

**SARICAKAYA (ESKİŞEHİR) BENTONİTİK KİLLERİNİN
AKTİFLEŞTİRİLMESİ ve AYÇİÇEĞİ YAĞLARININ AĞARTILMASINDAKİ
PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selçuk TORAN
DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. Atilla Evcin
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Kasım , 2011

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SARICAKAYA (ESKİŞEHİR) BENTONİTİK KİLLERİNİN
AKTİFLEŞTİRİLMESİ ve AYÇİÇEĞİ YAĞLARININ
AĞARTILMASINDAKİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Selçuk TORAN

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Kasım , 2011

TEZ ONAY SAYFASI

Selçuk TORAN tarafından hazırlanan “SARICAKAYA (ESKİŞEHİR) BENTONİTİK KİLLERİNİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ ve AYÇİÇEĞİ YAĞLARININ AĞARTILMASINDAKİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ”adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği **Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN

| | | |
|---------------|---|------|
| Başkan | : Prof. Dr. Bahri ERSOY A.K.Ü. , Mühendislik Fakültesi | İmza |
| Üye | : Doç.Dr. Ahmet YILDIZ A.K.Ü. , Mühendislik Fakültesi | İmza |
| Üye | : Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN A.K.Ü. , Mühendislik Fakültesi | İmza |
| Üye | : Yrd. Doç. Dr. Galip İÇDUYGU A.K.Ü. , Mühendislik Fakültesi | İmza |
| Üye | : Yrd. Doç. Dr. Arzu YAKAR A.K.Ü. , Mühendislik Fakültesi | İmza |

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

29/11/2011

Selçuk TORAN

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

SARICAKAYA (ESKİŞEHİR) BENTONİTİK KİLLERİNİN AKTİFLEŞTİRİLMESİ
ve AYÇİÇEĞİ YAĞLARININ AĞARTILMASINDAKİ PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ

Selçuk TORAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Atilla EVCİN

Bu çalışmada Sarıcakaya (Eskişehir) bentonitik killeri aktifleştirilerek ayçiçeği yağlarının ağartılmasındaki performansları incelenmiştir. Kil örnekleri içerdiği nemden arındırıldıktan sonra değirmende öğütülerek – 125 µm tane boyutuna getirilmiştir. Daha sonra aktifleştirme işlemi için bentonit örnekleri; 1N, 3N ve 10N’lik asit konsantrasyonlarında hazırlanan H₂SO₄ çözeltileri ile %10 katı süspansiyon yapacak şekilde karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon, oda sıcaklığında bir saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılarak aktif bentonit örnekleri elde edilmiştir. Ağartma testlerinde farklı ağartma sıcaklıkları (85 °C ve 110 °C), ağartma süreleri (15, 30 ve 45 dak.), ağartma toprağı dozajları (%0.5; %1.0 ve %1.5) ve asit konsantrasyonu değişken olarak kullanılmıştır. Ayrıca bentonit örneklerinin ağartma performansları ticari ağartma toprağı olan Tonsil 210 FF ile karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda, 3N H₂SO₄ asit konsantrasyonunda aktifleştirilmiş %1.0 ağartma toprağı dozajı kullanılarak, 30 dak. ağartma süresinde ve 85 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma testinin en uygun sonuçlara sahip olduğu belirlenmiştir.

2011, xi + 79

Anahtar Kelimeler: Bentonit Killeri, Ağartma, Aktifleştirme, Nem, Derişim, Tane Boyutu, Öğütme, Ayçiçeği Yağı, Sarıcakaya(Eskişehir), Katı Süspansiyon, Optimum Koşul

ABSTRACT

Master's Thesis

ACTIVATION OF SARICAKAYA (ESKISEHIR) BENTHONITIC CLAYS and INVESTIGATION of THEIR PERFORMANCE ON BLEACHING OF SUNFLOWER OILS

Selçuk TORAN

Afyon Kocatepe University

Institute of Science

Department of Chemical Engineering

Adviser: Assistant Professor Dr. Atilla EVCİN

In this study, Saricakaya (Eskisehir) benthonitic clays have been activated and their performance on bleaching of sunflower oils has been examined. After the clay samples were purified from their moisture content, they were milled and transformed into grains of size – 125 µm. Then, for the process of activation, bentonite samples were mixed with H₂SO₄ solutions prepared in acid concentrations of 1N, 3N and 10N so as to make a solid suspension of 10%. The suspension obtained was mixed in a magnetic stirrer for one hour under room temperature and thus active bentonite samples were obtained. During bleaching tests, different bleaching temperatures (85°C and 110°C), bleaching times (15, 30 and 45 min.), bleaching soil doses (0.5%; 1.0% and 1.5%) and acid concentrations were used as variable. In addition, bleaching performance of bentonite samples were compared to Tonsil 210 FF which is a commercial bleaching soil. As a result of the experimental studies, it has been determined that the best result comes from the bleaching test carried out for a bleaching time of 30 min. and under a bleaching temperature of 85°C using a bleaching soil dose of 1.0% activated in an acid concentration of 3N H₂SO₄.

2011, xi + 79

Key Words: Bentonite Clays, Bleaching, Activation, Moisture, Concentration, grain Size, Milling, Sunflower Oil, Saricakaya (Eskisehir), Solid Suspension, Optimum Condition

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel alışmaların ynlendirilmesi, sonuların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolay tezdanişmanım Sayın Yrd. Do. Dr. Atilla EVCİN'e, araştırma ve yazım sresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ahmet YILDIZ'a, deneysel çalışmaların yürütülmesi aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolay Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Eti Bor İşletme Müdürlüğü'nde görevli Sayın Metin ARSLAN ve Sayın Mehmet SAVAŐ'a, deneysel çalışmaların yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarında dolay Sayın Arş. Gör. Can BAŐARAN'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolay aileme teşekkür ederim.

Selçuk TORAN
AFYONKARAHİSAR, 2011

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|------|
| ÖZET | iii |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR | v |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ | vi |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xi |
| RESİMLER DİZİNİ..... | xi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ..... | 3 |
| 2.1 Kil..... | 3 |
| 2.1.1 Tanım..... | 3 |
| 2.1.2 Kil Minerallerinin Kristal Yapısı..... | 3 |
| 2.1.3 Başlıca Kil Mineralleri..... | 6 |
| 2.1.4 Katyon Değişimi..... | 9 |
| 2.2 Bentonit..... | 11 |
| 2.2.1 Tanım..... | 11 |
| 2.2.2 Mineralojik ve Petrografik Özellikler..... | 12 |
| 2.2.3 Kimyasal Bileşim..... | 13 |
| 2.2.4 Bentonitlerin Aktifleştirilmesi..... | 15 |
| 2.2.5 Kullanım Alanları..... | 17 |
| 2.2.6 Türkiye Bentonit Yatakları..... | 20 |
| 2.3 Yağ Endüstrisi..... | 22 |
| 2.3.1 Ham Bitkisel Yağların İçeriği..... | 22 |
| 2.3.2 Bitkisel Yağların Ağartılması..... | 26 |
| 2.3.2.1 Kesikli Sistemler..... | 27 |
| 2.3.2.2 Sürekli Sistemler..... | 27 |
| 2.3.2.3 Ağartma Performansını Etkileyen Parametreler | 28 |
| 3. MATERYAL ve METOT | 33 |
| 3.1 Materyal | 33 |
| 3.2 Metot..... | 33 |
| 3.2.1 Bentonite Uygulanan Analizler | 33 |

| | |
|--|----|
| 3.2.1.1 X-Işınları Difraktoğramı (XRD) Analizi..... | 33 |
| 3.2.1.2 Kimyasal Analiz..... | 34 |
| 3.2.1.3 Özgül Yüzey Alanı (BET) Analizi..... | 35 |
| 3.2.1.4 Katyon Değişimi Kapasitesi (KDK) Analizi | 36 |
| 3.2.1.5 Yığın Yoğunluğu Analizi | 36 |
| 3.2.1.6 Tane Boyutu Dağılımı Analizi..... | 37 |
| 3.2.1.7 Nem Tayini Analizi..... | 37 |
| 3.2.1.8 PH Analizi | 37 |
| 3.2.2 Bentonitin Aktivasyonu | 38 |
| 3.2.3 Yağların Ağartılması | 38 |
| 3.2.4 Yağlara Uygulanan Analizler..... | 39 |
| 3.2.4.1 Serbest Yağ Asidi Analizi..... | 40 |
| 3.2.4.2 Peroksit Sayısı Analizi | 40 |
| 3.2.4.3 Renk Tayini..... | 42 |
| 4. BULGULAR..... | 43 |
| 4.1 Bentonite Uygulanan Analizler | 43 |
| 4.1.1 X-Işınları Difraktoğramı (XRD) Analiz Sonuçları..... | 43 |
| 4.1.2 Kimyasal Analiz Sonuçları | 45 |
| 4.1.3 Özgül Yüzel Alanı (BET) Sonuçları..... | 46 |
| 4.1.4 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Sonuçları | 46 |
| 4.1.5 Yığın Yoğunluğu Sonuçları | 48 |
| 4.1.6 Tane Boyutu Dağılımı Sonuçları..... | 48 |
| 4.1.7 Nem ve pH Analiz Sonuçları | 49 |
| 4.2 Yağlara Uygulanan Analizler | 49 |
| 4.2.1 Renk Tayini Analiz Sonuçları..... | 50 |
| 4.2.2 Serbest Yağ Asidi Analiz Sonuçları | 59 |
| 4.2.3 Peroksit Sayısı Analiz Sonuçları | 64 |
| 5. TARTIŞMA ve SONUÇ | 70 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 75 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 79 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|----------|-------|
| α | Alfa |
| β | Beta |
| γ | Gama |
| δ | Sigma |
| μ | Mikro |
| n | Nano |

Kısaltmalar

| | |
|------|---------------------------|
| Å | Angstrom |
| KDK | Katyon değişim kapasitesi |
| XRD | X-Işınları difraktoğramı |
| BET | Özgöl yüzey alanı |
| TS | Türk standartları |
| Ca-M | Kalsiyum montmorillonit |
| Na-M | Sodyum montmorillonit |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 2.1 Kil boyutları ve yüzey alanları..... | 4 |
| Şekil 2.2 a) Tetrahedral birim, b) Silikat tabakası..... | 5 |
| Şekil 2.3 a) Oktahedral birim, b) Alümina tabakası | 5 |
| Şekil 2.4 Montmorillonit minerali..... | 8 |
| Şekil 2.5 Montmorillonitin yapısı..... | 8 |
| Şekil 2.6 Simektitin kristal yapısı..... | 13 |
| Şekil 2.7 Kil minerallerinin kristal yapısında izomorf yer değişikliği..... | 14 |
| Şekil 2.8 Sondaj sektöründe bentonitin kullanımı..... | 18 |
| Şekil 2.9 Döküm sanayinde bentonit kullanımı..... | 18 |
| Şekil 2.10 Sıvı içeceklerin ağartılmasında bentonit kullanımı..... | 19 |
| Şekil 2.11 Türkiye'deki kil yatakları haritası..... | 20 |
| Şekil 2.12 Bitkiden gelen temel fosfolipidler..... | 22 |
| Şekil 2.13 β -Karotenin molekül yapısı..... | 24 |
| Şekil 2.14 γ , β , α ve δ tokoferollerin molekül yapısı..... | 25 |
| Şekil 2.15 Klorofil-a'nın moleküler yapısı..... | 26 |
| Şekil 3.1 Shimadzu XRD-600 model XRD analiz cihazı..... | 34 |
| Şekil 3.2 Micromeritics Gemini 2360 model BET analiz cihazı..... | 35 |
| Şekil 3.3 Ağartma deney düzeneği..... | 39 |
| Şekil 3.4 Lovibond PFX 880 Tintometer model renk ölçüm cihazı..... | 42 |
| Şekil 4.1 Doğal ve aktifleştirilmiş bentonit örneklerinin XRD grafikleri..... | 44 |

| | | |
|------------------|--|----|
| Şekil 4.2 | 85 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın Lovibond rengi (sarı) değişimi grafiği..... | 53 |
| Şekil 4.3 | 110 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın Lovibond rengi (sarı) değişimi grafiği..... | 54 |
| Şekil 4.4 | 85 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın Lovibond rengi (kırmızı) değişimi grafiği..... | 56 |
| Şekil 4.5 | 110 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın Lovibond rengi (kırmızı) değişimi grafiği..... | 57 |
| Şekil 4.6 | 85 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın serbest yağ asidi oranı değişimi grafiği..... | 62 |
| Şekil 4.7 | 110 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın serbest yağ asidi oranı değişimi grafiği..... | 63 |
| Şekil 4.8 | 85 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın peroksit sayısı değerlerinin değişimi grafiği..... | 67 |
| Şekil 4.9 | 110 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın peroksit sayısı değerlerinin değişimi grafiği..... | 68 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1 Bazı kil minerali türleri | 6 |
| Çizelge 2.2 Kil minerallerinin katyon değiştirme kapasitesi | 10 |
| Çizelge 2.3 Simektit grubu minerallerin kimyasal bileşimleri..... | 14 |
| Çizelge 2.4 Türkiye’deki değişik bentonit yataklarına ait kimyasal analiz sonuçları | 15 |
| Çizelge 2.5 Çeşitli kullanım alanlarında bentonitin tüketim oranları..... | 17 |
| Çizelge 2.6 Türkiye’de bentonit yatakları..... | 21 |
| Çizelge 2.7 Ham yağlardaki sterollerin toplam sterol miktarındaki kütle yüzdesi | 23 |
| Çizelge 2.8 Ham sıvı yağlarda bulunan tokoferol miktarları | 24 |
| Çizelge 2.9 Ham sıvı yağların düşük miktarda içerdikleri bileşenler ve kütle yüzde bileşimleri..... | 25 |
| Çizelge 3.1 Ağartma deney prosedürü..... | 39 |
| Çizelge 3.2 Beklenen peroksit sayısına karşılık numune miktarı | 41 |
| Çizelge 4.1 Örneklerin XRD’de elde edilmiş backgraound değerleri..... | 43 |
| Çizelge 4.2 Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerinin kimyasal analiz sonuçları | 45 |
| Çizelge 4.3 Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerinin BET özgül yüzey alanı ve toplam por çapı sonuçları..... | 46 |
| Çizelge 4.4 Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerinin katyon değişim kapasitesi (KDK) analiz sonuçları..... | 47 |
| Çizelge 4.5 Bentonitörneklerinin ve Tonsil 210 FF’in yığın yoğunluğu sonuçları..... | 48 |
| Çizelge 4.6 Bentonit örneklerine ait tane boyutu dağılımı analiz sonuçları | 49 |
| Çizelge 4.7 Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerine ait nem ve pH deney sonuçları..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Çizelge 4.8 Nötr yağın kompozisyonu | 50 |
| Çizelge 4.9 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın Lovibond sarısı rengine etkisi (Ağartma sıcaklığı : 85 °C)..... | 50 |
| Çizelge 4.10 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın Lovibond sarısı rengine etkisi (Ağartma sıcaklığı : 110 °C)..... | 51 |
| Çizelge 4.11 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın Lovibond kırmızı rengine etkisi (Ağartma sıcaklığı : 85 °C)..... | 51 |
| Çizelge 4.12 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın Lovibond kırmızı rengine etkisi (Ağartma sıcaklığı : 110 °C)..... | 51 |
| Çizelge 4.13 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın serbest yağ asidi oranına etkisi (Ağartma sıcaklığı : 85 °C)..... | 60 |
| Çizelge 4.14 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın serbest yağ asidi oranına etkisi (Ağartma sıcaklığı : 110 °C)..... | 60 |
| Çizelge 4.15 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın peroksit sayısı değerlerine etkisi (Ağartma sıcaklığı : 85 °C)..... | 65 |
| Çizelge 4.16 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın peroksit sayısı değerlerine etkisi (Ağartma sıcaklığı : 110 °C)..... | 65 |

RESİMLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Resim 4.1 Bentonit örneklerine ait KDK analiz resimleri..... | 47 |

1.GİRİŞ

Killer 2 µm'den küçük tane boyutuna sahip ve yapraksı şekilli minerallerden meydana gelen kayaçlardır. Killerin kökeni üzerine yapılan çalışmalar bunların başlıca üç değişik yolla oluştuklarını ortaya koymuştur (Velde 1995). Bunlar; (1): atmosferik koşulların etkisiyle ayrışma, (2): Deniz ve göl tabanlarında meydana gelen ayrışma ve (3): Hidrotermal akışkanların etkisiyle meydana gelen ayrışma şeklindedir. Killeri oluşturan yapraksı mineraller sulu silikatlar olup, “*Kil Mineralleri*” olarak tanımlanmaktadır. En önemli kil mineralleri kaolinit, simektit, talk, illit, klorit ve sepiyolit olup bu minerallerde kendi içinde kristal yapı özelliklerine bağlı olarak alt gruplara ayrılmaktadır.

Bu çalışmanın konusunu oluşturan bentonitler başlıca bileşeni simektit grubu kil mineralleri olan ve diğer kil minerallerini de içeren ticari killerdir. Ülkemizin çeşitli yörelerinde halkımızın kullandığı *baş kili*, *çamaşır kili*, *bebe toprağı* ve *pekmez toprağı* gibi killer de genellikle bentonittir (Akbulut 1996). Bentonit, şişme, tiksotropi, bağlayıcılık, katyon değişim kapasitesi, ağartma vb. üstün özelliklerinden dolayı çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Pek çok sanayi dalında, nihai ürüne bazı çekici özellikler vermek için bentonitin sadece küçük oranları kullanılmaktadır. Bentonitin en önemli kullanım alanları; sondaj, döküm ve yağ sanayidir (Yıldız 1999, 2002).

Bentonitlerin kendine has fiziksel özellikleri asit aktivasyonla iyileştirebilmektedir. Aktif bentonit olarak bilinen bu killerin en önemli kullanım alanı yemeklik yağların ve sıvı içeceklerin renginin ağartılması işlemleridir. Pigmentlerin giderilmesi olayı daha çok kimyasal bir olay olarak tanımlanmıştır.

Bentonitlerin yağ sanayisi açısından aktifleştirilmesi ve ağartma toprağı olarak kullanılması konusunda dünyada pek çok çalışma bulunmaktadır. Anadolu Üniversitesi'nde 1990 yılında yapılan çalışmada; Eskişehir, Uşak, Konya ve Çankırı yöresi bentonitlerinin koyu renkli pamuk yağının ağartılmasındaki kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla sülfürik asitle aktive edilmiş killer optimum ağartma süresi ve sıcaklıkta, değişik toprak oranlarında test edilmiştir. Spektrofotometrik ölçümlerle

bulunan sonuçlar standart tonsil toprağı için ölçülen değerler ile karşılaştırılmıştır (Altay 1990).

Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde 1999 yılında yapılan çalışmada; Gümüşhane bölgesinden alınan kil numunesinin ayçiçeğı yağının ağartılmasındaki kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kil numunesi hidroklorik asitle 95 °C'de farklı zaman aralıklarında karıştırılarak aktifleştirilmiştir. Farklı ağartma süresi, ağartma sıcaklığı ve ağartma toprağı dozajında ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir. Lovibond sarısı ve kırmızısı olarak bulunan sonuçlar tonsil ile karşılaştırılmıştır (Ertürk 1999).

Afyon Kocatepe Üniversitesi'nde 2006 yılında yapılan çalışmada; orijinal, ısıl ve asit aktivasyona tabi tutulmuş kahverengi sepiyolit numuneleri ile 85 ve 110 °C'lik sıcaklıklarda ağartma deneyleri yapılmış, değerlendirmelerde karşılaştırma yapmak amacıyla aynı deneyler bu kez yerli ve ithal ağartma toprağı Bent Ey-11 FF ve Tonsil 210 FF ile tekrarlanmıştır. Karşılaştırmalarda kalite ölçütleri olarak , yağın Lovibond Tintometresinde ölçülen rengi, serbest asit miktarı, peroksit değeri ve yağ tutma derecesi esas alınmıştır (Sabah 2006).

Yunanistan'da 2003 yılında yapılan çalışmada; bentonit numuneleri 5 N hidroklorik asitle 70 °C'de 6 saat süreyle aktifleştirmeye tabi tutulmuştur. Farklı ağartma süresi , ağartma sıcaklığı ve ağartma toprağı dozajında ayçiçeğı yağının ağartılmasında kullanılmıştır. Spektrofotometrik ölçümlerle bulunan sonuçlar yorumlanmıştır (Christidis and Kosiari 2003).

Bu çalışmada Eskişehir Sarıcakaya bölgesinden elde edilen bentonit numunesi; farklı derişimlerde hazırlanan sülfürik asit çözeltisi ile oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak aktivasyona tabi tutulmuştur. Aktive edilen bentonitlerle farklı ağartma sıcaklığı, ağartma süresi ve ağartma toprağı dozajında ağartma deneyleri yapılmıştır. Karşılaştırma yapmak amacıyla aynı deneyler ithal ağartma toprağı Tonsil 210 FF ile tekrarlanmıştır. Karşılaştırmalarda kalite ölçüsü olarak yağın; Lovibond Tintometresinde ölçülen sarı ve kırmızı rengi, serbest yağ asidi miktarı ve peroksit değeri esas alınmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Kil

2.1.1 Tanım

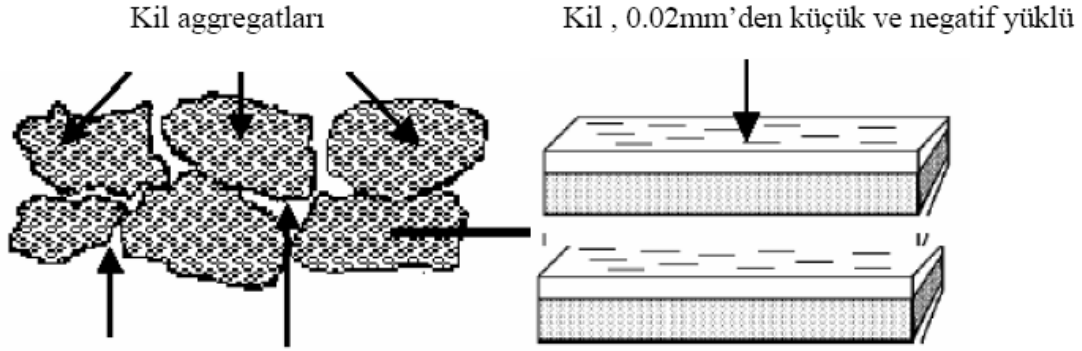
Bir veya daha fazla sayıdaki kil ve kil dışı mineraller yanında azda olsa bir miktar organik madde içeren doğal karışımlara “kil” adı verilmiştir. Bir kil içinde en büyük oranda bulunan kil mineraline “*ana mineral*” denir. Karışımdaki kil mineralleri diğerlerinden ayrılarak saflaştırılabilir. Doğada tabakalı yapıdaki minerallerin karışımı yanında tabakalı ve lifli yapıdaki minerallerin karışımını da içeren killer bulunmaktadır. İçerdiği kil mineralinin türü , kimyasal bileşimi ve oranı bir kilin kalitesini belirler. Kilin kalitesi kil dışı minerallerin türü ve içindeki oranı ile de önemli ölçüde değişmektedir. Killeri jeolojik oluşumlarına, fiziksel özelliklerine, kimyasal özelliklerine ve kullanım alanlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır (Norton 1974). Kaolin ve bentonit türü killerin endüstriyel önemi çok büyüktür (Clarke 1989).

Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek olan alüminyum silikat bileşikler olduğunu göstermiştir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimine bağlı olarak doğal killerin rengi beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir. Çok küçük partiküllere ayrılarak su içinde uzun süspansiyonlar vermeleri yanında diğer bazı özellikleri yardımıyla killeri kaba safsızlıklardan kolaylıkla ayrılabilirler. Yataktan alınan kil içinde ilerde inceleyeceğimiz kaolinit , montmorillonit , illit , klorit , sepiolit ve attapulgit gibi kil mineralleri yanında kuars , α -kristobalit , amfibol , feldspat , kalsit , magnezit , dolomit , jips , alunit ve korund gibi diğer minerallerde bulunmaktadır. Ayrıca her kil içinde az da olsa organik madde vardır (Bozdoğan 1990).

2.1.2 Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

L. Pauling tarafından 1930’lu yıllarda başlatılan x-ışınları difraksiyon çalışmaları kimyasal analiz sonuçları ile birleştirilerek kil minerallerinin yapıları aydınlatılmıştır

(Brendley ve Brown 1980 , Grim 1988). Çalışmalar sonucu tüm kil minerallerinin farklı iki yapı taşından oluştuğu ortaya çıkmıştır (Grim 1968). Kil minerallerinin boyutları ve yüzey alanları Şekil 2.1’de gösterilmiştir (Yıldız 2002).

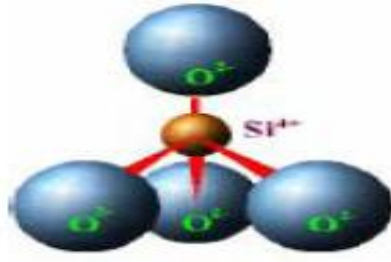


Şekil 2.1 Kil boyutları ve yüzey alanları.

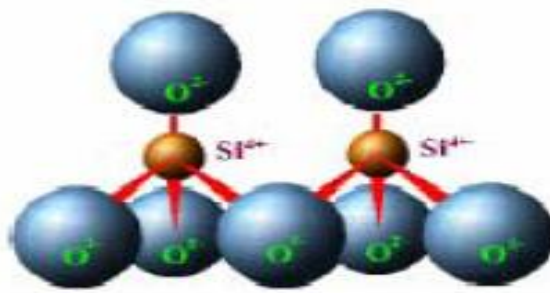
Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur (Brindley 1982). Tetrahedral birim ve silikat tabakasının yapısı Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Yıldız 2002).

Merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan ikinci yapı taşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedron tabakası (O) veya diğer adıyla alumina tabakası oluşur. Alumina tabakasına gibsit tabakası da denilmektedir. Yük denliğinin sağlanması için alumina tabakasındaki oktahedronlardan yalnızca 2/3’ünün merkezinde alüminyum bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her oktahedronunun merkezi dolu olan magnezyum tabakası oluşur. Magnezyum tabakasına brusit tabakası adı da verilir (Brindley 1982).

Oktahedral birim ve alümina tabakasının yapısı Şekil 2.3’te gösterilmiştir (Yıldız 2002).

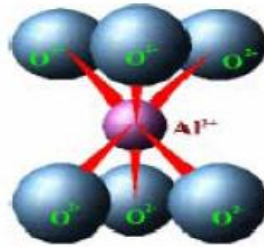


(a)

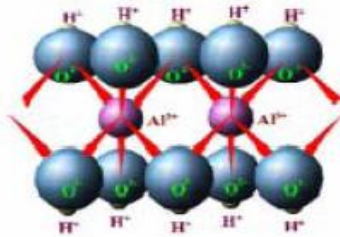


(b)

Şekil 2.2 a) Tetrahedral birim, b) Silikat tabakası.



(a)





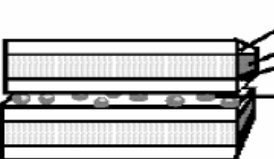
(b)

Şekil 2.3 a) Oktahedral birim, b) Alümina tabakası.

2.1.3 Başlıca Kil Mineralleri

Bazı kil mineralleri ve bu minerallerin özellikleri aşağıda Çizelge 2.1’de verilmiştir (Yıldız 2002).

