinde dağıtılmaktadır. Kilin sahip olduğu yük yoğunluğuna ve kullanılan yüzey aktif maddelerin özelliklerine göre polimer tabakalar arasında değişik şekilde yönlendirilmektedir. Kullanılan farklı organik iyon değiştiriciler ile değişik özellikte nanokompozitler üretilmektedir. Üretilen bu nanokompozitler yüksek sıcaklık izolasyonlarında, yüksek sıcaklık kaplamalarında, mikro elektrik paketlemelerde, dielektriksel madde olarak elektronik fleks devrelerde, yüksek performanslı uzay malzemelerinde, gaz ayırma ve yakıt hücrelerinde membran olarak kullanılabilir [36,37].

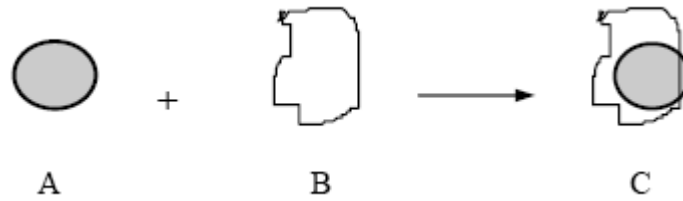
Organo bentonitlerin özellikle son dönemlerde kullanıldığı başka bir alan ise atık sulardan organik kimyasalların uzaklaştırılmasıdır. Yüksek yüzey alanına sahip kuvvetli bir absorplayıcı olan aktif karbon, son yıllara kadar atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan absorplayıcıların başında gelmektedir. Ancak, atık su arıtımında absorplayıcı olarak kullanılacak maddenin düşük maliyetli ve kolay bulunabilir olması ekonomik bir zorunluluktur. Oysaki aktif karbonun hem maliyeti oldukça yüksek hem de rejenerasyonu oldukça güçtür. Bu nedenle çeşitli araştırmacılar, son yıllarda silika jel, uçucu kül veya bentonit gibi farklı absorplayıcıların atık su arıtımında kullanılabilirliği ile ilgili olarak yoğun bir çalışma içerisine girmişlerdir.

Bu absorplayıcılar arasında en fazla dikkat çeken madde, aktif karbon gibi geniş bir yüzey alanına sahip olan bentonittir. Yapılan ilk araştırmalar, bentonit minerallerinin

su sever (hidrofilik) yüzey özelliklerinden dolayı doğal halde iken atık sulardaki organik kirleticilerin absorpsiyonunda etkin olmadığını göstermiştir. Ancak sürdürülen ısrarlı çalışmalar neticesinde sentezlenen organo bentonitlerin iyi sonuç verdiği ortaya çıkarılmıştır. Bentonitin organofilikleştirilmesi sonucu, bentonit minerallerinin tabakaları arasında bulunan değişebilir katyonların sulu bir ortam içerisinde ortama ilave edilen daha büyük organik katyonlarla yer değiştirerek tabakalar arası uzaklığın arttığı gözlenmiştir. Kaynaklarda organobentonitlerin katman kalınlıklarının 10-34 Å arasında değiştiği görülmektedir [38, 39].

Absorplayıcı olarak kullanılan organo bentonitler yapılarında bulunan organik katyonların yapısına bağlı olarak 2 grupta incelenir.

1-Absorptif-organo bentonitler: Kısa zincirli alkil grubuna sahip organik katyon içeren organo bentonitlerdir. Absorpsiyon mekanizması yüzey absorpsiyonu şeklindedir.



Şekil 2.16 : Adsorptif organo-bentonit

Burada;

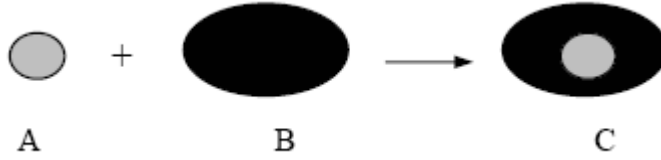
A: Organik kirletici

B: Kısa alkil zincirli organobentonit

C: Absorpsiyon işlemini tanımlayan

organobentonit.

2- Organofilik organobentonitler: Uzun zincirli alkil gruplarına sahip organik katyon içeren organo bentonitlerdir (12 karbon ve üzerinde karbon içeren zincirler). Organofilik organobentonitlerde absorpsiyon mekanizması dağılım işlemi şeklindedir. Burada büyük organik katyon, organik bir faz oluşturarak, absorplanacak moleküllerin bu faz içinde dağılımını sağlar.



Şekil 2.17 : Organofilik bentonit

Burada;

A: Organik kirletici

B: Uzun alkil zincirli organobentonit

C: Dağılıma işlemini tanımlayan

organobentonit.

Daha önce de bahsedildiği gibi organobentonitler, su içerisindeki polar ve iyonik olmayan (apolar) organik kirleticilerin absorpsiyonunda doğal bentonitlere göre daha etkilidir. Atık sularda aynı anda hem polar hem de apolar kirleticiler bulunabildiği için çoğunlukla tek katyonlu Kuaterner amonyum tuzları ile sentezlenen organobentonitlerin yanı sıra çift katyonlu kuaterner amonyum tuzları ile de organo bentonit sentezlenmesi ve her iki tip organo-bentonitin absorplamada kullanılması hakkında birçok araştırma devam etmektedir [20].

Kaynak araştırması, organo-bentonitlerin temel olarak kullanıldığı üç alan dikkate alınarak yapılmıştır. Kaynak araştırmasında, organo-bentonit üretim şekli ile birlikte organo-bentonitin kullanım alanlarındaki etkisi de göz önüne alınmıştır.

i-) Solvent bazlı bentonit: Solvent bazlı sıvılarda reolojik özellikleri düzenlemek, tiksotropik özellikleri iyileştirmek, viskoziteyi arttırmak için kullanılır.

ii-) Absorpan bentonit: Çoğunlukla atık sulardaki organik safsızlıkların giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

iii-) Nanokompozit(organo-bentonit/polimer): Mekanik ve gaz engelleyici özellikleri gelişmiş yeni bir malzeme tipinin oluşturulmasında kullanılmaktadır.

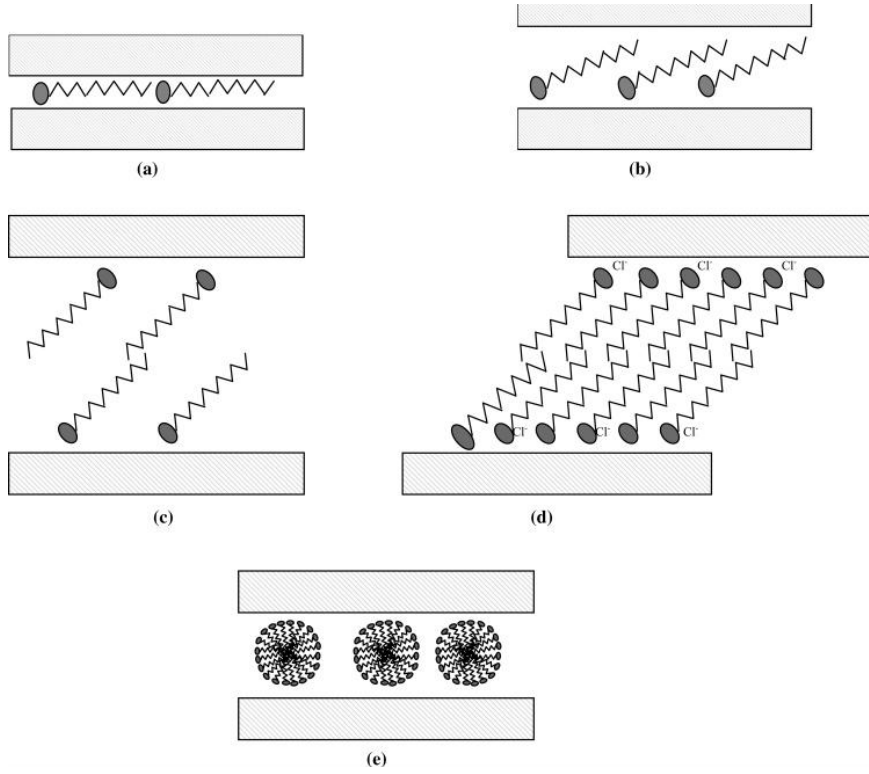
2.5.1 Solvent Bazlı Bentonit

“Phsysico-Chemical Characterization Of Tunisian Organophilic Bentonites” isimli çalışmada Tunus’ta bulunan Berka (KDK:101.86 meq/100g) ve Cibika (KDK:72.09 meq/100g) bentonitleri ile benzil tetradecil dimetil amonyum klorür ve benzil

dodesil dimetil amonyum klorür KAT'ları (12 karbon ve 14 karbonlu) kullanılarak organofilikleştirme işlemi yapıldığı belirtilmektedir.

Öncelikle, 3000 devir/dk. hızla çalışan santrifüj kullanılarak 5 dakika süreyle kil zenginleştirilmektedir. KAT iki farklı yöntemle kile eklenmektedir. İlk yöntem toz haldeki kile, ikinci yöntem %10 katı oranı içeren süspansiyona beslenmesidir. Her iki yöntemde de KAT suda çözünerek kil ile karıştırılmaktadır. İşlemler yaklaşık oda sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. İkinci yöntemde karıştırma bir gün süreyle 250 devir/dk. hızla yapılmaktadır. Propilen tüplerde 40000 devir/dk. hızla 50 dakika süreyle santrifüj yapılmakta ve numune 70°C 'de iki gün bekletilerek kurutulmaktadır. Daha sonra örnekler Agat havanda öğütülmektedir.

Her iki bentonit de smektit haricinde illit ve kaolinit içermektedir. Organofilikleştirme işleminde iki farklı absorpsiyon gerçekleşmektedir. KDK oranları stokiometrik olarak eşit oluncaya kadar absorpsiyon iyon değiştirme şeklinde gerçekleştirilmektedir. Na⁺ iyonları çözeltiye geçerek KAT' tan gelen Cl⁻ iyonları ile tuz oluşturmaktadır. KDK oranı 1'i aşınca, kilin anyonik kısımları nötralize olmakta ve kil yapısına yerleşmekte alkil zincirleri ile yeni gelen alkil zincirleri arasında hidrofobik etkileşim gerçekleşmektedir. Bağlanma için gerekli enerji Van der Waals etkileşimi ile oluşmaktadır. 14 karbonlu KAT zincirinde bu etkileşim 12 karbonluya göre daha fazladır. İlk metot ile yapılan organofilikleştirmede 14 karbonlu KAT'ın absorpsiyonu daha fazla olmaktadır. KDK'sı daha yüksek olan Berka bentonitinden daha etkin organofilik bentonit elde edilmektedir. İkinci metod ile yapılan çalışmada absorpsiyon çok daha yüksek çıkmaktadır çünkü kil suda dağıtıldığında (dispersiyon) tabakalar arası uzaklık açılmaktadır. Yapılan tüm çalışmalarda KDK oranının 1'in üzerinde olması gerektiği ortaya çıkmaktadır (farklı durumlarda 2, 2.5, 4, 5 kat). Yinede KAT tuzlarının hepsi kilin yapısına girememektedir. Bu durum kilin katmanlarının yeterince açılmadığını göstermektedir. FTIR sonuçları 2700-3100cm⁻¹ dalga boyu aralığında pik vermektedir. Beslenen KAT içindeki değişebilir katyon miktarı, bentonit içersinde değişebilir Na⁺ miktarını geçtiğinde tabakalar arası yapı genişlemektedir. Farklı KAT/Bentonit oranlarına göre (KDK bazında) bentonit arasına yerleşme Şekil 2.18' de gösterilmiştir. Son olarak kaolinit ve illit yapısına her hangi bir alkil amonyum tuzunun girmediği belirtilmiştir.



Şekil 2.18 : Organofilikleşme esnasında KAT'ın tabaka arasına girmesi a)KDK'nın 0.3 katında KAT girdiğinde b) KDK'nın 0.5-0.7 katında KAT girdiğinde c) KDK bazında stokiometrik oranda KAT girdiğinde d,e) KDK bazında stokiometrik oranın üstünde KAT girdiğinde

Sentezlenen organo-bentonitlerin boya, mürekkep gibi maddelerde kıvamlaştırıcı ajan olarak, kozmetik bileşimlerde tiksotropi sağlayıcı ajan olarak, gümüş nano partiküllerin hazırlanmasında, atık sulardaki iyonik olmayan organik maddelerin absorpsiyonunda kullanılabileceği belirtilmektedir [43].

“Viscosity Increasing Additive For Non-Aqueous Systems” isimli çalışmada en az 75meq/100g KDK'da olan Wyomig bentoniti (sodyum bentonit) ve metil benzil dialkil amonyum klorür ile dibenzil dialkil amonyum klorür kullanılmaktadır.

65°C sıcaklıkta %2'lik bentonit süspansiyonuna farklı oranlarda KAT'lar eklenmektedir. Modifikasyon işlemi 45 dakika sürmekte, sentezlenen numuneler 65°C'de kurutulmaktadır. Sentezlenen organo-bentonit polar solvent aktivatörü olarak kullanılan %95 metanol-%5 su karışımı ile birlikte farklı emaye karışımlarında kullanılmaktadır. %0.1 ila %5 oranlarında organo-bentonit kullanıldığında en iyi sonuçlara ulaşılmaktadır [44].

“Viscosity Increasing Additive For Printing Inks” isimli çalışmada Wyoming bentoniti, metil benzil di(hydrogeated) tallov amonyum klorür kullanılmaktadır. %3-

7 katı oranında bentonit süspansiyonu hazırlanarak zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmektedir. 65-75°C arasında (110.8 meq/100g bentonit miktarında) KAT süspansiyona eklenerek 45 dakika karıştırılmakta ve bentonit modifiye edilmiş olmaktadır. Sonuç olarak organik solventlerde dağılabilme özelliğine sahip ürün elde edilmektedir. Sentezlenen örneklerin özellikle yazıcı mürekkeplerindeki etkisi incelenmektedir

Hızlı yazma işlemlerinde yayılma, mürekkep yapısının dengede olması çok önemlidir. Yapışma az ise mürekkep kağıtta akabilir, yayılma fazla ise mürekkep sayfanın tersinden de görülebilmektedir. Az yayılma isli bir görüntüye sebep olmaktadır. Çok viskoz mürekkebin ise yazıcı silindirlerinden akışı zorlaşmaktadır.

Bunla ilgili birçok patent vardır fakat bu buluşların dezavantajları bulunmaktadır. Bazılarında polar yayılmayı sağlamak için eklenen katkı maddesi mürekkepteki bazı bileşimlerle reaksiyon vermekte, viskozitenin artmasını engellemek için çeşitli işlemler yapılmakta, sonuç olarak maliyet artmaktadır. Metil benzil dihidrojen tallov amonyum klorür ile çeşitli oranlarda yapılan bu çalışmada mürekkep viskozitesi uygun değere getirilmektedir [45].

“Viscosity Increasing Additives For Non-Aqueous Fluid Systems” isimli çalışmada Wyoming bentoniti, metil benzil di(hydrogenated) tallov amonyum klorür ve metil benzil dikokonut asit amonyum klorür kullanılmaktadır. %1-7 katı oranında bentonit süspansiyonu hazırlanarak zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmektedir. 60-77°C arasında (112 meq/100g bentonit miktarında) metil benzil di(hydrogenated) tallov amonyum klorür veya (122.7 meq/100g bentonit miktarında) metil benzil dikokonut asit amonyum klorür süspansiyona eklenerek 45 dakika karıştırılmakta ve bentonit modifiye edilmektedir. Organik solventlerde dağılabilme özelliğine sahip ürün elde edilmektedir. Boya, vernik, epoksi kaplama, mastik v.b. maddelerde sistemi kalınlaştırıp tiksotropik bir akış kazandırmak, düşük yüzey geriliminde viskoziteyi arttırmak için kullanılmaktadır.

Birçok organo kil, organik sıvılarda reolojik özellikleri arttırmak için kullanılmaktadır. Ancak hepsi de polar solvent aktivatörlere ihtiyaç duymuştur. Bu aktivatörler kullanılmadığında, viskozite ayarlanamamaktadır. Ayrıca depoda organo killerin viskozitesi çok artmakta ve sabit bir viskoziteye ulaşamamaktadır. Bu çalışma ile üretilen organo kil kullanıldığında aktivatör ihtiyacı ortadan

kalkmaktadır. Kullanılacak KAT'ın miktarı, dağılma karakteristiğini sağlayacak miktarda ayarlanmalıdır [46].

“Organoclay Suitable For Use In Halogenated Resin And Composite Systems Thereof” isimli çalışmada çeşitli bentonit ve hektoritler (KDK'lar 105mMol/100g civarında), tallov trietanol amonyum asetat, metil dietanol (hydrogenated) tallov klorür, polivinil klorür kullanılmaktadır. 110 mMol KAT/100g bentonit 65°C'de yarım saat süreyle modifiye edilmektedir. Oluşan organo-kil 105°C 'de kurutulmaktadır. Elemeden sonra ağırlıkça oranı %5 olacak şekilde PVC reçinesine eklenmektedir. 10 dakika boyunca 170°C'de karıştırılmaktadır. Daha sonra örnek 75 µm altına elenmektedir

Üretilen organo killer boyalarda, kaplamalarda, mürekkepte, yağlarda reoloji düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca plastikte de katkı maddesi olarak kullanılabilir. Organo kil kullanılması sonucu plastiklerin mekanik ve alev geciktirici özellikleri geliştirilmektedir. Oksijen, karbon dioksit ve nem engelleyici olarak kullanılan plastiklerin bu özellikleri iyileştirilmektedir. Fakat 250°C'den sonra organo-kil polimer yapısının bozulmasına ve renginin siyahlaşmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada genelde kullanılan oksialkilen amonyum tuzları yerine alkol alkil amonyum tuzları kullanılarak (0.5-1.5 kat arasında değişen KDK oranlarında) bu problemin büyük ölçüde üstesinden gelinmektedir. Bozulma minimum düzeylere indirilmektedir [56].

“Sandcasting Pattern Coating Compositions Containing Graphite” isimli çalışmada mısır yağı, su, grafit, organo-bentonit (alifatik KAT'lı) kullanılmaktadır. Bu çalışmada, kum dökümü esnasında kumun kalıplara yapışmasını önleyecek grafit içeren bir bileşim oluşturularak, döküm kalıplarının aşınmasını ve paslanmasını engelleyecek bir kaplama malzemesi oluşturulmaktadır. Bu malzemenin bileşiminde bulunan yağın içeriğine daha önceki bir süreçte organo-bentonit eklenmektedir.

%40/60 ile %60/40 yağ-su süspansiyonu hazırlanmaktadır. 50-200 mek/100g KDK arasında KAT bentonit süspansiyonuna eklenmektedir. Oluşan organo kil yağın içerisine katılmaktadır. %0.05-%15 arasında grafit yağ-su süspansiyonuna katılmaktadır. Optimum değerin %5 olduğu belirtilmektedir [57].

“Organophilic Clyas For Thickening Organic Solvents“ isimli çalışmada Amfifilik kopolimer ve Na-Bentonit kullanılmaktadır. 15-75°C arasında %2-10 katı oranı

olacak şekilde bentonit suda dağıtılmıştır. 35°C-65°C arasında amfifilik kopolimer süspansiyona eklenmiştir (%10 ila %200 arasında). Brookfield viskozitemtresi ile yapılan ölçümde 20 d/d'deki viskozite değeri etil asetat içerisinde 3500 cps bütül asetat içerisinde 2000 cps olarak bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlar KAT kullanılarak üretilmiş ticari organo bentonit Bentone 27V'nin viskozitesiyle karşılaştırılmakta ve çok daha iyi bir sonuç elde edildiği belirtilmektedir. Sentezlenen ürün özellikle ojelerde kullanılan etil ve bütül asetat gibi organik solventlerin viskozitesini arttırmak için kullanılmaktadır [55].

“High Efficiency Master Gels For Thickening Oil Based Compositions” isimli yayında bir çok ticari organo bentonit, ester yağı, silikon, propilen karbonat ile çalışılmaktadır. Öncelikle organik taşıyıcı (ester yağları, silikon) hazırlanmaktadır. Daha sonra yavaş olarak organo bentonit, organik taşıyıcıya beslenmekte ve 30 dakika süreyle karıştırılmaktadır. Daha sonra polar aktivatör (Propilen karbonat) ilave edilmektedir. Yağ-organo bentonit karışımında yaklaşık oran %10-40 organo bentonit, %60-90 yağ şeklindedir. Sonuç olarak, ester yağlarında (isopropil palmitat, etil hekzil palmitat, izononil izononoat, v.b.) ve silikon içerisinde polar aktivatörlerin de yardımıyla, organo bentonitler dağıtılmaktadır (dispersiyon). Bunu sonucunda viskozite artmaktadır. Ester yağlarında ve silikonda ayrı ayrı, farklı ortam şartlarında ve oranlarda yapılan çalışmalar sonucu elde edilen viskozite sonuçları irdelenmektedir. Organik yağ bazlı sıvılarda (özellikle kozmetik ürünlerde) yüksek viskozite sağlayarak, kıvamlaştırıcı olarak kullanılabilecek ürünler elde edilmektedir [46].

“Organophilic Clay Gellants” isimli çalışmada en az 75meq/100 KDK'ya sahip sodyum bentonit, çeşitli alifatik ve aromatik KAT'lar ile modifiye edilmiş ticari bentonitler, alkoller, motorin yağları kullanılmaktadır. %25 oranında bu çalışmada sentezlenen organo bentonit ile %75 oranında alkol - su karışımından oluşan bileşimin 40 gr'ı 310 ml dizel içinde mikser yardımıyla 5 ve 15 dakikalık sürelerde karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, motorin içerisindeki viskozite değerlerinin, sadece su veya organik maddenin kullanıldığı durumlardaki viskozite sonuçlarından daha yüksek olduğu belirtilmektedir [47].

“Lubrication Of Run-Flat Tire System” isimli çalışmada Çeşitli ticari organobentonitler, gliserol, polialken glisöl kullanılmaktadır. Yağlayıcılar, yağlayıcı ajanı olarak gliserol, polialkilen glisöl ve tiksotropik ajan olarak ta KAT-Bentonitler

kullanılarak üretilmektedir. Bu çalışmada yağlayıcı ajan cinsi ve oranı ile tiksotropik ajanların oranları değiştirilerek optimum viskozite elde edilmektedir [53].

2.5.2 Adsorpsiyon

“Organo-Bentonites With Quaternary Alkylammonium Ions” isimli çalışmada Wyoming, Brezilya ve Bavari bentonitleri (KDK 80-100meq/100g), trimetil tetradesil amonyum bromür(TMTD), tetrametil amonyum klorür(TM), tetraetil amonyum klorür(TE) ile çalışılmaktadır. Farklı tane boyutlarına sahip bentonitler ile organofilikleştirme gerçekleştirilmektedir. H_2O_2 Oksidasyonu ile bentonit içersindeki organik safsızlıklar, citrate-dithionite ekstraksiyonu ile demir oksitler giderilmektedir.

Uzun zincirli KAT'ların bentonite absorpsiyonu, kısa zincirli KAT'ların varlığında azalmaktadır. TMTD farklı oranlarda TE veya TM ile modifikasyon işlemine katılmıştır. Küçük tane boyutlarında uzun zincirli TMTD, daha büyük tane boyutlarında kısa zincirli TE ve TM yapıya tercih edilmiştir ancak tercih edilme konusunda TM daha kuvvetlidir. Çünkü TE silikat katmanlarını kuvvetli bir şekilde bir arada tutamamaktadır. Sonuç olarak, modifikasyon işlemine KDK haricinde boyut dağılımının da önemli bir etkisi olduğu görülmektedir. Sentezlenen örnekler, absorban olarak kullanılabilineceği gibi, organik sıvılarda jelleştirici olarak da kullanılabilir [58].

“Adsorbition Of Liquid Mixtures On Bentonite And Organophilic Bentonite” isimli çalışmada CPCI (Setil pridinyum klorür) ile modifiye edilmiş organo bentonit, benzen ve n-heptan karışımı, metanol, etanol veya n-propanol kullanılmaktadır. 25°C’de 0.5 gram adsorban (organo-bentonit), 10ml sıvı karışımı hazırlanmaktadır. Organo-bentonit, 75 µm altına elenmiş durumdadır. Sistem dengeye gelince (48 saat) adsorban santrifüj ile ayrılmaktadır.

Benzen-n-heptan karışımında doğal bentonit şişmemektedir. Absorpsiyon sadece dış yüzeyde olmaktadır. Modifiye edilmiş organofilik bentonitin iç yüzeylerinde de absorpsiyon olduğu için daha çok benzen ve n-heptan karışımı adsorbe olmaktadır. %50 su-i-propanol karışımı ile ekstrakte edilmiş doğal bentonit, benzen-metanol karışımı içinde daha iyi bir adsorban özelliği göstermektedir. Modifiye edilmiş bentonit de en iyi absorpsiyon özelliğini metanol-benzen üzerinde göstermektedir. Daha sonra sırasıyla n-propanol-benzen, etanol-benzen ve n-heptan-benzen karışımları gelmektedir. Organo bentonit en iyi dağılmayı (disaggregation) metanol

içinde göstermektedir ve böylece şişmesi daha çok olmaktadır. Alkol absorpsiyonunun setil pridinyum içermeyen polar bölgelerde daha çok olduğu, benzen absorpsiyonunun ise organofilikleşmiş apolar bölgelerde olduğu belirtilmektedir [59].

“Process For The Removal Of Heavy Metals From Aqueous Systems Using Organoclays” isimli çalışmada KDK en az 50meq/100g olan bentonit ve 11 çeşit KAT(Alifatik ve aromatik, klor veya brom ametali içeren) kullanılmaktadır. 65°C’de %2.87 katı oranı olacak şekilde su-bentonit süspansiyonu hazırlanmaktadır. 1/2 saat süreyle KAT ile modifikasyon gerçekleştirilmektedir. Organo-bentonit daha sonra 75 µm altına elenmektedir.

Kullanılmakta olan ticari adsorbanlar, kullanım esnasında büyük hacimlerde su gerektirmekte, lekeler üzerinde ters etkiler oluşturmaktadır ve çok pahalıdır. Yakma ise uygulanabilir değildir. Organo-killer ile daha az su ve masrafla ağır metaller sistemden uzaklaştırılmakta ve yapı bozulmamaktadır. Patentte belirtildiği üzere farklı KAT’larda ve farklı oranlarda çalışılarak ayrı ayrı ve birlikte Kurşun ve cıvanın sulu sistemden uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Aynı zamanda organofilik özelliği sayesinde adsorban sulu sistemden santrifüj veya dekantasyon ile uzaklaştırılabilmektedir [60].

“Simultaneous Sorption Of Phosphate And Phenanthrene To Inorgano-Organic Bentonite From Water” isimli çalışmada Ca-Bentonit (Çin), Setil trimetil amonyum bromür ve Fe polikasyonu kullanılmaktadır. 60°C sıcaklıkta farklı oranlarda KAT, 10 g bentonit içeren süspansiyona 67 ml Fe poli katyonları da eklenerek verilmektedir. 8 saat karıştırma sonrası oluşan organo-bentonit 60°C’de kurutulmaktadır.

Demir polikasyonları ve setil trimetil amonyum bromür ile organofilikleştirilmiş bentonitin fosfat ve fenatran adsorbsiyonunun çok yüksek olduğu görülmüştür. 30 dakika içerisinde fosfatın %95’i fenatranın %99’u adsorbe edilmektedir. pH azaldıkça ve/veya sıcaklık arttıkça fosfatın adsorbsiyon miktarı artmaktadır. Modifiye edilmiş bentonit sudan kolaylıkla ayrılabilir [61].

2.5.3 Nanokompozitler

“Nanoclays In Polymer Compositions, Articles Containing Same, Processes Of Making Same And Systems Containing Same” isimli çalışmada Bismaleim triazin (BT), ve nanokil kullanılmaktadır. %1-15 oranında nanokil, polimer içerisinde dağıtılmaktadır (dispersiyon). Oluşan ürünün % 99’u nano boyutlardadır.

Alev geciktiriciler mikroelektronik endüstrisinde güvenlik amaçlı kullanılmaktadır. Genellikle bromür ve fosfor bazlı bileşikler tercih edilmektedir. Halidlere getirilen yasaklar sonucunda yeni arayışlara girilmiştir. Killer polimerlerde nano boyutlara dağılmakta ve organofilik kil-polimer den oluşan nanokompozitler alev geciktirici olarak kullanılabilir [64].

“Nanocomposite Composition Having Barrier Property And Product Using Same” isimli çalışmada Nylon 6, Nylon 612 ve ticari organo-bentonit kullanılmaktadır. %40-97 oranında nylon, %3-60 oranında organo-bentonit karıştırılarak , vida dönme hızı 300 d/d olan ekstrüzörden geçirilmektedir.

Genellikle ucuz olduğu için gaz engelleyici olarak etilen-vinil alkol kopolimeri veya poliamit reçineleri kullanılmaktadır, fakat engelleme özellikleri istenilen düzeyde olmamaktadır. Kil, polimer matrisinde dağıtılarak nano kompozitler sentezlendiğinde mekanik özellikleri iyi ve gazları engelleme kapasitesi yüksek bir ürün elde edilebilmektedir. Kullanılan kil oranı %3'ten az olduğunda iyileşme az olmakta, oran %60 tan fazla olduğunda ise özelliklerde bozulma gerçekleşmektedir. Ürünün istenilen düzeyde olup olmadığı konusunda sülfirik asit içindeki viskozite değeri de fikir vermektedir [65].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Materyal

3.1.1 Hammadde

Hammadde olarak Reşadiye yöresinde bulunan sodyum bentoniti kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 : Kuaterner amonyum tuzları

KOD	ZİNCİR UZUNLUĞU	ADI	AZOT %	KAT %	Kapalı Formül- Molekül Ağırlığı (g/mol)
MBDTAK	C17	<i>Dimetil Benzil (Hydrogenated) Tallov Amonyum Klorür</i>	1,67	76,2	C42.4H80.8NCl (MA: 639,1)
DMDOAK	C18	<i>Dimetil Dioktadesil Amonyum Klorür</i>	1,82	76,1	C38H80NCl (MA:585,5)
DMBOAK	C18	<i>Dimetil Benzil Oktadesil Amonyum Klorür</i>	1,39	42	C27H50NCl (MA: 423,5)
TMPAK		<i>Trimetil Fenil Amonyum Klorür</i>		100	
DDDMEB AK	C12	<i>Dodesil Dimetil Etilbenzil Amonyum Klorür</i>	2,89	76,0	C23H42NCl (MA:367,5)
NADMEB AK	C12-14	<i>N-Alkil Dimetil Etilbenzil Amonyum Klorür</i>	2,58	69,4	C25H46NCl (MA:395,5) - % 32 C23H42NCl (MA: 367,5)- % 68
TDDMEB AK	C14	<i>Tetradecil Dimetil Etilbenzil Amonyum Klorür</i>	2,69	76,0	C25H46NCl (MA:395,5)
HDDMEB AK	C16	<i>Hekzadesil Dimetil Etilbenzil Amonyum Klorür</i>	2,49	75,3	C27H50NCl (MA: 423,5)
ODDMEB AK	C18	<i>Oktadesil Dimetil Etilbenzil Amonyum Klorür</i>	2,22	71,6	C29H54NCl (MA:451,5)

3.1.2 Kuaterner Amonyum Tuzları

Organo bentonit sentezi için seçilen kuaterner amonyum tuzları Çizelge 3.1’de verilmiştir. TMPAK kodlu KAT hariç diğer KAT’lar izopropil alkol (İPA) içerisinde çözülmüştür. KAT yüzdeleri, KAT’ların İPA-KAT karışımındaki oranlarını belirtmektedir. Çizelge 3.1’de KAT’larda bulunan azot yüzdeleri, en uzun zincirin karbon sayısı ve KAT’ların kapalı formülüyle birlikte molekül ağırlıkları belirtilmiştir.

