

149904

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

FİZİKSEL VE KİMYASAL İŞLEMLERİN KAOLİN'İN
YAPISINA ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem SALAM

149904

Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Balıkesir, Temmuz-2004

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

FİZİKSEL VE KİMYASAL İŞLEMLERİN KAOLİN'İN
YAPISINA ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem SALAM

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahir ALKAN

Sınav Tarihi: 20.07.2004

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mahir ALKAN

Yrd. Doç. Dr. Halil GÜLER

Yrd. Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR

Balıkesir, Temmuz-2004

ÖZET

FİZİKSEL VE KİMYASAL İŞLEMLERİN KAOLİN'İN YAPISINA ETKİLERİ

Çiğdem SALAM

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2004

Kaolin alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Türkiye kaolin rezervi 100 milyon tonun üzerindedir. Kaolin'in farklı bir çok kullanım alanı olması nedeniyle fiziksel ve kimyasal işlemlerin kaolin'in yapısına etkileri incelenmiştir.

Bu çalışmada kaolin, 300-800°C sıcaklıkları arasında 1 ve 2 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş, bu kalsine kaolin örneklerinin infrared spektrumları, DTA-TG eğrileri, yoğunluk ve katyon değişim kapasiteleri incelenmiştir.

Kalsine edilen ürünlerin IR ve DTA-TG analizlerinden 600°C'de kalsine edilen kaolinde metakaolin fazına dönüşüm olduğu saptanmıştır.

Hidrotermal yöntemde 4, 6 ve 8N NaOH ile 105 °C reaksiyon sıcaklığında 2, 4 ve 12 saat süreyle, mikrodalga enerji yönteminde 15-30 dakika süreyle çalışılmıştır. Mikrodalga destekli hidrotermal deneylerde ise 105 °C'de 2

saat hidrotermal muameleye tabi tutulan örnekler daha sonra 10 dakika mikrodalga etkileşime maruz bırakılmıştır.

Bu deneyler sonucu elde edilen ürünler ile kalsine edilen kaolin örnekleri üzerinde IR ve XRD yöntemi kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

300 ve 500 °C'de kalsine edilen örneklerle gerçekleştirilen deneylerde hidroksi sodalit oluşumuna rastlanırken, 600 ve 800 °C'de kalsine edilen örneklerle yapılan bazı deneylerde hidroksi sodalit yanında zeolit NaA oluşumu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada mikrodalga enerji yöntemiyle hidroksi sodalitin sentezinin gerçekleştirilebileceği ortaya konmuştur.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Kaolin, hidrotermal yöntem, mikrodalga enerji yöntemi, hidroksi sodalit, zeolit NaA, X-ışınları toz difraksiyonu.

ABSTRACT

THE EFFECTS OF PHYSICAL AND CHEMICAL TREATMENTS ON THE STRUCTURE OF KAOLIN

Çiğdem SALAM

**Balıkesir University Institute of Natural and Applied Science, Department
of Chemistry**

(M.Sc. Thesis/Supervisor: Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2004

Kaolin is a clay mineral consisting of aluminium hydro silicate. Kaolin reserve in Turkey is over one million tones. The effects of physical and chemical treatments on the structure of kaolin have been examined because its use in various branches of industry has increasingly gained great importance.

Kaolin has been calcined at the temperature between 300-800 °C for 1-2 h. Infrared spectra and DTA-TG curves of the calcined kaolin samples have been investigated.

From IR spectra and DTA-TG analyses of calcined kaolin, transformation of metakaolin phase has been detected during the calcination at 600 °C.

The experiments have been carried out by using hydrothermal method with 4, 6, 8N NaOH solutions at 105 °C for 2-12 h reaction periods.

In microwave method the kaolin sample calcined at 600 °C has been exposed for 15-30 minutes in the 4, 6 and 8N NaOH solutions.

In the microwave assisted hydrothermal experiments, the kaolin sample treated hydrothermally at 105 °C for 2h has been exposed to microwave interaction for 10 minutes.

The products obtained from these experiments have been characterized by using IR and XRD methods.

It has been found that hydroxy sodalite is formed in the experiments carried out with the samples calcined at 300 and 500 °C . In some experiments with the samples calcined at 600 and 800 °C, zeolite NaA accompanying to hydroxy sodalite has been detected.

This study has shown that hydroxy sodalite can be synthesized by the method of microwave energy.

KEY WORDS: Kaolin, hydrothermal method, microwave energy method, hydroxy sodalite, zeolite NaA, X-ray powder diffraction.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	i
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Mineraller	1
1.2 Minerallerin Endüstride Önemi	1
1.3 Silikatlar	2
1.4 Tabaka Silikatları	4
1.4.1 Kil Mineralleri	8
1.4.1.1 Killerin Sınıflandırılması	8
1.4.1.2 Killerin Oluşumu	9
1.4.1.3 Kil Mineralleri ve Yapıları	10
1.4.1.4 Killerin Kullanım Alanları	12
1.5 Kaolin	12
1.5.1 Kaolin'in Kristal Yapısı	13
1.5.2 Kaolin' in Türkiye İçin Önemi	14
1.5.3 Kaolin'in Kullanım Alanları	14
1.5.4 Kaolin'in Türkiye'deki Tüketim Alanları	14
1.6 Çerçeve Silikatlar	15
1.6.1 Sodalit	16
1.6.1.1 Tanım ve Sınıflandırma	16
1.6.1.2 Kristal Yapısı	16
1.6.1.3 Kullanım Alanları	17
1.6.2 Zeolit Grubu	17
1.6.2.1 Tanım ve Sınıflandırma	17