Çizelge 2.1 Bazı kil minerali türleri.

| Kil Türleri | Özellikleri |
|--|---|
| <p>Kaolin</p>  <p>$Al_2[(OH)_2(Si_2O_5)]$</p> | <p>Kaolin partikülleri yaklaşık 1µm çapında ve 0,1 µm kalınlığında</p> <p>Çok az şişme özeliği gösterir</p> <p>Seramikler için kullanılır</p> |
| <p>Montmorillonit(smectite)</p>  <p>$Si_8(Al_{3,31}Mg_{0,66})O_{20}(OH)_4M^{+}_{0,66n}H_2O$</p> <p>$M^{+}$: değişebilir kationlar, n: katmanlar arası suyun mol olarak miktarı</p> | <p>Na-montmorillonit partikülleri oldukça küçük taneciklerdir ve genellikle tek kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 1nm’dir</p> <p>Ca-montmorillonit partikülleri Na-montmorillonite göre daha büyüktür ve 8-10 kristal tabakası şeklindedir ve kalınlığı yaklaşık 20-30 nm’dir</p> <p>Na- montmorillonit şişme özeliği gösterir</p> <p>Ca- montmorillonit az şişme özeliğine gösterir</p> |
| <p>İlite</p>  <p>$KAl_2[(OH)_2(AlSi_3O_{10})]$</p> | <p>Birim katmanında, iki silika tabakası arasında alimuna tabakası yer alır ve tabakalar arasında K^{+} kasyonu bulunur</p> <p>İlite partikülleri oldukça küçük ve genellikle 10 nm boyutundadır</p> <p>Çok az şişme özeliği gösterir</p> |

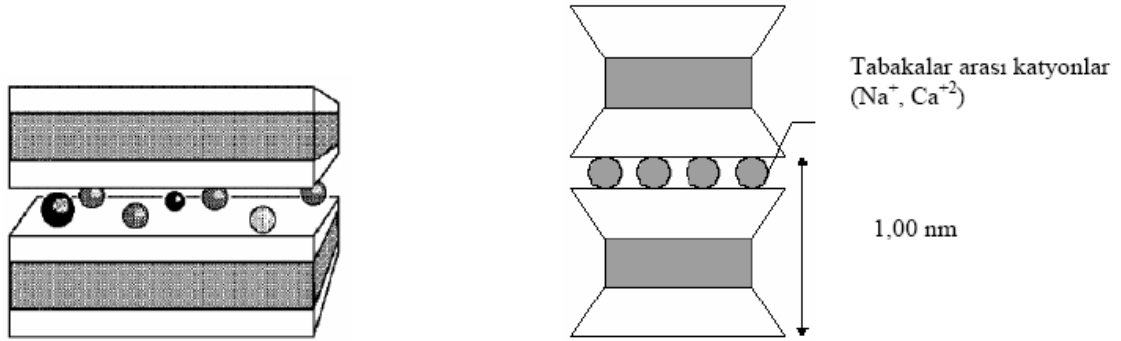
Silis tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alüminyum tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki oksijenlerin ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin TO şeklinde simgelenen ve kalınlığı 0,72 nm olan birim katmanı oluşmuştur (Gruner 1932). Yaklaşık 100'ü aşkın birim katmanının üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri, bu partiküllerin gelişmiş güzel bir araya toplanmasıyla da "**kaolinit minerali**" oluşmuştur (Bristow 1979).

Tetrahedron tabakasını Si_4O_{10} , oktahedron tabakasını ise $Al_4O_4(OH)_8$ şeklinde yazdığımızda kaolinit mineralinin kimyasal formülü $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$ şeklinde olur. Buna göre ideal kaolinit minerali kütlece %46,5 SiO_2 , %39,5 Al_2O_3 ve %14,0 H_2O içermektedir. Kristal yapısı çoğu korozif sıvıya karşı dayanıklı olan kaolinit tozu inert madde olarak kullanılır. Kaolinit katmanları arasındaki zayıf bağlanmadan kaynaklanan tabakalı yapı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görülebilmektedir. Partiküllerin şekli, partikül boyut dağılımı ve safsızlık olarak bulunan diğer kil mineralleri kaolinit süspansiyonlarının reolojisini etkilemektedir. Kristal içinde veya oksit halinde demir bulunması ham ve pişmiş kaolinit mineralinin parlaklığını düşürmektedir.

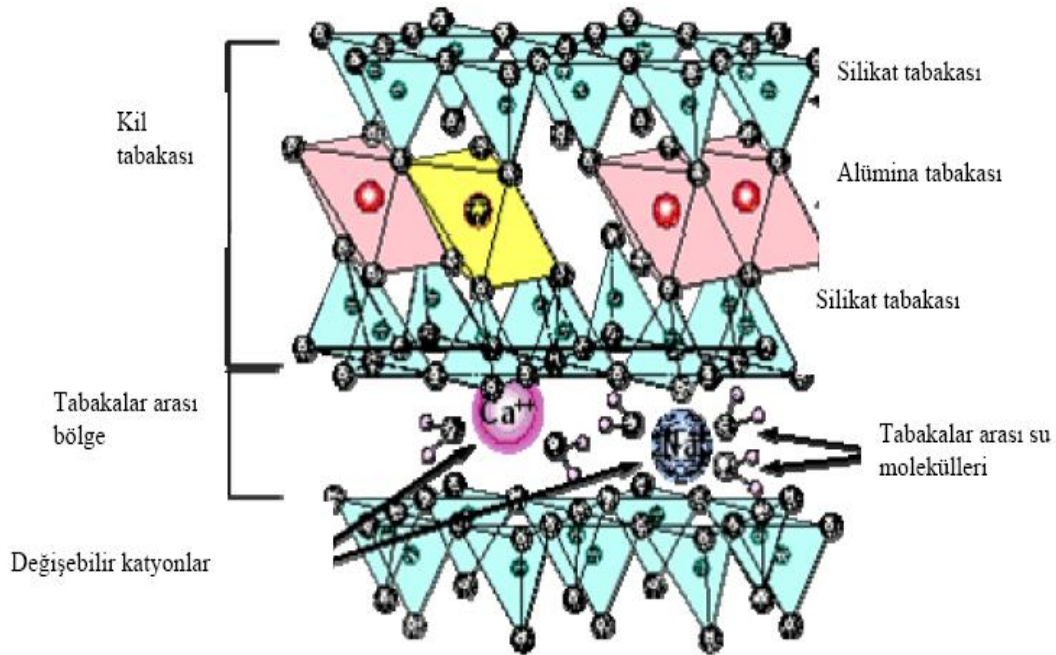
Kaolinit katmanları arasına su moleküllerinin girmesiyle formülü $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$ şeklinde yazılan "**halloysit minerali**" oluşmuştur. Suyun 100 °C' de uzaklaştırılmasıyla susuz halloysit elde edilebilmektedir. Kaolinit ve halloysit mineralleri taramalı elektron mikroskobu ile birbirinden ayırt edilebilmektedir (Clarke 1989).

İki silis tabakası arasına bir alüminyum tabakasının girmesiyle montmorillonit mineralinin TOT şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur (Berger 1941). İki silis tabakasındaki bazı tetrahedronların tepeleri alüminyum tabakasındaki oktahedronların köşelerine ortaklaşa kullanılan oksijenler ile bağlanmıştır. Çok sayıda TOT birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri oluşmuştur. Bu partiküller içindeki katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır (Maegdefrau ve Hofmann 1937). Katmanların c-ekseni yönündeki ortalama kalınlığı 9.20 Å ile 21.40 Å arasında değişmektedir. Birbirine yakın boyutlardaki partiküllerin gelişmiş güzel istiflenmesiyle "**montmorillonit minerali**" ortaya

çıkıştır. Bu mineralin şekli ve yapısı Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’de gösterilmiştir (Yıldız 2002).



Şekil 2.4 Montmorillonit minerali.



Şekil 2.5 Montmorillonitin yapısı.

Alüminyum tabakasındaki oktahedronların merkezlerindeki Al³⁺ iyonlarının tümünün yerine Mg²⁺ ve Li⁺ iyonlarının geçmesiyle formülü Si₈(Mg_{4,95}Li_{1,05})O₂₀(OH)₄M⁺_{1,05}.nH₂O olan “*hektorit minerali*” ortaya çıkmıştır. Bu mineraldeki M⁺ değişebilen kasyonu genellikle Na⁺ iyonudur (Brahim vd. 1983 , Clarke 1989).

Alüminyum tabakasındaki oktahedronların merkezinde bulunan Al^{3+} katyonları hiçbir koşulda Si^{4+} iyonları ile yer değiştirmedeği halde, silika tabakasındaki tetrahedronların merkezinde bulunan Si^{4+} katyonlarının en çok %15'i kadarı Al^{3+} veya P^{3+} katyonları ile yer değiştirebilmektedir. Montmorillonit minerali için tanımlanan TOT katmanlarındaki Si^{4+} katyonlarının bir kısmı yerine Al^{3+} , Al^{3+} katyonlarının bir kısmı yerine ise Fe^{3+} ve Mg^{2+} katyonlarının geçmesiyle genel formülü $(Si_{8-X}Al_X)(Al_4,Fe_4,Mg_4,Mg_6)O_{20}(OH)_4K_X$ olan **“illit minerali”** oluşmuştur. Hidratize mika adı da verilen illit için $X=1$, 0-1,5 arasında değişmektedir. İllit mineralinin birim katmanının kalınlığı 10 \AA^0 civarındadır. Yük dengeliği katmanlar arasına giren ve mineralin şişmesini önleyen K^{1+} katyonları tarafından sağlanmaktadır (Wertworth 1970).

Tetrahedronların merkezindeki Si^{4+} yerine kısmen Al^{3+} geçmesiyle negatif yüklenen TOT illit katmanı ile oktahedronların merkezindeki Mg^{2+} yerine kısmen Al^{3+} geçmesinden pozitif yüklenen brusit tabakası arasında doğan elektrostatik çekim kuvveti nedeniyle TOT-O birim katmanı oluşmuştur. Bu birim katmanlarından oluşan kil mineraline **“klorit”** adı verilmiştir. İzomorfik iyon değişimleri ile farklı bileşimlerde klorit mineralleri oluşmuştur (Grim 1968).

Tetrahedronların zincirler şeklinde uzaması ve bu zincirlerin, merkezinde Mg^{2+} iyonu bulunan oktahedronlarla birbirine bağlanması sonucu **“sepiolit ve attapulgit”** gibi kil mineralleri oluşmuştur (Nagy ve Bardley 1955; Brauner ve Preisinger 1956; Otsuka vd. 1973). Lifli yapıdaki sepiolit ve attapulgit minerallerinin yarı birim hücre formülleri sırayla $(OH)_6Mg_9Si_{12}O_{30}(OH_2)_4.6H_2O$ ve $(OH)_2Mg_5Si_8O_{20}(OH_2)_4.4H_2O$ şeklinde belirlenmiştir (Serna vd. 1975).

2.1.4 Katyon Değişimi

Silis tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine Si^{4+} yerine Al^{3+} ve Fe^{2+} gibi, alumina tabakasındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise Al^{3+} yerine

Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ve Li^+ gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonların geçmesiyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu negatif yük fazlalığı katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içinde elektronötrallik sağlanmaktadır.

Katmanlar arasında bulunan Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi katyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı “değişebilen katyonlar” olarak adlandırılmaktadır. Montmorillonit yada diğer kil minerallerinin 100 gramı içinde bulunan değişebilen katyonların eşdeğer kütle sayısı “*katyon değiştirme kapasitesi (KDK)*” olarak tanımlanmıştır (Adams ve Evans 1979). Bazı kil minerallerinin KDK Çizelge 2.2’de verilmiştir (Çağlayan 2002).

Çizelge 2.2 Kil minerallerinin katyon değiştirme kapasitesi (KDK) meq/100g.

| Kil Mineralleri | KDK(meq/100g) |
|--|----------------------|
| Kaolinit | 3-15 |
| Halloysit(2H₂O) | 5-10 |
| Halloysit(4H₂O) | 40-50 |
| Montmorillonit | 80-150 |
| İllit | 10-40 |
| Vermikulit | 100-150 |
| Klorit | 10-40 |
| Sepiolit, attapulgit, palygorskit | 3-15 |

2.2 Bentonit

2.2.1 Tanım

Alüminyumca zengin volkanik kül ile lavların ayrışmasından oluşan, ağırlıklı olarak simektit grubu kil minerallerinden meydana gelen ve diğer kil minerallerini de ihtiva eden killerin kalitelerini fazla bozmadan yer değiştirmiş olanlarına “*bentonit*” , yer değiştirerek başka yabancı unsurlarla birlikte bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına da “*bentonitik kil*” denir. Ticari olarak ise, gelişmiş sıvı emici ve koloidal özelliği olan her kile bentonit denilmektedir.

Bentonit sözcüğü ilk olarak 1898 yılında A.B.D.’nin Wyoming kentinin Fort Benton yakınındaki Kretase yaşlı, yüksek koloidal özellikli plastik killer için kullanılmıştır. Ülkemizin çeşitli yörelerinde halkımızın kullandığı *baş kili*, *çamaşır kili*, *bebe toprağı* ve *pekmez toprağı* gibi killer de genellikle bentonitik killerdir.

Mineralojik olarak; büyük oranda montmorillonit [$5Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 24SiO_2 \cdot 6H_2O(Na_2O, CaO)$] içeren killer “*bentonit*” olarak tanımlanır. Montmorillonitin yanı sıra Beidellit ve Saponit de bentonit türü killerde yer alan simektit grubu diğer kil mineralleridir.

Bentonit kristal yapısında Na^+ , Ca^{2+} veya Mg^{2+} katyonları ile yer değiştirebilir. Zeolit grubu hariç diğer minerallerden çok daha fazla iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Bentonit dengesiz negatif yükünden dolayı su içinde birbirlerini iterek suda mükemmel dispersiyon özelliği gösterir. Simektit grubu kil minerallerinin de tabakalar arasındaki katyonun türüne göre bentonitler;

Na – Bentonit: Değişebilir katyon olarak Na bulunduran bu bentonitler yüksek şişme kapasitesine sahip olup, Wyoming bentoniti olarak da adlandırılmaktadır. Bu özelliği ile sondaj çamurunun en önemli malzemesidir.

Karışık Tip Bentonit: Bentonit Ca ve Na-simektitlerin karışımından meydana gelmektedir. Bu tür bentonitleri oluşturan simektitlerde 12.5 Å ve 15.5 Å değerinde 2 adet $d(001)$ pik değeri gözlenmektedir.

Ca – Bentonit: Ca iyonlarının değişebilir katyon olarak bulunduğu bu bentonitler daha az şişme kapasitesine sahiptir. Yaygın olarak “*ağartma toprağı*” olarak da adlandırılmaktadır. Ayrıca bu tür killere Na_2CO_3 ile muamele edilerek Na/Ca iyon yer değiştirmesi sonucu, şişme kapasitesi arttırılabilir (Yıldız 2011).

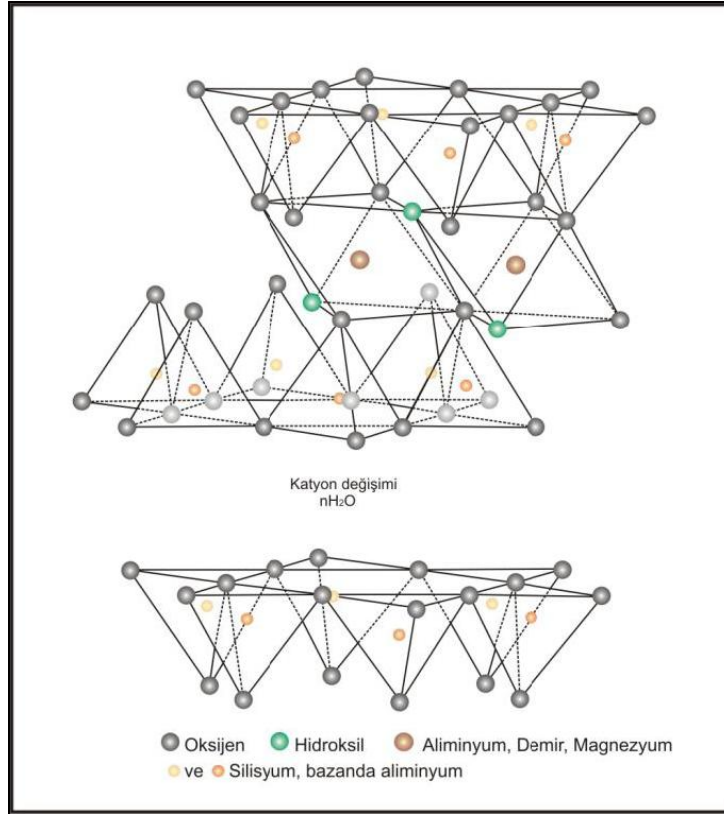
2.2.2 Mineralojik ve Petrografik Özellikler

Bentonitleri oluşturan simektit minerallerinin ismi sabun anlamına gelen Yunanca “*Smektos*” kelimesinden türemiştir. Simektitler belirli miktarlarda aşırı negatif tabaka yüküne sahip, genişleyebilir, 2:1 yapılı tabaka silikatlarıdır. Bu grubun başlıca mineralleri montmorillonit, baydellit, hektorit ve saponittir. Simektit grubu kil mineralleri, merkezde alüminyum oktahedral levhasının bulunduğu birimlerden oluşmaktadır (Şekil 2.6). Tetrahedral ve oktahedral levhalar, her bir silis levhasının tetrahedrallerinin uçları ile genel tabaka şekilli oktahedral levhalarına ait hidroksil tabakalarından birini bir araya getirecek şekilde birleşirler. Hem oktahedral hem de tetrahedral tabakalardaki oksijenin yerini hidroksilin alması olağandır.

Si – Al – Si birimlerine ait kümede her bir birimin oksijen tabakaları komşu birimlerin oksijenlerine zayıf bir bağla bağlanmışlardır ve bu nedenle bu iki birim arasında mükemmel bir dilinim vardır. Simektit yapısının en göze çarpan özelliğı, su ve organik maddeler gibi polar moleküllerin bu iki birim arasına girerek kristal kafesin c – eksenini boyunca genişlemesine neden olmasıdır. İki birim arasına polar moleküller girmemişse, simektitin c – eksenini boyutu 9,6 Å ‘dan büyük olmayacaktır ve iki birim tümüyle birbirinden ayrılacaktır.

Kil minerallerinin kristal yapısında tetrahedral tabakalardaki 4 değerli Si katyonunun 1/20’sinin yerini 3 değerli Al katyonu aldığında doymamış yükler oluşur. Aynı şekilde

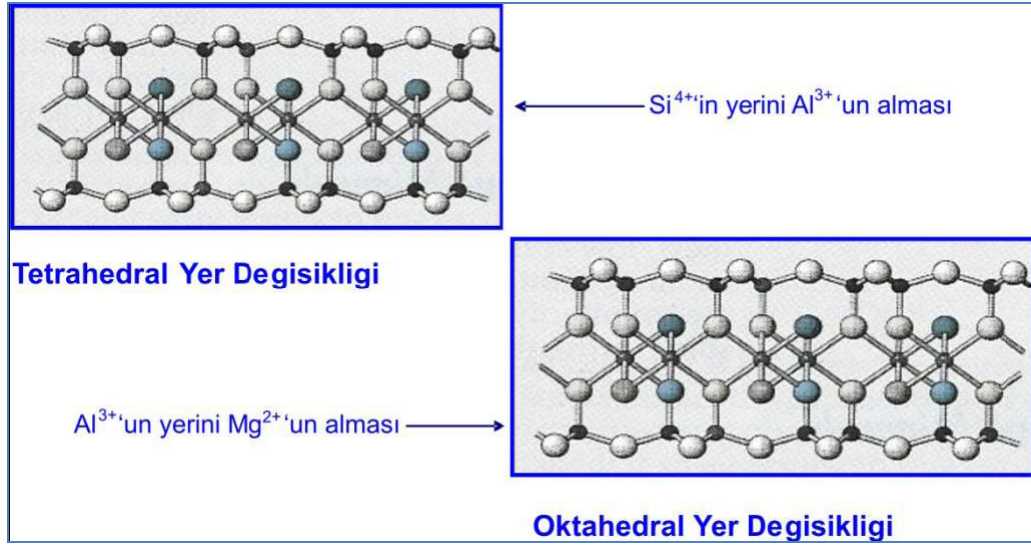
oktahedral tabakadaki Al^{+3} kationunun 1/6 'sının yerini Mg^{+2} , Fe^{+2} gibi iyonların alması yapıdaki yük dengesizliğine neden olur. Bu yük dengesizliği, yapı dışında yer alan alkali veya toprak alkali kationlarla dengelenir (Şekil 2.7). Yapıdaki bu tür değişiklikler bentonit türü killerde kation değişim kapasitesi toplamının % 80'ini tutar. Çeşitli kationlar aynı kolaylıkla diğerinin yerini alamazlar. Bazı kationların yer değiştirme sırası $Na < K < Ca < Mg < NH_4$ şeklindedir (Yıldız 2011).



Şekil 2.6 Simektitin kristal yapısı.

2.2.3 Kimyasal Bileşim

Bentoniti oluşturan simektitin kimyasal formülü $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}nH_2O$ şeklindedir. Kimyasal bileşim ise, SiO_2 : % 66,7, Al_2O_3 : % 28,3, H_2O : % 5 'dir. Simektit kristal kafesteki yer değişiklikleri nedeniyle teorik formül yukarıdakinden farklılık göstermektedir.



Şekil 2.7 Kil minerallerinin kristal yapısında izomorf yer değişikliği.

Pek çok endüstri minerallerinin kalitesinin belirlenmesinde önemli olan kantitatif kimyasal analiz bentonitlerin değerlendirilmesinde pek kullanışlı değildir. Kimyasal analiz sonuçları tek başına, bentonitlerin mineral yapısı hakkında aydınlatıcı bilgiler vermemektedir. Ayrıca bentonitin teknolojik özelliklerinin belirlenmesinde de iyi bir kılavuz değildir. Ancak kimyasal analiz sonuçlarının XRD, DTA ve diğer deney sonuçlarıyla beraber değerlendirilmesi ile bentonitin mineralojik yapısı ve teknolojik özellikleri hakkında sağlıklı bilgiler elde etmek mümkündür. Değişik simektit grubu kil mineralleri ve Türkiye bentonit yataklarına ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2.3 ve 2.4’de verilmiştir (Yıldız 2011).

Çizelge 2.3 Simektit grubu minerallerin kimyasal bileşimleri.

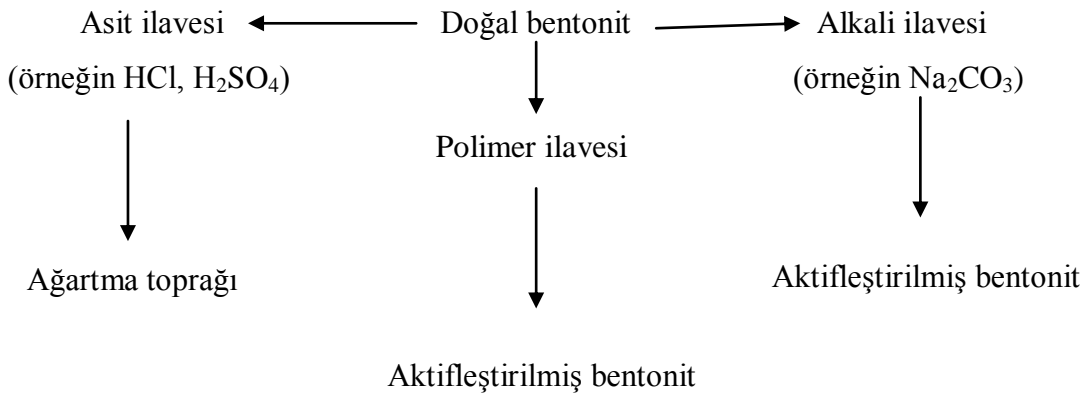
| Oksit | Simektit Mineralleri | | | | |
|--------------------------------|----------------------|-----------|-----------|----------|----------|
| | Montmorillonit | Baydellit | Nontronit | Saponit | Hektorit |
| SiO ₂ | 50-64 | 58-66 | 36-45 | 50-66 | 50-60 |
| Al ₂ O ₃ | 17-25 | 28-30 | 0,2-5,0 | 5,0-10,0 | 0,1-1,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,5-6,0 | 1,0-2,5 | 28-40 | 0,3-2,5 | <0,2 |
| CaO | 0,2-5,0 | 0,5-1,5 | 0,5-3,0 | 0,5-1,5 | 0,1-1,5 |
| MgO | 0,2-7,0 | 0,5-3,0 | 0,8-3,0 | 20-28 | 20-26 |
| K ₂ O | 0,2-1,5 | 1,5-2,5 | 2,5-4,0 | 0,5-1,0 | 0,2-0,4 |
| Na ₂ O | 0-1,5 | 0,2-2,0 | 1,5-8,0 | <0,1 | 0-0,35 |
| TiO ₂ | 0-0,5 | 0,1-1,0 | 0,01-0,1 | <0,2 | <0,05 |
| H ₂ O (+) | 6,0-9,0 | - | - | - | 4-6 |
| H ₂ O (-) | 7,0-25,0 | 4,0-10,0 | 6,0-15,0 | 9-12 | 9-18 |

Çizelge 2.4 Türkiye’deki değişik bentonit yataklarına ait kimyasal analiz sonuçları.

| Oksit | Ankara | Tokat Reşadiye | Kütahya Çayırık | Ordu Ünye |
|--------------------------------|--------|----------------|-----------------|-----------|
| SiO ₂ | 64,30 | 57,45 | 73,40 | 63,25 |
| Al ₂ O ₃ | 15,29 | 17,98 | 13,15 | 14,38 |
| Fe ₂ O ₃ | 6,92 | 3,76 | 0,69 | 0,96 |
| CaO | 0,88 | 4,50 | 1,79 | 1,28 |
| MgO | 0,99 | 1,76 | 1,13 | 2,12 |
| Na ₂ O | 1,75 | 3,11 | 0,43 | 0,88 |
| K ₂ O | 1,87 | 2,49 | 2,49 | 0,52 |
| TiO ₂ | - | - | 0,06 | 0,14 |
| A.Z. | 7,28 | 8,70 | 6,65 | 16,40 |

2.2.4 Bentonitlerin Aktifleştirilmesi

Bentonitin kimyasal etkinliğini arttırmak üzere asit, alkali ve polimer aktifleştirilmesi gibi işlemlere tabi tutulması gerekir. Böylece elde edilen aktifleştirilmiş ürün çeşitli endüstriyel amaçlar için kullanılır. Aktifleştirme işlemi aşağıdaki gibi şematize edilebilir (Bozdemir 1992).



a) Asit Aktifleştirilmesi: Bentonit herhangi bir mineral asitle işleme tabi tutulduğunda kildeki değişebilen alkali ve toprak alkali iyonları yerine hidrojen iyonları geçer. Buna ek olarak bir dereceye kadar kilin çözülmesi söz konusudur. Bu çözünme asit derişimi, sıcaklık, basınç ve zamana bağlı olarak değişir. İşlem sonunda Al³⁺, Fe²⁺ ve Mg²⁺ iyonları gibi iyonların çözünmesi sonucu kristal yapı değişir, özgül yüzey ve porozite artar. Böylece adsorpsiyon kapasitesi artar.

Bentonitin asit aktifleştirmesi yağ sanayi açısından önem taşımaktadır. Yağ sanayisinde yapılan işlemlerden en önemlilerinden biri de yağa renk veren istenmeyen maddelerin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bu işleme yağın ağartılması denir. Bunun için kullanılan en önemli metod, yüzey aktivitesi fazla olan maddelerle renk veren maddelerin adsorpsiyonudur. Bu amaçla aktif madde olarak en çok bentonit kullanılır. Bentonitin ağartma özelliğini artırmak için aktifleştirmeye tabi tutulması gerekir. Bu işlemde, ğtlm bentonit kuru ağırlığının yaklaşık %30'u kadar derişik HCl ile 2-3 saat 105 C'de kaynatılır, süzülür, yıkanır ve öğütülür. Aktifleştirme işleminde HCl yerine H₂SO₄ 'de kullanılır. Genellikle HCl kullanılmasının nedeni Cl⁻ iyonlarının ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmesidir (Bozdemir 1992).

b) Alkali Aktifleştirmesi: Bentonitin alkalilerle işleme sokulması sonucu yapıdaki toprak alkali iyonları alkali iyonları ile yer değiştirir. Sonuçta kristaller daha ince ve dağılmış silikat tabakaları haline geçer. Böylece toprak alkali iyonlarının bulunması halinde daha sıkı yapıya sahip olan kristaller daha gevşek yapı kazanarak şişme özellikleri artar. Alkali aktifleştirmesi su içeriğine bağlı olarak yüksek plastiklik, viskozite ve jel dayanımı kazandırır.