3.2. Yöntem

Deneyisel çalışma 4 aşamada gerçekleştirilmiştir;

- i-) Bentonit örneğinin hazırlanması
- ii-) Bentonitin zenginleştirilmesi (zenginleştirilme işlemi 2 aşamada gerçekleştirilmiştir.)
- iii-) Kuaterner amonyum tuzları kullanılarak organo-bentonit sentezi
- iiii-) Sentezlenen organo bentonitlerin karakterizasyonu (FT-IR, TGA, DTG, XRD, SEM, KEJDAL azot tayini) ve toluen içerisindeki viskozite değerinin belirlenmesi

3.2.1 Bentonit Örneğinin Hazırlanması

3.2.1.1 Nem Tayini

Ham Reşadiye Bentonitinin nem tayini Mettler Toledo marka nem analizöründe yapılmıştır.

3.2.1.2 Kırma ve Elek Analizi

Ham Reşadiye bentoniti Retsch BB 51 marka çeneli kırıcı kullanılarak 4 mm’nin altına kırılmış daha sonra Retsch AS 200 marka elek vibratörü kullanılarak 2 mm, 1mm, 0.8 mm, 0.5 mm, 0.125 mm’lik elekler ile tane boyutuna göre sınıflandırılmıştır.

3.2.2. Bentonitin Zenginleştirilmesi

Organo-bentonit sentezine geçmeden önce bentonitin içerisindeki safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir.(Kuars, feldspat, demir oksitler, kalsiyum karbonat).

Zenginleştirme işlemi için sodyum bentonitin suda şişme ve dağılma özelliğinden yararlanılmıştır. 6 L ceketli cam reaktöre 5880 gr saf su ilave edilmiş ve sıcaklığın

50°C'ye gelmesi beklenmiştir. Sıcaklık 50°C'ye ulaşınca elek analizine göre hazırlanmış 120 g bentonit numunesi 15-20 dakika süreyle reaktöre beslenmiştir. Sodyum bentonit suyla temas ettiğinde yapışkan bir özellik kazandığından bentonit parçalarının topaklanmasını önlemek için besleme yavaş yapılmıştır. Besleme tamamlandıktan sonra %2 katı/karışım oranına erişen süspansiyon 40 dakika süreyle 800 d/d hızında sıcakta karıştırılır. 40. dakikanın sonunda bentonit, süspansiyon içinde tam olarak dağılmış koloidal bir yapı oluşturup nano boyutlara yaklaşmış olur. Süspansiyonu 37 µm'lik elekten elediğimizde elek üstünde safsızlıklar (feldspat, kalsiyum karbonat, demir oksitler, kuvars) kalır ve koloidal bentonit süspansiyonu elek altına geçer. Dispersiyon ile gerçekleştirilen zenginleştirme sonucu katı oranı %1.4'e düşmüştür. Daha sonra bentonit süspansiyonunun 250-300 ml'lik bölümü analizler için Heraeus marka etüv içerisinde 105°C sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur.

İkinci aşamada daha saf bir ürün elde etmek için bentonit süspansiyonu Eppendorf marka Centrifuge 5810 santrifüj cihazında, 2000 d/d hızında, 5 dakika süreyle santrifüjlenir. Santrifüj sonunda dibe çöken üründe 37µm'un altına geçen safsızlıklar ve Ca-bentonit bulunur. Santrifüj sonucu katı oranı % 1'e düşmüştür. Daha sonra santrifüjle zenginleştirilen numunenin 250-300 ml.'lik kısmı 105°C'de kurutulur.

3.2.2.1 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Ham ve 2 aşamada zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin Katyon değiştirme kapasiteleri belirlenmiştir. Modifikasyonda kullanılacak zenginleştirilmiş bentonitlerin KDK'sı ile iyon değiştirebilir katyonların mek-g cinsinden miktarı belirlenmiştir. Modifikasyonda kullanılacak KAT miktarları bu değer baz alınarak hesaplanmıştır.

Katyon değişim kapasitesi testi için 500 ml'lik beher, 3 ml'lik şırınga, % 3'lük H₂O₂, 5 normal H₂SO₄, 250 ml'lik erlenmayer, ısıtıcı manyetik karıştırıcı, cam çubuk, Sartorius 392 marka filtre kâğıdı, metilen mavisi (C₁₆H₁₈N₃SCl.3H₂O), saf su ve dijital mezür gerekmektedir.

Bu test için API (American Petroleum Institute)'un standartlarından yararlanılmıştır. Test için katı/süspansiyon oranı yaklaşık % 6 olacak şekilde 1,57 gr öğütülmüş bentonit numunesiyle, 25 g saf su yaklaşık 10 dk karıştırılır. Hazırlanan karışımdan bir şırınga yardımıyla 3 g çekilir ve önceden içerisine 15 ml % 3'lük H₂O₂, 0,5 ml 5

normal H_2SO_4 ve 10 ml saf su eklenmiş erlenmayer içine boşaltılır. Erlenmayer içindeki karışım, yaklaşık 10 dk ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde sıcaklık çok yüksek olmayacak şekilde ve yavaş devirde karıştırılıp kaynatılır. Kaynadıktan sonra erlenmayer karıştırıcı üzerinden alınır ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulur. Sonrasında hacmi 50 ml'ye tamamlanır. Soğumuş karışımın üzerine önceden hazırlanmış metilen mavisi (3,20 gr metilen mavisi ve 1000 ml 10^{-2} mol/lit saf su) karışımından dijital mezur yardımıyla 1 ml eklenir ve karıştırıcı üzerinde 1 dakika karıştırılır. Daha sonra karışımından cam çubuk yardımıyla 1 damla alınıp Sartorius 392 filtre kâğıdının üzerine damlatılır. Damla etrafında mavi bir hale oluşmamişsa 1 ml daha metilen mavisi karışıma eklenir ve 1 dk daha karıştırılır. Tekrar cam çubukla bir damla alınır ve kâğıda damlatılır. Bu işleme damlatılan damlanın etrafında mavi hale oluşana dek devam edilir. Mavi hale oluşuktan sonra harcanan metilen mavisi miktarı bulunup aşağıdaki katyon değişim kapasitesi hesabı yapılır.

Katyon değişim kapasitesi (KDK) 100 gr kuru numune için harcanan metilen mavisine eşdeğer miliekuvalent (mek) Na^{+} 'dur. 1 ml metilen mavisi de 0,01 mek'e eşittir. Şu halde yapılan deneyde kullanılan bentonit miktarını hesaplamak gerekir.

3 gr'lık numunenin alındığı karışımındaki bentonit miktarı. Deneyde harcanan metilen mavisi miktarı da 100'e bölünerek eşit olduğu meq Na^{+} hesaplanır. Bulunan bu meq Na^{+} değeri 0,177 gr bentonit için olduğundan 100 gr bentonit için olan değeri hesaplamak gerekir. Bu da hesaplanan meq Na^{+} değerinin 100 ile çarpılıp 0,177'ya bölünmesiyle bulunur ve bulunan değer numunenin katyon değiştirme kapasitesidir.

3.2.2.2 Tane Boyut Dağılımının Belirlenmesi

Tane boyut dağılımının belirlenmesi için Malvern marka Mastersizer-2000 cihazı kullanılmaktadır. Cam reaktör içinde dispersiyon ile yapılan zenginleştirme sonrası ve santrifüj sonrası, süspansiyon içersindeki bentonitin tane boyut dağılımı belirlenmiştir.

Katı-su karışımı doğrudan analizörün sirkülasyon beherinde karıştırılarak hazırlanmaktadır. Ölçüm için hazır hale getirilmiş olan su-katı karışımı, lazer ışın demetinin geçtiği hücreden güçlü bir pompa yardımıyla sistem içerisinde dönmektedir. Böylece ışın demeti tanecikler üzerinden geçerken kırınıma uğrayarak, enerjilerindeki değişimden parçacık tanecik büyüklüğü saptanmıştır. Bu amaçla cihazla beraber gelen geliştirilmiş bir yazılım programı kullanılmıştır. Birkaç ölçüm

yapılarak, yapılan ölçüm eğrileri üst üste çakışırsa örnek iyi dağıtılmış ve ölçümün iyi olduğu anlamına gelir.

3.2.3 Organofilik Bentonit Sentezi

İçerisinde belli miktarlarda İPA bulunan IPA-KAT karışımı bir beher içerisinde (KAT/çözelti oranı 0.05), 60°C sıcaklıkta 30-60 dk arasında suda çözülmemektedir. Daha sonra bu karışım 3 L'lik ceketli, cam KAT karıştırma reaktörüne beslenir. Beslenecek KAT miktarı, modifikasyonda kullanılacak olan bentonitin KDK'sına göre belirlenmiştir. İlk başta MBDTAK, DMDOAK ve DMBOAK ile farklı KAT oranlarında çalışılmıştır. Bu KAT'lar ile sentezlenen örneklerin toluenin reolojik özelliklerine etkileri viskozite üzerinden değerlendirilmiş ve optimum bir KAT oranı belirlenmeye çalışılmıştır. MBDTAK ve DMDOAK ile 1:1, 1:1.4, 1:1.8, 1:2 KAT oranlarında, DMBOAK kullanılarak ise 1:1, 1:1.4 KAT oranlarında deneyler yapılmıştır. Bu KAT'larla elde edilen sonuçlar ışığında diğer KAT'lar ile 1:1.8 KAT oranında modifikasyon işlemi yapılmıştır.

60 °C sıcaklıkta KAT çözeltisi, % 1'lik 4700 g bentonit süspansiyonun (santrifüj ile zenginleştirilmiş) bulunduğu 6 litrelik ceketli, cam modifikasyon reaktörüne yaklaşık 1 saatte beslenmektedir. Modifikasyon reaktöründeki karıştırma hızı 600 d/d, KAT reaktöründeki karıştırma hızı 300 d/d'dir. Beslemeden sonra modifikasyon işleminin tamamlanması için 1 saat süreyle deneye devam edilmiştir.

Modifikasyon tamamlandıktan sonra 15 dakika süren süzme işlemi ve 1/2 saat süren yıkama (1 L saf su) gerçekleştirilmiştir.

Yıkama işlemi tamamlanmış ürün 105 °C sıcaklıktaki etüvde kurumaya bırakılmıştır.

Bentone SD-1' ait tane boyut dağılımında tane boyutunun 45 mikronun altında olduğu belirlenmiştir. Nem içeriği yaklaşık %1'e düşen solvent bazlı bentonit Retsch RM 100 marka agat öğütücüde öğütülüp 45 mikronluk elekten elenmiştir. Santrifüj işlemine uğramayan zenginleştirilmiş bentonit de (%1.4 katı) aynı KAT tuzlarıyla, belirlenen optimum KAT oranlarında, aynı şartlarda ve yöntemle modifiye edilmiştir. MBDTAK 1:1.8, DMDOAK 1:1.6, DMBOAK 1:1, diğer KAT'lar ise 1:1.8 KAT oranında modifikasyon işleminde kullanılmıştır.

3.2.4. Karakterizasyon ve Analizler

3.2.4.1. Termo Gravimetrik Analiz

Ham Reşadiye bentoniti ve sentezlenen organo-bentonitlerin, termo gravimetrik analizleri, Perkin Elmer Pyris 1 model cihaz ile 950°C'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.2 FTIR Infrared Spektroskopisi

Ham Reşadiye bentoniti ve sentezlenen organo-bentonitlerin kimyasal yapılarının belirlenebilmesi için Perkin Elmer Instruments Spectrum 1 model cihaz ile FTIR spektrumları elde edilmiştir.

3.2.4.3 X Işınları Kırınımı (XRD) Analizi

Ham Reşadiye bentonitinin, zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin, organik katyonlar kullanılarak sentezlenen organo-bentonitlerin mineral yapılarını ve katman kalınlıklarını belirlemek amacıyla XRD analizi, SHIMADZU XRD-6000 cihazı ile Cu X-Işını tüpü kullanılarak yapılmıştır.

3.2.4.4 X-Işınları Floresans (XRF) Analizi

Ham ve zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitlerinin yarı kantitatif element analizleri Philips PW-2404 model Dalgaboyu dağılımlı X-Işını Floresan Spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

3.2.4.5 Azot Tayini

Organo-Bentoniti süzme işlemi sonrasında filtrat çözeltisi, azot tayini için TÜBİTAK-MAM Çevre Enstitüsü'nde bulunan Gerhardt Vapodest model azot tayin cihazına verilmiştir. Elde edilen sonuca göre bentonitin yapısına girebilen organik tuz miktarı belirlenmiştir.

3.2.4.6 Viskozite Sonuçları

Sentezlenen organo-bentonitler, Philips marka mikserde organo-bentonit/karışım oranı 0.04 olacak şekilde Toluen içerisinde 2 dakika süreyle orta hızda karıştırılmıştır. Dağıtma (dispersiyon) işlemi gerçekleştikten sonra Fann 35SA model fan viskozitemetrede 4 farklı karıştırma hızında (100 d/d, 200 d/d, 300 d/d, 600 d/d) organo-bentonit katkılı toluenin viskozite değerleri belirlenmiştir.

3.2.4.7 SEM

JSM 6335F marka Sem cihazı ile zenginleştirilmiş bentonitin ve DMDOAK-organo bentonitinin elektron mikroskop resmi çekilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada Reşadiye Bentoniti, çeşitli kuaterner amonyum tuzları ile farklı oranlarda modifiye edilerek, kuaterner amonyum tuzlarının bentonit üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.1 Nem Tayini ve KDK

Ham Reşadiye bentonitinden alınan örneğin nem içeriği % 8 olarak belirlenmiştir. Reşadiye bentonit örneği kurutulduktan sonra dış ortama bırakıldığında 24 saat içerisinde nem oranı %7-8 civarında olmaktadır. Bu yüzden % 8 nem içeriğine sahip ham numune, modifikasyon işlemlerinde kurutulmadan kullanılmıştır.

Dispersiyon işlemi ile zenginleştirme sonucu, 70 mek/100 g katyon değiştirme kapasitesine sahip Reşadiye bentonitinin katyon değiştirme kapasitesi 90 mek/100 g'a, santrifüj işleminden sonra ise bu değer 110 mek/100 g'a yükselmiştir. Dispersiyon işleminde ayrılan atığın KDK'sının 10 mek/100g'dan düşük olduğu, santrifüj atığının KDK'sının ise 55 mek/100g olduğu belirlenmiştir.

4.2 XRD ve XRF Sonuçları

Ham Reşadiye numunesinde gerçekleştirilen zenginleştirme işlemi sonucunda bentonit içeriğinde meydana gelen değişiklikleri belirleyebilmek için, çeşitli örnekler üzerinde XRD ve XRF analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1'de işlem görmemiş Reşadiye numunesinin XRD sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Ham Reşadiye numunesinin XRD sonuçları

Bulunan Bileşikler	PDF No
Montmorillonit, $\text{Na}_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	58-2013
Montmorillonit	29-1498
Kristobalit, SiO_2	39-1425
Kuvars, SiO_2	46-1045
Kalsit, CaCO_3	5-586
Magnetit, Fe_3O_4	19-629

XRD analizi sonucunda ham Reşadiye numunesinde en fazla bulunan maddenin Na-Montmorillonitin olduğu belirlenmiştir. 2. sırada görülen montmorillonitin PDF numarasına bakıldığında, bu maddenin de Na-Montmorillonit olduğu saptanmıştır. 58-2013 ile 29-1498 PDF numaralarına sahip iki montmorillonit arasındaki fark içerdikleri su moleküllerinin miktarından kaynaklanmaktadır. İlk sıradaki montmorillonit ısıtılmış montmorillonit olarak tanımlanırken, 2. sıradaki montmorillonit 4 molekül H₂O içermektedir. Bentonit numunesinde kil harici safsızlıklar da tespit edilmiştir.

Bentonitin ilk aşamadaki zenginleştirilmesi, sıcakta, su içersinde bentonit dağıtılması ve süspansiyonun elenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2’de elek üstünde kalan safsızlığın XRD sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Dağıtma sonrası bentonitten ayrılan safsızlığın XRD difraktogram eğrileri

Bulunan Bileşikler	PDF No
Feldispat	21-1276
Kalsit, CaCO ₃	5-586
İllite, (K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	26-911
Kuvars, SiO ₂	46-1045
Talk, Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	29-1493

Dağıtma sonrasında bentonitten ayrılan kısmın, ham örnekte de gözlenen kalsit ve kuvars gibi minerallerin yanısıra ham numunenin XRD sonuçlarında gözlenemeyen illit, talk ve feldispat gibi mineralleri de içerdiği Çizelge 4.2’de görülmektedir. Bir başka kil türü olan illit, kil yapısında da bulunabilen Mg ve Si gibi elementleri içeren talk ve Na içeren feldispat, ham numunenin XRD sonucunda ayırt edilememiş ve montmorillonit içerisinde sayılmıştır.

Çizelge 4.3’te santrifüj ile zenginleştirme sonrası ağır fazda kalan, bir başka deyişle bentonit içeriğinden ayrılan bileşiklerin listesi verilmiştir. Santrifüj işlemi ile kuvars, kalsit ve feldispat gibi bileşiklerin yanında, kristobalit ve magnetit de sistemden uzaklaştırılmıştır. Santrifüj işlemi ile birlikte ayrılan safsızlıkların içerisinde dikkat çeken madde ise kalsiyum montmorillonittir. Ham XRD sonucunda bu mineral de tespit edilememiştir.

Çizelge 4.3 : Santrifüj işlemi sonrası bentonitten ayrılan safsızlığın XRD difraktogram eğrileri

Bulunan Bileşikler	PDF No
Kuvars, SiO ₂	46-1045
Kristobalit, SiO ₂	39-1425
Montmorillonit Ca _{0.2} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O	13-135
Kalsit, CaCO ₃	5-586
Feldispat	21-1276
Magnetit, Fe ₃ O ₄	19-629

Çizelge 4.4'te 2 aşamalı zenginleştirme sonucu elde edilen bentonitin XRD sonucu verilmiştir.

Çizelge 4.4 : Zenginleştirilmiş Reşadiye numunesinin XRD difraktogram eğrileri

Bulunan Bileşikler	PDF No
Montmorillonit, Na _{0.3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .xH ₂ O	58-2013
Montmorillonit	29-1498
Kritobalit, SiO ₂	39-1425

Ham Reşadiye numunesinde XRD ile tespit edilen kuvars, kalsit, magnezit bileşikleri, zenginleştirilmiş Reşadiye numunesinin analiz sonucunda gözükmemektedir. Yapıda gözükse de, santrifüj işlemi ile bentonitten en fazla miktarda ayrılan 2. safsızlığın kristobalit olduğu unutulmamalıdır (Çizelge 4.3). Talk, illit, feldispat ve Ca-Montmorillonitin ne oranda uzaklaştırıldığını yalnızca XRD sonuçlarına bakılarak anlaşılması güç gözükmemektedir.

Çizelge 4.5'te ham ve 2 aşamada zenginleştirilmiş Reşadiye numunesinin XRF sonuçları element bazında verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Ham Reşadiye numunesinin XRF sonucu

Element	Ham (%)	Zenginleştirilmiş
Al	10.716	12.092
Ba	0.082	-
Ca	2.904	0.623
Fe	2.906	3.384
K	0.983	0.342
Mg	1.656	1.624
Mn	0.101	0.023
Na	1.239	1.588
Nb	0.001	-
O	48.637	49.405
P	0.045	-
Pb	0.004	0.005
Rb	0.007	-
S	0.115	0.311
Si	30.289	30.462
Sr	0.058	0.033
Ti	0.211	0.067
V	0.004	0.012
Zn	0.011	0.012
Zr	0.33	0.0125

Çizelge 4.5'e bakıldığında zenginleştirme sonrası, Al ve Na yüzdesinde artış olduğu görülmektedir. Si ve O yüzdeleri, bu iki elementi içeren bazı maddelerin sistemden uzaklaştırılmasına karşın çok fazla değişmemiştir. Bu durum Na-Montmorillonit oranının artışı göstermektedir. Ca yüzdesinin %2.9'dan %0.623'e düşmesi yüksek oranda kalsit ve Ca-Montmorillonitin sistemden uzaklaştırıldığını göstermektedir. Zenginleştirme sonucu %50 civarında kütle kaybı olduğu göz önüne alınırsa Ca yüzdesinin 0.623'e gerilemesi Ca elementinin kütle kaybının % 80 civarında olduğunu göstermektedir. Zenginleştirilmiş numunede yapılan XRD sonucunda kalsitin bulunmaması, bentonit yapısında az oranda kalan Ca elementinin, Ca-Montmorillonit kaynaklı olduğunu göstermektedir.

Kütlece K elementinin de %80'inin bentonit yapısından uzaklaştığı görülmektedir. K'nın kaynağı feldispat ve/veya illittir. İllitin dağıtma sonrası elek üstünde kaldığı ve santrifüj atığında gözükmediği düşünülürse geride kalan K elementinin –miktarı düşük seviyelerde olmakla birlikte- sistemde kalan feldispattan kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Mg elementinin yüzdesinde fazla bir değişiklik olmamıştır. Zenginleştirme ile kütle kaybı olduğu göz önüne alınırsa mevcut Mg kütlelerinde %50 azaldığı anlaşılmaktadır. Mg içeren talk bileşiği dağıtma atığında gözükürken, santrifüj

atığında gözükmemiş olması, talkın tamamının dağıtma işlemi ile atıldığını göstermektedir. Geride kalan Mg, montmorillonit mineralinin varlığını işaret etmektedir.

Daha önce de belirtildiği gibi KDK sonucunun zenginleştirilmiş numunede 110 mek/100 g'a kadar yükselmiş olması, montmorillonit harici safsızlıklarının tümüne yakınının bentonit yapısından uzaklaştırıldığının en büyük göstergesidir. Ca-Montmorillonitin de büyük oranda sistemden uzaklaştırıldığını XRD ve XRF sonuçları göstermektedir.

4.3 Zenginleştirilmiş Bentonit Numunesinin Tane Boyut Dağılımı

Dispersiyon işlemi ile su içerisinde dağıtılmış bentonit numunesinin tane boyut dağılımı ve santrifüj işlemi sonrası süspansiyon içerisindeki bentonit numunesinin tane boyut dağılımı Çizelge 4.6'de verilmiştir. İlk durumda, süspansiyondaki bentonit oranı %1.4 iken santrifüj sonrası bu oran %1'e düşmüştür.

Çizelge 4.6 : Zenginleştirilmiş bentonit numunelerinin tane boyut dağılımları

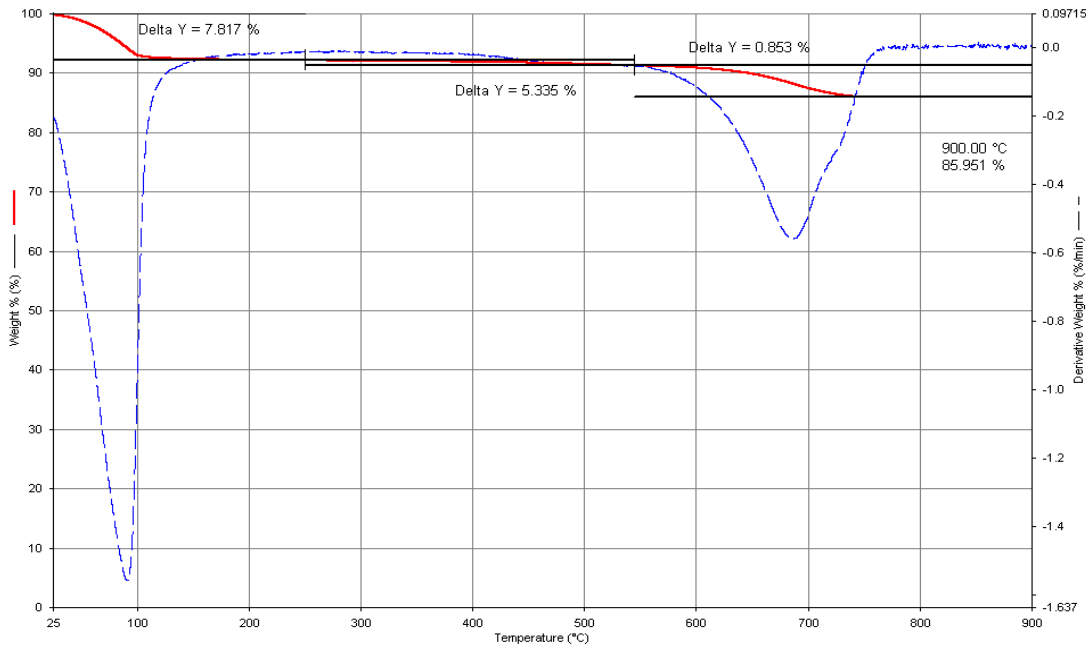
TANE BOYUTU	d(0,1)	d(0,5)	D(0,9)
<i>Dispersiyon (Dağıtma) sonrası</i>	2.568 μm	8.804 μm	18.83 μm
<i>Santrifüj sonrası</i>	0.082 μm	0.244 μm	0.981 μm

Tane boyutu dağılımı sonuçları incelendiğinde, su ile koloidal bir karışım oluşturabilen ham Reşadiye bentonitinin saflığı arttığında, süspansiyon içerisinde bulunan bentonitin tane boyutunun nano boyutlara kadar düştüğü görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi dispersiyon işlemi sonrası bentonit harici safsızlıklar ham bentonit yapısından uzaklaştırılırken , santrifüj işlemi ile kalsiyum bentonit de bentonit dışı safsızlıklar ile birlikte ağır faza geçmektedir. Çizelge 4.7' de görüldüğü gibi kalsiyum bentonitin ayrılması sonucu tane boyutları arasında oluşan fark belirgindir. Kalsiyum ve sodyum bentonitin beraber bulunduğu durumda ortalama tane boyut dağılımı 8.804 μm iken santrifüj sonrası bu değer 0.244 μm 'a düşmüştür. Bu durum sodyum ve kalsiyum bentonitin su içerisindeki davranışlarını açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Sonuç olarak KDK, XRD, XRF ve tane boyutu analizlerinden anlaşılabileceği gibi zenginleştirme sonucu yüksek saflıkta sodyum bentonit elde edilmiştir.

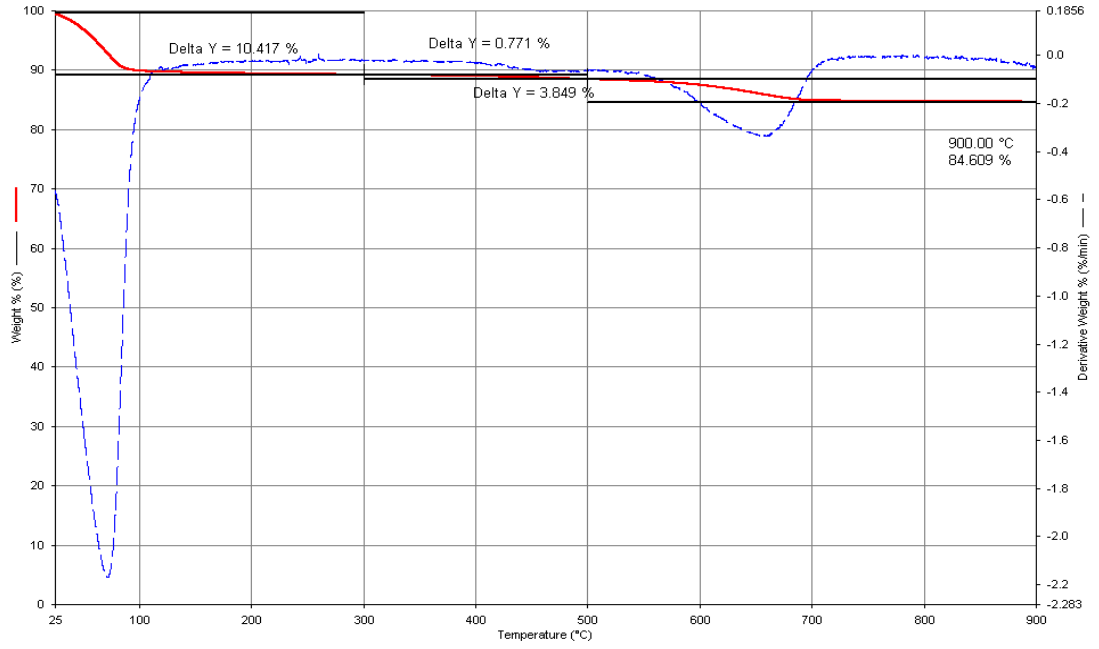
4.4 DTG/TGA Analiz Sonuçları

Ham Reşadiye bentonitinin, zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin, optimum KAT oranlarında MBDTAK, DMDOAK, DMBOAK ve ODDMEBAK (Geri kalan 7 KAT içinde en uzun zincire sahip KAT) kullanılarak sentezlenen organo-bentonitlerin ve Bentone SD-1 ticari ürününün DTG-TGA eğrileri Şekil 4.1-4.6’da verilmiştir. Diğer deneylere ait analiz sonuçları ise Ek A-1’de gösterilmiştir.