1.6.2.2 Bileşimi ve Kristal Yapısı	17
1.6.2.3 Zeolit Kullanım Alanları	19
1.7 Hidrotermal Sentez Yöntemi	21
1.8 Mikrodalga Enerji	22
1.8.1 Mikrodalga ile Materyallerin Etkileşmesi	23
1.9 Termal Analiz	23
1.10 Termal Analiz Cihazları	24
1.10.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	24
1.10.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	25
1.10.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	26
1.10.4 Simultane Termal Analiz (STA)	27
1.10.5 Termomekanik Analiz (DIL/TMA)	27
1.11 X-Işınları	28
1.11.1 X-Işınlınının Elde Edilmesi ve Fiziksel Özellikleri	28
1.11.2 X-Işınlınının Difraksiyonu	29
1.11.3 X- Işınları Difraksiyon Yöntemleri	31
1.11.4 X-Işınları Kırınım Desenlerinin Yorumu	31
1.12 İnfrared Spektroskopisi	32
1.12.1 İnfrared Cihazları	33
1.12.1.1 Fourier Dönüşümlü Spektrometre	33
1.12.2 İnfrared Spektrometrinin Uygulamaları	34
1.13 Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar	35
1.14 Çalışmanın Amacı ve Önemi	38
2. MATERYAL VE YÖNTEM	40
2.1 Kaolin Örneklerinin Temini	40
2.2 Kaolin Örneklerinin Kurutma ve Öğütme İşlemleri	41
2.3 Kalsinasyon İşlemi	41
2.4 Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi	41
2.5 Kaolin Yoğunluğunun Belirlenmesi	44
2.6 Hidrotermal Yöntem	45
2.7 Mikrodalga Yöntem	46

2.8 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem	46
2.9 İnfrared Spektrumlarının Alınması	47
2.10 X-Işınları Difraktogramlarının ve DTA-TG Eğrilerinin Alınması	47
3. BULGULAR	48
3.1 Kaolin Örneklerinin Kalsinasyon İşlemleri	48
3.2 Kaolin Örneklerinin DTA-TG Eğrileri	48
3.3 Kaolin Örneklerinin İnfrared Spektrumları	52
3.4 Katyon Değişim Kapasitesi ve Yoğunluk Deneyleri	53
3.5 Hidrotermal Deneyler	53
3.6 Mikrodalga Deneyleri	91
3.7 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Deneyler	96
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	99
4.1 Orijinal ve Aktive Kaolin Örneklerinin DTA-TG Eğrilerinin Yorumları	99
4.2 Orijinal ve Aktive Kaolin Örneklerinin İnfrared Spektrumları	100
4.3 Elde Edilen Ürünlerin İnfrared Spektrum Yorumları	102
4.4 Katyon Değişim Kapasitesi ve Yoğunluk	103
4.5 Hidrotermal Yöntemle Gerçekleştirilen Deneyler	104
4.6 Mikrodalga Yöntemle Gerçekleştirilen Deneyler	107
4.7 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntemle Gerçekleştirilen Deneyler	108
4.8 Sonuçlar	108
EKLER	111
EK: A Kaolin'in JCPDS Kartı	111
EK: B Hidroksi Sodalitin JCPDS Kartı	112
EK: C Zeolit NaA'nın JCPDS Kartı	113
KAYNAKÇA	114

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. 1	Silikon tetrahedronun gösterimi	2
Şekil 1. 2	Silikat yapıları	4
Şekil 1. 3	Tabaka silikat katman ve tabakları	5
Şekil 1. 4	Tabaka silikat birim yapısının şematik gösterimi	6
Şekil 1. 5	Trioktahedral ve dioktahedral tabakaların şematik gösterimi	7
Şekil 1. 6	Kil mineral yapısı	11
Şekil 1. 7	Kaolin' in kristal yapısı	13
Şekil 1. 8	Tipik bir zeolit yapısı	16
Şekil 1. 9	Sodalitin kristal yapısı	16
Şekil 1. 10	Zeolit NaA'nın Kristal Yapısı	18
Şekil 1. 11	Tipik bir zeolit birim hücresinin oluşumu	19
Şekil 1.12	X-ışınları spektrofotometresinin basit şematik görünümü	28
Şekil 1.13	X-ışınları difraksiyonu ile ilgili Bragg bağıntısının elde edilmesine ilişkin geometrik görünüm	29
Şekil 2.1	Kaolin'in X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni	40
Şekil 2.2	Katyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan düzenek	42
Şekil 3.1	Orijinal kaolin örneğinin DTA-TG eğrisi	49
Şekil 3.2	300°C' de 2 Saat Kalsine Edilmiş Kaolin Örneğinin DTA-TG Eğrisi	49
Şekil 3.3	500 °C' de 2 Saat Kalsine Edilmiş Kaolin Örneğinin DTA-TG Eğrisi	50
Şekil 3.4	600 °C' de 2 Saat Kalsine Edilmiş Kaolin Örneğinin DTA-TG Eğrisi	50
Şekil 3.5	800 °C' de 2 Saat Kalsine Edilmiş Kaolin Örneğinin DTA-TG Eğrisi	51
Şekil 3.6	Kaolin örneklerinin İnfrared spektrumları	52
Şekil 3.7	HT-1'in infrared spektrumu	54
Şekil 3.8	HT-2'nin infrared spektrumu	55