Alkali aktifleştirmesi hem döküm hem de sondaj sanayisinde kullanılmaktadır. Çünkü bu aktifleştirme işlemi sonucunda plastiklik ve jel dayanımı artırılarak döküm sanayisinde bentonitten istenen en önemli özellik olan "yaş mukavemet" zelliği de artmaktadır. Bunun yanında jel dayanımının artması ile sondaj sanayisinde bentonitten istenen "viskozite" zelliğide artmaktadır (Bozdemir 1992).

c) Polimer Aktifleştirmesi: Bentonitin mineral bileşimi, jel dayanımı ve yeterli viskozite oluşturma açısından yetersiz ise polimer bir madde ilavesi ile bu özellikler yeterli hale getirilir. Bu aktifleştiriciler yüksek molekül ağırlığındaki organik polimerlerdir (Poliakrilik, poliakrilamid, Na-karboksimetil selüloz gibi)

Bentonite çok az miktarlarda (%0,2-3) ilave edilen polimer çamur yapma verimini önemli lde arttırır. Bununla birlikte optimum bir aktifleştirici derişim vardır. Bu derişim aşıldığında çamur yapma verimi düşer (Bozdemir 1992).

2.2.5 Kullanım Alanları

Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan bentonitin spesifik özellikleri kullanım alanlarına bağlı olarak değişim sunmaktadır. Çeşitli kullanım alanlarında bentonitin tüketim miktarları aşağıda verilmiştir (Yıldız 2011).

Çizelge 2.5 Çeşitli kullanım alanlarında bentonitin tüketim oranları.

| Kullanım Alanı | Dünya (%) | Türkiye (%) |
|-----------------------|------------------|--------------------|
| Sondaj çamuru | 40 | 50 |
| Döküm Kumu Bağlama | 30 | 30 |
| Yağ Ağartma | 15 | 10 |
| Diğer Alanlar | 15 | 10 |

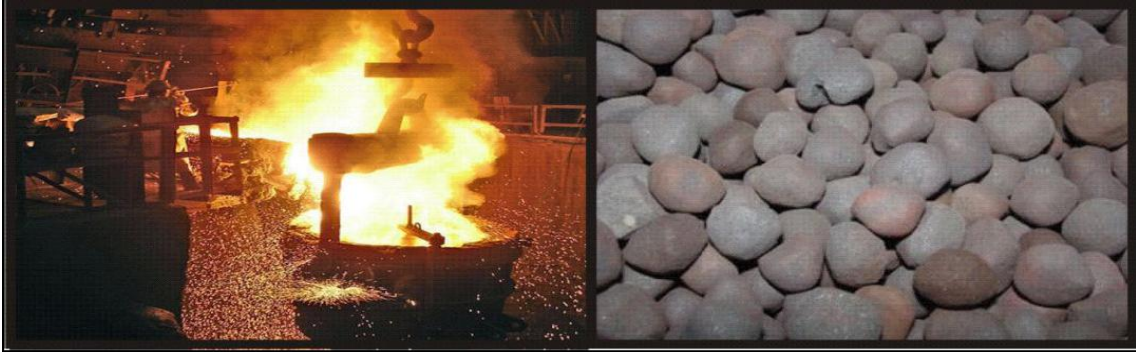
Sondaj Sanayi: Sondaj sanayinde kullanılan bentonitler su ile belli oranlarda karıştırılmak suretiyle süspansiyon haline getirilerek kullanılırlar. Bu şekilde oluşturulan sondaj sıvısının görevlerini şöyle sıralayabiliriz (Şekil 2.8) (Yıldız 2011).

- Yeraltında matkap tarafından tabandan çıkarılan parçaların yeryüzüne çıkarılmasını sağlar.
- Matkabin ve sondaj dizisinin yağlanması ve soğutulmasını sağlar.
- Yatak basıncını kontrol altında tutar.
- Çamurun iyi pompalanabilmesini sağlar.
- Kuyuda çalışan boru vb. parçaları korozyona karşı korur.

Döküm Sanayi: Türkiye’de bentonit tüketiminin en önemli alanlarından birisi döküm sanayidir. Döküm sanayinde tüketilen bentonit, kumla karıştırıldığı zaman yüksek plastisite özelliğinden dolayı kum kalıplara mukavemet kazandırır (Şekil 2.9). Bu alanda genellikle plastisite özelliği yüksek, Na’lu bentonit kullanılmaktadır . Türkiye ‘de bu alanda kullanılan bentonitler üzerinde Türk Standartları Enstitüsünün 5360 nolu standardı ve A.F.S. (American Foundry Society)’nin ön gördüğü deneyler yapılmaktadır (Yıldız 2011).



Şekil 2.8 Sondaj sektöründe bentonitin kullanımı.



Şekil 2.9 Döküm sanayinde bentonit kullanımı.

Ağartma Sanayi: Ağartma işlemi en uygun biçimde adsorban kilerle yapılır. Adsorpsiyon, adsorban kilin molekül yüzeyindeki elektrik yüklerinin diğer molekülleri çekerek bir kimyasal tepkime meydana getirmesidir. Ağartma toprağı ile renk veren maddeler arasındaki tepkime sonucu tuzlar oluşur. Renk veren maddeler süspansiyon halindeki bentonit (veya ağartma toprağı) tanecikleri tarafından emilerek yüzeylerinde tutulur. Sonuçta sıvının rengi açılır, ya da tamamıyla giderilir. Özellikle yağların ve şarapların renginin açılması ve tortunun giderilmesi için kullanılan ağartma toprağının miktarı, onun cinsine, renk veren madde miktarı ve sıvının istenen rengine bağlı olarak % 1,5–2,5 arasında değişir (Şekil 2.10). Ağartma toprakları (genellikle Ca Montmorillonit) doğal ve aktifleştirilmiş olmak üzere iki çeşittir (Yıldız 2011).



Şekil 2.10 Sıvı içeceklerin ağartılmasında bentonit kullanımı.

Seramik Sanayi: Bentonit, seramik sanayinde, seramik hamurunun plastisitesini geliştirip çalışmasını kolaylaştırdığından çok önemli bir yer tutar. Bentonit seramik çamuruna şu özellikleri kazandırır (Yıldız 2011).

- Çamurun homojen karışmasını sağlar.
- Kuruma çatlaklarını azaltır.
- Kuru mukavemeti artırır.
- Piştikten sonra olan kırılabilirliği azaltır.

Seramik sanayinde kullanılan bentonitlerde aranan özellikler TSE 11136'da verilmiştir. Seramik sanayinde kullanılan bentonitlerde aranan özellikler şöyle sıralanabilir: Bağlayıcı özelliğinin fazla olması, piştikten sonra renginin beyaz olması, % 5 MgO içeriği, hacimce 25 misli su ile karıştırılıp 24 saat bekletildiğinde yapışkan bir jel meydana gelmesi ve pH'ın en az 10 olması (Yıldız 2011).

Diğer Kullanım Alanları

- Deterjan sanayi
- Hayvan alıtlığı olarak
- İlaç ve kozmetik sanayi

- Lastik sanayi
- Petrol rafinasyonunda
- İnşaat sanayi
- Yağlı zeminlerin temizlenmesinde

2.2.6 Türkiye Bentonit Yatakları

Türkiye'deki mevcut kil yatakları Şekil 2.11'de harita şeklinde verilmiştir (Yıldız 2002).



Şekil 2.11 Türkiye'deki kil yatakları haritası (www.mta.gov.tr).

Bentonit Türkiye'de magmatik kayalar, volkanik ara katkılı çökel ve salt çökel birimlerin içinde mercek, cep, kütle, ara seviyeler ve kırıklar boyunca düzensiz bir biçimde yataklanmalar gösterir. Piyasada bentonit ham, öğütülmüş yığın ve torbalanmış ve aktifleştirilmiş halde satılmaktadır. Başlıca sondaj, paketleme, ilaç, dolgu, döküm ve yağ ağartma cinsi bentonit çeşitleri olarak ülkemizde bilinmektedir (Yıldız 2002).

Türkiye'deki bentonit yatakları, rezervleri ve kullanılabilirlikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir (VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Raporu).

Çizelge 2.6 Türkiye’de bentonit yatakları.

| YERİ | REZERV(TON) | KALİTE/TENÖR |
|--------------------------------------|--------------------|---------------------|
| Ankara-Kalecik-Hançili | 19 000 000 (1-2) | İyi |
| Ankara-Keskin-Besler | 240 000 (1-2) | İyi |
| Artvin-Derinköy | 800 000 (k) | - |
| Çankırı-Çerkes-Bayındır | 43 000 (1-2) | İyi |
| Çankırı-Eldivan-Küçük Hacıbey Köyü | 300 000 (1-2) | İyi |
| Çankırı-Eldivan-Büyük Hacıbey Köyü | 100 000 (1-2) | İyi |
| Çankırı-Ilgaz-Kızılibrik | 200 000 (1-2) | İyi |
| Çankırı-Eskipazar-Başpınar | 800 000 (T) | İyi |
| Çorum-Sungurlu-Mecitözü | 400 000 (1-2) | İyi |
| Edirne-Enez | 50 000 000 (1-2) | İyi |
| Giresun-Tirebolu | 4 000 000 (1-2) | Kötü |
| İstanbul-Sile-Kızılcaköy-Çamasırdere | 180 000 (3) | - |
| Konya-Sağlık | 2 400 000 (1-2) | - |
| Konya-Sille | 24 000 (1-2) | - |
| Ordu-Fatsa-Ünye | 2 564 000 (3) | - |
| Tokat-Reşadiye-Akdoğmuş-kaşpınar | 200 000 000 (k) | - |
| Trabzon-Araklı-Arsin-Yolüstü | 60 000 (2) | İyi |
| Toplam Bentonit Rezervi(R) | 79 000 000 | - |

1:Görünür Rezerv , 2:Muhtemel Rezerv , 3:Mümkün Rezerv

Son yıllarda rezervleri ve önemi gittikçe artan beyaz bentonitler Ünye, Fatsa, Giresun-Tirebolu, Harşit Vadisi, Tekkiraz Yaylası ve Kütahya Başören’de bulunmaktadır. İşletilen ocaklarda 60-70 m’ye varan kalınlıklar tespit edilmiştir. Ca-Bentonitlerin beyazlık derecesi %86, aşındırma kaybı ise 23,5 mg olarak ölçülmüştür. En büyük rezervler Fatsa-Kavaklık Deresinde bulunmaktadır. Buradaki 5 yatağın 700000m² alan kapladığı bilinmektedir.

2.3 Yağ Endüstrisi

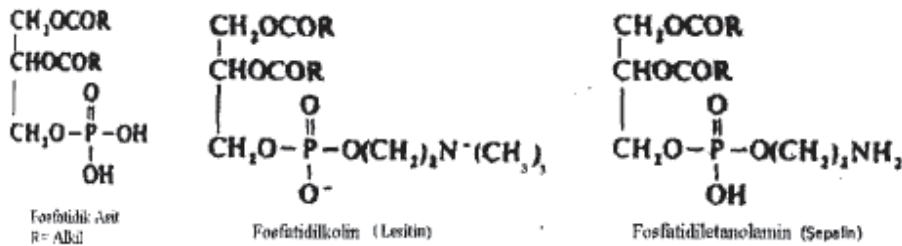
2.3.1 Ham Bitkisel Yağların İçeriği

Doğal olan yağlar %97 civarında trigliserid, %3'e kadar digliserid ve %1'e kadar monogliserid içerir. Sıvı ve katı yağların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini yağ asitleri gruplarının tipi ve trigliserid molekülleri boyunca dağılımları belirler. Genelde, erime noktası, uzun zincirli yağ asitlerinin oranının artmasına yada kısa zincirli yağ asitlerinin oranının azalması veya doymamış yağ asitlerinin azalması ile artar.

Doğal yağlarda ayrıca az miktarda fosfolipidler, mumlar, sterol ve sterol esterleri, terpenoidler , gosipol ve klorofil gibi maddelerde bulunur (Çağlayan 2002).

Yağ asitleri: Doğal yağların trigliseridlerindeki yağ asitleri, baskın olarak çift sayılı, düz zincirli, alifatik monokarboksilik asitlerdir ve zincir uzunlukları C₄ ile C₂₄ arasında değişir. Doymamış yağ asitleri çift bağların sayısı ve yeri konusunda ve konfigürasyon (cis yada trans izomerler) açısından farklılık gösterir. Ham yağlar yüksek oranda serbest yağ asitleri içermektedir. Doğal olarak bulunan yağ asitlerinin çoğu, baskın olarak cis formundadır. Birçok bitkisel yağ için, yağ asiti bileşimi basittir ve çokça palmitik, oleik ve linoleik asitten oluşur.

Fosfolipidler: Bitkiden gelen temel fosfolipid bileşeni lesitin, şepalin(cephalin), inositol fosfatidler ve fosfatidik asittir. Fosfatidlerin pek çoğu ham bitkisel yağların ön arıtımı sırasında, su ile hidrosyon sonucunda çamur olarak uzaklaştırılır. Bitkiden gelen temel fosfolipidlerin kimyasal yapısı Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2.12 Bitkiden gelen temel fosfolipidler.

Mumlar: Mumlar, yağ alkollerinin ve yağ asitlerinin esterleridir. Ayçiçeği çekirdeği kabuğundaki mumlar, yağın buzdolabı sıcaklığında bulutsu görünmesine neden olur ve vinterizasyon işlemi ile ham yağdan uzaklaştırılır.

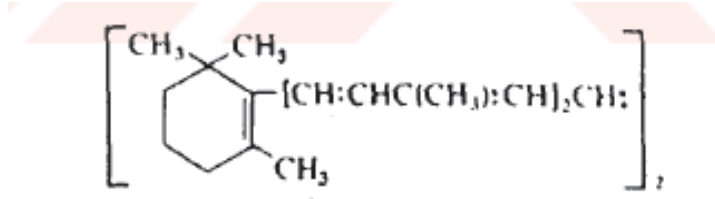
Sterol ve Sterol Eserleri: β -sterol, bitkisel yağlarda en çok bulunan steroldür, eser miktarda kolesterol de bulunmaktadır. Bazı steroller koku giderme işlemi sırasında değişen kimyasal yapıları nedeniyle ortamdan uzaklaştırılabilmektedir.

Çeşitli ham yağlardaki sterol miktarının, toplam sterol miktarındaki kütle yüzdeleri aşağıdaki Çizelge 2.7’de verilmiştir (Çağlayan 2002).

Çizelge 2.7 Ham yağlardaki sterollerin toplam sterol miktarındaki kütle yüzdesi.

| Sterol Türü | Hindistan cevizi | Pamuk | Zeytin | Hurma | Kolza | Soya | Ayçiçek |
|-------------------------|------------------|---------|---------|-----------|-------|---------|---------|
| Kolesterol | 0,6-2 | 0,7-2,3 | 0,5 | 2,2-6,7 | 0,4-2 | 0,6-1,4 | 0,2-1,3 |
| Barriscasterol | 0-0,9 | 0,1-0,9 | | | 5-13 | 0-0,3 | 0-0,2 |
| Kampesterol | 7-10 | 18-24 | 2,3-3,6 | 18,7-29,1 | 18-39 | 16-24 | 7-13 |
| Stigmasterol | 12-18 | 4-8 | 0,6-2 | 8,9-13,9 | 0-0,7 | 16-19 | 8-11 |
| β -Sitosterol | 50-70 | 55-67 | 75,6-90 | 50,2-62,1 | 45-58 | 52-58 | 56-63 |
| Δ 5-Avenasterol | 5-16 | 4-8 | 3,1-14 | 0-2,8 | 0-6,6 | 2-4 | 2-7 |
| Δ 7-Stigmasterol | 2-8 | 1-4 | 0-4 | 0,2-2,4 | 0-5 | 1,5-5 | 7-13 |
| Δ 9-Avenasterol | 0,6-2 | 1-3 | | 0-5,1 | 0-0,8 | 1-4,5 | 3-6 |

Terpenoidler: Yağlarda en çok karotenoid pigmentleri bulunmaktadır. Sarıdan koyu kırmızı renge kadar geniş renk dağılımı olan, 70 farklı karotenoidin olduğu bilinmektedir. En iyi bilinen karotenoidler izomerik tetraterpenlerden ($C_{40}H_{56}$), α -karoten, β -karoten (Şekil 2.13) ve γ -karoten, lisopen ve santofil’dir. Ham hurma yağı %0,2 oranında α ve β -karoten (provitamin A) içermektedir (Çağlayan 2002).



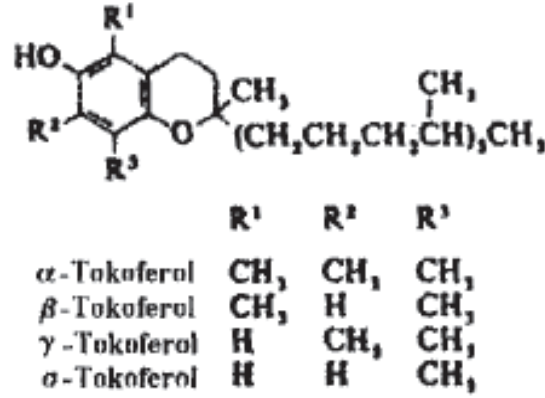
Şekil 2.13 β-Karotenin molekül yapısı.

Ham yağ içindeki karotenoidlerin bir çoğu ağartma ve koku giderme işlemi sırasında uzaklaştırılır. γ , β , α ve δ tokoferoller vitamin (vitamin E) olarak ve antioksidan olarak davranır ve ham bitkisel yağda oldukça fazla bulunurlar. Rafine edilmiş yağlar, halen ilk tokoferol içeriklerinin %80'ini korurlar ancak tokoferollerin %20'si koku giderme sırasında ortamdaki uzaklaşır. Ham yağlarda bulunan tokoferol miktarları Çizelge 2.8.'de verilmiştir. Zeytinyağında ise yüksek derişimlerde (%0,5'e kadar) triterpen skualen bulunur (Çağlayan 2002).

Çizelge 2.8 Ham sıvı yağlarda bulunan tokoferol miktarları (mg/kg olarak).

| | Hindistan Cevizi | Pamuk | Zeytin | Hurma | Kolza | Soya | Ayçiçek |
|---------------------|------------------|---------|---------|-------|---------|---------|----------|
| α -tokoferol | 0-17 | 140-540 | 100-250 | 80-95 | 230-300 | 60-75 | 600-1000 |
| β -tokoferol | 0-14 | | 0-4 | 0-5 | 5-10 | 10-20 | 15-35 |
| γ -tokoferol | | 160-625 | 8-14 | 5-15 | 400-550 | 580-740 | 3-35 |
| δ -tokoferol | 0-2 | 0-17 | <10 | 0-5 | 15-20 | 275-320 | 0-7 |

Şekil 2.14'te ise γ , β , α ve δ tokoferollerin molekül yapısı gösterilmiştir (Çağlayan 2002).



Şekil 2.14 γ , β , α ve δ tokoferollerin molekül yapısı.

Aşağıdaki Çizelge 2.9'da ham sıvı yağların içerdiği bileşenler gösterilmiştir (Çağlayan 2002).

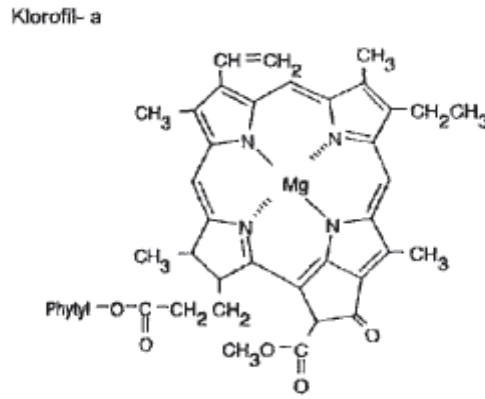
Çizelge 2.9 Ham sıvı yağların düşük miktarda içerdikleri bileşenler ve kütlece yüzde bileşimleri.

| Bileşenler ve kütlece yüzde bileşimleri | | | |
|---|---------------|--------------|-----------|
| Ham Sıvı Yağlar | Fosfolipidler | Terpenoidler | Steroller |
| Hindistan cevizi | | 0,003 | 0,05-0,1 |
| Pamuk | 0,7-0,9 | 0,04-0,11 | 0,27-0,6 |
| Zeytin | | 0,01-0,03 | 0,1-0,2 |
| Hurma | 0,05-0,1 | 0,02-0,12 | 0,04-0,08 |
| Kolza | 2,5 | 0,07-0,08 | 0,5-1,1 |
| Soya | 1,1-3,2 | 0,09-0,12 | 0,2-0,4 |
| Ayçiçek | <1,5 | 0,07-0,1 | 0,25-0,45 |

Diğer Bileşikler: Susam yağı % 0,3 – 0,5 arasında susamolin ve % 0,5 – 2,0 arasında susamin içerir.

Gosipol, pamuk yağında % 0,5 – 1,5 arasında bulunur ve antioksidan aktivitesi gösteren bir zehirli polifenoldür. Gosipol'ün çoğu, rafine işlemi sırasında nötralleşme basamağında uzaklaştırılır.

Keten, hurma, soya fasulyesi, zeytin, avakado ve diğer birçok bitkisel yağ yeşil pigmentlerden klorofil ve fayofitin içerir. Klorofil-a (Şekil 2.15) koyu mavi renkli iğneler halinde, klorofil-b ise koyu yeşil renkli olarak kristallenir. Klorofiller sulu asitlerle özellikle okzalik asitle işlendiğinde porfin halkasındaki Mg^{2+} kationunun yerini iki proton alır ve böylece fayofitin a ve b sentezlenmiş olur. Bu pigmentler ağartma toprakları gibi asidik adsorbanlar ile uzaklaştırılır (Çağlayan 2002).



Şekil 2.15 Klorofil-a'nın moleküler yapısı.

2.3.2 Bitkisel Yağların Ağartılması

Bitkisel ve hayvansal katkılı hammaddelerden elde edilen yağların renkleri, içerdikleri ve kendilerine özgü renk veren lipokromlardan kaynaklanmaktadır. Doğal renk maddelerinden bitkisel kaynaklı yağlarda en yaygın olarak bulunanları alfa ve beta keroten, ksantofil, klorofildir. Ancak uygun koşullarda depolanmayan düşük kaliteli hammaddelerden elde edilen yağlar, doğal renk maddeleri yanında, oksidatif tepkimeler sonucu oluşan ve yağa koyu rengi veren bileşikler de içermektedir (Sabah 2006).

Yağdaki bu renk maddelerinin bir kısmı, asitlerle yapılan yapışkan maddelerin giderilmesi işlemi sırasında yağdan alınmaktadır. Alkalilerle yapılan asitlik giderme işlemi sırasında da fenolik maddeler (tokoferoller, gossipol, sesamol, oksile hidroksilik yağ asitleri) sabun ile beraber yağdan uzaklaştırılmaktadır. Ancak nötr yağda da renk açma işlemi ile yağdan alınması gereken önemli miktarda renk maddeleri bulunmaktadır (Sabah 2006).

Yağdan renk maddelerinin uzaklaştırılması işlemine “*ağartma*” denilmektedir. Ağartma işlemi için Tonsil, Pure Fulo vs. gibi çeşitli adlar altında satılan ve sanayide “*ağartma toprağı*” genel adı ile bilinen adsorbant maddeler kullanılır. Son zamanlarda bu amaçla, sülfürik veya hidroklorik asitle muamele edilip, aktif hale getirilen diğer topraklarda kullanılmaktadır. Ayrıca aktif kömür de kullanılır. Aktif kömür özellikle kırmızı, mavi ve yeşil renklerin adsorpsiyonunda kullanılır. Pahalı olması ve fazla yağ emmesi nedeniyle yalnız başına kullanılmaz (Sabah 2006).

Kullanılacak ağartma toprağının miktarı yağın rengine ve toprağın aktivitesine bağlı olarak değişir (Sabah 2006).

Ağartma işlemi sürekli olarak yapılabildiğı gibi ülkemizde de kullanılan kesintili sistemle de yapılabilmektedir (Sabah 2006).

2.3.2.1 Kesikli Sistemler

Kesikli ağartma işlemi 10 – 12 ton kapasiteli, hızı ayarlanabilen karıştırıcının, ısıtma ve soğutma amacıyla kullanılan serpantinlerin bulunduğu, vakum sistemiyle donatılmış, kapalı, silindirik kazanlarda yapılmaktadır. Rengi açılacak yağ, vakum altında (40 – 70 mbar), 90 -100 °C sıcaklıkta, en az % 0,1 – 0,3 nem içeriğine kadar kurutulmaktadır. Gerekli miktardaki ağartma toprağı, toprak/yağ oranı 1:3 olacak şekilde yağ ile bulamaç haline getirilerek ısıtılmış yağa ilave edilmektedir. Renk açma işlemi, ilk 5 dakika içinde dengeye ulaşmaktadır. Ancak hidroperoksitlerin de yıkılımını sağlayabilmek için işleme 30 dakika süreyle devam edilmektedir. Bu süre sonunda yağın oksidasyonunu engellemek için sıcaklık 70 °C’ ye düşürülmektedir. Ağartma biter bitmez, yağ-ağartma toprağı filtrasyon ile ayrılmakta ve ağartılmış yağ bir sonraki işlem için depolanmaktadır (Sabah 2006).

2.3.2.2 Sürekli Sistemler

İlk sürekli ağartma prosesi King et al ve King ve Wharton tarafından geliştirilmiştir. Sürekli ağartma prosesinde renk açma işlemi, iki bölümden oluşan kolonda

gerçekleşmektedir. Birinci bölüm, yağdaki çözünmüş oksijen ile ağartma toprağının kapiler türlerini dolduran havanın vakum altında uzaklaştırıldığı bölümdür. İkinci bölümde ise renk açma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bir tanka karıştırılan rengi açılacak yağ ve ağartma toprağı, 60 °C sıcaklıktaki birinci bölüme püskürtülerek yağ+toprak karışımındaki hava ve nem, vakum altında uzaklaştırılmaktadır. İkinci kademede ise 120 °C sıcaklığa ısıtılan yağ+toprak karışımı, vakum altındaki ikinci bölmeye püskürtülmektedir. Her iki kademede de az miktarda açık buhar kullanılarak yağın toprakla karışması sağlanmaktadır. Rengi açılan yağ+toprak karışımı , kolunun birinci bölümünden gelen yağ ile karıştırılarak soğutulup daha sonra filtre edilmektedir (Sabah 2006)

2.3.2.3 Ağartma Performansını Etkileyen Parametreler

Ağartma prosesinin performansını etkileyen üç ana faktör vardır. Bunlar; ağartma işleminde kullanılan kilin tipi, ağartma yöntemi ve yağın kalitesidir (Sabah 2006).

a) Ağartma Toprağına Bağlı Parametreler: Yağ endüstrisinde kullanılan ağartma toprağının temel amacı yağın rengini açmak ve birtakım safsızlıkları uzaklaştırmaktır. Bütün bu işlemler adsorpsiyon yoluyla olmaktadır. Örnek olarak, yağın haricindeki diğer maddeleri uzaklaştırmada kil, sabunu rafine yağdan adsorplamaktadır. Sabun, hidrojenlenmede nikel katalizörünü olumsuz yönde etkilemektedir ve deoderizasyon sırasında veya sonrasında rengin eski haline dönmesine sebep olabilmektedir. Ağartma işlemi hidrojenlenmeyi takip ettiğinde, ağartma toprağı askıdaki maddeleri, fosfatidleri, nemi ve koloidal nikelleri adsorplamaktadır (Sabah 2006).

Ağartma toprağı kalsiyum bentonit veya şişmeyen bentonitten üretilmektedir ve en az % 85 oranında montmorillonit minerali içermektedir. Bu kilin orijini, aşınma ve hidrotermal kimyasal reaksiyonlarla montmorillonite dönen volaknik küldür. Kil, montmorillonite ek olarak demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum ve titanyum gibi metal safsızlıklar da içermektedir (Sabah 2006).

