

Uzun Zincirli Benzenstlfonatlarn Sepiyolit Tarafndan Adsorplanması

O. Özdemir, F. Arslan, M.S.Çelik

ITUMaden Fak., MadenMüh. Böl, Cevher ve Kömür Hazırlama AnabilimDalı, 80626Maslak-Istanbul

ÖZET: Bu çalışmada, sepiyolitın atık sularda bulunan ve deterjanın ana hammaddesi olan sodyum dodesilbensülfonatu (SDDBS) adsorplama mekanizması araştırılmıştır. Bu amaçla yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyon süresi, katı konsantrasyonu, pH değişimi ve reaktif konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin çok kısa sürede dengeye ulaştığı, pH ve reaktif konsantrasyonunun özellikle Mg^{+2} iyon konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyonu etkilediği saptanmıştır. SDDBS'in sepiyolit yüzeyine hidrojen ve elektrostatik çekim şeklinde adsorplandığı ortaya konmuştur.

ABSTRACT: In this study, the adsorption mechanism of sodium dodecylbenzenesulfonate (SDDBS) on sepiolite has been investigated. During the adsorption and desorption experiments, the effects of adsorption time, solid concentration, pH and reagent concentration were examined. The adsorption process is found to reach an equilibrium in a short time and significantly affected by pH and reagent concentration in the presence of Mg^{+2} ions. The adsorption mechanism could be described by hydrogen and electrostatic bonding of SDDBS on the sepiolite surface.

1.GİRİŞ

Sepiyolit, Sepiyolit-Paligorskıt grubuna ait, $[Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O]$ magnezyum hidrosilikat'tan ibaret doğal bir kil mineralidir (Sariz ve Nuhoglu, 1992). Tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Sariz ve Ayverdi, 1991).

Sepiyolit tabiatta iki değişik poliförmik yapıda çökelmektedir Bunların birincisi; amorf kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andıran ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen α -sepiyolit (Callen, 1984), ikincisi ise, küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolit'tir (Temur, 1994).

Günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan β -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibarıyla α -sepiyolitten ayrılır. Bu tip sepiyolit türüne, daha çok Eskişehir-Sivhisar ve Yunusemre, Çanakkale,

Bursa, Kütahya ve İsparta yörelerinde, rastlanmaktadır (Sabah ve Çelik, 1998)

Lületaşı suda yüzdüğü halde, sanayi sepiyoliti yani sepiyolitik kil kolayca dağılır; lületaşı ile esas element ve fiziksel özellikleri bakımından da farklılık gösterir. Kil minerallerinin hemen hemen tamamı ayrışma ürünüdür. Bir kısmı hidrotermal, bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkar. Sepiyolit de serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineraldir ve oluşumu özel şartlar gerektirir (Yeniol, 1992).

Ülkemizde ekonomik olarak değerlendirilebilen sepiyolit oluşumları, Eskişehir yöresinde yoğunlaşmaktadır. Lületaşı tipi sepiyolit yatakları, Eskişehir-Margı, Sarısu, Sepetçi, Gökçeoğlu, Başören, Türkmentokat ve Nemli yörelerinde ikiyüz yıldan beri işletilmektedir. Konya-Yunak yöresinde bul nan lületaşı u oluşumları ise henüz işletilmemektedir. Sedimanter (tabakalı) tip sepiyolit oluşumları ise, lületaşı tipi oluşumlarından oldukça farklıdır. Yukarı Sakarya Neojen alanında Pliyosen çökellerinin evaporitik dönemlerine ait birimleri içerisinde, çok değişik boyutlarda mercerler şeklinde bul nur. Bu yöredeki sepiyolit oluşumları karbonat istifleri içinde yer almakta ve cevher kalitesi,

çökeltme şartlarına bağlı olarak değişimler göstermektedir

Sepiyohltlı dolomitler ile saf sepiyolit oluşumları arasında keskin veya geçişler gösteren cevherleşme, Turktacı, İlyaspaşa, Tatar (Yenidoğan), Kurtşeyh ve Oğlakçı köyleri civarlarında ekonomik zenginleşmeler şeklindeydi. Yörede kabaca uç tür sepiyolit oluşumuna rastlanmaktadır (Yalçın ve Bozkaya, 1995) Bunlar

- Kahverengi sepiyolitler ve dolomitli sepiyohltler (sep >%50-90),
- Bej sepiyolitler ve dolomitli sepiyolitler (sep %50-90),
- Beyaz dolomitli sepiyolitler (sep % 50-90) ve sepiyohltli dolomitler(sep % 10-49)' dir

Kovunağılı (Mıhahçık-Eskişehir) yöresinde ise, volkanik aktivitenin etkisi ile ortama sağlanan sodyumdan dolayı, fay kaynakları civarında, yer yer kalınlık veren merccekler halinde lafınit (Na-sepiyolit) oluşumlarına rastlanmaktadır (Brauner ve Presger, 1956)

Yine ülkemizde Malatya-Hekimhan yöresinde bulunan sepiyolit ve palıgorskit yatakları yer yer farklı çökeltme ve jeokimyasal özellikler göstermektedir. Yöreden alınan numunelerle yapılan mineralojik analizler, sepiyolit oluşumlarının, dolomitin diyajenetik yer değiştirmesi ve palıgorskitin diyajenetik dönüşümü ile veya doğrudan doğruya çözültiden kristalle olarak meydana geldiğini göstermiştir (Irkeç, 1995)

Biraların dışında, sepiyolit içeriği %50'nin altında olan ve dokusal özelliklen itibarıyla hayvan yaygısı (pet-htter) olarak kullanılabilceği saptanan oluşumlar belirlenmiştir. %50'nin üzerinde sepiyohltli cevher rezervi, gommur rezerv bazında 1,5 milyon ton civarındadır. Hayvan yaygısı (pet-htter) olarak kullanılmaya elverişli sepiyolit rezervlerinin ise, her kaç milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (Yalçın ve Bozkaya, 1995)

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, hafif ve gözenekli yapısı, fiziko-kimyasal aktivitesi gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Sorptif uygulamaların yanısıra katalitik ve reolojik özelliklen de sepiyolit teknolojide aranan bir hammadde haline getirmiştir. Önemli sayılabilecek miktarda rezerve sahip olan ülkemizde, sepiyolit kullanımı henüz yaygın olmamakla birlikte hayvan yaygısı (pet-htter) olarak

kullanımı için yurt içi piyasaya oluşmaya başlamıştır. Ancak, Japonya ve İspanya'da sepiyohlt teknolojik kullanımı ile ilgili olarak alınmış çok sayıda patent mevcuttur (Yalçın ve Bozkaya, 1995). Özellikle 1985 yılından itibaren alınan patent sayısındaki artış dikkat çekicidir.