Analizleri gerçekleştirilen numunelerin DTG sonuçlarında 0-150 °C arasında görülen pik, kil minerallerinin tabakaları arasındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 650-850°C arasında $MgCO_3$ ve $CaCO_3$ gibi safsızlıklar ile OH iyonları yapıdan uzaklaşmıştır. Organobentonitlere ait ısıl analizlerinden elde edilen DTG eğrilerinde, 200 °C-400°C arasında görülen pik ise, amonyum tuzunun yapıya girdiğini ve karbonun yandığını göstermektedir.

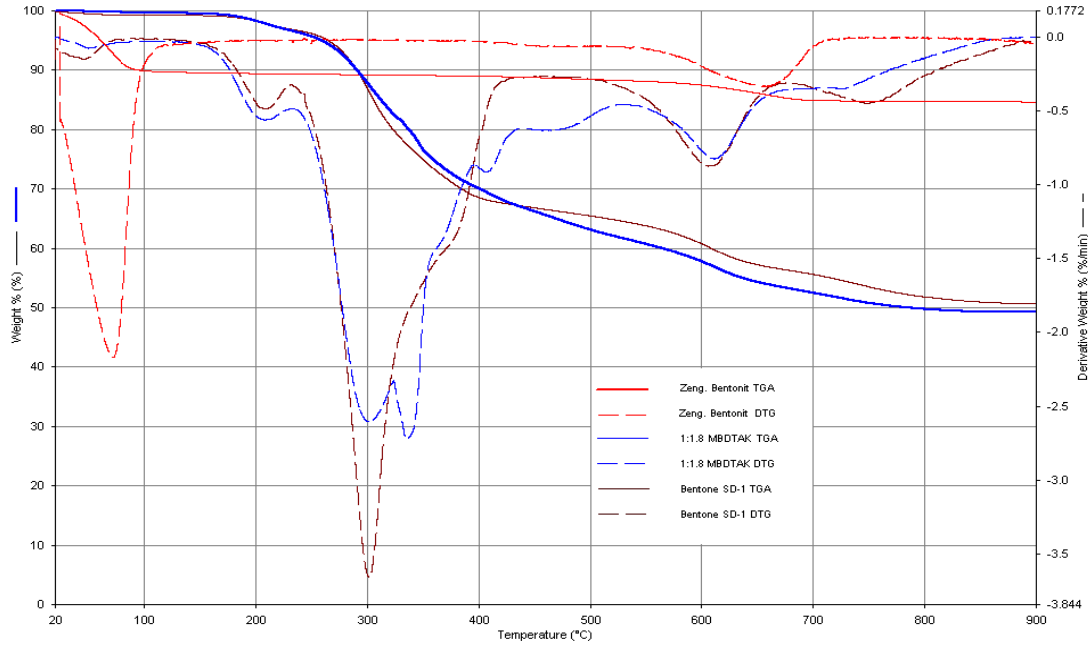


Şekil 4.1 : Ham Reşadiye bentonitinin DTG/TGA eğrileri



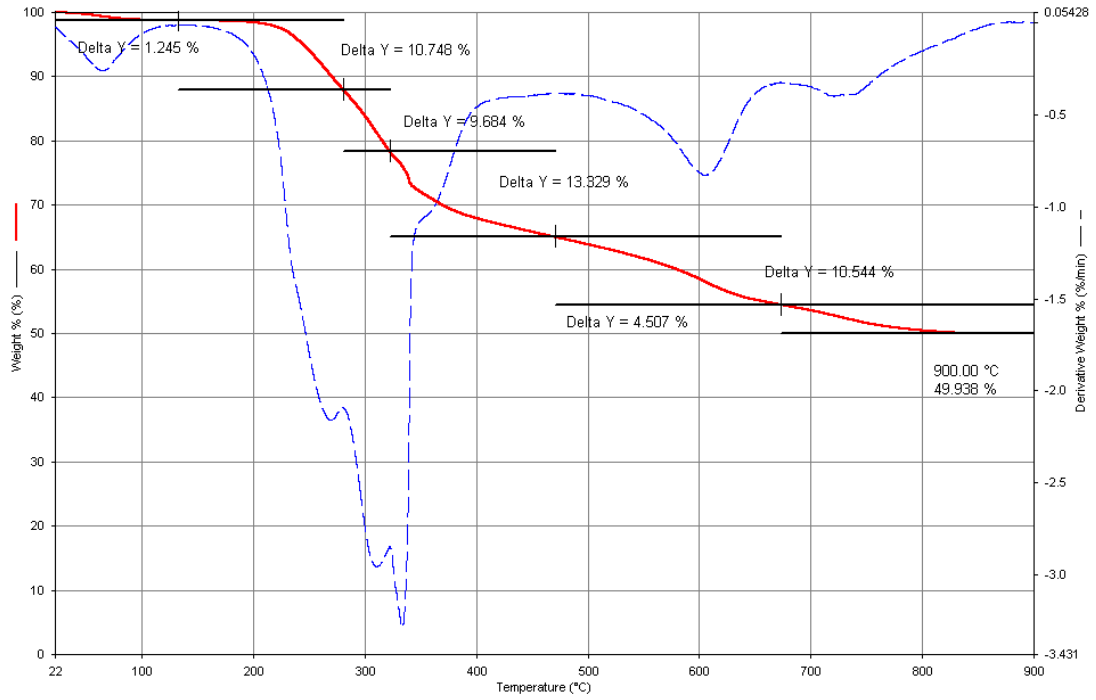
Şekil 4.2 : Zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin DTG/TGA eğrileri

Ham örneğin TG termogramına bakıldığında, 0-900°C arasında %18.45'lik kütle kaybı gözlenmiştir. Zenginleştirilmiş örnekte ise kütle kaybı, 100°C civarında yapıdan uzaklaştırılan nem oranı ham örneğine göre daha fazla olmasına rağmen % 15.39'a düşmüştür. Bu durum da safsızlıkların zenginleştirme ile giderildiğini göstermektedir. Nitekim 650°C-850°C civarında $MgCO_3$ ve $CaCO_3$ bileşiklerinin ayrıştığını düşündüğümüzde zenginleştirilmiş numunede belirtilen sıcaklık aralığındaki kütle kaybı daha az olmuştur. Organo-bentonitlerde ise kütle kaybı değeri artış göstermiştir.



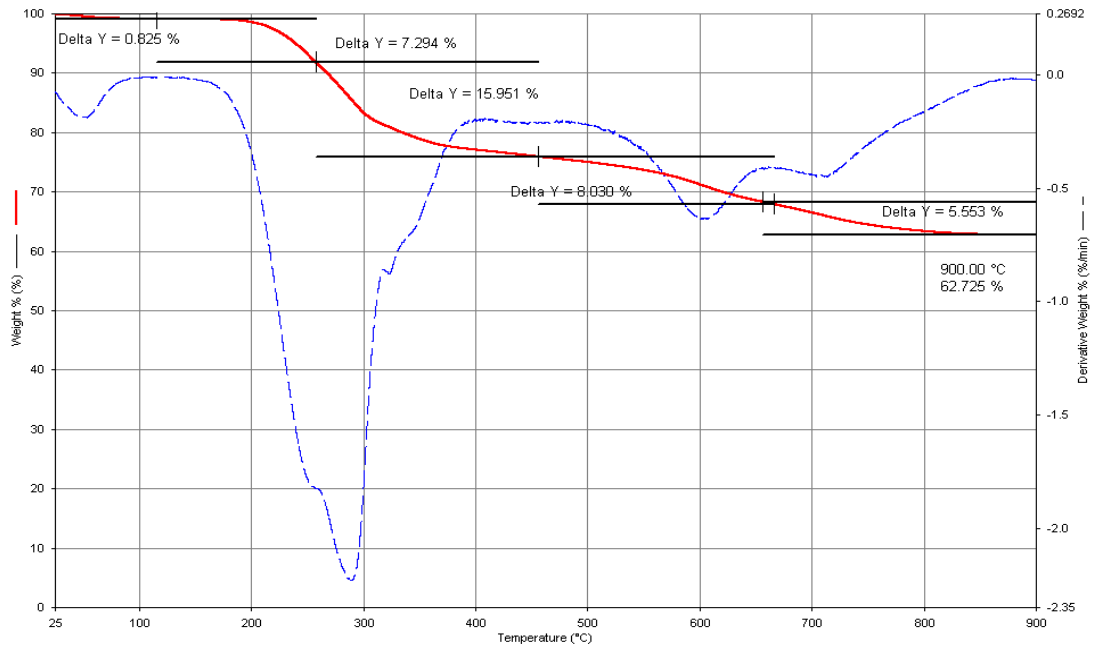
Şekil 4.3 : Zenginleştirilmiş bentonit ile 1:1.8 KAT oranında MBDTAK ile sentezlenen organo-bentonitin ve Bentone SD-1'in DTG/TGA eğrileri

MBDTAK organo bentonitinde %50.6'lık bir kütle kaybı gözlenmiştir. 0-100°C arasında nem kaybı gerçekleşmiştir. 300 °C'ye yakın noktalarda ise kütle kayıp hızı artmaya başlamıştır. Bu durum organik yapının göstergesidir. Bentone SD-1'e ait kütle kaybı % 49'32'dir. Bu çalışma kapsamında elde edilen kızdırma kayıpları, Bentone SD-1 ait kızdırma kayıplarıyla paralellik göstermektedir. Şekil 4.3'te de MBDTAK-organo bentoniti ile Bentone SD-1'in DTG/TGA eğrilerinin paralellik gösterdiği görülmektedir.



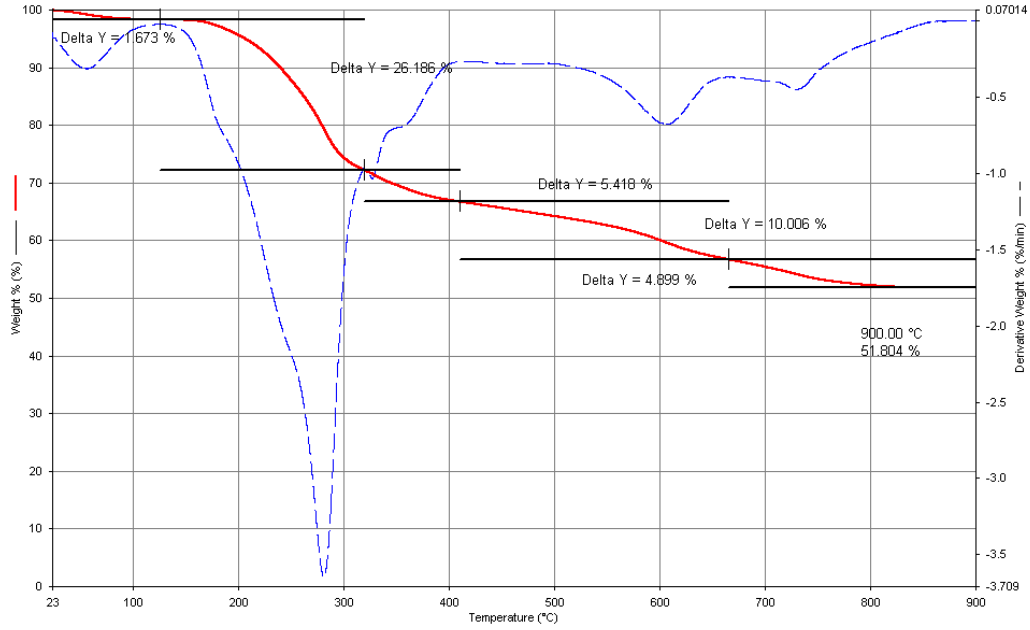
Şekil 4.4 : 1:1.6 KAT oranında DMDOAK ile sentezlenen organo-bentonitin DTG/TGA eğrileri

DMDOAK organo-bentonitin kütle kaybı % 50.06'dır. Daha az KAT oranında organik katyon katılmasına rağmen DMDOAK organo bentonitindeki kütle kaybının, MBDTAK organo bentonitinin kütle kaybına yakın olmasının sebebi, DMDOAK'nin molekül ağırlığının ve nem içeriğinin daha yüksek olmasıdır.



Şekil 4.5 : 1:1 KAT oranında DMBOAK ile sentezlenen organo-bentonitin DTG/TGA eğrileri

KAT oranının az olmasından dolayı kütle kaybı DMBOAK organo-bentonitinde %37.28'e kadar düşmüştür.



Şekil 4.6 : 1:1.8 KAT oranında ODDMEBAK ile sentezlenen organo - bentonitin DTG/TGA eğrileri

DDDMEBAK organo-bentonitinin kütle kaybı %48.2'dir. DDDMEBAK'ın molekül ağırlığıyla beraber düşünüldüğünde çıkan sonucun anlamlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7-4.8'da sentezlenen tüm organo bentonitlere ait kızdırma kayıpları gösterilmiştir.

Tüm bu sonuçlarda 100 °C civarında kaybedilen nem, kızdırma kaybı değerlerinden çıkarılmıştır. KDK değeri 110 mek/100g ve 90 mek/100g olan zenginleştirilmiş bentonitlerle yapılan çalışmaların sonuçları ayrı çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 4.7 : Kızdırma Kayıpları (KDK: 110 mek/100 g), %

KAT ORANI	1:1	1:1.4	1:1.6	1:1.8	1:2
MBDTAK	41	46.8	50.2	50.4	51.4
DMDOAK	38.6	42.8	48.8	50.6	50.8
DMBOAK	36.5	46.8	-	-	-
TMPAK	-	-	-	15.3	-
DDMEBAK	-	-	-	37	-
NADMEBAK	-	-	-	40	-
TDDMEBAK	-	-	-	42	-
HDDMEBAK	-	-	-	44.1	-
ODDMEBAK	36.5	-	-	46.8	-

KAT oranlarının ve kullanılan KAT'ların molekül ağırlıklarının artmasıyla birlikte kızdırma kayıpları da artmaktadır.

MBDTAK-organo bentonitinde, 1:1.6 ile 1:1.8 KAT oranında yapılan çalışmalar arasındaki kızdırma kaybı farkının az olmasının sebebi (1:1.8 ile 1:2 KAT oranları arasındaki farkın daha az olması beklenmektedir), 300-400 °C civarında kaybedilen tabakalar arası suyun, 1:1.6 KAT oranında organik katyon kullanılarak elde edilen örnekte daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. (Bkz. Şekil EK A-1)

DMDOAK-organo bentonitinde 1:1.8 KAT oranı ile 1:2 KAT oranında elde edilen sonuçlar birbirine yakın çıkmıştır. Bu durum, 1:1.8 KAT oranı üzerinde eklenen organik tuzun yapıya girmekte güçlük çektiğini göstermektedir.

DMBOAK organo-bentoniti, en yüksek viskozite değerini 1:1 KAT oranında verdiği için 1:1.4 KAT oranı üzerinde çalışma yapılmamıştır.

TMPAK ile 1:1.8 KAT oranında (optimum KAT oranı olarak kabul edilen değer) yapılan deneyde kızdırma kaybı %15.32 olarak bulunmuştur. (Bkz. Şekil EK A-1) TMPAK organo-bentoniti ile yapılan viskozite deneyinde örneğin viskoziteye etki edemediği görülerek TMPAK ile reolojiye ekyi edebilecek organofilik bentonit elde edilemediği anlaşılmış ve TMPAK kullanılarak başka bir deney yapmaya ihtiyaç duyulmamıştır.

Etil benzen gurubu içeren organo-bentonitlerin sentezinde kullanılan organik tuzların KAT oranları aynıdır (1:1.8) ancak kızdırma kayıplarının DDDMEBAK'tan ODDMEBAK'a doğru artmasının sebebi, molekül ağırlıklarının da aynı yönde artış göstermesinden dolayıdır.

Çizelge 4.8 : Kızdırma Kayıpları (KDK: 90 mek/100 g), %

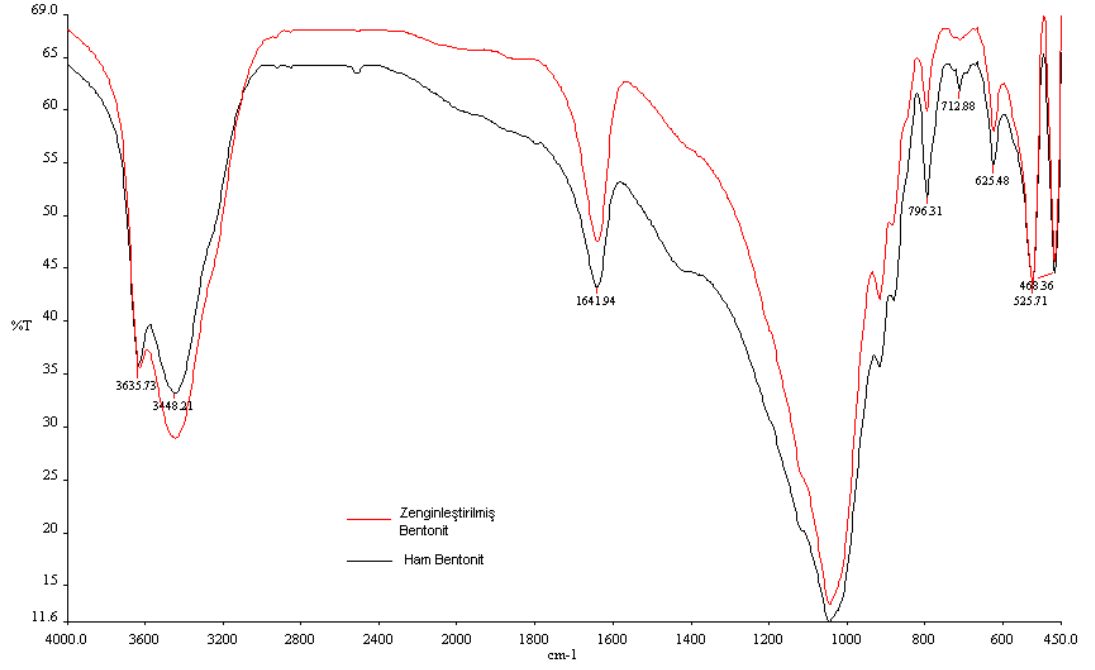
KAT ORANI	1:1	1:1.6	1:1.8
MBDTAK	-	47.4	47.4
DMDOAK		46	-
DMBOAK	35.2	-	-
TMPAK	-	-	-
DDDMEBAK	-	-	32.5
NADMEBAK	-	-	35.4
TDDMEBAK	-	-	37.1
HDDMEBAK	-	-	39.2
ODDMEBAK	-	-	41.8

Bentone SD-1 Ticari ürününün kızdırma kaybı, 100 °C civarında kaybedilen nem yüzdesi çıkarıldığında **%48.7** olarak bulunmuştur.

4.5 FTIR Analiz Sonuçları

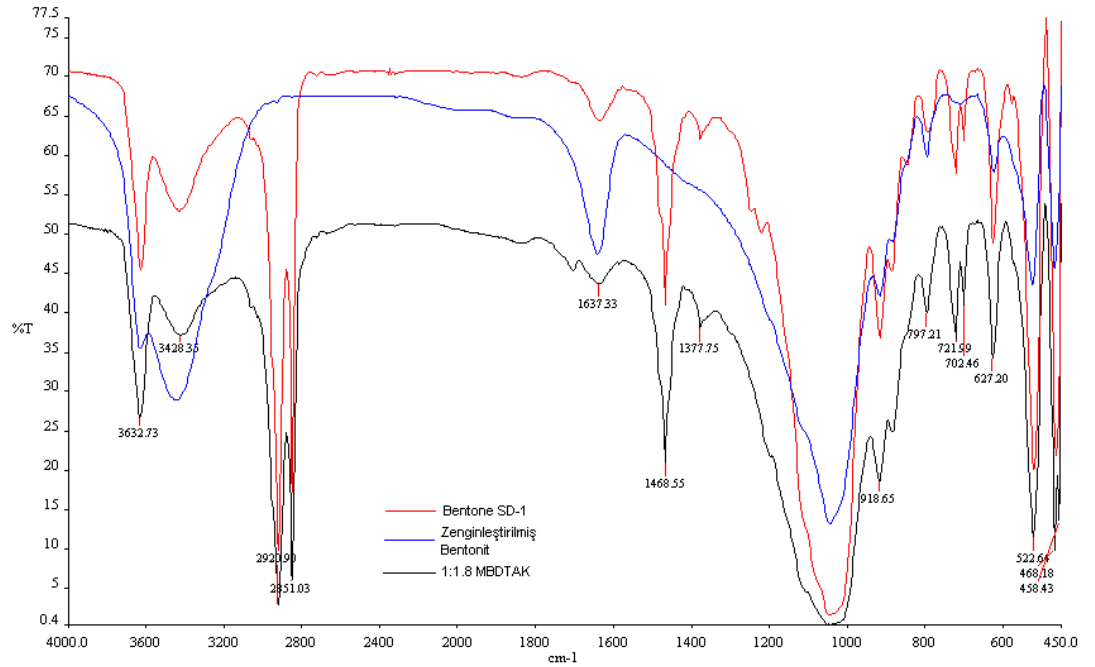
Ham numunenin, zenginleştirilmiş numunenin ve organobentonit örneklerinin yapılarının aydınlatılması için FTIR analizleri yapılmıştır. Ham Reşadiye bentonitinin, zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin, optimum KAT oranlarında MBDTAK, DMDOAK ve DMBOAK kullanılarak sentezlenen organo-bentonitlerin ve Bentone SD-1 ticari ürününün FTIR eğrileri Şekil 4.7-4.10'te verilmiştir. Diğer deneylere ait sonuçlar ise Ek A-2'de gösterilmiştir.

O-H esneme titreşim frekansı absorpsiyonları genelde 3700- 3400 cm^{-1} de görülmektedir. O-H bağı absorpsiyonları genellikle daha büyük dalga boylarında ve daha geniştir. Ham numunede görülmeyen ancak organo-bentonitlerde görülen 2950-2850 cm^{-1} civarındaki pikler C-H titreşimlerini göstermektedir. Oktahedral tabakaya ait olan 950-450 cm^{-1} aralığındaki piklerde belirgin bir değişim gözlenmemiştir.



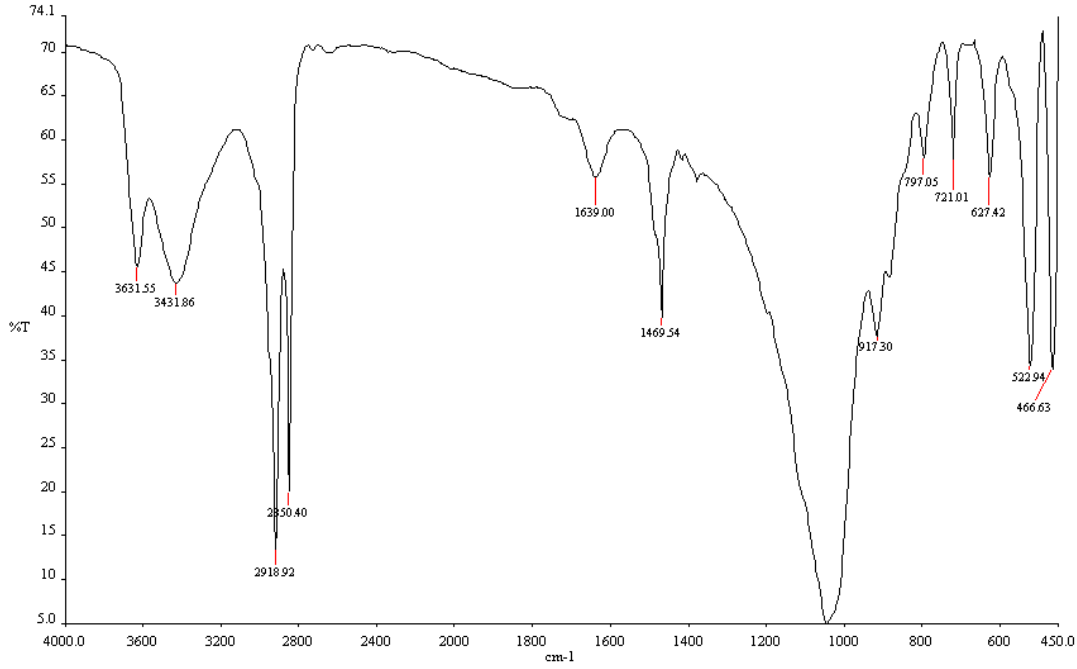
Şekil 4.7 : Ham ve zenginleştirilmiş Reşadiye numunesinin FTIR analizleri

Ham ve zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitlerinin FTIR sonuçları birbirine benzerlik göstermektedir ancak zenginleştirilmiş Reşadiye numunesine ait FTIR analizinde oktahedral tabakaya ait pik daha belirgin gözükmemektedir. (917.51 cm^{-1} dalga boyunda)

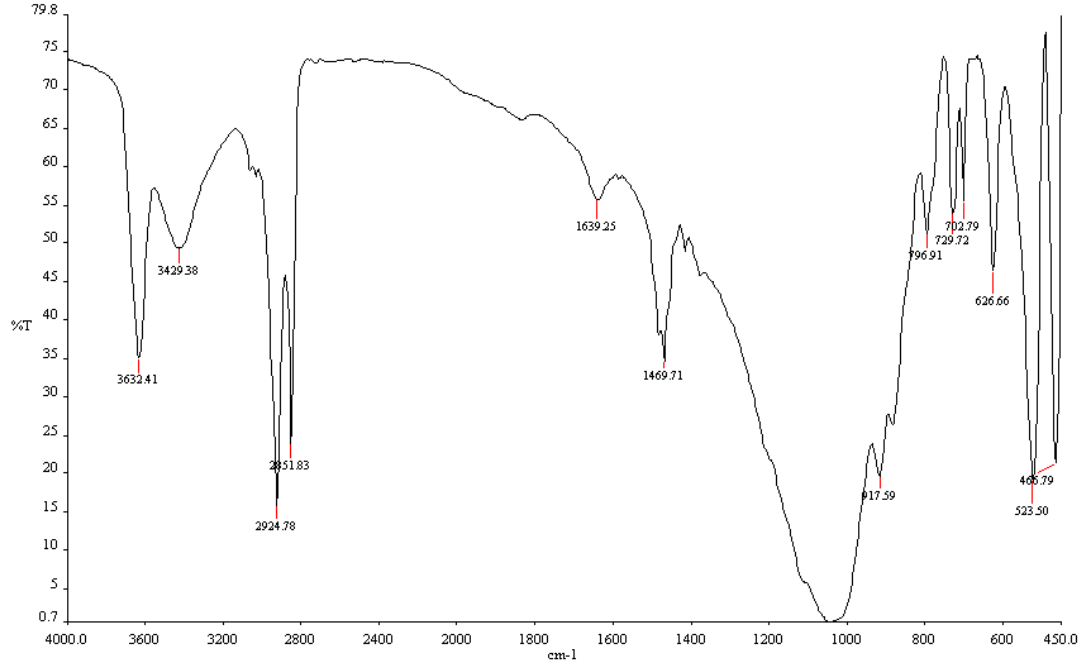


Şekil 4.8 : Zenginleştirilmiş Reşadiye bentoniti ile Bentone SD-1 ve 1:1.8 KAT oranında MBDTAK ile sentezlenen organo-bentonitin FTIR analizleri

Şekil 4.8 incelendiğinde Bentone SD-1 ile MBDTAK-organo bentonitini FTIR eğrileri paralellik göstermektedir. Her iki organo bentonit 2950-2850 cm⁻¹ ve 1470-1370 cm⁻¹ aralığında, zenginleştirilmiş bentonitte görülmeyen pikler vermektedir. 2950-2850 cm⁻¹ dalga boylarındaki piklerin metilen yapısını, 1470-1370 cm⁻¹ dalga boylarındaki piklerin H-C-H titreşimlerini gösterdiği göz önüne alındığında, organik yapının varlığı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.9 : 1:1.6 KAT oranında DMDOAK ile sentezlenen organo-bentonitin FTIR analizi



Şekil 4.10 : 1:1 KAT oranında DMBOAK ile sentezlenen organo-bentonitin FTIR analizi

Şekil 4.9 ve 4.10 incelendiğinde $2950-2750\text{ cm}^{-1}$ ve $1470-1370\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında görülen pikler, DMDOAK ve DMBOAK organo bentonitlerinin FTIR eğrilerinin kendi aralarında ve Bentone SD-1 ile uyuştuğunu göstermektedir. Sentezlenen diğer organo bentonitlerin EK A-2'deki FTIR analizlerine de bakılırsa, buradaki FTIR eğrilerinin de organo bentonite ait pikleri içerdiği görülmektedir.

