

## Sepiolitin Isıl Bozunması ve Asit Ön Aktivasyonunun Gözenek Yapısı Üzerine Etkileri

S. Balcı

Gazi Üniversitesi, Müh. ve Mim. Fak., Kimya Mühendisliği Bölümü, ANKARA

**ÖZET:** Sepiolit, moleküler boyutlu kanalları ve yüksek yüzey alanından dolayı adsorbent ve katalizör desteği olarak bir çok endüstriyel uygulama alanına sahiptir. Bu uygulamalarda mineral yüksek yüzey alan değerlerine ilave olarak, kullanım esnasında ısı etkilerine karşı dayanıklılık göstermelidir. Bu çalışmada, Sivrihisar bölgesinde çıkarılan sepiolitin endüstriyel hammadde üretimine uygunluğunu araştırmak için mineralin ısıl aktivasyon davranışı, ısı etkileri ile gözenek yapısında meydana gelen değişimler ve asit ön aktivasyonunun gözenek yapısında meydana getirdiği iyileştirmeler incelenmiştir. Teimogravimetri cihazında yapılan deneylerde, 900°C sıcaklığa kadar yapıda mevcut suların uzaklaşması ile mineralde yaklaşık %24 kütle kaybı gözlenmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile asit ön aktivasyonu yapılan numunelerde bu değer %14 mertebelerine düşmektedir. 77 K (-196 °C) azot adsorbsiyon verilerinden hesaplanan 150 m<sup>2</sup>/g olan orjinal sepiolit mineralinin yüzey alan değeri 100 °C sıcaklıkta aktivasyon ile 263 nr/g değerine yükselmekte, sıcaklığın daha fazla artmasıyla azalma göstermektedir. Asit ön aktivasyonu, kristal yapıda ve gözenek dağılımında iyileşmeye neden olarak mineralin yüzey alan değerinde 2.5 kat artışa neden olmuştur. Diğer taraftan asit ön işlemi, ısıl aktivasyon esnasında kristal yapıda meydana gelebilecek bozulmalar da sınırlamaktadır. 900 °C sıcaklıkta ısıl aktivasyonu yapılan numunenin yüzey alan değeri yaklaşık 60 m<sup>2</sup>/g iken asit ön aktivasyonlu sepiolitte bu değer 360 m<sup>2</sup>/g olarak gözlenmiştir.

### 1. GİRİŞ

Sepiolit, tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu meydana gelen lifli yapıda doğal bir kil mineralidir. Mineralin yarım hücre formülü (Si<sub>2</sub>)(Mg<sub>8</sub>)O<sub>30</sub>(OH)<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>48</sub>H<sub>2</sub>O şeklindedir (Martin Vivaldi ve Fenoll Hacc AU, 1969). Sepiolit, mineral yapısında değişik kimyasal konumlarda dört çeşit su molekülü ihtiva etmektedir.

- (i) Hidroskopik su: Sepiolit yüzeyine adsorblanmış su molekülüdür (kaba nem).
- (ii) Zeolitik su: Sepiolit yapısındaki kanal boşluklarına yerleşmiş sudur. Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yapar.
- (iii) Bağlı su: Sepiolit yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür,
- (iv) Hidroksil suyu: Yapıda oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil grup-

lannın bozunması sonucu oluşan su molekülüdür (yapı suyu).

Bu su molekülleri ısı etkileri ile yapıdan uzaklaşırlar. Bu uzaklaşma esnasında kanallarda bozulma oluşurken mineralin fiziko kimyasal özelliklerinde, yüzey alan değerlerinde ve gözenek yapısında da değişiklikler meydana gelir.

Sepiolit minerali, içerisinde zeolitik su ve diğer molekülleri barındırabilecek boyutta kanallar içermektedir. Sahip olduğu yüksek yüzey alandan dolayı, adsorbent ve katalizör desteği olarak bir çok endüstriyel dalda uygulama alanları bulunmaktadır. Sepiolit birçok gaz ve buhar için yüksek adsorblama kapasitesine sahiptir. Lopez Gonzalez ve diğerleri (1978) asit aktivasyonu yapılmış sepiolit üzerine aminobütan adsorbsiyonunu, Serna ve Vanscoyoc (1979) metanol ve etanolun zeolitik su ile yer değiştirmesi ile adsorbsiyonunu çalışmışlardır. Sugiura ve diğerleri (1991) havadan amonyak adsorbsiyonunu, Fujiwara ve Sato (1992) sepiolit su sistemlerinin adsorblama özelliklerini ve Guijarro ve diğerleri (1994) endüstriyel atık gazdan civa buharı uzaklaştırılmasına yönelik adsorbent hazırlanması üzerine araştırmalar yapmışlardır. Son yıllarda sepiolit katalizör ve katalizör desteği olarak kullanım alanlarına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Corma ve Mochali (1992) düşük aromatik içerikli yüksek alkenli benzin üretimini, Cuevas ve diğerleri (1992), hidrojen transferi ile olefinik çift bağların indirgenmesini, Cabello ve diğerleri (1993) 1-alkenlerin sıvı fazı hidrejenasyonu onunu sepiolit üzerine desteklenmiş katalizörler ile çatışmışlar ve iyi verim ve seçicilik gözlemişlerdir.