Bu çalışmada atık sularda bulunan yüzey aktif maddelerin, özellikle bir kısım deterjanların ve flotasyon reaktiflerinin ana hammaddesini oluşturan benzen sulfonatların sepiyolit üzerine adsorbe edilerek uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda bir dizi sistematik adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleri yapılarak uzun zincirli benzen sulfonatların sepiyohltte bağlanma mekanizmasının açıklanmasına çalışılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzeme ve Yöntem

Deneylerde adsorban malzeme olarak, Mayıs Madencilik AŞ' ye ait Eskişehir ilçesi Tatarlar mevkiinden alınan, kahverengi sepiyolit numunesi kullanılmıştır. Numune orijinal halde yatağında %40 oranında nem içermektedir. Deneylerin tümünde tamamı -0.063 mm (ASTM, 230 mesh) boyutunda sepiyolit numuneleri kullanılmıştır. Atomik Adsorpsiyon ve yaş analiz yöntemleri kullanılarak elde edilen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmektedir (Sabah, 1998)

Deneylerde adsorbat olarak, yüzey aktif maddeler grubunda yer alan anyonik bir reaktif olan sodyum dodesilbenzen sulfonat (SDDBS) kullanılmıştır. Sulfonat reaktifleri deterjanın ana hammaddesini oluşturdukları için, atık sularda bulunma olasılıkları fazladır.

Çizelge 1 Sepiyohltin kimyasal analizi

ELEMAN	İçerik (%)
S₁₀	51,93
MgO	24,20
CaO	0,12
Al₂O₃	1,52
Fe ₂ O ₃	0,70
Na ₂ O	0,12
K₂O	0,33
TiO₂	0,08
K.K	21,00

2.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorbat olarak anyonik yüzey aktif madde-ve organik bir madde olan SDDBS kullanılmış, bu maddenin orijinal sepiyolit yüzeyi ile etkileşimleri incelenmiş ve böylelikle sepiyolit adsorptif davranışının mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır.

Adsorbat olarak SDDBS gibi anyonik yüzey aktif maddenin kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde, orijinal kahverengi sepiyolit numuneleri ile, değişik reaktif konsantrasyonlarında ve katı oranlarında süspansiyonlar hazırlanmıştır. 20 ve 40 ml'lik cam şişelerde hazırlanan süspansiyonların ağızları teflon bant ile kapatılarak, adsorpsiyon dengeye ulaşmaya kadar, sallantılı bir karıştırıcıda karıştırılmış ve bu işlemi takiben 15 dakika santrifüjleme ile katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Daha sonra süspansiyonun berrak kısmından numune alınarak volumetrik titrasyon yöntemi ile adsorbatın denge konsantrasyonu veya nihai konsantrasyonu tespit edilmiştir. Sonuçta ilk ve son adsorbat konsantrasyonları arasındaki fark, katı yüzeyinde adsorplanan miktar olarak aşağıdaki denklem yardımıyla bulunmuştur.

$$\Gamma = \frac{C_1 - C_2 \cdot a}{k \cdot 1000 \cdot S} \quad (i)$$

T: Adsorpsiyon yoğunluğu (mol/m²)

C₁: Adsorbatın ilk konsantrasyonu (mol/l)

C₂: Adsorbatın denge konsantrasyonu (mol/l)

k: Kullanılan adsorbat (katı) miktarı (g)

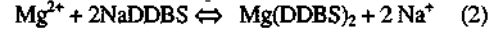
a: Çözelti hacmi (ml)

S: Sepiyolit yüzey alanı (m²/g)

Titrasyon işlemlerinde ekivalans (dönüm) noktasının belirlenmesinde çift endikatör çözeltisi kullanılmıştır (Reid ve ark., 1967). Mineral yüzeyine adsorplanan madde miktarının volumetrik titrasyon yöntemiyle tayininde, anyonik yüzey aktif reaktif kullanılmış ve ilk olarak bu reaktifin analizleri yapılarak kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır.

2.3. Çökelek Deneyleri

Çökelek, sepiyolitten ' çözeltiye geçen Mg⁺² iyonlarının ortamda bulunan reaktif ile bileşik yaparak çökmesi olayıdır. Yapılan bu deneyin amacı, Mg⁺² iyonunun adsorpsiyondaki etkisini belirlemek ve oluşan kompleksin çözünürlük sabitini bulmaktır. Çözünürlük sabiti çökeleğin başlangıcındaki Mg⁺² ve DDBSO³⁻ iyonlarının konsantrasyonunu vermektedir.



Adsorpsiyondaki etkisine gelince, Mg iyonları yüksek konsantrasyon değerlerinde ve pH'm düşmesiyle ortama geçişleri hızla artmaktadır. Bunun sonucu olarak da, çökelek oluşma eğilimi artmaktadır. Bu durum çözeltide bulunan reaktif miktarının gerçek değerinden az çıkmasına ve buna bağlı olarak da adsorpsiyon sonuçlarının hatalı çıkmasına neden olmaktadır.

