

**SİVRİHİSAR YÖRESİ SEPIYOLİTİ'NİN SU
ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet GÜVEN
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı
Temmuz-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mehmet Güven'in “Sivrihisar Yöresi sepiyoliti'nin Su Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 30.06.2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI	
Üye :	Yard. Doç. Dr. MERYEM SAKIZCI	
Üye :	Yard. Doç. Dr. SALİH KÖSE	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SİVRİHISAR YÖRESİ SEPIYOLİTİ'NİN SU ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet GÜVEN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2008, 75 sayfa

Bu çalışmada, Eskişehir'in Sivrihisar (Kaymaz) yöresinden alınan doğal sepiyolit ve bu numunelerin çeşitli iyon değiştirmiş formlarının su buharı adsorpsiyonu özellikleri incelenmiştir.

Sepiyolit numunelerinin modifiye formları 1M NaCl, KCl, CaCl₂, ve MgCl₂, çözeltileri ile hazırlanmıştır. İyon değişimi işleminden sonra, numunelerin Na⁺ (Na-KS), K⁺ (K-KS), Ca²⁺ (Ca-KS), ve Mg²⁺ (Mg-KS) formları elde edilmiştir. Doğal ve modifiye sepiyolit numunelerinin her biri için P/P₀ relatif basınç değerlerine karşılık adsorpladıkları su buharı miktarları tayin edilmiştir. Numuneler tarafından adsorplanan su buharı miktarı ile, değişebilir katyonların hidrasyon enerjileri arasında kuvvetli bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Tek değerlikli katyonlarla değişen killer, iki değerlikli katyonlarla değişenlerden daha az su sorplamıştır. Su buharı adsorpsiyonunda doğal sepiyolit ve değişebilir katyonların (K⁺, Na⁺, Mg²⁺, ve Ca²⁺) adsorplanmış suyun miktarı üzerindeki artışı şu şekilde etkilenmiştir: Doğal sepiyolit < K⁺ < Na⁺ < Mg²⁺ < Ca²⁺ olarak sıralanmıştır. En fazla su buharı adsorpsiyonuna sepiyolit Ca-formu (Ca-KS) sahip iken, K-formunun (K-KS) en düşük su buharı adsorpsiyonuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sepiyolit, Su Buharı, Adsorpsiyon, Dolomit, İzoterm

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF WATER ADSORPTION PROPERTIES OF SİVRİHİSAR SEPIOLITE

Mehmet GÜVEN

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

**Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2008, 75 pages**

In this study, water adsorption properties of natural sepiolite from Eskişehir Sivrihisar (Kaymaz) region and its samples in different ion forms were examined.

Modified forms of sepiolite samples were prepared in 1M NaCl, KCl, CaCl₂ and MgCl₂, solutions. Na⁺ (Na-KS), K⁺ (K-KS), Ca⁺² (Ca-KS) and Mg⁺² (Mg-KS) forms of samples were obtained after ion change process. For each of these forms, amounts of water adsorbed versus of relative pressure (P/P₀) was determined. It was determined that a strong relationship between amount of adsorbed water vapour by specimens and hydration energies of exchangeable cations. Clays exchanged with monovalent cations sorbed less water than clays exchanged with divalent cations. The amount of adsorbed water was influenced by the exchangeable cation with the order of increase being: Natural sepiolite < K⁺ < Na⁺ < Mg²⁺ < Ca²⁺. It was found that, Ca-form of sepiolite (Ca-KS) had the highest water vapour adsorption capacity while its K-form (K-KS) had the lowest one.

Keywords: Sepiolite, Water Vapour, Adsorption, Dolomite, Isotherm

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansa başladığım günden bu yana, her konuda yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, tüm araştırma çalışmalarımda engin tecrübelerinden yararlandığım, bütün katkı ve önerilerinden dolayı saygı değer hocam Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na sonsuz şükranlarımı bir borç bilirim.

Bu çalışmamda, bilgisinden ve tecrübesinden yararlandığım, elinden gelen tüm yardımlarını ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Meryem SAKIZCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bütün bu süreçte maddi ve manevi desteklerinden dolayı, başta AİLEM olmak üzere, arkadaşlarıma ve emeği geçen herkese minnettarım.

Mehmet GÜVEN
Temmuz 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
RESİMLER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ADSORPSİYON.....	2
3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	4
3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	4
3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi.....	4
3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi.....	6
4. SEPİYOLİT.....	9
4.1. Kristal Yapısı.....	11
4.2. Özellikleri.....	12
4.2.1. Mineralojik Özellikleri.....	12
4.2.2. Fiziksel Özellikleri.....	13
4.3. Fizikokimyasal Özellikleri.....	15
4.3.1. Sorptif Özellikleri.....	15

4.3.2. Yüzey Alanı Modifikasyonları.....	17
4.3.3. Kolloidal Özellikleri.....	17
4.3.4. Reolojik Özellikleri.....	18
4.3.5. Termal Özellikleri.....	19
4.3.6. Katalitik Özellikleri.....	20
4.4. Dünyada Mevcut Durum.....	20
4.4.1. Rezervler.....	20
4.4.2. Üretim.....	21
4.5. Türkiye’de Mevcut Durum.....	21
4.5.1. Rezervler.....	21
4.5.2. Üretim.....	22
4.6. Kullanım Alanları.....	22
4.6.1. Kullanım Alanlarına Yönelik Nitelikleri.....	24
5. KİLLERİN SU BUHARI ADSORPSİYONU DAVRANIŞI.....	28
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
6.1. Sepiyolit Numunelerinin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması.....	57
6.2. Su Buharı Adsorpsiyonu Deneyleri.....	58
6.3. Sepiyolit’in Doğal ve Modifiye Formlarının Su Buharı Adsorpsiyonu ve Yorumlanması.....	60
6.3.1. Doğal Sivrihisar (Kaymaz) Sepiyoliti’nin Yorumu.....	60
6.3.2. Sepiyolit’in K-KS (1M KCl) formunun yorumlanması.....	61
6.3.3. Sepiyolit’in Na-KS (1M NaCl) formunun yorumlanması.....	62
6.3.4. Sepiyolit’in Mg-KS (1M MgCl ₂) formunun yorumlanması.....	63
6.3.5. Sepiyolit’in Ca-KS (1M CaCl ₂) formunun yorumlanması.....	64

7. SONUÇLAR.....	67
KAYNAKLAR.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Brunauer, Emmett, Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm tipi.....	6
4.1. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü.....	11
4.2. Kahverengi sepiyolit (Polatlı-Türktaciri) lif demetlerinin SEM'de görünümü.....	14
4.3. Değişik başlangıç pH'larda kıvamlandırılan sepiyolit süspansiyonlarının pH-profilleri.....	18
4.4. İspanya'da üretilen sepiyolit yıla göre dağılımı.....	21
4.5. Sepiyolit ile ilgili olarak 1980-1996 yılları arasında alınan patent ve yayınlanan makalelerin dağılımı.....	23
4.6. Sepiyolit kullanım alanları.....	24
5.1. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	29
5.2. Ca (üçgenler) ve Na (kareler) ile değiştirilmiş Fayette ve Blount numuneleri için adsorpsiyon (dolu işaretler) ve desorpsiyon (boş işaretler) kolları ile birleşmiş histerizis ve grafikler (düz vb. kesikli çizgiler) arasındaki değişkenlik.....	30
5.3. Ca^{2+} , 50:50 Ca^{2+}/Mg^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , ve Na^{+} ile değiştirilmiş Blount ve Fayette toprak killeri için su adsorpsiyon izotermi.....	31
5.4. Bir mol yük başına değişebilir katyonların hidrasyon enerjisinin bir fonksiyonu olarak $P/P_0=0.5$ 'te Blount ve Fayette toprak killeri tarafından adsorplanan su miktarı için normalize olmayan (sol eksen) ve kilin katyon değişimi kapasitesi tarafından normalize olan (sağ eksen) ortalama değerler (Çizelge 5.4). Kalın çizgiler Blount için lineer gerilemeye karşılık gelmektedir ($y=0.1647x + 7.2470$, $R^2 = 0.99$) ve Fayette kili ($y=0.2636x - 16.2440$, $R^2 = 0.98$).....	33

5.5. %90 (açık semboller), %70 (yarı-kapalı semboller), ve %50 (kapalı semboller) bağıl nemlilikte havadaki su buharının adsorpsiyon kinetikleri.....	36
5.6. Doğal sepiyolit, 77 K 'de N ₂ 'nin adsorpsiyon izotermi, S0, ve farklı sıcaklıklardaki ısı muamelesinden sonuçlanan örnekler: S1, S2, S3, S4 ve S5.....	37
5.7. 23°C'de (açık semboller) ve 40°C'de (kapalı semboller) havadaki su buharının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi. Yarı-kapalı semboller, desorpsiyon kollarına karşılık gelmektedir.....	39
5.8. Nemlendirmeden önceki ve sonraki sepiyolitler için 77 K 'de N ₂ 'nin adsorpsiyon izotermine uygulanan α_s -Grafiği.....	40
5.9. Desorpsiyon, bağıl nemlilik (RH) %100, 90 ve 70 'te başladığında histerizis ilmeğinin değişmesi.....	41
5.10. Adsorpsiyon(dolu semboller)-desorpsiyon (boş semboller). H ₂ O'nun 298K'de S1 (O, ●) ve S5 (□, ■) numunelerindeki adsorpsiyon-desorpsiyonu.....	44
5.11. Sepiyolitler ve aktiflenmiş karbonlar üzerinde 77K'deki N ₂ 'nin adsorpsiyon izotermi.....	50
5.12. 23°C'de havadaki su buharının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) Sepiyolit ve aktiflenmiş karbon için, (b) Pellets S _p /P ve S _p /C.....	51
5.13. Li ⁺ katyonu ve yüzeyin oksijen atomları aracılığı ile su moleküllerinin oryantasyonu.....	56
6.1. Doğal Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi.....	60
6.2. K-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi.....	61

6.3. Na-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi.....	62
6.4. Mg-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi.....	63
6.5. Ca-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi.....	64
6.6. Doğal, K-, Na-, Mg- ve Ca-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyon eğrileri.....	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Bazı lületaşı ve sepiyolit çeşitlerinin kimyasal bileşimleri.....	10
4.2. Tipik kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri.....	12
4.3. Tabakalı sepiyolit (sanayi sepiyoliti) fiziksel özellikleri.....	15
4.4. Sepiyolit değişik absorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri.....	17
4.5. Eskişehir civarındaki bazı bölgelerin tabakalı sepiyolit rezervleri (ton).....	22
4.6. ASTM standartlarına göre boyutlandırılmış sepiyolit adsorpsiyon özellikleri.....	24
4.7. Organik buharların sepiyolit, silika-jel ve aktif alümina tarafından adsorplanma hızı ve miktarları.....	25
4.8. Kedi toprağı (cat-litter) için ürün standartları.....	25
5.1. P/P ₀ =0.5'te kil mineralleri tarafından su sorpsiyonu için verilmiş değerler.....	32
5.2. K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ 'un seçilmiş özellikleri.....	33
5.3. Mg ²⁺ , 50:50 Ca ²⁺ /Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Na ⁺ ve K ⁺ ile değiştirilmiş Blount ve Fayette killeri için Brunauer-Emmett-Teller (BET) parametreleri, tek tabaka kaplanımı (X _m), ve yüzey alanı (S _m).....	34
5.4. 77 K 'deki N ₂ 'nin adsorpsiyon izoterminden elde edilen BET yüzey alanı, mikro gözenekli olmayan yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi.....	38
5.5. 296K'de H ₂ O 'nun adsorpsiyon izoterminden elde edilerek bulunan adsorplanmış su miktarı(g/g).....	46
5.6. 0.1 g g ⁻¹ su içeriği için her bir Cs-, Na- ve Ba-hectorite için ara tabaka boşluğu ve katyon başına düşen su moleküllerinin ort. sayısı.....	54

6.1. Sepiyolitin kimyasal analiz değerleri (% ağırlık olarak).....	57
7.1. $P/P_0 = 0.86506$ ve $P/P_0 = 0.88234$ bağıl basıncındaki sepiyolit numuneleri tarafından adsorplanan su buharı değerleri.....	67

KISALTMALAR DİZİNİ

Doğal-KS	: Doğal-Kaymaz sepiyoliti
Na-KS	: Sodyum-Kaymaz sepiyoliti
K-KS	: Potasyum-Kaymaz sepiyoliti
Ca-KS	: Kalsiyum-Kaymaz sepiyoliti
Mg-KS	: Magnezyum-Kaymaz sepiyoliti
RH	: Bağlı nemlilik
P/P_0	: Relatif (kısmi) basınç
a_w	: Suyun aktivitesi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
DR	: Dubinin-Radushkevich

RESİMLER DİZİNİ

6.1. Autosorb 1-C cihazı.....	58
-------------------------------	----

1. GİRİŞ

Sepiyolit, liflerine paralel uzanan mikro gözenekli ince kanallardan oluşan, lifli yapıda su içeren bir magnezyum silikat mineralidir [1, 2]. Liflerin boyutu, genellikle değişmektedir, fakat çoğu durumda, 10-5000 nm uzunluğunda, 10-30 nm genişliğinde ve 5-10 nm kalınlıkları arasında değişiklik göstermektedir [3, 4]. Mevcut olan moleküler boyutlu kanallar (0.37 nm x 1.06 nm), liflerin doğrultusu boyunca uzanmaktadır. Sepiyolit, liflerinin küçük boyutları nedeniyle, kanalları tarafından oluşturulan bir uniform mikro gözenek ve uygulanabilir bir mikro gözenekli olmayan yüzeyi ile bir adsorban olarak kullanılmaktadır [2, 3].

Günümüzde sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duraylı süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır [5]. Türkiye'nin çeşitli yörelerinde çeşitli safsızlıklar içeren çok sayıda sepiyolit yatağı bulunduğu halde, safa yakın olan beyaz sepiyolit yalnızca Eskişehir civarında bulunmaktadır [6, 7].

Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir; yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen hemen her zaman çoğunlukla %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer almaktadır [8].

Bu çalışmada, Eskişehir ili Sivrihisar (Kaymaz) yöresine ait sepiyolit ve çeşitli formları kullanılmıştır. Bu konu ile ilgili olarak yapılan araştırma sayısı oldukça sınırlıdır. İyon değiştirme işlemine tabi tutularak doğal sepiyolit ve çeşitli iyon değiştirilmiş formlarının, su adsorpsiyon özellikleri tayin edilmiştir.

2. ADSORPSİYON

Sabit basınçta bir gaz veya buhar aktiflenmiş katı ile temasa getirildiğinde gazın hacminin küçüldüğü, aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Eğer aynı işlem sabit hacimde yapılırsa bu kez gazın basıncının düştüğü gözlenir. Bu gözlemler sonucunda görülmektedir ki gaz veya buharın bir kısmı katı tarafından tutulmaktadır. Bu olay iki şekilde olabilir; gaz veya buhar molekülleri katının iç tarafına girebilirler veya katının yüzeyinde tutunurlar. Birinci olay *absorpsiyon*, ikinci olay ise *adsorpsiyon* olarak adlandırılır. Her iki olay birlikte oluşuyorsa bu kez *sorpsiyon* olayından söz edilir. Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerinde ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür [9].

Gaz veya buharın tutulduğu katıya *adsorplayıcı* (veya *adsorbent*), katının yüzeyine tutunan gaz veya buharda *adsorplanan* olarak adlandırılır. Bazı katılar gözenekli yapıya sahip olduklarından iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeylerindeki adsorpsiyon, dış yüzeylerindeki gibi kolay gerçekleşmez. Çünkü gaz molekülleri içeri girerken, katının atom ve molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu durumda *kapiler kondenzasyon* adı verilen iç boşluklarda yoğunlaşma olayı gerçekleşir.

Gaz veya buhar katının yüzeyine bağlı kaldığı zaman adsorplayıcı ile adsorplanan arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşme veya kimyasal tepkimeye benzer kuvvetli bir etkileşme meydana gelebilir. Birinci olaya *fiziksel adsorpsiyon* (veya *van der Waals adsorpsiyonu*), ikincisine ise *kimyasal adsorpsiyon* (veya *kemisorpsiyon*) adı verilir. Kimyasal adsorpsiyon, bir aktiflenme enerjisinin eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorpsiyon adını da alır. Fiziksel adsorpsiyon genel olarak düşük sıcaklıklarda, kimyasal adsorpsiyon ise yüksek sıcaklıklarda oluşur. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyonun azalması nedeniyle adsorpsiyon önce azalır ve daha sonra kimyasal adsorpsiyonun meydana gelmesinden dolayı

sıcaklıkla birlikte artar.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir:

- a) Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayındaki, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak da adlandırılmaktadır.
- b) Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise tepkime ısıları ile aynı büyüklük mertebesinde.
- c) Yeteri derecede düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türüne bağlı değildir. Kimyasal adsorpsiyon ise ikili sistemin türüne bağlıdır ve ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirir.
- d) Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler.
- e) Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
- f) Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek moleküllü biçimde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşebilir.
- g) Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış faz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanabilir. Oysa kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir [10].

3. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon dengesi verileri izoterm, izobarlar, ve izosterler cinsinden çizilebilir. Bir adsorpsiyon süreci, en iyi şekilde izoterm, izobar ve izosterlerden anlaşılabilir.

3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Bu denklem, Freundlich tarafından 1907 yılında verilmiştir. Buna göre, düşük basınçlarda adsorplanmış hacim, basıncın birinci kuvvetiyle orantılı olup Henry yasasıyla özdeşleşir:

$$V=k_1.P \quad (3.1)$$

Yüksek basınçlarda, adsorplanmış hacim basınçtan bağımsızdır:

$$V=k_2 \quad (3.2)$$

Orta basınçlarda ise adsorpsiyon, basıncın 0 ile 1 arasındaki kuvvetiyle orantılıdır.

$\infty \geq n \geq 1$ olmak koşuluyla;

$$V=P^{1/n} \quad (3.3)$$

olup eğimden ve ordinatı kesim noktasından n ve k'nın değerleri bulunabilir.

3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir tarafından 1915 yılında verilen bu kuramsal bağıntı her basınç aralığında kullanılabilir. Bu izoterm denklemi Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistik olarak türetilmiştir [11].

Langmuir, bir gazın bir katı yüzeyi tarafından adsorpsiyonunun tek tabakadan öteye gidemeyeceğini öne sürmüştür. Adsorpsiyonda birbirine ters iki etki tasarımlanabilir:

I-Gazın yüzeyde tutulması

II-Yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin yüzeyden uzaklaşması

Bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.

Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri Θ ise:

$$\text{Adsorpsiyon hızı} : k_1(1-\Theta) \quad (3.4)$$

$$\text{Desorpsiyon hızı} : k_2\Theta \quad (3.5)$$

$$\text{Denge durumu} : k_1(1-\Theta)P = k_2\Theta \quad (3.6)$$

$k_1/k_2=b$, olmak üzere:

$$\Theta = \frac{b.P}{1+bP} \quad (3.7)$$

olur. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi:

$$V = V_m. \Theta = \frac{V_m.b.P}{1+bP} \quad (3.8)$$

olarak bulunur. Düşük basınçlarda paydadaki (bP) terimi atılabilir ve denklem:

$$V = (V_m.b)P = k_1 \quad (3.9)$$

biçiminde Henry yasasına indirgenir. Yüksek basınçlarda ise paydadaki 1 terimi atılabilir ve denklem:

$$V = V_m = k_2 \quad (3.10)$$

biçimine indirgenir. Bu durum adsorplayıcının tek tabaka ile örtülmesine karşılık gelir.

Langmuir denklemi orta basınçlarda çizgisel biçime dönüştürülebilir:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (3.11)$$

P değerlerine karşılık olan (P/V) değerleri bir grafikte çizildiğinde düz bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi (1/V_m)'ye kayması ise (1/V_m.b)'ye eşit olur. Bu iki değerden (V_m) ve (b) sabitleri bulunabilir. Burada V_m, tek tabaka kapasitesi olup sıcaklığa bağlı değildir. (b) ise sıcaklığın bir fonksiyonudur. Langmuir denklemindeki (b) sabitinin değeri büyük ise adsorpsiyon düşük basınçlarda tanımlanır ve adsorpsiyon izotermi keskin köşe yapar. (V_m) büyükse adsorplayıcının adsorplama yeteneği büyüktür. Genel olarak adsorpsiyon ısısı büyükse (b) büyüktür.

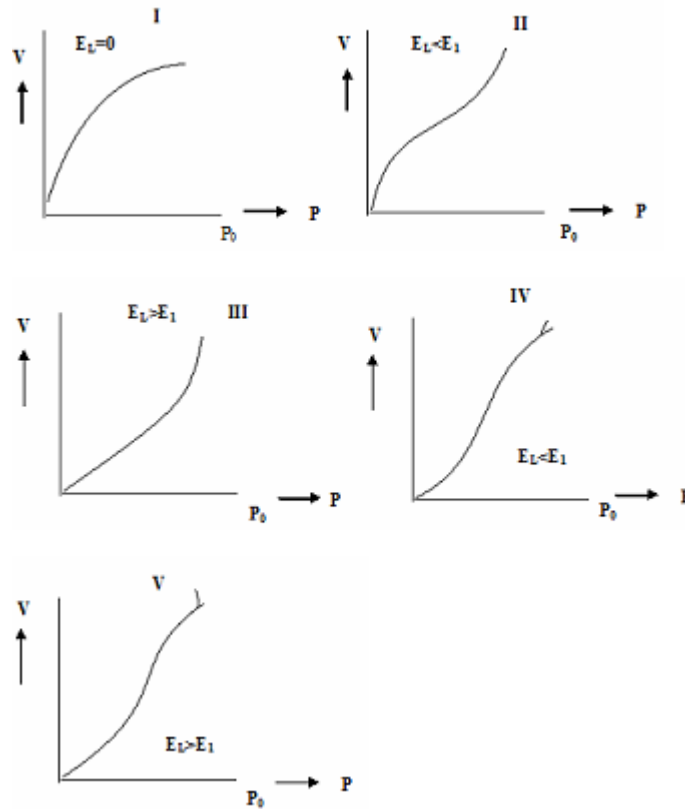
Benzer durumlar Freundlich izotermindeki (k) veya (n) sabitleri içinde geçerlidir. Langmuir denklemindeki (V_m) sabiti (k)'ya, (b) ise (n)'ye karşılık olmaktadır.

Langmuir izotermi, adsorpsiyonun kesin olarak tek tabaka olduğu haller için geçerlidir. Yüksek basınç veya derişimlerde adsorpsiyon bir maksimuma erişmelidir. Halbuki Freundlich izoterm denklemleri, adsorpsiyonun basınç ve derişimle sürekli olarak artması gerektiğini belirtir.

3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi

Brunauer, bilinen örneklere göre beş çeşit izoterm ileri sürmüştür [9].

Şekil 3.1'de P_0 , adsorplanan maddenin doymuş buhar basıncı, E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısıdır, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısıdır. Şimdi bu izotermiyle sırasıyla inceleyelim:



Şekil 3.1. Brunauer, Emmett, Teller'in sınıflandırılmasına göre beş izoterm tipi [101]

Tip-I, Langmuir İzotermidir. Çok ince gözenekli bir yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu

gösterir. Öteki izotermeler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

Tip-II, S-biçiminde (sigmoid) izotermdir ve çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu gösterir. İlk tabakanın adsorpsiyon ısı E_1 olsun. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları iyi bir yaklaşımla E_L yoğunlaşma ısısına eşittirler ($E_1 = E_2 = \dots = E_L$).

Brunauer, Emmett ve Teller, tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabaka adsorpsiyonu için genişletmişlerdir.

BET izotermeleri, Tip-II biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabakada, biraz dolmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir. Böyle katılarda B-noktası, tek tabaka kapasitesine eşit olur [12].

Tip-III, adsorpsiyon ısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir izotermdir. Çok tabakalı adsorpsiyon, diferansiyel adsorpsiyon ısının pozitif veya negatif oluşuna bağlı olarak sıra ile Tip-II veya Tip-III izotermini verir [13].

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon yalnızca adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. B.E.T. kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 = 0,05-0,30$ aralığında) güvenilir bir kuramdır.

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

- a) Katı adsorplayıcının yüzeyi uniform (tekdüze) olup ilk tabakadaki gaz molekülleri birbiriyle eşdeğer olan adsorpsiyon bölgelerinde adsorplanırlar.
- b) İlk tabakada adsorplanmış moleküller yerleşmiş olup yüzey üzerinde serbestçe hareket edemezler.
- c) Her bir tabakada adsorplanmış olan her bir molekül, bir sonraki tabakada gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için bir yer sağlarlar.

- d) Verilen bir tabakada moleküller arasında hiçbir etkileşme yoktur.
- e) İkinci ve daha sonraki tabakalardaki bütün moleküllerin sıvı haldeki moleküller gibi olduğu ve aynı enerjiye sahip oldukları kabul edilmiştir. Yüzeyle doğrudan etkileşimde bulunan birinci tabakadaki moleküller ise farklı enerjilere sahiptir.

Adsorplayıcıların çoğu küçük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET izoterm denklemi genellikle;

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c-1)P}{V_m \cdot c \cdot P_0} \quad (3.12)$$

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

$$\frac{P}{V(P_0-P)} \quad (3.13)$$

değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir.