Atıkların temizlenmesinde veya değerli kimyasalların geri kazanılmasında gözenekli malzemelere olan ihtiyaç ilerleyen teknolojiye paralel olarak artış göstermektedir. Diğer taraftan birçok katalizörlü prosesler desteklenmiş katalizörlerin varlığı ile yürütülmektedir. Katalizörlerin aktiflik, seçicilik, dayanıklılık gibi bir çok özellikleri destek katinin gözenek yapışma bağlıdır. Bu yüzden doğal gözenekliliğe sahip olan sepiolit endüstriyel ihtiyaçları karşılamaya yönelik hammadde olarak kullanımı ile ilgili çalışmaların artırılması gerekmektedir. Gerek adsorbent, gerekse katalizör olarak kullanım alanlarına yönelik çalışmalarda, katinin yüksek yüzey alan değerine sahip olması gerekmektedir. Diğer taraftan, ısı etkileri ile mineralin gözenek yapısı ve iç yüzey alan değişimleri göstermektedir. Bu yüzden sepiolit kullanım alanları araştırılırken, mineralin ısı dayanıklılığı ve gözenek yapısının aktivasyon ile değişiminin incelenmesi önem kazanmaktadır. Ayrıca asit veya baz aktivasyonu ile sepiolit safsızlaştırılması gerçekleştirilirken mineralin hem gözenek yapısında hem de fiziko kimyasal özelliklerinde değişiklikler olmaktadır. Değişik kökenli sepiolit minerallerinin, aktivasyon ile kristal ve gözenek yapısında meydana gelen değişiklikler bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Sankaya (1981) katalizör yatağı hazırlamak amacıyla sepiolit adsorblama özelliklerini incelemiştir. 100 °C sıcaklıkta (77 K azot adsorblama yöntemi ile) 400 m<sup>2</sup>/g olarak gözlenen BET yüzey alan değerinin, ısı aktivasyonu sıcaklığının artışı ile azaldığı gözlenmiştir. Yeniol (1986) sepiolit 950 °C sıcaklıkta ısı bozunması ile %19 kütle kaybına uğradığını ve kristal yapının sıcaklık artışı ile bozulduğunu gözlemişlerdir. Dolomit içeriği fazla olan sepiolit, 200 °C sıcaklıkta 280 m<sup>2</sup>/g olan

İİİT yüzey alan değerinin sıcaklık artışı ile azaldığı Sarıkaya ve diğerleri (1987) tarafından gözlenmiştir. Campelo ve diğerleri (1989) asit ön aktivasyonu yapılan sepiolitin gözenek yapısının sıcaklık ile değişimini incelemişlerdir. Sankaya ve Ceylan (1989) sepiolit ve asit ön aktivasyonu yapılmış sepiolitin ısıl aktivasyonunun gözenek dağılımına etkilerini incelemişlerdir. Delacailerie ve Fripât (1992) 100 °C sıcaklıkta yüzey alan değerinin 300 m<sup>2</sup>/g değerine çıkararak sıcaklık artışı ile azaldığını ve 500 °C de 150 m<sup>2</sup>/g değerine düştüğünü gözlemişlerdir. Inukai ve diğerleri (1994) Türkiye'den temin edilen sepiolitin hidroklorik asit muamelesi ile safiştirilmesini çalışmışlardır. Kontrollü asit ilavesi ile sepiolit içeriği %47'den %92'ye yükselmiş ve dolomit içeriği %52'den %1'e düşmüştür.

M.T.A. kaynaklarına göre dünya sepiolit rezervlerinin yaklaşık %70'i Türkiye'de (Eskişehir sınırları içerisinde) bulunmaktadır. Ancak sepiolitin lületaşı adı verilen oluşumunun ülke ekonomisine katkısı süs eşyaları yapımında kullanımdan ileriye gitmemiştir. Rezervlerimizin ülke ekonomisine katkısını sağlamak için, mineralin adsorbent ve katalizör desteği üretimi için uygunluğunun araştırılmasına yönelik çalışmaların ağırlık kazanması gerekmektedir. Üretilen malzemelerin ticari kullanımda verimli olabilmesi için ısıl dayanıklılığı ve gözenekliliği yeterli olmalıdır. Bu yüzden ısı etkilerinin gözenek yapısında meydana getireceği etkilerin incelenmesi gereklidir. Diğer taraftan orjinal malzemenin yüzey alanını artırmak ve sıcaklık artışı ile yüzey alan değerindeki azalmayı minimum değere indirmeye yönelik kimyasal ön aktivasyon çalışmalarının araştırılması da gerekmektedir.

## 2. DENEYSSEL

Çalışmada M.T.A. tarafından temin edilen Sivrihisar (Tacir) bölgesi minerali kullanıldı. Isıl aktivasyon deneyleri Linseis L81 termogravimetri cihazında 200 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında yürütüldü. Parçacık içi kütle taşınım etkilerinin incelenmesi için deneyler 2.85 mm (6-8 mesh), 1.52 mm (10-12 mesh), 0.91 mm (20-24 mesh) ve 0.074 mm'den küçük (200 mesh elekten geçen) parçacık boyutları için 20°C/dak ısıtma hızlarında tekrarlandı. Isıl aktivasyon üzerine muhtemel parçacık içi ve dışı taşınım etkilerinin incelenmesi için ön deneyler yapıldı. Isıtma hızının, aktivasyon hızı üzerine etkilerini incelemek için 5, 10, 20 ve 100 °C/dak ısıtma hızlarında 900 °C son sıcaklık için deneyler tekrarlandı. Bu deneylerde ortalama parçacık boyutu 0.91 mm (20-24 mesh) olarak sabit tutuldu.