Çökeleğin oluşumu çözünürlük sabitine bağlı olarak belirli bir noktada başlamakta ve artarak devam etmektedir. Çökeleğin çözünmesi ise misellerin oluşumu yani CMC oluşana kadar devam etmekte ve bu noktadan itibaren miseller çökeleği çözerek tamamen berrak bir çözelti meydana gelmektedir. Çökeleğin başlangıç ve bitiş noktası testi reaktif konsantrasyonu, pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenlerden dolayı çökelek testi iki şekilde yapılmaktadır:

Konsantrasyona bağlı çökelek deneyleri; Mg⁺² iyonunun sistemdeki davranışının gözlenmesi için deneyler sepiyolit ile değil de, çözeltiye geçmiş Mg⁺² iyonlarını içeren berrak sepiyolit çözeltisi ile yapılmıştır. Sepiyolit çözeltisi, %5 katı sıvı konsantrasyonunda hazırlanan süspansiyonun 2 saat boyunca kıvamlandırılıp süzgeç kağıdından süzülmesi sonucu elde edilir. Daha sonra berrak çözelti, 10⁻² M stok çözeltisi ile 2 saat boyunca karıştırılarak değişik konsantrasyonlarda MgDDBS çökelekleri oluşturmuştur. Kıvamlandırma işleminin sonucunda, şişelerin sallanarak bulutumsu veya ince kristallerin görülmesi olayı çökelek oluşumu göstermiştir. Bunun devamında çökelek gözlenen şişeler katı-sıvı ayırımına tabi tutularak çökeleğin çöktürülmesi sağlanmıştır. Adsorpsiyon prosedürü uygulanarak çökelek için denge konsantrasyonları (Cr) ve buna karşı gelen adsorpsiyon yoğunluğu bulunmuştur.

pH'a bağlı olarak yapılan çökelek deneylerinde işe; başlangıç pH'sı ayarlanan saf su ile sepiyolit %5 katı-sıvı oranına göre karıştırılıp, 2 saat boyunca karıştırılmıştır ve bunun akabinde katı-sıvı ayırımı işleminden sonra berrak çözelti katıdan ayrılarak ayrı bir tüp içerisine konulmuştur. Tüp içindeki çözeltinin pH'ı son pH değeri olarak ölçülmüş ve pH'sı ölçülen bu berrak çözelti ile nihai konsantrasyonu 10⁻⁴M SDDBS (Sodyum dodesilbenzenesülfonat) olacak şekilde karıştırılarak çökeleğin varlığı gözlenmeye çalışılmıştır.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

3.1. Sepiyolitin Kolloidal Özellikleri

3.1.1. Sepiyolitin pH Profili

Sepiyolitin pH profilinin zamana bağlı olarak değişimi daha önce yapılan bir doktora çalışması kapsamında incelenmiş ve bunun sonucunda sepiyolitin pH=8.5'da tampon bir pH oluşturduğu saptanmıştır (Sabah, 1998).

pH'ı 11'e ayarlanan süspansiyonun doğal pH'sına dönmesi 3.5 saat sürmüştür ve bunun sebebinin Si iyonunun yapıdaki kristal suyu ile hidrolizi sonucunda ortaya çıkan EF iyonlarının bazik ortamda nötralize olmasına atfedilmiştir. Nitekim hidroliz reaksiyonlarının uzun sürmesi bu olayı teyid etmektedir.

Asidik pH'sı ayarlanıp pH=3.0'de tutulan süspansiyonun doğal pH'a ulaşması ise hızlı olmuştur. Bunun sebebi, oktahedral tabakanın merkezinde bulunan Mg iyonlarının düşük pH'larda hızla çözünerek magnezyum koordinasyonunda yer alan OH⁻ gruplarının serbest hale geçmesi ile açıklanmıştır.

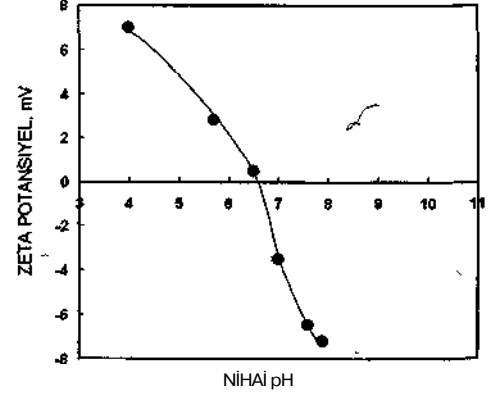
3.1.2. pH Değişiminin Zeta Potansiyele Etkisi

Kahverengi sepiyolitin zeta potansiyelinin pH'a göre değişimi iki farklı katı konsantrasyonda Şekil 1 ve 2'de verilmiştir. Şekillerde de görüldüğü gibi sepiyolitin sıfır yük noktaları, katı konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmekte olup sırasıyla %5 ve %0.2 için pH=6.3 ve pH=3.2 olarak elde edilmiştir.

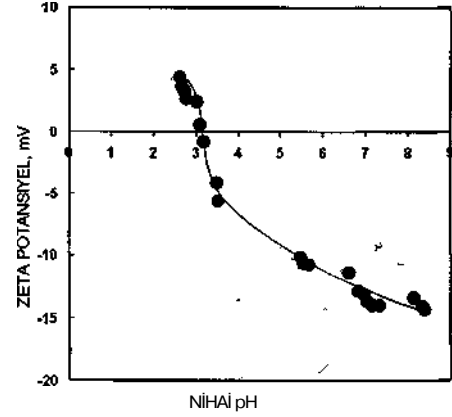
Silikat mineralleri için potansiyeli tayin eden iyonların H⁺ ve OH⁻ iyonları olduğu bilinmektedir. Bu nedenle süspansiyon pH'sında olabilecek herhangi bir değişim, sadece potansiyelin büyüklüğünü değil aynı zamanda işaretin de değişmesine neden olmaktadır.

Sıfır yük noktalarındaki bu farklılık, katı konsantrasyonun artmasıyla oluşan süspansiyon içinde artan magnezyum iyon konsantrasyonuna atfedilmektedir. Nitekim kolemanit ile yapılan bir çalışmada artan katı konsantrasyonlarında ortamdaki kalsiyumun doygunluğuna bağlı olarak kolemanitin sıfır yük noktasının 8'den 10.5'a çıktığı bulunmuştur

(Çelik ve Yasar, 1996). Sepiyolit ve paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük katı konsantrasyonlarında, su ve yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile yüksek viskoziteli ve duraylı süspansiyonlar oluşturabilir. Sepiyolit süspansiyonlarının viskozitesi, su veya sıvı içerisinde, sepiyolitin konsantrasyonu arttıkça artar ve bu tür sepiyolit süspansiyonları Newton yasasına uymayan bir davranış biçimi sergiler. Bir başka ifadeyle, bu tür süspansiyonlarda viskoz direnç yüksek, basınç direnci ve tanelerin hareket hızı düşüktür.