4.6 Sentezlenen Organo-Bentonitlerin Filtrat Çözeltilisindeki Azot Tayini

Sonuçları

Modifikasyon işlemi için kullanılan kuaterner amonyum tuzlarının, bentonit yapısına girmeyen kısmını belirlemek için azot tayini yapılmış, buradan da modifikasyon reaktörüne beslenen KAT'ın, hangi oranda organo-bentonit yapısına yerleştiği belirlenmiştir. Çizelge 4.9-4.10'da sırasıyla ham ve zenginleştirilmiş bentonit yapısına giren KAT'ın, beslenen KAT'a oranı yüzde cinsinden verilmiştir. Sonuçlar ile ilgili yorumlar viskozite sonuçları bölümünde kızdırma kayıpları da göz önüne alınarak yapılacaktır. 110mek/100g ve 90 mek/100g KDK değerine sahip bentonitle yapılan deneylerin sonuçları birbirine yakın çıkmıştır. Elde edilen sonuçlarda KAT oranı arttıkça, yapıya giren KAT'ın beslenen KAT' a oranının azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.9 : Modifikasyona giren KAT yüzdesi (KDK 110 mek/100g)

KAT YÜZDELERİ (KDK:110mek/100g)					
KAT ORANI	1:1	1:1.4	1:1.6	1:1.8	1:2
MBDTAK	100	99,8	97,2	94,3	86,5
DMDOAK	100	99,9	98,5	95	86
DMBOAK	99,8	99,1	-	-	-
TMPAK	-	-	-	95	-
DDDMEBAK	-	-	-	89,6	-
NADMEBAK	-	-	-	40	-
TDDMEBAK	-	-	-	94	-
HDDMEBAK	-	-	-	97,7	-
ODDMEBAK	99,9	-	-	97,2	-

Çizelge 4.10 : Modifikasyona giren KAT yüzdesi (KDK 90 mek/100g)

KAT YÜZDELERİ (KDK:90 mek/100g)			
KAT ORANI	1:1	1:1.6	1:1.8
MBDTAK	-	-	94,6
DMDOAK		97,8	-
DMBOAK	99,6	-	-
TMPAK	-	-	-
DDDMEBAK	-	-	90,1
NADMEBAK	-	-	35,4
TDDMEBAK	-	-	93,3
HDDMEBAK	-	-	97
ODDMEBAK	-	-	97,5

4.7 Viskozite Sonuçları

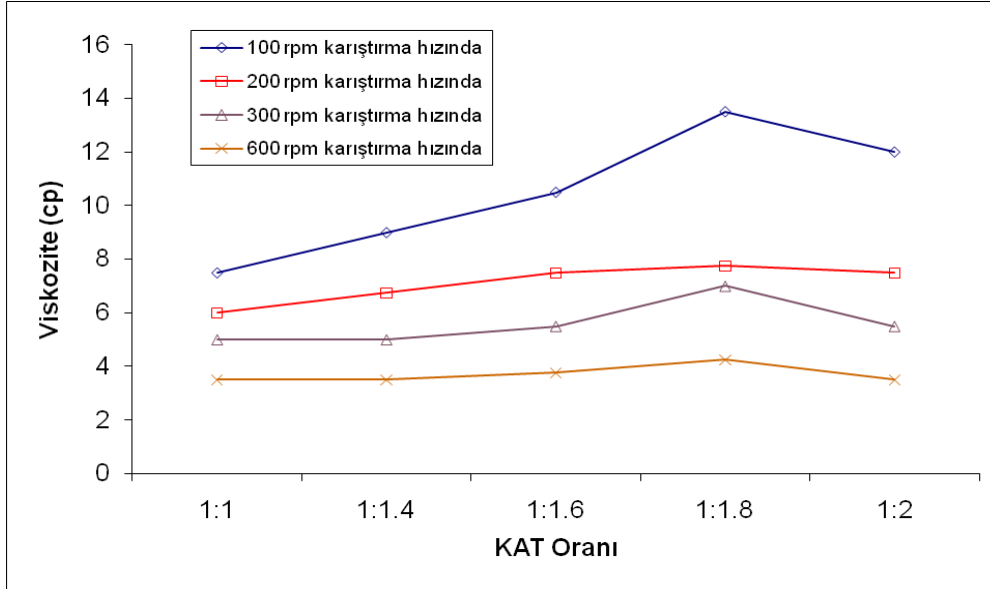
110 mek/100g ve 90 mek/100g KDK değerine sahip zenginleştirilmiş bentonitlerin modifikasyonu ile sentezlenen organo-bentonit örnekleri toluene katılmıştır. 4 farklı karıştırma hızında elde edilen viskozite değerleri, modifikasyon işleminde bentonit yapısına girebilen KAT yüzdesi ve kızdırma kayıplarıyla birlikte sırasıyla Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12’de belirtilmiştir.

Çizelge 4.11 : KDK 110 mek/100g bentonit ile sentezlenen organo-bentonitlere ait viskozite sonuçları

Organo-Bentonitler	Visk. 100d/d	Visk. 200d/d	Visk. 300d/d	Visk. 600d/d	KAT Yüzdesi	Kızdırma Kaybı(%)
MBDTAK O.B. (1:1)	7.5 cp	6.0 cp	5.0 cp	3.5 cp	100.0	41
MBDTAK O.B. (1:1.4)	9.0 cp	6.8 cp	5 cp	3.5 cp	99.8	46.8
MBDTAK O.B. (1:1.6)	10.5 cp	7.5 cp	5.5 cp	3.8 cp	97.2	50.2
MBDTAK O.B. (1:1.8)	13.5 cp	7.8 cp	7 cp	4.3 cp	94.3	50.4
MBDTAK O.B. (1:2)	12.0 cp	7.5 cp	5.5 cp	3.5 cp	86.5	51.4
DMDOAK O.B. (1:1)	7.5 cp	6.0 cp	4.5 cp	3.0 cp	100.0	38.6
DMDOAK O.B. (1:1.4)	9.0 cp	6.0 cp	5.0 cp	3.0 cp	99.9	42.8
DMDOAK O.B. (1:1.6)	12.0 cp	7.5 cp	6.0 cp	3.5 cp	98.5	48.8
DMDOAK O.B. (1:1.8)	12.0 cp	7.5 cp	5.5 cp	3.5 cp	95.0	50.6
DMDOAK O.B. (1:2)	12.0 cp	7.5 cp	5.5 cp	3.5 cp	86.0	50.8
DMBOAK O.B. (1:1)	33.0 cp	18.8 cp	14.0 cp	9.0 cp	99.8	36.5
DMBOAK O.B. (1:1.4)	13.5 cp	8.3 cp	6.5 cp	4.3 cp	99.1	46.8
TMPAK O.B. (1:1.8)	-	-	-	-	99.1	15.32
DDMEBAK O.B. (1:1.8)	10.5 cp	7.5 cp	5.5 cp	3.8 cp	91.0	36.9
NADMEBAK O.B. (1:1.8)	9.0 cp	6.8 cp	5.0 cp	3.5 cp	89.6	40.0
TDDMEBAK O.B. (1:1.8)	12.0 cp	7.5 cp	5.5 cp	3.5 cp	94	42.0
HDDMEBAK O.B. (1:1.8)	9.0 cp	6.0 cp	5.0 cp	3.3 cp	97.7	44.1
ODDMEBAK O.B. (1:1)	6.0 cp	3.8 cp	3.5 cp	2.8 cp	99.9	36.4
ODDMEBAK O.B. (1:1.8)	9.0 cp	6.0 cp	5.0 cp	3.3 cp	97.2	46.8

MBDTAK ile yapılan denemelerde en yüksek viskozite değerine, 1:1.8 KAT oranında ulaşılmıştır. 1:1.4 KAT oranından sonra modifikasyonda kullanılabilen KAT'ların yüzdesi düşmeye başlamıştır. 1:1.8 ve 1:2 KAT oranında sentezlenen

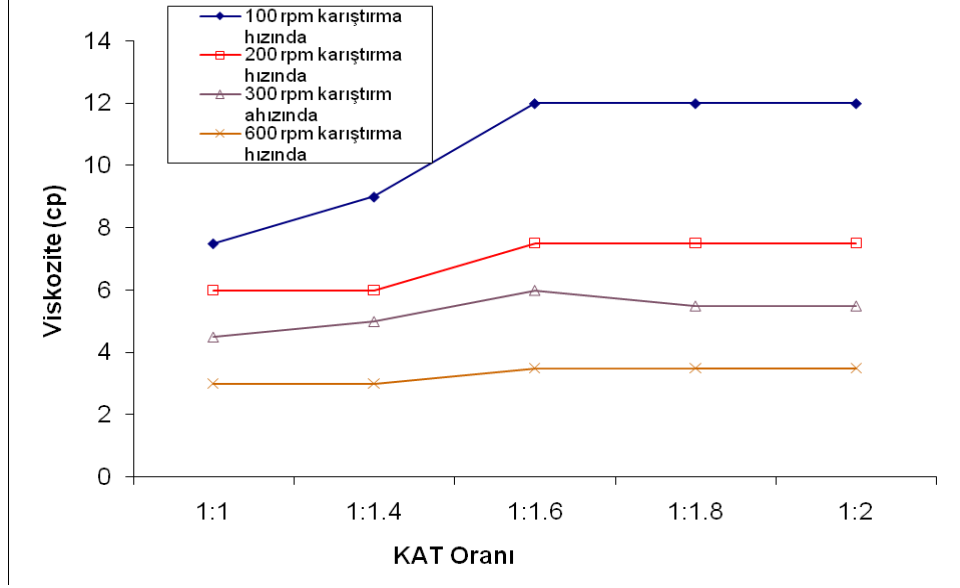
örneklerin KAT yüzdesi incelendiğinde, yapıya giren organik katyonun yaklaşık 1:1.7 KAT oranında olduğu görülmektedir. ($1.8 \cdot 0.943 = 1.70$, $2 \cdot 0.865 = 1.73$) Kızdırma kaybının, 1:2 KAT oranında artmış olmasına rağmen viskozite değerinin düşüşü bentonit yapısına girmediği halde sistemde bulunan KAT'ın göstergesidir. KAT oranı, KAT yüzdesi ile çarpıldığında elde edilen sonuçlar da bu durumu desteklemektedir. ($1.73 > 1.70$) Bir başka deyişle bentonitin yapıya dahil edebileceği maksimum KAT miktarı, 1:1.7 KAT oranına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.11 : MBDTAK viskozite sonuçları

Grafikte görüldüğü gibi 1:1.8 KAT oranında viskozite değerleri en yüksek noktaya ulaşmaktadır.

DMDOAK ile yapılan deneylerde ise 1:1.6 KAT oranının üstünde organik katyon eklendiğinde toluen viskozitesinin değişmediği gözlenmiştir. KAT oranı ile KAT yüzdelerini çarptığımızda bentonit yapısına giren KAT'ın en fazla 1:1.7 KAT oranı civarında olduğu görülmektedir. KAT 1:1.8 oranı için bu değer 1.71, KAT 1:2 oranı için ise 1.72 dir. Bu iki oranda yapılan çalışmalar sonucundaki kızdırma kayıpları da birbirine çok yakındır. 1:1.6 ve 1:1.8 KAT oranında elde edilen organofilik bentonitlerin kızdırma kayıpları arasındaki farkın ise 1:1.8 ile 1:2 KAT oranında sentezlenen örnekler için kızdırma kayıpları arasındaki farktan çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, 1:1.6 KAT oranından sonra organik katyonun, bentonit yapısına girmeye devam ettiğini ancak viskozite değerini etkileyemediğini göstermektedir.



Şekil 4.12 : DMDOAK viskozite sonuçları

Şekil 4.12'deki grafikte görüldüğü gibi 1:1.6 KAT oranında viskozite değerleri sabit bir değere ulaşmaktadır.

Organik katyon olarak DMBOAK'nin kullanıldığı durumda, KAT 1:1.4 oranında viskozite değerinde ciddi bir düşüş olmuştur. Kızdırma kaybı, 1:1.4 KAT oranında sentezlenen örnekte 1:1 KAT oranında sentezlenen örneğe göre daha yüksektir. KAT yüzdelерinde ise önemli bir fark gözükmemektedir. Tüm bu sonuçlar ışığında, 1:1.4 KAT oranında modifikasyon yapıldığında, KAT 1:1 oranı üzerindeki organik tuzun bentonit yapısına giremediği ancak süzme ve yıkama işlemiyle de sıvı faza geçirilemediği ve sistemden uzaklaştırılamadığı anlaşılmıştır.

Etil benzil zinciri içeren kuaterner amonyum tuzları ile sentezlenen organo bentonitlerin katkı maddesi olarak kullanıldığı durumda viskozite sonuçları birbirine yakın çıkmıştır. Kuaterner amonyum tuzlarının karbon sayıları arttıkça, beklenen durumun aksine viskozite değerlerinde az miktarda düşüş olmuştur. 1:1.8 KAT oranının aşırı olması ve modifikasyona girmeyen KAT'ların süzme ve yıkama ile sistem dışına çıkarılamamış olması ihtimaline karşı en uzun karbon zincirine sahip olan ve modifikasyonda kullanılabilen KAT yüzdesi en yüksek olan ODDMEBAK ile 1:1 KAT oranında bir deney daha yapılmıştır.

1:1 KAT oranında yapılan deney sonucunda viskozite değerinin 1:1.8 KAT oranında yapılan deneye göre daha düşük çıktığı görülmüştür. Bunun sonucunda etil benzil grubu içeren KAT'lar ile yapılan modifikasyon sonucu elde edilen organo-

bentonitlerin yaklaşık KAT 1:1.8 oranında en yüksek viskozite değerlerine ulaştığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.12 : KDK 90 mek/100g bentonit ile sentezlenen organo-bentonitlere ait viskozite sonuçları

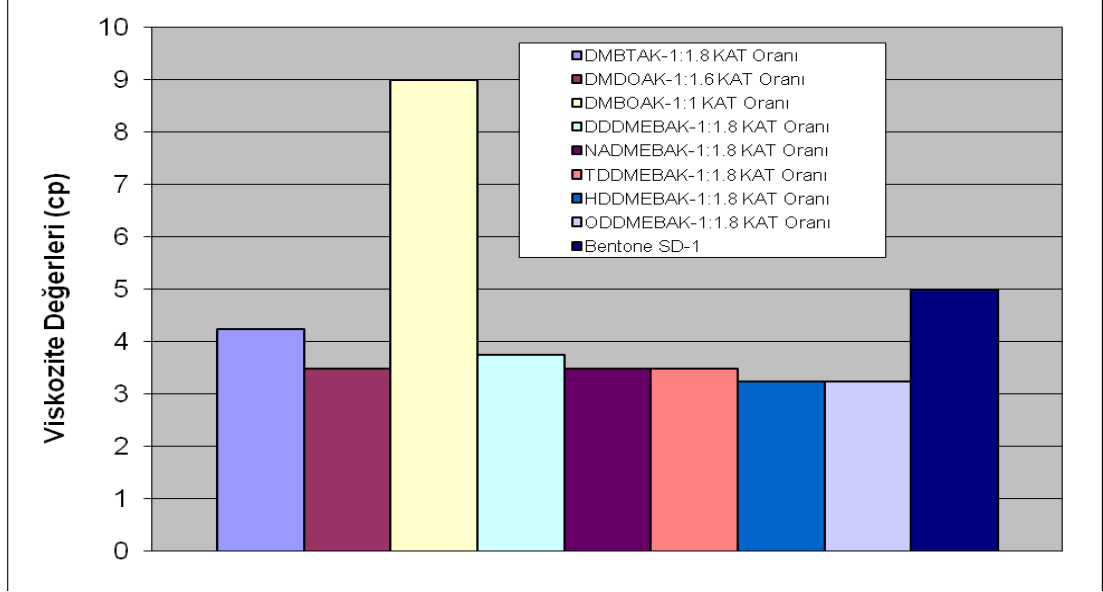
Organo-Bentonitler	Visk. 100d/d	Visk. 200d/d	Visk. 300d/d	Visk. 600d/d	KAT Yüzdesi	Kızdırma Kaybı(%)
MBDTAK O.B. (1:1.8)	9.0 cp	6.0 cp	5.0 cp	3.5 cp	94.6	47.4
DMDOAK O.B. (1:1.6)	9.0 cp	6.0 cp	4.0 cp	2.0 cp	97.8	46.0
DMBOAK O.B. (1:1)	27.0 cp	15.0 cp	10.0 cp	7.0 cp	99.6	26.6
DDMEBAK O.B. (1:1.8)	6.0 cp	4.5 cp	4.0 cp	2.5 cp	90.6	32.5
NADMEBAK O.B. (1:1.8)	6.0 cp	4.5 cp	3.0 cp	2.5 cp	90.1	35.4
TDDMEBAK O.B. (1:1.8)	6.0 cp	4.5 cp	4.0 cp	2.5 cp	93.3	37.1
HDDMEBAK O.B. (1:1.8)	6.0 cp	4.5 cp	4.0 cp	2.5 cp	97.0	39.2
ODDMEBAK O.B. (1:1.8)	6.0 cp	4.5 cp	4.0 cp	2.0 cp	97.2	41.1

Çizelge 4.13'te Bentone SD-1 ticari ürününün katkı maddesi olarak kullanılması durumunda viskozite değerleri ve kızdırma kayıp yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 4.13 : Bentone SD-1 viskozite sonuçları

BENTONE SD-1 VİSKOZİTE SONUÇLARI	
100 d/d (cp)	15.0
200 d/d (cp)	10.5
300 d/d (cp)	8.0
600 d/d (cp)	5.0
Kızdırma Kaybı %	48.7

Şekil 4.13'te Bentone SD-1 ticari ürününün ve 110mek/100g KDK değerine sahip zenginleştirilmiş bentonit kullanılarak sentezlenen organo bentonitlerin optimum KAT oranında sağladıkları viskozite değerleri (600 d/d karıştırma hızında) verilmiştir



Şekil 4.13 : Ticari Bentone SD-1 ürününe ve sentezlenen organo-bentonitlere ait viskozite değerleri (600 d/d karıştırma hızında, 110 mek/100 g KDK'ya sahip Na-montmorillonit kullanılarak)

Grafikteki sonuçlara bakıldığında, MBDTAK ve DDDMEBAK organofilik bentonitleri ile Bentone SD-1'in sağladığı viskoziteye yaklaşılmıştır. Ancak DMDOAK dışındaki organik tuzların ve reolojik davranışların incelendiği tolüenin, aromatik yapıda olduğu göz önüne alınırsa (Bentone SD-1 alifatik yapıdadır) etil benzil içeren organik tuzlar (DDDMEBAK, NADMEBAK, TDDMEBAK, HDDMEBAK, ODDMEBAK) kullanılarak sentezlenen ürünlerin viskoz etkileri, bazı alifatik bazlı organik sıvılarda çok düşük kalabilir. Bu durumda MBDTAK kullanıldığında elde edilen viskozite değerleri de, her ne kadar etil benzil içeren organo bentonitlerin sağladığı viskozite değerlerinden daha yüksek ise de alifatik ağırlıklı sıvılarda etkiyi göstermeyebilir. Aromatik bazlı sıvılarda ise bu viskozite değerleri belli bir anlam içermektedir. Alifatik DMDOAK ile elde edilen viskozite değerlerinin, alifatik ağırlıklı sıvılarda benzil halkası içeren tuzlar ile sentezlenen ürünlerin sağlayacağı viskozite değerlerinden daha iyi olacağı öngörülmektedir. Yine de Bentone SD-1'in tolüenin viskozitesinde oluşturduğu etki, DMDOAK ile tam olarak sağlanamamıştır.

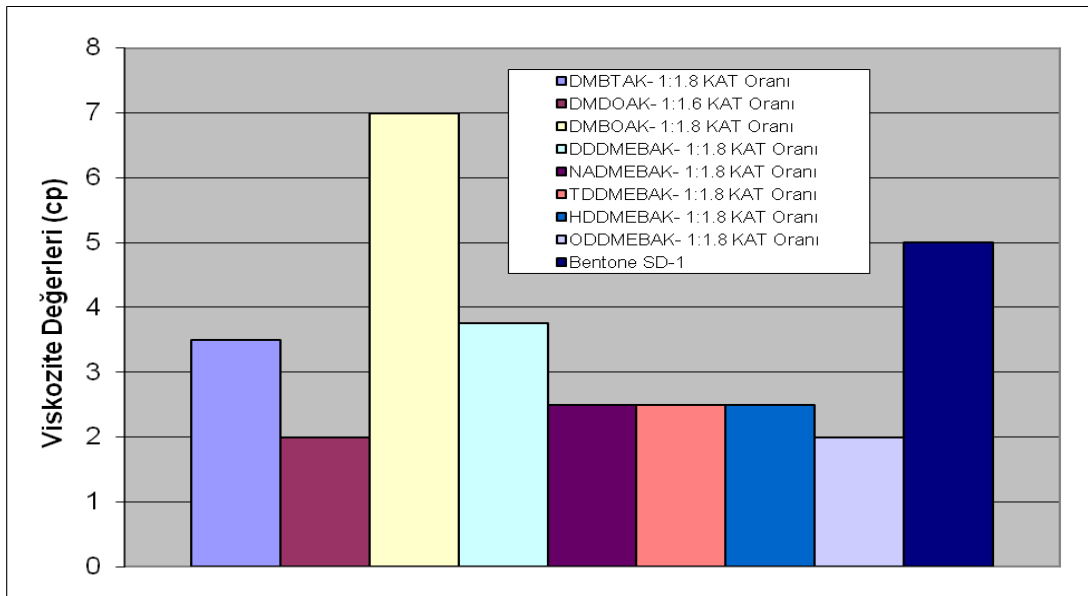
Katkı maddesi olarak DMBOAK-organo bentonitinin kullanıldığı durumda ise tolüenin viskozite değeri, Bentone SD-1'in kullanıldığı durumdaki viskozite değerinden çok daha yüksektir. 1:1 gibi düşük bir KAT oranında bu sonuca ulaşılmış

olması, organo-bentonitlerin sıvı reolojisini etkilemesinde organik madde miktarı dışında başka etkenlerin de rol oynadığını göstermektedir.

Etil benzil içeren organik tuzlar kullanılarak sentezlenen organo-bentonitlerde viskozite değerlerinin düşük kalmasının, benzene etil grubunun bağlanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Normal şartlar altında uzun zincirdeki karbon sayısı arttıkça viskozite değerlerinin yükselmesi beklenirken, etil benzil içeren grupların varlığında karbon sayısının fazlalığı viskozite değerlerini olumlu yönde değiştirememiştir. Ancak modifikasyonda kullanılabilen KAT yüzdelere bakıldığında, yüksek karbonlu etil benzil grubu içeren KAT'ların bentonit yapısına daha çok girdiği gözlenmiştir.

Şekil 4.17'de, 90 mek/100g KDK'ya sahip zenginleştirilmiş bentonit kullanılarak elde edilen viskozite sonuçları görülmektedir.

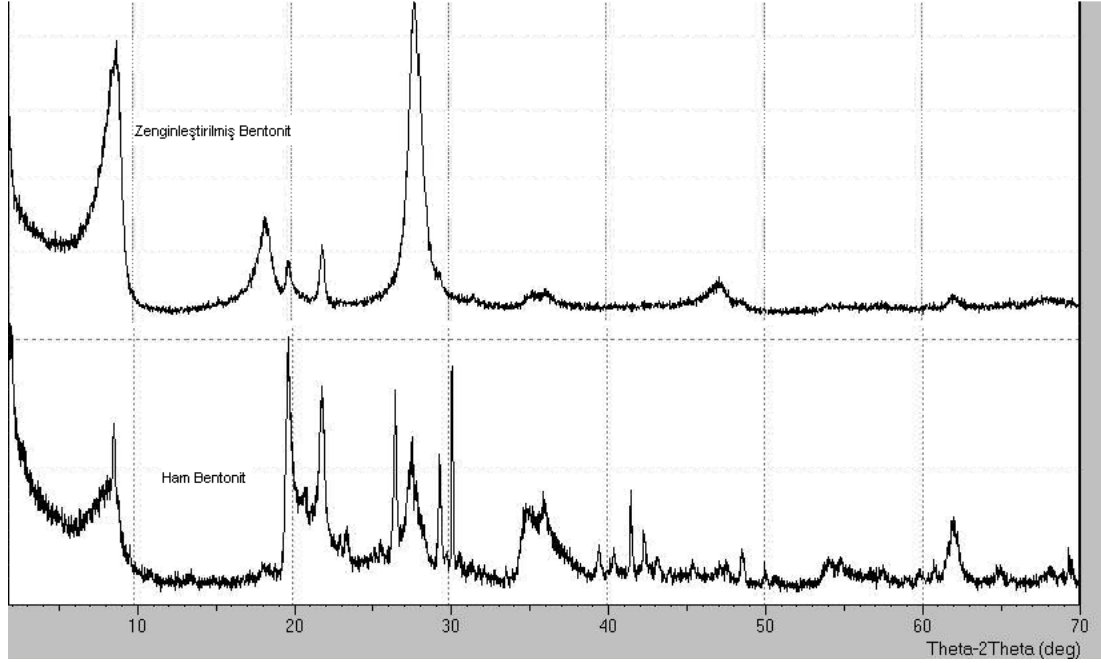
Zenginleştirme sırasında santrifüjün kullanılmasının ek bir maliyet olacağı göz önüne alındığında aşağıda verilen viskozite değerlerinin de kullanım alanı gerekliliklerinin daha düşük olduğu alanlarda bir anlam taşıyacağı düşünülmektedir. Nitekim SD-1 haricinde başka ticari ürünlerin özelliklerine bakıldığında bu durum gözükmemektedir. (EK A.3)



Şekil 4.14 : Ticari Bentone SD-1 ürününe ve sentezlenen organo-bentonitlere ait viskozite değerleri (600 d/d karıştırma hızında, 90 mek/100 g KDK'ya sahip Na-montmorillonit kullanılarak)

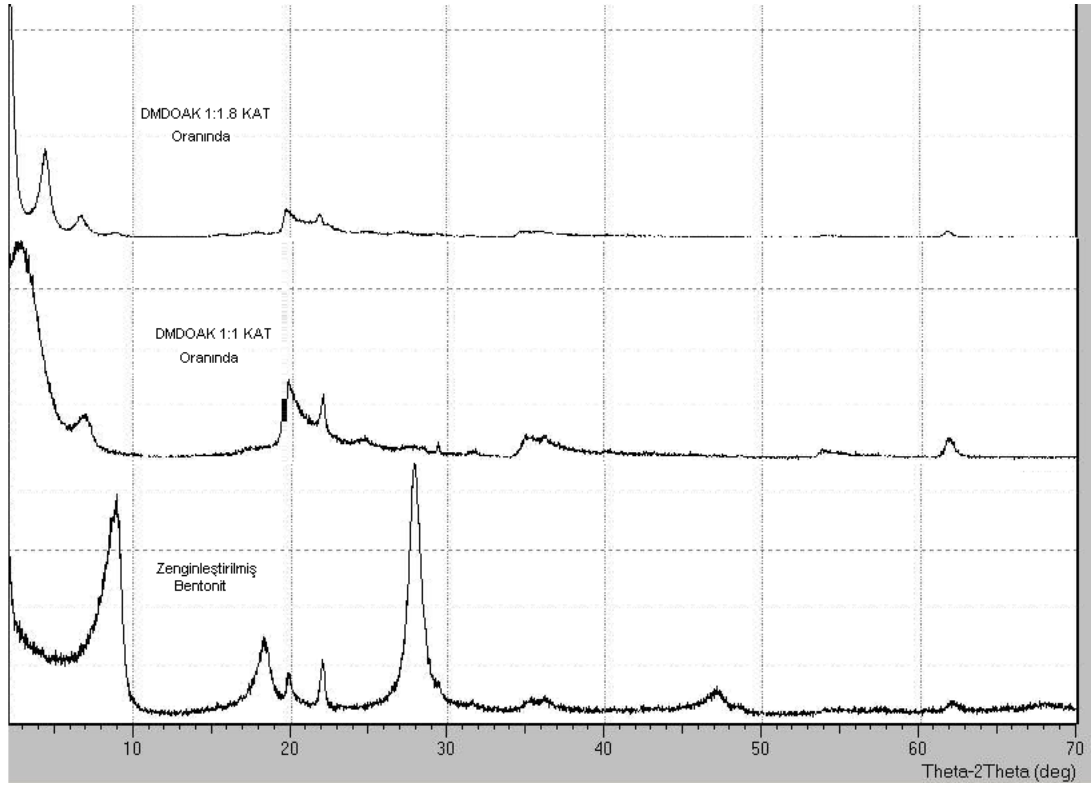
4.7 XRD Difraktogramları

Santrifüj kullanılarak zenginleştirilmiş Reşadiye bentonitinin XRD difraktogramı Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Montmorillonite ait olan pikler 2° - 7.5° arasında görülen ilk piklerdir. 20° sonrası pikler kuvars ve kritobaliti göstermektedir. Ham Reşadiye numunesinin XRD analizine göre katman kalınlığı $12.67516 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur.



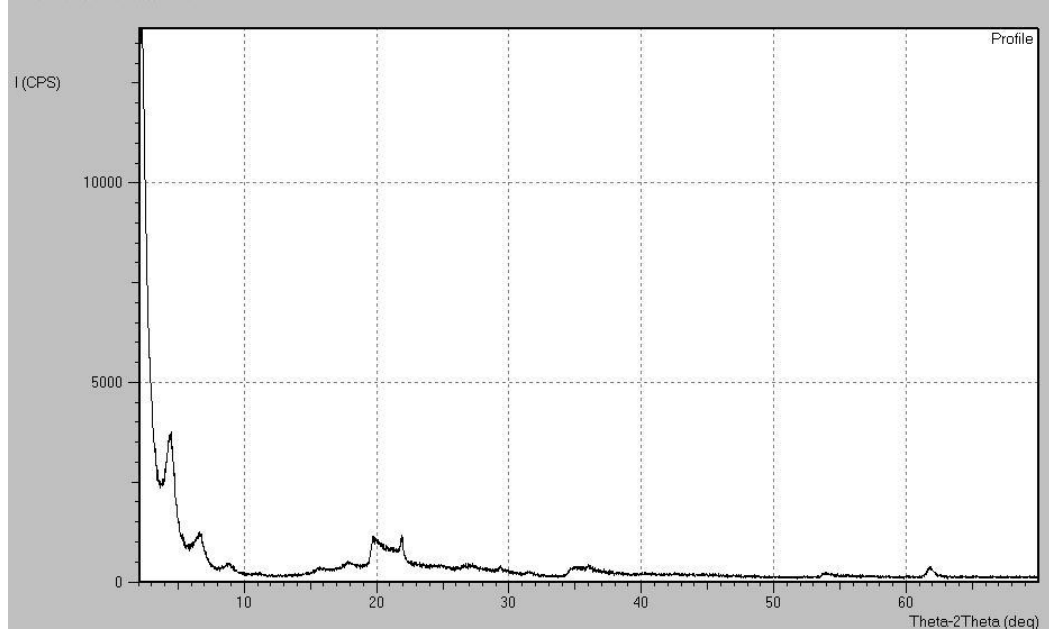
Şekil 4.15 : Ham ve zenginleştirilmiş Reşadiye numunesinin XRD difraktogramları

Zenginleştirilmiş Reşadiye numunesi için katman kalınlığı $14.43004 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Safsızlıkların giderilmiş olmasının ve zenginleştirme sırasında suda dağıtma sonucu katmanların arasının açılmış olmasının etkisi bu sonuçlarda görülmektedir.