Doğrunun eğimi,

$$\frac{[c-1]}{[V_m \cdot c]} \quad (3.14)$$

kayması ise,

$$\frac{1}{V_m \cdot c} \text{ 'dir.} \quad (3.15)$$

Çok tabakalı adsorpsiyon kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere, yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz. Çok tabakalı adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler yoğunlaşma kuvvetleri olup kritik sıcaklığın üzerinde yalnızca tek molekülli adsorpsiyon cereyan eder. Tip-IV ve Tip-V izoterm eğrileri adsorplanan maddenin P_0 doymuş buhar basıncına doğru asimptotik olarak yaklaştığından bu durum kılcal bir yoğunlaşmanın cereyan ettiğini gösterir.

4. SEPIYOLİT

Sepiyolit, Sepiyolit-Paligorskit grubuna ait, magnezyum hidrosilikat'ten ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir [14].

Sepiyolit, Fersman (1913)'a göre tabiatta iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir [15]. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için almanca *Meerschaum*, Osmanlı türkçesiyle *Derya köpüğü* ve günümüzde *lületaşı* adı ile bilinen α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak artiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolittir [16]. Günümüzde *sanayi sepiyoliti* olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibariyle α -sepiyolitten ayrılır.

Sepiyolit kimyasal formülü, Nagy ve Bradley (1955) modeline göre $\text{Si}_{12}\text{Mg}_9\text{O}_{30}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Brauner ve Preisinger (1956) modeline göre ise $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'dur [17, 18].

Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin birçoğu, tetrahedral tabakada Si^{+4} 'in, Al^{+3} ve Fe^{+3} tarafından az miktarda ornatıldığını göstermektedir. Magnezyum ise, oktahedral Fe^{+3} pozisyonların %90 ile %100'ünü doldurmaktadır. Brauner ve Preisinger analiz sonuçlarına göre katyonların yaklaşık 8'i oktahedrali doldurur; oysa Nagy ve Bradley modeline göre 9 pozisyon doldurulmaktadır [19].

Her ne kadar magnezyum sepiyolitleri yaygın bir tür olsa da bunun diğer türleri de belirlenmiştir. Rogers ve ark. (1956) [20], oktahedral pozisyonların %19' unun Al^{+3} ile doldurulmuş bulunduğu alüminyumlu sepiyolit tanımlamışlardır [19]. Xylotile (demir-sepiyolit)' de Si^{+4} 'in bir kısmı Fe^{+3} ile yer değiştirir. Bu esnada oluşan elektriksel yük kaybı Mg^{+2} 'un bir kısmının tetrahedral tabakadaki Fe^{+3} ile yer değiştirmesiyle dengelenmektedir

[21, 22]. Nikelli,sepiyolit veya falkondoit, oktahedral tabakada %9.78 NiO₂ içermektedir. Ayrıca sodyumlu sepiyolit olan laflinit de ilk olarak Fahey ve Axelrod (1948) tarafından tanımlanmıştır [23]. Echle (1978), laflinitte, sepiyolit yapısındaki genel Mg' nin yerini yapının kanalları içindeki suda bulunan 2 Na iyonunun aldığını göstermiştir. Fahey ve ark. (1960), yaptıkları X-Ray analizlerinde, laflinitin sepiyolite çok benzediğini tespit etmişlerdir [24].

Türkiye'de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler; Eskişehir-Mihalıççık-Killik mevkiindeki laflinit ile Ankara-Bey pazarı-Karaşar ve Uşakgöl Yaylası mevkiindeki Al-Fe sepiyolit oluşumlarıdır [25].

- Sepiyolit teorik SiO₂/MgO oranı 2.22 olup, SiO₂= %55.60 ve MgO= %24.99'dur.
- Susuz bazda bu oranlar, SiO₂= %61.70 ve MgO= %27.60'dır.
- Genelde ise, SiO₂= %53.90 ±1.9 ve MgO= %21-25 arasında değişmektedir.

Ülkemizdeki bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitler ile dünyadaki; bazı sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir [2, 25].

Çizelge 4.1. Bazı lületaşı ve sepiyolit çeşitlerinin kimyasal bileşimleri [5]

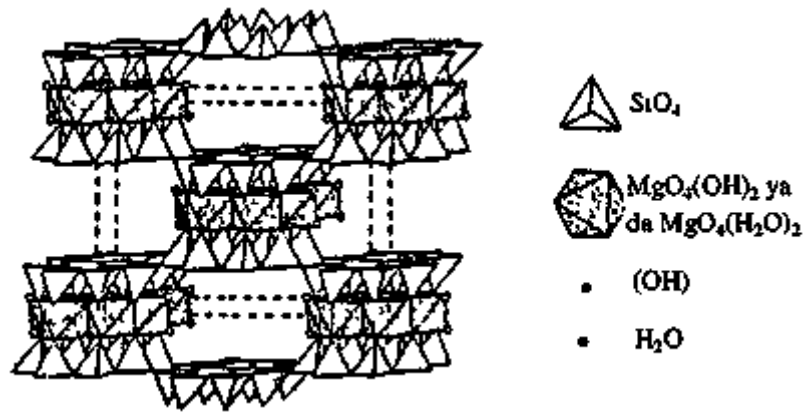
Bileşim	Lületaşı Lületaşı		Sedimanter sepiyolit (Sanayi sepiyoliti)					Hidrotermal sepiyolit	Alüminyumlu sepiyolit	Laflinit
-(%)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
SiO ₂	52.90	54.02	53.70	55.97	60.60	52.05	52.50	57.00	52.43	50.80
MgO	25.89	23.13	23.31	22.81	22.45	23.74	21.31	10.10	15.08	16.18
Al ₂ O ₃	0.27	0.19	1.15	1.56	1.73	1.03	0.60	8.50	7.05	0.66
Na ₂ O	-	0.02	0.67	0.12	0.16		-	3.70	-	8.16
K ₂ O	-	0.02	0.61	0.27	0.58		-	1.20	-	-
Fe ₂ O ₃	0.36	0.51	0.64	0.77	0.62	0.04	2.99	25Q	2.24	1.05
FeO	-	-	0.02			0.01	0.70	-	2.40	1.51
MnO	-	-	-	0.02			-	0.20	-	-
TiO ₂	-	-	-	0.12			-	0.30	-	-
CaO	0.01	0.06	0.03	0.57	0.40	0.51	0.47	2.00	-	0.12
A.Z.	20.55	21.63	19.59	17.75	13.22	21.71	21.27	13.35	19.97	22.60

1. Eskişehir-Sepetçi [26]; 2. Konya-Yunak [27]; 3. Konya (Stoessel ve Hay, 1978); 4. Eskişehir-Sivrihisar [28]; 5. İspanya-Vallecas [29]; 6. Japonya-Kuzuu District (Imisi ve ark., 1969); 7. Madagaskar [30]; 8. Bolu-Kıbrısık [25]; 9. Avustralya- Tintinara [20]; 10. USA-Wyoming [24].

4.1. Kristal Yapısı

Sepiyolit, kristalize olmuş kil mineralleri arasında yaygın ve önemli bir yere sahip olan filosilikatler grubuna ait bir kil mineralidir; ancak, amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifsi yapı) nedeniyle, yine bu grup içinde yer alan, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır.

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brüst benzeri oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir (Şekil 4.1). Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda (X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar. Şeritlerin sepiyolitte üç, paligorskitte ise iki piroksen zincirinin birbirine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde $(OH)_2$ olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar.



Sepiyolitın katyon değişim kapasitesi (KDK) ile ilgili literatür verileri oldukça değişkendir. Bu veriler aşağıdaki araştırmacılar tarafından;

- Grim (1968) 3-15 meq/100 g [31],
- Weaver ve Pollard (1973) 20-45 meq/100 g [19],
- Otsuka (1973) 31.6 meq/100 g [32],
- Galan (1979) 26.0 meq/100 g [33],
- Caillere(1982) 20-30 meq/100 g [34],

olarak belirlenmiştir. Verilerdeki bu değişiklikler, farklı sepiyolitlerin değişen kristal kompozisyonlarına bağlı olabilir. Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} 'in üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yükün kompanse edilmesi ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalin formlar gösteren sepiyolitlerde, katyon değişim kapasitesinin en önemli etkenidir [25, 31]. Sepiyolit ve diğer kil minerallerinin nötr ortamda belirlenen KDK değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Tipik kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri [35, 36]

KİL MİNERALLERİ	KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ SINIRLAR
	(meq/100 g)
Montmorillonit (Smektit)	80-150
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Sepiyolit-Atapulgit	20-30
Halosit.2H ₂ O	5-10
Halosit.4H ₂ O	10-40
İllit	10-40
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

4.2. Özellikleri

4.2.1. Mineralojik Özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan

oranlarda bulunur ve buna eşlik eden mineraller de; genelde dolomit ve smektit grubu killeri ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca, hemen her zaman organik maddeler de bu tipteki sepiyolit kilinin bileşiminde yer alır. Ancak, sepiyolit kiline koyu renk veren organik maddenin oranı %10'u aşmaz. Masif yapılı sepiyolit kilinde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi sepiyolit mineralinden meydana gelir. Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepiyolit içeriği %90'dan fazladır.

4.2.2. Fiziksel Özellikleri

Kaygan görümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir. Ampandrandawa (Madagaskar) ve Çin sepiyolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise krizotil benzeri beyaz ve açık sarı renklidir.

Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan β -sepiyolit (tabakalı sepiyolit) lif uzunluğu 100 Å-3 ile 5 µm, genişliği 100-300 Å ve kalınlığı 50-100 Å arasında değişebilmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin Çin ve Ampandrandawa (Madagaskar) sepiyolitlerinin lif uzunluğu bir kaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Vallecas (İspanya) sepiyolitinin lif boyutları ise 8000x250x40 Å'dur [25]. Şekil 4.2'de, tarama elektron-mikroskop (SEM) fotoğrafı görülen, Polatlı (Ankara) güneyindeki Türktaciri bölgesinden alınan orijinal kahverengi sepiyolit lif uzunluğu da 5-10µm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Kahverengi sepiyolit (Polatlı-Türktaciri) lif demetlerinin SEM'de görünümü [37]

Sepiyolit gözenekli (poroz) bir yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 Å, mezopor yarı çapı ise 15-45 Å arasında değişmektedir. Yoğunluğu 2-2.5 g/cm³ arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir; kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir.

Monoklinik veya psödorombusal sistemde kristalleşen sepiyolit Mohs sertliği 2-2.5 civarında ve ortalama kırma indeksi 1.50 olup, negatif biaksiyal optik işaret verir. Nemli olduğunda tırnakla çizilebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker. Sepiyolit kuruma sıcaklığı 40°C'dir; erime sıcaklığı ise 1400-1450°C arasında-değişmektedir. Sepiyolit sahip olduğu fiziksel özellikler, Çizelge 4.3' te topluca verilmiştir.

Çizelge 4.3. Tabakalı sepiyolit (sanayi sepiyoliti) fiziksel özellikleri [5]

YAPI GÖRÜNÜM RENK	Lifsi, toprağımsı Kaygan Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
LİF BOYUTLARI uzunluk genişlik kalınlık	100 Å-3 ile 5 µm 100-300 Å 50-100 Å
GÖZENEK BOYUTLARI mikropor çapı mezopor yarıçapı	15 Å 15-45 Å
YOĞUNLUK	2-2.5 g/cm ³
SERTLİK (Mohs'a göre)	2-2.5
KIRILMA İNDEKSİ	1.50
KURUMA SICAKLIĞI	40°C
ERİME SICAKLIĞI	1400-1450°C

4.3. Fizikokimyasal Özellikleri

4.3.1. Sorptif Özellikleri

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi mevcuttur [38]. Bunlar:

- Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.
- Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{+2} iyonu için iki H_2O -molekülü). Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.
- Lif eksenine boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötrleştirir. Bu gruplar, lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal

yapısı ile liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolitın dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiyolit kendine has yapısı itibarıyla son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilir. 300°C' nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, sorpsiyon kapasitesi azalır; sepiyolitın genleşme özelliği yoktur. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturur. Koordinasyon ve zeolitik su molekülleri, yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilir. Örneğin kısa zincirli primer alkoller, kanalların içine yayılarak zeolitik su moleküllerinin ve hatta koordinasyon suyu moleküllerinin yerini alabilirler. Daha fazla zincir uzunluğuna sahip alkollerde ise, sadece dış yüzeylerdeki açık kanallarda zeolitik su ve koordinasyon suyu molekülleri ile yer değiştirilebilir. Yine katyonik reaktifler grubuna giren uzun hidrokarbon zincirine sahip amin türü organik maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları, amin moleküllerinin sadece sepiyolitın dış yüzeylerinde tutunmayıp aynı zamanda kanal boşluklarına da yerleştiğini ve adsorpsiyon olayının, primer aminlerde, amin moleküllerinin oktahedral tabakada yer alan bağlı ve zeolitik su molekülleri arasında hidrojen bağı oluşturarak [39]; kuvarterner aminlerde ise Mg^{+2} iyonu ile amonyum iyonu arasındaki iyon değiştirmeden ve Van der Waals güdümlü zincir-zincir etkileşimlerinden kaynaklandığını göstermiştir [40, 41].

Sepiyolit, genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Lineer ve dallı-budaklı parafin zincirlerinin adsorpsiyonu için serbest enerji – ve entropi değişimleri üzerine yapılan çalışmalar, bu moleküllerin dış yüzeylerdeki açık

kanallara yerleştğini ortaya koymuştur [21].

4.3.2. Yüzey Alanı Modifikasyonları

Sepiyolitin tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların 3.6×10.6 Å'luk bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak $800-900 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Teorik olarak bunun $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı dış yüzey, $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı de iç yüzey alanıdır [21, 42]. Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan absorbat molekülün kristal içi kanallara nüfuz edebilme kapasitesine bağlıdır. Kullanılan metoda göre yüzey alanı değişmektedir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Sepiyolitin değişik absorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri [5]

YÜZEY ALANI (m^2/g)	ABSORBAT (gaz veya sıvı)
60	Setilpiridinyum bromur
275	Piridin
276	BET
330	Hegzan
470	Etilen glikol

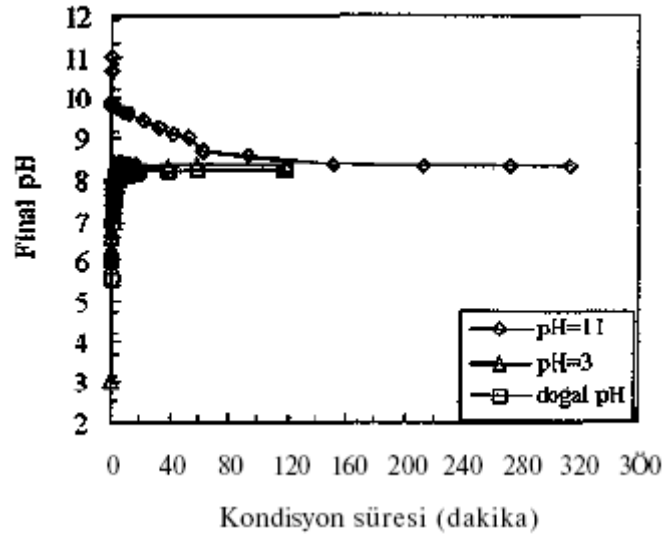
Diğer killerde olduğu gibi, sepiyolitin yüzey alanı ve gözenekliliği ısıt aktivasyon, asit aktivasyon veya her ikisi de uygulanarak değiştirilebilmektedir.

4.3.3. Kolloidal Özellikleri

Sabah (1998) tarafından sepiyolitin kolloidal davranışını belirleyebilmek için %10 katı oranındaki bir süspansiyonda doğal, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı, olarak yapılan ölçümlerde, sepiyolitin kendi tabi denge pH'sına ($\text{pH}=8.5$) yaklaşık 18 dakikada ulaştığı; buna karşılık başlangıç pH'sı 3'e ayarlanan sepiyolit süspansiyonunun 14 dakika içinde, başlangıç pH'sı 11'e ayarlanan süspansiyonun ise 3.5 saat içinde tabi denge pH'sına ulaştığı belirlenmiştir (Şekil 4.3.) [43]. Buradan sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda $\text{pH}=8.5$ civarında tampon bir pH oluşturdukları anlaşılmaktadır.

Katı konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümleri, sepiyolitin düşük katı konsantrasyonlarında ($2-4 \text{ mg/ml}$) negatif yük sergilediğini ve zeta potansiyelin-

15.4±2 mV civarında sabit kaldığını göstermiştir. Bu durum, sepiyolitın tuz tipi minerallerden çok kil gibi davrandığına işaret etmektedir. Yine beyaz ve kahverengi Türk sepiyolitleri ile pH'ya bağlı olarak yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde, beyaz sepiyolitın sıfır yük noktası (syn) pH=4 civarında [44]; kahverengi sepiyolitın syn'si ise pH=5 civarında bulunmuş ve kation değişiminden dolayı özellikle çok değerlikli iyonların (Ca^{+2} , Al^{+3} , Pb^{+2} , Co^{+2}) magnezyum ile yer değiştirerek yüzeyin yükünü belirlemede önemli rol oynadıkları tespit edilmiştir [40].



Şekil 4.3. Değişik başlangıç pH'larda kıvamlandırılan sepiyolit süspansiyonlarının pH profilleri [40]

4.3.4. Reolojik Özellikleri

Sepiyolit ve Paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su veya yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile, yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilirler. Sepiyolit, polar olmayan çözücülerle de duraylı süspansiyonlar oluşturabilir; ancak, daha önceden sepiyolitın hidrofıl yüzeyinin yüzey aktif bir madde ile değiştirilmesi gereklidir [21].

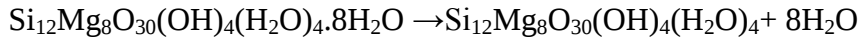
Elektron mikroskopunda yapılan incelemelerde, sepiyolitın iğne şeklindeki

partiküllerinin aglomera yapıda olduğu ve bunların çalı-ot yığınlarına benzer geniş lif kümeleri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu lif yığınları, suda veya yüksek-düşük polariteli diğer çözücülerde kolayca dağılarak sıvıyı bünyelerine hapseder ve bu yolla süspansiyonun viskozitesini artırır. Bu tür sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan (Non-Newtonian) davranış biçimi gösterirler. Bu durum süspansiyonun konsantrasyonu, pH 'sı, çekme gerilimi ve elektrolitin bileşimi gibi bir çok parametreye bağlıdır [21, 45].

4.3.5. Termal Özellikleri

Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak simultane olarak belirlenebilen bu değişimlere ait kimyasal formüller aşağıda verilmiştir [46]:

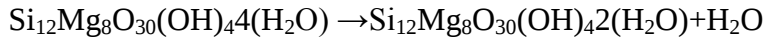
• 20-200°C (higroskopik ve zeolitik su kaybı)



Faz I

Faz II

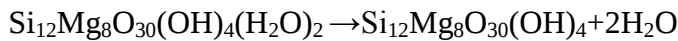
• 200-400°C (zayıf bağlı kristal su kaybı)



Faz II

Faz III

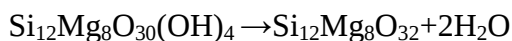
• 400-550°C (kuvvetli bağlı kristal su kaybı)



Faz III

Faz IV

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



4.3.6. Katalitik Özellikleri

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Heterojen katalizörlerin etkinlik, seçicilik, büyük yüzey alanı, mekanik sağlamlık ve termal duraylılık gibi önemli özellikleri, katalizör taşıyıcının gözenekli yapısı ile yakından ilgilidir. Bu ve buna benzer özelliklerinden dolayı sepiyolit minerali, son zamanlarda katalizör taşıyıcı olarak simektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyinde lif eksenine boyunca 5 Å aralı ile sıralanan Si-OH grupları, belirli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Doğal sepiyolitte SiO₂ mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolit asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asit katalizli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır. Katalizör etkinliğin en yüksek olduğu ısı aktivasyon sıcaklığı 500-600°C'dir. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizördür [47].

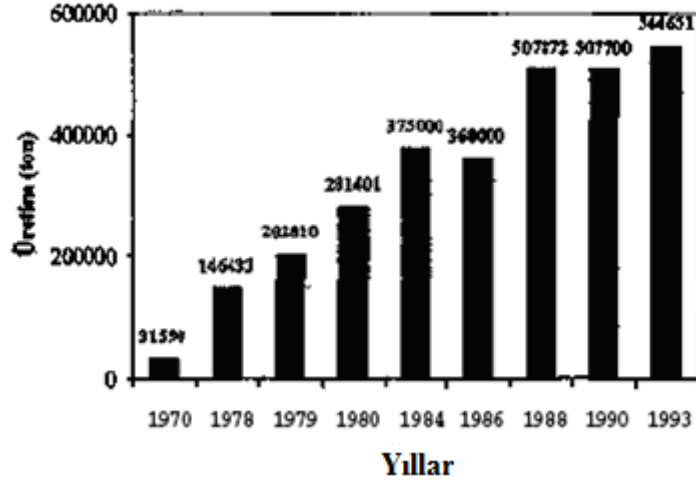
4.4. Dünyada Mevcut Durum

4.4.1. Rezervler

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin hemen hemen tamamı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Pek çok sepiyolit yatağı bulunan bu ülkeye ait sepiyolit rezervleri 15-20 milyon ton civarındadır [48]. İspanya dışında Çin Halk Cumhuriyeti'nde bazı ekonomik sepiyolit yataklarının varlığı bilinmektedir. Bu sepiyolit oluşumları son derece uzun lifli olup asbesti andırmaktadır. Rezervleri konusunda bilgi yoktur; ancak, bir miktar üretim yapılarak İspanya'ya gönderildiği bilinmektedir.

4.4.2. Üretim

Sanayi sepiyoliti olarak adlandırılan sedimanter sepiyolit ABD, Çin ve Türkiye'de az miktarda üretimi dışında, İspanya dünya pazarını tek başına elinde tutmaktadır. 1970 yılında üretim 31598 ton iken, 1993 yılının ilk altı ayında bu rakam 544651 tona ulaşmıştır. İspanya'da değişik yıllarda üretilmiş sepiyolit miktarları Şekil 4.4'te verilmiştir [48-50].



Şekil 4.4. İspanya'da üretilen sepiyolit yllara göre dağılımı [5]

Üretilen sepiyolit %90'ı ihraç edilmektedir. Söz konusu üretimi gerçekleştiren İspanya'nın önde gelen üretici firmaları, Tolsa SA, Sepiol SA, MYTA, Minas Volcan SA, BENESA, Minas de Pareja SA'dır.

4.5. Türkiye'de Mevcut Durum

4.5.1. Rezervler

Türkiye'nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek sanayi veya tabakalı tip sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve İsparta'da bulunmaktadır. Eskişehir civarında, Neojen yaşlı göl fasiyesinde sedimanter olarak teşekkül eden sepiyolit zuhurlarına ait mümkün rezerv verileri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir [50].

Çizelge 4.5. Eskişehir civarındaki bazı bölgelerin tabakalı sepiyolit rezervleri (ton) [5]

BÖLGE	REZERV (mümkün)
Yörükçayır	4.680 000
Kepeztepe	3.200.000
Çerkezkireç	32.000.000
Söğütlük	16.800.000
TOPLAM	56.680.000

Bunların dışında, sepiyolit içeriği %50'nin altında olan ve dokusal özellikleri itibarıyla hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanılabileceği saptanan oluşumlar belirlenmiştir. %50'nin üzerinde sepiyolitli cevher rezervi, görünür rezerv bazında 1.5 milyon ton civarındadır. Hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanılmaya elverişli sepiyolit rezervlerinin ise, bir kaç milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [51].

4.5.2. Üretim

Ülkemizde tabakalı sepiyolit (sanayi sepiyoliti) üretimi, Eskişehir-Sivrihisar güneyi Neojen havzasında, İlyaspaşa ve Yenidoğan köyleri civarındaki ocaklarda yürütülmektedir. Buna ilaveten, Günyüzü-Kayakent civarında da sepiyolitli dolomit üretimi yapılmaktadır [51].