Şekil 1. Sepiyolitin %5 kah konsantrasyonunda pH'a bağlı olarak elde edilen zeta potansiyel değişimi.



Şekil 2. Sepiyolitin %0.2 kaü konsantrasyonunda pH'a bağlı olarak elde edilen zeta potansiyel değişimi.

3.2. Adsorpsiyon Deneyleri

Sepiyolit genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabildiği literatürden bilinmektedir (Sabah, 1998). Çözültiden katı yüzeyine adsorpsiyon, adsorban ve adsorbatın dipol veya elektriksel yüklü elemanlarının karşılıklı etkileşimi sonucu (elektrostatik adsorpsiyon), tamamen nötr haldeki moleküllerin birbirlerine yaklaşmasıyla (disperse adsorpsiyon), değişebilir katyon veya anyonların yer değiştirmesiyle (iyon değişimi ile adsorpsiyon) ve çözülmüş haldeki organik bileşikler ve çözücünün molekülleri ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşim (hidrojen köprüsü veya bağ yoluyla adsorpsiyon) meydana gelmektedir.

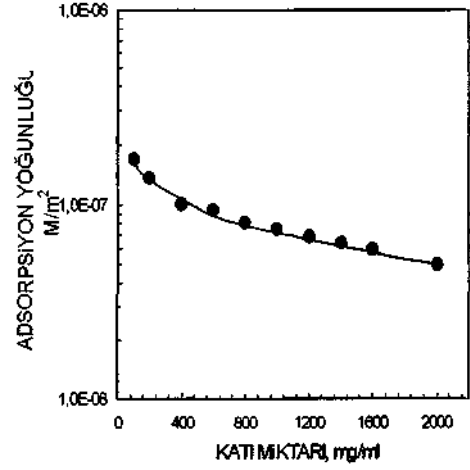
3.2.1. Katı Konsantrasyonun Adsorpsiyona Etkisi

SDDBS-Sepiyolit sisteminde katı konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, süspansiyonun katı konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yoğunluğu azalmaktadır. Adsorpsiyon yoğunluğunda görülen azalma, katı konsantrasyonunun 50 mg/ml olduğu değere kadar hızlı daha yüksek değerlerde ise yavaş bir biçimde gerçekleşmektedir. Zaten bu noktaya kadar ortama verilen reaktif konsantrasyonunun büyük bir miktarı sepiyolit yüzeyine adsorplanmaktadır. Yani, bu noktadan itibaren süspansiyona sepiyolit ilavesinin adsorpsiyona fazla bir etkisi olmamaktadır. Bu nedenle katı konsantrasyonu 50 mg/ml (%5 katı-sıvı oranı) olarak belirlenmiş ve bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde bu katı konsantrasyonu kullanılmıştır.

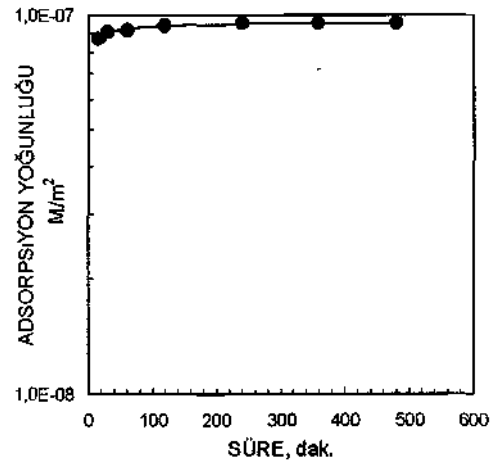
3.2.2. Karıştırma Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli optimum sürenin tespiti için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir. Süspansiyon 1.10⁻³ M SDDBS ile hazırlanmıştır.

Şekil 4'de de görüldüğü gibi denge süresine kısa bir zaman aralığında ulaşılmış olmasına rağmen deneyler esnasında olabilecek pH, konsantrasyon gibi değişkenler dikkate alınarak adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli süre 2 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Katı konsantrasyonuna bağlı olarak sepiyolit yüzeyine SDDBS'nin adsorpsiyonunun değişimi.



Şekil 4. Süreye bağlı olarak sepiyolit yüzeyine SDDBS adsorpsiyonunun değişimi.

3.2.3. Reaktif Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Sepiyolit adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla orjinal sepiyolit yüzeyine SDDBS konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyonunu incelenmiş ve adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır. Adsorpsiyon izotermi, katı/sıvı arayüzeyinde

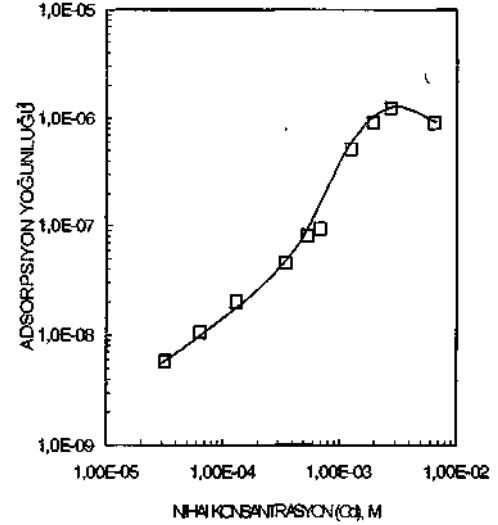
adsorplanan miktar ile çözelti konsantrasyonuna arasında sabit sıcaklıkta fonksiyonel bir bağıntıyı ifade etmektedir. Şekil 5'te bu izoterm görülmektedir.

Şekil 5' de görüldüğü gibi, adsorpsiyon yoğunluğu 1.10^{-6} M değerine kadar normal bir eğimle giderken bu noktadan itibaren eğimi belirgin bir şekilde artmıştır. Sepiyolit/SDDBS sisteminin adsorpsiyon izotermine üç bölge ile karakterize edilmesi mümkündür. Bunlar normal moleküler etkileşimlerinin sergilendiği I. bölge, çökelek oluşumu ile karakterize edilen II. bölge ve nihayet plato ile birlikte adsorpsiyonun sabitlendiği m. bölgedir.