Ağartma toprağı adsorpsiyon etkisini, montmorillonit yapısındaki hidrojenle yer değıştiren Al iyonlarına borçludur. Belirli bir noktaya kadar, hidrojenle yer değıştiren Al sayısı arttıkça ağartma toprağının kalitesi, yağ endüstrisindeki kullanımıyla kilin ağartma gücü artmaktadır.

Aktive edilmiş ağartma toprağı, ağartma gücü düşük bentonitten üretilmektedir. Montmorillonitteki Al iyonları oldukça sağlamdır. Üretimde kil, önce alüminyum ile hidrojeni doğal ağartma toprağına göre daha fazla yer değıştirecek asitle muamele edilir. Fazla asit su ile yıkanma suretiyle uzaklaştırılır. Bu şekilde işlem gören kil son olarak kurutulur ve öğütülür (Sabah 2006).

Nem: Ağartma toprağı normal olarak % 10-18 serbest neme sahiptir. Montmorillonit moleküllerinin paralel tabakalar halinde düzenli agregalardan oluştuğı kabul edilmektedir. Su molekülleri tabakaların çevresinde ve ortasında yerleşir ve böylece tabakaların ayrılmaması için yardımcı olur. Ağartma öncesi kil kurutulursa tabakalar bozulur ve azalan yüzey alanının bir sonucu olarak kilin ağartma performansı düşer. Ağartma toprağındaki serbest nem, ısıtmak suretiyle uzaklaştırılmadıkça ağartma işleminde renk birimlerini maksimum oranda adsorbe etmek imkansızdır. Renk verici pigmentler, ağartma toprağında nem buldukça buradaki açıklıklara adsorbe olamayacaklardır. Bunu başarmak için yeterli zaman ve sıcaklığa ihtiyaç vardır. Aktive edilmiş ağartma toprağı yıkama ve filtreleme işlemini müteakip, ağartma işlemini kolaylaştırmak ve ağartma gücünü maksimize etmek için kurutulur (Sabah 2006).

Görünür Yığın Yoğunluğu: Ağartma potansiyeli açısından bir kilin en çok yararlanılan özelliklerinden bir tanesi hapsetme özelliğidir. Yığın yoğunluğu kilin içerisindeki boşluk miktarına bağlıdır ve boşluk miktarı arttıkça görünür yığın yoğunluğu azalmaktadır. Ağartmada bu boşluklar yağ tarafından doldurulur ve yağ filtre kekinde kalır. Böylece görünür yığın yoğunluk ile hapsetme arasındaki ilişki ters yönlüdür. Düşük görünür yığın yoğunluğu, yüksek yağ tutma özelliğini de beraberinde getirir. Aktive edilmiş killer doğal killere göre daha düşük görünür yığın yoğunluk değerlerine sahiptir. Aktive edilmiş killer, metalik safsızlıkların uzaklaştırılması ve aktivasyon

sırasında alüminyum iyonlarının yerine daha hafif hidrojen iyonlarının geçmesinden dolayı daha yüksek yağ tutma özelliğine sahiptirler (Sabah 2006).

Tane Boyut Dağılımı : Bir kil , farklı oranlarda 0-5 mikron ile 80 mikron arası taneler içerir. Kilin içinde belirli limitler dahilinde ince boyutlu tanelerin artmasıyla kilin adsorplama kapasitesi ve yağ tutma özelliği artar , buna karşın filtrasyon işlemi bundan olumsuz etkilenir (Sabah 2006).

b) Prosesle İlgili Parametreler:

Ağartma Sıcaklığı : Sıcaklık ile adsorpsiyon oranı artar. Ayrıca, renk verici pigmentlerin yağda etkili bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için ağartma toprağının nemi düşürülmelidir. Böylece normal ağartma süresinde sıcaklık suyun kaynama sıcaklığının üzerinde olmalıdır. Fakat sıcaklık suyun kaynama sıcaklığının çok üzerinde olursa oksidasyonla renk kararması oluşabilir. Yüksek bir vakum kullanılmadıkça, istenen ağartma sıcaklığı 220 – 230 °F civarındadır. İstisna da olsa suyun kaynama sıcaklığının altındaki sıcaklıklar da bile yağlar eski rengine dönebilirler (Sabah 2006).

Ağartma Süresi: Ağartma süresi ve sıcaklık ağartma işlemlerinde önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon teorikte anlık gerçekleşirken pratikte durum böyle değildir. Kilin bütünü nemini bırakıp tam kapasiteyle renk verici pigmentleri tutması için gerekli süre, suyun kaynama sıcaklığının üzerindeki bir ağartma sıcaklığında en az 15 dakikadır (Sabah 2006).

Karıştırma Hızı : Ağartma toprağı ve renk verici pigmentler arasında olabildiğince yakın bir temas sağlamak için karıştırma, yeteri kadar güçlü olmalıdır. Bu işlem, vakum altında değil de atmosferik ortamda yapılıyorsa oksidasyon tepkimelerinin meydana gelmesi kaçınılmazdır. 80 – 100 °C sıcaklıkta yağla kili birlikte karıştırmak kolaydır. Çünkü, yağ kili kolaylıkla ıslatır. Ağartma prosesinin hızlı karıştırma ile hızlandırılabilmesi düşünülebilir. Bu durumu incelemek için nötr palmye yağı ile 100 °C sıcaklıkta ve % 0,75 kil oranında bazı testler yapılmış ve karıştırma ; çok hızlı (7000 rpm) , orta hızlı (2500 rpm) ve çok yavaş (kili yeteri kadar dağıtmak için cam çubuk

yardımla elle) olmak üzere üç şekilde gerçekleştirilmiştir. 2 dakika sonra kil filtre edilmiş ve adsorbans değerler ölçülmüştür. Sonuçlar, karıştırma hızının en yavaş olduğu durumda ağartmanın daha etkin olduğunu, ancak; genel manada karıştırma hızının ağartma üzerinde büyük bir etkiye sahip olmadığını göstermiştir (Sabah 2006).

c) Yağın Kalitesine Bağlı Parametreler: Yağ kalitesi kategorileri arasında ağartma performansını etkileyen en önemli parametre organik safsızlıklardır. İkinci olarak da yağın oksidatif durumu sayılabilir (Sabah 2006).

Renk Verici Pigmentlerin Etkisi : Soya fasulyesi ve pamuk çekirdeği yağındaki yeşil renk, başlıca klorofil ya da klorofil A ($C_{55}N_{72}MgN_4O_5$), klorofil B ($C_{55}N_{70}MgN_4O_6$) veya her ikisinden oluşur. Kırmızı ve yeşil renkler α - ve β -karoten ($C_{40}H_{56}$) ile ksantofil ($C_4H_5O_2$) içerirler. Pamuk çekirdeği yağı ayrıca gosipol pigmenti de içermektedir. Bütün bu pigmentler, bir çift bağ içeren kompleks organik bileşiklerdir. Organik safsızlıkları az olan yağlarda, renk verici pigmentler ağartma toprağı tarafından kolayca adsorbe edilirler ve ağartma toprağı biraz asidik ise ağartma etkisi daha da artar (Sabah 2006).

Yağdaki Nemin Etkisi : Yağın içerdiği % 1 oranındaki nemin ağartma ve filtrasyon üzerinde zararlı bir etkisi yoktur (Sabah 2006).

Serbest Yağ Asitlerinin Etkisi : Yağdaki serbest yağ asidi, rafinasyon veya hidroliz olayının meydana geldiğine işaret etmektedir. Ancak, serbest yağ asidinin tek başına ağartma üzerine bir etkisi yoktur. Yağ asitleri ileri bir oksidasyona ulaşmadıkça ve renk değiştirmedikçe ağartmaya etkileri olumludur (Sabah 2006).

Oksidasyonun Etkisi : Oksidasyonun ağartma performansı üzerine etkisi önemli bir konudur. Vakum altında yapılan ağartma işleminde, renk adsorpsiyonu iki oksidatif yan etki ile olur. Bunlar; sırasıyla renk açılması ve oluşumdur. Söz konusu etkinin büyüklüğü yağa renk veren pigmentlerin doğasına ve oksidatif durumuna bağlıdır ve bunlar kil tarafından oksidasyon katalizörü olarak yükseltgenirler. Ağartılması zor yağlar, renk dönüşümleri ile vakum ve atmosferik ağartmanın üstünlüğü gibi olaylar ,

renk oluşumlarının diğer belirtileridir. Sıcak ağartmada, karotenoid pigmentlerindeki renk açılmasının, oksidasyon yoluyla meydana geldiği bilinen bir husustur (Sabah 2006).

Organik Safsızlıkların Etkisi : Organik safsızlıklar, ağartma performansını etkileyen en önemli ve belki de en az anlaşılan etkenlerden biridir. Bunlar; fosfolipidler, parçalanmış proteinler, karbonhidratlar ve sabundur. Bunlar, yağ içinde gerçek çözeltilerden çok, kolloidal dispersiyon halinde bulunabilirler. Renkleri genellikle kahverengidir; ancak renk verici maddelerden daha az pigmentlenmiştir. Rafinasyon, renk verici maddeleri de organik safsızlıkları da uzaklaştırır (Sabah 2006).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

Deneyleerde kullanılan bentonit, Eskişehir'in Sarıcakaya ve Mihalgazi ilçeleri arasındaki bentonit oluşumlarının değişik stratigrafik seviyelerinden toplanmış örneklerdir. Kullanılan "**Krb.8.2.**" kodlu bentonit, riyodasitik/dasitik bileşimli tüflerin ayrışmasıyla oluşmuş bentonitlerden alınmıştır (Yıldız vd. 2008). Sarıcakaya bentonitinin ağartma performansı ticari ağartma toprağıyla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Bunun için Çiftçiler Yağ Sanayi'nde (Afyonkarahisar) ağartma toprağı olarak kullanılan "**Tonsil 210 FF**" kodlu ticari ürün kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan bentonit örnekleri ve Tonsil 210 FF'e ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Ağartma deneyleerinde, Çiftçiler Yağ Sanayi'nden (Afyonkarahisar) alınan nötr ayçiçeğı yağı kullanılmış olup nötr yağın özellikleri Çizelge 4.8'de görülmektedir. Aktivasyon testleri % 96,5'lik sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisinden hazırlanan; 1N, 3N ve 10N sülfürik asit (H₂SO₄) ile gerçekleştirilmiştir.

3.2 Metot

3.2.1 Bentonite Uygulanan Analizler

3.2.1.1 X-Işınları Difraktoğramı (XRD) Analizi

X ışınları difraksiyonunun temeli, X ışınlarının bir kristal yüzeyine gönderilmesi ve kristalden saçılan ışınların girişim yapma özelliğine dayanır. Difraksiyon için;

- ❖ Atomlar arasındaki mesafe yaklaşık olarak X ışınlarının dalga boyutuna eşit olmalı.
- ❖ Saçılma merkezleri düzenli olarak dağılmış olmalıdır.

Analiz için, toz haline getirilmiş ve tane boyutu -100 µm olan bentonit numunelerden 10'ar gram tartılır ve arka tarafı selo bandla kapatılmış bir metal plakanın bölmesine yerleştirilerek temiz ve pürüzsüz yüzeyler hazırlanır. Hazırlanan numuneler cihaza

yerleştirilerek X ışınlarına maruz bırakılarak $2\Theta = 2-70^\circ$ aralığında çekimi yapılmıştır. Doğal ve aktifleştirilmiş bentonit örneklerinin XRD analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Shimadzu XRD-600 (Şekil 3.1) model cihazda yapılmış ve analizde Cu K α X ışınları kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Shimadzu XRD-600 model XRD analiz cihazı.

3.2.1.2 Kimyasal Analiz

Analiz için $-100 \mu\text{m}$ tane boyutundaki 0,75 gr ağırlığındaki doğal ve aktifleştirilmiş bentonit örnekleri kullanılmıştır. Örneklere 4,50 gr ağırlığında lityum meta borat (LiBO_2) eklenerek beherde karıştırılmıştır. Eritişin yapılabilmesi için ilk olarak fırın ısıtılarak sıcaklığın 1050°C 'ye ulaşması için beklenmiştir. Cam beher içindeki tartılmış numune ve lityum meta borat iyice karıştırıldıktan sonra, karışım krozelere konularak fırına yerleştirilmiştir. Krozelerdeki numuneler fırında bir saat bekletilmiş, bu sürenin sonunda eriyik, ateş üzerinde iyice kızartılarak, nasell adı verilen kalıplara dökülmüştür. Böylece bir süre ateş üzerinde bekletilerek soğumaya bırakılmıştır. Kimyasal analiz için X-ışınları flüoresans (XRF) cihazının ısıtılması gerekmektedir. Bu nedenle cihaz, bilgisayar yardımıyla yavaş yavaş ısıtılmış, daha sonra analiz ölçümü yapılmıştır. Ölçümden iyi sonuç alabilmek için, önceden hazırlanmış olan standartlar kullanılmıştır. Numunelerin XRF ile kimyasal analizi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Eti Bor İşletme Müdürlüğü, Ar-Ge Başmühendisliği'nde ARL Brand 8680+ model cihazda yapılmıştır.

3.2.1.3 Özgül Yüzey Alanı (BET) Analizi

BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

BET analizi için 2 saat 200 °C'de ısıtılma (degas işlemine) tabi tutulan doğal ve aktifleştirilmiş bentonit örnekleri cihaza yerleştirilerek ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Numunelerin özgül yüzey alanı (BET) analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Micromeritics Gemini 2360 (Şekil 3.2) model yüzey alanı ölçüm cihazında çok noktalı BET analiz tekniği kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.2 Micromeritics Gemini 2360 model BET analiz cihazı.

3.2.1.4 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Analizi

Numune 150 µm altına eleme yapılarak 3-4 saat etüvde 60 °C’de kurutulmuş ve nemi uzaklaştırılmıştır. 1,572gr ağırlığındaki bentonit örneği tartılarak 25 ml saf su ile manyetik karıştırıcıda tanelerin tamamen dağılması sağlanana kadar karıştırılmıştır. (katı oranı %6). Bu karışımlardan 50 ml’lik erlen içerisine 3 ml alınmış, karışıma 10 ml saf su ilave edildikten sonra 15 ml H₂O₂ ve %3 5N H₂SO₄’ten 0,5 ml eklenmiş ve bu karışım manyetik karıştırıcıda ısıtılarak karıştırılmıştır. Kaynamaya başladığı andan itibaren karışım 10 dakika boyunca karıştırılmış, daha sonra su banyosunda bekletilerek karışımın soğuması sağlanmıştır. Soğuma işleminden sonra 100 ml’lik erlene alınarak saf suyla 50 ml’ye tamamlanmıştır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan süpansiyona 1 ml metilen mavisi ilave edilerek 1 dakika karıştırılmış ve sonra baget yardımıyla filtre kağıdının üzerine karışımdan damlatılmıştır. Metilen mavi ilavesi, karıştırma ve bagetle filtre kağıdı üzerine karışımdan damlatma işlemine açık mavi renkli bir hare elde edilene kadar devam edilmiştir. Açık mavi hare elde ettiğimiz noktada kaç ml metilen mavisi kullandığımız hesaplanmış ve toplam metilen mavisi değeri (ml) 0,184 meq/gr’a bölünerek KDK değeri hesaplanmıştır (ASTM 837C).

3.2.1.5 Yığın Yoğunluğu Analizi

Numuneler 105 °C’lik etüvde kurutulup, kuru ağırlıkları (M_K) tespit edildikten sonra, içi su dolu kap içine yerleştirilmiştir. Numunelerin su içinde kabın tabanıyla temas etmemesi gerekmektedir. Bunun için kabın dibine ızgara yerleştirildikten sonra tamamen suyun içinde bulunan numuneler, kap içinde 4 saat süreyle kaynatılmıştır. Kaynatma sonrası, kap içindeki suyun oda sıcaklığına kadar soğuması beklenecek şekilde numuneler kaptan çıkartılmıştır. Yaş tartım yapılmadan önce numune yüzeyindeki ince su filmi tabakası, nemli bir bez yardımıyla arındırılmış, tartılmış ve böylece doymuş ağırlık denir (M_D) ağırlık hesaplanmıştır. Daha sonra askılı sistemde kurulan düzenekte, tartı cihazının tabanından sarkıtılan bir ipe bağlanan numune, suya daldırıldığı haliyle ağırlığı ölçülmüştür. Askı ağırlığı (M_A) olarak ifade edilen bu işlemle suyun kaldırma kuvveti etkisi altındaki numunenin ağırlığı ölçülmektedir. Daha sonra aşağıda verilen

eşitlik yardımıyla numunelerin yığın (bulk) yoğunluğu belirlenmiştir (ρ_h). (DIN EN 1097-3)

$$\rho_h = (M_K) / (M_D - M_K) * \rho_{su}$$

3.2.1.6 Tane Boyutu Dağılımı Analizi

Lazer difraksiyon tekniği ile numunelerin tane boyutları ölçülmüştür. Ölçüm sonucunda d10, d50, d90 değerleri tespit edilmiştir ve tane boyut dağılımı grafik olarak verilmiştir.

Numunelerin tane boyutu dağılımı analizi Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Eti Bor İşletme Müdürlüğü, Ar-Ge Başmühendisliği'nde Malvern Instruments Mastersizer 2000 model cihazda yapılmıştır.

3.2.1.7 Nem Tayini Analizi

Numarası belli krozeler iyice yıkanıp temizlendikten sonra kurutularak boş darası alındı. Kroze içerisine nem tayini yapılmak istenen örnekten 5-10 g civarında tartılarak örneğin “Hava Kuru Toprak Ağırlığı” (HKT) kaydedildi ve önceden sıcaklığı 105 °C'ye ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletildi. Kurutulan örnekler etüvden çıkartıldıktan sonra desikatöre yerleştirilerek soğuması sağlandı ve “Fırın Kuru Toprak Ağırlığı” (FKT) tartılarak kaydedildi (Saygın 2010).

❖ Hesaplama:

$$\% \text{ Nem} = (HKT - FKT) / FKT * 100$$

3.2.1.8 PH Analizi

Ph analizi standart ağartma toprağı Tonsil 210 FF baz alınarak yapıldı. Belirli miktarlarda tartılan bentonit örnekleri behere alındı. %10 katı süspansiyon oluşturacak şekilde üzerlerine su eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra ph metre ile ölçüm yapıldı.

3.2.2 Bentonitin Aktivasyonu

Tane boyutu küçültme işlemleri seramik bilyalı değirmende gerçekleştirilmiş, böylelikle öğütme esnasında oluşabilecek metal kirlenmesi önlenmiştir.

Öğütme ile elde edilen bentonitler, -125 µm tane boyutuna getirilmiştir. Bentonitlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek ve dolayısıyla adsorban özelliklerini arttırmak amacıyla asit aktivasyon deneyleri yapılmıştır. Asitle aktivasyon deneylerinde %96,5'lik sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisinden hazırlanan, 1N, 3N ve 10N sülfürik asit (H₂SO₄), %10 katı oranında süspansiyon oluşturacak şekilde, bir mekanik karıştırıcı ile oda sıcaklığında (25±2 °C) 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu işlemi takiben bentonitlerin asitliğini gidermek amacıyla pH'sı 3,5 oluncaya kadar saf su ile yıkamış ve her yıkama işleminden sonra santrifüjle katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Son yıkama işleminden sonra bentonitler, filtre kağıdında filtre edilerek desikatöre konulmuş ve bir süre vakum altında tutulmak suretiyle nemi aşamalı olarak düşürülmüştür. Numuneler daha sonra etüve konularak 60 °C'de 5 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra numuneler tekrar öğütülmüş ve 0,063 mm'lik elekten geçirilmiştir (Sabah 2006).

3.2.3 Yağların Ağartılması

Ağartma işleminde hafif bir yağ olan ayçiçek yağı kullanıldığından ağartma işlemleri atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Bunun için, 100 g nötr ayçiçek yağı, kuş yuvası ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş bir balon joje içine konur (Şekil 3.3) ve belirli bir süre ön ısıtmadan sonra üzerine ağartma toprağı ilave edilip mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak optimum bir ağartma sıcaklığı ve süresini takiben ağartma işlemi tamamlanır. Ağartılmış yağ, siyah band filtre kağıdında filtre edilerek ağartma toprağından ayrılır. Ağartma işleminin aşamaları ve şartları Çizelge 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.3 Ağartma deney düzeneği.

Çizelge 3.1 Ağartma deney prosedürü.

| Aşama | İşlem |
|----------|--|
| 1. Aşama | 100 g \pm 0,1 nötr yağ ağartma sıcaklığına (85 veya 110 ⁰ C) kadar ısıtılır. |
| 2. Aşama | Ağartma sıcaklığına ulaşmış yağa belirli oranlarda ağartma toprağı ilave edilir. (%0,5 ; %1,0 ; %1,5) |
| 3. Aşama | Belirli ağartma sürelerinde (15 , 30 , 45 dak) 500D/D hızla karıştırılır. |
| 4. Aşama | Optimum bir ağartma süresinden sonra ağartma işlemine son verilir. |
| 5. Aşama | Daha sonra yağ, siyah band filtre kağıdında filtre edilir. |
| 6. Aşama | Ağartılmış yağın kalite yönünden spesifik analizleri yapılır. |

3.2.4 Yağlara Uygulanan Analizler

Serbest yağ asidi ve peroksit sayısı tayini; ağartma öncesinde ve sonrasında TS-894 (1975) standardına göre gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.1 Serbest Yağ Asidi Analizi

Yağlarda bulunan yağ asitleri toplamı oleik asit yüzdesi olarak belirtildiği gibi 1 gram yağın nötürleşmesi için gerekli KOH'ın mg olarak ağırlığıdır.

❖ Analiz için gerekli kimyasallar:

- Etil alkollü KOH çözeltisi (ayarlı 0,1N)
- Etanollü fenolftalein çözeltisi (%1'lik olarak %96'lık etanolle hazırlanır)
- Etil alkol , %96'lık (kullanmadan önce fenolftalein varlığında etanollü KOH ile nötürlenmelidir)
- Dietileter (fenolftaleine karşı nötürlenmiş)
- Etil alkol – dietil eter karışımı (1:1 (hacim/hacim) oranında karıştırılmış)

❖ Deney prosedürü:

5 veya 10 g örnek 0,01 g duyarlılıkla erlen içine tartıldı. Örnek 50 ml etil alkol – dietil eter karışımında çözüldü. Birkaç damla fenolftalein ilave edildi. Bürete konan 0,1N etanollü KOH ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edildi. Harcanan 0,1 N etanollü KOH kaydedildi.

❖ Hesaplama:

Serbest Yağ Asitleri = $(V/m) \cdot 2,8$

V : Harcanan 0,1N etanollü KOH çözeltisi (ml)

m : Numunenin ağırlığı (g)

3.2.4.2 Peroksit Sayısı Analizi

Yağlarda bulunan aktif oksijen miktarının ölçüsü olup 1 kg yağda bulunan peroksit oksijeninin miliekivalan gram olarak ağırlığıdır.

❖ Analiz İçin Gerekli Kimyasallar:

- Kloroform

- Asetik asit (buzlu)
- Potasyum iyodür çözeltisi (doymuş, içinde iyot veya iyodat bulunmayan saf potasyum iyodürden hazırlanmış)
- Sodyum tiyosülfat çözeltisi (0,002N veya 0,01N ayarlı)
- Nişasta çözeltisi (%1'lik)

❖ **Deney prosedürü:**

Numune tahmin edilen peroksit sayısına göre aşağıdaki Çizelge 3.2'de belirtilen miktarda ve 0,001 g duyarlılıkla erlen içerisine tartılmıştır. Üzerine 10 ml kloroform edildikten sonra erlen hızla çalkalanarak yağ çözülmüştür. Sırası ile 15 ml asetik asit ve 1ml potasyum iyodür ilave edilerek, erlenin ağzı kapatılarak 1 dakika çalkalanmış, daha sonra erlen 5-10 dakika karanlık bir yerde bekletilmiştir. Bu süre sonunda 75 ml saf su ve 1 ml nişasta çözeltisi ilave edilmiştir. Beklenen peroksit sayısı 12,5'den az ise 0,002N ve 12,5 veya daha yüksek ise 0,01N sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir.

❖ **Hesaplama:**

$$\text{Peroksit Sayısı} = (V/m) * 2,8 \text{ meqg O}_2/\text{kg} \quad (1)$$

$$\text{Peroksit Sayısı} = (V/m) * 10 \text{ meqg O}_2/\text{kg} \quad (2)$$

(1) numaralı eşitlik 0,002N ; (2) numaralı eşitlik 0,01N sodyum tiyosülfat kullanılmış ise geçerlidir.

Çizelge 3.2 Beklenen peroksit sayısına karşı alınacak numune miktarı.

| Beklenen Peroksit Sayısı | Alınacak Numune Miktarı (g) |
|--------------------------|-----------------------------|
| 5'e kadar | 2,0 |
| 5 – 10 | 1,6 |
| 11 – 15 | 1,4 |
| 16 – 20 | 1,2 |
| 21 – 30 | 1,0 |

3.2.4.3 Renk Tayini

Renk tayini Lovibond Tintometresi cihazı yardımıyla yapılmıştır. Lovibond'un küvetine ölçümü yapılacak numune konur ve küvet hazneye yerleştirilir. Okuma düğmesine basılarak Kırmızı, Sarı, Nötr ve Mavi değerlerinin okuması yapılmıştır.

Numunelerin renk tayinleri Çiftçiler Yağ San. Tic. Ltd. Şti.'ndeki Lovibond PFX 880 model tintometre cihazında yapılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Lovibond PFX 880 Tintometer model Renk Ölçüm cihazı.

4. BULGULAR

4.1 Bentonite Uygulanan Analizler

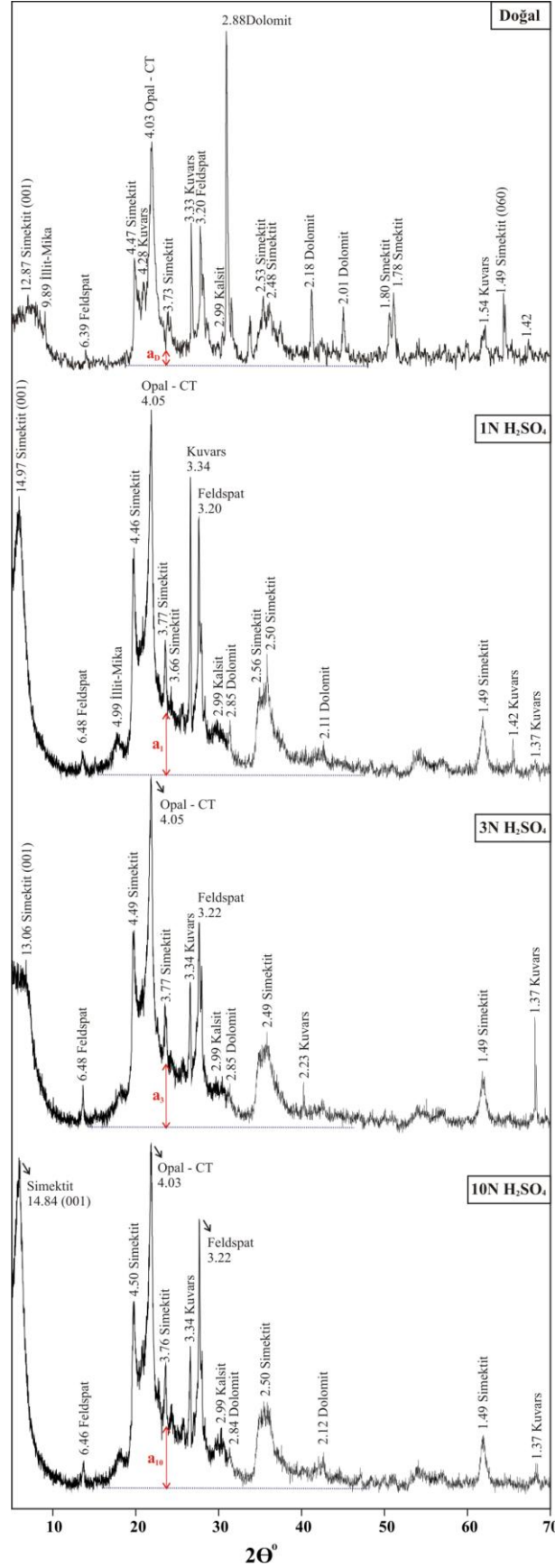
4.1.1 X-Işınları Difraktoğramı (XRD) Analiz Sonuçları

Bentonit örneklerine ait XRD grafikleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Krb. 8.2. bentonit örneğinin başlıca kil mineralinin simektit olduğu belirlenmiştir. İllit ve klorit örnekteki diğer kil mineralleridir. Ayrıca kristobalit/opal-CT, kuvars, feldspat, kalsit ve dolomit bentonitlerde belirlenen kırıntılı minerallerdir. Doğal bentonit örneğinin XRD grafiklerinde $d(060)$ yansımasının 1.49\AA 'da gözlenmesi dioktahedral simektit mineralini işaret ederken, $d(001)$ yansımasının ise 12.87\AA olarak elde edilmesi ise Na-simektit mineralini ve bentonitin Na-bentonit bileşimli olduğunu göstermektedir. Bentonitlerin aktivasyonu üzerine yapılan çalışmalar aktivasyona bağlı olarak simektitin kristal yapısının bozulmaya başladığını ve ilerleyen aktivasyonla birlikte kristal yapı tamamen bozularak amorf yapıya benzer, yapı oluşmaktadır (Srasra vd. 1989; Kaviratna ve Pinnavaia 1994; Christidis vd. 1997; Noyan vd. 2007).