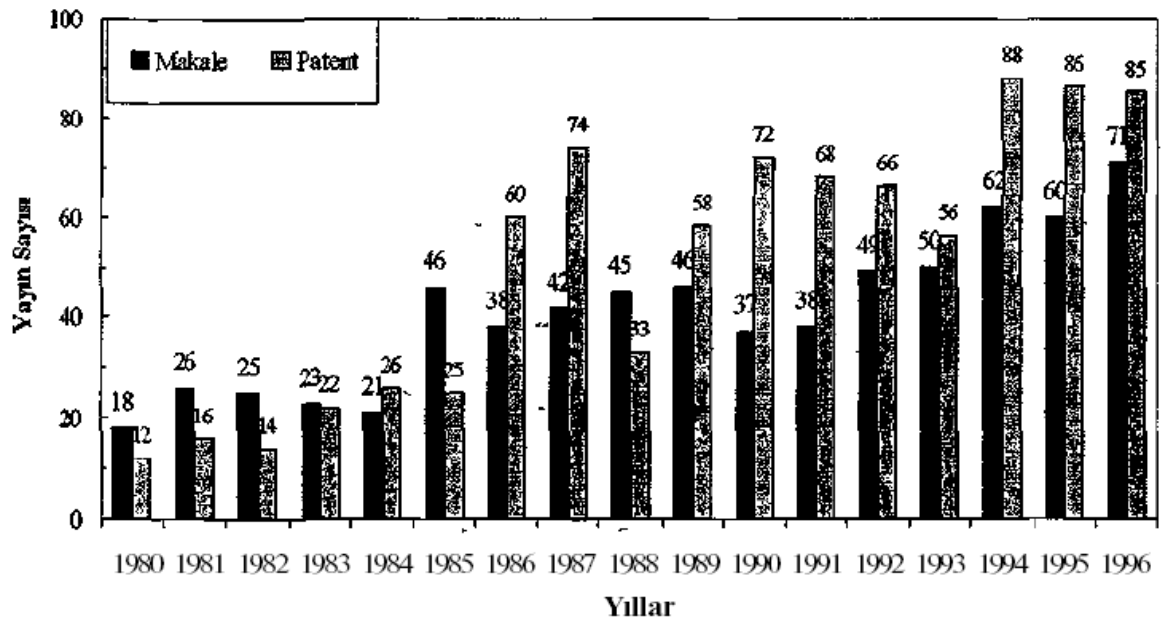
Türkiye'de üretim yapan başlıca kuruluşlar arasında Mayaş Madencilik A.Ş., Turan Madencilik A.Ş., Doğu Madencilik A.Ş. ve Koral Industrial Minerals Madencilik San. Tic. Ltd. Şti. sayılabilir.

4.6. Kullanım Alanları

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

Sepiyolitin teknolojik uygulamalarına yönelik akademik ve teknik düzeyde yürütülen çalışmalar, üniversitelerin ilgili bölümleri, araştırma enstitüleri ve sanayi kuruluşlarında halen yoğunlaşarak devam etmektedir. 1980-1996 yılları arasında değişik uygulamalara yönelik olarak yapılan çalışmaların dağılımları, Şekil 4.5'te patent ve makale şeklinde gruplandırılarak

verilmiştir. Önemli sayılabilecek miktarda rezerve sahip olan ülkemizde, sepiyolit kullanımı henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan yaygısı (pet-litter) olarak kullanımı için yurt için piyasa oluşmaya başlamıştır. Ancak, Japonya ve İspanya'da sepiyolitın teknolojik kullanımı ile ilgili olarak alınmış çok sayıda patent mevcuttur [52]. Özellikle 1985 yılından itibaren alınan patent sayısındaki artış dikkat çekicidir. Bugün için sadece Japonya'da, sepiyolitın doğrudan veya dolaylı olarak kullanımına yönelik 2500'ün üzerinde patentin mevcut olduğu bilinmektedir [25].

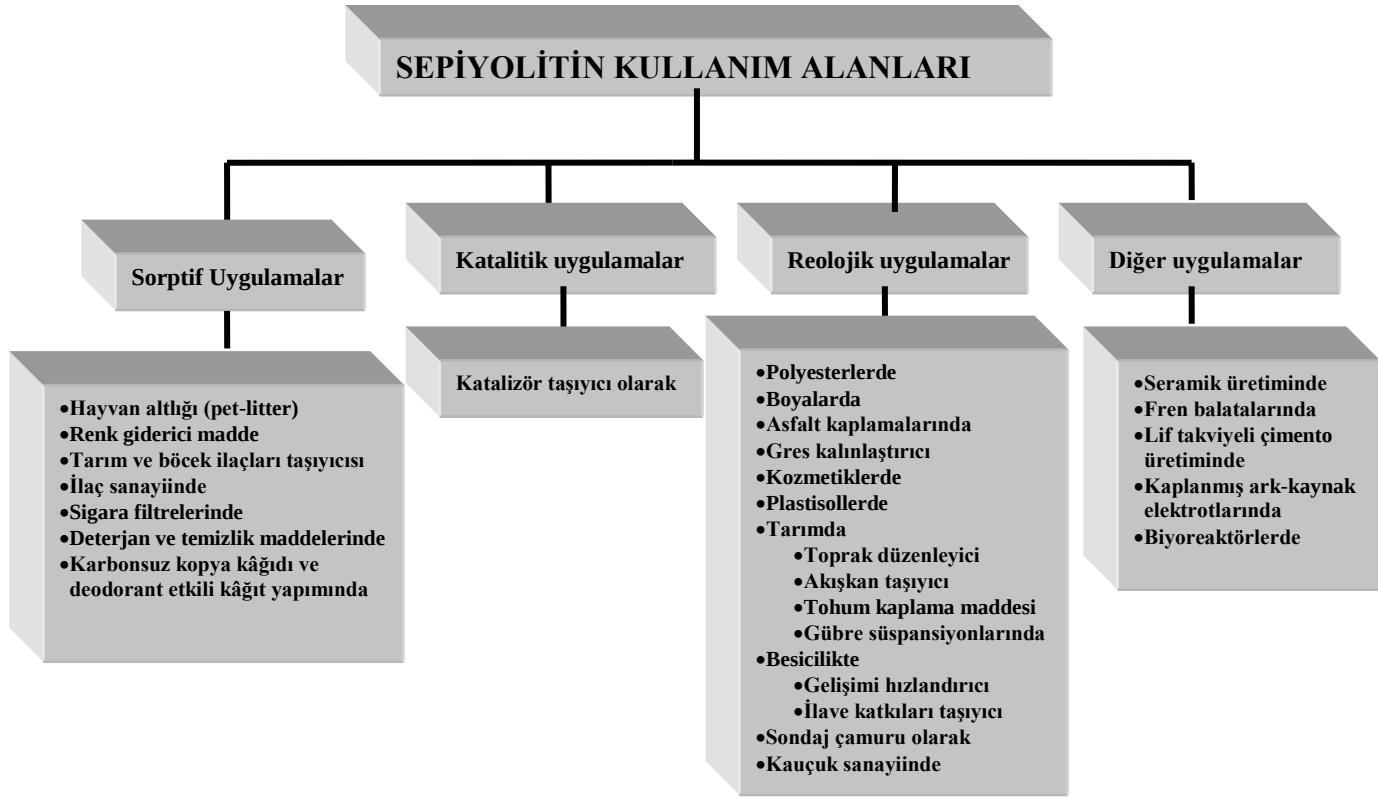


Şekil 4.5. Sepiyolitle ilgili olarak 1980-1996 yılları arasında alınan patent ve yayınlanan makalelerin dağılımı [53]

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

- sorptif özelliğine dayalı sorptif amaçlı uygulamalar,
- katalitik özelliğine dayalı katalitik amaçlı uygulamalar,
- reolojik özelliğine dayalı reolojik amaçlı uygulamalar olup bu uygulamalara dayalı

kullanım alanları Şekil 4.6'da toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Sepiyolitin kullanım alanları [54]

4.6.1. Kullanım Alanlarına Yönelik Nitelikleri

Sepiyolitin sorpsiyon kapasitesi, diğer killerden daha yüksektir. Mekanik direnç ile birlikte bu özellik, su ve yağ absorbanı olarak çok çeşitli alanlarda kullanımına imkân verir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. ASTM standartlarına göre boyutlandırılmış sepiyolitin absorpsiyon özellikleri [29]

BOYUT GRUBU	(mm)	-3.35+1.00	-3.35+0.55	-1.00+0.55	-0.55+0.25
Yığın yoğunluğu	(g/l)	450-500	450-750	530-570	550-600
Su absorpsiyonu	(Foord testi)	80-90	95-105	105-115	110-120
Yağ absorpsiyonu	(Foord testi)	65-70	75-80	80-90	90-100
SAE 10 Yağ absorpsiyonu	(Westinghouse testi)	30-65	70-75	75-85	85-95
SAE 20 Yağ absorpsiyonu	(Westinghouse testi)	55-60	65-70	70-80	80-90
Shell index	(kg/cm ³)	-	3.5-4.0	-	-
Nem içeriği	(%)	12 ±3	12 ±3	12 ±3	12 ±3

Sepiyolit ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buharı emme kapasitesine sahiptir. Başlangıçta absorpsiyon hızı, silika jel veya aktif alüminaya göre daha düşük olmasına karşın hegzan, benzen ve metil alkol gibi organik sıvıları çok daha yüksek kapasitede absorbe edebilir (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Organik buharların sepiyolit, silika-jel ve aktif alümina tarafından adsorplanma hızı ve miktarları [21, 55]

SÜRE (saat)	HEKZAN BUHARI					BENZEN BUHARI					METİL ALKOL					
	sepiyolit	SiO ₂	Al ₂ O ₃			sepiyolit	SiO ₂	Al ₂ O ₃			sepiyolit	SiO ₂	Al ₂ O ₃			
3	410	18	5	12	0	»					16.4	22	9	10	7	
24	27	6	264	23	1	40	9	28	9	25	0	265	304	23	8	
120	«7	3	27	3	24	6	58	6	30	1	28	7	316	315	25	7
480	45	6	27	3	25	4	60	7	317	313	452	319	270			

İstenmeyen kokuları absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolit en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanımıdır. Özellikle Avrupa'da kedi toprağı (cat-litter) olarak bol miktarda tüketilmektedir. Bu alan da tüketim için istenen standartlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Kedi toprağı (cat-litter) için ürün standartları [5]

KİL TÜRÜ	RENK	YIĞIN YOĞUNLUĞU (kg/m ³)	ABSORPSİYON (%-Ağırlık)	TANE BOYUTU (mm)
Paligorskit (Senegal)	beyaz	600-650	80-100	-6 0+1 00
Sepiyolit (İspanya)	beyaz	500-715	75-95	-6 3+0 25

Deterjan ve temizlik maddelerinde kullanımı son yıllarda incelemeye alınan yüksek iyon değişim kapasitesine sahip killer, sert suların yumuşatılması işlemlerinde uygulama alanı bulmaktadır. Sepiyolit reolojik özellikleri, sepiyolitli süspansiyonları çok yararlı bir tiksotropi (süspansiyonda katı tanelerin çökmeye karşı gösterdikleri direncin, süspansiyonun hareketlenmesiyle azalıp, durgun halde iken artması) malzemesi ve kalınlaştırıcı (thickener) haline getirir. Sepiyolit bir diğer önemli reolojik özelliği de, diğer killere göre tuzlu

ortamlarda daha duraylı olmasıdır [21].

Sepiyolit likit polyester reçinelerinde kalınlaştırıcı (thickener) ve tiksotropi sağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılır. Böylece pigmentlerin çökmesi ve uygulamadan sonra eğilmesi önlenmektedir. Sepiyolit bu tür organik ortamlarda kullanılabilmesi için hidrofil yüzeylerinin polyester ile uyumlu hale getirilmesi gerekir. Bunun için, reçinenin polimerizasyonunda kullanılan katalizör veya aktifleştiriciler ile etkileşime girmeyecek yüzey aktif bir reaktif kullanılabilir.

Günümüzde sondaj çamuru olarak genellikle kil süspansiyonları kullanılmaktadır. Sepiyolit elektrolit varlığına karşı minimum hassasiyet gösterdiğinden, tuzlu ortamlarda, diğer killere (bentonit vs.) göre daha duraylıdır ve bu özelliğiyle, petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurlarında tercih edilen bir kil mineralidir [21, 56]. Özellikle laflinit kilinin (Na-sepiyolit) su bağlama özelliklerinin keşfedilmesinden sonra, bunun katkı maddesi olarak filtrasyon yeteneği zayıf olan sepiyolit çamurlarına katılması düşünülmüş ve bu bağlamda olumlu sonuçlar alınmıştır. Ayrıca, laflinitin tuz kirlenmesinden de etkilenmediği belirlenmiş ve bu karışımın tuzlu çamur yapımında kullanılabileceği ortaya konmuştur [57].

Sepiyolit, bentonit, lignosülfonat ve diğer bağlayıcılar kullanılarak yapılan araştırmalar sonucunda, sepiyolit diğerlerinden daha iyi bağlayıcı özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle balık, kümes hayvanları ve küçük baş hayvan yemlerinin peletlenmesinde yaygın olarak kullanılmaya başlamış ve domuzlar için kullanılan yağlı tip yemlerden tavşanlar için kullanılan lifsi yemlere kadar bir çok farklı türde yemlerin peletlenmesinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Kauçuk sanayinde, organik ve inorganik bileşimli dolgu maddeleri kullanılır. Halen kullanılan inorganik dolgu maddesi iki tiptir. Bunlar; örneğin silika gibi, kimyasal olarak çöktürülmüş malzemeler de sepiyolit gibi mikronize doğal malzemelerdir. Dolgu maddeler ayrıca, kuvvetlendirici (reinforcing), yarı kuvvetlendirici (semi-inforcing) ve seyrelticiler

olarak da gruplandırılabilirler. Çok geniş yüzey alanı, siloksan ve silanol grupları içermesi nedeniyle sepiyolit, elastik özelliğe sahip plastik maddelerin varlığında belirli bir aktivite gösterebilir ve yarı kuvvetlendirici bir dolgu maddesi gibi davranır. Şu halde sepiyolit, ucuz bir canlandırıcı ile birlikte, diğer dolgu maddelerine nazaran çok daha iyi mekanik özelliklere sahip, vulkanize kauçuk üretimine son derece elverişli bir katkı maddesidir [21, 45].

Asbestli sürtünme malzemeleri, motorlu araçların fren sistemlerinde kullanılan geleneksel malzemelerdir. Ancak, 1970'li yıllardan itibaren yürütülen faaliyetler ile, asbestin insan sağlığı üzerindeki kanserojen etkisi, geniş kitlelere duyurulmuş ve kullanımdan kaldırılması yönünde kuvvetli kamuoyu baskıları oluşmuştur. Bu nedenle, gelişmiş ülkelerde, alternatif olarak kullanılabilecek bir çok doğal ve sentetik malzeme üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmış, lifsi yapıda olması ve buna karşılık kanserojen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması dolayısıyla, sepiyolit in asbest yerine kullanılması gündeme gelmiştir. Halen üretilmekte olan asbestli sürtünme malzemeleri ile karşılaştırıldığında, sepiyolitli sürtünme malzemelerinin daha iyi ısı direnç, düşük özgül ağırlık ve presle daha iyi şekillendirme özelliklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Üretim maliyeti asbestli malzemelere göre biraz daha yüksek olmasına karşın, malzemenin kullanım ömrü göz önüne alındığında sepiyolitli malzeme daha ucuza gelmektedir.

5. KİLLERİN SU BUHARI ADSORPSİYONU DAVRANIŞI

Değişebilir katyonların topraktaki suyun bütün davranışlarını etkilediğinin bilinmesine rağmen, bu davranışın altında yatan toprak-su etkileşiminin moleküler mekanizması ile ilgili çok az şey bilinmektedir. Killerle suyun etkileşimi, toprak biliminin bütün alanlarında kritik bir rol oynamakta ve çok sayıda çalışma, değişebilir katyonların, toprak-su ilişkisini önemli derecede etkilemekte olduğunu göstermektedir. Genişleyebilen kil mineralleri ile suyun etkileşimi, 60 yıldan fazla bir süredir aktif bir araştırmanın konusu olmuştur [58-70]. Suyun yoğunlaşması ve osmotik şişme, yüksek bağıl nemlilikte (RH) tutulan su molekülleri için etkin olan mekanizmalardır. Numune kil minerallerindeki su sorpsiyonunun mekanizması ile ilgili önemli ölçüde bilgi bulunmasına rağmen, gerek değişebilir katyonun doğası, gerekse toprağın minerolojisi ile ilgili toprak killeri ile suyun moleküler seviyedeki etkileşimi hakkında çok az şey bilinmektedir.

Dontsova ve ark. (2004), Blount ve Fayette killerinin su adsorpsiyonu davranışını incelemişlerdir [71]. Bu kil parçacıkları, su sorpsiyon davranışlarındaki değişebilir katyonların etkisini belirlemek için, Mg^{2+} , 50:50 Ca^{2+}/Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} ve K^{+} ile değiştirilmiştir. Su sorpsiyon izotermelerini ve killerin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrasını, bir gravimetrik-spektroskopik hücre kullanılarak elde etmişlerdir. Numuneler tarafından tamamen sorplanan su miktarının, değişebilir katyonların iyonik potansiyeli arttıkça arttığı ve katyonların hidrasyon enerjileri ile güçlü bir ilişkiye sahip olduğu saptanmıştır.

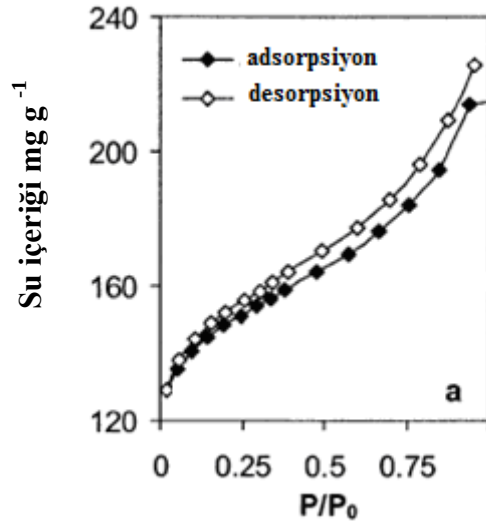
Çalışmada kil minerali numuneleri ve bunların su ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Bu çalışmada, topraktaki önemi nedeniyle, özellikle Na, K, Mg, Ca ve karışık bir Ca/Mg değiştirilmiş killeri, temas eden suyun doğası araştırılmıştır.

Kil numuneleri 0.5M $CaCl_2$ ve $MgCl_2$ çözeltileri ve, 1M KCl ve NaCl çözeltileri ile tekrar tekrar yıkanmıştır. Daha sonra da Cl^{-} 'ların serbest kalması için su ile yıkanmıştır.

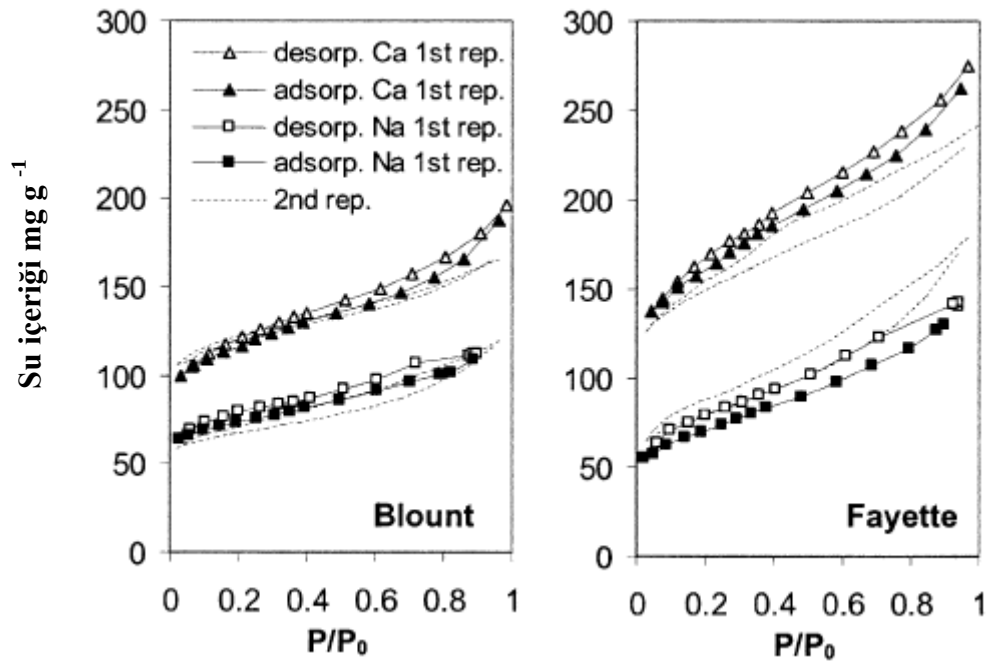
Kil numunelerinin yüzey alanları, Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi uygulanarak bulunmuştur.

Killer ile suyun sorpsiyonu için bulunan sorpsiyon izotermi genelde Tip II 'dir (S-biçimli) [73]. Esas olarak illit vermikulit'den oluşan genişleyebilir (I/S) Fayette kilinin, Blount toprağındaki kil parçasından daha fazla su sorpladığı belirlenmiştir. Kil numuneleri içerisinde bulunan diğer minerallerin yüzey alanları küçük olduğundan, sorpsiyon izotermi üzerinde çok az etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir [74].

Her iki toprak kili için adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm kolları arasında bir histerizis etkisi gözlenmiştir (Şekil 5.1.). Fakat genişleyebilen (I/S) Fayette kili, illitli Blount kilinden daha büyük bir histerizis göstermiştir. Fayette kili için histerizis, smektit numuneleri için elde edilenlerle benzerdir [60, 65, 66, 69, 72].



Şekil 5.1. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi [71]

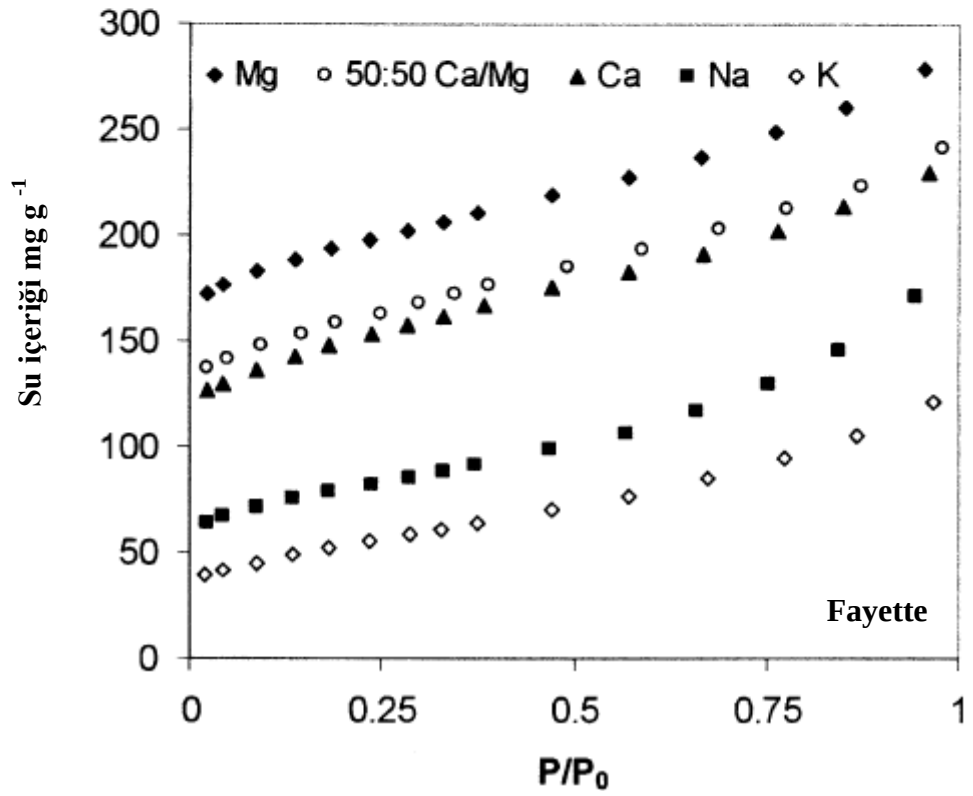
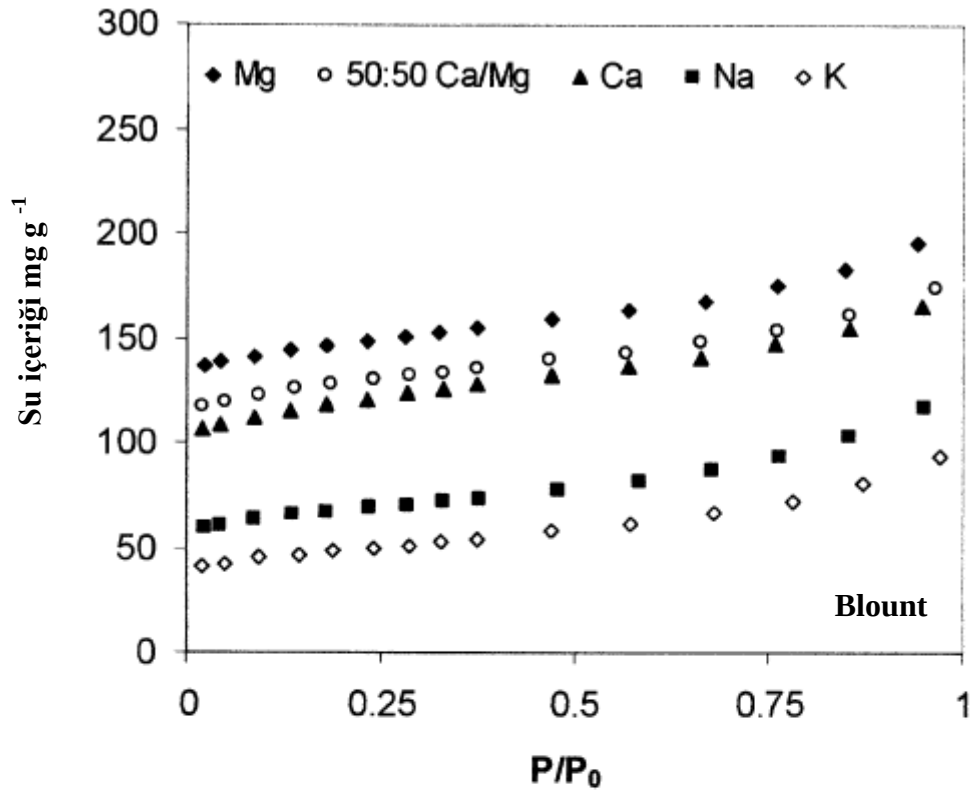


Şekil 5.2. Ca (üçgenler) ve Na (kareler) ile değiştirilmiş Fayette ve Blount numuneleri için adsorpsiyon (dolu işaretler) ve desorpsiyon (boş işaretler) kolları ile birleşmiş histerizis ve grafikler (düz vb. kesikli çizgiler) arasındaki değişkenlik [71]

Keren ve Shainberg (1975)' e göre, smektit'in histerizis davranışının, aşağıdaki faktörlerin bir veya birkaçından kaynaklanmış olabileceği belirtilmiştir [60];

- Kapiler kondenzasyonu (iç boşluklarda yoğunlaşma)
- Kil tabakalaşmaları arasında, değişebilir katyonlardaki adsorplanmış suyun sertliğinde oluşan bir değişiklik
- Doldurma ve boşaltma yolları farklı olan geometrik durumların bir değişkenliği.