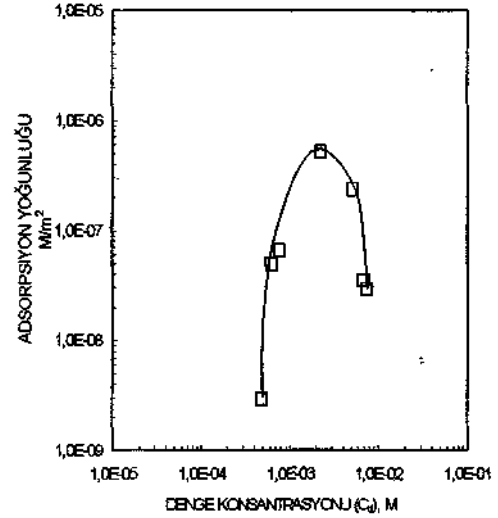
Normal şartlarda I. bölgeden sonra eğimin H bölgede hızlı bir şekilde artması ya sepiyolit yüzeyinde yarımsel oluşumunun varlığını veya çözeltide çökelek oluşumuna işaret etmektedir. Ortamda her ikisinin birden oluşması da termodinamik bakımdan mümkündür. Nitekim çözeltide (bulk) çökeleğinin gözlenmesi sepiyolit yüzeyinde de yüzey çökeleği (surface precipitate) adf verilen reaktif agregasının varlığı kaçınılmaz kılmaktadır. Yarımsel oluşumu ile yüzey çökeleğinin benzer özellikler taşıdıkları ve termodinamik bakımdan da ayırt edilmeleri tartışmalı konulardan birisidir (Ananthapadmanathan ve Somasundaran, 1985).

Mg iyon konsantrasyonu pH'ya bağlı olarak değişmektedir. pH değişimine bağlı olarak yapılan ölçümlerde pH düştükçe sepiyolitten çözeltiye geçen Mg iyon konsantrasyonu artmaktadır. Doğal pH'da çözeltide 3.10^{-4} M Mg iyon konsantrasyonu bulunurken pH=2'de 1.10^{-4} M'in üzerinde Mg iyonu bulunmaktadır (Kara, 1999)

Çökelenin başlangıç noktasını ve çözünürlük sabitini bulmak amacıyla bir dizi çökelek testi yapılmıştır. Sepiyolitün yapısında bulunan Mg^{+2} iyonlarının çözeltiye geçmesi ve ortamdaki DDBS iyonu ile reaksiyona girerek $Mg(DDBS)_2$ çökeleğini oluşturduğu tahmin edilmektedir. Şekil 6'da görüldüğü gibi çökelek $4.9.10^{-4}$ M değerinde başlamış ve $7.5.10^{-3}$ M'da bitmiştir. Çökelek maksimum değerine ulaştıktan sonra yavaş yavaş çözülmeye başlamış CMC (kritik misel konsantrasyonu) noktasından itibaren çökeleğin misellerle çözünmesi sonucunda $7.5.10^{-3}$ SDDBS konsantrasyonda çökelek tamamen çözeltiye geçmiştir.



Şekil 5. Sepiyolit yüzeyine adsorplanan SDDBS abstraksiyon izotermi.



Şekil 6. SDDBS süspansiyonunda meydana gelen çökeleğin etkisini gösteren çökelek izotermi. Burada SDDBS ile sepiyolit berrak çözeltileri karıştırılarak çökeleğin miktarı tayin edilmiştir.

Çökelek oluşumunun başladığı $4.9.10^{-4}$ M SDDBS konsantrasyonu çözeltide ölçülen 3.10^{-4} M Mg iyonu konsantrasyonu ve oluşan çökeleğin de $Mg(DDBS)_2$ olduğu varsayımından gidilerek;

$$K_{sp} = C_{Mg}^{+2} \cdot C_{DDBS}^{-2}$$

Mg(DDBS)₂ bileşiğinin (çökelek) çözünürlük sabiti hesaplanmıştır. Bu ifadeye konsantrasyonların nispeten düşük olduğu kabulü ile aktiviteler konsantrasyona eşit kabul edilmiştir. Buna göre çözünürlük sabiti;

$$K_{sp} = (3.10^{-4}) \cdot (4.9.10^{-4})^2 = 7,2.10^{-11}$$

bulunmuştur. Bu değer başka bir çalışmada magnezyum dodesil sülfat için bulunan $2,9.10^{10}$ değerinden oldukça küçüktür (Kallay ve ark., 1985). Bu da doğal olarak aynı zincire sahip dodesilbenzenin dodesil sülfattan daha yüzey aktif olduğunu göstermektedir. Çökeleğin varlığı saptandıktan sonra çökeleğin adsorpsiyon izotermi nasıl etkilediği incelenmiştir. Şekil 7'te abstraksiyon, adsorpsiyon ve çökelek izotermi sunulmaktadır. Abstraksiyon izotermi büyüklük olarak çözeltiden tüketilen toplam reaktif miktarını temsil etmektedir. Daha açık bir ifadeyle abstraksiyon izotermi;

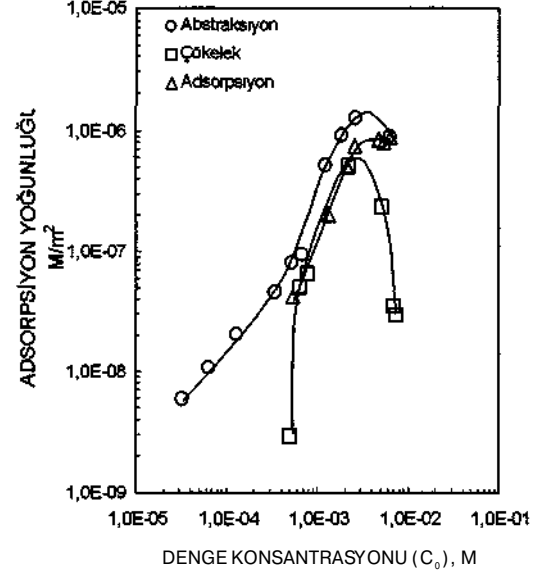
$$\text{Abstraksiyon} = \text{Adsorpsiyon} + \text{Çökelek}$$

şeklinde gösterilmesi mümkündür. Buna göre adsorpsiyon eğrisini elde etmek için abstraksiyon yoğunluğu değerlerinden " çökelek yoğunluğu değerleri çıkartılmıştır. Şekil 7'den görüldüğü gibi elde edilen adsorpsiyon eğrisinde abstraksiyon izotermine göre daha belirgin bir plato elde edilmiştir. Bu da çökeleğin oluşturduğu maksimumu sergileyen çökelme/çözünme eğrisinin çıkarılması ile sağlanmıştır. Şekil 8'de bu eğri görülmektedir.