Bundan sonraki çalışmalarda, 200 cm<sup>3</sup>/dak hava akış hızında, ısıtma hızı 20 °C/dak ve parçacık boyutu 0.91 mm olarak sabit tutularak 100 °C - 900 °C arasında son sıcaklık değerlerinde deneyler tekrarlandı. Belirlenen son sıcaklık değerine ulaşıldıktan sonra ısıl aktivasyonun tamamlanması için numuneler bu sıcaklık değerlerinde yarım saat bekletildi. Asit aktivasyonunun mineral gözenek yapışma ve aktivasyon hızı üzerine etkilerini incelemek için mineral %10 Tuk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solüsyonu içerisinde 24 saat bekletildi. Numuneler süzildükten sonra sıfır asitlik derecesi elde edilinceye kadar saf su ile yıkanarak 40 °C sıcaklıkta kurutuldu. Daha sonra yukarıda belirlenen şartlarda ısıl aktivasyon deneyleri tekrarlandı.

Değişik ısıtma hızlarında 900 °C sıcaklığa kadar aktive edilmiş sepiolit numunelerinin, değişik son sıcaklıklarda ısıl aktivasyonu

gerçekleştirilmiş sepiolit ve asit ön aktivasyonu yapılmış sepiolit numunelerin 77 K azot adsorbsiyon deneyleri Quantachrome Monosorb Yüzey Alan Ölçer cihazında yapıldı. Deneylerde azotun bağıl denge basıncı (P/Po) 0.05'ten 0.30'a kadar değiştirilerek adsorblanan azot hacmi gözlemlendi. Sonuçlar Brunauer - Emmet - Teller yöntemi ile değerlendirilerek yüzey alan değerleri hesaplandı (Gregg ve Sing, 1982).

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

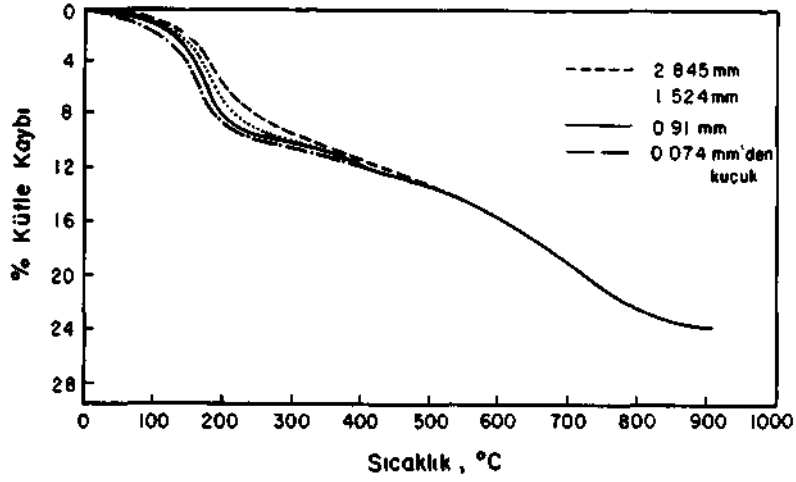
*Taşınım Sınırlamalarının Aktivasyon Hızı Üzerine Etkileri:* Daha önce de belirtildiği gibi sepiolit yapısında, değişik kimyasal konumlarda dört çeşit su bulundurmaktadır. Isı etkileri ile bu su çeşitleri minerali terketmektedir. Yapıdaki konumlarına göre bu moleküllerin, yapıyı terketme sıcaklıkları farklılıklar göstermektedir. Mineralin yapısında bulunan hidroskopik su, düşük sıcaklıklarda mineral yüzeyini terketmektedir. Kanal boşluklarında bulunan zeolitik su oda sıcaklığının üzerinde mineralden uzaklaşmaya başlamaktadır. Kristal yapıda bulunan bağılı su ve hidroksil suyu daha yüksek sıcaklıklarda yapıyı terketmektedir.

Değişik parçacık boyutlarında yüzde kütle kaybının sıcaklık ile değişimi Şekil 1'de görülmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde parçacık boyutu artışı ile kütle kaybı değerlerinde az miktarda da olsa azalma gözlenmektedir. Orijinal mineralin kanal boşluklarında bulunan zeolitik su, kütle taşınımına karşı direnç oluşturmaktadır. Isı etkileri ile zeolitik suyun kanalları boşaltması ve bu uzaklaşma ile meydana gelebilecek olan olası kanal genişlemeleri difüzyon sınırlamaların ihmal edilir duruma getirmektedir. Yüksek sıcaklıklarda kristal yapıya