Yapılan deneyler sonucunda adsorplanmış suyun miktarı, değişebilir katyonlar tarafından artış sırasına göre şu şekilde etkilenmiştir: $K^+ < Na^+ < Ca^{2+} < 50:50 Mg^{2+}/Ca^{2+} < Mg^{2+}$ (Şekil 5.3.).



Şekil 5.3. Ca^{2+} , 50:50 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, Mg^{2+} , K^{+} , ve Na^{+} ile değiştirilmiş Blount ve Fayette toprak killeri için su adsorpsiyon izotermeleri [71]

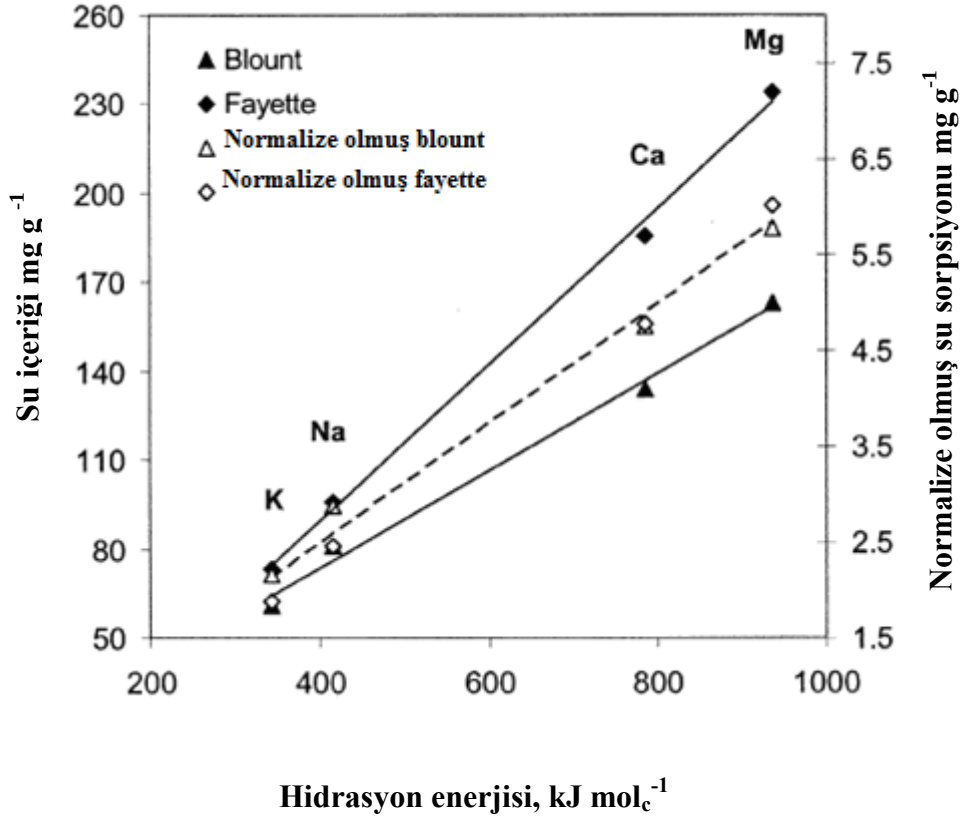
Tek değerlikli katyonlarla değişen killerin, iki değerlikli katyonlarla değişenden daha az su sorpladığı görülmüştür. Daha küçük, daha fazla hidratlaşmış katyonların (Na^+ ve Mg^{2+}), daha büyük katyonlara (K^+ ve Ca^{2+}) kıyasla da, su sorpsiyonunun arttığı belirlenmiştir. Daha önce killerin su adsorpsiyonu ile elde edilen veriler (Çizelge 5.1), bu çalışmada elde edilenlerle kıyaslanmıştır.

Değişebilir katyonların her iki toprak kili tarafından adsorplanmış suyun miktarı üzerinde, oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ca ve Mg ‘un 50:50 karışımı ile değiştirilen numuneler tarafından adsorplanan su miktarı, Keren ve Shainberg (1979)’un Ca/Na smektit karışımı ve Madejova ve ark. (2002)’un Na/Mg bentonit karışımıyla ilgili daha önceki çalışmalarıyla uyumlu olan saf Ca ve Mg numuneleri için elde edilen değerler arasındadır [61, 70]. Her iki toprak kilinde de, tek değerli katyonlarla değişmiş numuneler tarafından adsorplanan su miktarının, iki değerlikli katyonlarla değiştirilenlerden az olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, diğer phyllosilicate minerallerin ve kuvars, Fe ve Al oksitlerin ve OM (organik madde)’nin varlığının muhtemelen adsorplanan suyun toplam miktarını etkilediği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1. $P/P_0 = 0.5$ ‘te kil mineralleri tarafından su sorpsiyonu için verilmiş değerler [71]

Kil minerali	Veri toplama yöntemleri	Adsorplanmış su miktarı				Kaynak
		K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
		mg g ⁻¹				
Wyoming bentonit	desorpsiyon	95	140	220	195	Mooney ve ark. (1952b)
Wyoming bentonit	adsorpsiyon	-	80	200	-	Karen and Shainberg (1975)
SWy montmorillonit	desorpsiyon	50	88	155	-	Hall ve Astill (1989)
Wyoming montmorillonit	adsorpsiyon	49	72	166	126-198	Berend ve ark. (1995) ve Cases ve ark. (1997)
SWy-1 montmorillonit	desorpsiyon	43	63	176	-	Chiou ve Rutherford (1997)
SWy-1 montmorillonit	adsorpsiyon	-	60	125	125	Dios Cancela ve ark. (1997)
SWy-1 montmorillonit	adsorpsiyon	-	95	-	-	Xu ve ark. (2000)
SAz-1 montmorillonit	desorpsiyon	82	138	223	-	Chiou ve Rutherford (1997)
SAz-1 montmorillonit	adsorpsiyon	-	140	265	370	Xu ve ark. (2000)
Ortalama		64	97	191	203	
Fayette toprak kili	adsorpsiyon	73	96	186	234	Şimdiki çalışma
Blount toprak kili	adsorpsiyon	61	81	134	163	Şimdiki çalışma



Şekil 5.4. Bir mol yük başına değişebilir katyonların hidrasyon enerjisinin bir fonksiyonu olarak $P/P_0=0.5$ 'te Blount ve Fayette toprak killeri tarafından adsorplanan su miktarı için normalize olmayan (sol eksen) ve kilin katyon değişimi kapasitesi tarafından normalize olan (sağ eksen) ortalama değerler (Çizelge 5.4). Kalın çizgiler Blount için lineer gerilemeye karşılık gelmektedir ($y=0.1647x + 7.2470$, $R^2 = 0.99$) ve Fayette kili ($y=0.2636x - 16.2440$, $R^2 = 0.98$) [71]

İki kil numunesinin su sorpsiyonu davranışı üzerinde, değişebilir katyonların çok büyük bir etkiye sahip oldukları görülmüştür.

Oldukça önemli fakat daha zayıf lineer bir ilişki de, adsorplanmış suyun miktarı ve katyonların iyonik potansiyeli arasında mevcut olduğu saptanmıştır (Çizelge 5.2.).

Çizelge 5.2. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'un seçilmiş özellikleri [71]

Özellikler	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Kaynak
İyonik yarıçap, Å	1.33	0.95	0.99	0.65	Burgess (1988, p. 55)
İyonik potansiyel	0.75	1.05	2.02	3.08	
Gibbs hidrasyon serbest enerjisi $KJ mol^{-1}$	-345	-417	-1570	-1875	Burgess (1988, p. 54, 58)
Hidrasyon sayısı	4.7	5.0	10.4	18.1	Ohtaki ve Radnai (1993)

Tek tabakalı kaplanım ve farklı katyonlar ile değiştirilmiş killerin yüzey alanı hesaplanmıştır (Çizelge 5.3.).

Çizelge 5.3. Mg^{2+} , 50:50 Ca^{2+}/Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} ve K^{+} ile değiştirilmiş Blount ve Fayette killeri için Brunauer-Emmett-Teller (BET) parametreleri, tek tabaka kaplanımı (X_m), ve yüzey alanı (S_m) [71]

Muamele	Blount		Fayette	
	X_m	S_m	X_m	S_m
	$mg\ g^{-1}$	$m^2\ g^{-1}$	$mg\ g^{-1}$	$m^2\ g^{-1}$
Mg^{2+}	104 a†	368 a	145 a	514 a
50:50 Ca^{2+}/Mg^{2+}	88 b	313 b	124 a b	440 a b
Ca^{2+}	85 b	302 b	114 b	403 b
Na^{+}	51 c	179 c	57 c	201 c
K^{+}	37 d	130 d	46 c	162 c
LSD	6	24	30	106

Her bir kil örneği için, katyonun hidrasyonu ile yüzey alanı artmıştır. Daha önce Mooney ve ark. (1952a) tarafından bentonit için belirtildiği gibi, su sorpsiyonu üzerinde değişebilir katyonların hidrasyonunun büyük bir etkiye sahip olduğu görülmektedir [72].

F. Caturla ve ark. (1999)'da hava ortamında doğal ve ısı işlemine tabi tutulan sepiyolit su buharı adsorpsiyon-desorpsiyon davranışını incelemişlerdir [75].

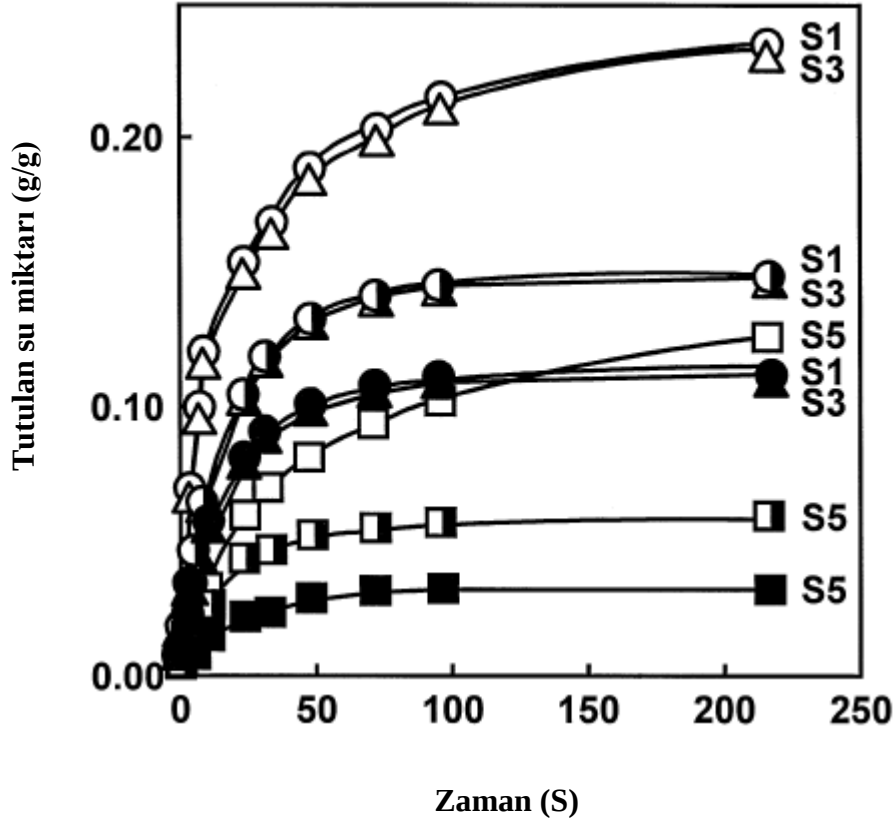
Doğal sepiyolit, kimyasal bileşimi $[Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O]$ ve kanallarının boyutu ve küçük ve yüksek polarlıktaki bir molekül olmasının bir sonucu olarak çoğunlukla kanallarda yer alan (zeolitik su) önemli miktarda su içermektedir [76, 77]. Sepiyolit yapısının sertliğini veren bu zeolitik su, $200^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılması durumunda, desorplama/adsorplama tersinebilirliği nedeniyle serbest kalmaktadır. Sepiyolitteki bu su adsorpsiyonunun tersinebilirliği, sepiyolit nemlendiği zaman bozulmadığı için, golf sahalarının toprak düzeltmesinde [78], kimyasal ısı pompaları [79] vb. kullanımı için temel teşkil etmektedir. Son birkaç yılda, sepiyolit iklimin nemli olduğu (yıllık ortalama %75 üzeri) ve ılıman sıcaklıklardaki alanlarda inşa edilen ahşap evlerdeki hava ortamının nemliliğinin kontrol edicisi olarak kullanılmaktadır. Genellikle binalarda, bağıl nemliliğin (RH) %90 kadar veya daha yüksek olduğu yerin altında bir havalandırma boşluğu bulunmaktadır. Bu nedenle, tahtanın çürümesi sonucunda böcekler ve diğer rahatsız edici canlılar (hamamböcekleri,

kırkayaklar (çıyan), termitler vb.) çoğalmaktadır. Bu problem, nemlilik kontrol edici olarak davranan bir sepiyolit yatağı yerleştirilerek çözülebilir: Bağlı nemlilik (RH) yüksek olduğunda, sepiyolit suyu tutmaktadır. Böylece çevrenin bağlı nemliliği (RH) düşer; iklim koşulları değiştiğinde ve bağlı nemlilikte (RH) bir düşüş olduğunda, sepiyolit suyu desorplar ve başka bir adsorpsiyon devrini başlatmak için hazırlanır.

Sepiyolitın ısı işleminin, yüzey alanını değiştirdiği iyi bilinmektedir [80]. Bu nedenle, sıcaklık 150-200°C'ye çıktığında, yüzey alanında bir maksimum olur. Çünkü zeolitik su, mikro gözeneklerden atılır. Sıcaklık 300°C'nin üzerine çıktığı zaman, yüzey alanı (ve genellikle adsorbent özellikleri) mikro gözenek yapısının çökmesinin bir sonucu olarak azalır. Öte yandan, nem kontrol edici olarak sepiyolitın kullanımı için ısı işlemi ilgi çekici olabilir. Çünkü önemli olan nokta, adsorplanmış suyun toplam miktarı değil, özellikle yüksek bağlı nemlilikte (RH) sepiyolitın dış yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyon meydana geldiği zaman bağlı nemlilikte (RH) bir değişiklik oluştuğunda adsorplanan/desorplanan su miktarıdır [81].

Bu çalışmada, hem doğal, hem de ısı işleme tabi tutulan sepiyolitın adsorpsiyon kapasitesi, kinetikleri ve hava çevresindeki suyun adsorpsiyon/desorpsiyonunun tersinebilirliği çalışılarak nem kontrol edici olarak sepiyolitın kullanılabilirliğini araştırmışlardır.

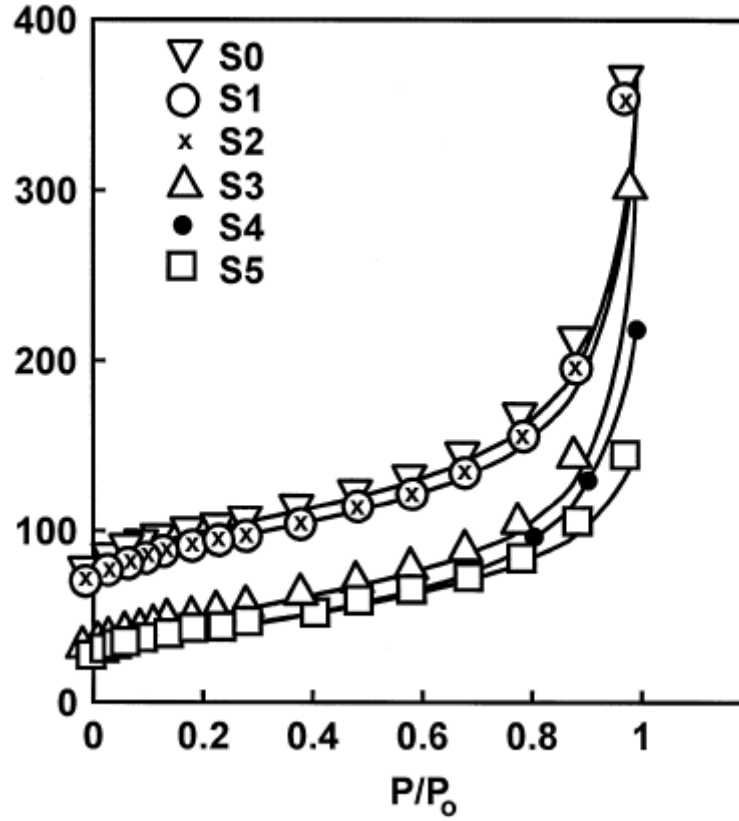
Şekil 5.5. , S1, S3 ve S5 numuneleri için 90, 70 ve %50 bağlı nemlilik (RH) ile havadan su adsorpsiyonunun kinetikleri için grafikler içermektedir. Özellikle bağlı nemlilik (RH) yüksek olduğu zaman (bağlı nemliliğin RH=%90 olduğu 10 günlük zaman süresi içinde), dengeye ulaşmak için uzun süreli temas gerekmesine rağmen, bütün durumlarda hızlı bir başlangıç alımı vardır. Diğer taraftan, ısı muamelesi adsorpsiyon oranı üzerinde düşük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, S1 ve S5 için verilen bir bağlı nemlilik (RH) grafiğinde 50 saatteki ile paraleldir.



Şekil 5.5. %90 (açık semboller), %70 (yarı-kapalı semboller), ve %50 (kapalı semboller) bağıl nemlilikte havadaki su buharının adsorpsiyon kinetikleri [75]

S1 ve S3'ün davranışındaki benzerlik, nemlendirme sırasında hem yapının, hem de gözenekliliğin tersinebilirliğinin nemli hava ile temasının ilk birkaç saati sırasında meydana geldiğini göstermektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, 10 günlük bir temas süresi, sepiyolit-nemli hava sistemi için adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için sabittir.

Şekil 5.7. , S1 ve S5 numuneleri için 23°C'de ve 40°C'de havadaki su buharının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Adsorpsiyon izotermelerinin 23 ve 40°C' de çakışması dikkate değerdir. Diğer taraftan, 500°C'deki ısı muamelesi, farkların, bağıl nemliliğin (RH) <%15'te daha büyük olmasına rağmen, bağıl nemliliğin (RH) tüm aralığında adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır. Benzer bir davranış azot adsorpsiyonu için bulunur (Şekil 5. 6.).



Şekil 5.6. Doğal sepiyolit, 77 K 'de N₂'nin adsorpsiyon izotermi, S0, ve farklı sıcaklıklardaki ısı muamelesinden sonuçlanan örnekler: S1, S2, S3, S4 ve S5 [75]

Bu nedenle, S1 bir hidrofilik davranış göstermektedir (tip II izoterm). Buna karşılık, S5 bir hidrofobik davranış göstermektedir (tip III izoterm). Havanın olmadığı bir ortamda benzer su buharı adsorpsiyon izotermi, farklı sıcaklıklarda degass yapılmış bir sepiyolit numunesi için belirlenmiştir [82]. Adsorpsiyon izotermi, 400°C' deki gibi, tip II'den tip III'e değişmektedir.

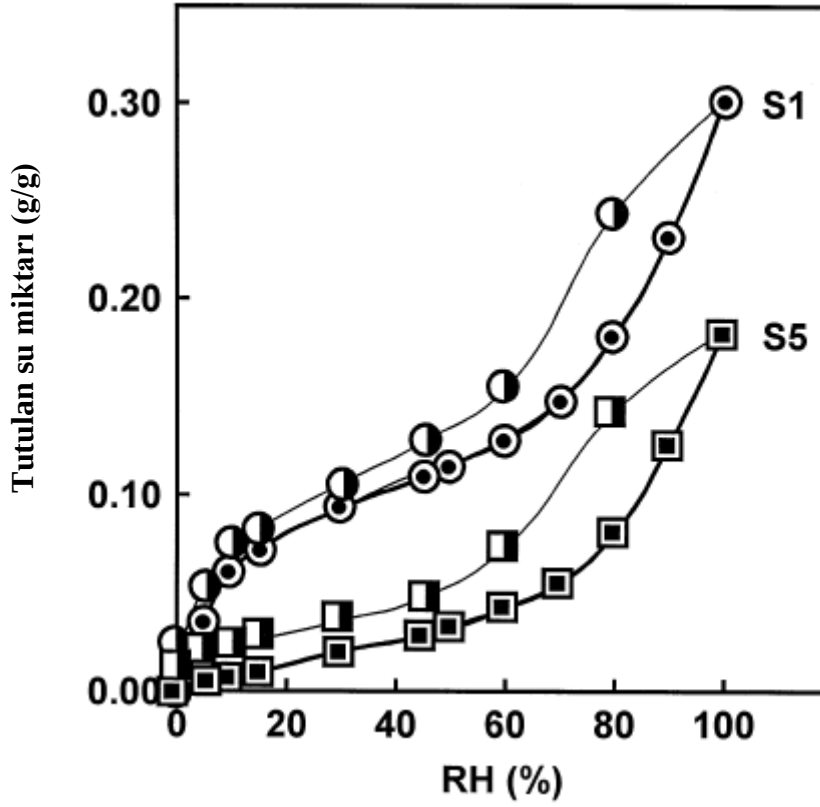
Düşük bağıl nemlilikte (RH) %15'te S5 tarafından alıkonulan su miktarı, çok küçüktür (0.01 g/g). S1 için alıkonulan miktar 0.07 g/g (yaklaşık 0.07 cm³/g) olduğu için, mikro gözenek hacminden sadece biraz daha büyük bir değerdir (bk. Çizelge 5.4.). Sanki su sepiyolit yapısal kanallarında tercihe bağlı olarak adsorplanmış gibi ve daha sonra da mikro gözenekli olmayan yüzeyde adsorplanmış gibi görünmektedir. Ayrıca, 23 ve 40°C'de adsorpsiyon izotermlerinin çakıştığı düşünülebilir. Sanki suyun tutulması, oksijen iyonları,

magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri ve silanol grupları gibi aktif adsorpsiyon merkezleri ile spesifik etkileşimler tarafından meydana gelmektedir. İlk su molekülleri, hidrojen-bağı ile bağlanmış olan diğer su molekülleri için çekirdek gibi davranmaktadır. Bu nedenle de, yüksek bağıl nemlilikte (RH) adsorplanan miktarda önemli bir artış meydana gelmektedir.