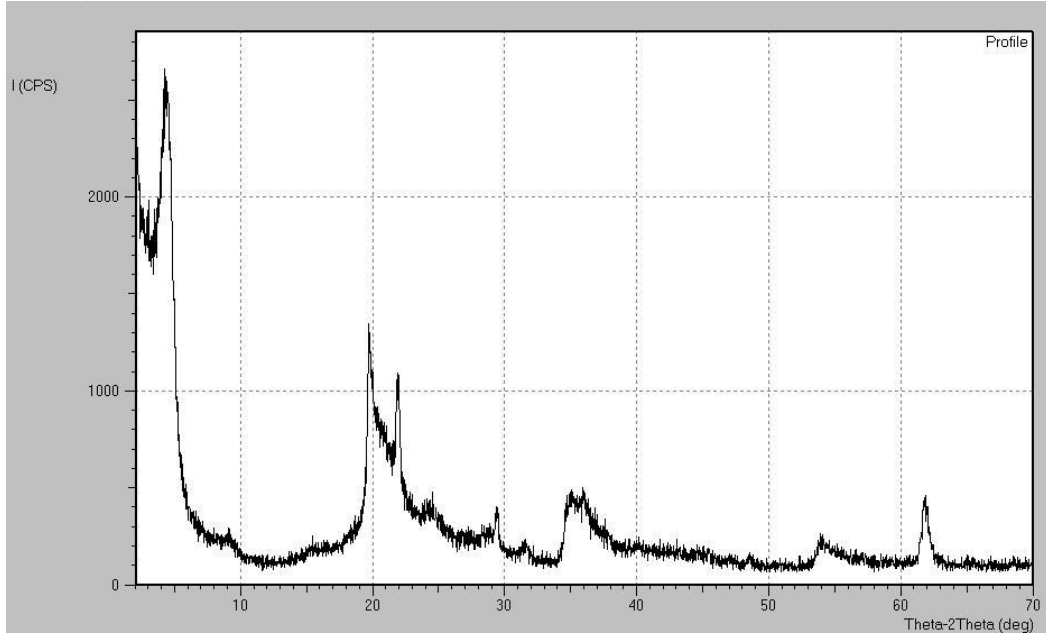
Şekil 4.16 : Zenginleştirilmiş bentonit ile 1:1 KAT ve 1:1.8 KAT oranında DMDOAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitlerin XRD difraktogramları

Şekil 4.16 incelendiğinde organo-bentonitlerde 2° - 4° arasında, zenginleştirilmiş bentonitlerde görülmeyen pikler dikkat çekmektedir. 1:1 KAT oranında DMDOAK ile organofilik hale getirilmiş bentonitin katman kalınlığı $27.31062 \text{ \AA}$ iken 1:1.8 KAT oranında sentezlenen organo-bentonitin katman kalınlığı $38.75650 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan büyük organik katyonların, küçük sodyum iyonlarının yerini alması sonucu katman aralıklarının açıldığı gözükmektedir. Ayrıca, 1:1 KAT oranının üzerinde eklenen organik tuzların yapıyı çok daha hızlı genişletmesi dikkati çeken başka bir noktadır.



Şekil 4.17 : 1:1.8 KAT oranında MBDTAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitin XRD difraktogramı

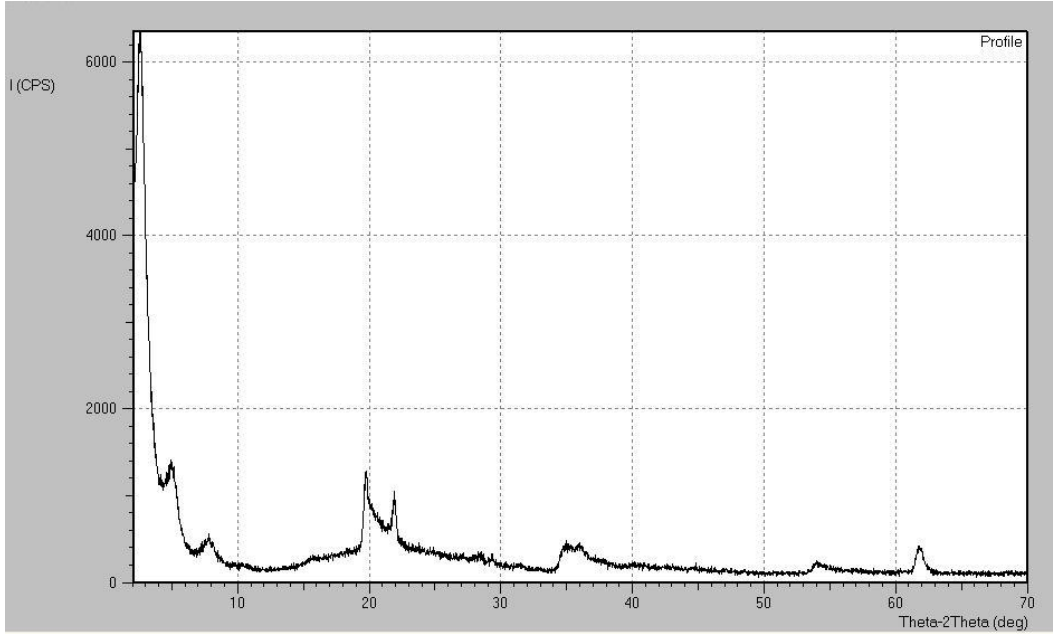
1:1.8 KAT oranında MBDTAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitin katman kalınlığı, 1:1.8 KAT oranında DMDOAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitin katman kalınlığına yakın çıkmıştır. MBDTAK organo bentonitinin katman kalınlığı 37.39404 Å'dur.



Şekil 4.18 : 1:1 KAT oranında DMBOAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitin XRD difraktogramı

Sentezlenen örnekler içinde en yüksek viskozite değerlerini sağlayan DMBOAK-organo bentonitin katman kalınlığı 20.05169 Å'dur. Katman kalınlığı, bentonit yapısına giren organik maddenin miktarı ile doğru orantılıdır, bu yüzden DMBOAK'ın katman kalınlığı DMDOAK ve MBDTAK'ın katman kalınlığından daha düşük çıkmıştır. Organo-bentonitin reolojik veya absorptif etkisinin, katman kalınlığının bir başka deyişle içerdiği organik madde miktarının yanı sıra, etkileşime girdiği organik sıvı ile aralarındaki uyuma da bağlı olduğu bu sonuçlar neticesinde elde edilen bir çıktıdır.

Ayrıca DMDOAK'nin toplam karbon sayısının ve uzun zincir sayısının DMBOAK'den fazla olması, 1:1 KAT oranında DMDOAK organo-bentonitin katman kalınlığının 20.05169 Å'dan büyük olmasını sağlamaktadır.



Şekil 4.19 : 1:1.8 KAT oranında ODDMEBAK ile modifiye edilmiş organo-bentonitin XRD difraktogramı

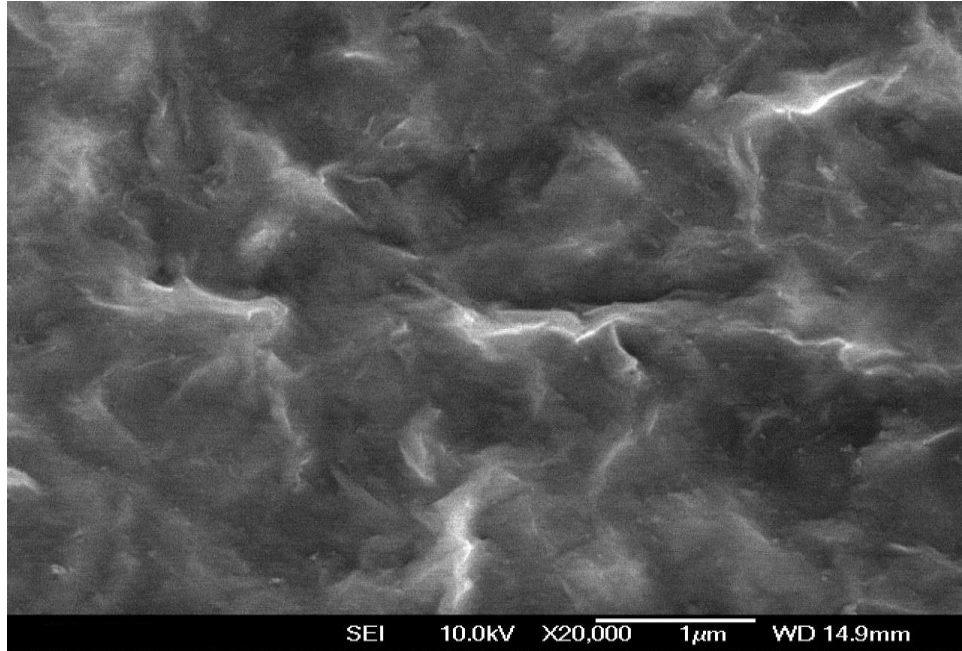
Son olarak etil benzen grubu içeren ODDMEBAK-organo bentonitin katman kalınlığı da incelenmiş ve 33.29100 Å olarak bulunmuştur. ODDMEBAK'ın toplam karbon sayısının diğer organik tuzların toplam karbon sayısından düşük olması, ODDMEBAK organo-bentonitin katman kalınlığının diğer organik tuzlarla sentezlenen organo-bentonitlerin katman kalınlığından daha düşük olmasına sebep olmuştur.

Çizelge 4.14 : Katman Kalınlıkları

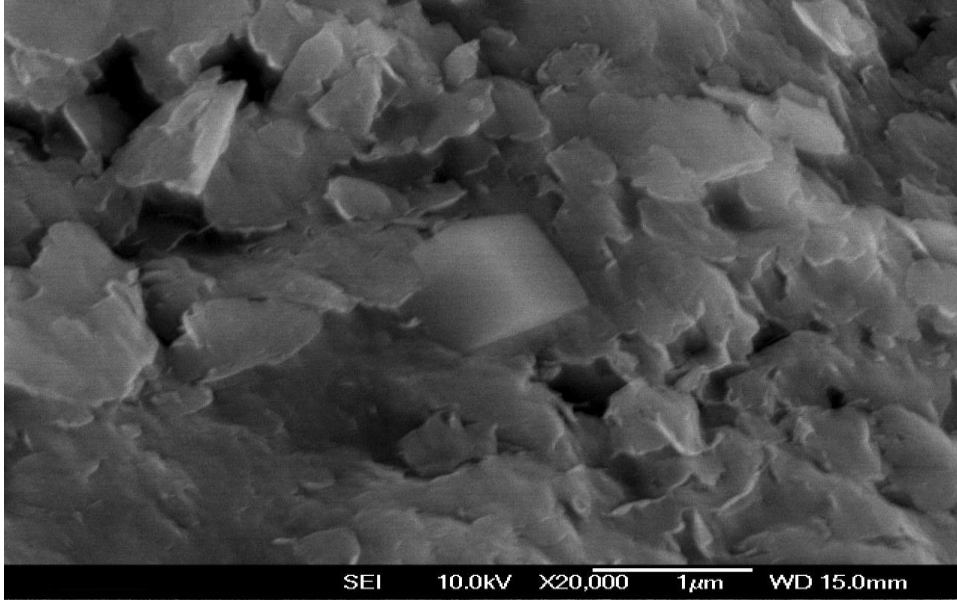
Örnekler	Katman Kalınlığı (Å)
Ham Benetonit	12.67516
Zenginleştirilmiş Bentonit	14.43004
DMDOAK-O.B. (1:1)	27.31062
DMDOAK-O.B. (1:1.8)	38.75650
MBDTAK-O.B. (1:1.8)	37.39404
DMBOAK-O.B. (1:1)	20.05169
ODDMEBAK-O.B.(1:1.8)	33.29100

4.8 Ham Numunenin ve Organo-Bentonitin Elektron Mikroskop Resmi

Santrifüjleme ile zenginleştirilmiş bentonitin ve DMDOAK (1:1.8 KAT oranında) organo-bentonitlerinin, SEM resimleri Şekil 4.20-4.21’de gösterilmiştir. DMDOAK iki adet 18 karbonluk organik zincire sahip olduğu için doğal bentonit ile organo bentonit arasındaki farkın daha net görülebileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.20 : Zenginleştirilmiş bentonitin SEM resmi



Şekil 4.21 : Organo-bentonitin SEM resmi

Şekil 4.20'ye bakıldığında bentonitin engebeli yapısı gözükmemektedir. Şekil 4.21'de ise organik katyonların bentonit yapısını kapladığı belirgin bir şekilde görülmektedir.

Sem cihazı ile organo-bentonitinde gerçekleştirilen yarı kantitatif analiz sonucunda yapıda % 41.38 değerinde karbon belirlenmiştir. Bu da organik yapının göstergesidir.

Çizelge 4.15 : SEM analiz sonucuna göre element yüzdeleri

Element	Ağırlık %
C	41.38
O	24.23
Mg	0.72
Al	6.83
Si	21.22
Fe	3.58
Cl	2.03

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ülkemizin önemli yer altı kaynaklarından biri olan bentonitin, katma değeri yüksek organofilik bentonitlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen örneklerin özellikleri, boya sanayinde en çok kullanılan Bentone SD-1 ürününe ait özellikler ile karşılaştırılmıştır.

Ham bentonit, % 2'lik sulu süspansiyon halinde 50°C sıcaklıkta 800 rpm karıştırma hızında 40 dakika süreyle suda dağıtma (dispersiyon) işlemi ile zenginleştirilmiştir. (Son durumdaki katı oranı %1.4'tür.)

Zenginleştirmenin ikinci aşamasında, dispersiyon sonrası bentonit süspansiyonu 2000d/d hızda 5 dakika süreyle santrifüjlenmiştir. (Katı oranı %1)

Her iki zenginleştirme örneği, 9 adet KAT ile farklı oranlarda modifiye edilmiştir. 1 adet kısa zincirli KAT (TMPAK), 2 adet 17 ve 18 karbonlu aromatik KAT(DMBTAK ve DMBOAK), 1 adet 18 karbonlu alifatik KAT(DMDOAK), 5 adet etil benzil grubu içeren aromatik KAT (12C, ~13C, 14C, 16C, 18C) modifikasyon işleminde kullanılmıştır.

KAT'lar 60°C sıcaklıkta katı/çözelti oranı %5 olacak şekilde suda çözündürülmüştür.

KAT çözeltileri 1 saat süreyle zenginleştirilmiş bentonit süspansiyonuna beslenmiş ve besleme sonrası modifikasyonun tamamlanması için 1 saat daha beklenmiştir.

Modifikasyon işlemi ile organik tuzların bentonit yapısına girdiği, yapılan analizler sonucunda belirlenmiştir. Bentone SD-1'in analiz sonuçları ile bu çalışmada sentezlenen organo-bentonitlerin analiz sonuçları karşılaştırıldığında birbirine yakın neticeler elde edildiği görülmüştür.

KDK değeri 110 mek/100g olan zenginleştirilmiş bentonitle elde edilen organo-bentonitler göz önüne alındığında;

MBDTAK organo-bentoniti en yüksek viskozite değerini 1:1.8 KAT oranında sağlamaktadır.

DMDOAK organo-bentoniti en yüksek viskozite değerini 1:1.6 KAT oranında sağlamaktadır.

DMBOAK organo-bentoniti en yüksek viskozite değerini 1:1 KAT oranında sağlamaktadır. DMBOAK organo-bentonitinin katkı olarak kullanıldığı durumda toluenin viskozite değeri, Bentone SD-1 ticari üründen sağladığı viskozite değerinden çok daha yüksektir.

TMPAK organo bentoniti, toluenin reolojik özelliklerine etki edememiştir.

Etil benzil grubu içeren ODDMEBAK organo-bentoniti 1:1.8 KAT oranında, 1:1 KAT oranındakine göre daha yüksek bir viskozite sağlamaktadır. 1:1 ile 1:1.8 KAT oranları arasında daha yüksek bir viskozite değerine ulaşılabilme ihtimali vardır, ancak bu değerin KAT 1:1.8 oranında elde edilen viskozite değerinden çok farklı olmayacağı düşünülmektedir.

ODDMEBAK organo bentoniti ile edilen sonuçlar ışığında, diğer etil benzil grubu içeren organo-bentonitler ile yalnızca KAT 1:1.8 oranında çalışılmıştır.

Geri kalan organo-bentonitlerden, Bentone SD-1'in viskozite değerine en yakın değeri MBDTAK organo-bentoniti sağlamaktadır.

Diğer organo-bentonitlerin toluenin reolojisi üzerindeki etkileri birbirine çok yakındır.

EK A-3'te özellikleri verilmiş ticari ürünlerin kızdırma kayıplarına bakıldığında bu değerlerin %32-47 arasında değiştii görölmektedir. Belirtilen ticari ürünler, organik sıvıların reolojik özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen organo-bentonitlerin de kızdırma kayıpları belirtilen aralıktadır ve bazı örnekler ise daha yüksek sonuçlar vermektedir.

Literatür araştırması bölümünde değinilen organo-bentonitlerin nanokompozit üretiminde kullanımı ve adsorban olarak kullanımı ile ilgili çalışmalarda, organo-bentonit sentezleme parametreleri ve analiz sonuçları bu çalışmadaki ile paralellik göstermektedir. Bu konularla ilgili bazı çalışmalarda da EK A.3'de verilen ticari bentonitler veya bu standartlarda ürünler kullanılmaktadır.

Bu veriler doğrultusunda, bu çalışmada KDK'sı 90 mek/100g ve 110 mek/100g olan bentonitlerden elde edilen her bir organo-bentonitin, geniş bir ürün spektri içerisinde değerlendirilebileceği görölmektedir.

Bu yüksek lisans tezinin devamında, sentezlenen organo-bentonitlerin (TMPAK-organo bentonit dahil) düşük polariteye sahip farklı organik sıvılardaki absorpsiyon karakteristikleri incelenebilir.

Ayrıca farklı polimerler kullanılarak bu çalışmada elde edilen organo-bentonitler ile nanokompozit sentezleme çalışmaları yapılabilir.

Bu çalışmada sentezlenen organo-bentonitlerin, düşük polariteye sahip toluen dışında farklı organik sıvılarda reolojik davranışları belirlenebilir ve metanol-su ve etanol- su gibi polar aktivatörlerin de etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Akıncı, Ö.**, 1968: Seramik Killeri ve Jeolojisi, *Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü*, Ankara, Türkiye.
- [2] **Amman, L.**, 2003: Cation Exchange and Adsorption on Clays and Clay Minerals, *Doktora Tezi*, Christian-Albrechts-Universität Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kiel.
- [3] **Yıldız, N.**, 2004: Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu, *T.C. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri*, Ankara, Türkiye.
- [4] **Küçükçelebi, H., Taşer, M., Armağan, N.**, 2000: Ilgıt-Harami Kömür Yatağı Kilinin Kristal Yapısı, *S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, **17**, 59-66.
- [5] **Yaylalı, G., Değirmenci, S., Şirin, B., Akarlar, N.**, 2001: Türkiye’de Döküm Bentonitlerinin 2000’lerde İyileştirilmesi, *T.M.M.O.B. Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji*, 126, 13-19.
- [6] **Kocakuşak, S., Akçay, K., Köroğlu, H.J., Yüzer, H., Ayok, T., Savaşçı, Ö.T., Tolun, R.**, 1997: Bentonitlerin Silanlama Yöntemi İle Tikotropilerinin Araştırılması, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye.
- [7] **İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut, A.**, 1997: Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye.
- [8] **Patterson, S.H., Murray, H.H.**, 1983: Clays, *Industrial Minerals and Rocks*, **1**, 14-17.
- [9] **Alexander, J.**, 1996: Bentonite, *Industrial and Engineering Chemistry*, **16**, 1140-1142
- [10] **İşçi, S.**, 2002: Bentonit Dispersiyonlarına Organik ve İnorganik Katkıların Adsorbsiyonunun Reolojik Özellikleri Üzerine Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü
- [11] **Akbulut, A.**, 1996: Bentonit, Bilimsel Dökümantasyon ve Tanıtma Dairesi Neşriyat Servis Şefliği, Ankara, Türkiye.
- [12] **TRIZ-Journal**, <http://www.triz-journal.com/archives/2005/10/05.pdf>, alındığı tarih 21.11.2008.
- [13] **Cat.Inist**, <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=18826394>, alındığı tarih 29.11.2008.
- [14] **Hassan, M.S., Abdel-Khalek, N.A.**, 1998: Benefication and Application of an Egyptian Bentonite, *Applied Clay Science*, **13**, 99-115.

- [15] **Bleifuss, R. L.**, 1972: Activation Of None Swelling Bentonite, *Clay Minerals*, **10**, 41-50.
- [16] **Gogeon D., Soulard, M., Brendle, J., Chezeau, J., Dred, L., Jeandet, P., Marchal, R.**, 2003: Analysis of Two Bentonites of Enological Interest Before and After Commercial Activation by Solid Na_2CO_3 , *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 4096-4100.
- [17] **Seçkin T., Köytepe S.**, 2006: Poliimit-Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, *Kibited*, **1**, 7-16.
- [18] **Clarke, G.M.**, 1985: Special Clays, *Industrial Minerals*, 25-51.
- [19] **Tsai, W.T., Lai, C.W., Hsien, K.J.**, 2003: Effect of Particle Size of Activated Clay On The Adsorption of Paraquat From Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, **263**, 29-34.
- [20] **Yıldız, N., Çalmlı, A.**, 2002: Alteration of Three Turkish Bentonites by Treatment with Na_2CO_3 and H_2SO_4 , *Turk J. Chem.*, **26**, 393-401.
- [21] **Yıldız, N., Gönülşen, R., Çalmlı, A.**, 2006: Tek ve Çift Katyonlu Organobentonitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Kibited*, **2**, 21-33.
- [22] **Filiz Madencilik**, <http://www.filizmadencilik.com/tr/urun5.htm>, alındığı tarih 28.01.2009.
- [23] **Demirel, H., Karapınar, N., Akça, K.**, 1995: Bentonit ve Diğer Killerin Absorbant Olarak Kullanımı, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye.
- [24] **Publication Warehouse**, <http://pubs.usgs.gov/bul/b2188/b2188ch8.pdf>, alındığı tarih 21.02.2009.
- [25] **Devlet Planlama Teşkilatı, 8. yıllık kalkınma Planı**,
<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik632.pdf>, 15.03.2009
- [26] **Alemdaroğlu, T., Akkuş, Gülcan., Öanl, Müşerref., Sarıkaya, Y.**, 2003: Investigation of The Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment, and Thermal Treatment, *Turk J. Chem.* **27**, 675-681.
- [27] **Madenim**, <http://www.madenim.com/toppage19.htm>, alındığı tarih 15.01.2009.
- [28] **Heinz, A., Stengele, R.H., Plötze, M.**, 2004. Rheological Properties of Bentonite Suspensions Modified with Polymers, *Annual Transactions of The Nordic Rheology Society*, **12**, 221-226
- [29] **Index Mundi**,
http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/clays/clays_t16.html, alındığı tarih 21.04.2009.
- [30] **Wikipedia**,
http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_bentonite_production, alındığı tarih 14.04.2009.

- [31] **Roskill Information Service**, 2005: The Economics of Bentonite, London.
- [32] **Siriwardane, R., Poston, J.**, 2007: Chemical-Looping Combustion of Simulated Synthesis Gas Using Nickel Oxide Oxygen Carrier Supported on Bentonite, *Energy & Fuels*, **21**, 1582-1591.
- [33] **Uyanık, T.**, 2005: Maden ve Mineraller, *T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi*, Ankara.
- [34] **Scribd**, <http://www.scribd.com/doc/9136636/BOYA-NEDR>, alındığı tarih 05.03.2009.
- [35] **Şafak, Ş.Ş.**, 2003: Anilin Ve 2,4,6-Triklorfenolün Değişik Adsorblayıcılara Adsorbsiyonunun İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye.
- [36] **Araújo, M., Mélo, T.J.A., Santana, L.N.L., Neves, G.A., Ferreira, H.C., Lira, H.L., . Carvalho, L.H, Avila, M.M., Pontes, M.K.G., Araújo, I.S.**, 2004: The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites, *Materials Science and Engineering*, **112**, 175-178.
- [37] **Maciej K. , Ludwik D. , Andrzej S.**, 2002: Adsorbition Of Quaternary Ammonium Compounds On Bentonite, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **36**, 299-306.
- [38] **Erdoğan, M.**, 2006: Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış: Güncel Durum, Öngörüler ve Sorunlar, *Kibited*, **1**, 1-5.
- [39] **Maden Tetkik ve Arama**, <http://www.mta.gov.tr>. Alındığı tarih 21.03.2009.
- [40] **Zhuoqun Z. , Tinghua W. , Xiaoping Z.**, 2006: The synthesis of quaternary ammonium salts from ammonium salts and dialkyl carbonate *Cambridge*, U.S.A.
- [41] **Chemguide**, <http://www.chemguide.co.uk/mechanisms/nucsub/amines.html>, alındığı tarih 18.12.2008
- [42] **Boyex**, <http://boyex.com/4008.asp>, 18.12.2008.
- [43] **Asman, H.O., Zayani, M.B., Geiger, S., Fraisse, B., Ariguib, N.K., Ayadi, M.T., Ghermani, N.E., and Grossiord, J.L.**, 2007: Physico-Chemical Characterizaion of Tuisian Organophilic Bentonites, *J.Phys. Chem.* **111**, 10867-10877.
- [44] **Finlayson, C.M.**, 1980: Viscosity Increasing Additive For Non-Aqueous Systems, *United States Patent*, No: 4208218, 17.06.1980.
- [45] **Finlayson, C.M.**, 1980: Viscosity Increasing Additive For Printing Inks, *United States Patent*, No:4193806, 18.03.1980.
- [46] **Jubanowsky, L.J.**, 1984: Viscosity Increasing Additives For Non-Aqueous Fluid Systems, *United States Patent*, No:4435218, 06.03.1984.
- [47] **Lewis, M.**, 2007: Organoclay Suitable For Use İn Halogenated Resin And Composite Systems Thereof, *United States Patent*, No: 20070197711, 23.08.2007.

- [48] **Levy, M.P., Hine, T.**, 2006: Sandcasting Pattern Coating Compositions Containing Graphite, *United States Patent*, No: 20060062905, 23.03.2006.
- [49] **Sengupta, A.K., McGregor, D., Sindler, R., Cureton, K.**, 2007: Organophilic Clyas For Thickening Organic Solvents, *World Intellectual Property Organization*, No: WO 2007146015, 21.12.2007.
- [50] **Aronson, P.M.**, 2007: High Efficiency Master Gels For Thickening Oil Based Compositions, *United States Patent* No:20070071703, 29.03.2007.
- [51] **House, R.F.**, 1984: Organophilic Clay Gellants, *United States Patent*, No::4425244, 10.06.1984.
- [52] **Hotaling, E.L., Bergman, B.R., Simonot, L.M.**, 2007: Lubrication Of Run-Flat Tire System, *World Intellectual Property Organization*, No: WO 2007094789, 23.08.2007.
- [53] **Favre, H., Lagaly, G.**, 1991: Organo-Bentonites With Quaternary Alkylammonium İons, *Clay Minerals*, **26**, 19-32.
- [54] **Dekany, I., Szanto, F.**, 1975: Adsorbtion Of Liquid Mixtures On Bentonite And Organophilic Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **50**, 265-271.
- [55] **Cody, A.C., Kemnetz, S.J.**, 1997: Process For The Removal Of Heavy Metals From Aqueous Systems Using Organoclays, *United States Patent*, No: 5667694, 16.09.1997.
- [56] **Ma, J., Zhu, L.**, 2006: Simultaneous Sorption Of Phosphate And Phenanthrene To İnorgano-Organo Bentonite From Water, *journal of Hazardous Materials*, **B136**, 982-988.
- [57] **Lundberg, S.**, 2006: Nanoclays İn Polymer Compositions, Articles Containing Same, Processes Of Making Same And Systems Containing Same, *United States Patent*, No:395728, 11.03.2006.
- [58] **Kim, M., Oh, Y., Kum, C., Yang, Y.**, 2007: Nanocomposite Composition Having Barrier Property And Product Using Same, *World Intellectual Property Organization*, No: WO 2007035031, 29.03.2007.
- [59] **Southern Clay Products**, www.scprod.com, alındığı tarih 17.07.2008.