Şekil 3.9	HT-3'ün infrared spektrumu	55
Şekil 3.10	HT-4'ün infrared spektrumu	56
Şekil 3.11	HT- 5'in İnfrared Spektrumu	56
Şekil 3.12	HT-6 'nın İnfrared Spektrumu	57
Şekil 3.13	HT-7'nin İnfrared Spektrumu	57
Şekil 3.14	HT-8'in İnfrared Spektrumu	58
Şekil 3.15	HT-9'un İnfrared Spektrumu	58
Şekil 3.16	HT-10'un İnfrared Spektrumu	59
Şekil 3.17	HT-11'in İnfrared Spektrumu	59
Şekil 3.18	HT-12'nin İnfrared Spektrumu	60
Şekil 3.19	HT-13'ün İnfrared Spektrumu	60
Şekil 3.20	HT-14'ün İnfrared Spektrumu	61
Şekil 3.21	HT-15'in İnfrared Spektrumu	61
Şekil 3.22	HT-4'ün X-ışınları toz difraksiyon deseni	62
Şekil 3.23	HT-5 'in X-ışınları toz difraksiyon deseni	62
Şekil 3.24	HT-6'nın X-ışınları toz difraksiyon deseni	63
Şekil 3.25	HT-8'in X-ışınları toz difraksiyon deseni	63
Şekil 3.26	HT-9'un X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni	64
Şekil.3.27	HT-10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	64
Şekil 3.28	HT-11'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	65
Şekil 3.29	HT-12'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	65
Şekil 3.30	HT-15'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	66
Şekil 3.31	HT-16'nın İnfrared Spektrumu	72
Şekil 3.32	HT-17'nin İnfrared Spektrumu	73
Şekil 3.33	HT-18'in İnfrared Spektrumu	73
Şekil 3.34	HT-19'un İnfrared Spektrumu	74
Şekil 3.35	HT-20'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	74
Şekil 3.36	HT-21'in İnfrared Spektrumu	75
Şekil 3.37	HT-22'nin İnfrared Spektrumu	75
Şekil 3.38	HT-23'ün İnfrared Spektrumu	76
Şekil 3.39	HT-24'ün İnfrared Spektrumu	76
Şekil 3.40	HT-25'in İnfrared Spektrumu	77
Şekil 3.41	HT-16'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	78

Şekil 3.42	HT-17'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	78
Şekil 3.43	HT-19'un X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	79
Şekil 3.44	HT-20'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	79
Şekil 3.45	HT-21'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri	80
Şekil 3.46	HT-22'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	80
Şekil 3.47	HT-23'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	81
Şekil 3.48	HT-26'nın İnfrared Spektrumu	86
Şekil 3.49	HT-27'nin İnfrared Spektrumu	87
Şekil 3.50	HT-28'in İnfrared Spektrumu	87
Şekil 3.51	HT-29'un İnfrared Spektrumu	88
Şekil 3.52	HT-30'un İnfrared Spektrumu	88
Şekil 3.53	HT-31'in İnfrared Spektrumu	89
Şekil 3.54	HT-26'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	90
Şekil 3.55	HT-27'nin X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni	90
Şekil 3.56	HT-28'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	91
Şekil 3.57	MD-1'in İnfrared Spektrumu	92
Şekil 3.58	MD-2'nin İnfrared Spektrumu	92
Şekil 3.59	MD-3'ün İnfrared Spektrumu	93
Şekil 3.60	MD-4'ün İnfrared Spektrumu	93
Şekil 3.61	MD-1'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	94
Şekil 3.62	MD-2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	94
Şekil 3.63	MD-3'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	95
Şekil 3-64	MD-4'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	95
Şekil 3.65	MDH-1'in İnfrared Spektrumu	97
Şekil 3.66	MDH-2'nin İnfrared Spektrumu	97
Şekil 3.67	MDH-1'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	98
Şekil 3.68	MDH-2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	98
Şekil 4.1	Zeolite NaA'nın İnfrared Spektrumu	103
Şekil 4.2	Zeolit NaA'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	106

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge</u> <u>Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1	Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması	9
Çizelge 1.2	Yaygın çerçeve silikat mineralleri	15
Çizelge 1.3	İnfrared Spektral Bölgeleri	33
Çizelge 1.4	İnfrared Spektrometrinin Önemli uygulamaları	34
Çizelge 2.1	Çalışmada kullanılan kaolin'in kimyasal bileşimi	40
Çizelge 2.2	İndikatör çözeltilerinin hazırlanışı	44
Çizelge 2.3	Hidrotermal deneylerde göz önüne alınan parametreler ve bu parametrelerin incelenen değerleri	45
Çizelge 3.1	Kalsine edilen kaolin örneklerine ait bulgular	48
Çizelge 3.2	Kaolin Örneklerinin Katyon Değişim Kapasiteleri ve yoğunlukları	53
Çizelge 3.3	Konsantrasyon etkisinin incelendiği deneylere ait bulgular	54
Çizelge 3.4	HT-5'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	66
Çizelge 3.5	HT-6'nın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	67
Çizelge 3.6	HT-9'un X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	68
Çizelge 3.7	HT-11'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	69
Çizelge 3.8	HT-12'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	70
Çizelge 3.9	HT-15'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri	71
Çizelge 3.10	Reaksiyon Süresi Etkisinin İncelenmesi	72
Çizelge 3.11	HT-16'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri	82
Çizelge 3.12	HT-17'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri	83
Çizelge 3.13	HT-19'un X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri	84
Çizelge 3.14	HT-20'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri	85
Çizelge 3.15	Katı/Sıvı Oranı Etkisinin İncelenmesi	86
Çizelge 3.16	Mikrodalga Enerji Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneyler	91
Çizelge 3.17	Mikrodalga Destekli Hidrotermal Deneyler	96
Çizelge 4.1	Kaolin Örnekleri İçin Titreşim Bantları	101
Çizelge 4.2	Metakaolin İçin Titreşim bantları	102