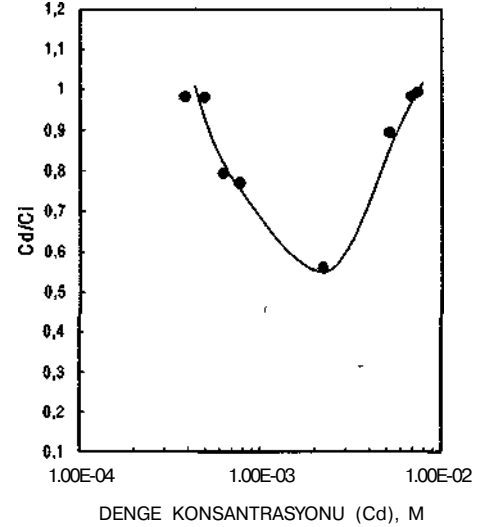
Yine yüzey gerilim konsantrasyon ilişkisinden elde edilen kritik misel konsantrasyon değerinin yaklaşık olarak abstraksiyon veya adsorpsiyon izotermelerinin plato bölgelerinin başlangıcı ile çökelek eğrisinin maksimumunun çakıştığı anlaşılmaktadır. Bu da misellerin çökelme/çözünme olayındaki rollerini ve bunun da adsorpsiyona etkisini sergilemektedir. Sepiyolit her adsorpsiyon değeri için yüzey kaplama dereceleri hesaplanmıştır. Çizelge 2'de yüzey kaplama dereceleri [$\theta = \text{Kaplama derecesi} = T / r_{\text{max}}(\text{plato})$] görülmektedir.

Çizelge 2. Sepiyolit yüzeyinin kaplanma dereceleri

θ	$\theta = r/r_{\text{max}}$
$4,2.10^{-3}$	0,48
2.10^{-3}	0,23
5.10^{-3}	0,55
$7,5.10^{-3}$	0,86
$8,1.10^{-3}$	0,92
$8,5.10^{-3}$	0,98
$8,7.10^{-3}$	1,00



Şekil 7. SDDBS konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen abstraksiyon, çökelek ve adsorpsiyon izotermi.

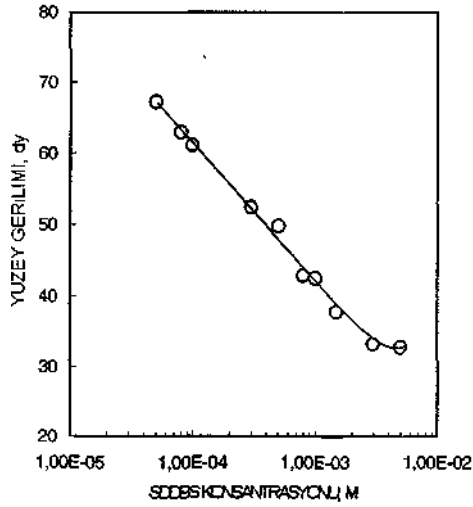


Şekil 8. Çökelme ve çözünme eğrisi.

3.2.4 Yüzey Gerilimi Ölçümleri

SDDBS konsantrasyonlarının değişimine bağlı olarak sıvı/hava arayüzeyinde yüzey gerilimi ölçümleri yapılmış ve bulunan değerler Şekil 9'da verilmiştir. Görüldüğü gibi konsantrasyon artışına bağlı olarak yüzey gerilimi giderek düşmekte ve yaklaşık $2,5 \cdot 10^{-3}$ M konsantrasyon değerinden sonra yüzey gerilimi sabit olarak devam etmektedir. Monomer aktivitesinin sabit kaldığı bu nokta SDDBS'in kritik misel konsantrasyonunu (CMC) vermektedir.

Daha önce yapılan bir doktora tezi çalışmasında arayüzey adsorpsiyonu ile yüzey gerilimi arasındaki ilişkiyi belirlemek açısından yapılan bir deneyde CMC değerine düşük konsantrasyonda ulaşılması, bu durumun muhtemelen çözelti içinde Mg iyonları dışında Al ve Fe gibi iyonların varlığına işaret etmiştir Çünkü "CMC'nin bu denli düşmesi ancak ortamda yeteri kadar çok değerlikli iyonların bulunması ile mümkündür (Sabah, 1998). Yine çökeleğin, CMC noktasında bulunan miseller tarafından çözünmeye uğradıkları da bilinmektedir (Çelik ve Somasundaran, 1987).