EKLER

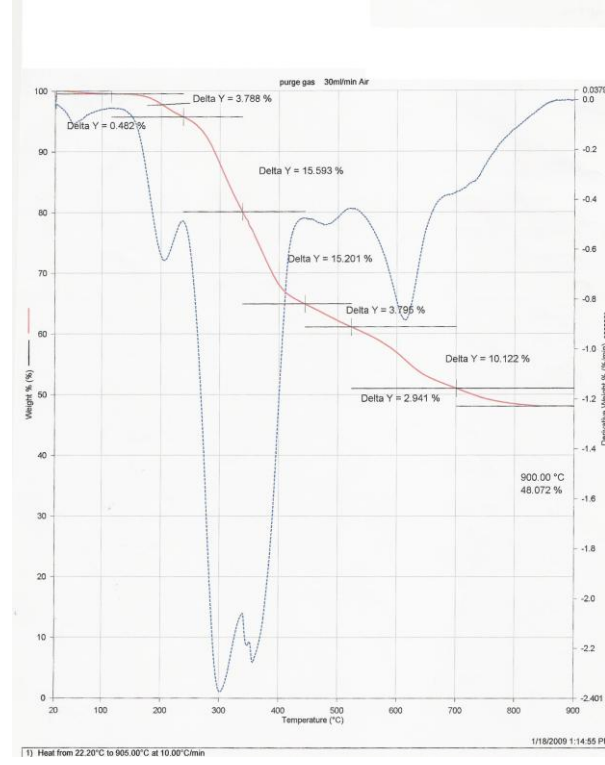
EK A.1 : DTG\TGA Grafikleri

EK A.2 : FTIR Analizleri

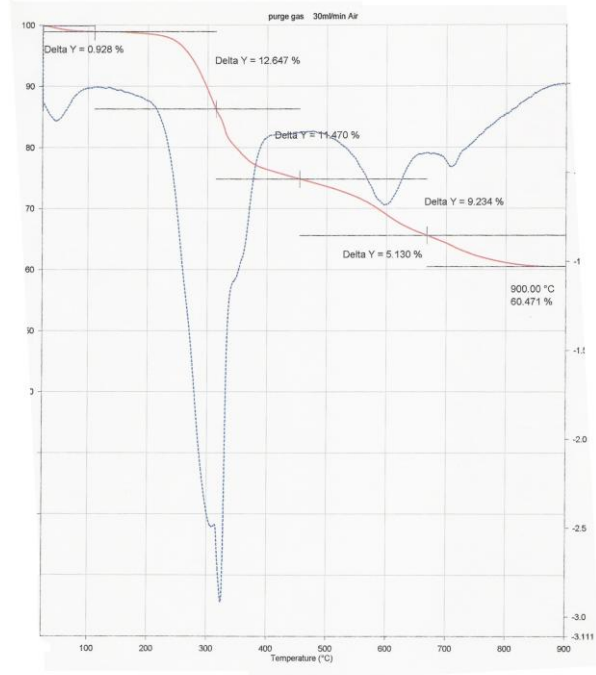
EK A.3 : Organofilik Ticari Ürünler

EK A.1

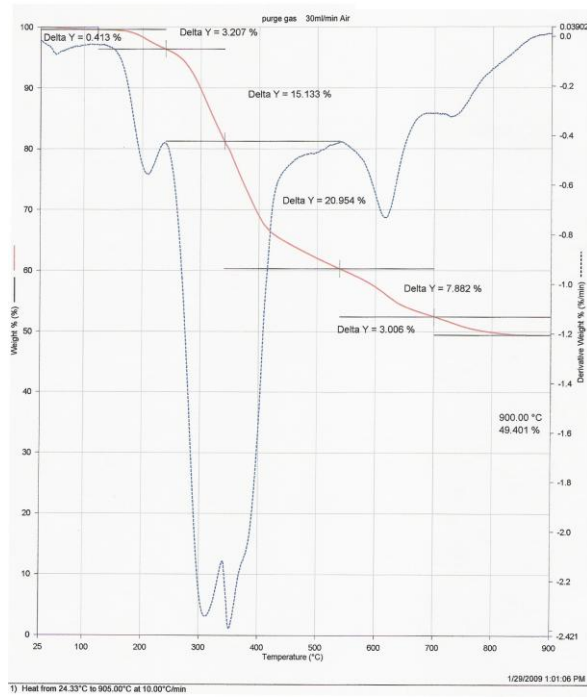
Bentonit KDK'sının 110mek/100g olduğu durum;



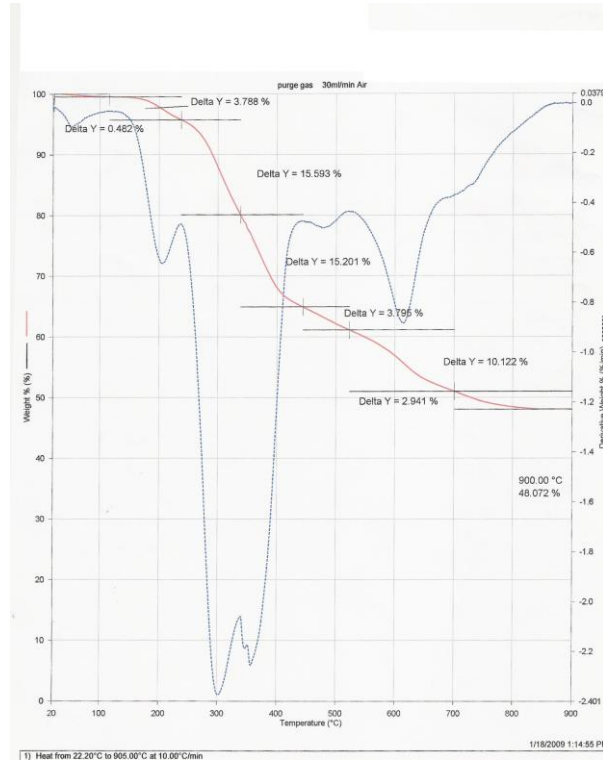
Şekil A.1.1 : 1:1 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



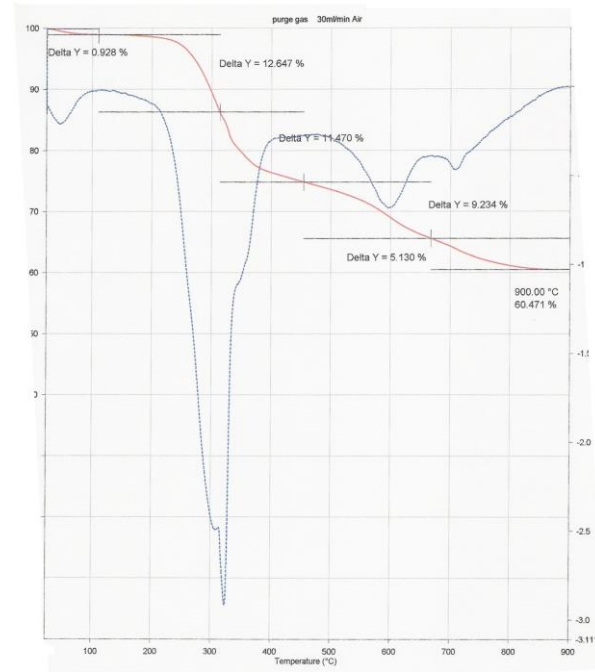
Şekil A.1.2 : 1:1.4 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



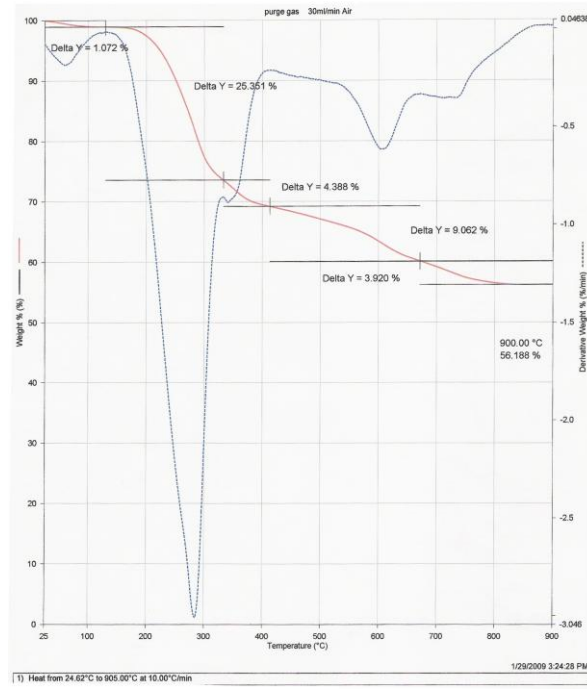
Şekil A.1.3 : 1:1.6 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



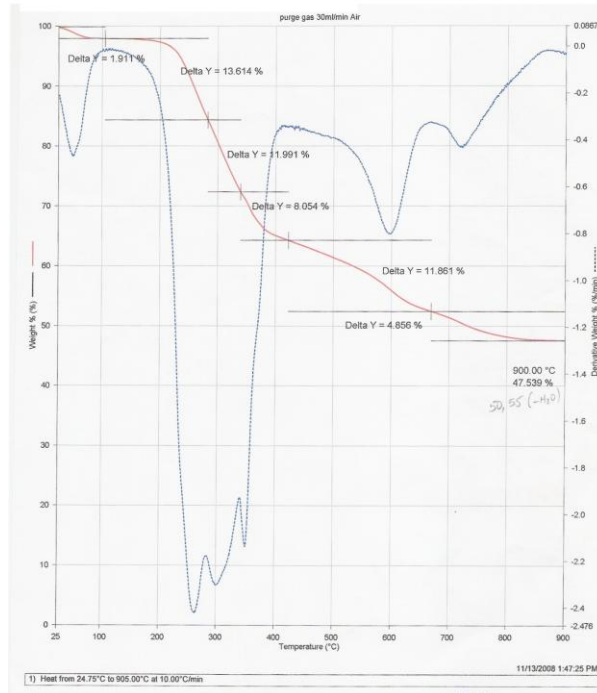
Şekil A.1.4 : 1:2 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



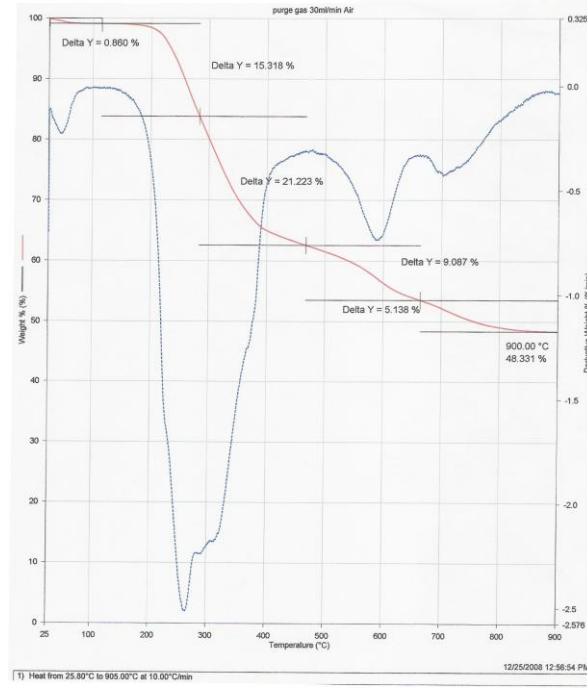
Şekil A.1.5 : 1:1 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



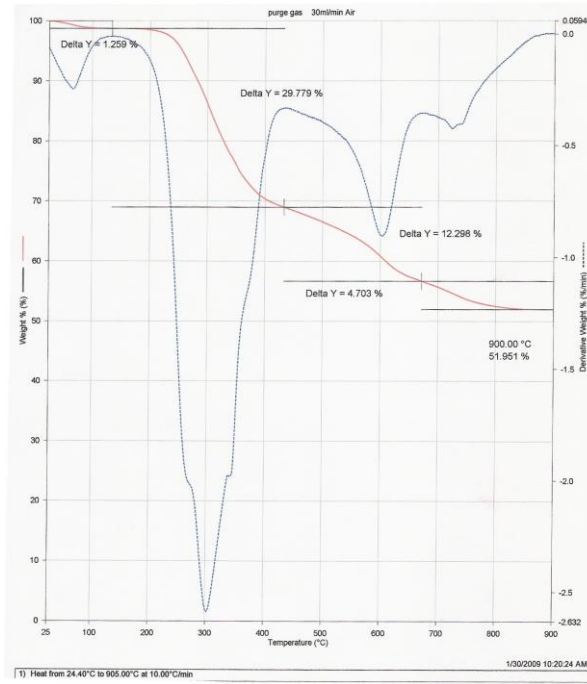
Şekil A.1.6 : 1:1.4 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



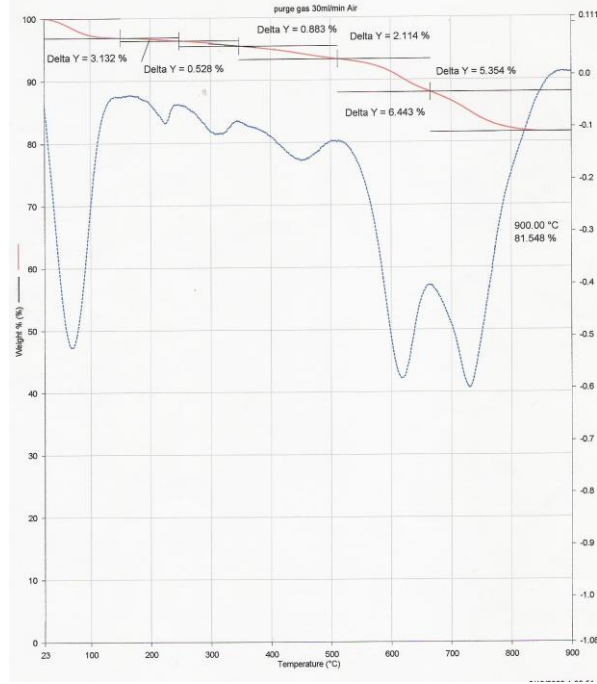
Şekil A.1.7 : 1:1.8 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



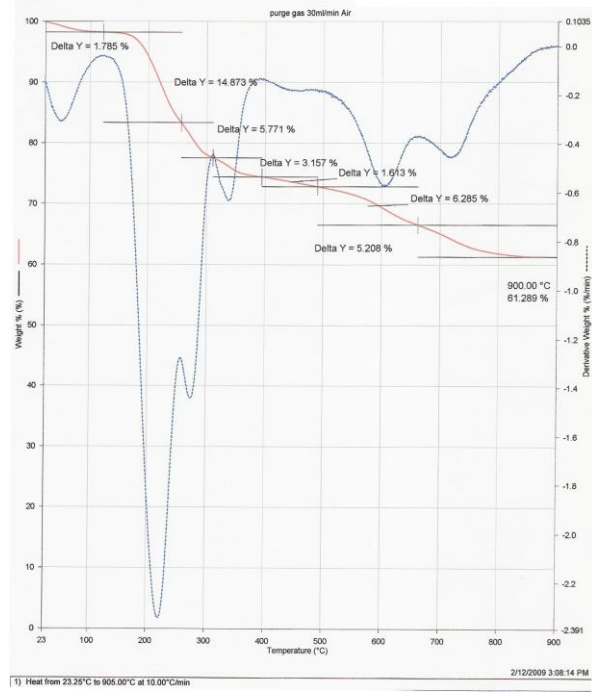
Şekil A.1.8 : 1:2 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



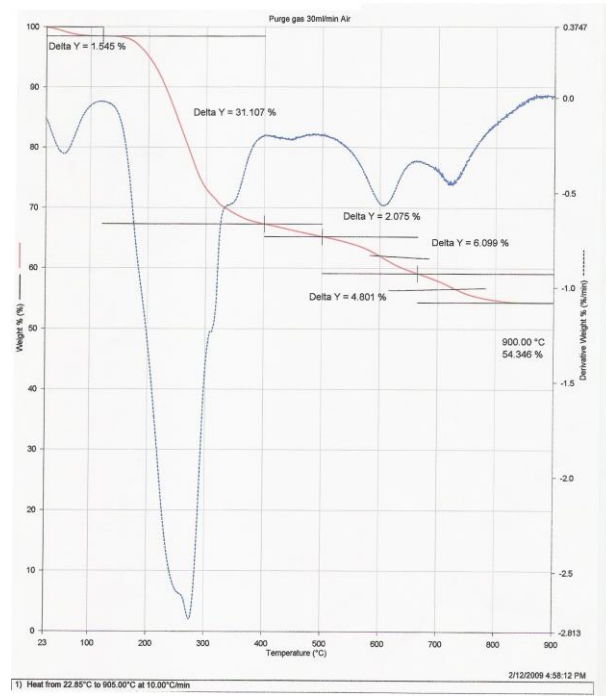
Şekil A.1.9 : 1:1.4 KAT Oranında DMBOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



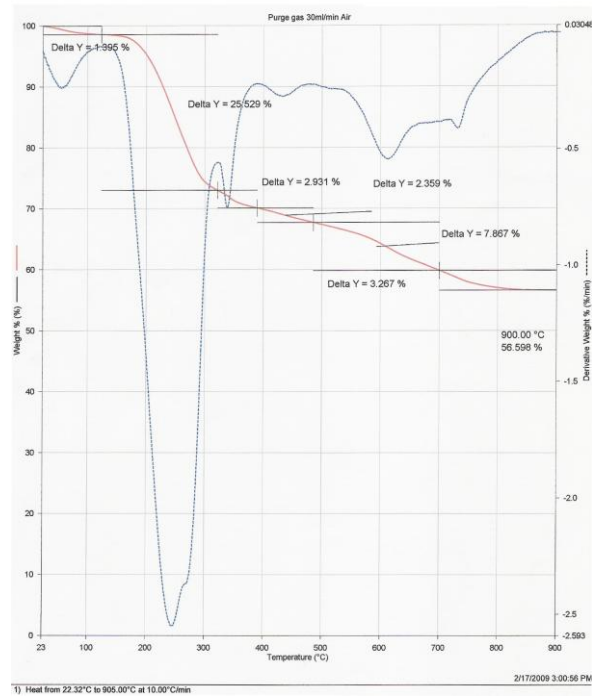
Şekil A.1.10 : 1:1.8 KAT Oranında TMPAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



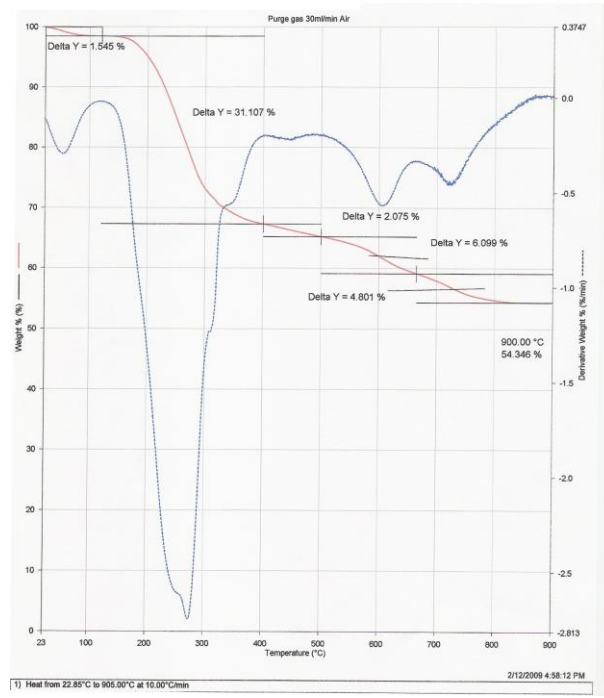
Şekil A.1.11 : 1:1.8 KAT Oranında DDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



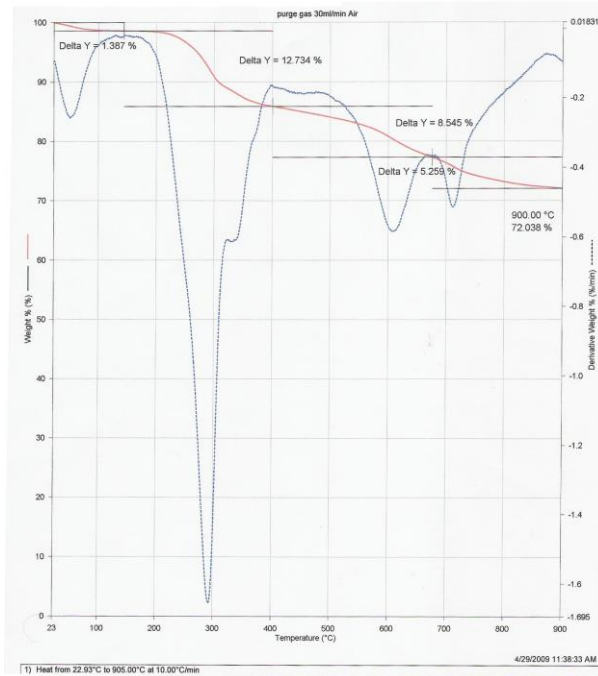
Şekil A.1.12 : 1:1.8 KAT Oranında NADMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



Şekil A.1.13 : 1:1.8 KAT Oranında TDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri

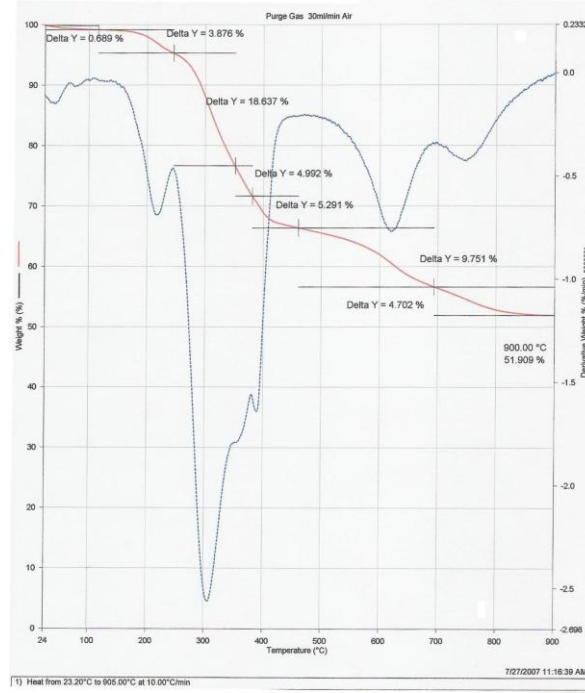


Şekil A.1.14 : 1:1.8 KAT Oranında HDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri

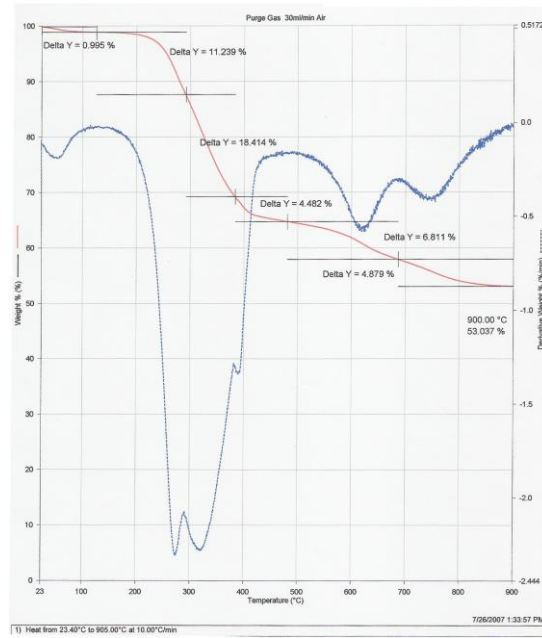


Şekil A.1.15 : 1:1 KAT Oranında ODDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri

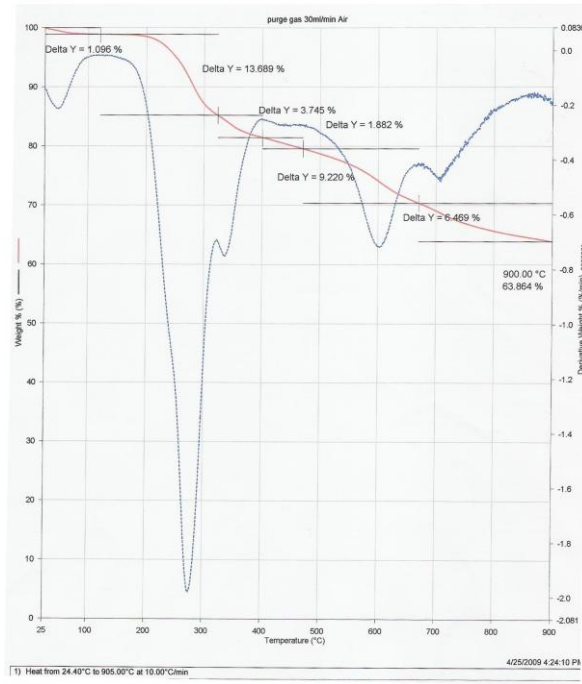
Bentonit KDK'sının 110mek/100g olduğu durum;



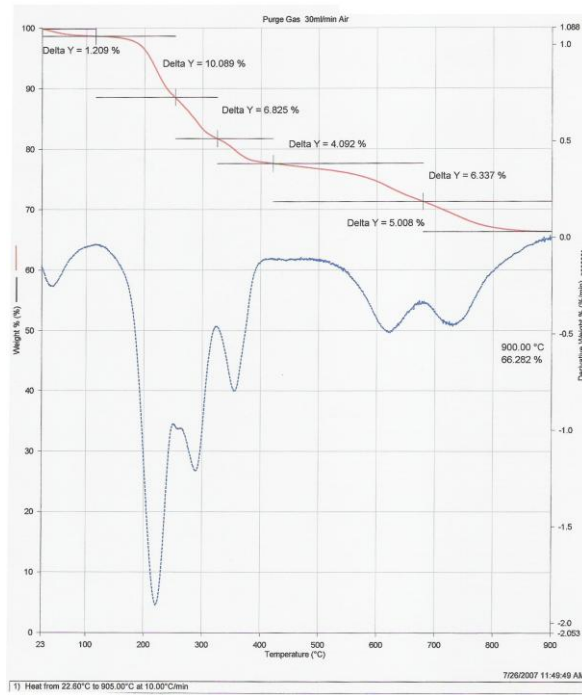
Şekil A.1.16 : 1:1.8 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



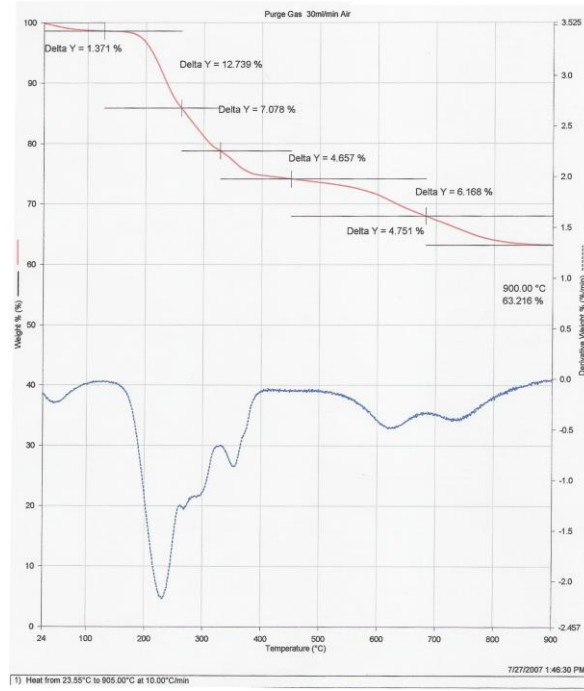
Şekil A.1.17 : 1:1.6 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



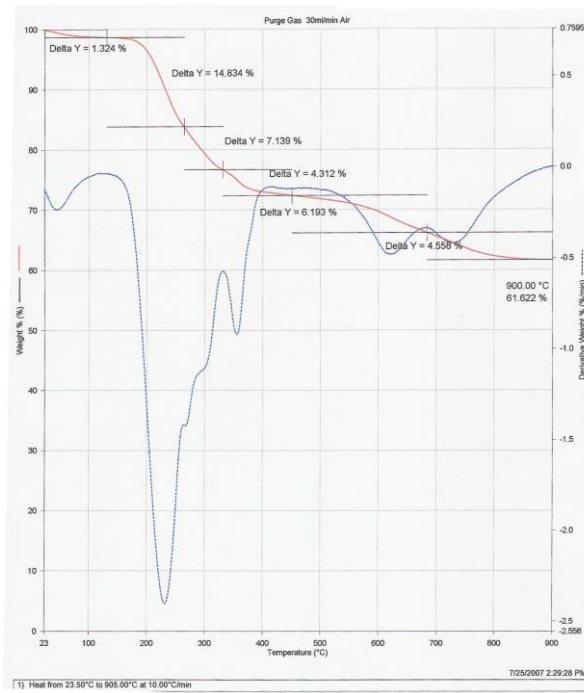
Şekil A.1.18 :1:1 KAT Oranında DMBOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



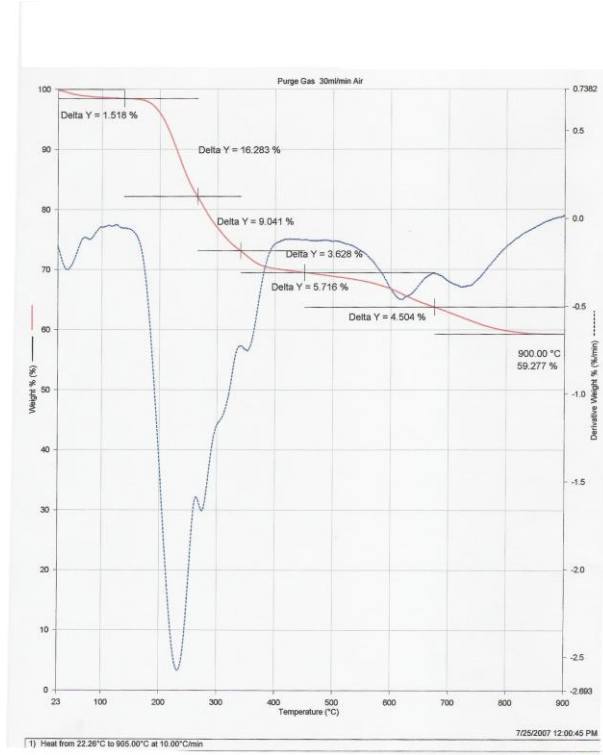
Şekil A.1.19 :1:1.8 KAT Oranında DDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



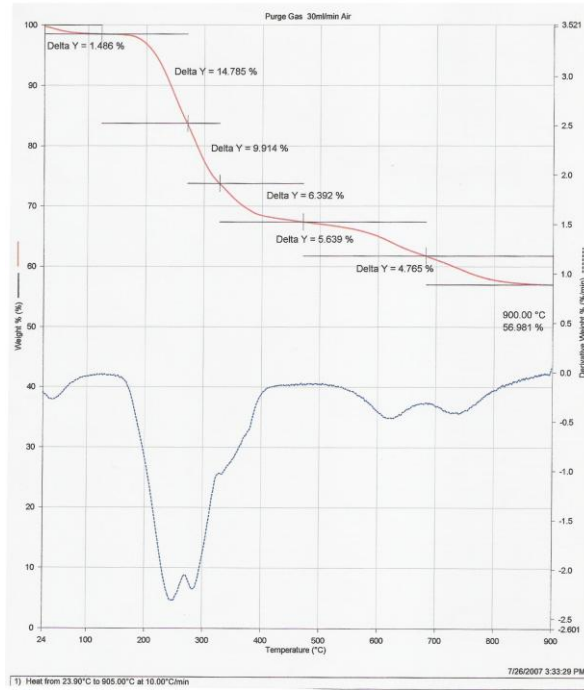
Şekil A.1.20 : 1:1.8 KAT Oranında NADMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



Şekil A.1.21 : 1:1.8 KAT Oranında TDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



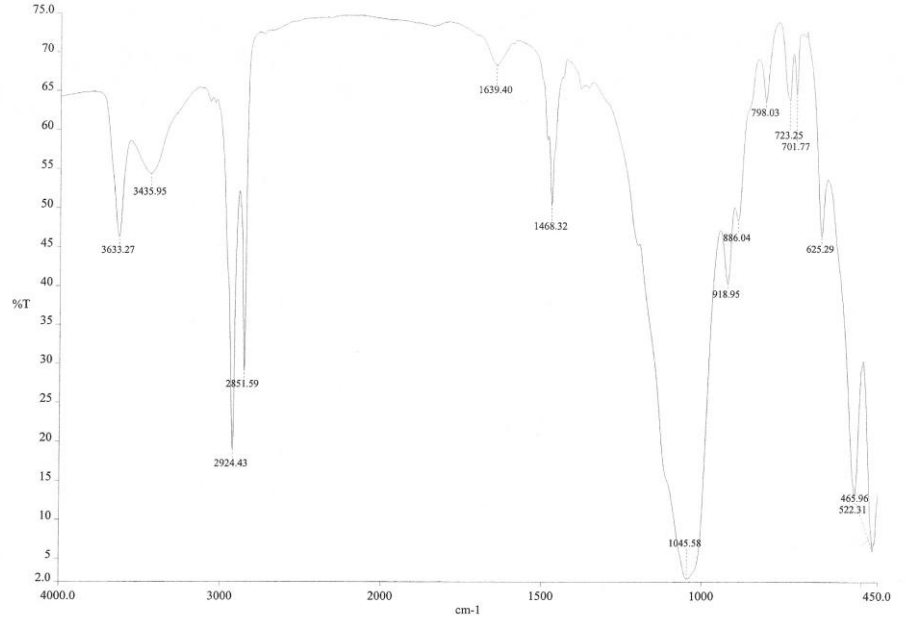
Şekil A.1.22 : 1:1.8 KAT Oranında HDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri