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın başlangıcından bitişine kadar her anında büyük yardımlarını gördüğüm, destek, sabır ve anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen, kendime örnek aldığım sayın hocam Prof. Dr. Mahir ALKAN'a,

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Halil GÜLER'e,

Deneysel çalışmalarım sırasında hammadde temini, XRD, XRF çekimleri ve termogravimetrik analizlerinin yapılması gibi konularda yardımlarını esirgemeyen KALEMADEN A.Ş Jeolojik Etüd ve Proje Geliştirme Müdürü sayın Ali İhsan ŞAHİN'e ve KALEMADEN End.Ham.San ve Tic. A.Ş. ile Çanakkale Seramik Fabrikaları Personeline,

Hayatımın her anında her zaman yanımda olan, destek veren sevgili aileme sonsuz teşekkürler...

Balıkesir, 2004

Çiğdem SALAM

1. GİRİŞ

1.1 Mineraller

Mineral, doğal olarak kendiliğinden meydana gelmiş belli, fakat sabit olması gerekmeyen bir kimyasal bileşime sahip kristal katı olarak tanımlanır. Birçok yerde kömür, petrol, doğalgaz, katran, asfalt, kehribar, siyah kehribar gibi madenler de mineral olarak gösterilmekle beraber bunlar organik kökenli maddeler oldukları için gerçek mineral değildirler. Mineraller; Doğal Elementler, Sülfidler, Halitler, Oksitler ve Hidroksitler, Nitratlar, Karbonatlar, Boratlar, Sülfatlar, Fosfatlar, Arsenatlar, Vanadatlar ve Silikatlar olarak gruplandırılmaktadır [1]. Mineraller oluşumları açısından doğal bir kimyasal bileşime sahiptirler. Çok ender olarak saf elementler (altın, gümüş v.s.) şeklinde oluşan mineraller de doğal fizikokimyasal olayların ürünleridir [2].

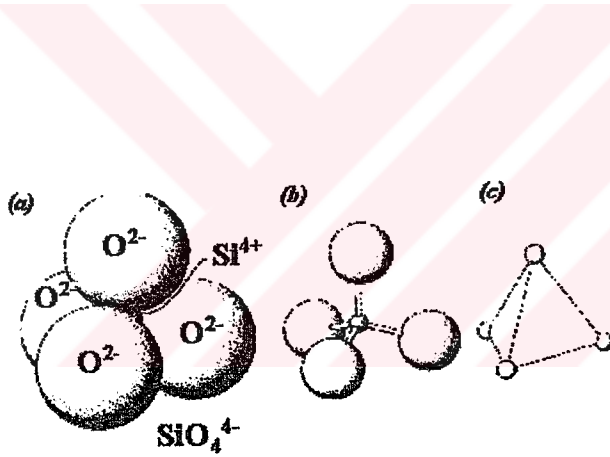
1.2 Minerallerin Endüstride Önemi [1]

Mineralleri birincil madde olarak veya herhangi bir işlev sonunda kullanmayan hiçbir endüstri dalı düşünülemez. Bilindiği gibi insan hayatında demir ve diğer cevher minerallerin büyük önemi vardır. Demir, endüstrinin esas ve en önemli maddesidir. Gemi yapımı, demir yolları, inşaatlar, kullanılan çeşitli aletlerde ve daha pek çok alanda demirden yararlanır. Metalik ve metal olmayan cevher mineralleri işleyen metalürjinin gelişiminde, elektrik endüstrisinde, gemi ve uçak yapımında ayrıca makine imalinde bakır, çinko, kurşun, alüminyum, nikel, kobalt minerallerinden elde edilen demirsiz metallerin de önemi büyüktür. Diğer yandan tungsten, molibden, titan, vanadyum, kobalt gibi nadir metalik mineraller özellikle savunma araç ve endüstrisinde en çok aranan minerallerdendir. Potasyum, fosfor ve azot içeren minerallerin tarım ürünlerinin gelişmesi ve artılmasında önemli yeri vardır. Kimya endüstrisi geniş bir biçimde mineral kaynakları ile çalışır.

1.3 Silikatlar

Silikat mineralleri, bilinen tüm minerallerin %25'ini ve en çok bulunanların %40'ını oluşturmaları nedeniyle çok önemli bir gruptur. Bu mineraller birkaçı dışında tüm kayaların bünyesinde bulunur ve yerkabuğunun %90'ını meydana getirirler. Kayaların bünyesinde en yaygın olarak izlenen silikat mineralleri Kuvars ve Feldspat grubu mineralleridir [1].