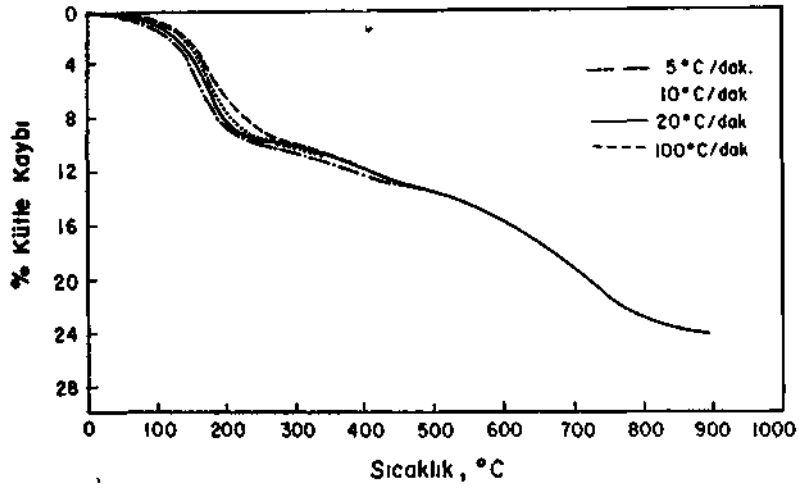
bağılı olan bağılı su ve hidroksil grupları koparak mineralden uzaklaşmaktadır. Bu bölgede difüzyon sınırlamalarının ihmal edilir durumda gözlenmesi, zeolitik su tarafından boşaltılan yapı kanallarının geometrisinde, daralma ve tıkanmaya yönelik davranış olmadığını göstermektedir. Bu su moleküllerinin uzaklaştırılmasını, reaksiyon kinetiği kontrol etmektedir. Yapı sularının uzaklaştırılması ile kristal yapıda yeni düzenlemeler oluşmaktadır. Bu düzenlemelerin reaksiyon kinetiği ve aktivasyon hızı üzerine etkileri 'Isıl Aktivasyon', gözenek yapısı üzerine etkileri 'Karakterizasyon' bölümlerinde tartışılmaktadır.

Değişik ısıtma hızlarında yüzde kütle kaybının sıcaklık ile değişimi Şekil 2'de verilmektedir. Sonuçlardan, düşük sıcaklık bölgesinde çok az miktarda da olsa ısı taşınım sınırlamalarının olduğu ve ısıtma hızının aktivasyon hızını etkilediği görülmektedir. 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon kinetiğinin aktivasyon hızını etkilediği ve ısı taşınım sınırlamalarının sıcaklık artışı ile ihmal edilir duruma gelmekte olduğu tesbit edilmiştir.

*Isıl Aktivasyon - Termogravimetri Verileri:* Sepiolit ve asit ön aktivasyonu yapılmış sepiolit numunelerinin % kütle kaybının sıcaklık ile değişimi (TG eğrileri) ve diferansiyel kütle değişiminin sıcaklık değişimine oranının ısıl aktivasyon sıcaklığı ile değişimi (D(TG) eğrileri) Şekil 3'te görülmektedir. Mineralin yapımda bulunan hidroskopik su, ortam nemliliğine göre farklılıklar göstermektedir. Çalışmada kullanılan sepiolit mineralinde hidroskopik su ve zeolitik suyun yapı kanallarını boşaltması 220°C civarında %8.70 kütle kaybı ile tamamlanmaktadır. Bu ayrılış D(TG) eğri-



Şekil 1 Değişik parçacık boyutlarında, sepiollitli yüzde kütle kaybının aktivasyon sıcaklığı ile değişimi (Isıtma hızı = 20°C/dak.)