Şekil 4.1 incelendiğinde, $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ aktivasyonuna göre $3\text{NH}_2\text{SO}_4$ 'le aktifleştirilen örnekteki simektit mineralinin $d(001)$ yayvanlaşmış ve pik boyutu ise küçülmüştür. Ayrıca artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ aralığındaki grafiğin background uzunlukları (a) artış göstermektedir (Çizelge 4.1). XRD grafiklerindeki söz konusu background değerlerindeki yükselme, tetrahedral ve oktahedral yapının bozulmasının sonucu olarak kristal yapıdaki amorf silis birikiminin arttığını göstermektedir.

Çizelge 4.1 Örneklerin XRD'de elde edilmiş background değerleri.

| Örnek | Background Uzunluğu (mm) |
|-----------------|--------------------------|
| a _D | 4.016 |
| a ₁ | 16.229 |
| a ₃ | 16.687 |
| a ₁₀ | 16.164 |



Şekil 4.1. Doğal ve aktifleştirilmiş bentonit örneklerinin XRD grafikleri.

4.1.2 Kimyasal Analiz Sonuçları

Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerine ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bentonitlerde Si tetrahedral birimde, Al oktahedral birimde yer almaktadır. Tetrahedral birimde merkezdeki silisyumun yerini alüminyum; oktahedral birimde ise alüminyumun yerini belli oranlarda demir ve magnezyum alabilmektedir. Kalsiyum, sodyum ve potasyum ise tabakalar arası bölgelerde yer almaktadır. Asit aktivasyonu 2:1 tabakalı simektit mineralinin kristal yapısının bozulmasına ve sonuçta tetrahedral ve oktahedral birimlerin yıkılmasına sebep olmaktadır. Sonuçta tetrahedral, oktahedral birimler ve bunlar arasındaki bölgeleri işgal eden katyonların yapıdan uzaklaşarak nihai yapı büyük oranda amorf silisten meydana gelmektedir. Doğal ve değişik konsantrasyonlardaki sülfirik asitle aktive edilmiş bentonitlerin kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak silisyum, alüminyum, demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum gibi elementlerin simektit mineralinin kristal yapısındaki bozulmanın etkisiyle önemli oranda azaldıkları gözlenmiştir. Bu elementlerdeki azalma 10N H₂SO₄’le aktifleştirilmiş örnekte en yüksek düzeye ulaşmış ve oluşan nihai yapıda amorf silisyum birikiminin bir sonucu olarak SiO₂ değeri 3N H₂SO₄’le aktifleştirilmiş örneğe göre artarak %50.70’e yükselmiştir.

Çizelge 4.2 Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerinin kimyasal analiz sonuçları, (%).

| BİLEŞİM | Doğal | 1N H ₂ SO ₄ | 3N H ₂ SO ₄ | 10N H ₂ SO ₄ | TONSİL 210 FF |
|--------------------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------|
| SiO ₂ | 67.50 | 60.10 | 36.30 | 50.70 | 69.70 |
| TiO ₂ | 0.19 | 0.14 | 0.10 | 0.09 | - |
| Al ₂ O ₃ | 12.00 | 10.20 | 5.84 | 3.62 | 15.10 |
| Fe ₂ O ₃ | 3.87 | 3.26 | 2.02 | 1.32 | 3.30 |
| CaO | 2.06 | 0.57 | 0.37 | 0.91 | 0.60 |
| MgO | 4.01 | 2.65 | 2.11 | 0.42 | 1.70 |
| Na ₂ O | 0.85 | 0.40 | 0.23 | 0.25 | 0.30 |
| K ₂ O | 1.52 | 0.89 | 0.52 | 0.76 | 2.00 |
| SO ₄ | 0.35 | 9.46 | 23.89 | 20.04 | - |
| Kızdırma Kaybı | 7.25 | 13.50 | 32.17 | 25.12 | 6.50 |

TONSİL 210 FF’e ait değerler ilgili firmadan temin edilmiştir.

4.1.3 Özgül Yüzey Alanı (BET) Sonuçları

Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerine ait özgül yüzey alanı (BET) analiz sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Kalsiyum bentonitin inorganik asitlerle tepkimeye girmesi (genellikle hidroklorik veya sülfürik asit) yapısındaki Ca iyonunun, asitin H iyonu tarafından ornatılmasının yanısıra, tetraeder katmandan da bazı demir, alüminyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaşmasına neden olmaktadır. Bu işlem sonunda bentonitin gözenekleri ve yüzey alanı değerlerinde önemli oranda artışlar kaydedilmektedir (Srasra vd. 1989; Kaviratna ve Pinnavaia 1994; Christidis vd. 1997; Noyan vd. 2007).

Asit aktivasyonunun etkisiyle örneklerin yüzey alanı değerleri 111 m²/gr'dan 146 m²/gr'a yükselerek doğal bentonite göre aktifleştirilmiş örneklerin yüzey alanında %32 oranında artış kaydedilmiştir. Ayrıca toplam por hacmi değerleri ise aktivasyona bağlı olarak 16.18 Å'dan 20.00 Å'a yükselmiş ve örneklerin por hacminde % 24 oranında artış göstermiştir.

Çizelge 4.3 Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerinin BET özgül yüzey alanı (m²/gr) ve toplam por çapı (Å) sonuçları.

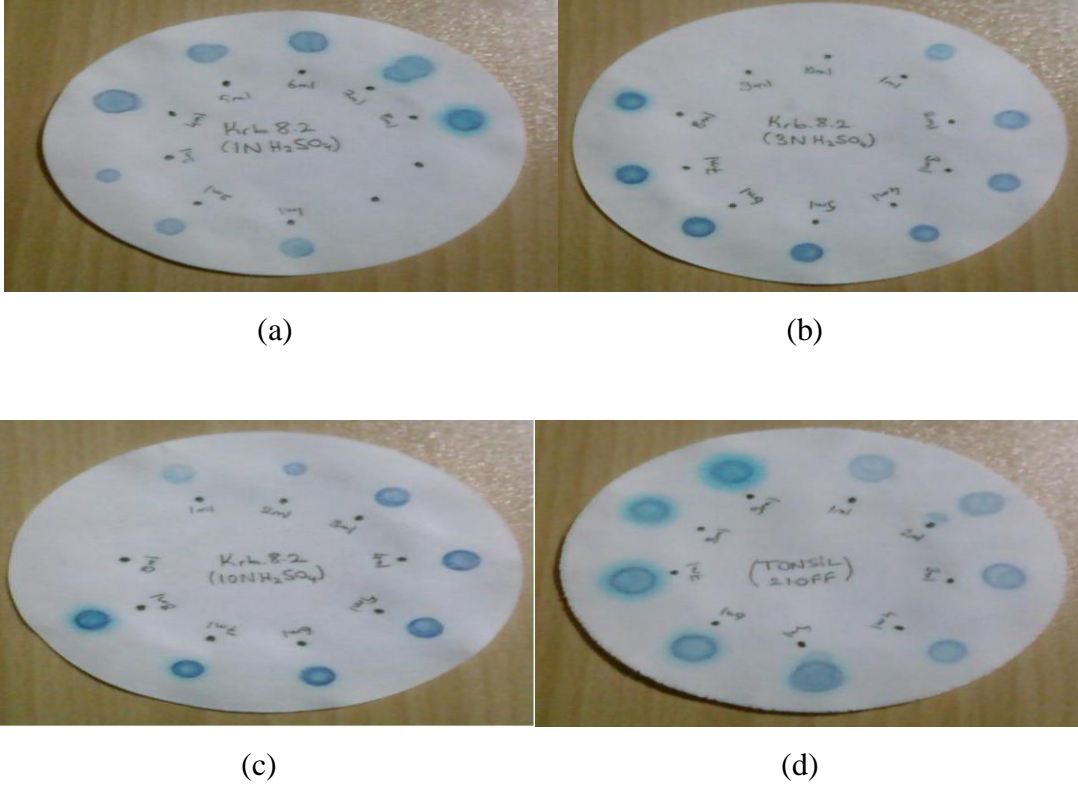
| | Doğal | 1N H ₂ SO ₄ | 3N H ₂ SO ₄ | 10N H ₂ SO ₄ | TONSİL 210 FF |
|--------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------|
| BET Yüzey alanı | 111 ± 0.5 | 137 ± 0.5 | 139 ± 0.5 | 146 ± 0.5 | 200 |
| Ortalama Por Çapı | 16.18 | 19.97 | 20.47 | 20.00 | 29.15 |

TONSİL 210 FF'e ait değerler ilgili firmadan temin edilmiştir.

4.1.4 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Sonuçları

Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerine ait katyon değişim kapasitesi (KDK) analizinde elde edilen renk hareleri resimleri Resim 4.1'de analiz sonuçları ise Çizelge 4.4'te verilmiştir. Kil minerallerinin tabakalar arasındaki bölgede tutulan değişebilen katyonların varlığı bentonitleri oluşturan simektitleri diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özelliklerden birisidir. Başta simektitler olmak üzere kil mineralleri bazı katyon ve anyonları adsorbe ederek onları değişebilen durumda tutarlar, bunlar değişebilen iyonlardır. KDK'nın %80'lik bölümünün kristal yapıdaki bazı katyonların yer değiştirmesi nedeniyle oluşan yük eksikliğinden, %20'lik bölümü ise kristal yapıdaki kil

tabakalarının kenarlarında bulunan kırılan bağlardan dolayı oluşan doymamış yüklerden kaynaklanmaktadır (Yıldız ve Kuşcu, 2007).



Resim 4.1 (a) Krb.8.2 1N H₂SO₄'le aktifleştirilen bentonite , (b) Krb.8.2 3N H₂SO₄'le aktifleştirilen bentonite , (c) Krb.8.2 10N H₂SO₄'le aktifleştirilen bentonite , (d) Tonsil 210 FF'e ait KDK analiz resimleri.

Çizelge 4.4 Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerinin katyon değişim kapasitesi (KDK) (meq/g) analiz sonuçları.

| | Doğal | 1N H ₂ SO ₄ | 3N H ₂ SO ₄ | 10N H ₂ SO ₄ | TONSİL 210 FF |
|------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------|
| KDK | 32.60 | 39.00 | 43.50 | 43.50 | 39.00 |

Doğal bentonite göre aktifleştirilmiş örneklerin KDK değerleri artmıştır. Ancak söz konusu artış 1N H₂SO₄'le aktifleştirilmiş örnekte yüksek oranda gerçekleşirken, artan asit konsantrasyonuna rağmen, 3N ve 10N asit konsantrasyonlarında aktifleştirilmiş örneklerin KDK değerleri aynı kalmıştır. Bentonitlerin aktivasyonu üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda aktivasyonunun etkisiyle meydana gelen simektit mineralinin

kristal yapı bozulması olayının sonucu olarak KDK değerlerinin değişmeyeceği veya azalabileceği belirtilmiştir (Track vd., 1994; Önal vd., 2002).

4.1.5 Yığın Yoğunluğu Sonuçları

Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerine ait yığın yoğunluğu sonuçları incelendiğinde, doğal bentonit örneğine göre aktifleştirilmiş örneklerin daha düşük yığın yoğunluğuna sahip olduğu ve artan asit konsantrasyonuyla ters orantılı olarak yığın yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmüştür (Çizelge 4.5). Artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak örneklerin yığın yoğunluğu değerlerindeki azalma aktivasyona bağlı olarak artan gözenek hacmiyle ilişkili olarak meydana gelmektedir. Sadece 10N asit konsantrasyonuyla aktifleştirilen örneğin yığın yoğunluğu değeri 3N asitle aktifleştirilen örneğe göre artmıştır. XRD ve kimyasal analiz sonuçlarında da belirtildiği gibi 10N asit konsantrasyonuyla aktifleştirme işlemi sonucunda bentonitin bileşimindeki amorf silis miktarının yükselmesine bağlı olarak aynı örneğin yığın yoğunluğu değeri de artmıştır.

Çizelge 4.5 Bentonit örneklerinin ve Tonsil 210 FF 'in yığın yoğunluğu (gr/lt) sonuçları.

| | Doğal | 1N H ₂ SO ₄ | 3N H ₂ SO ₄ | 10N H ₂ SO ₄ | TONSİL 210 FF |
|-----------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------|
| Yığın Yoğunluğu | 540 | 505 | 435 | 470 | 520 |

TONSİL 210 FF'e ait değerler ilgili firmadan temin edilmiştir.

4.1.6 Tane Boyutu Dağılımı Sonuçları

Bentonit örneklerine ait tane boyutu dağılımı analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelge 4.6'da D(10) değeri %10'luk bölümünün tane boyutunu, D(50) değeri bölümünün tane boyutunu ve D(90) değeri ise bölümünün tane boyutunun ilgili satırdaki değere eşit veya bu değerden dah küçük tane boyutuna sahip olduğunu ifade etmektedir. Örneklerin tane boyut dağılımları artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak aktifleştirilmiş örneklerin doğal örneklere göre daha büyük tane boyutuna sahip olduklarını göstermiştir. Aktifleştirilmiş örneklerin tane boyutunun yüksek oluşu aktivasyon sonucunda yeni kristal yapıyı oluşturan bileşenlerin kümelenme göstermeleri nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Diğer analiz sonuçlarında olduğu gibi 10N

asitle aktifleştirilmiş örneğin tane boyut değerleri diğer örneklerin sonuçlarıyla uyumsuz bir dağılım sergilemiştir.

Çizelge 4.6 Bentonit örneklerine ait tane boyutu dağılımı analiz sonuçları.

| | Doğal (μm) | 1N H ₂ SO ₄ (μm) | 3N H ₂ SO ₄ (μm) | 10N H ₂ SO ₄ (μm) |
|--------|----------------------------|--|--|---|
| D (10) | 3.548 | 4.148 | 5.603 | 2.399 |
| D (50) | 15.333 | 19.697 | 25.763 | 12.242 |
| D (90) | 40.230 | 52.930 | 59.603 | 38.135 |

4.1.7 Nem ve pH Deney Sonuçları

Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerine ait Nem ve pH deney sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde, artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak nem ve pH değerlerinin azaldığı görülmüştür. pH değerleri aktivasyona bağlı olarak örneklerin asidik bir bileşim kazanmaları nedeniyle azalmıştır.

Çizelge 4.7 Bentonit ve Tonsil 210 FF örneklerine ait nem ve pH deney sonuçları.

| | Doğal | 1N H ₂ SO ₄ | 3N H ₂ SO ₄ | 10N H ₂ SO ₄ | TONSİL 210 FF |
|-------------------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------|
| Nem oranı (2h, 110 °C) (%) | ~ 4,0 | ~ 3,4 | ~ 3,5 | ~ 3,2 | ~ 10 |
| pH (%10 süspansiyon) | ~ 5,0 | ~ 4,1 | ~ 3,3 | ~ 3,6 | 2,2 – 4,8 |

TONSİL 210 FF’e ait değerler ilgili firmadan temin edilmiştir.

4.2 Yağlara Uygulanan Analizler

Ağartma deneylerinde, Çiftçiler Yağ Sanayi’nden (Afyonkarahisar) alınan nötr ayçiçeği yağı kullanılmış olup nötr yağın özellikleri Çizelge 4.8’de görülmektedir.

Çizelge 4.8 Nötr yağın kompozisyonu.

| Parametre | Ölçülen değerler |
|----------------------------------|------------------|
| Serbest yağ asiti (%) | 0,090 |
| Peroksit (meqO ₂ /kg) | 11,20 |
| Renk | |
| Lovibond Red 5 ¼" | 4,1 |
| Lovibond Yellow 5 ¼" | 70,0 |

4.2.1 Renk Tayini Analiz Sonuçları

85 °C ve 110 °C’de reaksiyon sıcaklıklarında, %0.5, %1.0 ve %1.5 ağartma toprağı dozajında, 15dak, 30dak ve 45dak ağartma sürelerinde ve değişik asit konsantrasyonlarına bağılı olarak gerçekleştirilen ağartma testlerinde, ağartma testleri gerçekleştirilmiş ve yağın Lovibond sarı renk değışimi Çizelge 4.9 ve 4.10’da, Lovibond kırmızı renk değışimi ise Çizelge 4.11 ve 4.12’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın Lovibond sarısı rengine etkisi (Ağartma sıcaklığı: 85°C).

| | | % 0.5 | | | % 1.0 | | | % 1.5 | | |
|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ağartma Toprağı | Nötr yağ | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak |
| 1N H ₂ SO ₄ | 70 | 25 | 32 | 25 | 19 | 20 | 20 | 20 | 24 | 21 |
| 3N H ₂ SO ₄ | 70 | 22 | 22 | 19 | 16 | 14 | 19 | 18 | 19 | 19 |
| 10N H ₂ SO ₄ | 70 | 26 | 28 | 25 | 21 | 22 | 20 | 24 | 25 | 32 |
| TONSİL 210 FF | 70 | 21 | 23 | 21 | 22 | 16 | 21 | 24 | 24 | 28 |

Çizelge 4.10 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın Lovibond sarısı rengine etkisi (Ağartma sıcaklığı: 110°C).

| | | % 0.5 | | | % 1.0 | | | % 1.5 | | |
|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ağartma Toprağı | Nötr yağ | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak |
| 1N H ₂ SO ₄ | 70 | 19 | 20 | 19 | 18 | 24 | 20 | 20 | 25 | 25 |
| 3N H ₂ SO ₄ | 70 | 14 | 13 | 13 | 19 | 32 | 19 | 20 | 19 | 20 |
| 10N H ₂ SO ₄ | 70 | 18 | 14 | 14 | 21 | 32 | 26 | 28 | 30 | 28 |
| TONSİL 210 FF | 70 | 20 | 23 | 23 | 23 | 22 | 22 | 22 | 23 | 23 |

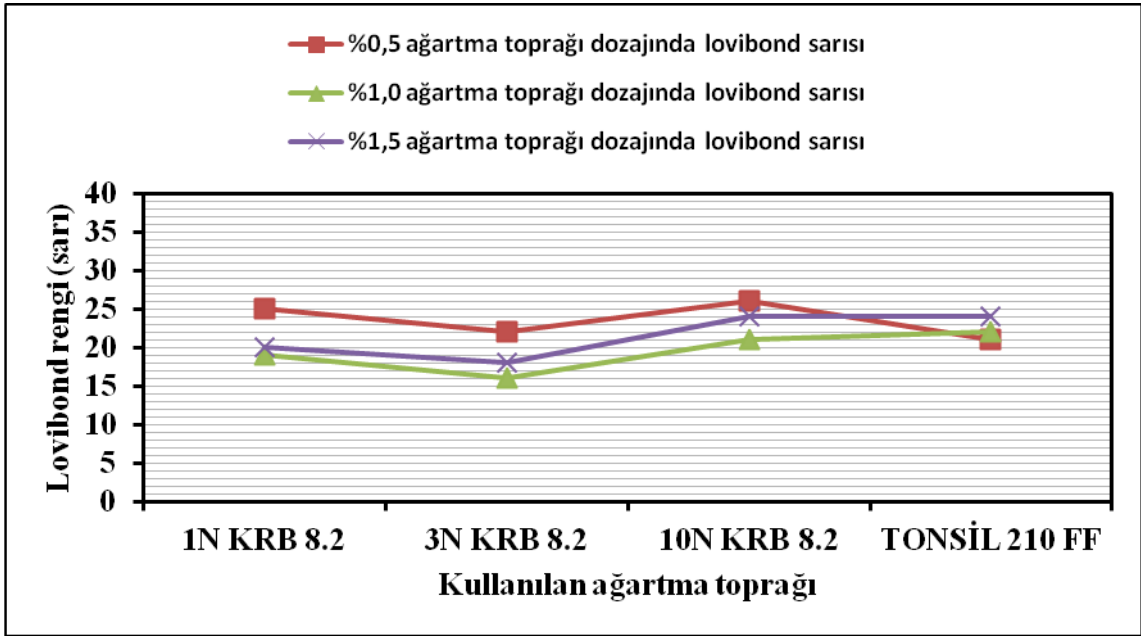
Çizelge 4.11 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın Lovibond kırmızısı rengine etkisi (Ağartma sıcaklığı: 85 °C).

| | | % 0.5 | | | % 1.0 | | | % 1.5 | | |
|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ağartma Toprağı | Nötr yağ | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak |
| 1N H ₂ SO ₄ | 4.1 | 1.9 | 2.0 | 1.8 | 1.7 | 1.8 | 1.8 | 1.6 | 1.9 | 1.8 |
| 3N H ₂ SO ₄ | 4.2 | 1.8 | 1.9 | 1.7 | 1.7 | 1.4 | 2.1 | 1.9 | 1.8 | 1.7 |
| 10N H ₂ SO ₄ | 4.1 | 1.9 | 1.9 | 2.0 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.8 | 1.8 | 2.2 |
| TONSİL 210 FF | 4.3 | 1.7 | 2.0 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 1.8 | 1.9 | 1.9 |

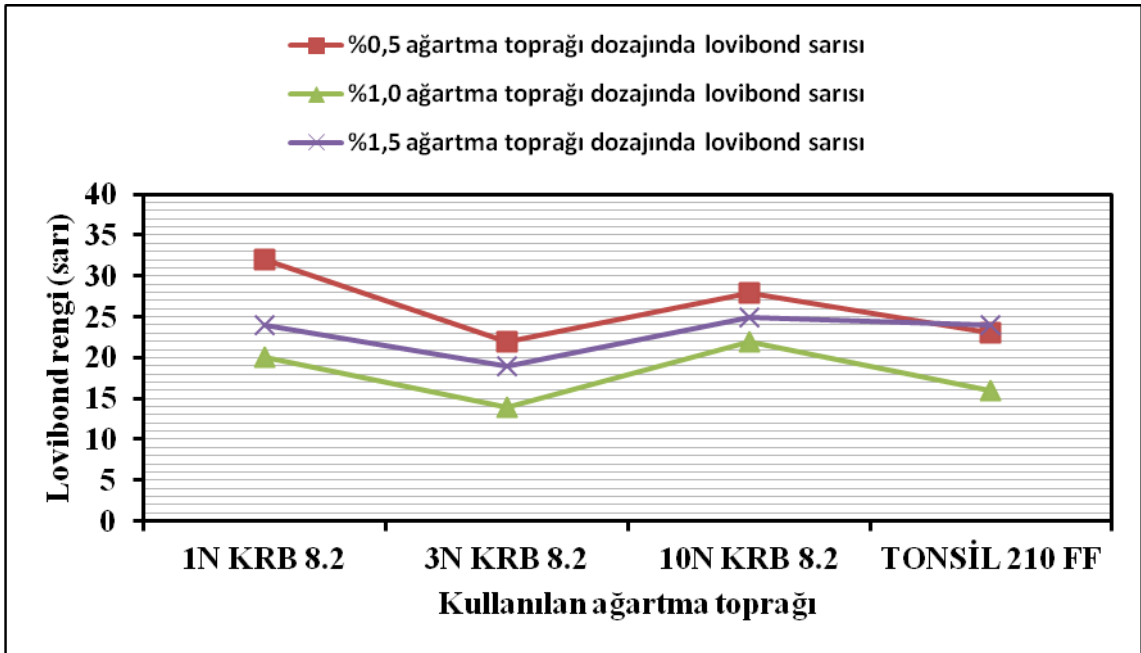
Çizelge 4.12 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın Lovibond kırmızısı rengine etkisi (Ağartma sıcaklığı: 110 °C).

| | | % 0.5 | | | % 1.0 | | | % 1.5 | | |
|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ağartma Toprağı | Nötr yağ | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak |
| 1N H ₂ SO ₄ | 4,2 | 1,7 | 2,0 | 1,8 | 2,1 | 2,0 | 2,0 | 1,8 | 2,4 | 2,3 |
| 3N H ₂ SO ₄ | 4,1 | 1,7 | 1,7 | 1,8 | 2,1 | 2,8 | 2,2 | 2,2 | 2,3 | 2,1 |
| 10N H ₂ SO ₄ | 4,1 | 1,9 | 1,8 | 1,7 | 1,9 | 2,3 | 2,2 | 2,6 | 2,4 | 2,4 |
| TONSİL 210 FF | 4,2 | 1,8 | 2,1 | 2,1 | 2,3 | 2,1 | 2,0 | 2,3 | 2,5 | 2,2 |

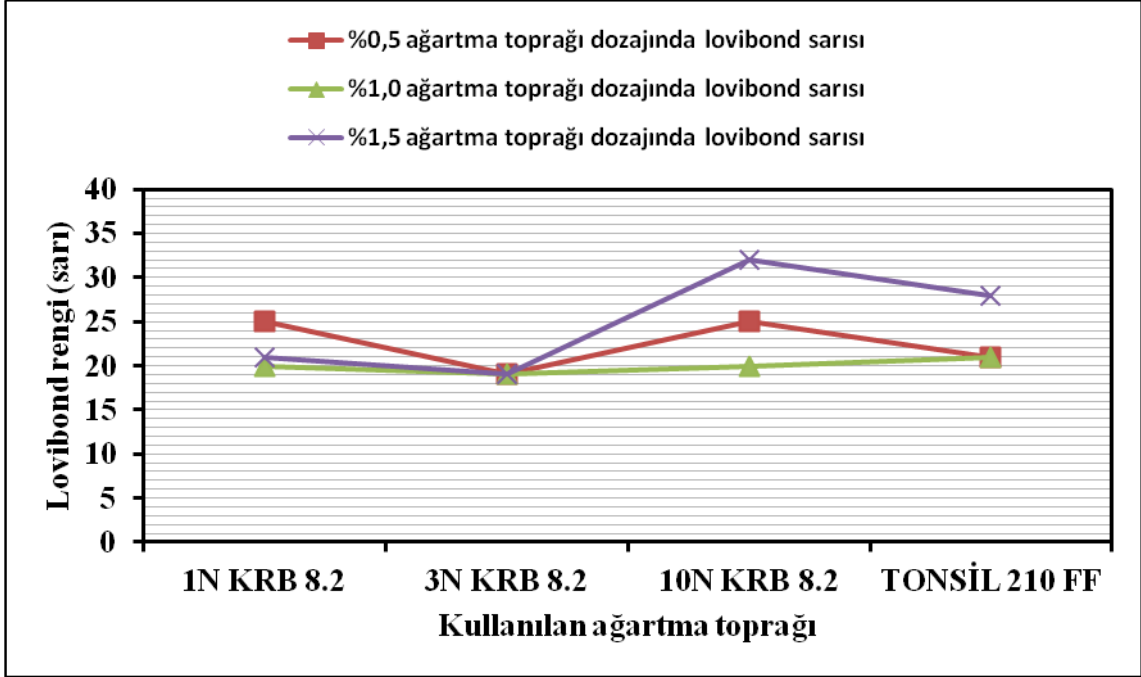
85 °C ve 110 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen ağartma testlerinde ; kullanılan ağartma topraklarının dozajına karşı yağın Lovibond rengi (sarı) ve Lovibond rengi (kırmızı)'nin değişimi grafikleri Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



(a) 15 dakika ağartma süresi.