Tüm silikat minerallerinin temel yapısını silikat iyonu oluşturur. Silikat (Si^{+4}) iyonu ile onu çevreleyen ve elektronlarını paylaşan dört oksijen iyonundan (O^{2-}) oluşan silikat iyonu (SiO_4)⁻⁴ formülü ile gösterilir. Bu konfigürasyon tetrahedron adı verilen üçgen yüzeyli bir piramit oluşturur (Şekil 1.1).



Şekil 1. 1 Silikon tetrahedronunun gösterimi. Bir silikon tetrahedron bir Si^{+4} ün etrafında dört O^{2-} den oluşur.

(a) Si ve oksijenin yerleşimi gösterilmiş.

(b) Çubuk-top modeliyle gösterim

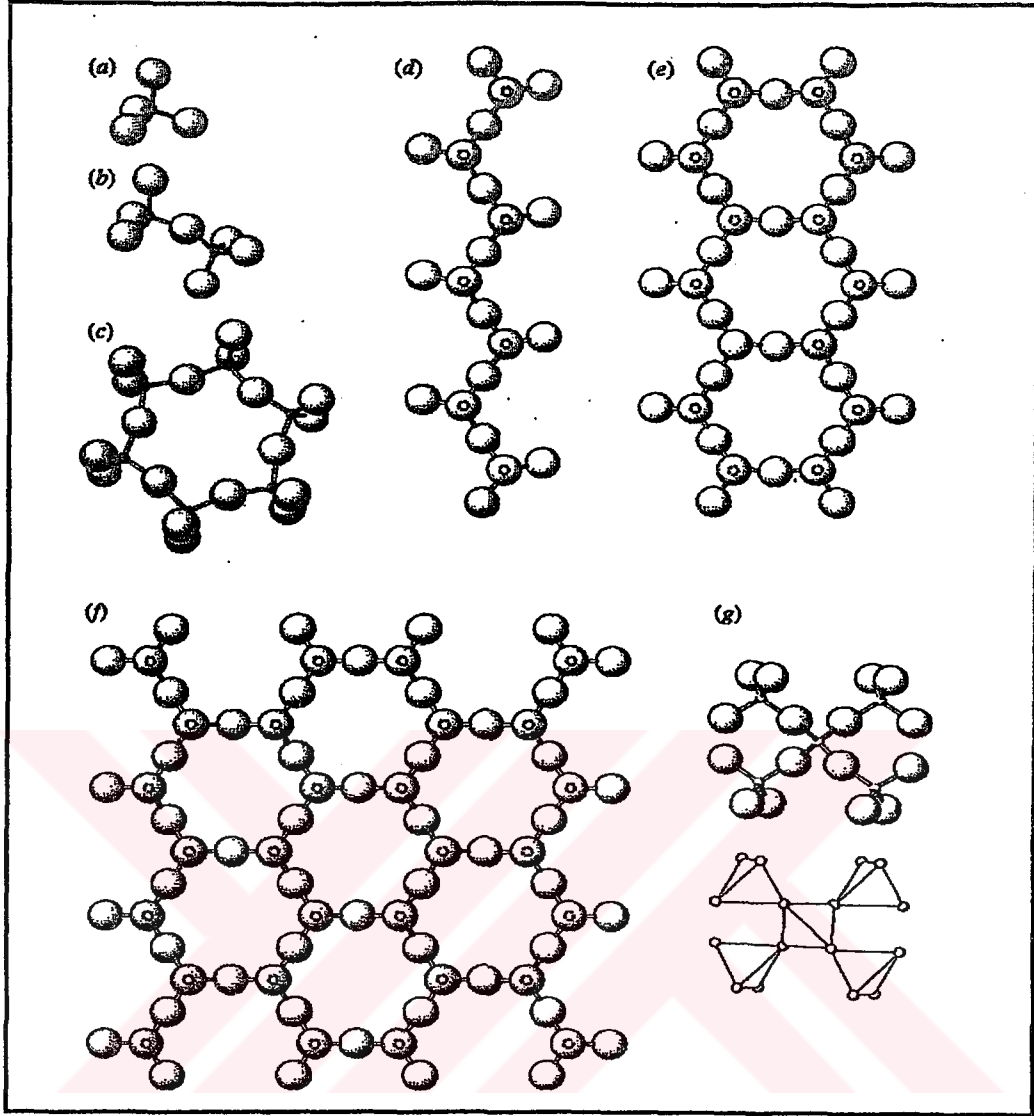
(c) Oksijen anyonları küçük olarak tetrahedronun köşelerinde gösterilmiş.

Silikat iyonu -4 değerlidir ve elektriksel olarak nötr bir mineral oluşturması için ya sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir gibi bir katyonla birleşir ya da oksijenlerini diğer bir tetrahedronla paylaşır. Tüm silikat mineralleri bu iki yoldan biri ile bağlanmış silikon-oksijen tetrahedronlarından oluşurlar. Ana silikatların yapısında tetrahedronlar izole (tek), halka, tek zincir, çift zincir, tabaka veya çerçeve şeklinde bulunurlar [1].

Silikatlar yapısal olarak çeşitli alt sınıflara ayrılırlar [1,3].