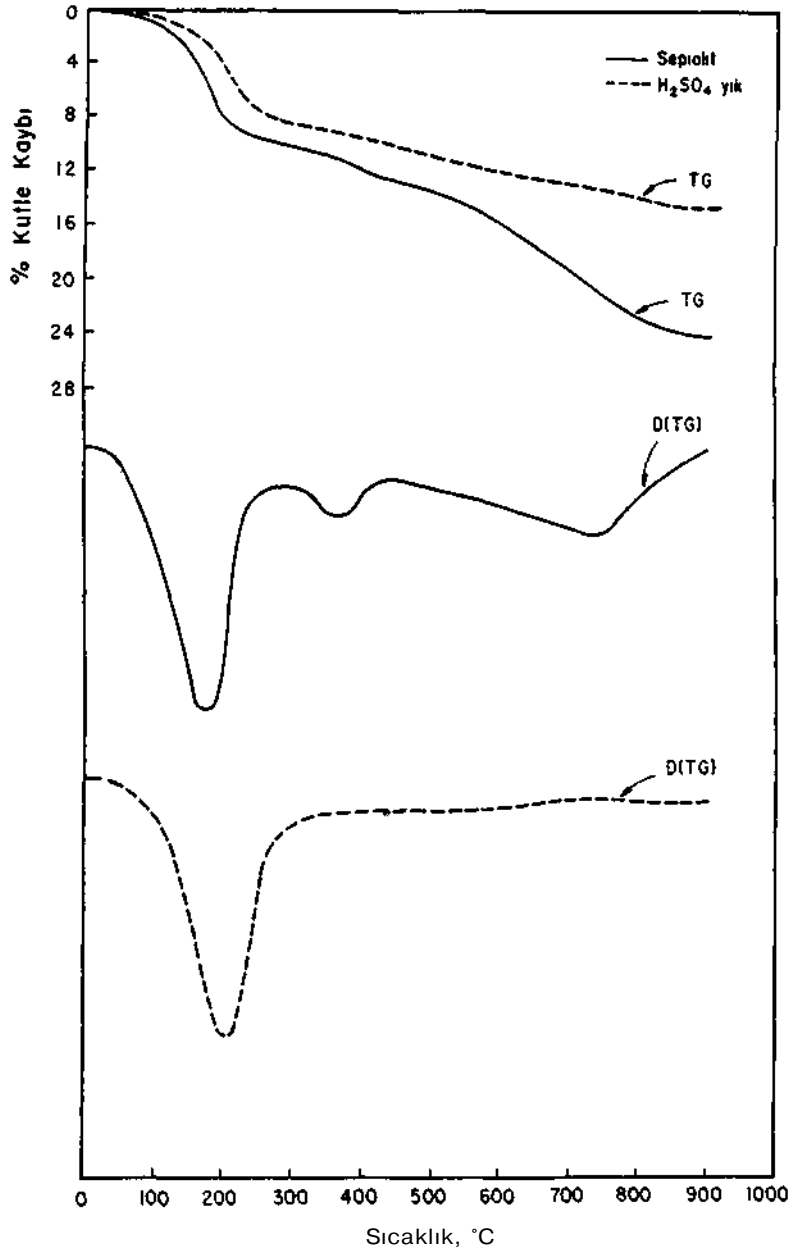


Şekil 2. Değişik ısıtma hızlarında, sepiollitli yüzde kütle kaybının aktivasyon sıcaklığı ile değişimi (Parçacık boyutu = 0.91 mm)

sinde yüksek bir pik ile gözlenmektedir. Sepiolit yapısında magnezyum koordinasyonunda (kristal yapı içerisinde) bulunan bağlı su, yapıyı iki basamakta terkeder. Literatür çalışmaları, bağlı suyun ilk yarısının yapıyı 250 °C - 450 °C sıcaklık aralığında terkettiğini göstermektedir. Bu çalışmalarla benzer bir davranış ile bağlı suyun bir kısmı yapıyı 450 °C sıcaklığa kadar yaklaşık %5.4 kütle kaybı ile terketmektedir. D(TG) eğrisinde bu bölgede küçük dar bir pik görülmektedir. Bağlı suyun bir kısmının minerali terketmesi ile sepiolit yapıda yeni düzenlemeler oluşmaktadır. Bu düzenlemeler kristal yapıda oluşmakta ve yapı kanallarında değişiklikler yapmamaktadır (Şekil 1). Meydana gelen kristal yapı çökmesi aktivasyon hızını etkilemektedir. Yapıda kalan bağlı suyun koparılması ve kristal yapı içerisindeki küçük gözeneklerden kanal boşluklarına taşınarak mineralden uzaklaştırılması zorlaşmaktadır. Literatür çalışmaları bağlı suyun tamamının 750 °C sıcaklığa kadar minerali terkettiğini göstermektedir. Çalışmada 450°C sıcaklık civarında yüzde kütle kaybı yaklaşık sabit kalarak (TG eğrisinde gözlenen ufak bir düzlük bölgesinden sonra), bağlı suyun geri kalan kısmının yapıyı yeniden terketmeye başlaması ile yine değişim göstermeye başlamaktadır. Yaklaşık %8.5'lik ilave kütle kaybı ile bağlı suyun yapıyı terketmesi 750°C sıcaklığa kadar devam etmektedir. Hidroksil suyunun minerali terketmesi yaklaşık %1.5 kütle kaybı ile 850°C sıcaklıkta tamamlanmaktadır. Bağlı suyun ikinci bölümünün ve hidroksil suyunun uzaklaştırılması D(TG) eğrisinde yayvan bir eğri ile gözlenmektedir. 900°C son sıcaklıkta aktivasyonun tamamlanabilmesi için yarım saat bekletilen numunelerde ilave kütle kaybı gözlemlenmemektedir.

Asit ön aktivasyonu yapılan numuneler 40 C sıcaklıkta kurutulduğu için hidroskopik suyun büyük bir kısmının yapıyı terketmiş olması beklenmektedir.