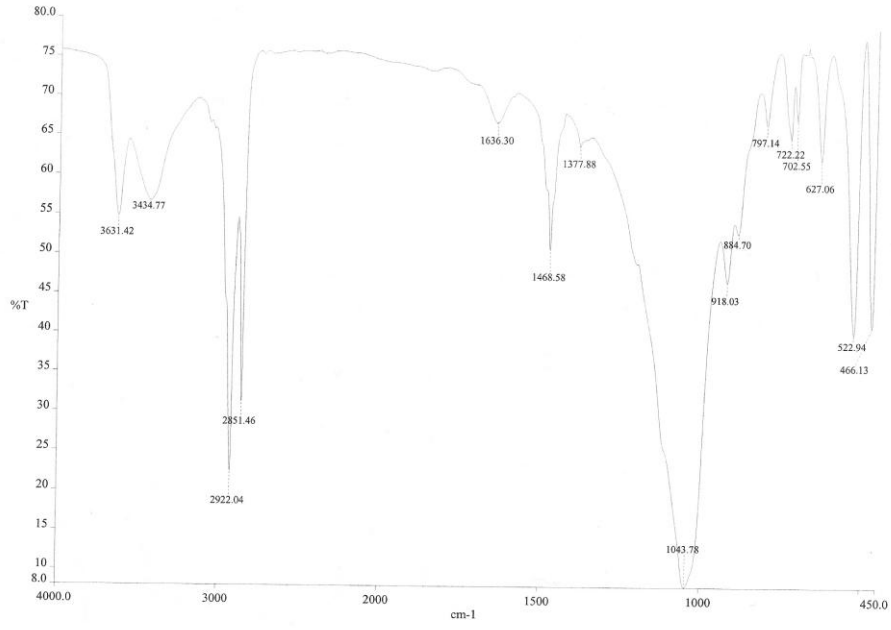
Şekil A.1.23 : 1:1.8 KAT Oranında ODDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin DTG/TGA Eğrileri

EK A.2

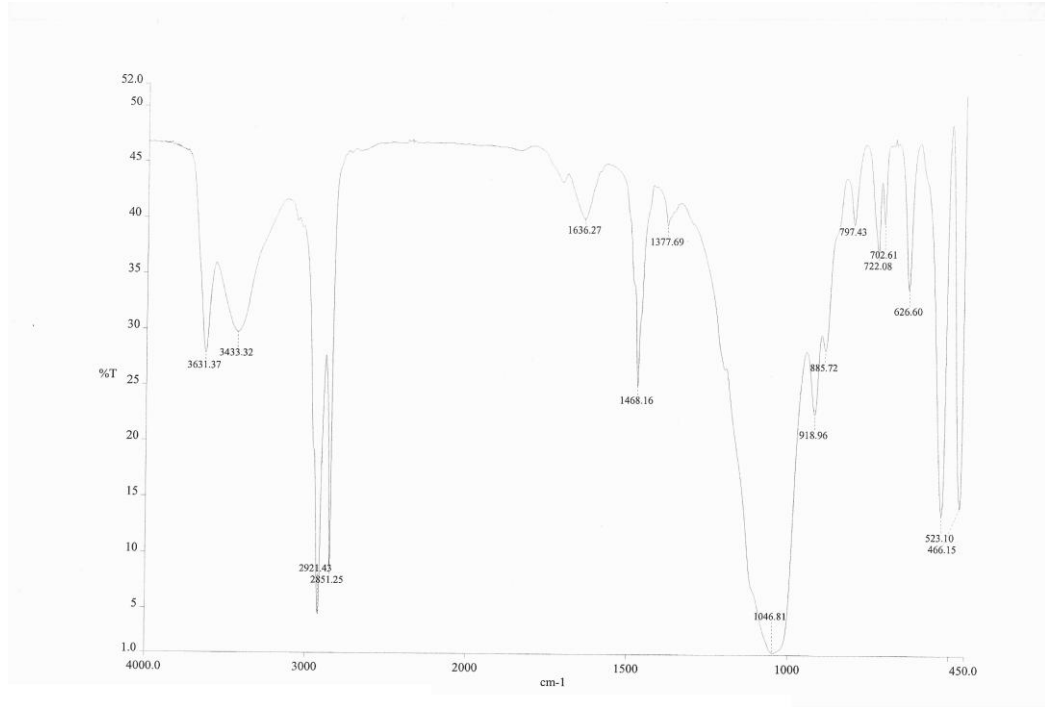
KDK'sı 110 mek/100g bentonit kullanıldığında;



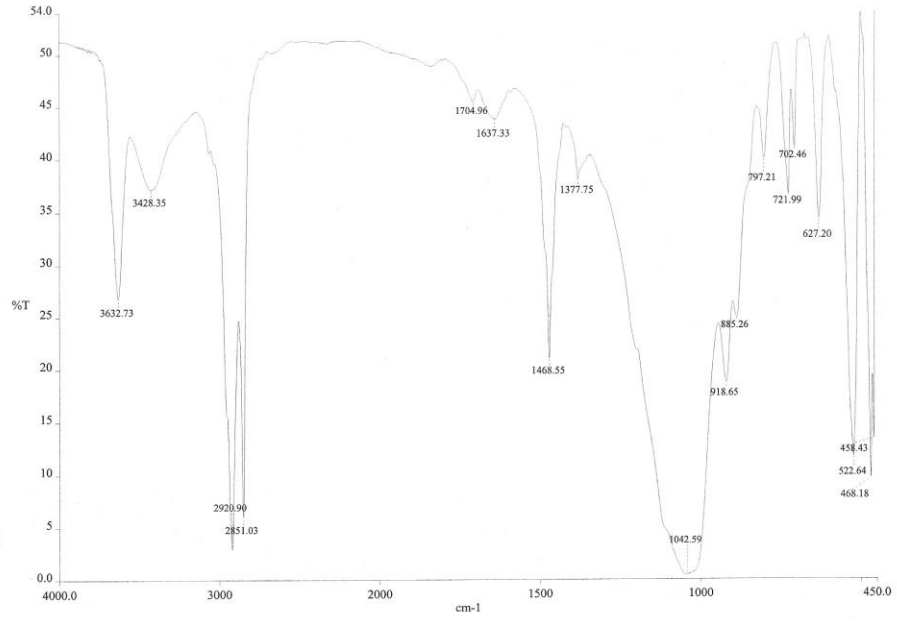
Şekil A.2.1 :1:1 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



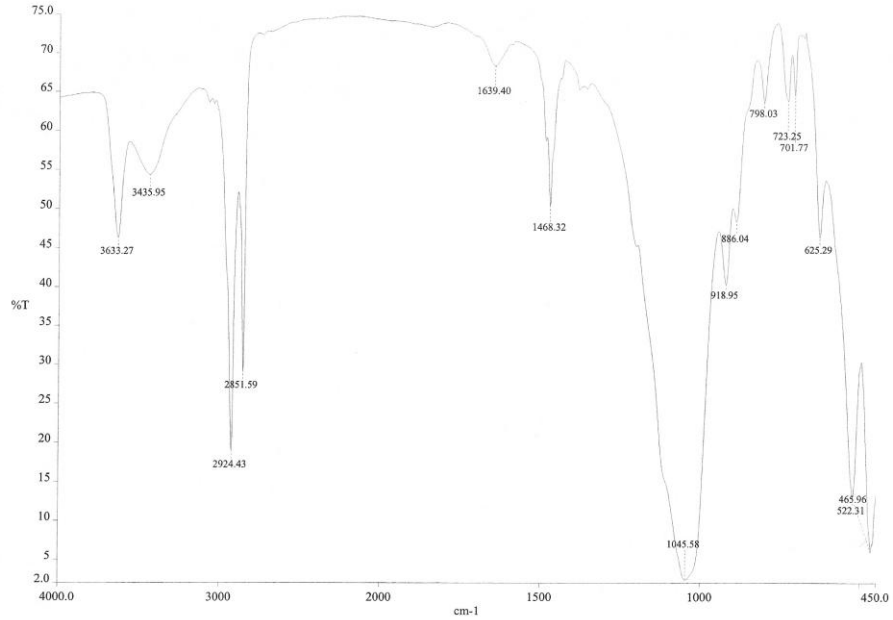
Şekil A.2.2 1:1.4 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



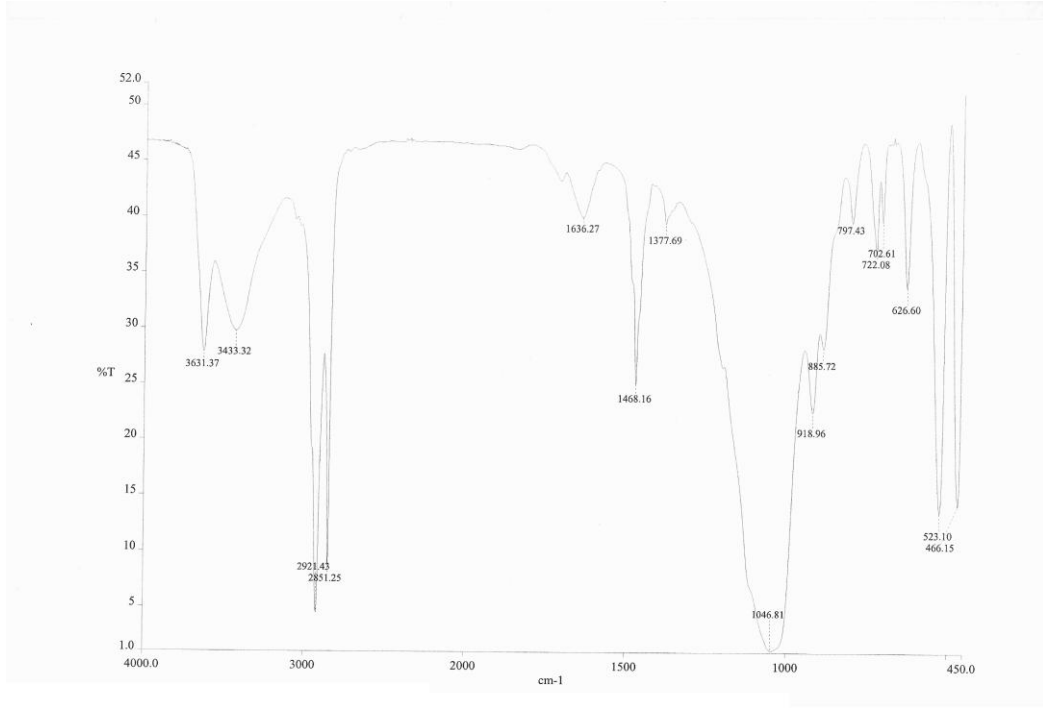
Şekil A.2.3 : 1:1.6 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



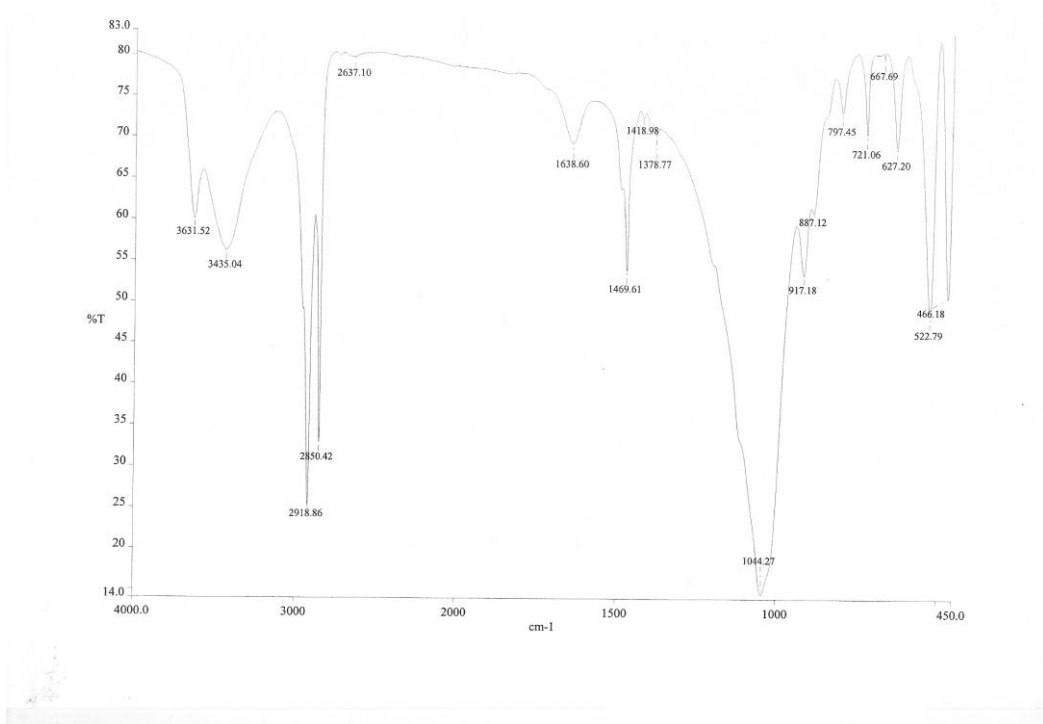
Şekil A.2.4 : 1:2 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



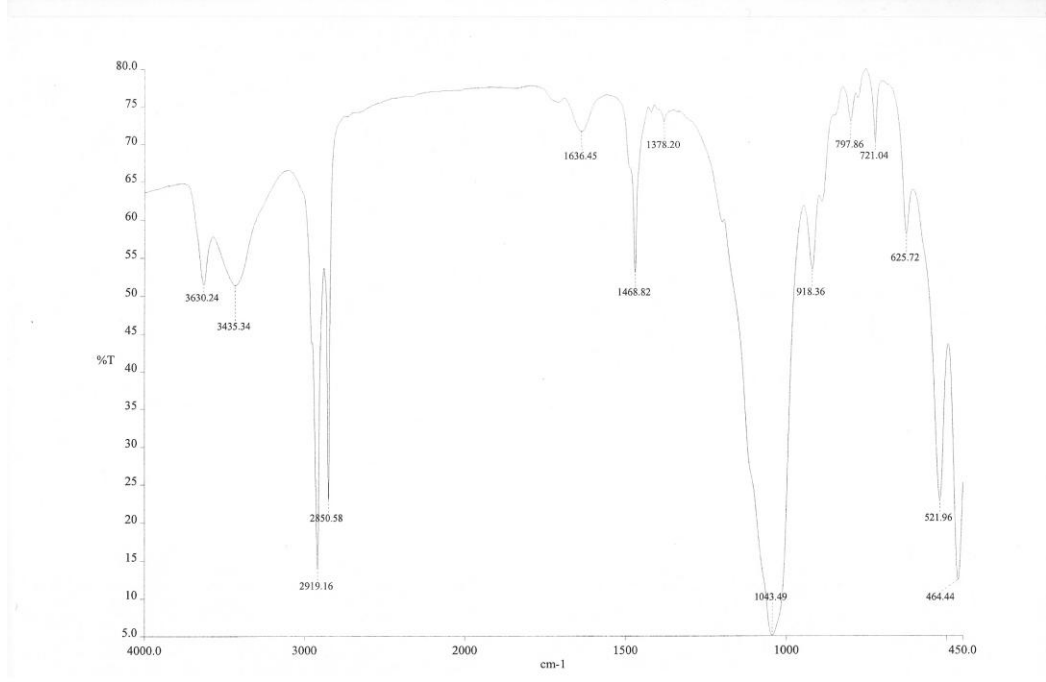
Şekil A.2.5 : 1:1 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



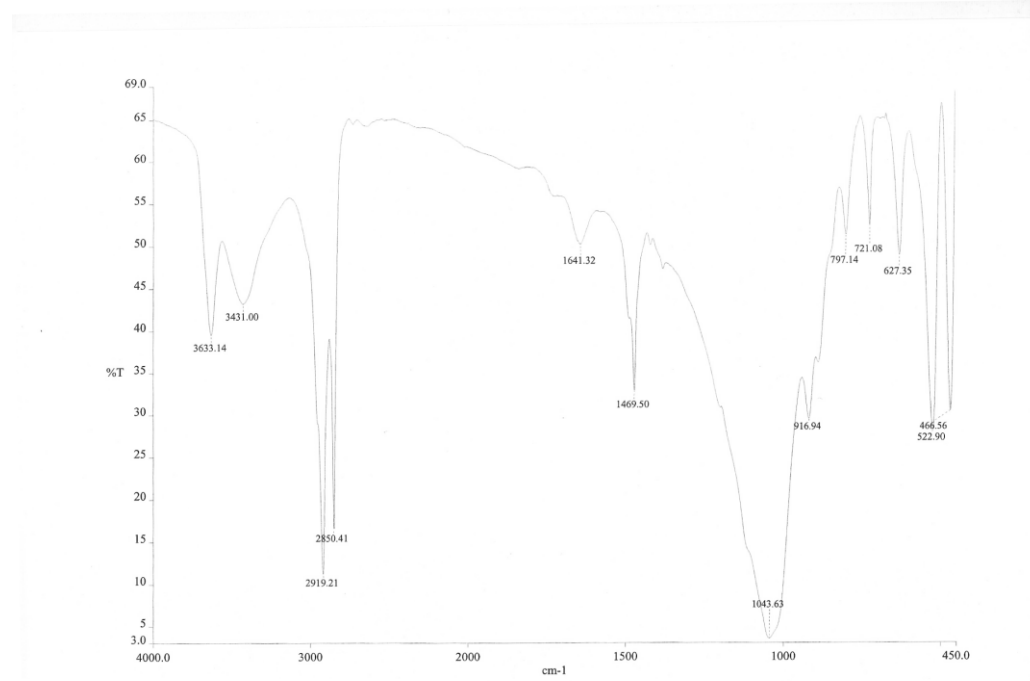
Şekil A.2.6 : 1:1.4 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



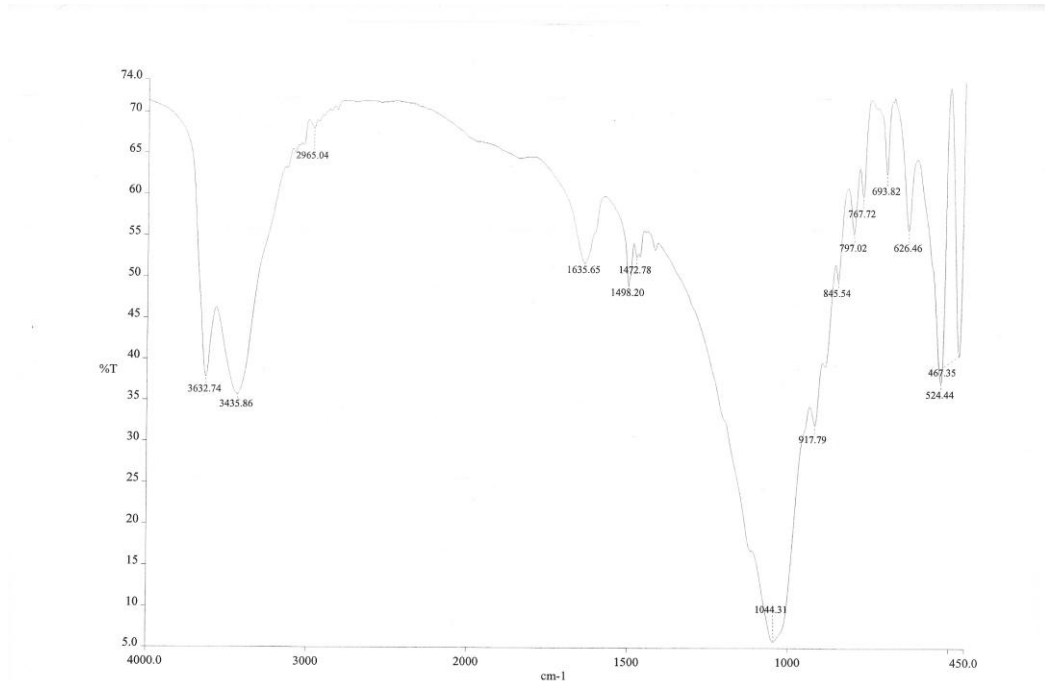
Şekil A.2.7 : 1:1.8 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



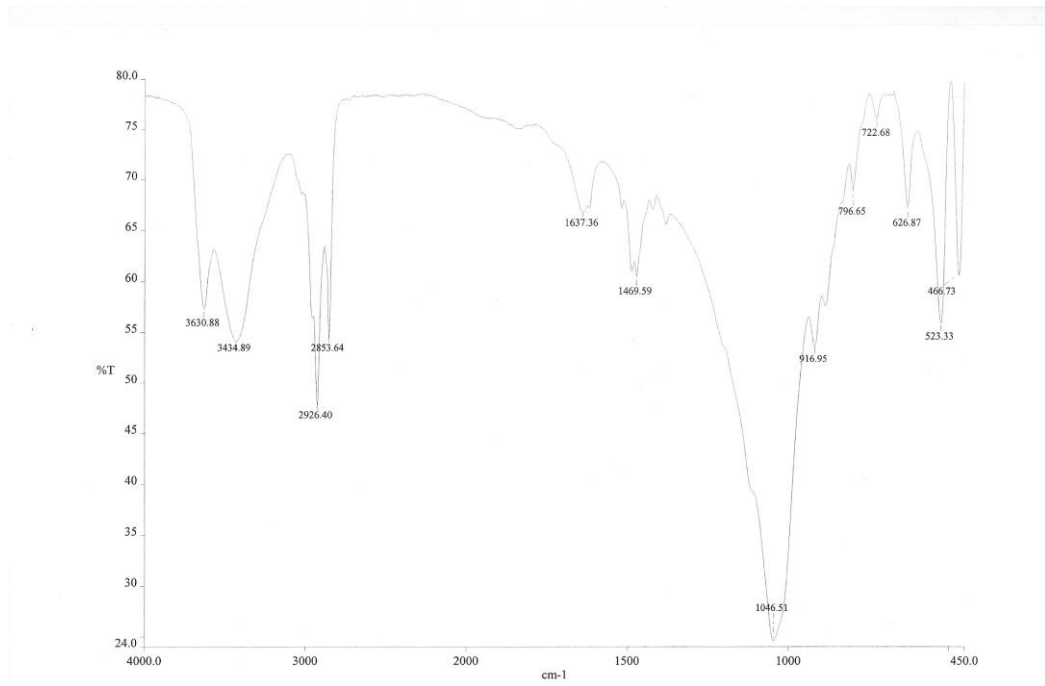
Şekil A.2.8 : 1:2 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



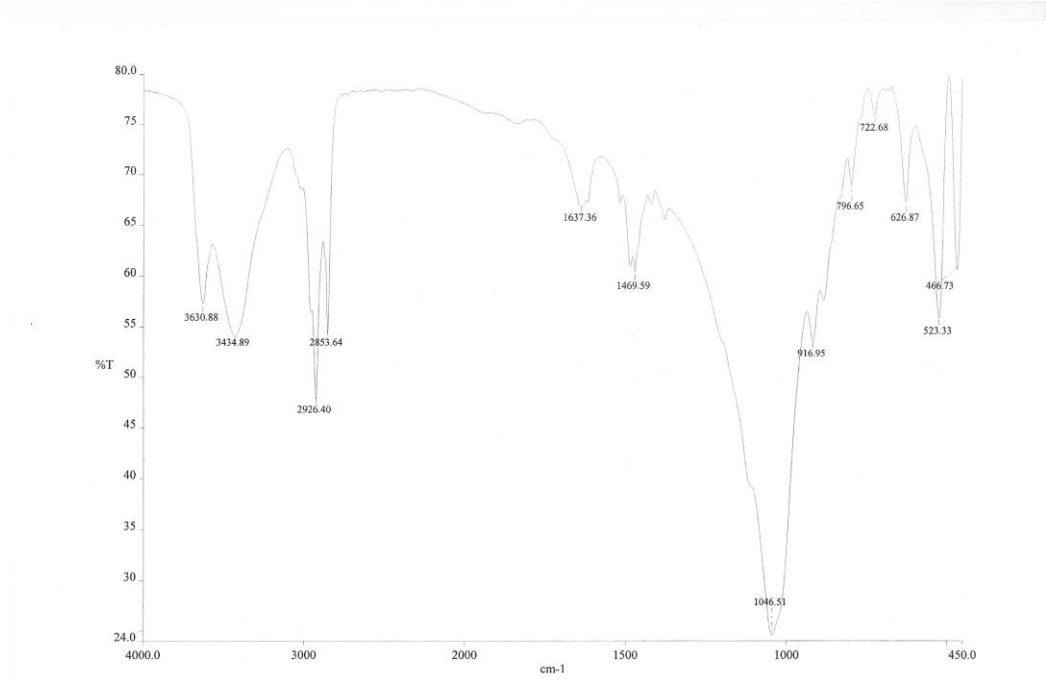
Şekil A.2.9 : 1:1.4 KAT Oranında DMBOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



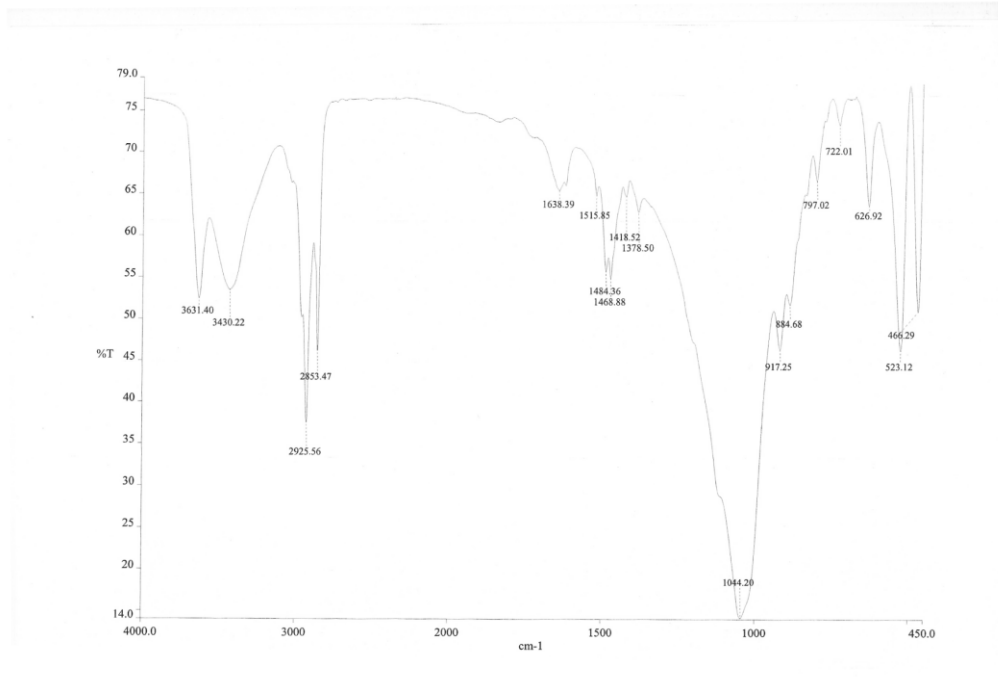
Şekil A.2.10 : 1:1.8 KAT Oranında TMPAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



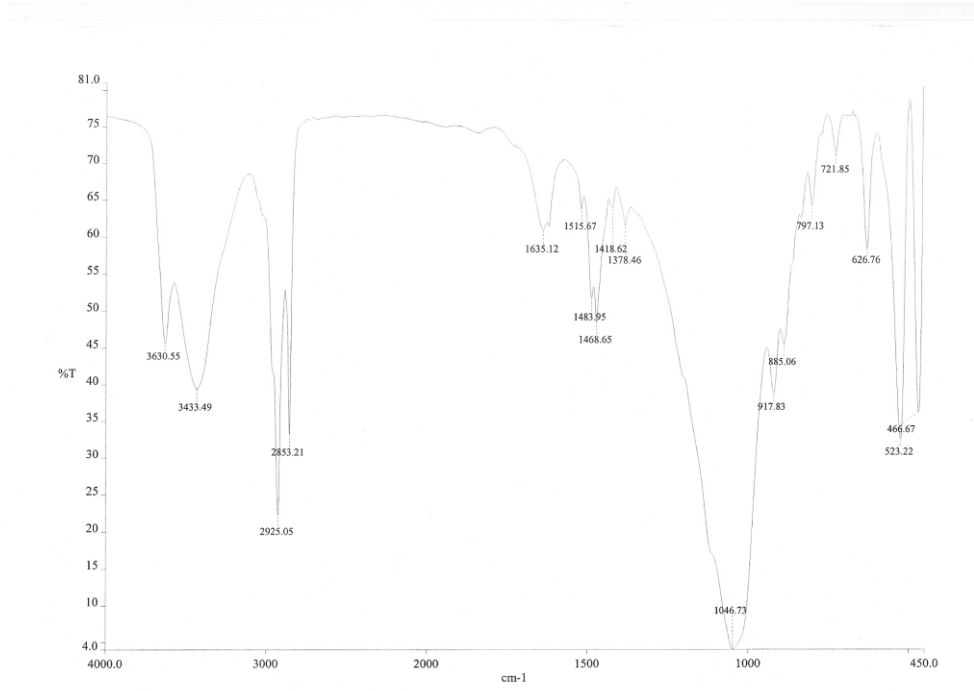
Şekil A.2.11 : 1:1.8 KAT Oranında DDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



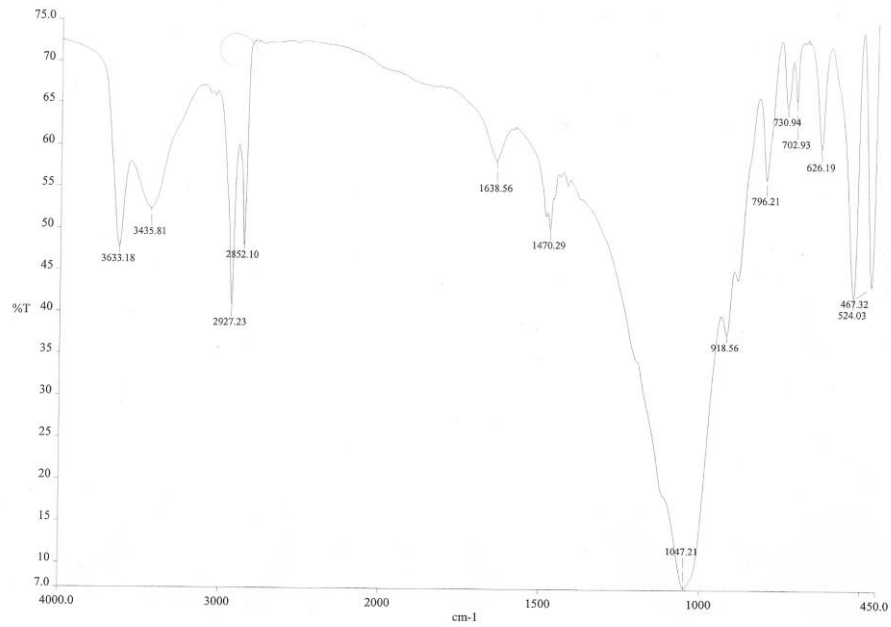
Şekil A.2.12 : 1:1.8 KAT Oranında NADMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