1. Nezosilikatlar (Ortosilikatlar)
2. Sorosilikatlar (Disilikatlar) veya Kapalı zincirli silikatlar
3. Halka silikatları (Siklosilikatlar)
4. İnosilikatlar veya Zincir silikatları
5. Filosilikatlar veya Tabaka silikatları
 - 5.1 Talk ailesi
 - 5.2 Mika ailesi
 - 5.3 Sert mika ailesi
 - 5.4 Klorit ailesi
 - 5.5 Serpentin ailesi
 - 5.6 Kil ailesi
6. Tektosilikatlar veya Çerçeve silikatlar
 - 6.1 Feldspat ailesi
 - 6.2 Skapolit ailesi
 - 6.3 Zeolit ailesi
 - 6.4 Feldspatoid ailesi
 - 6.5 Skapolit ailesi

Silikat yapıları Şekil 1.2’de gösterilmiştir.

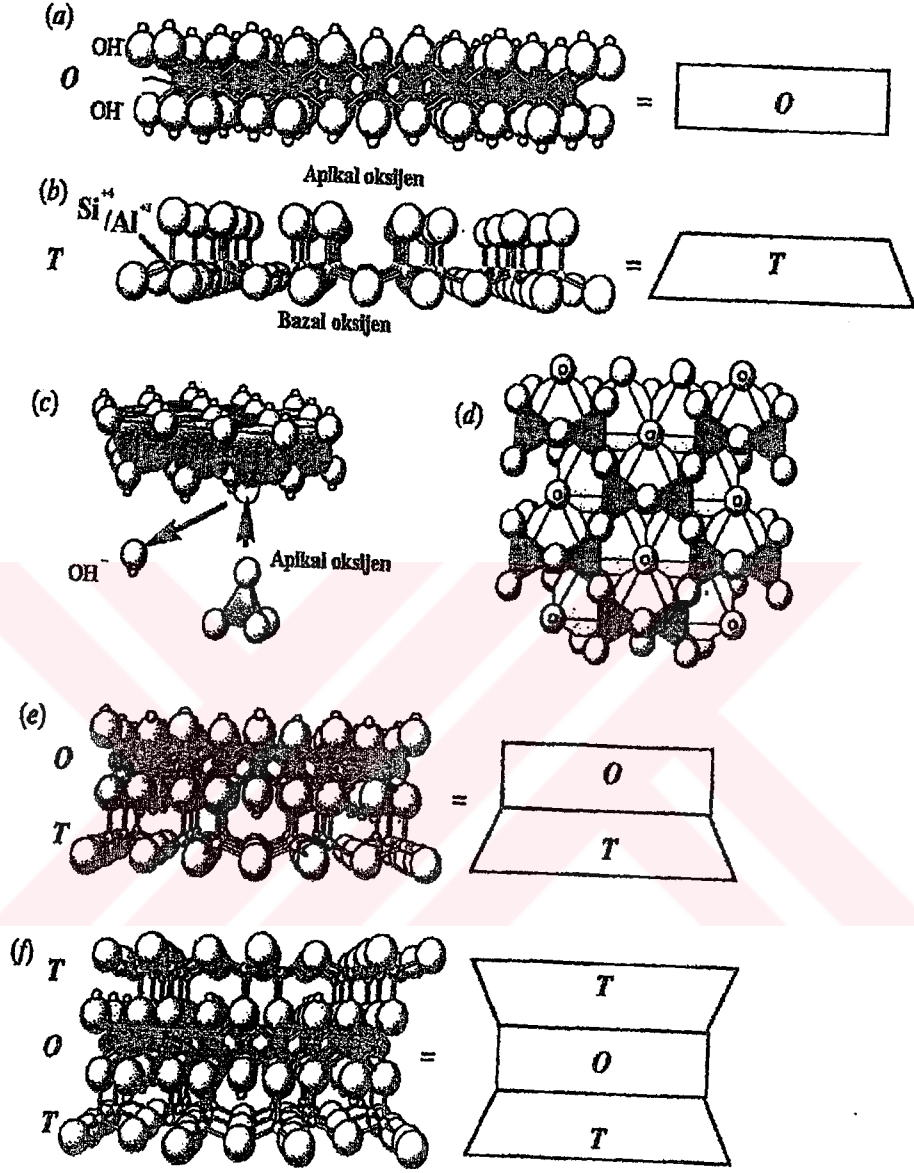


Şekil 1. 2 Silikat yapıları. (a) Ortosilikatlar. Ana yapı birimi tekli bir tetrahedron. (b) Disilikatlar. Tek oksijen iki tetrahedra arasında paylaşılır.(c) Halka silikatları. Tetrahedra her iki oksijeni halkayı oluşturmak için paylaşır. (d) Tek zincir silikatları. Her tetrahedra iki oksijeni paylaşır. (e) Çift zincir silikatları. Bazı tetrahedralar iki bazıları üç oksijeni paylaşır.(f) Tabaka silikatları.Devamlı bir tabakayı oluşturmak için her tetrahedrada üç oksijen paylaşılır. (g) Çerçeve silikatları.