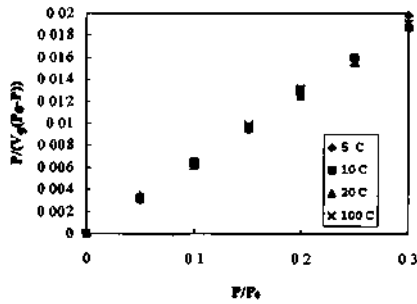
Dolayısıyla çalışmada hidroskopik ve zeolitik suyun yapıyı terketmesi, beklenen üst sıcaklık değeri olan 250°C'ye kadar yaklaşık %7.5 civarında kütle kaybı ile olmaktadır. Asit ön aktivasyonu yapılmış sepiolitte bağlı su ve hidroksil suyunun minerali terketmesi ile gözlenen kütle kaybı değeri de, orjinal sepiolit mineralinden daha az miktardadır. Asit ön işlemi, magnezyum uzaklaştırılmasına neden olmaktadır (Campelo ve diğerleri, 1989). Bu uzaklaştırmayla beraber, magnezyum koordinasyonlarında bulunan bağlı su ve hidroksil suyunun bir kısmının da yapıyı terketmesi kaçınılmaz bir olaydır. Diğer taraftan asit aktivasyonu ile gözenek yapısında meydana getirilen ön iyileştirme ısı etkileri ile oluşan kristal çökmeyi sınırlamaktadır. Böylece orjinal sepiolit mineralinde sıcaklık artışı ile kristal içerisindeki gözeneklerde gözlenen kütle taşınım sınırlamasının etkisi azalmaktadır. Dolayısıyla asit ön aktivasyonu yapılmış numunelerde bağlı suyun ve hidroksil suyunun minerali terketmesi birbirini takip etmektedir (TG eğrisinde düzlük görülmemekte ve D(TG) eğrisinde de suların ayrılış sıcaklık farklılıkları gözlenmemektedir). 250°C ile 900°C sıcaklıkları arasında yaklaşık %6.5 kütle kaybı olmaktadır. Gözlenen bu değer aynı sıcaklık aralığında orjinal sepiolit numunesinde ulaşılan değer kadar değildir (Şekil 3). Asit ön aktivasyonu, yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyunun yaklaşık yarısının ısı aktivasyon öncesi yapıyı terketmesini sağlamaktadır. Bu ön uzaklaştırma sıcaklık etkileri ile meydana gelen



Şekil 3 Sepiolit ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit ân aktivasyonu yapılmış sepiolit numunelerinin ısı aktivasyon davranışları (TG ve D(TG) eğrileri).  
(Isıtma hızı = 20°C/dak ; parçacık boyutu = 0.91 mm )

kristal çökmeyi ve mikro gözenek tıkanmasını da sınırlandıracaktır.

**Karakterizasyon:** Karakterizasyon çalışmalarında, bağıl denge basıncı  $0.05 < P/P_0 < 0.30$  aralığında değiştirilerek, 77 K azot adsorbsiyon deneyleri yapılarak sonuçlar BET yöntemi ile yorumlanmıştır. Değişik ısıtma hızlarında  $900^\circ\text{C}$  son sıcaklığa kadar ısıl aktivasyonu yapılan sepiolit numunelerinin BET eğrileri Şekil 4'te görülmektedir. Isıtma hızının aktivasyon hızı üzerine etkisi ihmal edilir durumda olduğu ön deneylerde gözlenmişti (Şekil 1), Dolayısıyla ısıtma hızının son numunelerin gözenek yapısı üzerine etkisinin olmadığı da gözlenmektedir.



Şekil 4 : Değişik ısıtma hızlarında  $900^\circ\text{C}$  son sıcaklığa kadar ısıtılmış numunelerin BET Eğrileri

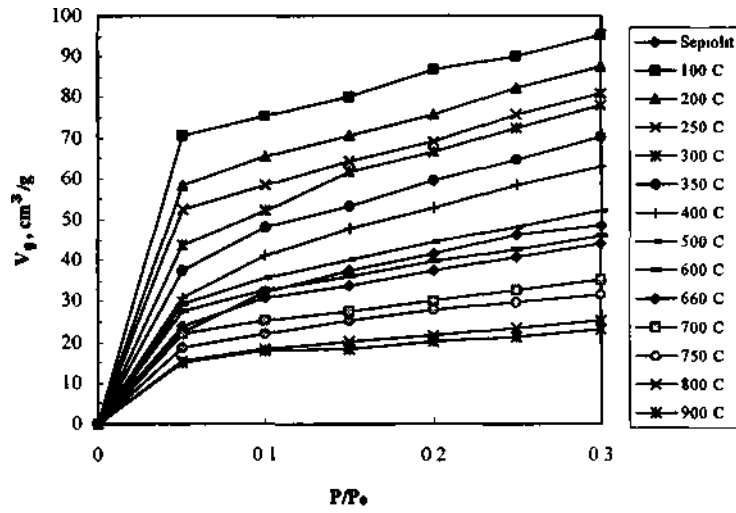
Değişik son sıcaklıklarda ısıl aktivasyonu yapılmış sepiolit ve asit ön aktivasyonlu sepiolit numunelerinin azot adsorbsiyon verileri de BET yöntemi ile uyumlu bulunmuştur. Şekil 5 ve 6'da değişik son sıcaklıklarda ısıl aktivasyonu gerçekleştirilmiş orjinal mineral ve asit ön aktivasyonu yapılmış mineralin adsorbsiyon eğrileri sırasıyla verilmektedir. Hesaplanan BET yüzey alan değerlerinin sıcaklık ile değişimi Şekil 7'de görülmektedir.