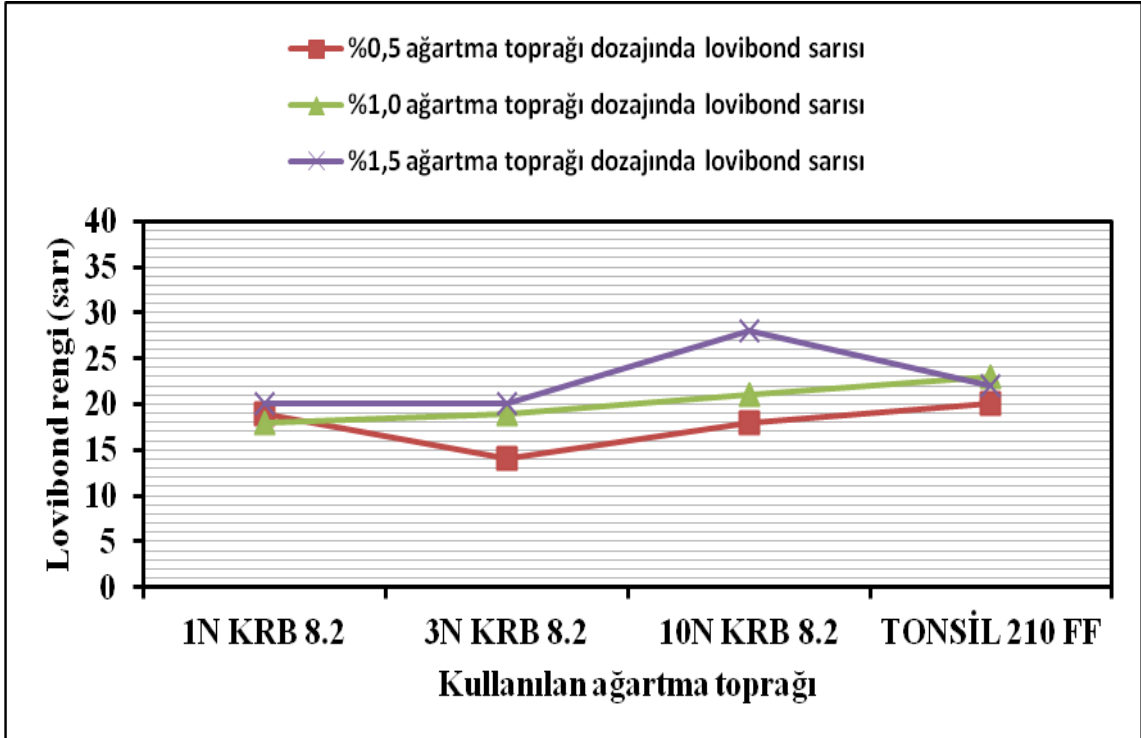


(b) 30 dakika ağartma süresi.

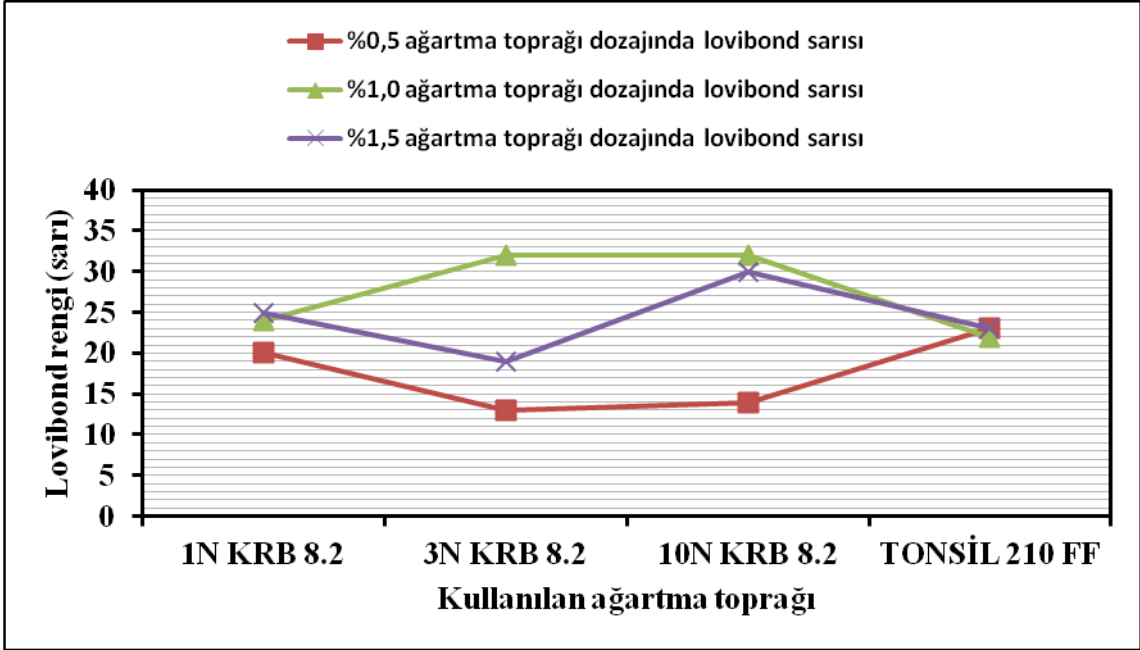


(c) 45 dakika ağartma süresi.

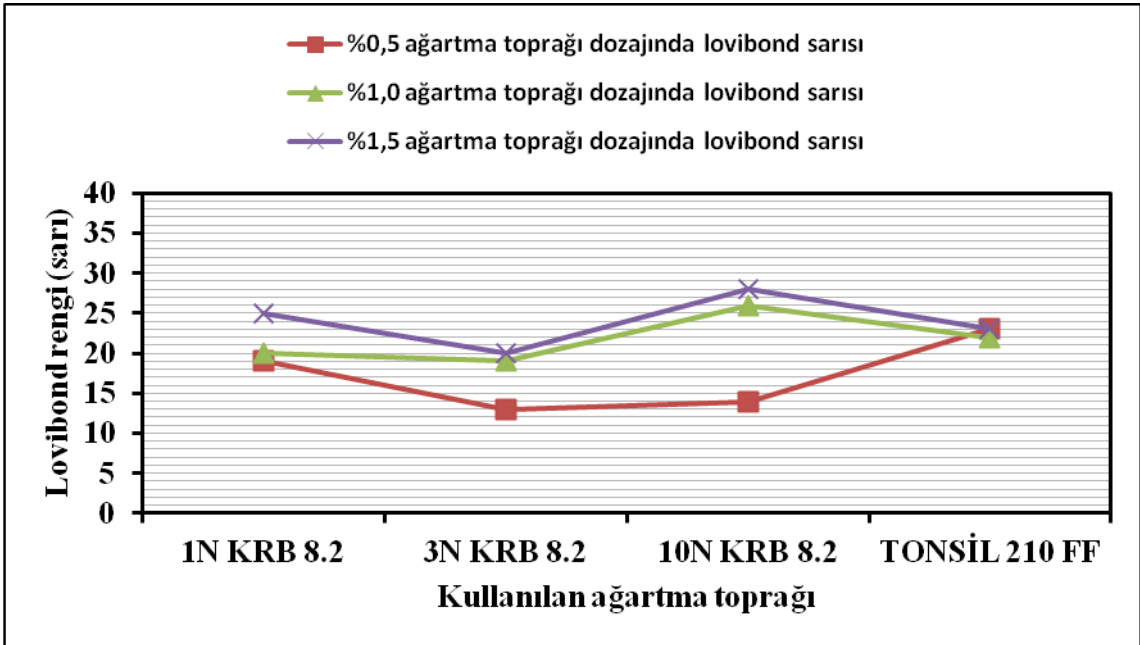
Şekil 4.2 85 °C ağartma sıcaklığında; (a) 15 dakika ağartma süresi, (b) 30 dakika ağartma süresi, (c) 45 dakika ağartma süresinde yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın Lovibond rengi (sarı) değişimi grafiğı.



(a) 15 dakika ağartma süresi.

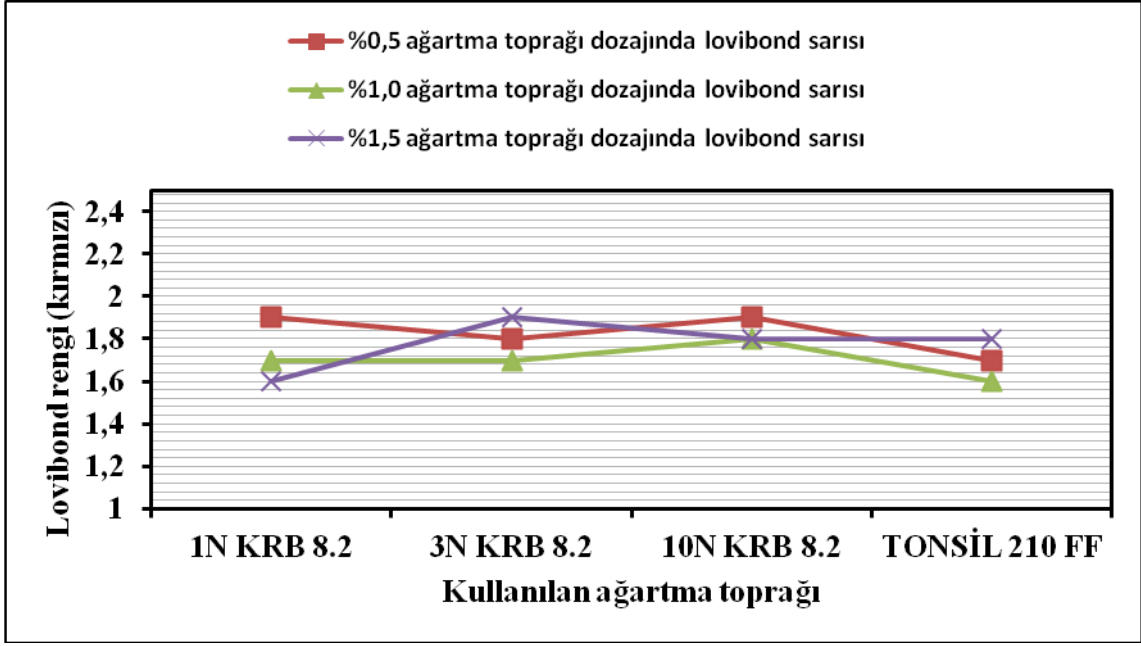


(b) 30 dakika ağartma süresi.

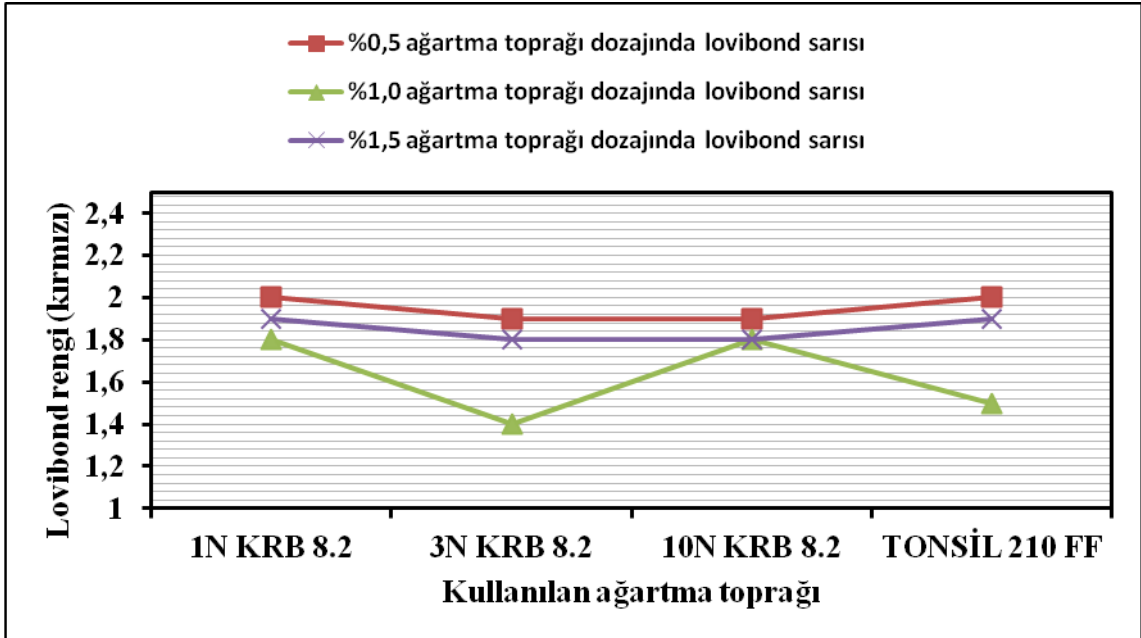


(c) 45 dakika ağartma süresi.

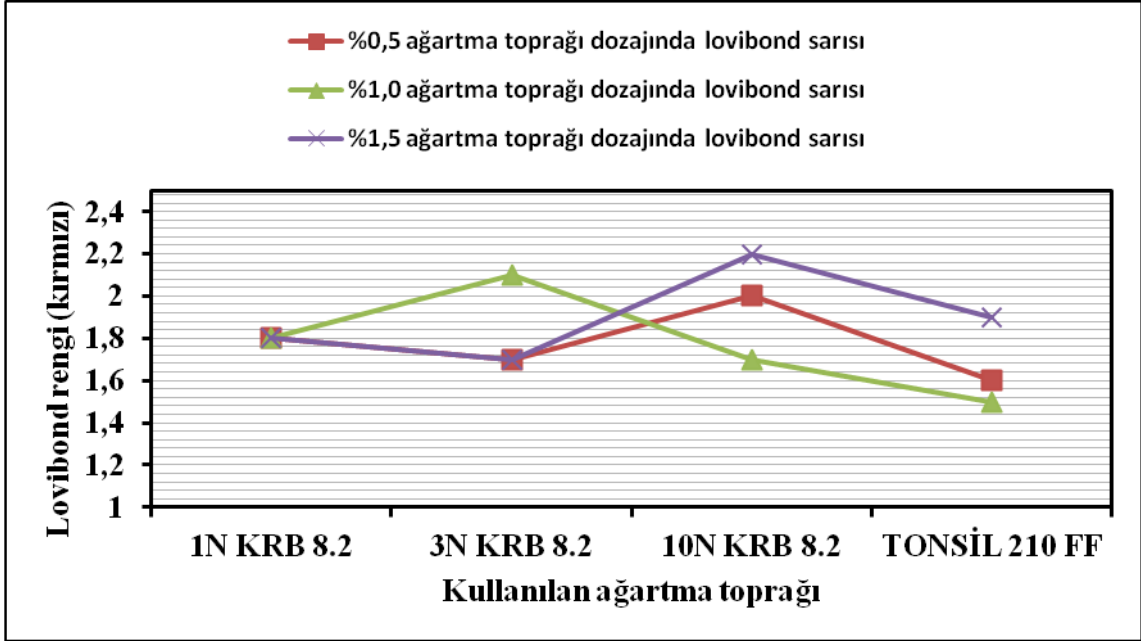
Şekil 4.3 110 °C ağartma sıcaklığında; (a) 15 dakika ağartma süresi, (b) 30 dakika ağartma süresi, (c) 45 dakika ağartma süresinde yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın Lovibond rengi (sarı) değişimi grafiğı.



(a) 15 dakika ağartma süresi.

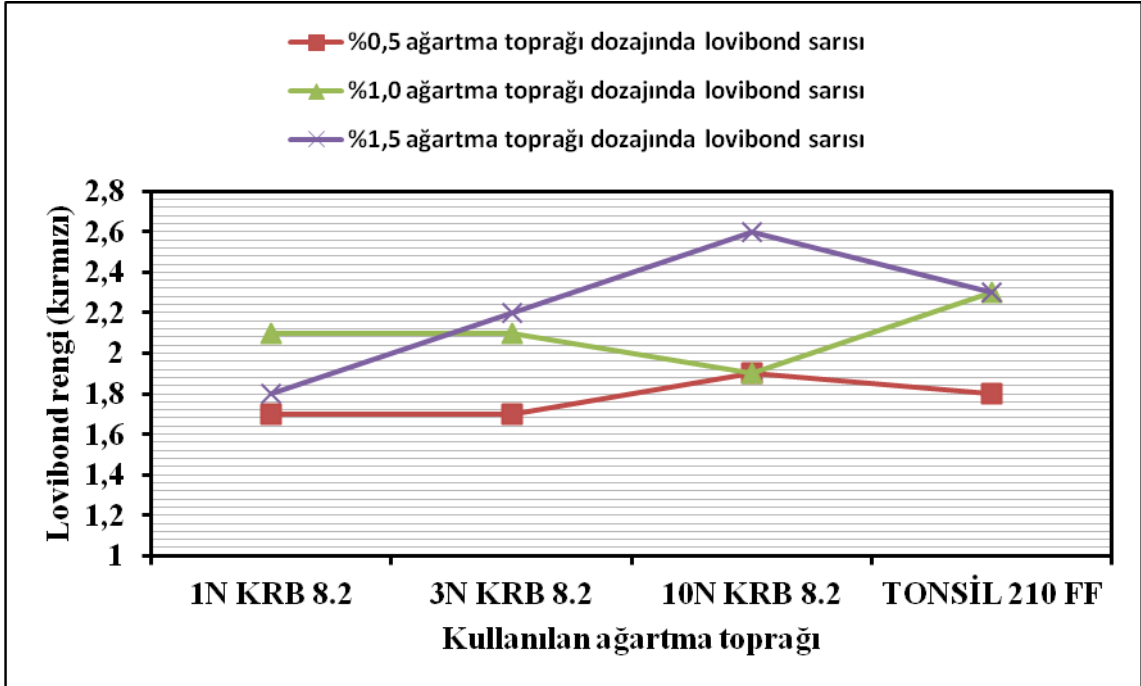


(b) 30 dakika ağartma süresi.

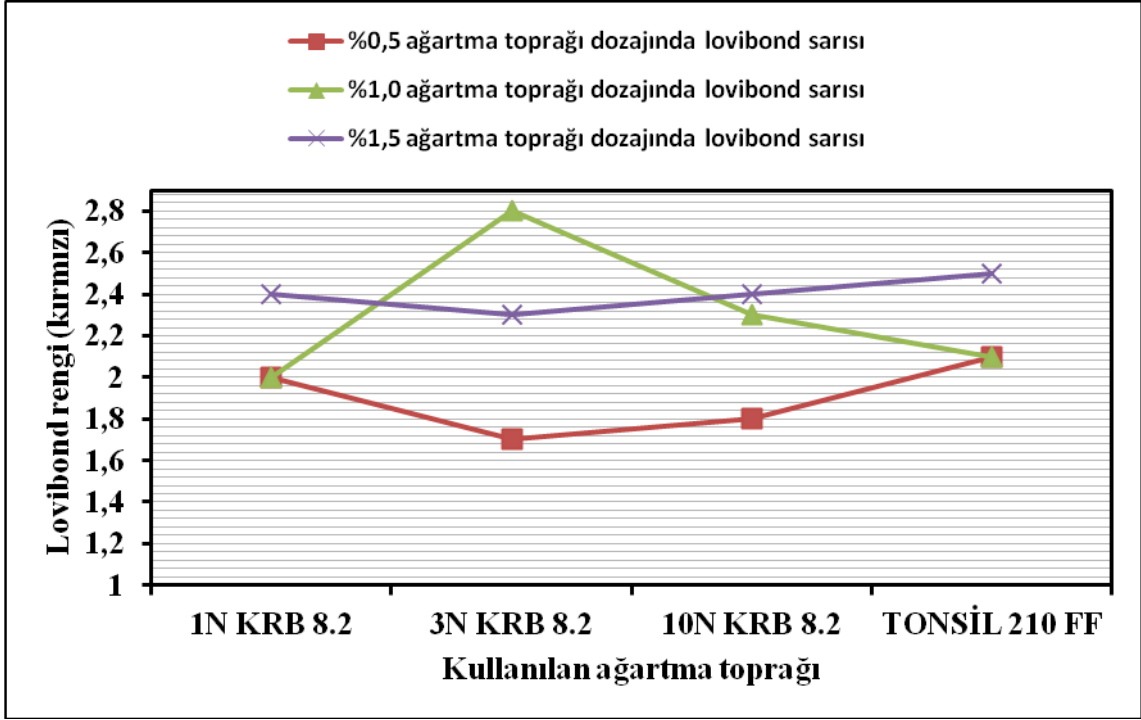


(c) 45 dakika ağartma süresi.

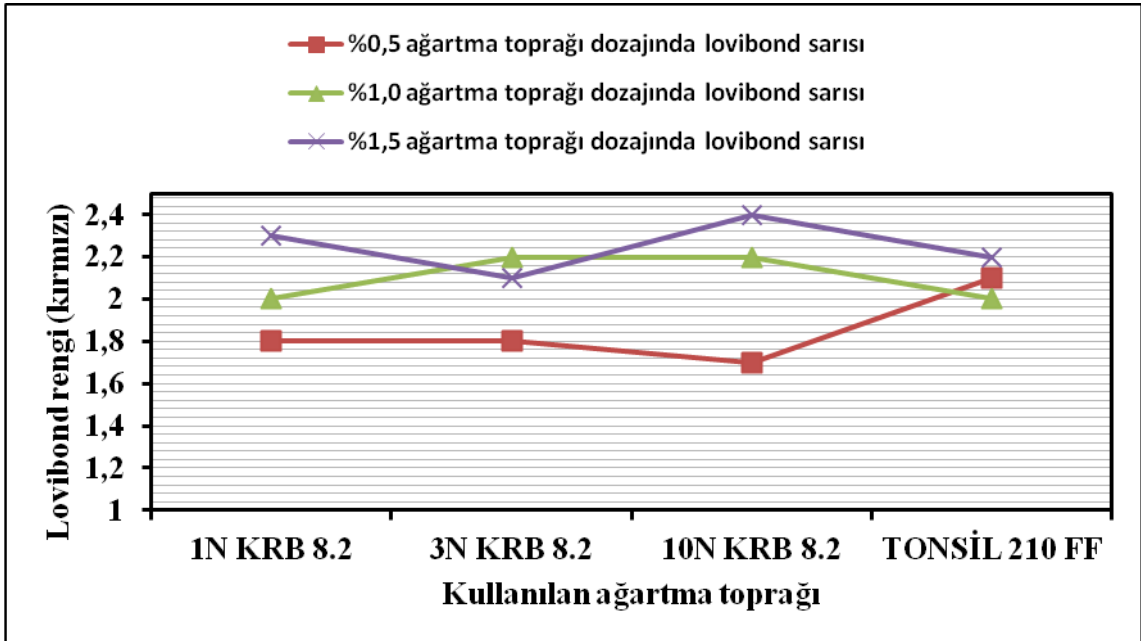
Şekil 4.4 85 °C ağartma sıcaklığında; (a) 15 dakika ağartma süresi, (b) 30 dakika ağartma süresi, (c) 45 dakika ağartma süresinde yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın Lovibond rengi (kirmızı) değişimi grafiğı.



(a) 15 dakika ağartma süresi.



(b) 30 dakika ağartma süresi.



(c) 45 dakika ağartma süresi.

Şekil 4.5 110 °C ağartma sıcaklığında; (a) 15 dakika ağartma süresi, (b) 30 dakika ağartma süresi, (c) 45 dakika ağartma süresinde yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın Lovibond rengi (kırmızı) değişimi grafiğı.

Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 incelendiğinde; ayçiçeği yağının renginin açılmasında 1N H₂SO₄'le ve 10N H₂SO₄ 'le aktifleştirilmiş olan Krb.8.2. kodlu bentonit örneklerinin sergilediği performansın, diğer ağartma toprağına nazaran oldukça düşük olduğu görülmektedir. Dozaj ve ağartma süresi artışının ağartma üzerine önemli bir etkisi yoktur. 15 dakikalık bir ağartma işleminden sonra, ağartma süresinin gerek Lovibond sarısı gerekse Lovibond kırmızısı renklerinin açılmasına önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu durum ağartma işleminin ilk 15 dakika içinde dengeye ulaştığını yani renk verici pigmentlerin kısa sürede adsorplandığını göstermektedir.

Şekil 4.2 ve Şekil 4.4 incelendiğinde; 3N H₂SO₄ 'le aktifleştirilmiş olan Krb.8.2. kodlu bentonit örneği ile yapılan ağartma testlerinde , sarı ve kırmızı rengin açılmasında, hem ağartma süresinin hem de ağartma toprağı dozajının etkili olduğu tespit edilmiştir. Dozajın ve sürenin renk derişimi üzerine en belirgin etkisi 3N H₂SO₄'le aktifleştirilmiş olan bentonit örneğinde, 85°C'de yapılan ağartma işlemlerinde %0.5 ve %1.0 ağartma toprağı dozajında daha belirgin olarak görülmektedir. Ağartma sıcaklığındaki artışla beraber 3N H₂SO₄'le aktifleştirilmiş olan bentonit örneğinin performansında görülen düşüş dikkat çekici bir durumdur. Bu durum ağartma sıcaklığındaki artışın oksidasyonla renk kararmasına sebep olduğunu göstermektedir.

Ticari toprak olan Tonsil 210 FF'le karşılaştırıldığında, aynı şartlarda elde edilen minimum renk derişimlerinin eşdeğer düzeyde olması ve hatta 85°C'de yapılan ağartma testlerinde 3N H₂SO₄ 'le aktifleştirilmiş olan bentonitin yüksek performans göstermesi, ağartma gücü açısından tatmin edicidir.

Tonsil 210 FF ile 85 °C ve 110 °C'de yapılan ağartma deneylerinde, sıcaklık, ağartma süresi ve dozaj artışının Tonsil 210 FF'in ağartma gücü üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Ağartma işleminin ekonomisi ve sanayi uygulamaları esas alınarak 15 dakikalık bir ağartma süresi ve %0,5 ağartma toprağı dozajı için 85 ve 110⁰C sıcaklıklarda yapılan ağartma işlemlerinden sonra 1N, 3N ve 10N H₂SO₄ 'le aktifleştirilmiş olan Krb.8.2. kodlu bentonit numunelerinin ağartma performansları ticari ağartma toprağı olan Tonsil

210 FF'le karşılaştırılmıştır. (Şekil 4.2 (a), Şekil 4.3 (a), Şekil 4.4 (a) , Şekil 4.5 (a)) 110°C'de 3N H₂SO₄'le aktifleştirilmiş bentonitle elde edilen ağartma performansı, aynı bentonit de 85°C'de daha da artarak Tonsil 210 FF düzeyine ulaşmış ve hatta bazı durumlarda bu ticari ağartma toprağını da geçmiştir. Dozaj ve süre 2 katına çıkarıldığında ise, 3N H₂SO₄ 'le aktifleştirilmiş bentonit ile daha yüksek bir performans yakalanmıştır.

Sabit sıcaklıkta 85°C'de, sabit ağartma toprağı dozajı %1,0'le yapılan çalışmalarda, zamanın 30 dakikaya kadar arttırıldığında renk açılmasında minimum (en açık renk) değerler elde edilmiştir. Bu da ağartma sırasında gerçekleşen pigment adsorpsiyonu olayının artan temas süresiyle artmasındandır. Ama bir noktadan sonra (30 dak.) renk kararması olmuştur. Ağartmayı etkileyen bazı negatif faktörler bazı pigmentlerin oksidasyonu ve okside olmuş pigmentlerin stabilizasyonu sonucu rengin kararması olarak bildirilmiştir (Ertürk 1999).