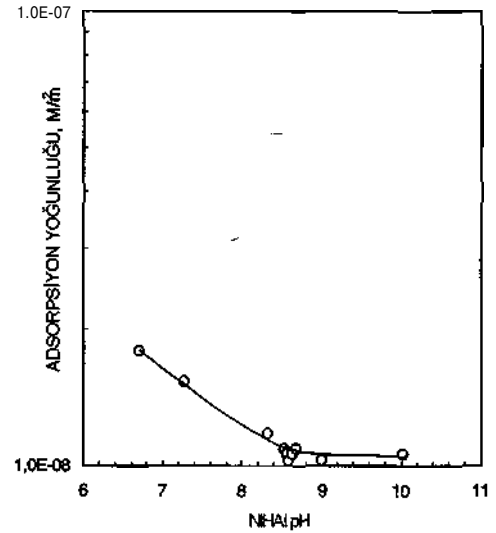


Şekil 9. SDDBS konsantrasyonuna bağlı olarak sıvı arayüzeyinde ölçülen yüzey gerilimleri

3.2.5. pH Değişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Süspansiyon pH'sına bağlı olarak elde edilen abstraksiyon yoğunluğunun değişimi Şekil 10'da

görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi asidik pH'a doğru gidildikçe abstraksiyon yoğunluğunun arttığı ve pH=8,5'tan sonra da sabitlendiği görülmektedir. Çözeltinin ilk konsantrasyonu $1 \cdot 10^{-7}$ M doğal pH'da çözünürlük sabitine göre çökelek beklenmemektedir. Ancak düşük pH değerlerinde Mg iyonunun konsantrasyonunun artması ve pH=2'de $2 \cdot 10^{-2}$ M gibi yüksek bir değerde olması pH=2 civarında çökmenin olması ihtimali düşünülerek çökelek deneyleri yapılmıştır. Ancak deneyler sonucu çökeleğe rastlanılmamıştır. Bunun nedenini açıklamak için çalışmalar yapılmaktadır.

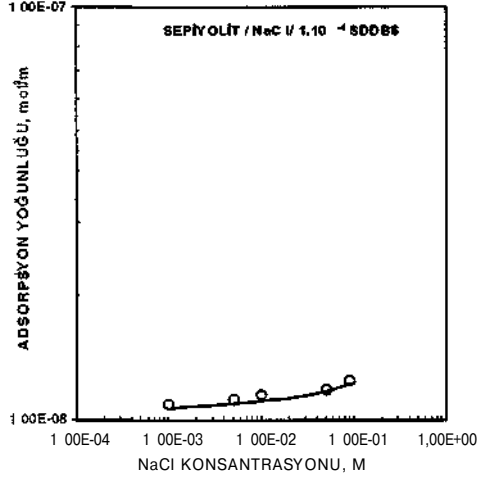


Şekil 10. Sepiyolit yüzeyine adsorplanan SDDBS'nin pH'ya bağlı abstraksiyon izotermi.

3.2.6. Na Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Sodyum sulu ortamlarda en çok raslanan ve magnezyum ile iyon değişimine uğraması muhtemel bir iyonudur. Tek değerlikli bir katyon olan Na'nın adsorpsiyona olan etkisini gözlemlemek amacıyla NaCl konsantrasyonuna bağlı olarak bir dizi adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Şekil 11'de görüldüğü gibi NaCl konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyona belirgin bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Bilindiği üzere NaCl konsantrasyonu arttıkça CMC düşmekte ve miseller daha düşük konsantrasyonlarda oluşmaktadır. Bu da ortamdaki moleküllerin daha aktif hale gelmesini sağlamaktadır.

Nitekim adsorpsiyonda çok küçük bir artış sağlandığı görülmektedir.



Şekil 11. NaCl konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi.

3.3 Desorpsiyon Deneyleri

Yüzele yapışmış moleküllerin tekrar çözeltiye geçmesi, yani yüzeyden sıyrılmaları adsorpsiyon mekanizmasına bağlı bir olaydır. Desorpsiyon tanım olarak adsorpsiyonun tersidir olup olmadığını belirleyen bir göstergedir. Bu da genellikle adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşuna bağlıdır. Fiziksel adsorpsiyona uğramış moleküller yüzeyde zayıf kuvvetlerle tutulduklarından dolayı yüzeyden desorbe olmaları mümkündür. Buna karşılık kimyasal adsorpsiyon içeren sistemlerde ise desorpsiyon kimyasal bağın tahrip edilmesi ile mümkündür. Reaktif tipi, desorpsiyonu önemli ölçüde etkileyen parametrelerden birisidir. Desorpsiyon reaktifin katıya bağlanmış mekanizması ve kararlılığıyla da yakından ilgilidir. Şekil 12'de desorpsiyon eğrisi görülmektedir.

Deneylerde $1,0 \times 10^{-3}$ M SDDBS kullanılmıştır. Desorpsiyon deneyleri doğal pH'da %5 katı-sıvı oranında yapılmıştır. Kıvam süresi 1 saat alınmıştır. Desorpsiyon kolay bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu da SDDBS'nin sepiyolit üzerine adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu göstermektedir. Desorpsiyon hesabı aşağıdaki formüllerle verilmektedir. Birinci kademe adsorpsiyon için,

$$r = (c_1 - c) / SA$$

C_1 = İlk konsantrasyon (M)

C_2 = Denge konsantrasyonu (M)

S = Katı konsantrasyonu (mg/ml)

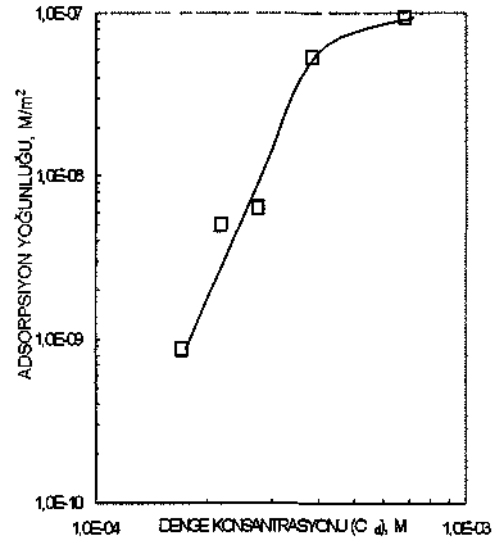
A = Yüzey alanı (m²/g)

ikinci kademedeki adsorpsiyon ise,

$$C_2 = AS + (C_{r1} \cdot V_{r1} + C_{s1} \cdot V_{s1}) / V$$

şeklinde verilmektedir. Burada C_2 İkinci deneyin ilk konsantrasyonunu temsil etmektedir.

Desorpsiyon deneyinde çözeltiye supernatant (sepiyolit berrak çözeltisi) dan başka bir ilave olmadığı için C_1 ve V_{s1} değerleri 0 alınmıştır.