Azot gazının bağıl basıncı 0.30 olarak yapılan deneylerde normal koşullar altında orjinal mineral tarafından adsorblanan gaz hacmi gram başına 50 cm civarında bulunmuştur. Zeolitik suyun yapıyı terketmeye başlayıp kanalları boşaltması ile bu değer  $100^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 95 cm değerine ulaşmaktadır. Sıcaklık artışına paralel olarak yapıda meydana gelen bozulmalar ve kristal çökmesi ile gözenek hacmi azalmaya başlamaktadır. Düşük sıcaklık bölgesinde, kristal çökmesinden kaynaklanan mikro gözenek tıkanmasıyla beraber zeolitik suyun uzaklaştırılması ile yapı kanallanmış genişlemesi de etkili durumda olduğu için gözenek hacminde gözlenen azalma çok fazla değildir. Sıcaklık artışı ile belirginleşen kristal yapı çökmesi ile,  $400^\circ\text{C}$  sıcaklık üzerinde adsorblanan gaz hacminde ki azalma çoğalmaktadır. Orjinal mineralin yüzey alan değeri  $148 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir.  $100^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $263 \text{ m}^2/\text{g}$  olan yüzey alan değeri daha fazla sıcaklık artışı ile mikro gözeneklerin tıkanmaya başlaması ile azalmaya başlamaktadır.

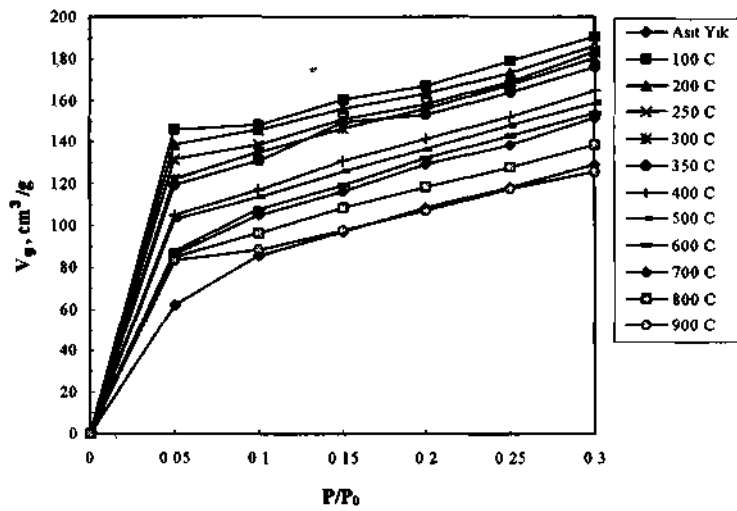
Bağıl suyun yapıyı terketmeye başlaması ile azalma iyice belirginleşmektedir.  $500^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $148 \text{ m}^2/\text{g}$  olan yüzey alan değeri bağıl suyun tamamının yapıyı terketmesi ile ( $750^\circ\text{C}$  sıcaklıkta)  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  değerine düşer (Şekil 5,7).

Asit ön aktivasyonu kristal yapıda gözenek dağılımının iyileşmesine yol açan değişiklikler yapmaktadır. Asit ön aktivasyonu ile mineral tarafından, 0.30 azot bağıl basıncında adsorblanan azot hacmi  $130 \text{ cm}^3/\text{g}$  değerine çıkmaktadır.  $100^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $190 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'in üzerine çıkan değer en yüksek sıcaklıkta yaklaşık olarak ısıl aktivasyonu yapılmamış asit ile yıkanmış numunenin sahip olduğu değere düşmektedir.

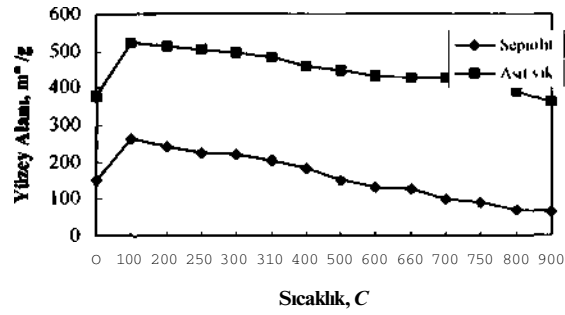




Şekil 5 : Değişik Son Sıcaklıklarda Isıl Aktivasyonu Yapılmış Sepiolit Numunelerinin 77 K Azot Adsorbsiyon Eğrileri



Şekil 6 : Değişik Son Sıcaklıklarda Isıl Aktivasyonu Yapılmış Asit Ön Aktivasyonlu Sepiolit Numunelerinin 77 K Azot Adsorbsiyon Eğrileri.



Şekil 7 : Sepiolit ve Asit Ön Aktivasyonu Yapılmış Numunelerin BET Yüzey Alan Değerlerinin Isıl Aktivasyon Sıcaklığı İle Değişimi

Asit muamelesi ile mineralin yüzey alan değeri yaklaşık 2.5 kat artış göstermekte ve orijinal numune ile benzer davranışla, zeolitik suyun yapısını terketmeye başlaması ile artmaya devam etmektedir. 100 °C sıcaklıkta ulaşılan maksimum değer 500 m<sup>2</sup>/g mertebesindedir. 300 - 350 °C sıcaklıklara kadar yüzey alan değerinde pek fazla farklılık gözlenmemektedir. Yüzey alan değerinin maksimum olduğu sıcaklık aralığındaki artış, asit ön aktivasyonunun ısı etkileri ile mineralin kristal yapısında meydana gelen çökmeleri sınırlandırdığını göstermektedir. 500 °C sıcaklıkta yaklaşık 450 m<sup>2</sup>/g olan yüzey alan değeri 900 °C sıcaklıkta 360 m<sup>2</sup>/g mertebesine düşmektedir. Asit ön aktivasyonunu yapıdaki magnezyumu ve dolayısıyla magnezyuma bağlı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmının ısıl aktivasyon öncesi yapıdan uzaklaştırmaktadır (Şekil 3). Kimyasal ve mineral yapıda meydana gelen değişikliklere paralel olarak aktivasyon esnasında kütle kaybında gözlenen azalma, asit ön aktivasyonu yapılmış numunelerde kristal yapı bozulmasını da azaltmaktadır. Dolayısıyla 700 °C sıcaklığa kadar yüzey

alan değerinde azalma az miktardadır. Asit ön aktivasyonu, mineralin ısı etkilerine karşı dayanıklılığını da arttırmakta sonuç olarak mikro gözenek dağılımında iyileşmeye neden olmaktadır.