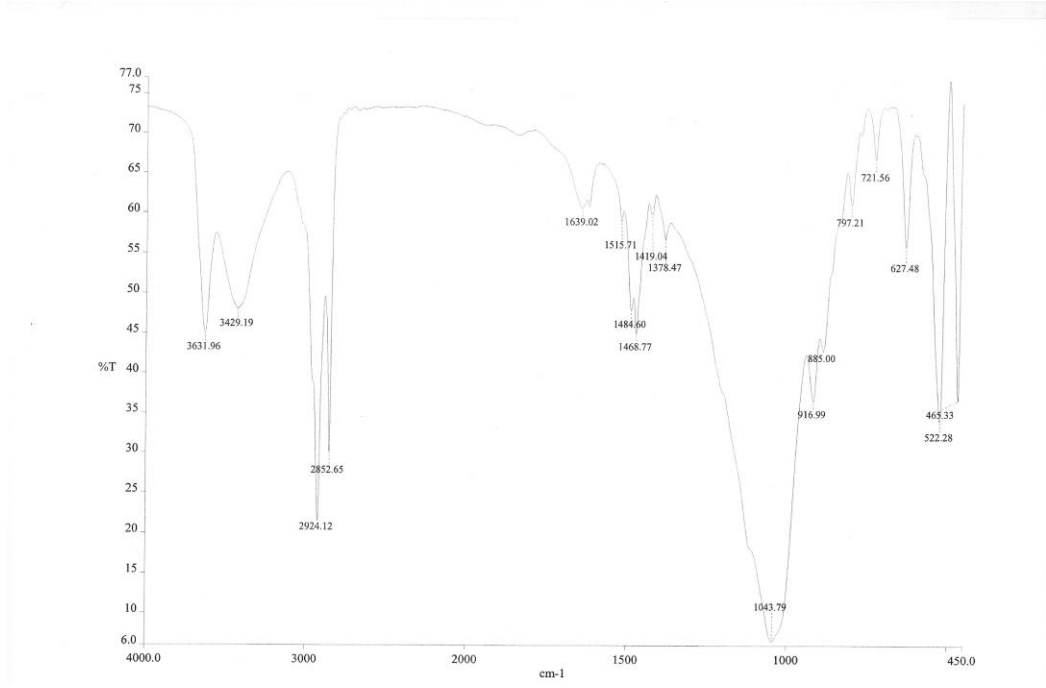
Şekil A.2.13 : 1:1.8 KAT Oranında TDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



Şekil A.2.14 : 1:1.8 KAT Oranında HDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi

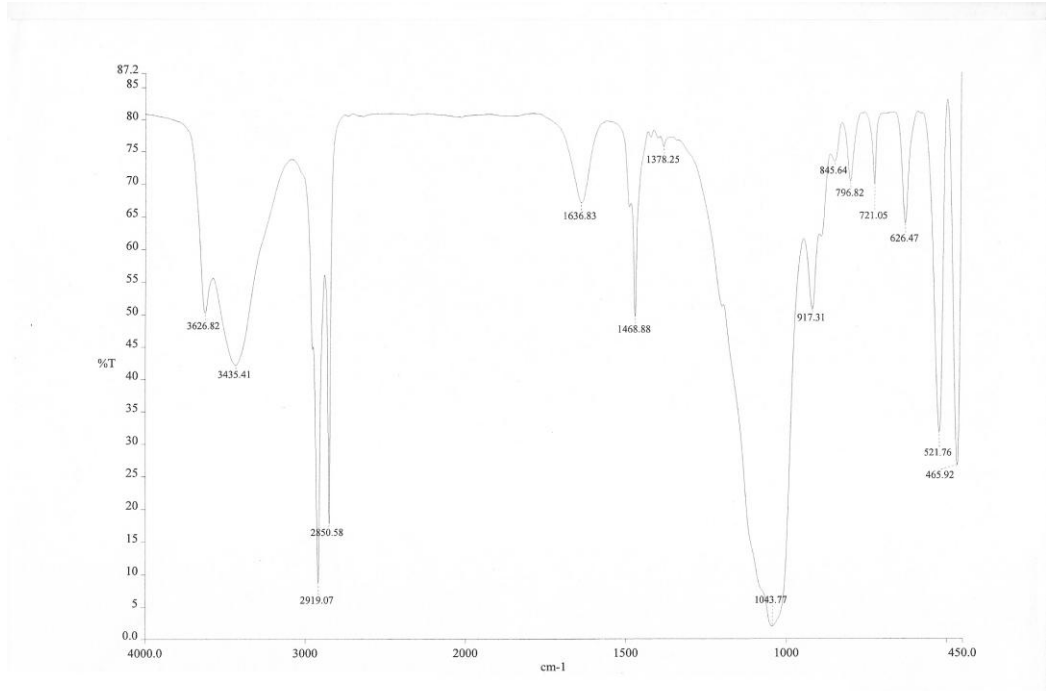


Şekil A.2.15 : 1:1 KAT Oranında ODDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi

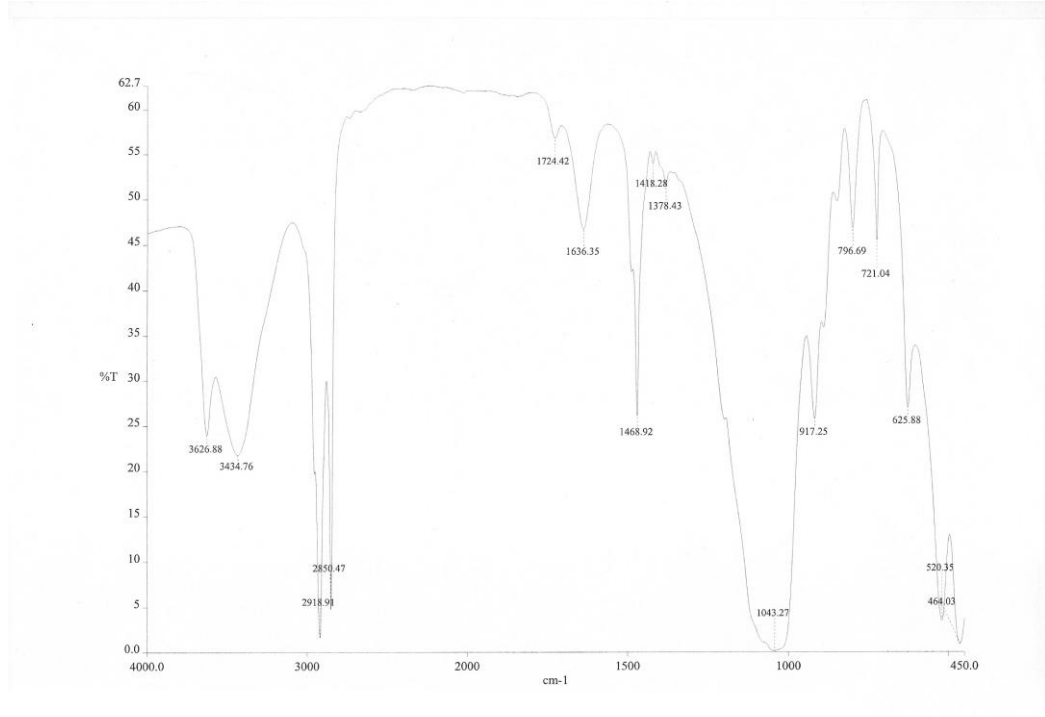


Şekil A.2.16 : 1:1.8 KAT Oranında ODDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi

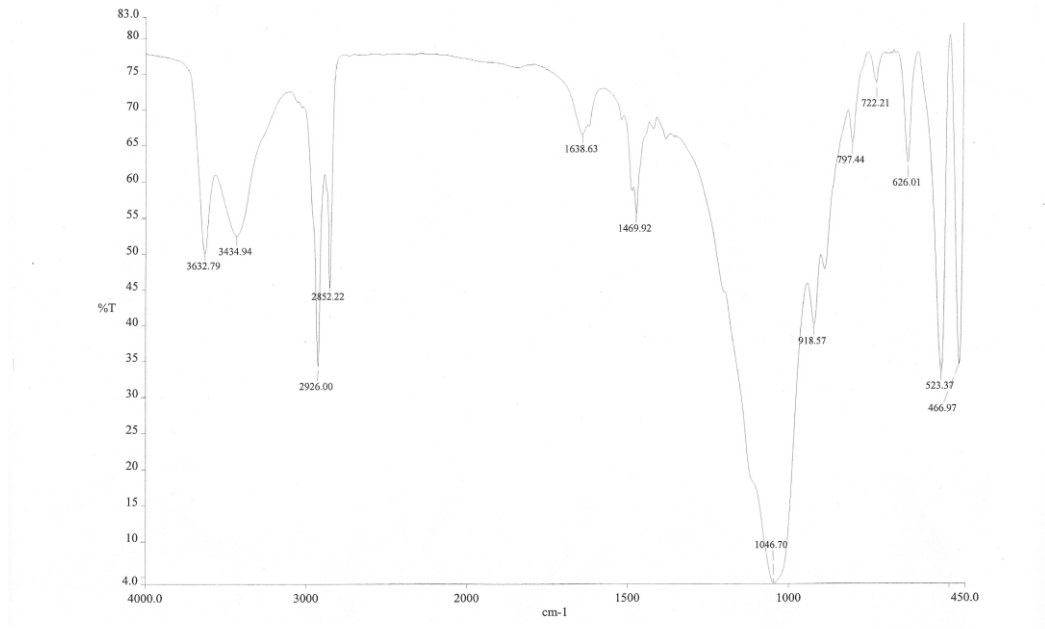
KDK'sı 90mek/100g bentonit kullanıldığında;



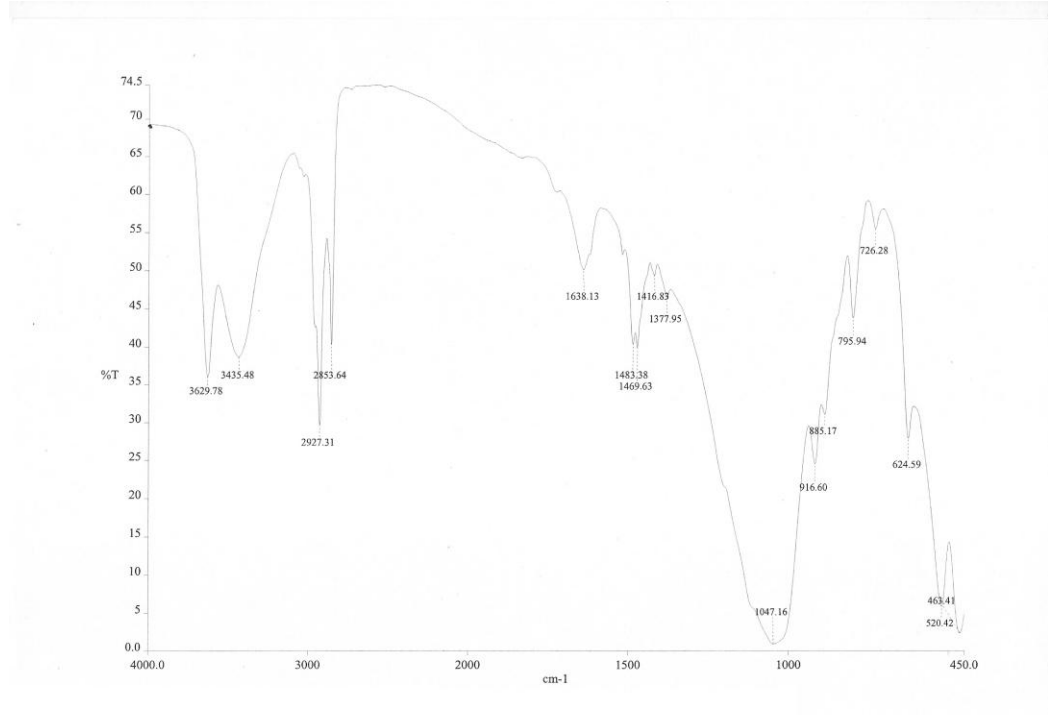
Şekil A.2.17 : 1:1.8 KAT Oranında MBDTAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



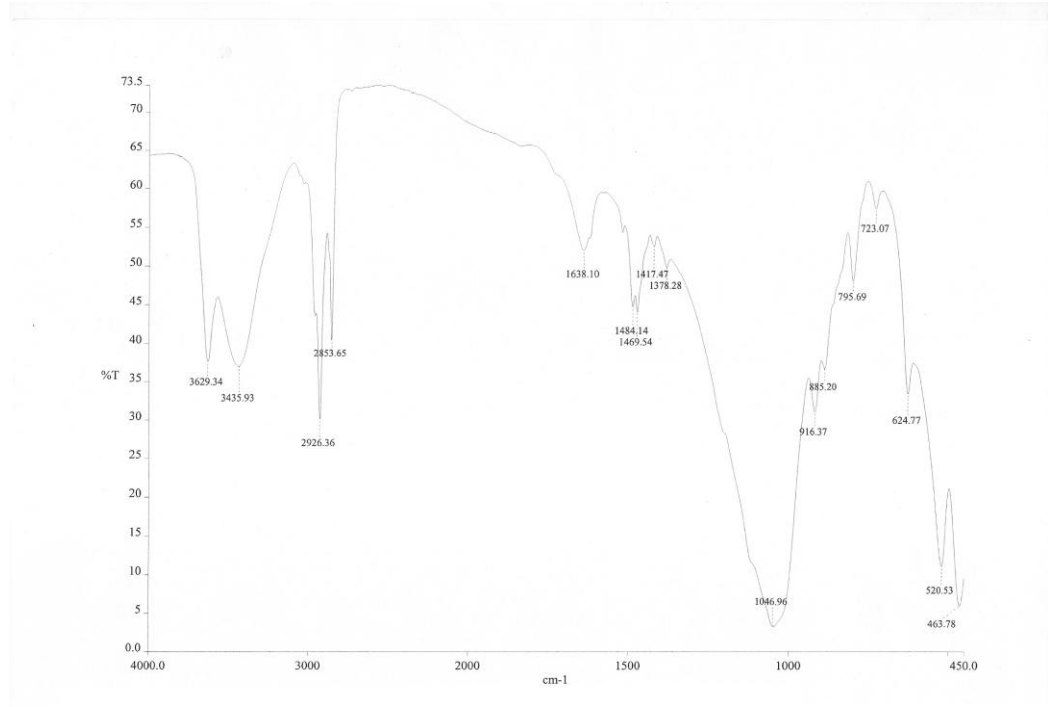
Şekil A.2.18 : 1:1.6 KAT Oranında DMDOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



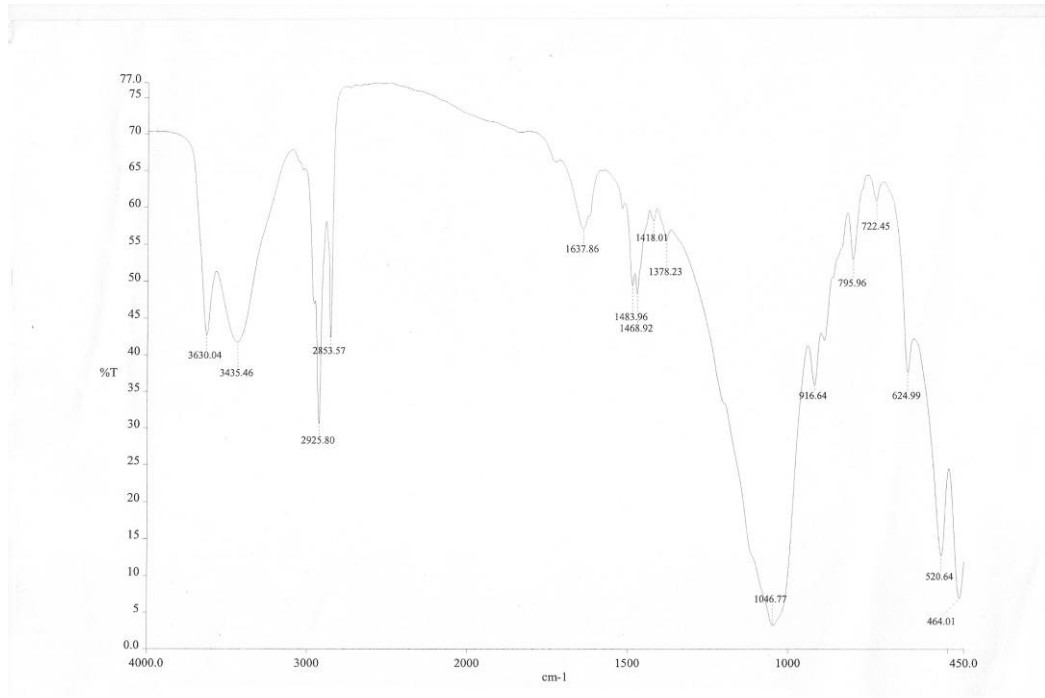
Şekil A.2.19 : 1:1.4 KAT Oranında DMBOAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



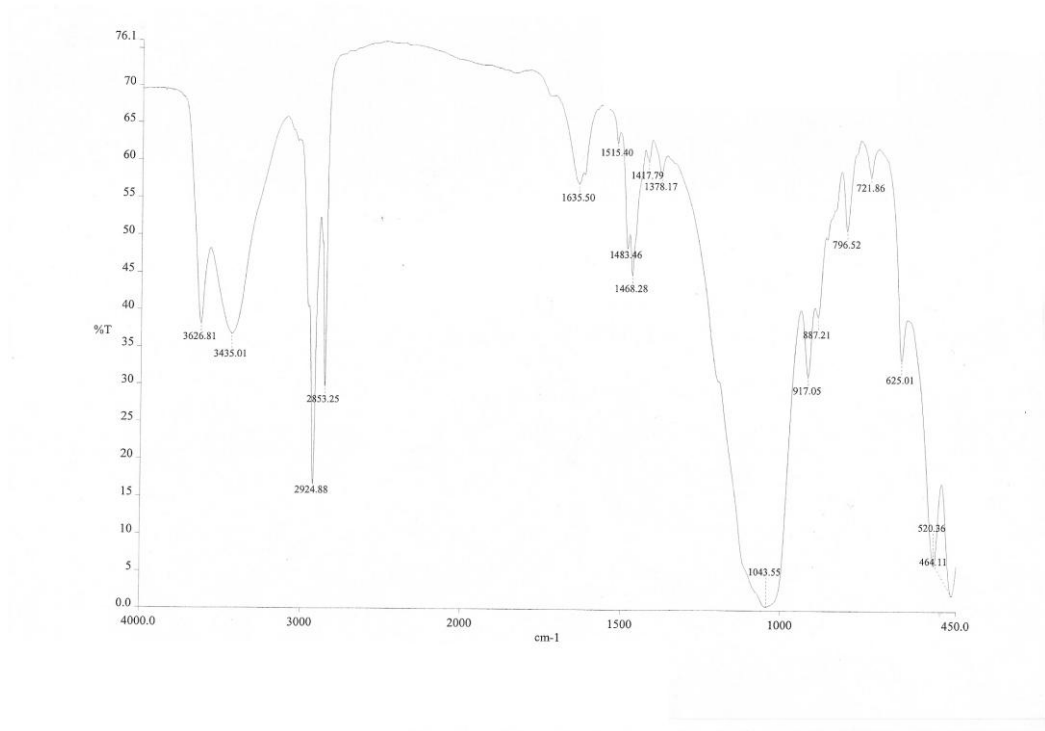
Şekil A.2.20 : 1:1.8 KAT Oranında DDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



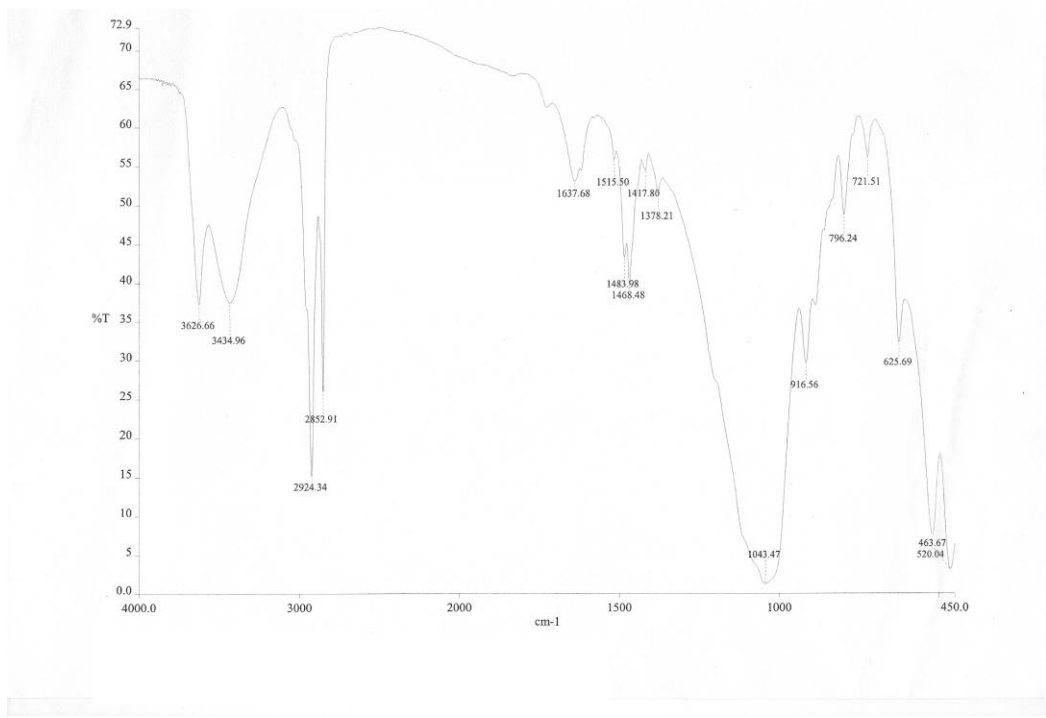
Şekil A.2.21 : 1:1.8 KAT Oranında NADMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



Şekil A.2.22 : 1:1.8 KAT Oranında TDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



Şekil A.2.23 : 1:1.8 KAT Oranında HDDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi



Şekil A.2.24 : 1:1.8 KAT Oranında ODDMEBAK İle Sentezlenen Organo-Bentonitin FTIR Analizi

EK A.3

Claytone 3® Organophilic Bentonite

General Description:

Claytone 3, an organoclay, is recommended as a rheological additive in oil based fluids and drilling muds. Claytone 3 is a high quality thixotrope suitable for use in low aromatic oils and synthetic solvents. In addition to imparting excellent rheological properties, Claytone 3 increases the carrying capacity and hole cleaning capabilities of the mud. Additionally, temperature and emulsion stability will be increased and fluid loss decreased.

TYPICAL PROPERTIES:

Color: Off-White

Form: Free Flowing Powder

Loose Bulk Density (Lbs./Ft³): 26.0

Weight Loss at 1000c: 37.0%

Dry Sieve Size (-200 M): 85.0%

The above typical values are not intended as product specifications.

Uses & Advantages:

- Use in low aromatic or synthetic oil based drilling muds requiring rheological modification.
- Directed at fluids that utilize synthetic or low aromatic oils.
- Use in oil muds that are to be used as packer fluids or for stabilizer of stored muds.
- Available in either 50 lb. or 25 Kg bags.
- Economical, convenient, and safe to handle, mix, and store.
- Easily dispersed and free flowing.

CLAYTONE® 34

Rheological Additive

General Description:

Claytone® 34 is a modified montmorillonite designed for use in aliphatic systems containing aromatic solvent or aromatic-aliphatic solvent blends which display moderate polarity.

Claytone® 34 demonstrates high gelling efficiency, reproducible viscosity and thixotropic development, a high degree of sag control and prevents hard settling of pigments and fillers. **Claytone® 34** has proven to be a reliable and reproducible rheological additive for use in oil based paints, stains, alkyd enamels and primers, and epoxy systems.

Typical Properties:

Color: Very Light Cream

Form: Finely Divided Powder

Specific Gravity: 1.7

Weight/Gallon: 14.2 lbs/ US gallon

Bulk Density, lbs/ft³: 35

Dry Sieve Size (%-200 M): 95%

Moisture Content: 2.0%

Weight Loss @ 1000°C: 38.0%

The above typical values are not intended as product specifications.

Applications:

- Oil based paint & stains
- Lubricating greases
- Inks
- Adhesives
- Caulks and sealants
- Cosmetics and personal care

CLAYTONE® 409

General Description:

Claytone 409 is a modified Montmorillonite designed for use in systems containing aliphatic solvents and aliphatic-aromatic solvent blends that display low to medium polarity.

Claytone 409 generates reproducible viscosity and thixotropic development, a high degree of sag control and prevents particle/pigment settling. Claytone 409 is self-dispersing and does not require a polar activator. Claytone 409 eliminates the need for high shear or pregels.

Claytone 409 has proven to be a reliable and reproducible rheological additive for use in frac fluid for suspension of guar and other particles. Claytone 409 has been designed to be approximately the same particle size as most guar products, thus promoting a stable homogeneous dry mixture. Other applications include trade sale paints, varnishes, wood stains, traffic paints, light industrial finishes, industrial maintenance and marine coatings. Claytone 409 is not recommended for use in lubricating greases.

Typical Physical Properties:

Color: Light Cream

Form: Divided Powder

Dry Particle Size: 60 mesh: 97% passing 200 mesh: minimum passing 60%, maximum 80%

Moisture Content: 2.0%

Weight Loss @ 1000oC: 46.5%

Specific Gravity, 25oC: 1.5

Weight per US Gallon: 12.5

Bulk Density, lbs/ft³: 26

Applications:

- Frac Fluids
- Inks
- Trade Sale Paints
- Caulks and Sealants

Claytone® AF

Rheological Additive

General Description:

Claytone AF is a modified montmorillonite designed for use in systems containing aliphatic solvents and aliphatic-aromatic solvent blends that display low to medium polarity. Claytone AF produces reproducible viscosity and thixotropic development, a high degree of sag control and prevents pigment settling. Claytone AF is self dispersing and does not require a polar activator. Claytone AF eliminates the need for high shear or pregels. Claytone AF simplifies processing and can be added at any point in the manufacturing process, including post add if adequate shear is available. Claytone AF has proven to be a reliable and reproducible rheological additive for use in trade sale paints, varnishes, wood stains, traffic paints, light industrial finishes industrial maintenance and marine coatings. Claytone AF is not recommended for use in lubricating greases.

Typical Properties:

Color: Very Light Cream

Form: Finely Divided Powder

Specific Gravity: 1.5

Weight/Gallon: 12.5 lbs./US Gallons

Bulk Density: 26 lbs./ft³

Dry Sieve Size (%-200 M): 98%

Moisture Content: 2.0%

Weight Loss @ 1000°C: 46.5%

The above typical values are not intended as product specifications.

Advantages:

- Trade sale paints
- Inks
- Adhesives
- Caulks and sealants
- Cosmetics and personal care

TIXOGEL® EZ 100

Self-Activating, Easy-Dispersing Organoclay

General Description:

TIXOGEL EZ 100 is designed as an easy-to-disperse, self-activating rheological additive for low and medium polarity solvent based coating systems

Typical Properties:

Composition: Quaternary ammonium bentonite complex

Physical Form: Light buff powder

Density: 11.93 lbs/gal (1.43 g/cm³)

Bulking Value: 0.084 U.S. gal/lb

Particle Size: Ultimate dispersed particle size <1 µm

Moisture Content: 3.0% maximum

Application Areas:

TIXOGEL EZ 100 is designed as an easy-to-disperse, self-activating rheological additive for low and medium polarity solvent based coating systems. TIXOGEL EZ 100 prevents sagging and settling in resin based systems.

General Information:

TIXOGEL EZ 100 is not effective in binderless products, such as lubricating grease. TIXOGEL EZ 100 is effective in rust preventatives based on salts of oxidized petrolatum when used as directed. TIXOGEL EZ 100 can be added to the pigment grind or added to finished product to adjust viscosity. TIXOGEL EZ 100 needs no polar activator.

Suitable Solvents/Resins:

Rule 66 Mineral Spirits, VM&P Naphtha, Hi-Flash Naphtha, Xylene, and Toluene. Mixtures of aliphatic and aromatic solvents are also suitable for TIXOGEL EZ 100 use. Alkyds, processed oils, epoxy-esters, and oil modified urethanes are all suitable for TIXOGEL EZ 100. TIXOGEL EZ 100 is not recommended for oxygenated solvent systems or 100% raw oil systems, such as stains.

TIXOGEL® MP

General Description:

- Maximum Performance Organoclay
- Paint & Coatings Applications

Typical Properties:

Composition: Quaternary Ammonium Compound of Bentonite

Density: 14.99 lbs/U.S. gal(1.8 g/cm³)

Bulking Value: 0.0667 U.S. gals/lb.

Particle Size: Ultimate Dispersed Particle Size <1 µm

Moisture Content: 3.0% maximum

Color/Form: Light Cream Powder

Applications:

Tixogel MP is a highly efficient organoclay exhibiting excellent rheology. Due to its high activity, Tixogel MP can often be utilized at lower loading levels than competitive organoclays of the same family. Tixogel MP can be used in 100% aliphatic to 100% aromatic systems. Typical applications are automotive and equipment undercoats, trade sales alkyds, traffic paints, stains, industrial alkyds, acrylics, chlorinated rubber, epoxy esters, and aluminum coatings.

Suitable Solvents:

Rule 66 mineral spirits, VM&P naphtha, aromatic naphthas, toluene, xylene, kerosene, 140 solvent, heptane [59].

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: **Alican Vatansever**

Doğum Yeri ve Tarihi: **İstanbul / 15.10.1984**

Adres: **Veziroğlu Sok. No:2/2 Ataşehir / İstanbul**

Lisans Üniversite: **İstanbul Teknik Üniversitesi**