Çizelge 5.4. 77 K 'deki N₂'nin adsorpsiyon izotermlerinden elde edilen BET yüzey alanı, mikro gözenekli olmayan yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi [75]

Örnek	S_{BET} (m ² /g)	S_{α} (m ² /g)	V_0 (cm ³ /g)
S0	340	204	0.068
S1	325	191	0.063
S2	325	191	0.063
S3	170	179	0
S4	145	151	0
S5	145	151	0
S1h	118	121	0
S5h	96	98	0

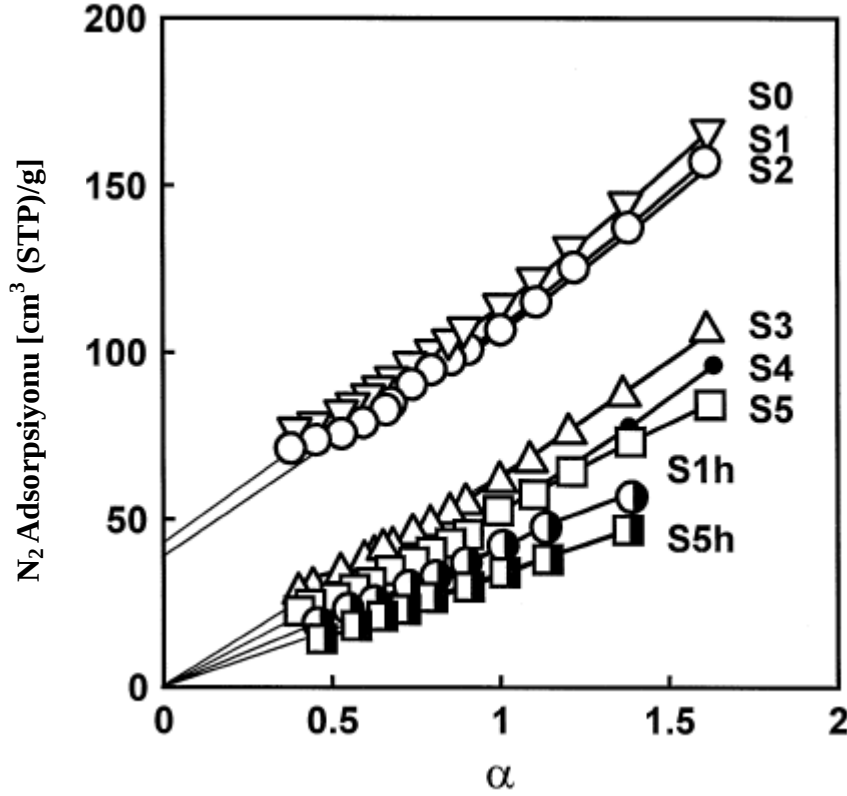
Bununla beraber, Şekil 5.7'de gösterildiği gibi, suyun desorpsiyonu, adsorpsiyon yolunu izlememektedir. Histerizis ilmiği, RH>%60'ta geniş olmaktadır.



Şekil 5.7. 23°C’de (açık semboller) ve 40°C’de (kapalı semboller) havadaki su buharının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi. Yarı-kapalı semboller, desorpsiyon kollarına karşılık gelmektedir [75]

Histerizis, daha düşük bağıl nemlilik (RH) ile aşağı seviyede kalmaktadır (daha dar olmasına rağmen). Tüm numuneler oda sıcaklığındaki degass dışında uzaklaşamayan suyun belli bir miktarını tutmaktadır [83]. Şekil 5.8., desorpsiyonun %100, 90 ve 70 bağıl nemlilikten (RH) başladığı zaman, su buharının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinde histerizis halkasının oluşumunu göstermektedir. Eğer desorpsiyon, doymuş histerizis ilmeğinden daha düşük bağıl nemlilikte (RH) başlatılır ise azalır; Bununla beraber, eğer desorpsiyon RH= %50’de başlarsa, histerizis ilmeği olmaz. Desorpsiyon yolu adsorpsiyon yolu ile çakışmış olur. Bu durumda, yüksek bağıl nemlilikte (RH) adsorplanmış suyun özellikle yakın doyumunda, hem S1’de hem de S5’te tersinmez bir işlem olması anlamına gelir. Bu nedenle, böyle tersinmez bir davranış kanallarla değil, numunenin mikro gözenekli olmayan yüzeyi ile ilişkilendirilmelidir. 500°C’deki ısı muamelesi nedeniyle, Şekil 5.8. ve

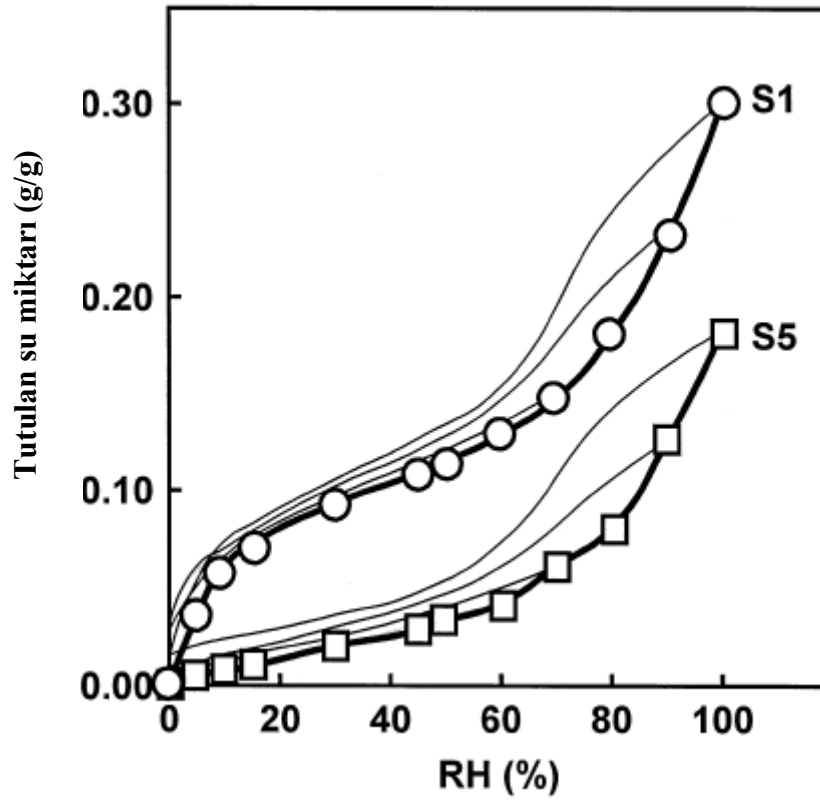
Çizelge 5.4'te gösterildiği gibi sepiyolitın yapısal mikro gözenekliliği çöker. Dolayısıyla, S1 durumunda kanalların dolmasına ilave olarak, adsorpsiyon yolu, sepiyolitın aktif merkezinde çekirdekleşen su molekülleri kümelerinin oluşumuna yorumlanır. Halbuki desorpsiyon yolu, sepiyolitın ara lif boşluklarında yoğunlaşan suyun kapiler buharlaşması nedeniyledir.



Şekil 5.8. Nemlendirmeden önceki ve sonraki sepiyolitler için 77 K 'de N₂'nin adsorpsiyon izotermine uygulanan α_s -Grafiği [75]

Desorpsiyon RH=%50'de (bağıl nemliliğin %50 iken) başladığı zaman, histerizis bulunmamasına rağmen, düşük bağıl nemlilikteki (RH) histerizis, %70 ve %90 gibi yüksek bağıl nemlilikteki (RH) adsorpsiyon sırasında maddeyi içeren suyun miktarının da bir fonksiyonudur. Böyle bir histerizis, adsorpsiyon su parçacıkların küçük bir şişmesi ve sepiyolit liflerinde oluşan bir ayrılma varsayılarak açıklanabilir. Bozulma, bazı su moleküllerinin engel olması nedeniyle her zaman gerçekleşmez ve sıcaklık yükselmeden su desorplanamaz.

Histerizis hem S1 hem de S5 için bulunması nedeniyle, sepiyolit'in mikro gözenekli olmayan yüzeyi ile ilişkilendirilmelidir ve 77 K 'de N_2 'nin adsorpsiyon izotermi bu hipotezi test etmelidir. Su desorpsiyonundan sonra S1h ve S5h numunelerinde belirlenmiştir. S1h ve S5h tarafından tutulan suyun miktarı sırasıyla, 0.069 ve 0.01 g/g 'dır. Şekil 5.8.'de gösterildiği gibi, S1h ve S5h için α -grafikleri orjine extrapole olmuş ve eğimler S1 ve S5 için Çizelge 5.4.'te gösterilenden daha düşüktür, S_a , S1 ve S5 için S_{BET} ile hemen hemen çakışmaktadır.



Şekil 5.9. Desorpsiyon, bağıl nemlilik (RH) %100, 90 ve 70 'te başladığında histerizis ilmeğinin değişmesi [75]

Dolayısıyla su, desorpsiyondan sonra S1 ve S5'te tutunur. RH %90'dan %10'a değiştiği zaman kanallar dolar. Hatta mikro gözenekli olmayan yüzey alanının bir bölümü de işgal edilir. Miktarları S1 ve S5 için hemen hemen aynı olan, bu nedenle her iki durumda mikro gözenekli olmayan yüzey alanında %36'lık bir düşme olur.

Sonuç olarak, 200°C 'ye kadar uygulanan ısı işlemi sepiyolitinin ve mikro gözeneklerinin hacmini ve de mikro gözenekli olmayan yüzey alanını değiştirmez. 300°C 'nin üzerinde ise önce kaybeder ve daha sonra su kaybı azalır. 500°C 'nin üstündeki ısı işlemi ile yapıda oluşan değişimler kalıcıdır.

Isıl işlem sepiyolitinin adsorpsiyon oranı üzerinde çok az bir etkiye sahiptir. Ancak ısı işlemi 110°C 'den 500°C 'ye kadar yükseldiği zaman adsorpsiyon izotermelerini tip II'den tip III'e değiştirir.

M. Molina-Sabio ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada, 110 °C ve 500 °C'de havada ısııl işleme tabi tutulan bir sepiyolitinin mikro gözenek hacmi ve mikro gözenekli olmayan yüzey alanını, farklı polarlıktaki gazların (N₂, CO₂, NH₃ ve H₂O) adsorpsiyon izotermeleri için BET ve Dubinin Radushkevich denklemlerine uygulayarak değerlendirmişlerdir [84]. Yapılan deneyler sonucunda sepiyolitinin, hidrofilik (suyu seven) davranışını tayin eden ana etkin bölgenin, magnezyum ile koordineli dört su molekülünün olduğu belirlenmiştir. Bu su moleküllerinin yapıdan ayrılması, sepiyolitinin davranışını hidrofobik olarak değiştirmektedir.

Sepiyolitinin ısııl davranışı birçok yayının konusu olmuştur [2, 85]. Morfolojik değişikliklerin yer aldığı çalışmalar en iyi bilinenleridir. İlk yapısal değişiklikler, 300-350°C 'de magnezyum ile koordineli dört su molekülünden ikisi yapıdan ayrıldığı zaman meydana gelmektedir. Eğer ısııl işleme devam edilirse, diğer iki su molekülünün kaybı 500°C civarında meydana gelmekte ve yapıda bükülmeler oluşmaktadır. Yapının bükülmesi, kanallar daraldığı ve yüzeysel yarıklar sinterleştiği için olduğundan, adsorpsiyon özelliklerinde bir azalma meydana gelmektedir. Sıcaklığın biraz daha artırılarak 800°C 'ye çıkarılması durumunda, sepiyolit yapısının dehidroksilasyonu oluşur ve yapının klinoenstatit formuna dönüşmesine neden olur. 500°C 'ye kadar yapıda meydana gelen değişim, maddenin adsorpsiyon sürecinin analizi için yararlıdır. Çünkü mikro gözeneklilik, N₂, CO₂, NH₃ ve H₂O gibi basit moleküller için girilemez duruma gelmektedir. Maddenin kimyasal doğasındaki

değişiklikler önemli değildir. Bu durumda, adsorpsiyon izotermlerinde değişiklikler gözlenmemiştir. Hem 110°C 'de kurutulmuş bir sepiyolitte, hem de 500°C 'deki bir ısı muamelesine tabi tutulmuş olan sepiyolitte gözlemlenen bu değişiklikler, esas olarak ısı davranışı karşısında sadece gözenekliliğin azaldığı sonucuna varılmaktadır.

Adsorpsiyon izotermlerinden katıların gözenek dokusunun ölçülmesi için kullanılan farklı yöntemler arasında BET [83, 86], Dubinin-Radushkevich, DR [87], denklemleri belki de daha genel olarak kabul edilebilirdir. BET denklemi katıların gözenekli olmayan yüzey alanlarını elde etmek için kullanılabilir. Çünkü düşük bağıl basınçlarda tek tabakalı adsorplanmış bir gazın oluşumunu, sonrasında ise sıvı adsorplayıcının yoğunlaşmasına benzer bir süreçle yüksek bağıl basınçlarda çok tabakalı adsorpsiyonun oluşumunu kabul etmektedir.

Öte yandan, DR metodu ile adsorplananın mikro gözenekliliğinin ölçülmesi yararlıdır. Çünkü bir sıvı içindeki (akışkanda) adsorplayıcı tarafından mikro gözeneklerin dolumu açıklanır (mikro gözeneklerin duvarlarının çevresinden kaynaklanan adsorpsiyon enerjisinin artışı neden olur). Öncesinde adsorpsiyon açık yüzeyde meydana gelmektedir.

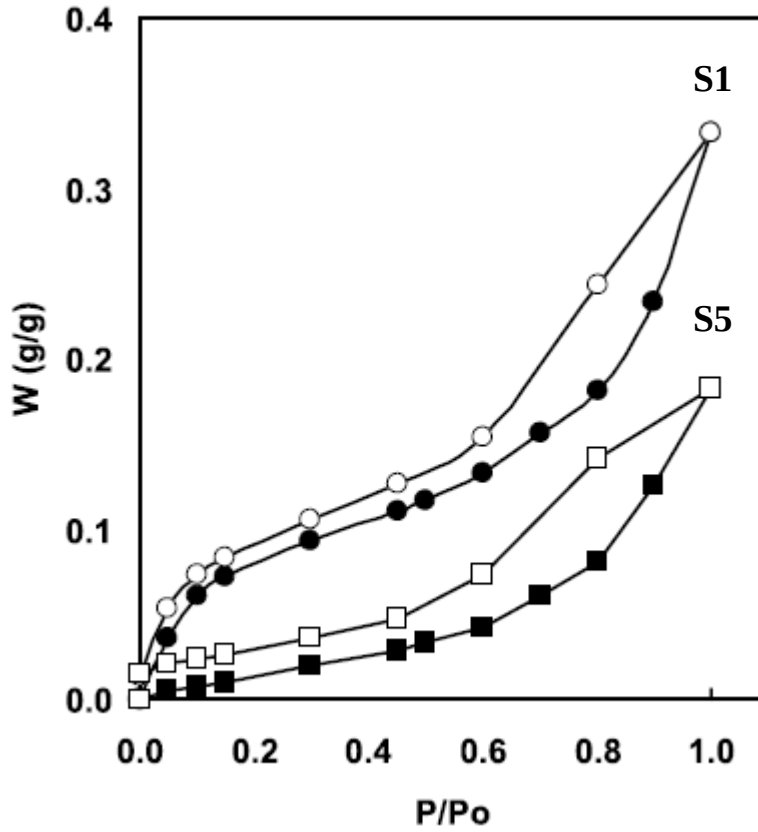
Sepiyolitin adsorplayıcı özellikleri, detaylı olarak analiz edilmiştir [2].

Killerin ve metalik oksitlerin hidrasyon süreci, pek çok çalışmanın konusu olmuştur [88]. Suyun tutunma mekanizmasını, birçok adımla açıklamışlardır:

- a) Düşük bağıl basınçtaki maddenin hidrofilik bölgesindeki suyun adsorpsiyonu,
- b) Geniş bağıl basınç (0.2-0.95) aralığında meydana gelen "serbest yüzey" üzerindeki çok tabakalı adsorpsiyon (gözenekli veya gözenekli olmayan yüzey tarafından oluşturulan adsorpsiyon),
- c) Birçok durumda katıyı oluşturan düzgün parçacıkların sıralanması ve kümelenmesi ile oluşan; gözeneklerdeki yüksek bağıl basınçlardaki kapiler kondenzasyonu (iç boşluklarda yoğunlaşma) ile meydana gelmektedir.

S1 ve S5 numunelerindeki su buharının adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 5.10.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.10. Adsorpsiyon(dolu semboller)-desorpsiyon (boş semboller). H₂O'nun 298K'de S1 (o, ●) ve S5 (□, ■) numunelerindeki adsorpsiyon-desorpsiyonu [84]

Her ikisi de, düşük bağıl basınçlarda bile muhafaza edilen bir histerizis ilmeğini göstermektedir. Bu tip davranış daha önce tanımlanmış ve histerizis eğrisinin desorpsiyonun başladığı basıncın bir fonksiyonu olduğu gösterilmiştir [89]. Desorpsiyon $P/P_0=0.5$ 'in altında başladığı zaman, histerizis halkası yoktu.

Şekil 5.10.'in izoterm biçimi, S1 numunesinin düşük bağıl basınç bölgesinde hidrofilik bir karakter gösterdiğine işaret etmektedir. Halbuki S5 için düşük bağıl basınçtaki düşük miktarda su tutunması, katı-su etkileşiminin çok düşük olduğunu ve S5'in aslında hidrofobik olduğu göstermektedir.

Öte yandan, dış yüzeydeki adsorpsiyon ve kapiler kondenzasyonu (iç boşluklarda yoğunlaşma) her iki adsorbent için de benzerdir. İki ana parametre olan birincil adsorpsiyon alanı (hidrofilik alan) ve mikro gözenek hacmi (kanallar), S1 ve S5 numunelerindeki su adsorpsiyon izotermelerinin karşılaştırılmasından elde edilmektedir.

Bazı yazarlar, killerin hidrasyonunu aşağıdaki sıraya göre açıklamaktadırlar [90, 91]:

- a) Tek tabakalı suyun oluşumu, W_m (monolayer),
- b) Katının maksimum adsorpsiyon kapasitesine karşılık gelen bir adsorpsiyon filminin oluşumu W_{ac} , ve
- c) Kapiler kondenzasyonu (iç boşluklardaki yoğunlaşma) ile su sorpsiyonu W_m , BET denkleminin uygulanması sonucu meydana gelmektedir, ve W_{ac} , su adsorpsiyon izotermine tek bir noktasıdır [92]. Aslında, W_{ac} , $V(P/P_0)$ diferansiyel fonksiyonunun minimumudur, ve V fonksiyonu, $V=dW/d(P/P_0)$ denklemi olarak belirlenir.

$$W=A (P/P_0)^6 +B (P/P_0)^3 +C (P/P_0) + D$$

A, B, C ve D sabit olduğunda, W adsorplanmış miktardır, ve P/P_0 bağıl basınçtır($P/P_0=RH /100$).

S1 numunesi için suyun adsorpsiyon izotermi, 0.05-0.30 aralığındaki bağıl basınçta BET denklemi ile daha iyi açıklanmıştır. W_m 'nin değeri, Çizelge 5.5.'ten elde edilmiştir.

Ayrıca, S1 ve S5 numuneleri için su adsorpsiyon izotermeleri, yukardaki eşitlik ile sırasıyla 0.993 ve 0.999 korelasyon katsayılarıyla çok iyi açıklanmıştır. Yine S1 numunesi durumunda, Çizelge 5.5.'te listelenen W_{ac} 'nin sağlanması koşuluyla $V(P/P_0)$ fonksiyonu için $P/P_0=0.5$ 'te iyi tanımlanmış bir minimum vardır. Öte yandan, S5 numunesi için bir minimum yoktur ve dolayısıyla, W_{ac} değeri, $P/P_0=0.5$ 'te tutulan suyun miktarı olarak tahmin edilmiştir. ayrıca, Çizelge 5.5'te, DR denkleminin uygulanması ile elde edilen W_D 'nin değerleri sıralanmaktadır.

Çizelge 5.5. 296K’de H₂O ‘nun adsorpsiyon izotermlerinden elde edilerek bulunan adsorplanmış su miktarı(g/g) [84]

Hidrasyon şekli	S1	S5
W_m	0.063	0.020
W_{ac}	0.122	0.034
W_D	0.117	0.018

S5 numunesi için W_m , W_{ac} ve W_D nin düşük ve düzgün bir dağılım göstermeyen değerleri bu numunenin çok düşük su-yüzey etkileşimi ile hidrofobik(suyu sevmeyen) karakterli olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, S1 numunesinde ise W_{ac} ve W_D değerleri oldukça benzerdir.

110°C ‘de ve 500°C ‘de ısıya maruz bırakılmış, kurutulmuş bir sepiyolitteki N₂, CO₂, NH₃ ve H₂O ‘nun adsorpsiyon izotermlerinin karşılaştırılmaları sonucunda, sepiyolitın mikro gözenek hacmi (0.11cm³/g) ve mikro gözenekli olmayan yüzey alanı (145m²/g) tayin edilmiştir.

Suyun adsorpsiyonu, sepiyolitın aktif bölgeleri ile su molekülünün etkileşmesiyle başlar. Bir sonraki aşamada ise, kanallar dolar. Sepiyolitın hidrofilik davranışı, dört su molekülünün magnezyum ile koordine olmasına bağlanmaktadır. Bu moleküllerin yapıdan ayrılması, sepiyolitın karakterinde değişikliğe neden olmakta ve hidrofilik’ten hidrofobik’e dönüşüm olmaktadır.

J.C. González ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada, sepiyolit-aktiflenmiş karbon pelletlerini, nem kontrol edici olarak sepiyolitın kullanılmasında, bağıl nemlilik (RH) aralığının arttırılması amacı ile hazırlamışlardır [93]. Yüksek bağıl nemliliklerde sepiyolit, bağıl nemlilikteki bir değişim için su tutulmasında büyük değişme gösterirken, aktiflenmiş karbonlar için bu durum, orta bağıl nemlilikte meydana gelmektedir. Sepiyolit, aktiflenmiş karbon ile karıştırıldığı zaman, daha iyi kontrol etme yeteneğine sahip olan bir madde, eğer

bağıl nemlilik aralığı geniş ise elde edilmektedir (Örneğin 89-%39). Bu davranış, aktiflenmiş karbonun hidrofobik (suyu sevmeyen) ve gözenekli yapısı ile, sepiyolit hidrofilik (suyu seven) ve lifli doğasının karışımının bir sonucudur.

Kalsiyum klorür ile sepiyolit işleme sokulması da, nem kontrolü yeteneğini artırmaktadır. Sepiyolit, adsorpsiyon yoluyla yapısına almış olduğu suyun büyük miktarını yapısında tuttuğu için, kalsiyum klorür ile işleme sokularak sepiyolit nem alımı büyük ölçüde iyileştirilebilmektedir.

Sepiyolit yapısal karakteristikleri, lifli çevresi ve küçük kanalları, absorpsiyon ve adsorpsiyon özellikleri ve bunlarla ilgili olan uygulamalardan sorumludur [3, 4].

Sepiyolit su adsorpsiyon izotermi, yüksek bağıl nemlilikte suyun tutunmasında büyük bir artış göstermektedir [81, 89]. Dolayısıyla, bu madde, %95 dolayında genellikle bağıl nemliliğin çok yüksek olduğu çevrelerde, nem kontrol edilmesinde faydalı olacaktır. Fakat daha önce gösterildiği gibi bu oran bazen %65'in altına düşmektedir [89].

%100 bağıl nemlilikte, sepiyolit tarafından tutulan su buharı miktarı, 0.3-0.5 cm³/g civarındadır. Eğer sepiyolite sıvı su ilave edilirse, kapilarite (sıvıların kılcallara nüfuz etme kabiliyeti) tarafından suyun absorpsiyonu gerçekleşir. Liflerin gelişigüzel ağ yapısını oluşturan su içinde dağılmış olan sepiyolit parçacıklarının oluşturduğu iğnemsî yapılar, suyu hapsedmektedir [21]. Eğer su ilavesi devam ederse, diğer materyaller için bir bağlayıcı olarak davranan yeterli özellikleri ile sepiyolit bir süspansiyonu oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, nem kontrol edici olarak sepiyolit özelliklerini destekleyen yöntemlerin bulunması amaçlanmıştır. Birinci yaklaşımda, sepiyolit kullanılabildiği bağıl nemliliğin (RH) alanını genişletmek için sepiyolit, aktiflenmiş karbon ile karıştırılmıştır. İkinci yaklaşımda ise, nem adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için, sepiyolit, nemlendirilen desikatör (CaCl₂) ile karıştırılmıştır.

Aktiflenmiş karbon, %40-90 bağıl nemlilik alanındaki suyun büyük bir miktarını tutan, tip V şeklindeki su adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Aktiflenmiş karbon için elde edilen bu alan, sepiyolit için ifade edilenden daha düşüktür (%65-95), ve dolayısıyla, her iki maddenin karışımı kullanılarak sepiyolitın nem kontrol edici olarak kullanılabildiği bağıl nemlilik alanının genişletilmesi amaçlanmıştır. Bununla beraber, iki maddenin fiziksel bir karışımını hazırlamak yerine, burada kullanılan yaklaşım, sepiyolitın bağlayıcı olarak kullanıldığı sepiyolit/aktiflenmiş karbon pelletleri hazırlamaktır.

Kalsiyum klorür, genellikle endüstride kurutucu bir malzeme olarak kullanılmaktadır [94]. Fakat çok ender olarak bir nem kontrol edicidir. Çünkü, sıvı bir faza dönüşmektedir. Bu elverişsizlik, kalsiyum klorür çözeltisi ile sepiyolit gibi gözenekli bir madde ile karıştırılırsa giderilebilmektedir. Bu durumda, kalsiyum klorür tarafından tutulan nem, sepiyolite geçebilir. O zaman, ya adsorpsiyon yada absorpsiyon tarafından suyun büyük bir miktarı tutulabilir. Bu iki maddenin karışımı ile suyun tutulmasına katkıda bulunacaktır. Böylece, bir nem kontrol edici olarak sepiyolitın kabiliyeti arttırılacaktır.

Tüm adsorbentlerin gözenekliliği, 77K'de N₂'nin adsorpsiyon izotermelerinden elde edilmiştir. Numuneler, önceden 110°C'de ve 10⁻³ Pa bir artık basınçta 4 saat degass edilmiştir.