#### 4. KAYNAKLAR

- Cabello, J.A., Campelo, J.M., Garçia, A., Luna, D., Marinas, J.M., 1993. 'Liquid Phase Hydrogenation of 1-Alkenes over Rh/AlPO<sub>4</sub> and Rh/Sepiolite Catalysts', *J. Molecular Catalysis.*, 15, 249-256.
- Campelo, J.M., Garcia, A., Luna, D., Marinas, J.M., 1989. 'Textural Properties, Surface Chemistry and Catalytic Activity in Cyclohexene Skeletal Isomerization of Treated Natural Sepiolites' *Materials Chem. and Phys.*, 24, 51-70.
- Corma, A., Lopez Nieto, J.M., Paredes, N., Perez, M., 1993. 'Oxidative Dehydrogenation of Propane on Vanadium Supported on Magnesium Silicates', *App. Cat.*, 97, 159-175.
- Corma, A., Mocholi, F. A., 1992. 'New Silica-Alumina-Magnesia FCC Active Matrix and its Possibilities as a Basic

- Nitrogen Passivating Compound', *App. Cat.*, 84,31-46
- Cuevas,J., Medina, J. A., Leguey, S., 1992. 'Saponitic Clays from the Madrid Basin: Accessory-Minerals Influence in Hydrothermal Reactivity', *App. Clay Set.*, 7, 185-199.
- Dellacaille J., Fripât, J., 1992. 'Al Modified Sepiolite as Catalyst or Catalyst Support', *Catalysis Today*, 14, 125-140.
- Fujiwara, I., Sato, M.,/1992. 'Adsorption of Water Vapor on Sepiolite for Chemical Heat Pumps', *J. Chem.Eng.Japon*, 25, 609-610.
- Gregg, J., Sing, K.S.W., 1982. *Adsorption Surface Area and Porosity*, Acedemic Press, London, Newyork.
- Guijarro, M., Mendinoz, S., Munoz, V., 1994. 'Impact of the Preparation Conditions in the Sulphur Distribution of a New Sulfurized Porous Adsorbent', *IndEng. Chem.Research.*, 33, 375 -381.
- Inukai, K., Miyawaki, R., Tomura, S., Shimosaka, K., Irkeç, T., 1994. 'Purification of Turkish Sepiolite through Hydrochloric Acid Treatment', *App. Clay Sei.*, 9, 11-29.
- Lopez-Gonzalez, J de D., Valenzuela Calahorro, C, Jiminez Lopez, A., ve Rodriguez, R., 1978. 'Retention Isotherms of n-Butylamine on Activated Sepiolite. II.Retention Isoterms', *An Quim*, 74, 220-224.
- Martin Vivaldi, J.L., Fenoll Hach-Ali, P., 1969. *Differential Thermal Analysis*, 'Polygorskites and Sepiolites' R.C: Mackenzie, Acedemic Press, London, 553-573.
- Sarikaya,Y., 1981. 'Effect of Outgassing Temperature on Surface Area of Sepiolite', *Communications*, 27, 45-49.
- Sarikaya, Y., Biçer, N., Biçer, C, Ceylan, H., Bozdoğan, t., 1985. 'İsıl Aktivasyonun Dolamitli Bir Sepiolitin Adsorblama Özellikleri Üzerine Etkileri', // *Ulusal Kıl Sempozyumu*, 221-227.
- Sarikaya, Y., Ceylan, H., 1989. 'HNO<sub>3</sub> Aktivasyonunun ve Isıl İşlemin Eskişehir Sepiolitinin Yüzey Asitliği Üzerine Etkileri'Doğa, 13, 130-137.
- Serna, C, Vanscoyoc, G.E., 1978. infrared Study of Sepiolite and Polygorskite Surfaces', *Clay Cone..Oxford.*, M.M. Mortland and V.C.Farmer, Elsevier. Amsterdam, 197-206.
- Sugiura, M., Hayashi, H., Suzuki, T., 1991. 'Adsorption of Ammonia by Sepiolite in Ambient Air', *Clay Sa.* , 8, 87-100.
- Yeniyol, M., 1986. 'Vein-like Sepiolite Occurrence as a Replacement of Magnesite in Konya, Turkey', *Clay and Clay Mm.*, 34,353-356.

##### 5. SEMBOLLER

P : Azotun deney sıcaklığında doygun buhar basıncı,atm

P0 : Azot basıncı,atm

Vg : Belirlenen bağıl basıncıta (P/P0),normal şartlarda adsorblanan azot gazı hacmi, cm /g