Şekil 12. Sepiyolit/SDDBS desorpsiyon izotermi

3.4 Sepiyolitin Reaktif Adsorplama Mekanizması

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brüst, benzeri oktahedral (sekiz yuzlu) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir. Değişik konumlarda olmak üzere, sepiyolit yapısında dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Higroskopik su, zeolitik su, bağlı su ve hidroksil

sudui (Sabah ve Çelik, 1998) Elde edilen tura veriler ışığında ve yapılan diğer çalışmalar da gozonunde tutularak SDDBS'nın sepiyolit yüzeyine iki şekilde adsorplanması mümkündür (Sabah, 1998) Bunlar SO₃ iyonundaki O ile bağlı suyun hidrojeni arasında hidrojen bağı ve oktahedral tabakadaki Mg iyonu ile SO₃ arasındaki elektrostatik çekim kuvvetidir

4. SONUÇLAR

1 Sepiyolitin zeta potansiyelinin pH'a göre değişimi, %5 ve %0.2 kah konsantrasyonlarda incelenmiş, bunun sonucunda sıfır yuk noktalan sırasıyla, pH=6.3 ve pH=3.2 bulunmuştur Sıfır yuk noktalarının bu farklılık, katı konsantrasyon artışı ile süspansiyon içimde artan Mg iyon konsantrasyonuna ile açıklanmıştır

2 Katı konsantrasyonu artışı ile adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir Adsorpsiyon-daki bu azalma 50 mg/ml değerine kadar hızlı bir şekilde olurken, bu değerden sonra yavaşlamaya başlamıştır 10⁻³ M SDDBS ile yapılan bu deneyde, 50 mg/ml miktarının en uygun olduğu belirlenmiştir

3 Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisinin araştırıldığı deneylerde SDDBS'nın sepiyolit yüzeyine adsorplanması için gerekli sürenin 15 dakikadan kısa olduğu ancak deneyler esnasında etkili olabilecek pH, konsantrasyon gibi parametreler düşünülerek denge süresi 2 saat olarak belirlenmiştir

4 Konsantrasyona bağlı olarak SDDBS'nın sepiyolit yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır izotermi plato sergilememesine neden olarak çözeltide çökelek oluşumuna işaret edilmiştir Çökelek oluşumuna da, Mg iyonlarının DDBS ile reaksiyonu sonucu oluşan Mg(DDBS)₂ çökeleğinin neden olduğu belirlenmiştir Çökeleğin etkisi araştırılmış ve çözünürlük sabiti hesaplanmıştır Abstraksiyon ve çökelek eğrilerinden faydalanılarak plato bölgesi sergileyen gerçek adsorpsiyon eğrisi çıkarılmıştır

5 Sıvı/hava arayüzeyinde SDDBS konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan yüzey gerilimi ölçümlerinde, adsorpsiyon izotermi başlangıcı ve çökelek izotermi minimumu CMC değeri ile yaklaşık olarak çakıştığı görülmüştür

6 pH değişimine bağlı olarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH düştükçe adsorpsiyonun arttığı, doğal pH'nın uzeninde ise sabitlendiği görülmüştür

7 NaCl konsantrasyonunun SDDBS adsorpsiyonuna etkisinin marjinal olduğu gözlenmiştir

8 Elde edilen tüm verilerin ışığında ve yapılan diğer çalışmalar da gozonunde tutularak SDDBS'nın sepiyolit yüzeyine iki şekilde adsorplanması mümkündür Bunlar SO₃ iyonundaki O ile bağlı suyun hidrojeni arasında hidrojen bağı ve oktahedral

tabakadaki Mg iyonu ile SO₃ arasındaki elektrostatik çekim kuvvetidir

5. KAYNAKLAR

- Ananthapadmanathan K P, Somasundaran P, 1985, Colloids and Surfaces, 13, pp 151-157
- Brauner K and Presiger A, 1956, Strktur and Entstehung des Sepioliths Tschermaks Miner Petrog Mitt, pp 120-140
- Callen RA, 1984, Clays of the palygorskite-sepiolite group, depisional environments age and distnption, Singer A ands Gallan F (Eds), Palygoisite, Sepiolite Occurences Genesis and Uses, Developments in Sedimentology, 37, pp 1-37
- Çelik M S, Somasundaran P, 1987, Molecular mechanism of calcium sulfate redissolution by micelles, J Chemical Technology-Biotechnology, 40, pp 151-166
- Çelik, MS and Yasar, E, 1995, Elektrometric Properties of Some Hydrated Boron Minerals J Colloid and Interface Science, 173, 181-185
- İrkeç T, 1995, Endüstriyel Hammaddeler Tanım, Perspektif ve Türkiye açısından Önemi, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, Sayı 1-2, Ankara, s 32-37
- Kallay N, Pastuovic M and Matjevic E, 1985, Solubility and Enthalpy of precipitation of magnesium, calcium and barium Dodecylsulfates, J Colloid and Interface Science, 106, 452-458
- Kara M, 1995, Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi
- Reid, V W, Longman, G F, Heinerth, E, 1967, Tenside, 4 292-296
- Sabah E, 1998, Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolitin Adsorpsiyon Mekanizmasının Açıklanması, Doktora Tezi, Osman Gazi Üniversitesi
- Sabah E, Çelik MS 1998, Sepiyolit Oluşumu, Özellikler, Kullanım Alanları, Radar Matbaası, Konya (153 sayfa)
- Sanız K ve Nuhoglu I, 1992, Endüstriyel Hammaddelerde Yatakları ve Madenciligi, Anadolu Üniversitesi Yayınları No 636, Eskişehir, s 338-343
- Sanız K, Ayverdi O, Aralık 1991, Sepiyolit Madenciligimiz, Maden, GEMAD., s 12-13
- Temur S, 1994, Endüstriyel Hammaddeler, S U Muh Mim Fak, Konya
- Yalçın H ve Bozkaya O, 1995, Sepiolite-palygorskite from the Hekimhan region (Turkey), Clay Minerals, Vol 43, No 6, pp 705-717
- Yeniyoğlu M, 1992, Yemdoğan (Silivrihisar) sepiyolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu, MTA Dergisi, 114, s 71-84