23°C'de su buharının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, 110°C'de 24 saat için, daha önce kurutulmuş numunenin 2 gramı kullanılarak, 3L desikatör'de elde edilmiştir. Bağıl nemlilik, H₂SO₄-H₂O karışımı ile kontrol edilmiş ve adsorplanan/desorplanan miktar, ağırlık ile belirlenmiştir. Aynı sistem, su buharının adsorpsiyon kinetiklerini belirlemek için de kullanılmıştır.

Nem kontrol edici olarak maddelerin davranışlarını öğrenmek amacıyla; numunenin, yaklaşık 2 gramı ağırlığındaki değişiklik gözlenmiştir. Adsorbentler, 32L saydam bir kutunun içine yerleştirilmiş ve nemli havanın 530 ml/min 'nun bir akışı içinde sürekli olarak karıştırılmıştır. Kutuya, sıcaklık ve nem kontrol edici monte edilmiştir. Nem kontrol edici

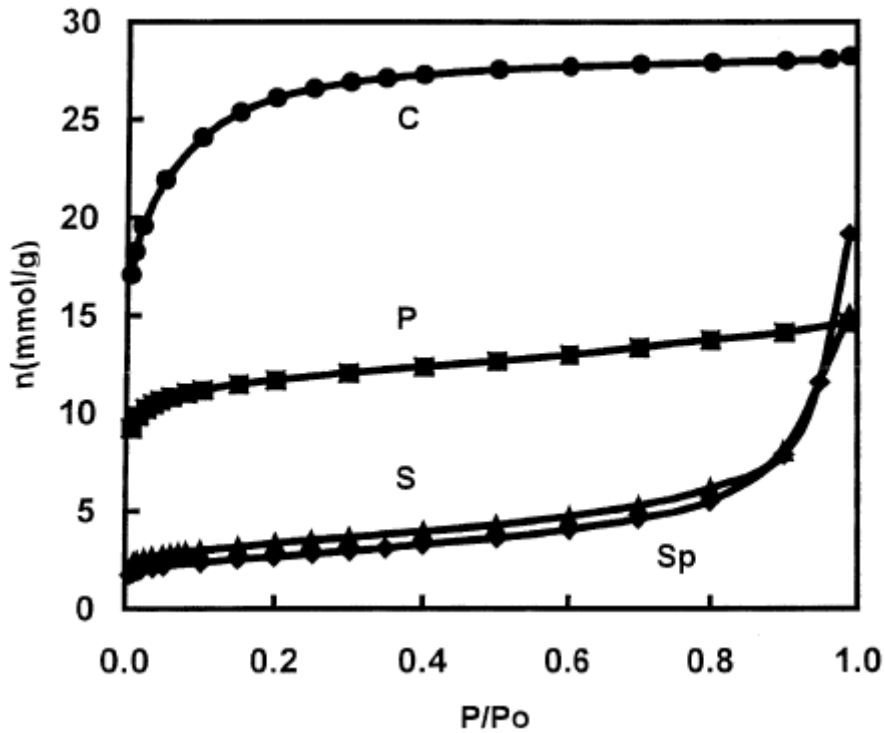
maddelerin pratik uygulamasını görmek için, çalışılan dönem 24 saat'tir. Mutlak nemliliği sürekli tutma ve takip edilen plana göre sıcaklığı değiştirme: Gün boyunca sıcaklık, 10 saat için 34°C olurken, gece boyunca sıcaklık 14 saat için 23°C olmuştur. Devir birkaç kez tekrarlanmıştır. Bağlı nemlilik ve sıcaklığın birlikteliği nedeniyle adsorpsiyon, 23°C'de 14-saatlik süre boyunca meydana gelmektedir. Buna karşılık desorpsiyon, 34°C'de 10 saatlik süre esnasında meydana gelmiştir.

Deneylerin iki biçimi de, nemi kontrol etmede maddelerin yeteneğini ölçmek için yürütülmüştür. Birincisi, S_p , P, C, S_p/P ve S_p/C numuneleri ile yürütülmüştür. Adsorbentler, önceden ısıtılmış (19 gün için %100 RH) ve daha sonra dört adsorpsiyon/desorpsiyon devresi bağlı nemliliğin (RH) %93'ten %52'ye değişmesi ile yürütülmüştür. Bundan sonra, üç adsorpsiyon/desorpsiyon devresi, bağlı nemliliğin (RH), %89'dan %39'a değişmesi ile yürütülmüştür. Deneyin ikinci biçimi, S ve SCa 'nın 80:20 oranındaki numuneleri birkaç gün için ısıtılmıştır (RH %80); Bundan sonra, beş adsorpsiyon/desorpsiyon devresi, bağlı nemliliğin (RH) %80 ile %60 arasında değişmesi ile yürütülmüştür. Devirler tamamlandıktan sonra, numuneler, devirlerin yeni bir serisi başlangıcından önce, birkaç günlüğüne tekrardan %80 bir bağlı nemliliğe (RH) maruz bırakılmıştır. Tüm bu süreç dört kez tekrarlanmıştır.

Şekil 5. 11, tanecikli sepiyolit (S), pellet sepiyolit (S_p) ve aktiflenmiş karbonlar, P ve C üzerinde 77K'de N_2 için adsorpsiyon izotermelerini içermektedir. Sepiyolitler için izotermelerin biçimi, hem kayda değer bir mikro gözeneklilik (fakat çok yüksek değil), hem de liflerin küçük boyutu nedeniyle oldukça yüksek bir mikro gözenekli olmayan yüzey alanının varlığını göstermektedir [95]. S sepiyoliti, yakın doyum dışındaki bağlı basıncın bütün alanında, S_p 'den (pellet sepiyolit) daha büyük bir alım sergilemektedir. Bu durum, sepiyolit liflerinin durum ve/veya boyutunun, pangel ve sonrasında pelletleşmeyi meydana getirmek için ıslak mikronizasyon süreci esnasında değiştiği anlamına gelmektedir.

İki aktiflenmiş karbon için nitrojen adsorpsiyon izotermi, mikro gözenek adsorbentlerinin karakteristiği olan tip I'dir [86]. Kimyasal aktivasyonla hazırlanan C karbonu izotermi, fiziksel aktivasyonla hazırlanan P karbonu izoterminde kıyasla:

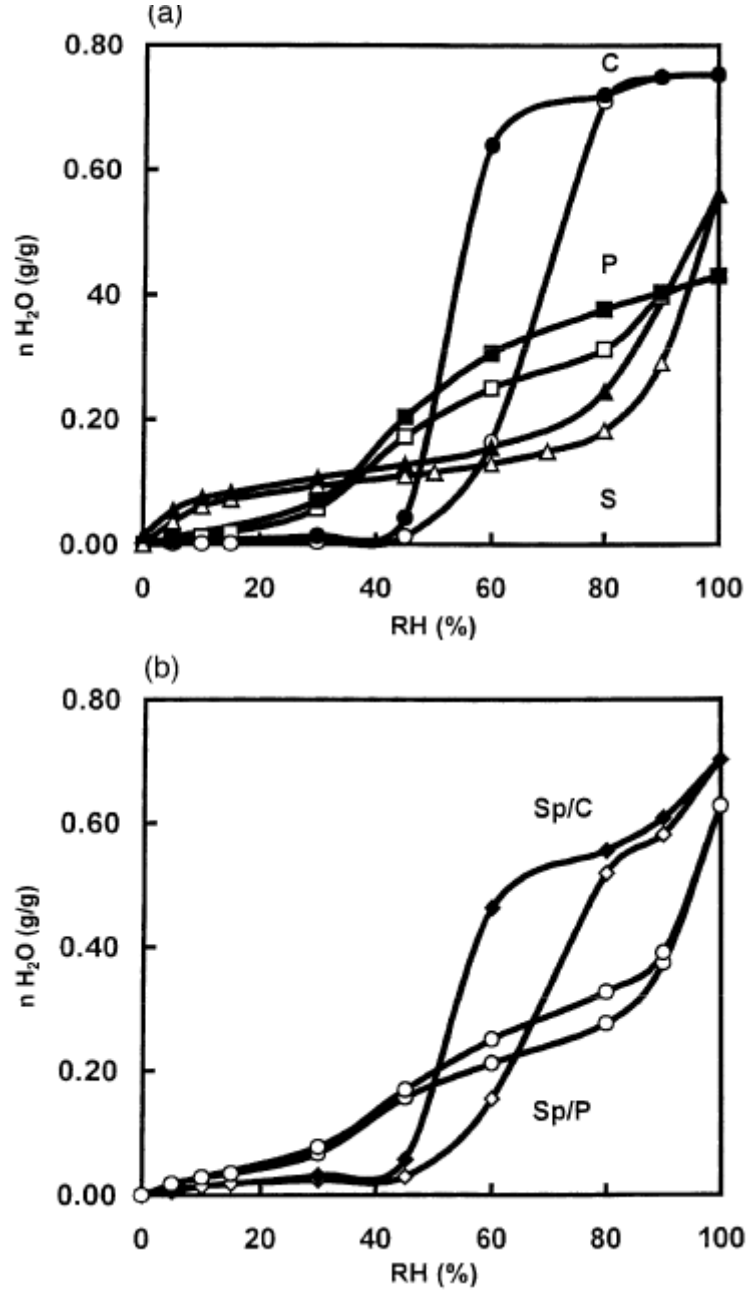
- Mikro gözenekliliğin daha büyük bir gelişmesi nedeniyle, düşük bağıl basınçlarda daha büyük bir tutunma,
- Daha geniş ve daha fazla heterojen bir mikro gözeneklilik gösteren, düşük bağıl basınçlarda daha açık bir diz;
- Daha yüksek bağıl basınçlarda hemen hemen düz lineer bir oran sergilediğinden, mezoporozitelilikten (orta gözeneklilikten) daha küçük katkı olduğunu sergilemektedir.



Şekil 5. 11. Sepiyolitler ve aktiflenmiş karbonlar üzerinde 77K'deki N₂'nin adsorpsiyon izotermi [93]

23°C'de havadaki su buharı için adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, Şekil 5.12. a ve b 'de gösterilmektedir. Sepiyolitin ve aktiflenmiş karbonun kimyasal doğası çok farklıdır. Şekil 5.12.a 'da gösterildiği gibi, tanecik S sepiyoliti, suyun adsorpsiyonu için bol aktif

merkezler ile hidrofilik bir davranış sergilemektedir [82, 84] . Buna karşılık, aktiflenmiş karbonlar için adsorpsiyon biçimi V 'dir [86, 96]. Düşük bağıl nemliliklerde, karbon yüzeyleri ve su molekülleri arasında tipik bir zayıf etkileşimi göstermektedir. İzotermelerin desorpsiyon dalı, tipiksel sepiyolit ve aktiflenmiş karbona aittir.



Şekil 5.12. 23°C’de havadaki su buharının adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi (a) Sepiyolit ve aktiflenmiş karbon için, (b) Pellets Sp/P ve Sp/C [93]

Bağıl nemlilikteki (RH) bir artış, su mikro gözenek kanallarını doldurduğu ve nispeten dış yüzeyin büyük bir oranını kapladığı için, orta bağıl nemlilikte (RH) sepiyolit tarafından adsorplanmış miktarda büyük bir artışa yol açmaz. Kapiler kondenzasyonu, yüksek bağıl nemliliklerde, ara lif boşluklarında meydana gelmektedir [89]. Bu nedenle adsorplanmış suyun miktarı artmaktadır. Aktiflenmiş karbonlar için, mikro gözeneklerin dolumu başladığı zaman, orta bağıl nemlilik alanında, su tutunmasında en büyük artışlar meydana gelmektedir. Bunu mezoporlardaki kapiler kondenzasyon tarafından daha yüksek bağıl nemliliklerdeki tutunma izlemektedir. Dolayısıyla, iki aktiflenmiş karbon için izotermilerin biçimi, yukarıda tartışılan gözeneklilikteki fark açısından açıklanabilir. Böylece, C karbonu tarafından adsorplanmış suyun miktarı, daha büyük bir gözenek hacmine sahip olduğundan, P karbonu tarafından adsorplanan miktardan daha fazladır, ve bağıl nemlilik (RH) > %80 'de suyun adsorpsiyonu uzak değildir. P karbonundaki adsorpsiyon, çok yüksek bağıl nemliliğe (RH) kadar devam etmektedir. Bunun nedeni, bu karbondaki önemli oranda mezoporların mevcut olmasıdır.

Sepiyolit ve aktiflenmiş karbonun farklı yapısı ve kimyasal doğası, özellikle orta-yüksek bağıl nemliliklerde, havadaki su buharının tutulmasında, farklı yeteneklere sahip olmalarına neden olmaktadır. Yüksek bağıl nemlilikte (RH), sepiyolit, bağıl nemlilikte bir değişim meydana geldiği zaman, adsorplama miktarında büyük değişimler göstermektedir. Buna karşılık, bu durum aktiflenmiş karbon için orta bağıl nemlilikte (RH) meydana gelmektedir. Eğer bağıl nemlilik (RH) alanı geniş ve orta-yüksek alanda ise (Ör. 89-%39), her iki maddenin karışımıyla, tek başına sepiyolitine sahip olduğundan daha iyi bir nem-kontrol edici özelliklere sahip olan bir adsorbent meydana getirilebilir.

Absorpsiyon ile sepiyolite transfer olan suyun büyük bir miktarını sonradan tuttuğu için, kalsiyum klorür ile işleme sokulduğu zaman, sepiyolit sorpsiyon kapasitesi büyük oranda iyileştirilebilir. Aynı zamanda, kalsiyum klorürün varlığı, nem kontrol edici olarak

sepiyolitinin kabiliyetini arttırmakta, etkinliği, adsorpsiyon sürecinin kinetikleri tarafından baskın hale gelmektedir.

R. Proust ve ark. (1998) Frenkel-Halsey-Hill (FHH) formalizmini uygulayarak, basınç membrane cihazı ($0.98 < a_w < 1$) ile suyun bütün aralıktaki aktivitesi için su desorpsiyonu izotermelerini elde etmişler ve desikatör ($0 < a_w < 0.98$) ile dehidrasyon-hidrasyon süreçlerini içeren 2 mekanizmanın doğal ve bağıl önemleri ile ilgili bilgi vermişlerdir [88]: Adsorpsiyon ve kapiler kondenzasyonu. Suyun durum ve konumu, her bir aralık için açıklanmıştır. Suyun aktivitesine karşı, gözeneklerin duvarlarındaki adsorplanmış olan suyun filminin t kalınlığını veren bir denklem geliştirilmiştir. Desorpsiyon izoterminden elde edilen bu t -eğrisi, çalışılan hidratlanmış maddelerin gözenek boyut dağılımını elde etmek için kullanılmıştır. Daha sonra yüzey kavramları ve kil tutucularını fabrik hidrasyonun bir fonksiyonu olarak tartışılmıştır ve bir mekanizma, iyice bölünen maddelerin şişmesini ve büzülmesini açıklamak için önerilmiştir.

Suyla karışmış killer, ev objeleri ve güzel çömleklerin yapımında eski zamanlardan beri kullanılmaktadır. Killerin fizikokimyasal özellikleri su içeriğinin bir fonksiyonu olarak uzun zamandır bilinmesine rağmen, kendi hidrasyonlarındaki mevcut bulunan mekanizmaları, şişme ve büzölmeleri hala daha tam olarak anlaşılmamıştır. Bu makalenin amacı, kil mineralleri tarafından tutulan suyun durumunun ve konumunun daha iyi anlaşılması için, su tarafından elde edilen verilerin analiz edilmesidir. Suyun durumları, suyun tutulması olayındaki mevcut mekanizma (adsorpsiyon ya da kapiler kondenzasyonu) ve katı yüzeyler, değişebilir katyonlar ve diğer su moleküllerine göre, su moleküllerinin düzenlenişini belirten su-katyon-kil yapısı etkileşimleri tarafından karakterize edilmektedir. Suyun konumu, su moleküllerinin adsorplandığı yüzeyleri ya da alanlar ve suyun yoğunlaştığı gözenekleri işaret etmektedir.

Su için killerin eğiliminin belirlenmesi amacıyla, öncelikle suyun aktif olduğu ($0 < a_w < 1$) bütün bölge için bir su desorpsiyon izotermi elde etmeye çalışılmıştır. Daha sonra ise, dehidrasyon-hidrasyon sürecine katılan 2 mekanizmanın doğal ve relatif önemi konusunda bilgi veren FHH formalizmi, su desorpsiyonu izotermine uygulanmıştır. Adsorpsiyon ve kapiler kondenzasyonu. Ayrıca, suyun durum ve konumu, 1 tutulma mekanizmasının baskın olduğu yerde her bir aralık için açıklanmıştır. Bir mekanizma, yüzey kavramları, ve kil kumaşı, hidrasyonun bir fonksiyonu olarak, şişme ve büzülme olayını açıklamak için önerilmiştir.

Su sorpsiyon izotermi, verilen sıcaklık için, suyun aktivitesinin (a_w) bir fonksiyonu olarak, kil maddeleri tarafından tutulmuş suyun miktarını vermektedir.

Sposito ve Prost (1982)'un görüşleri, kil yüzeylerindeki adsorplanmış suyun yapısı hakkında temel sonuçlar vermektedir [97].

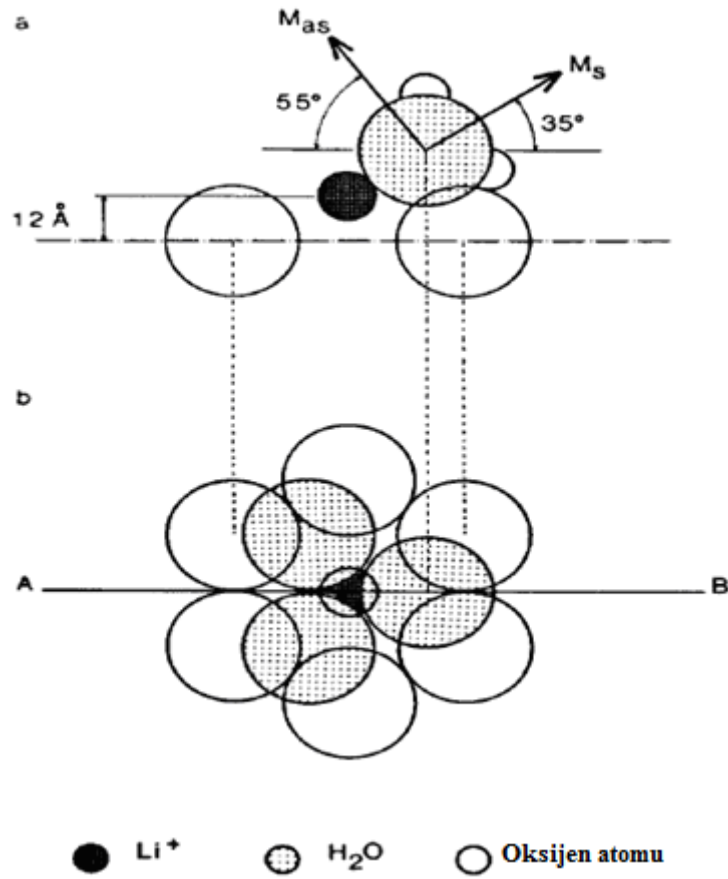
FHH (Frenkel-Halsey-Hill) su desorpsiyon izoterm veri grafiği, suyun 2 durumunun belirlenmesine izin vermektedir: Hidrofilik alanlarda ya da ‘‘serbest yüzeyler’’de adsorpsiyon ile tutulan su ve parçacıklar arasında ya da gözeneklerde, bağlantı noktalarında yoğunlaşma ile tutulan su [98]. Böylece 2 mekanizma, su tutulma olayını içermektedir: Adsorpsiyon ve kapiler kondenzasyonu.

Çizelge 5.6. 0.1 g g⁻¹ su içeriği için her bir Cs-, Na- ve Ba-hektorit için ara tabaka boşluğu ve katyon başına düşen su moleküllerinin ort. Sayısı [88]

Numune	Ara tabaka boşluğu d(100) (Å)	Katyon başına düşen su moleküllerinin ort. sayısı	%RH
Cs-hektorit	12.4	1.6	40
Na-hektorit	12.2	2.3	20
Ba-hektorit	12.5	8.2	15

Kil tarafından tutulan su molekülleri, a_w 'nın en düşük değerlerinde, değişebilir katyonlarda adsorplanmaktadır. Hidratlaşmış katyonlar, kil tabakaları arasında bir boşluk artışına neden olan, sütunlar yaparlar. Çizelge 5.6., benzer bağıl nemlilikte (RH), kilin su içeriği 0.1 g g^{-1} olduğu zaman, Cs-, Na- ve Ba-hectorite tabakalarının görünür d(001) boşluğu, Cs, Na ve Ba ile doymuş hectorite için hemen hemen aynıdır [99]. Her bir katyon için su moleküllerinin ortalama sayısı, interlamellar boşluklarda yerleşmiş olan su miktarının bölünmesiyle katyonların sayısı tarafından IR spektroskopisi belirlenerek elde edilmiştir [98]. Hidrasyon enerjisinin bir fonksiyonudur: Cs katyonları, Na ve Ba katyonlarından daha az hidratlaşmaktadır. Bu sonuç, kil yüzeylerindeki su adsorpsiyonunun, XRD tarafından belirlenen görünür d(001) boşluğu ile gösterilende olduğu gibi tek tabakalarda oluşmadığını göstermektedir. Adsorpsiyon, interlamellar boşluğa yerleşerek sütunlar yapmakta, her bir katyon etrafında meydana gelmektedir. Eğer bazal yüzeylerdeki tek tabaka adsorpsiyonu hipotezi kabul edilirse, burada gösterilen durumda, bu yüzeylere suyun girilebilir olduğu yerde, her bir örnek için aynıdır. İç yüzeylerin örtüsü, Cs-hectorite ile olan, Ba-hectorite ile olandan daha büyük olmalıdır. Çünkü suyun aktivitesi (a_w), Cs sistemde daha yüksektir. Ters gözlenir. Su aktivitesinin bu alandaki adsorpsiyonunu gösteren bazal yüzeylerin oksijen atomlarında meydana gelmez. Fakat değişebilir katyonlarda gerçekleşir [98].

Oktahedral tabaka levhalarında kendi izomorfik yer değiştirmelerine sahip olunan ve su moleküllerinin oksijen atomları yüzeyi ile hidrojen bağı içermediği durumlarda smektitler, bazal yüzeyler hidrofobik bir karaktere sahiptirler [99]. Bu killerin hidrofilikliği, sadece değişebilir katyonların interlamellar boşluklarda bulunması nedeniyledir. Bu sonuç, montmorillonite yükünün azalması ile elde edilen su adsorpsiyon izotermi tarafından desteklenmektedir [100]. Gerçekten, adsorplanmış suyun miktarı, kilin yük yoğunluğunun ve değişebilir katyonların doğasının bir fonksiyonudur. Bu sonuç, talkın hidrofobik karakteri ve yük eksikliği olmayan pyrophyllite ile iyi uyum içindedir.



Şekil 5.13. Li^+ katyonu ve yüzeyin oksijen atomları aracılığı ile su moleküllerinin oryantasyonu [88]

Smektitler, tetrahedral tabaka levhasında kendi izomorfik yer değiştirmelere sahip olması ve interlamellar boşluklarda adsorplanmış su molekülleri, Si'nin, Al ya da Fe ile yer değiştirdiği, tetrahedra'ya ait oksijen atomları ile hidrojen bağına içerdiği durumlarda, değişebilir katyonlar, izomorfik yer değiştirmeler ve ancak hidrat katyonlarının öyle hidrojen bağlarına katılabildiği su molekülleri mümkün olduğu kadarıyla yakındır. İzomorfik yer değiştirmelerin tetrahedral tabakanın levhasına yerleştiği minerallerde, yapının su ve oksijen atomları arasındaki hidrojen bağları, genellikle tabakaların sınırlı genişlemesini ve gözlemlenen daha güçlü su-kil yapı etkileşimlerini açıklayabilir.

Eğer herhangi bir yük, aralıklar yüzeyde oluşursa, su moleküllerinin adsorpsiyonu olmayacaktır. Gerçekten, metil yada trimetil amonyum(NH_4^+) katyonları tarafından doymuş killer suyu adsorplanamaz.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Sepiyolit Numunelerinin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Bu çalışmada, Eskişehir'in Sivrihisar (Kaymaz) yöresinden elde edilen yüksek oranda dolomit içeren sepiyolit numunesi kullanılmıştır. 63µm boyutundaki sepiyolit numuneleri NaCl, KCl, MgCl₂ ve CaCl₂ çözeltileri ile işleme sokularak sepiyolit, Na-, Mg-, K-, ve Ca-formları elde edilmiştir.