Ağartma testlerinden elde edilen tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, 3N H₂SO₄ asit konsantrasyonunda aktifleştirilmiş %1.0 ağartma toprağı dozajı kullanılarak, 30 dak. ağartma süresinde ve 85 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma testinde yağın hem sarı ve hem de kırmızı renk değerleri en uygun sonuçlara sahip olup, söz konusu şartlarda Tonsil 210 FF örneğinin sonuçlarına göre de daha düşük renk değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.2 (b), Şekil 4.4 (b))

4.2.2 Serbest Yağ Asidi Analiz Sonuçları

85 °C ve 110 °C'de reaksiyon sıcaklıklarında, %0.5, %1.0 ve %1.5 ağartma toprağı dozajında, 15dak, 30dak ve 45dak ağartma sürelerinde ve değişik asit konsantrasyonlarına bağlı olarak gerçekleştirilen ağartma testlerinde, yağın serbest yağ asidi oranı değişimi Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'de gösterilmiştir.

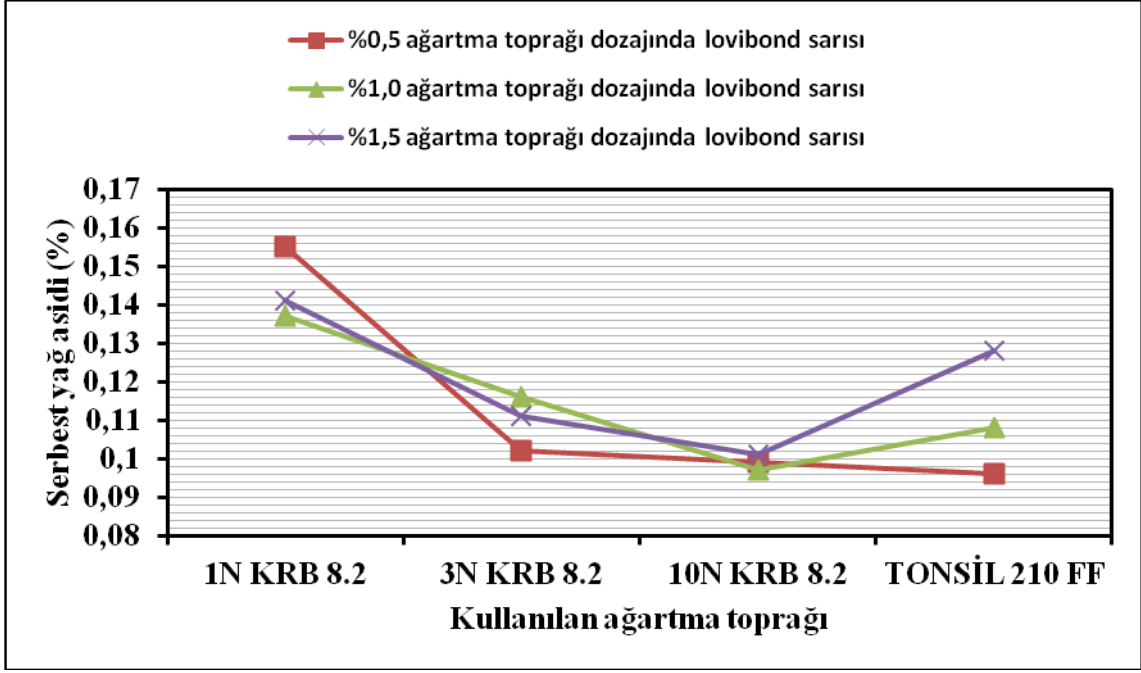
Çizelge 4.13 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın serbest yağ asidi oranına (%) etkisi (Ağartma sıcaklığı: 85⁰C).

| | | % 0.5 | | | % 1.0 | | | % 1.5 | | |
|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ağartma Toprağı | Nötr yağ | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak |
| 1N H ₂ SO ₄ | 0,089 | 0,155 | 0,128 | 0,121 | 0,137 | 0,129 | 0,159 | 0,141 | 0,126 | 0,130 |
| 3N H ₂ SO ₄ | 0,096 | 0,102 | 0,108 | 0,112 | 0,116 | 0,101 | 0,114 | 0,111 | 0,122 | 0,116 |
| 10N H ₂ SO ₄ | 0,090 | 0,099 | 0,093 | 0,095 | 0,097 | 0,098 | 0,108 | 0,101 | 0,106 | 0,094 |
| TONSİL 210 FF | 0,093 | 0,096 | 0,101 | 0,092 | 0,108 | 0,110 | 0,116 | 0,128 | 0,124 | 0,132 |

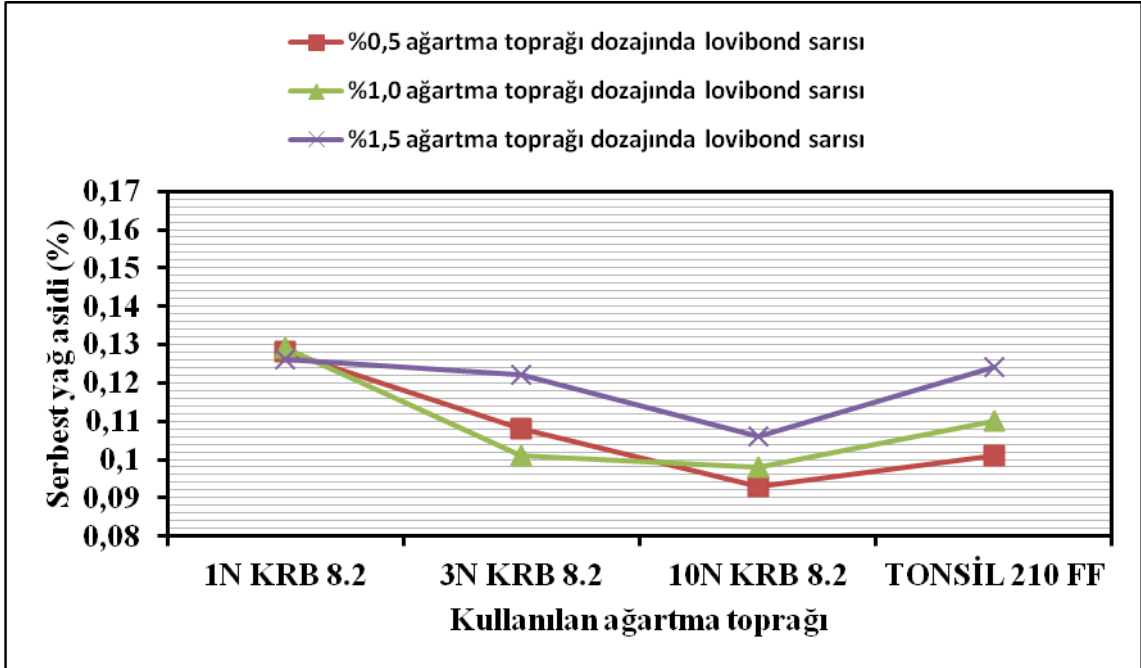
Çizelge 4.14 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın serbest yağ asidi oranına (%) etkisi (Ağartma sıcaklığı: 110⁰C).

| | | % 0.5 | | | % 1.0 | | | % 1.5 | | |
|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ağartma Toprağı | Nötr yağ | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak |
| 1N H ₂ SO ₄ | 0,098 | 0,112 | 0,121 | 0,119 | 0,113 | 0,131 | 0,122 | 0,122 | 0,146 | 0,160 |
| 3N H ₂ SO ₄ | 0,100 | 0,114 | 0,095 | 0,127 | 0,131 | 0,170 | 0,167 | 0,157 | 0,137 | 0,176 |
| 10N H ₂ SO ₄ | 0,110 | 0,115 | 0,109 | 0,111 | 0,127 | 0,136 | 0,157 | 0,160 | 0,162 | 0,169 |
| TONSİL 210 FF | 0,096 | 0,128 | 0,139 | 0,152 | 0,156 | 0,162 | 0,146 | 0,173 | 0,168 | 0,161 |

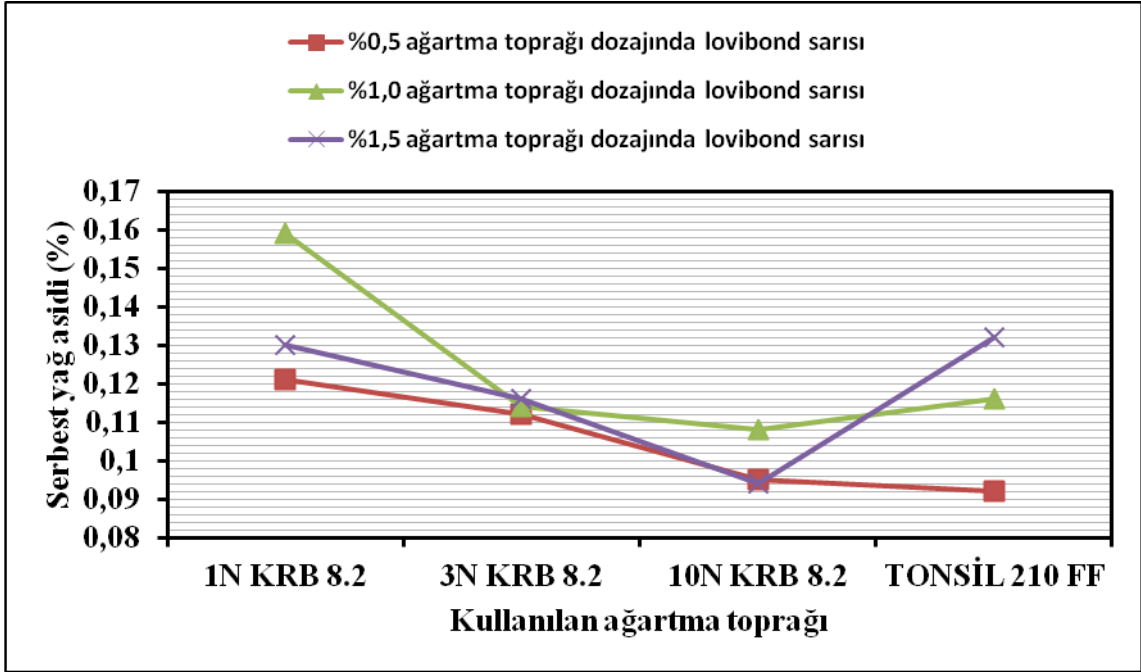
85⁰C ve 110⁰C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen ağartma testlerinde ; kullanılan ağartma topraklarının dozajına karşı yağın serbest yağ asidi oranının değişimi grafikleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



(a) 15 dakika ağartma süresi.

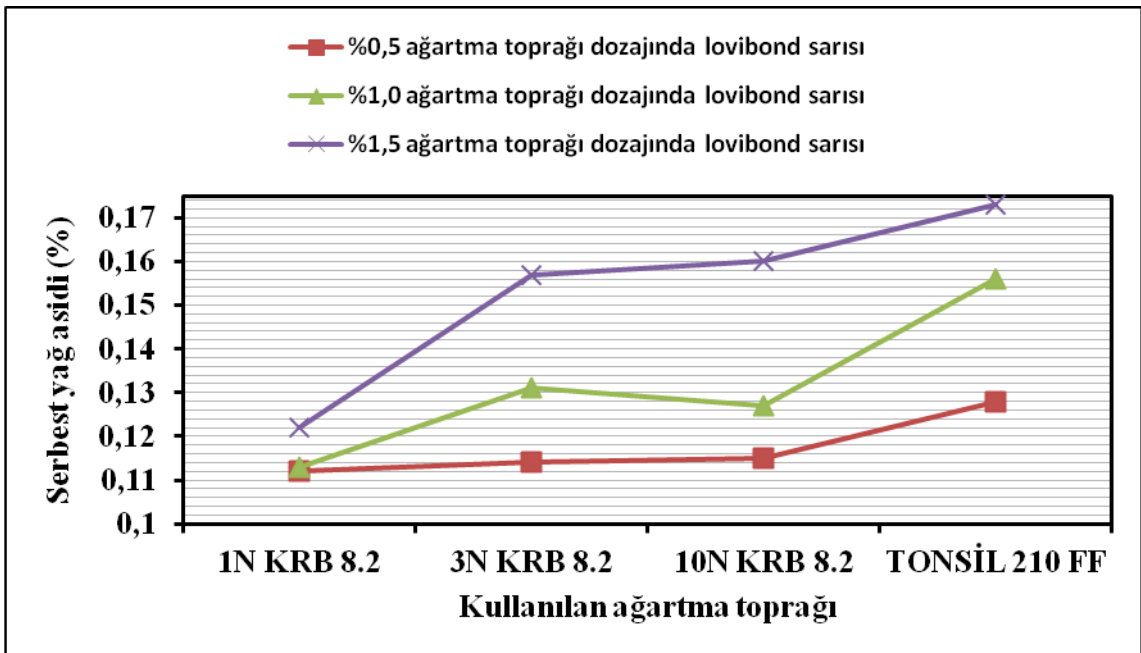


(b) 30 dakika ağartma süresi.

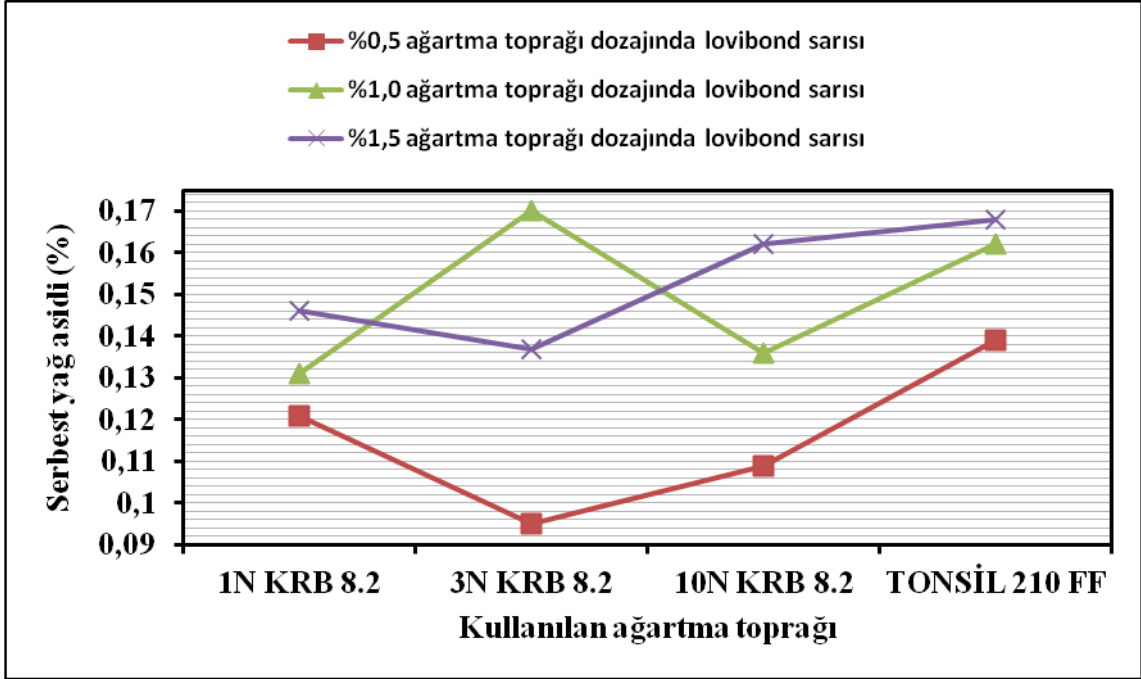


(c) 45 dakika ağartma süresi.

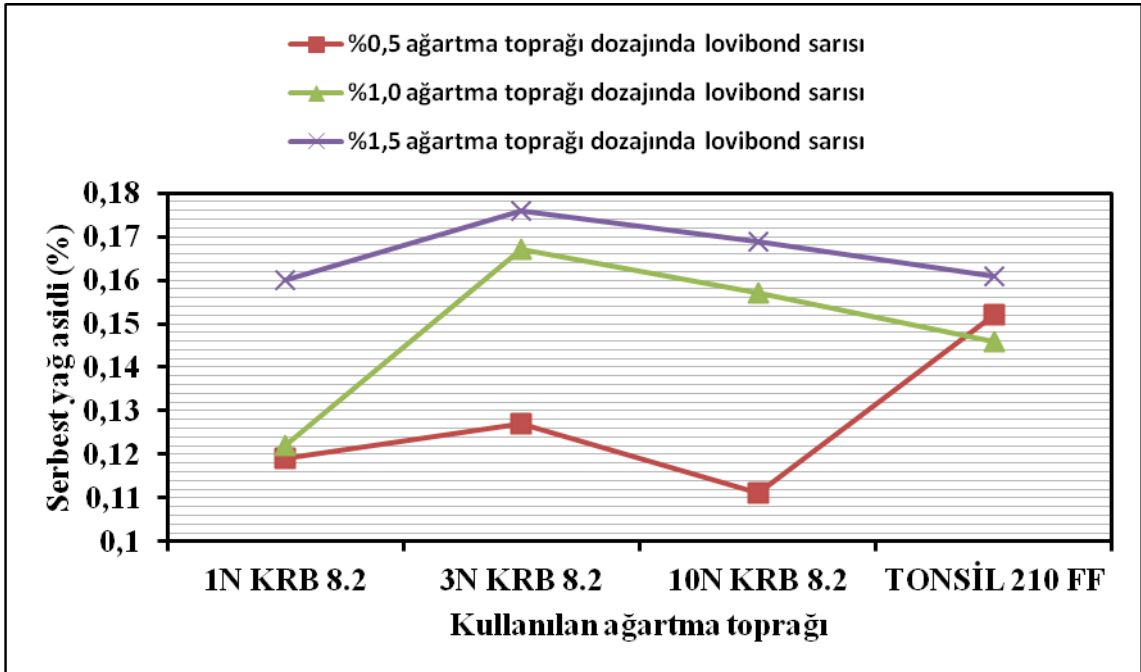
Şekil 4.6 85 °C ağartma sıcaklığında; (a) 15 dakika ağartma süresi, (b) 30 dakika ağartma süresi, (c) 45 dakika ağartma süresinde yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın serbest yağ asidi oranı değişimi grafiğı.



(a) 15 dakika ağartma süresi.



(b) 30 dakika ağartma süresi.



(c) 45 dakika ağartma süresi.

Şekil 4.7 110 °C ağartma sıcaklığında; (a) 15 dakika ağartma süresi, (b) 30 dakika ağartma süresi, (c) 45 dakika ağartma süresinde yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın serbest yağ asidi oranı değişimi grafiğı.

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 incelendiğinde; serbest yağ asidi değerlerinin, değişen reaksiyon sıcaklığı, ağartma toprağı dozajı ve ağartma süresine bağlı olarak farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu farklılıklar oksidasyon tepkimelerinin varlığını göstermektedir. 1N, 3N ve 10N H₂SO₄'le aktifleştirilen bentonit örnekleri ile yapılan ağartma testlerinde ayçiçeğı yağının serbest yağ asidi değerlerinin, Tonsil 210 FF 'le yapılan ağartma testlerine nazaran daha az değişim sergilediği, Tonsil 210 FF 'le yapılan ağartma testleri sonucunda ayçiçeğı yağının serbest yağ asidi değerlerinin, artan ağartma süresi ve dozajıyla birlikte genel olarak artış gösterdiği görülmektedir. Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi; 1N, 3N ve 10N H₂SO₄'le aktifleştirilen bentonit örneklerinin pH değeri sırasıyla 4.1, 3.3 ve 3.6 olup; Tonsil 210 FF 'in pH değerine (2,2 – 4,8) oldukça yakındır. Bunun yanında Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi; 1N, 3N ve 10N H₂SO₄'le aktifleştirilen bentonit örneklerinin yığın yoğunlukları (505, 435, 470 g/l), Tonsil 210 FF 'in yığın yoğunluğuna (520 g/l) oldukça yakındır.

Asitle aktifleştirme işlemi sonucu oluşan bentonit örneklerinin asitliğindeki artışa bağlı olarak serbest yağ asitleri değerinde artış olması beklenildiği gibidir (Ertürk 1999). Toprakla yağın temas süresinin artması yağ asitlerinin oluşumunun artmasına sebep olmuştur. Aynı zamanda ağartma toprağı dozajının artmasıyla da serbest yağ asitleri değerinde artış olmuştur.

4.2.3 Peroksit Sayısı Analiz Sonuçları

85 °C ve 110 °C'de reaksiyon sıcaklıklarında, %0.5, %1.0 ve %1.5 ağartma toprağı dozajında, 15dak, 30dak ve 45dak ağartma sürelerinde ve değişik asit konsantrasyonlarına bağlı olarak gerçekleştirilen ağartma testlerinde, yağın peroksit sayısı değerlerinin değişimi Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da gösterilmiştir.

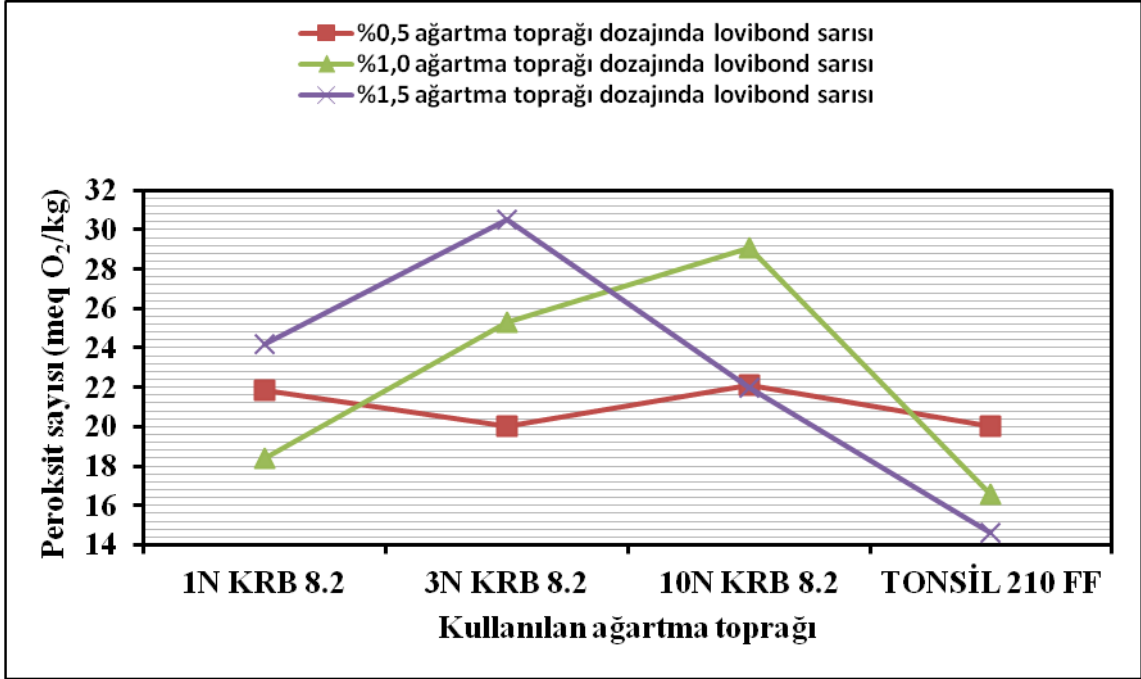
Çizelge 4.15 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın peroksit sayısı değerlerine (meq O₂/kg) etkisi (Ağartma sıcaklığı: 85 °C).

| | | % 0.5 | | | % 1.0 | | | % 1.5 | | |
|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ağartma Toprağı | Nötr yağ | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak |
| 1N H ₂ SO ₄ | 11,20 | 21,84 | 14,28 | 14,79 | 18,39 | 18,16 | 21,41 | 24,19 | 20,76 | 28,59 |
| 3N H ₂ SO ₄ | 18,06 | 20,03 | 21,50 | 22,13 | 25,27 | 23,18 | 26,49 | 30,52 | 26,17 | 29,08 |
| 10N H ₂ SO ₄ | 17,83 | 22,14 | 29,01 | 33,51 | 29,11 | 23,09 | 26,72 | 22,00 | 28,32 | 27,09 |
| TONSİL 210 FF | 20,57 | 20,03 | 21,18 | 19,08 | 16,54 | 17,13 | 16,02 | 14,65 | 12,79 | 10,14 |

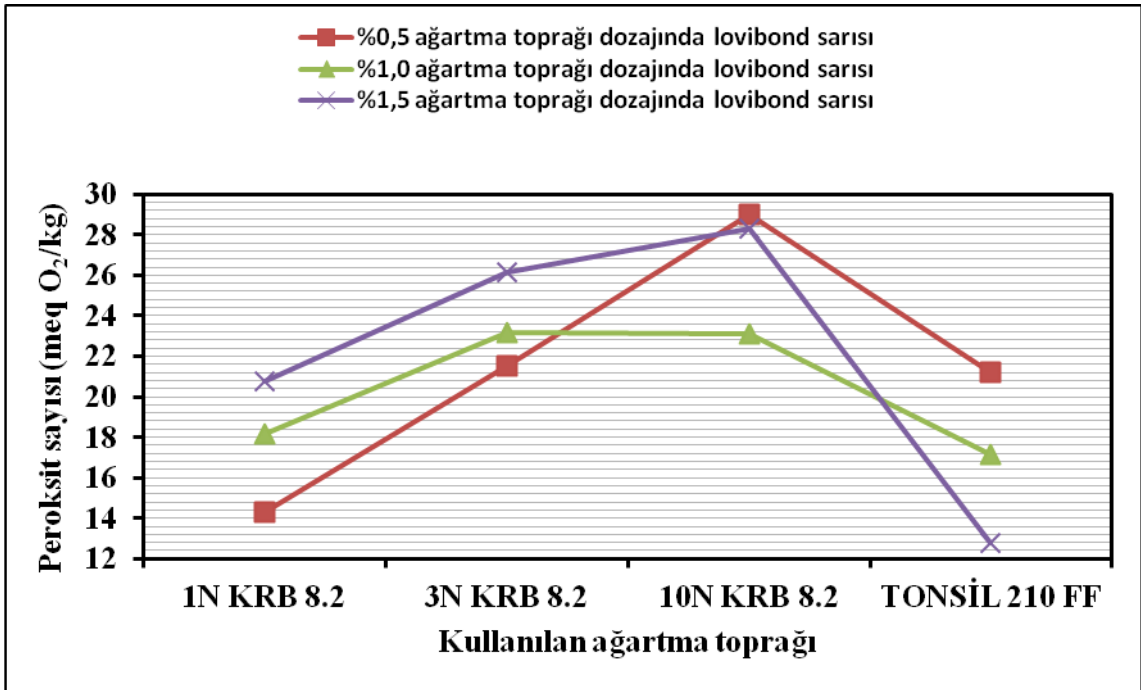
Çizelge 4.16 Ağartma toprağı dozajının ve ağartma süresinin yağın peroksit sayısı değerlerine (meq O₂/kg) etkisi (Ağartma sıcaklığı: 110 °C).

| | | % 0.5 | | | % 1.0 | | | % 1.5 | | |
|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ağartma Toprağı | Nötr yağ | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak | 15 dak | 30 dak | 45 dak |
| 1N H ₂ SO ₄ | 24,83 | 27,34 | 35,55 | 34,18 | 38,26 | 40,27 | 40,88 | 35,51 | 39,22 | 37,83 |
| 3N H ₂ SO ₄ | 33,21 | 44,66 | 48,28 | 51,13 | 47,00 | 41,92 | 47,58 | 50,19 | 57,20 | 53,04 |
| 10N H ₂ SO ₄ | 35,19 | 42,00 | 50,21 | 43,86 | 40,67 | 43,89 | 48,18 | 44,54 | 40,27 | 49,88 |
| TONSİL 210 FF | 43,24 | 45,07 | 47,22 | 40,83 | 42,49 | 34,12 | 32,00 | 30,26 | 28,73 | 27,17 |

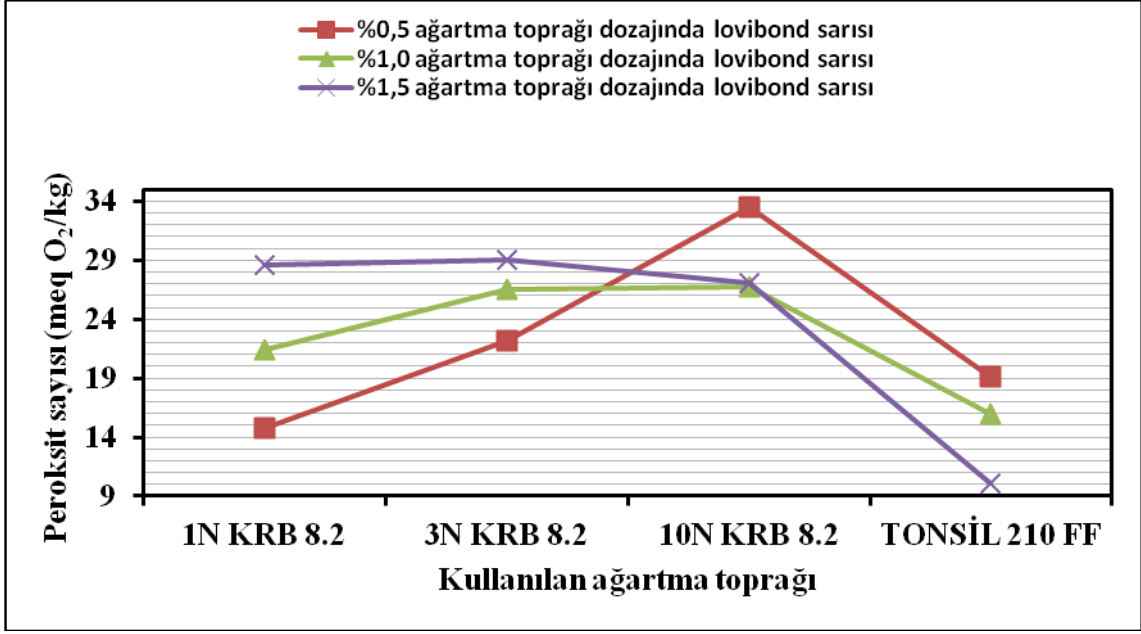
85 °C ve 110 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen ağartma testlerinde ; kullanılan ağartma topraklarının dozajına karşı yağın peroksit sayısı değerlerinin değişimi grafikleri Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



(a) 15 dakika ağartma süresi.