1.4 Tabaka Silikatları [1]

Tabaka silikatları özellikle dünya yüzeyinin yaklaşık 20 km içinde oldukça yaygın bulunan önemli minerallerdir. Tabaka silikatları aynı zamanda yunanca yaprak anlamına gelen “filon” kelimesinden türetilmiş filosilikatlar olarak da adlandırılabilirler. Bunların yapısı iki farklı tabakadan oluşur: O veya oktahedral tabakalar ve T veya tetrahedral tabakalar. Oktahedral ve tetrahedral tabakalar

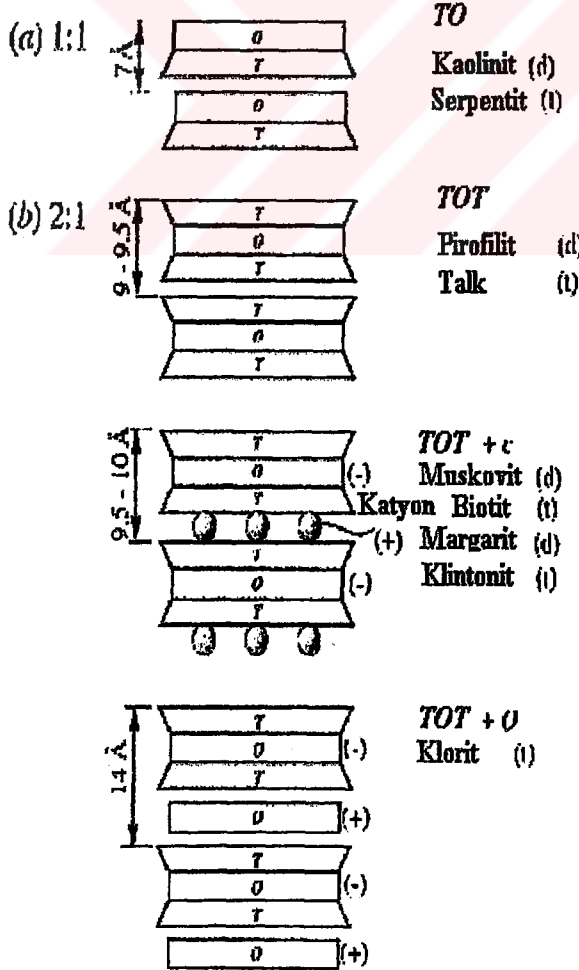
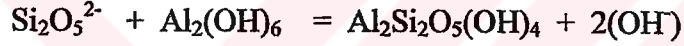
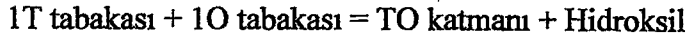
katmanı oluşturmak için birbirine katılırlar. Bu katmanlar da mineralin tekrarlanan birim hücrelerini oluşturur.



Şekil 1. 3 Tabaka silikat katman ve tabakları. (a) Bir oktahedral tabaka OH^- 'in iki veya üç değerlikli kanyonlarla oktahedral alanı işgal ettiği sıkı istiflenmiş iki düzlem içerir. Oktahedral tabaka yan tarafında bir dikdörtgen ile gösterilmiştir. (b) Bir tetrahedral tabaka sürekli bir hegzagonal ağ oluşturmak için her birinin komşularıyla üç oksijen atomunu paylaştığı Si/Al tetrahedralarını içerir. Tetrahedral tabaka şematik olarak sağ tarafında yamuk ile gösterilmiştir. Tetrahedral ve oktahedral tabakanın birleşmesi oktahedral tabakadan bir OH^- kaldırılmasını gerektirir (her kombine hali. Tetrahedraldaki (koyu gölgelendirilmiş) apikal oksijenler oktahedral tabakanın en üstündeki OH^- ile yer değiştirmişlerdir. Oktahedral yapı açık gölgelendirilmiştir. Tetrahedraların hegzagonal halkalarının merkezde bir boşluk oluşturduğu görülmektedir. (e) Tetrahedral tabakanın apikal oksijen atomlarının oktahedral tabakanın OH^- leriyle yer değiştirmesi iki tabakanın birbirine bağlanarak 1:1 (TO) katmanı oluşturmasına olanak vermiştir. (f) İkinci bir tetrahedral tabakanın oktahedral tabakanın diğer yanından bağlanarak 2:1 (TOT) katmanı oluşturması da mümkündür.

Tetrahedral ve oktahedral tabakalar birleşerek TO ya da TOT katmanlarını oluştururlar. Bunlar aynı zamanda T tabakalarının O tabakalarına oranına göre 1:1 ya da 2:1 katmanları olarak adlandırılırlar. Bir tetrahedral ve bir oktahedral tabakanın kombinasyonu TO ya da 1:1 katmanı diye adlandırılır. TOT ya da 2:1 katmanı ise bir tetrahedral tabakanın, oktahedral tabakanın her iki tarafına birden katılmasıyla oluşur.