Modifikasyon işlemlerinden önce, 5'er gr sepiyolit numuneleri, önce 100 ml'lik 0.1N HCl asit çözeltisi ile ve daha sonra da kaynamış de-iyonize suyla yıkanmıştır. İyonu değiştirilmiş sepiyolit numuneleri 1M'lık klorür çözeltileri (NaCl, KCl, MgCl₂ ve CaCl₂) ile 8 saat, 100°C sıcaklıkta ısıtıcı manyetik karıştırıcıda işleme tabi tutularak hazırlanmıştır. Daha sonra işlem gören bu numuneleri klor iyonlarından arındırmak için de, distile suyla yıkanmıştır. Elde edilen iyon değiştirilmiş numuneler, 16 saat 100°C'de kurutularak desikatörde muhafaza edilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan Eskişehir Sivrihisar (Kaymaz) yöresinden alınan element GmbH (Eskişehir) firmasının ürettiği sepiyolit kimyasal bileşimi aşağıda çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Sepiyolit kimyasal analiz değerleri (% olarak)

İçerik	(%)
Na ₂ O	0.09
MgO	22.28
Al ₂ O ₃	1.36
SiO	13.24
P ₂ O ₅	0.009
SO ₃	0.03
K ₂ O	0.15
CaO	23.18
TiO ₂	0.08
Fe ₂ O ₃	0.51
H ₂ O	39.02

6.2. Su Buharı Adsorpsiyonu Deneyleri

Dolomit içeren sepiyolit numunelerin su buharı adsorpsiyonu deneylerinde Volumetrik Autosorb 1-C cihazı kullanılmıştır.

Numuneler, su buharı adsorpsiyonu deneylerinden önce 120°C’de 3 saat vakum altında degass işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 20°C sıcaklıkta su buharı deneyleri yapılmıştır.

Sepiyolit numunelerinin P/P_0 relatif basınca göre adsorpladıkları su buharı miktarları (cm^3/g) cinsinden tayin edilmiştir.



Resim 6.1. Autosorb 1-C cihazı

Deneyler, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Genel Fizik Anabilim Dalı Araştırma Laboratuvarında bulunan Autosorb 1-C cihazı ile yapılmıştır.

AUTOSORB-1 cihazı, buhar basıncı dengesindeki bir katı yüzeyinden adsorplanan yada desorplanan gaz miktarının ölçülmesi prensibiyle çalışmaktadır. Bu cihazdan elde edilen veriler, kullanılan gazın kritik sıcaklığının altındaki bir sabit sıcaklıkta muhafaza edilen katı bir adsorbanı içeren bir numune hücresinin içerisine veya dışına miktarı bilinen bir gazın adsorplanması yada desorplanması ile elde edilmektedir. Adsorpsiyon veya desorpsiyon meydana gelirken numune hücresindeki basınç, denge kurulana kadar değişmektedir. Denge basıncında adsorplanan yada desorplanan gaz miktarı, adsorbanın etrafındaki alanı (boşluk alanını) doldurmak için istenen miktar ile adsorplanan yada desorplanan gaz miktarı arasındaki farktır.

AUTOSORB-1 cihazı, 0.001'den 1.0'ın biraz altındaki aralıktaki relatif basınçlarda azotun adsorplanan yada desorplanan hacimlerini ölçme yeteneğine sahiptir. Kripton yada mikro gözenek opsiyonları eklenirse, biraz daha düşük sınır olan 1.10^{-6} 'ya bu aralık uzatılabilir ve veri noktaları 1.10^{-7} 'de istenebilir. Bu hacim-basınç verileri, mevcut veri indirgeme prosedürlerinin geniş bir grubu kullanılarak BET yüzey alanı (tek ve/veya çok noktalı), Langmuir yüzey alanı, adsorpsiyon ve/veya desorpsiyon izotermi, gözenek boyutu ve yüzey alanı dağılımları, mikro gözenek hacmi ve yüzey alanı içerisine AUTOSORB-1'in bilgisayar yazılımı ile indirgenebilmektedir.

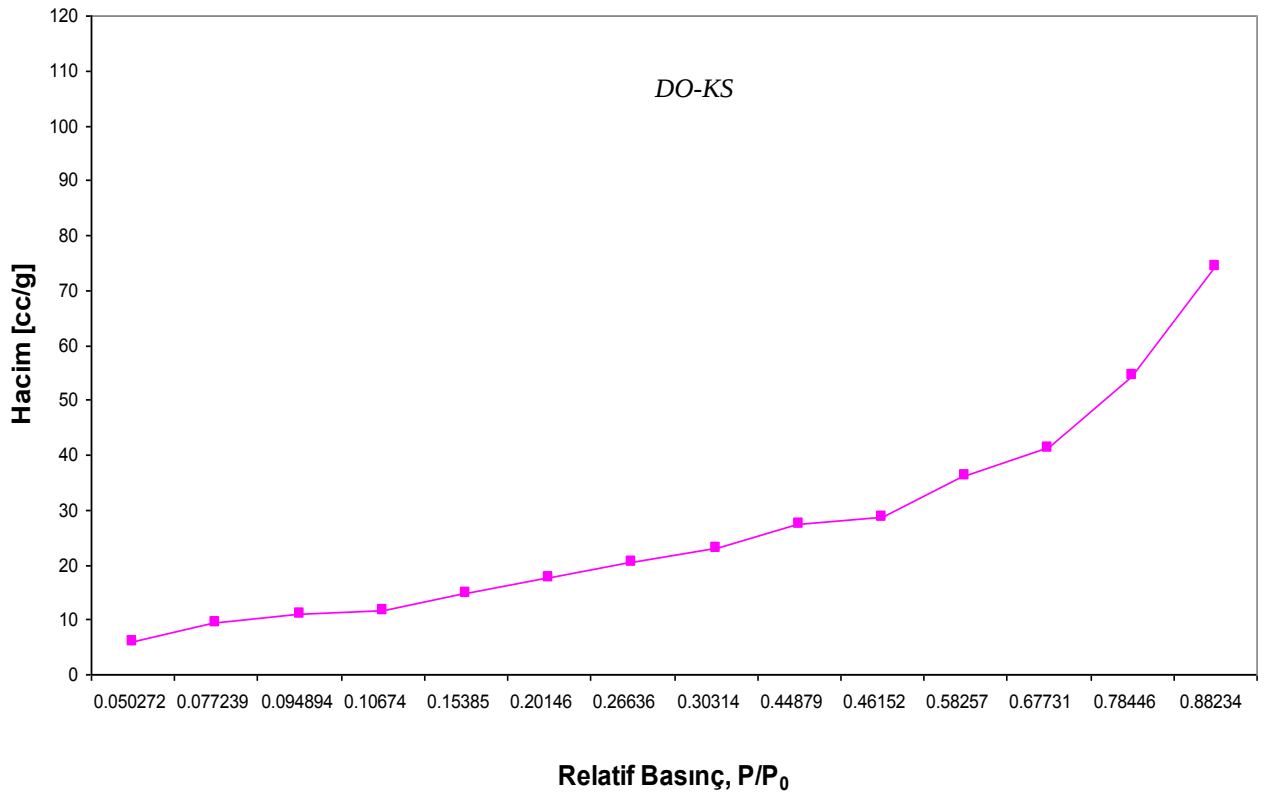
Quantachrome AUTOSORB bilgisayar yazılımı, verilerin edinilmesi, azaltılması (indirgenmesi) ve arşivlenmesi için gerekli kompüter donanımına sahiptir.

6.3. Sepiyolitın Doğal ve Modifiye Formlarının Su Buharı Adsorpsiyonu ve

Yorumlanması

6.3.1. Doğal Sivrihisar (Kaymaz) Sepiyoliti'nin Yorumu

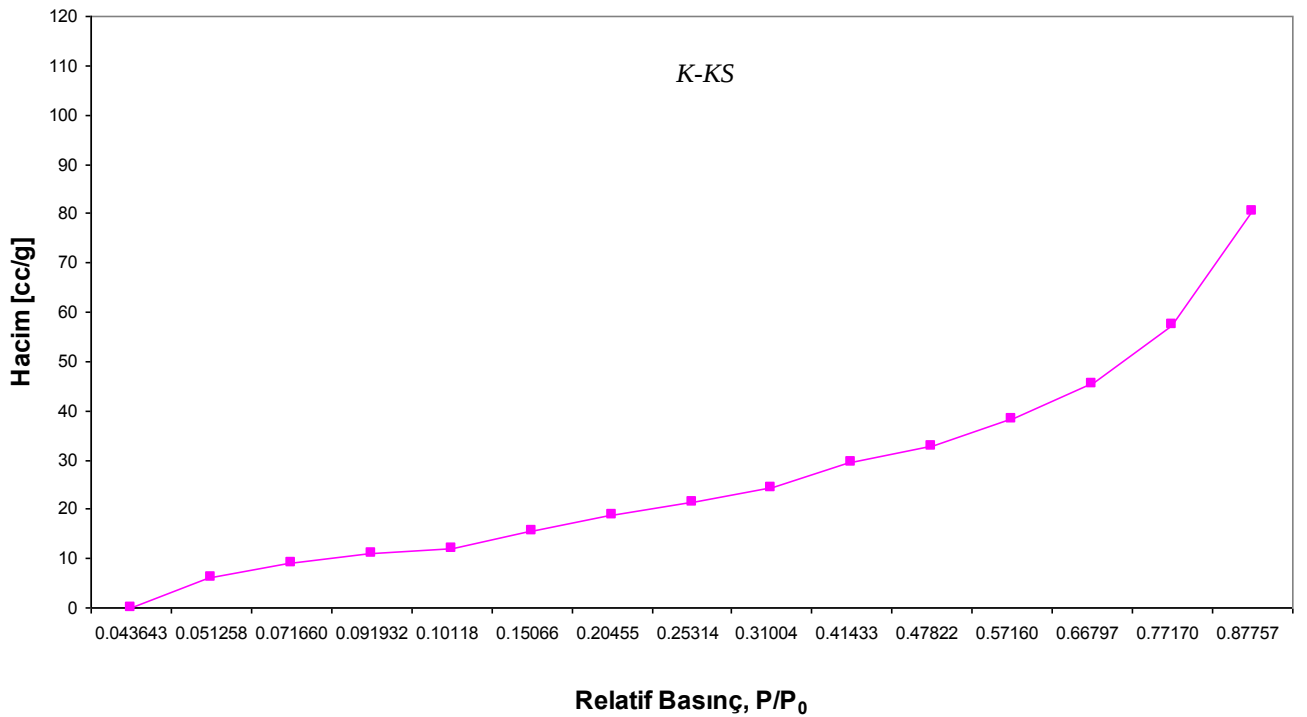
Sivrihisar (Kaymaz) yöresinden elde edilen yüksek oranda dolomit içeren doğal sepiyolit numunesinin su buharı adsorpsiyonu deneyi sırasında, yapısında P/P_0 bağıl basıncının etkisi ile değişiklikler meydana gelmiştir. Su adsorplayan sepiyolit numunesi hacim artışına yol açmıştır. Şekil 6.1'in izoterm biçiminde, P/P_0 'ın düşük değerlerinde doğal sepiyolit, hidrofobik (suyu sevmeyen) karakter sergilemiştir. Ancak bağıl basıncın yüksek değerlerinde hidrofilik (suyu seven) özellik göstermiştir. $P/P_0=0,050272$ değerine karşılık hacim $6,0789 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerini göstermekte iken, $P/P_0=0,88234$ değerinde hacim $74,2068 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerini göstermiştir.



Şekil 6.1. Doğal Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi

6.3.2. Sepiyolit'in K-KS (1M KCl) formunun yorumlanması

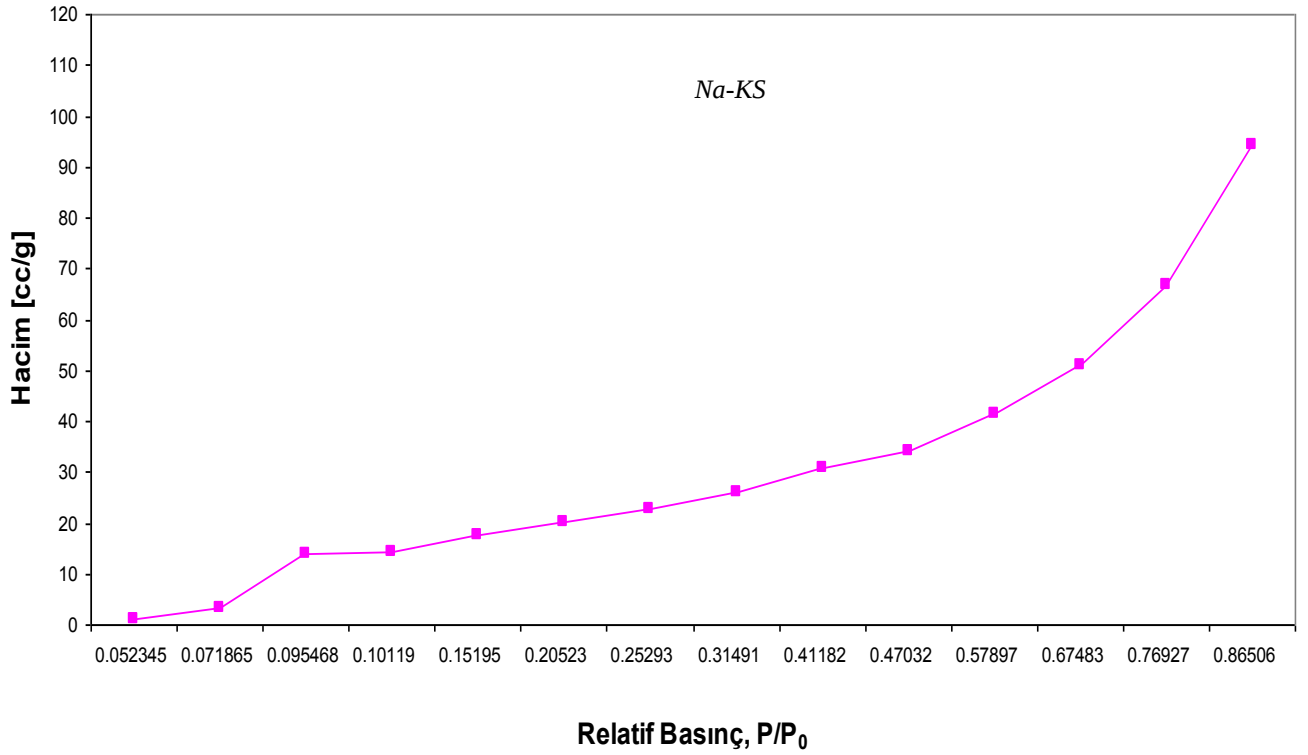
Şekil 6.2’de, sepiyolit’in K-KS formunun su buharı adsorpsiyonu eğrisi görülmektedir. Kanallardaki su ve kapiler kondenzasyonu (iç boşluklarda yoğunlaşma) nedeni ile su adsorplayan K-KS numunesinin hacminde artış olmuştur. Şekil 6.2’nin izoterm biçimine göre, başlangıçta hidrofobik özellik gösterirken, daha sonra ise hidrofilik karakter sergilemiştir. $P/P_0=0.043643$ değerine karşılık hacim $0,0893 \text{ cm}^3/\text{g}$ iken, $P/P_0= 0.87757$ değerinde ise hacim $80,5217 \text{ cm}^3/\text{g}$ olmuştur.



Şekil 6.2. K-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti’nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi

6.3.3. Sepiyolit'in Na-KS (1M NaCl) formunun yorumlanması

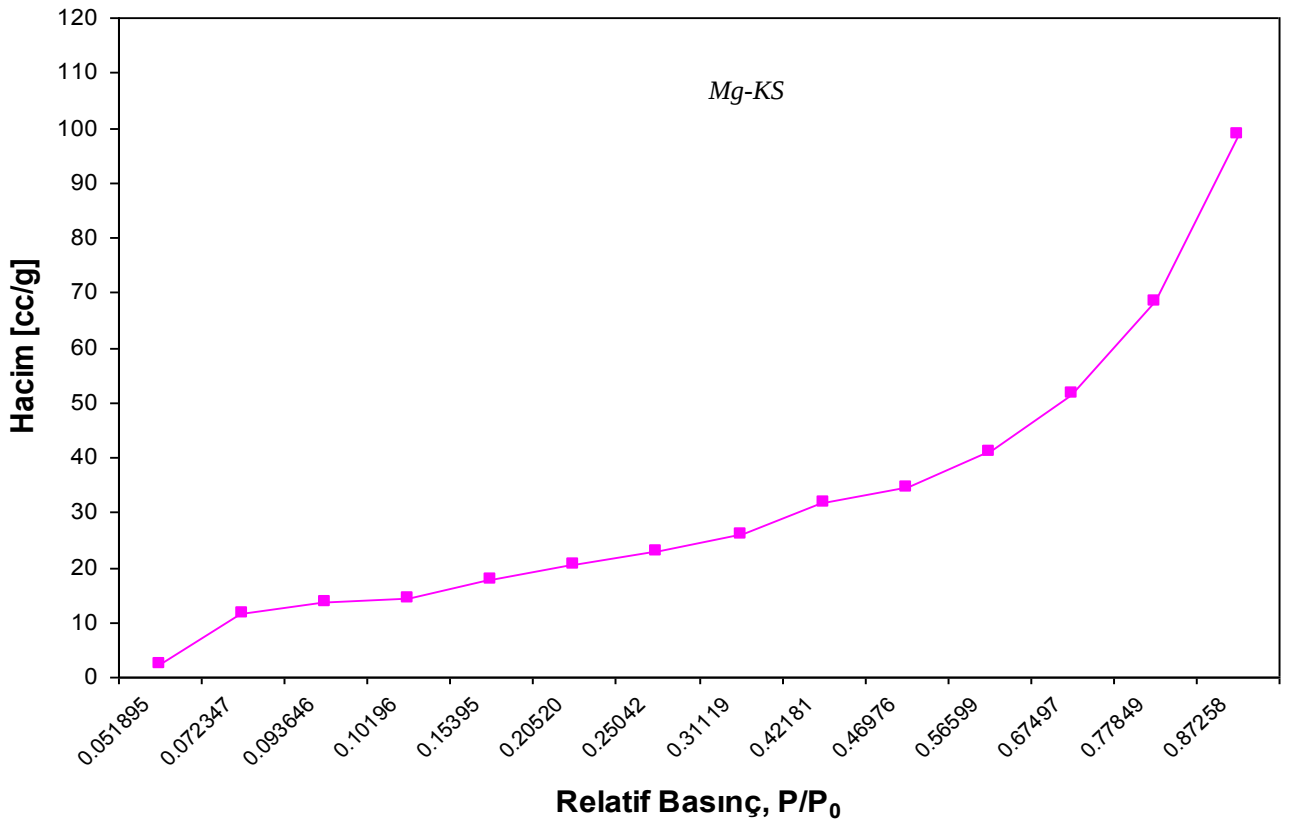
Sepiyolit mineralinin Na-KS formunda başlangıçta P/P_0 artışına bağlı hacim değişken bir durum gösterirken, daha sonra kararlı duruma gelerek hacim artmıştır. İlk durumda $P/P_0=0,052345$ iken, hacim $1,2096 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerini göstermiş olup, hidrofobik özellik göstermektedir. Ancak $P/P_0=0,86506$ değerine karşılık hacim $94,4408 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak elde edilmiş olup hidrofilik karakter kazanmış duruma gelmiştir.



Şekil 6.3. Na-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi

6.3.4. Sepiyolit'in Mg-KS (1M MgCl₂) formunun yorumlanması

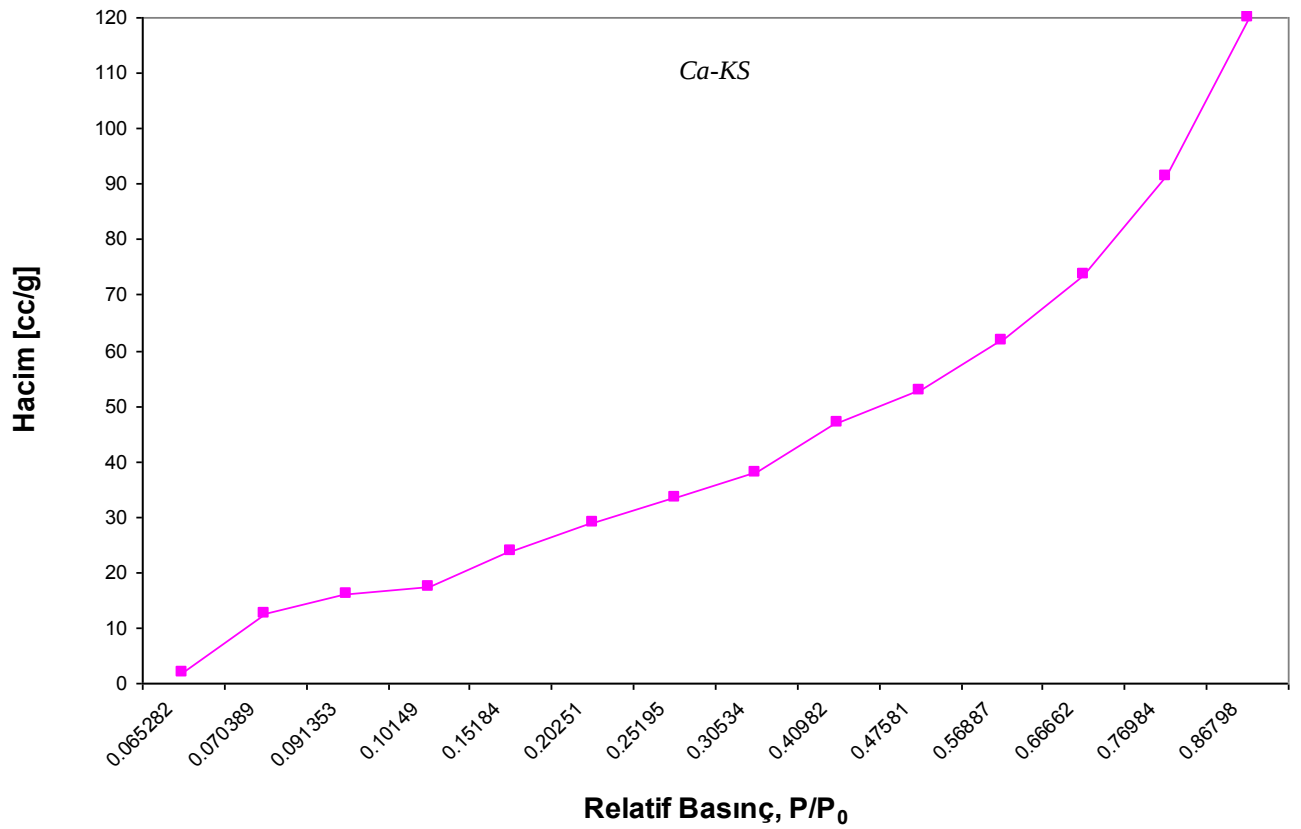
Sepiyolit'in Mg-KS numunesinde, $P/P_0 = 0.87258$ iken, hacim $98,9484 \text{ cm}^3/\text{g}$ gibi çok yüksek bir değere ulaşmıştır. Bu hızlı artışın nedeni kanallardaki zeolitik su, zeolit'in lifli yapısı ve kapiler kondenzasyonu olabilir. Kapiler kondenzasyonu, yüksek bağıl nemliliklerde, ara-lif boşluklarında meydana gelmektedir. Bu nedenle adsorplanmış suyun miktarı artmaktadır. Bu izoterm biçiminde, Mg-KS numunesinin yüksek bağıl basınçta yüksek miktarda su tutmasında, katı-su etkileşiminin çok yüksek olduğunu ve Mg-KS'nin aslında hidrofilik olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.4. Mg-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi

6.3.5. Sepiyolit'in Ca-KS (1M CaCl₂) formunun yorumlanması

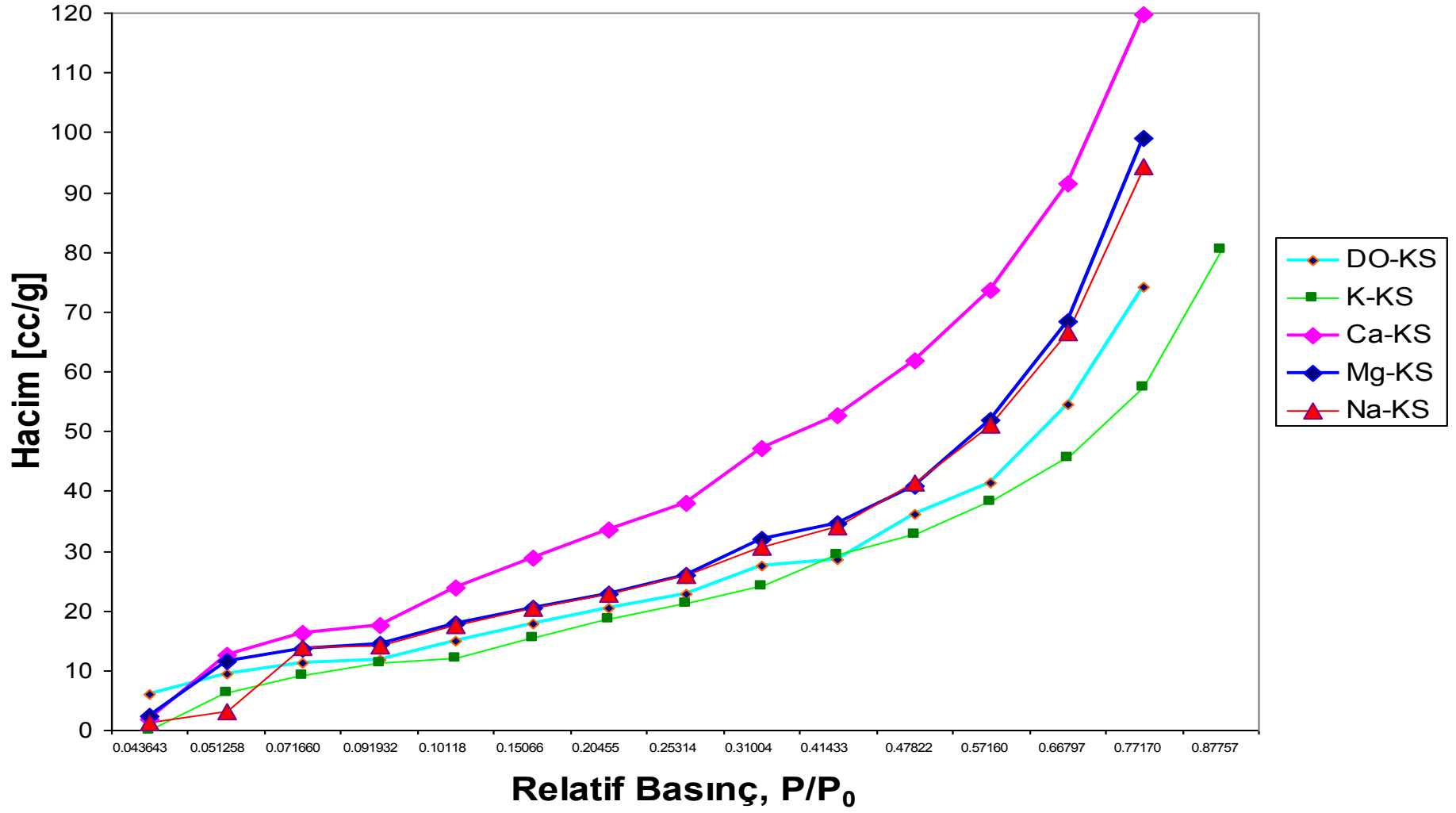
Sepiyolit'in Ca-KS numunesi başlangıçta hidrofilik karakter göstermiştir. İlk $P/P_0=0,065282$ ve hacim $1,9072 \text{ cm}^3/\text{g}$ olup, daha sonra $P/P_0=0,86798$ 'e karşılık hacimde ise $119,8596 \text{ cm}^3/\text{g}$ gibi oldukça önemli bir artış gerçekleşmiştir. Bu artışın nedeni Ca iyonlarının sepiyolit yapısını su adsorplama özelliğine en uygun duruma getirdiğini kanıtlamaktadır. Bu izoterm biçimi, Ca-KS numunesinin hem düşük, hem de yüksek bağıl basınçta yüksek miktarda su tutunmasında, katı-su etkileşiminin çok yüksek olduğunu ve Ca-KS'nin hidrofilik karaktere sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.5. Ca-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrisi

Bu çalışmada kullanılan tüm numunelere ait su buharı adsorpsiyonu eğrileri aşağıda Şekil 6.6'da verilmiştir. Şekil 6.6'dan da görüleceği gibi doğal ve modifiye sepiyolit numuneleri arasında en büyük su buharı adsorpsiyonuna sepiyolit Ca-formunun sahip olduğu belirlenmiştir. Modifiye sepiyolit numuneleri arasında ise K-formunun en düşük su buharı adsorpsiyonuna sahip olduğu görülmektedir.