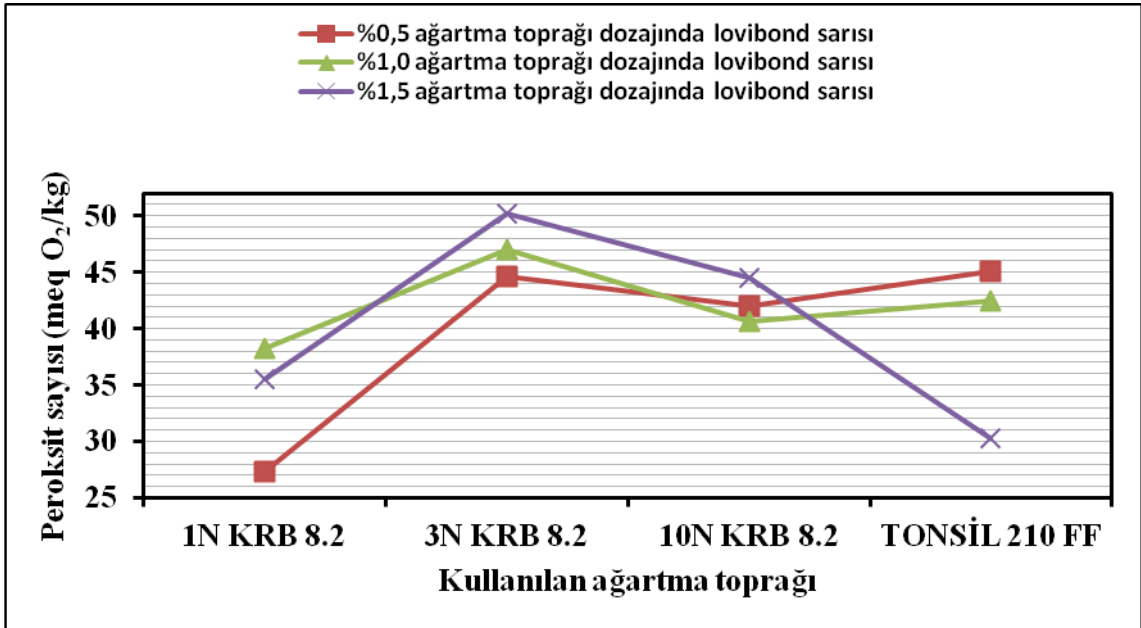


(b) 30 dakika ağartma süresi.

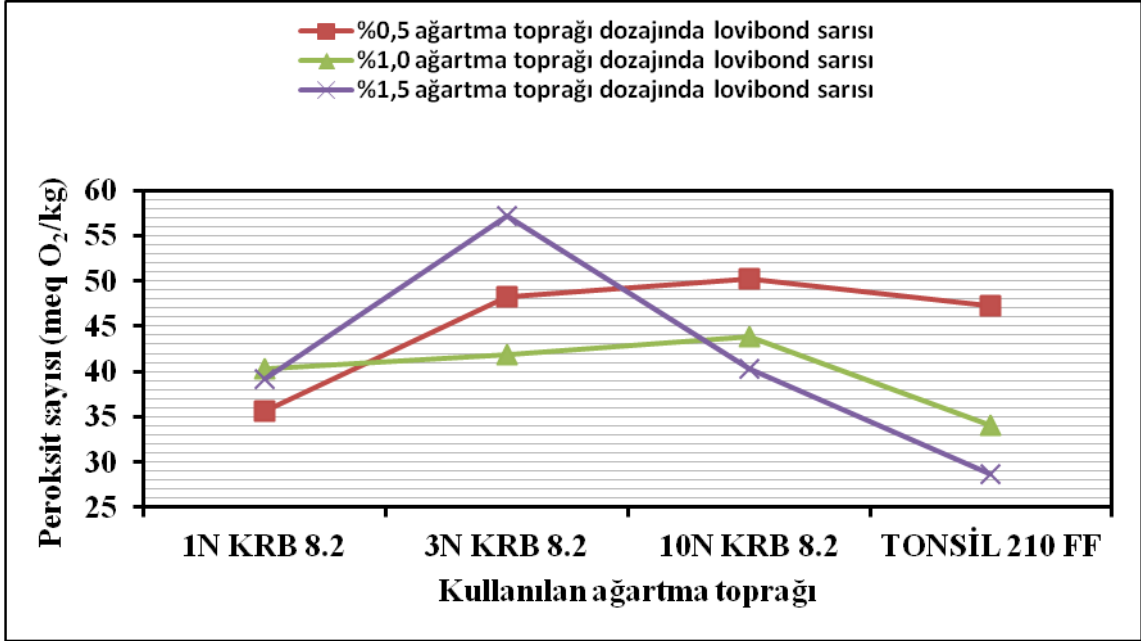


(c) 45 dakika ağartma süresi.

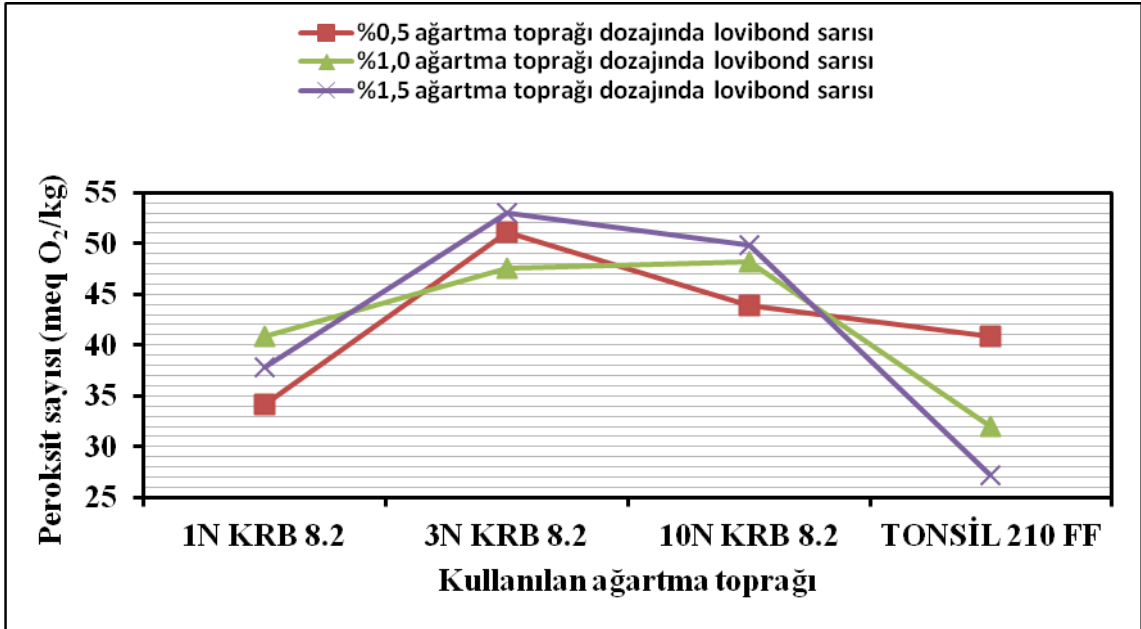
Şekil 4.8 85 °C ağartma sıcaklığında; (a) 15 dakika ağartma süresi, (b) 30 dakika ağartma süresi, (c) 45 dakika ağartma süresinde yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın peroksit sayısı değerlerinin değişimi grafiğı.



(a) 15 dakika ağartma süresi.



(b) 30 dakika ağartma süresi.



(c) 45 dakika ağartma süresi.

Şekil 4.9 110 °C ağartma sıcaklığında; (a) 15 dakika ağartma süresi, (b) 30 dakika ağartma süresi, (c) 45 dakika ağartma süresinde yapılan ağartma işlemlerinden sonra yağın peroksit sayısı değerlerinin değişimi grafiğı.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 incelendiğinde; başlangıç peroksit değerleri dikkate alındığında Tonsil 210 FF 'le yapılan ağartma testlerinde sıcaklık artışının önemli bir etkisinin olmadığı, buna karşın ağartma toprağı dozajının artmasıyla birlikte yağın peroksit değerinin azaldığı ve 15 dakikalık bir ağartma testinden sonra ise hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. 1N, 3N ve 10N H₂SO₄'le aktiveleştirilen bentonit örnekleri ile gerçekleştirilen ağartma testlerinde, ağartma süresi ve ağartma toprağı dozajı artışına bağlı olarak düşük ağartma sıcaklığında peroksit değerleri değişiminin önemli ölçüde değişmediği görülürken, artan ağartma sıcaklığı ve süresi ile birlikte peroksit değerlerinin de yükseldiği; artan ağartma süresine bağlı olarak elde edilen peroksit değerlerinin, yüksek bentonit dozajı ile birlikte sabit kaldığı görülmektedir.. Bu durum; oksidasyon ve ısının, yağlara renk veren karatenoid maddeleri açtığı tezini desteklemekte ancak, aynı zamanda yeni pigmentlerin oluştuğuna işaret etmemektedir (Sabah 2006).

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

- ❖ Deneysel çalışmada, öğütme ile 125 µm altına indirilen bentonit örneği (KRB.8.2) kullanılmıştır.
- ❖ Bentonit örneği; fiziko-kimyasal ve adsorban özelliklerinin iyileşmesi amacıyla 1N, 3N ve 10N H₂SO₄ çözeltileriyle %10 katı süspansiyon oluşturacak şekilde karıştırılmış ve oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırılarak aktivasyona tabi tutulmuştur.
- ❖ Aktivasyon işleminden sonra öğütülerek 63 µm altına indirilen bentonit örneklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için; XRD, XRF, BET, KDK, yığın yoğunluğu, tane boyutu dağılımı, nem ve pH analizleri yapılmıştır.
- ❖ XRD analiz sonuçlarına göre; KRB. 8.2 bentonit örneğinin başlıca kil mineralinin “*simektit*” olduğu belirlenmiştir. İllit ve klorit örnekteki diğer kil mineralleridir. Ayrıca kristobalit/opal-CT, kuvars, feldspat, kalsit ve dolomit bentonitlerde belirlenen kırıntılı minerallerdir. Aktivasyona bağlı olarak simektitin kristal yapısının bozulmaya başladığı ve ilerleyen aktivasyonla birlikte kristal yapının tamamen bozularak amorf yapıya benzer yapı oluşturduğu görülmektedir.
- ❖ XRF analiz sonuçlarına göre; bentonitlerde “*Si, tetrahedral birimde*” , “*Al, oktahedral birimde*” yer almaktadır. Asit aktivasyonu 2:1 tabakalı simektit mineralinin kristal yapısının bozulmasına ve sonuçta tetrahedral ve oktahedral birimlerin yıkılmasına sebep olmuştur. Artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak silisyum, alüminyum, demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum gibi elementlerin simektit mineralinin kristal yapısındaki bozulmanın etkisiyle önemli oranda azaldığı görülmektedir.
- ❖ BET analiz sonuçlarına göre; asit aktivasyonunun etkisiyle bentonit örneğinin yüzey alanı değerinin 111 m²/gr'dan 146 m²/gr'a yükselerek doğal bentonite göre aktifleştirilmiş bentonit örneklerinin yüzey alanında %32 oranında artış

olduğu görülmektedir. Standart ağartma toprağı Tonsil 210 FF'in yüzey alanına (200 m²/gr) yakın bir değer elde dilmifitir. Yağdaki renk verici pigmentlerin adsorpsiyonunda ağartma toprağı dozajının etkili olması, ağartma toprağının özgül yüzey alanının ve gözenekliliğinin önemli rol oynadığına işaret etmektedir.

- ❖ KDK analiz sonuçlarına göre; doğal bentonit rneği KRB.8.2'nin kasyon değişim kapasitesi (32,60 meq/g) asit aktivasyon işlemi sonunda artarak 43,50 meq/g'a yükselmiştir. Standart ağartma toprağı Tonsil 210 FF'in kasyon değişim kapasitesinden(39,00 meq/g) daha yüksek bir değer (43,50 meq/g) elde edilmiştir.
- ❖ Yığın yoğunluğu analiz sonuçları incelendiğinde; doğal bentonit rneği KRB. 8.2'ye göre aktifleştirilmiş bentonit neklerinin daha düşük yığın yoğunluğu sahip olduğu ve artan asit konsantrasyonuyla ters orantılı olarak yığın yoğunluğu değerlerinin azaldığı görülmektedir. Standart ağartma toprağı Tonsil 210 FF'in yığın yoğunluğu değerinden (520 g/l) daha düşük bir değer (435 g/l) elde edilmiştir.
- ❖ Tane boyutu dağılımı analiz sonuçları incelendiğinde; artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak aktifleştirilmiş bentonit neklerinin doğal bentonit rneği KRB.8.2'ye göre daha büyük tane boyutuna sahip olduğu görülmektedir.
- ❖ Nem ve pH analiz sonuçlarına göre; artan asit konsantrasyonuna bağlı olarak nem ve pH değerlerinin azaldığı görülmektedir. pH değerleri aktivasyona bağlı olarak neklerin asidik bir bileşim kazanmaları nedeniyle azalmıştır. Standart ağartma toprağı Tonsil 210 FF'in nem oranı değerinden (%10) daha düşük bir değer (%3,2) elde edilirken, Tonsil 210 FF'in pH değerine eşdeğer değerler elde edilmiştir.
- ❖ Aktivasyon işlemiyle elde edilen aktifleştirilmiş bentonit önekleri ağartma testlerinde kullanılmıştır. Ağartma testlerinde hafif bir yağ olan ayçiçeği yağı kullanılmıştır. Ağartma testleri ; 85 ⁰C ve 110 ⁰C ağartma sıcaklığında, %0.5,

%1.0 ve %1.5 ağartma toprağı dozajında ve 15dak, 30dak ve 45 dak ağartma süresinde gerçekleştirilmiştir.

- ❖ Ağartma testleri sonucunda elde edilen yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için Lovibond rengi (Sarı – Kırmızı), serbest yağ asidi ve peroksit sayısı analizleri yapılmıştır.
- ❖ Lovibond rengi (sarı – kırmızı) analiz sonuçlarına göre; ayçiçeğı yağının renginin ağartılmasında 3N H₂SO₄'le aktifleştirilen KRB. 8.2 bentonit örneğinin sergilediğı performans, 1N ve 10N H₂SO₄'le aktifleştirilen KRB. 8.2 bentonit örneklerine nazaran oldukça yüksektir. Ağartma toprağı dozajı ve ağartma işlemi süresi artışının ayçiçeğı yağının ağartılmasında önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.
- ❖ 110 °C'de 3N H₂SO₄'le aktifleştirilen KRB. 8.2 bentonit örneğı ile elde edilen ağartma performansı, 85 °C'de daha da artarak standart ağartma toprağı Tonsil 210 FF düzeyine ulaşmış ve bazı durumlarda bu ticari ağartma toprağında geçtiğı görülmektedir.
- ❖ 3N H₂SO₄'le aktifleştirilen KRB. 8.2 bentonit örneğinin nötr ayçiçeğı yağını ağartma gücü, düşük ağartma sıcaklığında (85 °C) standart ağartma toprağı Tonsil 210 FF'e eşdeğer düzeyde ve %1,0'lik ağartma toprağı dozajında daha da etkin olduğu görülmektedir.
- ❖ 1N, 3N ve 10 N H₂SO₄'le aktifleştirilen KRB. 8.2 bentonit örnekleriyle yapılan ağartma testlerinde sarı ve kırmızı rengin açılmasında genel olarak, ağartma süresinden çok, ağartma toprağı dozajının ve ağartma sıcaklığının etkili olduğu tespit edilmiştir. Dozajın renk üzerine en belirgin etkisi 3N H₂SO₄'le aktifleştirilen KRB. 8.2 bentonit örneğinde olduğu görülmektedir.
- ❖ Peroksit sayısı analiz sonuçlarına göre; deney sisteminde artan ağartma süresi ile yağın peroksit değerleri arasında bir ilişki gözlenmiş ve genel olarak artan ağartma süresine bağılı olarak yağın peroksit değerleri de artmıştır. Tonsil 210 FF'le yapılan ağartma testlerinde ise ağartma süresinin etkisi çok az görülürken

15 dakikalık ağartma testinden sonra peroksit değerleri hemen hemen değişmemiş, artan ağartma toprağı dozajıyla birlikte düşüş göstermektedir.

- ❖ Oksidasyonun ve oksidasyon sonucu gelişen reaksiyonların bentonit / ayçiçeğı yağı sisteminde , Tonsil 210 FF'e nazaran daha etkin olduğu belirlenmiştir.
- ❖ Serbest yağ asidi analiz sonuçlarına göre; artan ağartma toprağı dozajıyla serbest yağ asidi yüzdesi artmıştır. Tonsil 210 FF sisteminde ise artan ağartma süresi ve artan ağartma toprağı dozajıyla serbest yağ asidi yüzdesinin arttığı görülmektedir.
- ❖ Bentonit / ayçiçeğı yağı sisteminde en iyi performansı 3N H₂SO₄'le aktifleştirilen KRB. 8.2 bentonit örneğı sergilemiştir; 1N ve 10N H₂SO₄'le aktifleştirilen KRB. 8.2 bentonit örneklerinin performanslarına göre oldukça yüksektir. Bu durum asit aktivasyonu için 1N asit derişimin düşük, 10 N asit derişimin ise çok yüksek olduğunun göstergesidir. KRB. 8.2 bentonit örneğı için 3N H₂SO₄ 'ün diğer derişimlere nazaran daha etkin olduğu görülmektedir.
- ❖ Endüstriyel boyutta rafinasyon sistemleri göz önüne alındığında; ağartma işlemi için yüksek ağartma sıcaklığı, yüksek ağartma toprağı dozajı ve yüksek ağartma süresi istenmeyen bir durumdur. Ağartma sıcaklığının yüksek olması işletmeye ek bir enerji maliyeti, ağartma toprağı dozajının yüksek olması işletmeye ek bir maliyet ve filtrasyon sırasında ek bir insan gücü, ağartma süresinin yüksek olması ise hem ek bir maliyet hem de daha az üretime neden olacağından istenmeyen bir durumdur.
- ❖ Deneysel sonuçlar incelendiğinde; 3N H₂SO₄ asit konsantrasyonunda aktifleştirilmiş %1.0 ağartma toprağı kullanılarak, 30 dak. ağartma süresinde ve 85 °C ağartma sıcaklığında yapılan ağartma testinin en uygun sonuçlara sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuç, endüstriyel boyutta yapılan rafinasyon sistemleri ile karşılaştırıldığında; ağartma toprağı dozajı, ağartma süresi ve ağartma sıcaklığı bakımından eşdeğer ve ekonomiktir. KRB. 8.2 bentonit örneğı 3N H₂SO₄'le aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra standart ağartma toprağı Tonsil 210 FF'e hemen hemen eşdeğer bir performans göstermiş ve bazı

durumlarda Tonsil 210 FF'in performansını geçmiştir. Bu bentonit rneği; zenginleştirme yapıldıktan sonra Tonsil 210 FF ürününe alternatif olabilecektir. Bu şekilde ithal hammadde yerine, yerli hammadde kullanılacak ve maliyet düşecektir.

6. KAYNAKLAR

- Akbulut, A., 1996. Bentonit, MTA Yay., Eğitim Serisi No: 32, Ankara, 78.
- Altay, K., 1990. Aktive Edilmiş Killerin Yağ Ağartma İşleminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 50-58.
- ASTM 837C Standartları.
- Berger, G., 1941. The structur of montmorillonite. Chem. Weekblad, 38: 42-43.
- Brahim, J.B., Armağan, N., Besson, G. and Tchoubar, C., 1983. X-ray diffraction studies on the arrangement of water molecules in a smectite: I. Homogeneous two-water layer Na-beidellite. J. Appl. Crys, 16: 264-269.
- Brauner, K., and Preisinger, A., 1956. Struktur and Entstehung des sepioliths. Tschermarks Min. And Petrog. Mitt., 6: 120-140.
- Brindley, G.W., Brown, G., eds, 1980. Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Indentification, Mineralogical Soc., London.
- Brindley, G.W., 1982. The teaching of clay mineralogy. Van Olphen, H. and Veniale, F., EDS., Proc. Int. Clay Conf. (Bologna, Pavia 1981), Elsevier, Amsterdam, 15-21.
- Bristow, C.M., 1979. A Classification for sedimentary kaolinite formation of economic importance. Acta Mineralogica-Petragraphica, XXIV/1980, Supplementum Proc. 10 th Kaolin Symposium, Budapest.
- Bozdemir, M., 1992. Bentonitlerin Sondaj Sanayi Açısından Aktifleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-15.
- Bozdoğan, İ., 1990. Bazı Bentonit Türü Killerin Teknolojik Karakteristiklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 6.
- Christidis, G., Scott, P.W., Dunham, A.C., 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. Appl. Clay Sci. 12: 329-347.
- Christidis, E. G., Kosiari, S., 2003. Decolorization of Vegetable Oils: A Study of the Mechanism of Adsorption of β -Carotene by an Acid-Activated Bentonite From Cyprus, Technical University of Crete, Department of Mineral Resources Engineering, 73100 Chania, Greece, 327-333

- Clarke, G., ed., 1989. Industrial Clays: A special review, Industrial Minerals, London.
- Çağlayan, M.O., 2002. Ordu Ünye Bentonitinin Aktifleştirme Koşullarının Yağ Ağartılması Açısından Optimizasyonu , Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2-17.
- DIN EN 1097-3 Standardı.
- DPT, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Genel Endüstri Mineralleri IV, (Bentonit- Barit-Diatomit-Aşındırıcılar), Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 4-22.
- Ertürk, E., 1999. Yerli Killerin Bitkisel Yağların Rafinasyonunda Ağartma Toprağı Olarak Kullanılması , Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir İleri teknoloji Enstitüsü, İzmir, 67-70.
- Grim, R.E., 1968. Clay Mineralogy., 2nd ed. McGraw-Hill, New York.
- Grim, R.E., 1988. The history of the development of clay mineralogy, Clays and Clay Minerals, 36: 97-100.
- Gruner, J.W., 1932. The crystal structure of kaolinite. Z. Krist., 38: 75-88.
- Kaviratna, H., Pinnavaia, T., 1994. Acid hydrolysis of octahedral Mg²⁺ sites in 2:1 layered silicates: An assessment of edge attack and gallery access mechanisms. Clays and Clay Miner. 42: 717-723.
- Maegdefrau, E., and Nofmann, U., 1937. Die Kristalstruktur des Montmorillonite. Z. Krist., 98: 299-323.
- Nagy, B. and Brandley, W.F., 1955. The structural schama of sepiolite. Am. Mineral, 40: 885-892.
- Norton, F. H., 1974. Elements of Ceramics. Addison-Wesley, Readinn, Massachusetts.
- Noyan, H., Önal, M. ve Sarıkaya, Y., 2007. The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. Food Chemistry, 105: 156-163.
- Otsuka, R., Makiro, T. and Sakamoto, T., 1973. Mineralogische Eigenschaften wom Meerschaum von Eskişehir. Turkei. Mem. Sch. Sci. Eng. Weseda Uni. Jap., 37: 43-52.

- Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. and Bozdoğan, İ., 2002. The effect of acid activation on some physicochemical properties of a bentonite. Turk J. Chem. 26: 409-416.
- Sabah, E., 2006. Bitkisel Yağların Rafinasyonunda Ağartma Toprağı Olarak Sepiyolit Kullanımının Araştırılması , Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Sonuç Raporu, Proje No: 051.MUH.05, Afyon, 14-52.
- Saygın, S.D., 2010. Toprak Uygulama Ders Notları, Ankar Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Ankara, 1.
- Serna, C., Ahlrichs, J.L. and Serratosa, J.M., 1975. Folding in sepiolite crystal, 23: 452-457
- Srasra, E., Bergaya, F., van Damme, H., Arguib, N.K., 1989. Surface properties of an activated bentonite. Decolorization of rape-seed oil. Applied Clay Science, 4: 411-421.
- Track, I., Komadel, P., Muller, D., 1994. Acid-treated montmorillonites-a study of by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR. Clay Minerals 29, 11-19. Weaver, C.E. ve Pollard, L.D., 1973. The chemistry of clay minerals. New York, Amsterdam, Elsevier.
- TS-894, 1975. Yemeklik Bitkisel Yağlarda Muayene Metotları, Türk Standartları Enstitüsü, UDK.665.014:543, Ankara, 8-9.
- Velde, B., 1995. Origin and mineralogy of clays: Clays and the environment. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Wentworth, S.A., 1970. Illite. Clay Sci., 3: 140-155.
- Yıldız, A., 1999. Bentonitlerin teknolojik özelliklerini belirleme yöntemiyle kullanım alanlarının tespiti. SDÜ FBE Jeoloji Müh. ABD. Seminer III, Isparta, 61.
- Yıldız, N., 2002. Süperkritik Akışkan Ortamında Adsorbantların Rejenerasyonu, Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Proje No: 20020745011, Ankara, 10-18.
- Yıldız A., 2002. Basoren (Kutahya) ve Demirli (Eskisehir) çevresindeki bentonit yataklarının jeolojik özelliklerinin araştırılması ve değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi. Isparta.

- Yıldız, A. ve Kuşcu, M. 2007. Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Başören, Kütahya, W-Anatolia. *Clay Minerals*, 42: 403-418.
- Yıldız, A., Kibici, Y., Çoban, F., Bağcı, M., Arıtan, A.E., Dumlupınar, İ., Kocabaş, C., 2008. Mihalgazi (Eskişehir) Bentonitinin Jeolojik Özelliklerinin İncelenmesi ve Bentonitin Endüstriyel Hammadde Olarak Değerlendirilmesi, Tübitak Projesi, No: 104Y160, Ankara.
- Yıldız, A., 2011. Endüstriyel Hammaddeler Ders Notları. AKÜ Müh. Fak. Jeoloji Mühendisliği Böl. Afyonkarahisar.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selçuk TORAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar / 21.10.1984
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0 555 823 16 59 / selcuktoran03@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyon Lisesi / 2001
Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi / 2006
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi / 2011

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Çiftçiler Yağ San.Tic.Ltd.Şti.Afyon/2006-2007
Boztoprak Gıda San.Tic.A.Ş.Afyon/2010-Devam