Bütün sepiyolit numunelerinin hidrofilik (suyu seven) bir davranış gösterdikleri, yani P/P_0 arttıkça adsorplanan su buharı miktarının da arttığı belirlenmiştir.



Şekil 6.6. Doğal, K-, Na-, Mg- ve Ca-Sivrihisar (Kaymaz) sepiyoliti'nin su buharı adsorpsiyonu eğrileri

7. SONUÇLAR

Su buharı adsorpsiyonunda, doğal sepiyolitın ve değişebilir katyonların (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , ve Ca^{2+}) adsorplanmış suyun miktarı üzerindeki artışı şu şekilde etkilenmiştir: Doğal sepiyolit $K^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$ olarak sıralanmıştır. Burada sepiyolit numuneleri arasında en büyük su buharı adsorpsiyonunun Ca-formunun, en düşük su buharı adsorpsiyonunun ise K-formunun sahip olduğu belirlenmiştir.

Numuneler tarafından adsorplanan su buharı miktarı ile, değişebilir katyonların hidrasyon enerjileri arasında kuvvetli bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Tek değerlikli katyonlarla değişen kil numunelerinin, iki değerlikli katyonlarla değişen kil numunelerinden daha az su buharı adsorpladıkları görülmüştür. Çizelge 7.1’de doğal ve modifiye sepiyolit numuneleri tarafından $P/P_0 = 0.86506$ ve $P/P_0 = 0.88234$ relatif basınç değerleri aralığındaki adsorplanan su miktarları verilmiştir.

Çizelge 7.1. $P/P_0 = 0.86506$ ve $P/P_0 = 0.88234$ bağıl basıncındaki sepiyolit numuneleri tarafından adsorplanan su buharı değerleri

Numune	P/P_0	Adsorplanan Su Miktarı (cm^3/g)
Do-KS	0.88234	74,20 cm^3/g
K-KS	0.87757	80,52 cm^3/g
Na-KS	0.86798	94,44 cm^3/g
Ca-KS	0.87258	119,85 cm^3/g
Mg-KS	0.86506	98,94 cm^3/g

Bu konuda diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar sonucunda da genellikle daha küçük ve daha fazla hidratlaşmış katyonların (Na^+ ve Mg^{2+}), daha büyük katyonlara (K^+ ve Ca^{2+}) kıyasla daha fazla su buharı adsorpsiyonuna sahip oldukları belirlenmiştir.

Değişebilir katyonların sepiyolit numuneleri tarafından adsorplanan su miktarı üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahip oldukları Çizelge 7.1'deki verilerden de açıkça görülmektedir. Su buharı deneyleri sonucunda, sepiyolit numunesinin Ca-formunun, Mg-formuna kıyasla daha fazla çıkmasının nedenini numunemizin yapısına bağlayabiliriz.

Adsorplanmış su miktarı, kilin yük yoğunluğunun ve değişebilir katyonların doğasının bir fonksiyonudur. Suyun adsorpsiyonu, sepiyolitın aktif bölgeleri ile su molekülünün etkileşmesiyle başlar. Bir sonraki aşamada ise, kanallar dolar. Sepiyolitın hidrofilik davranışı, dört su molekülünün magnezyum ile koordine olmasına bağlanmaktadır. Bu moleküllerin yapıdan ayrılması, sepiyolitın karakterinde değişikliğe neden olmakta ve hidrofilik'ten hidrofobik'e dönüşüm olmaktadır.

Absorpsiyon ile sepiyolite transfer olan suyun büyük bir miktarını sonradan tuttuğu için, kalsiyum klorür ile işleme sokulduğu zaman, sepiyolitın sorpsiyon kapasitesi büyük oranda iyileştirilebilir. Aynı zamanda, kalsiyum klorürün varlığı, nem kontrol edici olarak sepiyolitın kabiliyetini arttırmakta ve etkinliği adsorpsiyon sürecinin kinetikleri tarafından baskın hale gelmektedir. Deney sonuçları, literatürdeki sonuçlar ile uyum içindedir.

KAYNAKLAR

- [1] Galan, E., *Industrial applications of sepiolite from Vallecas-Vic 'alvaro, Spain: a review.* Proc. Int'l Clay Conf., CO, 400–404, Denver, USA, 1987.
- [2] Jones, B.F. and Galan, E., *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas).* In: S.W. Bailey (Editor), *Sepiolite and Palygorskite, Reviews in Mineralogy*, **19**, Mineralogical Society of America, Ch. 16, 631-674, 1988.
- [3] Galan, E., *Properties and applications of palygorskite–sepiolite clays.* Clay Miner. **31**, 443–453, 1996.
- [4] Murray, H.H., *Applied clay mineralogy today and tomorrow.* Clay Miner. **34**, 9–49, 1999.
- [5] Sabah, E. ve Çelik, M.S., *Sepiyolit*, Dizgi:RADAR Grafik & Tasarım:
- [6] Sarıkaya, Y., *Killerin fizikokimyasal incelenmesi*, Mahmut Sayın Kil Mineralleri Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, Adana, 1991.
- [7] Kuşçu M., *Endüstriyel kayaçlar ve mineraller*, Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No:10 Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Isparta, 2001.
- [8] Yenyol, M., Yenidoğan (Sivrihisar), *Sepiyolit Yatağının Jeolojisi*, Mineralojisi ve Oluşumu, MTA Dergisi **114**, 71-84, 1992.
- [9] Ruthven, D.W., *Principles of Adsorption*, John Wiley and Sons, New York, 1984
- [10] Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley Interscience, New York, 1975.
- [11] Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1984.
- [12] Tez, Z., *Çeşitli Yerli Kil Örneklerinin Adsorpsiyon Yetenekleri*, (Doktora Tezi), A.Ü. Fen Fakültesi. Fizikokimya Kürsüsü, Ankara, 1977.
- [13] Ross, S. and Oliver, J.P., *On Physical Adsorptions*, New York, 1964.
- [14] Vicente Rodriguez, M. A, Lopez Gonzalez, J.D. and Banares Munoz, M.A., *Acid Activation of a Spanish Sepiolite, Physicochemical Karakterizatio, free Silica Content and Surface Area of the Solids obtained*, Clay Minerals **29**, 361-367, 1994.
- [15] Fersman, A.E., *Research on Magnesium Silicates*, Zap. Imp. Akad. Nauk **32**, 321-430, 1913.
- [16] Sarıöz, K. ve Nuhoğlu, L., *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciligi*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No. 636, Eskişehir, 338-343, 1992.
- [17] Nagy, B. and Bradley, W.F., *The Structural Scheme of Sepiolite*, Am. Mineral. **40**, 885-892, 1955.

- [18] Brauner, K. and Preisinger, A., *Struktur und Entstehung des Sepioliths*, *Tschermaks Miner. Petrog. Mitt.*, **6**, 120-140, 1956.
- [19] Weaver, C.E. and Pollard, L., *The Chemistry of Clay Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [20] Rogers, L.E., Quirk, J. and Norrish, K., *Occurrence of an Aluminum-Sepiolite in a Soil Having Unusual Water Relationships*, *J. Soil Sci.*, **7**, 177-184, 1956.
- [21] Alvarez, A., *Sepiolite: Properties and Uses*, In: A. Singer and E. Galan, eds. *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology* **37**, 253-287, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [22] Caillere, S., Henin, S. and Meriaux, S., *Xylolite*, *CR. Hebd. S. Akad. Sei.*, **227**, 855-856, Paris, 1948.
- [23] Fahey, J.J. and Axelrod, J.M., *Loughlinite, a New Hydrous Sodium Magnesium Silicate*, *Am. Mineral.*, **33**, 195, 1948.
- [24] Fahey, J.J., Ross, M. and Axelrod, D.J., *Loughlinite, a New Hydrous Sodium Magnesium Silicate*, *Am. Mineral.*, **45**, 270-281, 1960.
- [25] İrkeç, T., *Regresyondaki Türkiye Madencilik Sektörü İçin Yeni Bir Umut: Sepiyolit*, Vn. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, 1955.
- [26] Sarıkaya, Y., Yücel, A., Eğilmez, Ö., Makul, G., Almaç, R., Harman, I. ve Bozdoğan, İ., *Lületaşı (Sepiolite) Parçacıklarının Sigara Filtresinde Duman Süzgeci Olarak Kullanılması*, II. Ulusal Kil Sempozyumu, 521-527, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1985.
- [27] Yeni Yol, M. ve Öztunalı, Ö., *Yunak Sepiyolitinin Mineralojisi ve Oluşumu*, 2. Ulusal Kil Sempozyumu, 171-186, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 1985.
- [28] ITIT, *Utilization of Sepiolitic and Mg-Bearing Clays in Turkey*: MTA/Turkey – GIRIN/Japan Joint Research Project Final Report, OTT Project No. 90-1-5, MTA Kütüphane No. 400 (U890), Ankara, 1993.
- [29] Singer, A. and Galan, E., *Palygorskite-Sepiolite, Occurrences Genesis, and Uses*, *Developments in Sedimentology* **37**, 352, Elsevier, New York, 1984.
- [30] Caillere, S., *Sepiolite*. In: G.W. Brindley, *x-Ray Identification and Structures of Clay Minerals*, Mineral Society, 224-233, London, 1951.
- [31] Grim, R.E., *Clay Mineralogy*, 596, Mc Graw-Hill, New York, 1968.
- [32] Otsuka, R., Mariko, T. and Sakamoto, T., *Mineralogische Eigenschaften von Meerscham von Eskişehir, Türkei*, *Memoirs of the School of Sciences and Engineering*, **37**, 43-52, Wasseda Univ., 1973.

- [33] Galan, E., *The FibVous Clay Minerals in Spain*, Eighth Conference on Clay Mineralogy and Petrology, 239-249, 1979.
- [34] Caillere, S., Henin, S. and Rautureau, M., *Mineralogie des Argiles*, 2. Classification et Nomenclature Masson, p.189, Paris, 1982.
- [35] Çokça, E., *Metilen Mavisi Deneyi ile Killerin Katyon Değişim Kapasitelerinin Tespiti*, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, 335-344, 1993.
- [36] Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley-Interscience, 771 p., New-York, 1974
- [37] Arık, H., Kadir, S ve Sarıtaş, S., *Kahverengi Sepiyolitinin Sıcaklığa Bağlı Olarak Dönüşümlerinin ve Refrakterlik Özelliğinin Araştırılması*, 1996.
- [38] Serratos, J.M., *Surface Properties of Vibrous Clay Minerals* (Palygorskite and Sepiolite), Proc. 1979 In t. Clay Conf, Oxford. Elsevier, 99-109, 1978.
- [39] Sabah, E., Sağlam, H., Kara, M. and Çelik, M.S., *Uptake of Cationic Surfactants by Clay Absorbent: Sepiolite*, 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, 277-280, Buenos Aires, Argentina, 1997.
- [40] Sabah, E., Özdemir, O. and Çelik, M.S., *Thermodynamic Treatment of Cationic Surfactant Adsorption onto Clay Adsorbent*, Proceedings of the 7'th International Mineral Processing Symposium, 893-898, Istanbul, 1998.
- [41] Kara, M., Sabah, E., Yüzer, H. and Çelik, M.S., *Sepiolite as an Adsorbent for Elimination of Mine Wastes*, Proceedings of the 5th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, 717-721, Ankara, 1998.
- [42] Serna, C. and Van Scoyoc, G.E., *Infrared Study of Sepiolite and Palygorskite Surfaces*, Proc. 1978 Int. Clay Conf. Oxford, Elsevier, 197-206, 1978.
- [43] Sabah, E., *Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolitinin Adsorpsiyon Mekanizmasının Açıklanması*, 245 s., Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, , 1998.
- [44] Sağlam, H., *Konya Helvacıbaşı Manyezit Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, 80 s., İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996
- [45] Tolsa Research Report, 23-82, 37-83, 9-83.
- [46] Rautureau, M. and Mifsud, A., *Etude Par Microscope Electronique des Différents états D'hydratation de la Sepiolite*, Clay Minerals, **12**, 309-318, 1977.
- [47] Çetişli, H., *Asetik Asit ile n-Bütanolün Eskişehir Sepiyoliti Üzerine Esterleşmesi*, A.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, **II**, sayı 1, 109-117, Eskişehir, 1985.
- [48] Gonzalez-Barros, M.R., *Spanish Industrial Minerals and Rocks*, Industrial Minerals, 63-117, May, 1995.

- [49] Sarıiz, K. ve Ayverdi, O., *Sepiyolit Madenciliğimiz*, GEMAD, Sayı 12-13, Maden, Aralık 1991.
- [50] Can, G., *Dünya'da ve Türkiye'de Sepiyolitik Kil*, MTA Fizibilite Etüdları Dairesi, 1-8, Ankara, 1992.
- [51] DPT, *Lületaşı, Tabakalı Sepiyolit, Atapulgit (Paligorskit)*, Devlet Planlama Teşkilatı VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, **1**, 5-35, Yayın No: DPT 2421-ÖİK :480, Ankara, 1996.
- [52] İrkeç, T., *Sepiyolitın Kullanım Alanları ve MTA-GİRİN Ortak Araştırma Projesinin Sonuçları*, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, **n**, sayı 5-6, 32-37, Ankara, 1993.
- [53] Chemical Abstracts, Chemical Substance Index, 92-125, 1980-1996.
- [54] Sabah, E. ve Çelik, M.S., *Sepiyolit: Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları*, 153 s., Afyon, 1998.
- [55] Robertson, R. AS., *Sepiolite : a Versatile Raw Material*, Chem. Ind. (N.Y.), 1492-1495, 1957.
- [56] Chambers, C.P.C., *Some Industrial Applications of the Clay Mineral Sepiolite*, Silicates Inds., 181-189, April, 1959.
- [57] Serpen, U., Ece, Ö.I., Özkan, B. ve Gök, İ.M., *Laughlinite, Nontronite ve Sepiyolit Minerallerinin Jeotermal Sondaj Çamuru Olarak Kullanılması*, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, DPÜ, 287-293, Kütahya, 1997.
- [58] Buswell, A.M., K. Krebs, and W.H. Rodebush., *Infrared studies, III. Absorption bands of hydrogels between 2.5 and 3.5 micrometers*. J.Am. Chem. Soc. **59**, 2603-2605.
- [59] Mooney, R.W., A.C. Keenan, and L.A. Wood. 1952b. Adsorption of water by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by x-ray diffraction. J. Am. Chem. Soc. **74**, 1371-1374, 1952.
- [60] Keren, R., and I. Shainberg. *Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems. I: Homoionic clay*. Clays Clay Miner. **23**, 193-200, 1975.
- [61] Keren, R., and I. Shainberg. *Water vapor isotherms and heat of immersion of Na- and Ca-montmorillonite systems. III: Thermodynamics*. Clays Clay Miner. **28**, 204-210, 1979.
- [62] Poinson, C., J.M. Cases, and J.J. Fripiat. *Electrical polarization of water*, 1978.
- [63] Hall, P.L., and D.M. Astill. *Adsorption of water by homoionic exchange forms of Wyoming montmorillonite (SWy-1)*. Clays Clay Miner. **37**, 355-363, 1989.

- [64] Johnston, C.T., G. Sposito, and C. Erickson. *Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite*. Clays Clay Miner. **40**, 722–730, 1992.
- [65] Berend, I., J.M. Cases, M. Francois, J.P. Uriot, L. Michot, A. Masion, and F. Thomas. *Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites: 2. The Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , and Cs^+ -exchanged forms*. Clays Clay Miner. **43**, 324–336, 1995.
- [66] Cases, J.M., I. Berend, M. Francois, J.P. Uriot, L.J. Michot, and F. Thomas. *Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} , exchanged forms*. Clays Clay Miner. **45**, 8–22, 1997.
- [67] Chiou, C.T., and D.W. Rutherford. *Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clay*. Clays Clay Miner. **45**, 867–880, 1997.
- [68] Dios Cancela, G., F.J. Huertas, E. Romero Taboada, F. Sanchez- Rasero, and A. Hernandez Laguna. *Adsorption of water vapor by homoionic montmorillonites. Heats of adsorption and desorption*. J. Colloid Interface Sci. **185**, 343–354, 1997.
- [69] Xu, W., C. Johnston, P. Parker, and S. Agnew. *Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca- and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite*. Clays Clay Miner. **48**, 120–131, 2000.
- [70] Madejova, J., M. Janek, P. Komadel, H.J. Herbert, and H.C. Moog. *FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems*. Appl. Clay Sci. **20**, 255–271, 2002.
- [71] Katerina M. Dontsova,* L. Darrell Norton, Cliff T. Johnston, and Jerry M. Bigham. Published in Soil Sci. Soc. Am. J. **68**, 1218–1227, 2004.
- [72] Mooney, R.W., A.C. Keenan, and L.A. Wood. *Adsorption of water by montmorillonite. I. Heat of desorption and application of bet theory*. J. Am. Chem. Soc. **74**, 1367–1371, 1952a.
- [73] Newman, A.C.D. *The interaction of water with clay mineral surfaces.*, 237–274, In A.C.D. Newman (ed.) Chemistry of clays and clay minerals. Longman, Birmingham, AL, 1987.
- [74] Laird, D.A. *Layer charge influences on the hydration of expandable 2:1 phyllosilicates*. Clays Clay Miner. **47**, 630–636, 1999.
- [75] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso Applied Clay Science **15**, 367–380, 1999.

- [76] Brauner, K., Preisinger, A., *Struktur und Entstehung des Sepioliths*. Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt. **6**, 120–140, 1956.
- [77] Rautureau, M., Mifsud, A., *Etude par microscope électronique des différents états d'hydratation de la sepiolite*. Clay Miner. **12**, 309–318, 1977.
- [78] Setoguchi, H., Ogawa, E., *Sepiolite and attapulgite in soil amendment for golf course*. Japan Kokai Tokyo Koho, JP93336839A2, 1993.
- [79] Fujiwara, I., Sato, M., *Adsorption of water vapor on sepiolite for chemical heat pumps*. J. Chem. Eng. Jpn. **25** (5), 609–611, 1992.
- [80] Fernández Álvarez, T., *Efecto de la deshidratación sobre las propiedades adsorbentes de la palygorskita y sepiolita*. Clay Miner. **13**, 375–386, 1978.
- [81] Grillet, Y., Cases, J.M., Francois, M., Rouquerol, J., Poirier, J.E., *Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment*. Clays Clay Miner. **36** (3), 233–242, 1988.
- [82] Grillet, Y., Llewellyn, P.L., Tosi-Pellenq, N., Rouquerol, J., *Adsorption of argon, methane, nitrogen, carbon monoxide and water vapour on sepiolite and AlPO₄-S as studied by isothermal microcalorimetry*. Fundamentals of adsorption. Proc. IVth Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption, 17–22, Kyoto, Japan, 1992.
- [83] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 41-110, London, 1982
- [84] Molina-Sabio, M., Caturla, F., Rodríguez-Reinoso, F., Kharitonova, G.V., *Porous structure of a sepiolite as deduced from the adsorption of N₂, CO₂, NH₃ and H₂O*. Microporous Mesoporous Mater. **47**, 389–396, 2001.
- [85] H. Nagata, S. Shimoda, T. Sudo, Clays Clay Miner. **22**, 285, 1974.
- [86] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., *Adsorption by powders and porous solids*. Principles, Methodology and Applications. Academic Press, London, 1999.
- [87] M.M. Dubinin, in: D.A. Cadenhead (Ed.), *Progress in Surface and Membrane Science* **9**, 1, Academic Press, London, 1975.
- [88] R. Prost, T. Kouttit, A. Benchara and E. Huard, Clays and Clay Minerals, **46**, 117-131, No. 2, 1998.
- [89] Caturla, F., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F., *Adsorption-desorption of water vapor by natural and heat-treated sepiolite in ambient air*. Appl. Clay Sci. **15**, 367–380, 1999.
- [90] V.A. Kapinos, A.P. Tonkikh, Pochvovedenie **10**, 107, 1986.

- [91] A.D. Voronin, *Osnovy Fiziki Pochv (Fundamentals of Soil Physics)*, Moscow: Mosk. Gos. Univ. 1986.
- [92] G.V. Kharitonova, V.G. Vithezef, *Eurasian Soil Sci.* **33**, 388, 2000.
- [93] J.C. Gonz´alez, M. Molina-Sabio, F. Rodr´ıguez-Reinoso, *Applied Clay Science* **20**, 111–118, 2001.
- [94] Ausikaitis, J., Drying agents. In: Bushey, G.J., Eastman, C.L., Klingsberg, A., Spiro, L.ŽEds., 3rd ed. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **8**, 114, John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [95] Inagaki, S., Fukushima, Y., Doi, H., Kamigaito, O., *Pore size distribution and adsorption selectivity of sepiolite*. *Clay Miner.* **25**, 99–105, 1990.
- [96] Rodr´ıguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., Mun˜ecas, M.A., *Effect of microporosity and oxygen surface groups of activated carbon in the adsorption of molecules of different polarity*. *J. Phys. Chem.* **96**, 2707–2713, 1992.
- [97] Sposito G, Prost R. *Structure of water adsorbed on smectites*. *Chemical Reviews* **82(6)**, 553-573, 1982.
- [98] Prost R. *Relations eau-argile: Structure et gonflement des mat´erianx argileux*. In: Decarreau A, ed. *Mat´erianx argileux. Structure, propri´et´e et application*. Paris, France: Soci´et´e Fran¸aise de Min´eralogie et de Cristallographie. p.345-386, 1990.
- [99] Prost R., *Interactions between adsorbed water molecules and the structure of clay minerals: Hydration mechanism of smectites*. In: Bailey SW, ed. *Proc Int Clay Conf*; Wilmette, IL: Applied Publ., 351-359, 1975c., Mexico City, Mexico, 1975.
- [100] Calvet R, Prost R. *Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays*. *Clays Clay Miner* **19**, 175-186, 1971.
- [101] Yrko¸ulları E., *Do¸al zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:988, Fen Fakültesi Yayınları, No:7, Fizik Bölümü, Eskişehir, 1997.