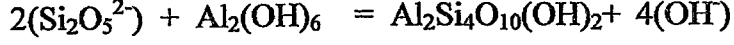
TO katmanı anyonların üç düzlemini içerir. Bir düzlemde tetrahedral tabakadan gelen bazal oksijen anyonları, diğer düzlemde oktahedral tabakanın anyonik OH⁻ grupları bulunur. Orta düzlem ise hem orijinal oktahedral tabakadan OH⁻ hem de tetrahedral tabakadan apikal O²⁻ içerir. Bir T ve O tabakasından dioktahedral TO katmanının oluşumu aşağıdaki gibi gösterilebilir:



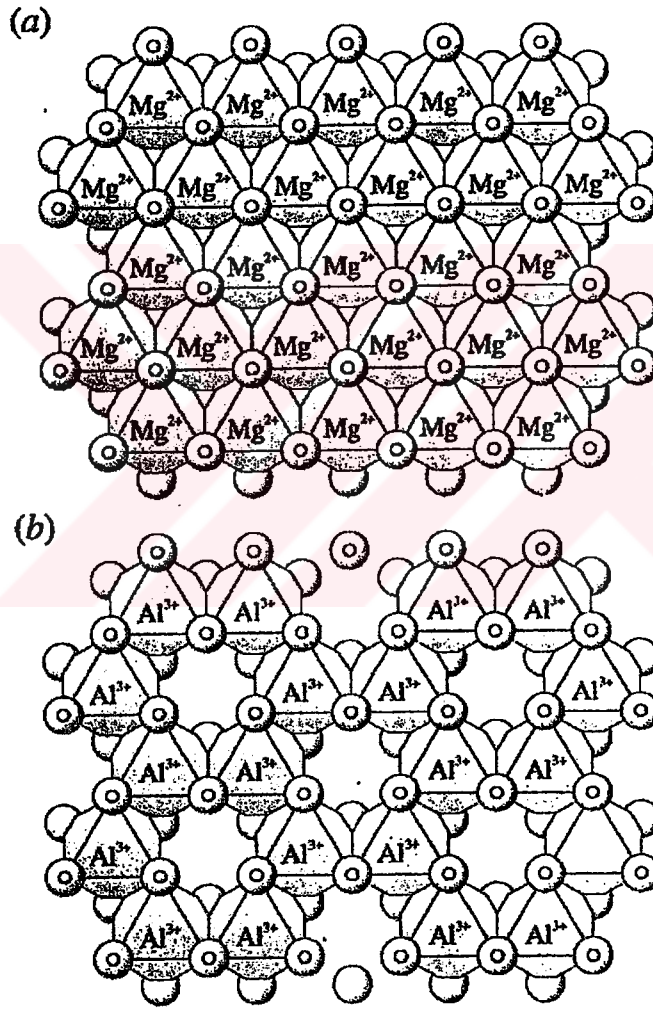
Şekil 1. 4 Tabaka silikat birim yapısının şematik gösterimi. Dioktahedral mineraller (d) ile ve trioktahedral mineraller (t) ile gösterilmiştir. (a) 1:1 tabaka silikatları. TO katmanları birbirlerine zayıf elektrostatik bağlarla bağlanmıştır. (b) 2:1 tabaka silikatları. Ardışık yüksüz TOT katmanları birbirlerine zayıf elektrostatik bağlarla bağlıdır (en üstteki TOT). TOT tabakaları net negatif yükle katmanlar arası kationlar boyunca (ortadaki TOT+c) veya O tabakaları boyunca net pozitif yükle bağlanırlar (en alttaki TOT+O)

TOT katmanı anyonların dört düzlemini içerir. Daha dıştaki iki düzlemde tetrahedral tabakanın bazal oksijen atomları yer alır. Ortadaki iki düzlem hem orijinal oktahedral tabakadan OH hem de tetrahedral tabakadan apikal O⁻² içerir.

2T tabakası + 1O tabakası = TOT katmanı + Hidroksil



Buna karşılık gelen trioktahedral katman $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$



Şekil 1. 5 Trioktahedral ve dioktahedral tabakaların şematik gösterimi. (a) Trioktahedral. Çift değerlikli kationlar (genellikle Mg^{+2} veya Fe^{+2}) tüm oktahedral alanı işgal ederler (üçte üçünü). (b) Dioktahedral. Üç değerlikli kationlar (genellikle Al^{+3}) oktahedral alanın üçte ikisini işgal ederler.

1.4.1 Kil Mineralleri

İlk insanlardan bu yana kullanıla geldiği sanılan killer bilinen en eski hammaddelerdir. İlk yazının kil levhalar üzerine yazıldığı ve sabun yerine kullanılan ilk temizlik malzemesinin kil olduğu sanılmaktadır [3].

“Kil” terimi bilimin tarihi gelişimiyle bağlantılı olarak farklı şekillerde kullanılmıştır. Killer, çoğunlukla sediment veya kayaç bileşimli ve tane boyutu 0,02 mm den küçük olan çok ince taneli tabakalı silikat mineralleridir [1].

Seramikçiler için ise kil, ıslatıldığında işlenebilecek ölçüde plastik özellik gösteren, kurutulduğu ve kızdırıldığında ise sertleşen katı bir maddedir. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değiştirme güçleri yüksek alüminyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir [3].

Kili oluşturan ana eleman alüminyum içeriği yüksek olan minerallerdir. Bu minerallerin başında kaolin gelir. Halloysit, illit ve montmorillonit kilin bünyesinde bulunabilir. Montmorillonitin ana bileşen olması durumunda kil, bentonit olarak isimlendirilir [2].

1.4.1.1 Killerin Sınıflandırılması

Literatürde kil minerallerinin sınıflandırılmasında bir birliktelik mevcut olmayıp farklı sınıflandırmalar yapılmaktadır.

Kil minerallerini genel olarak iki ayrı sınıfa ayırmak mümkündür [1].

- **1:1 Killeri:** Tekrarlanan TO katmanları tarafından oluşturulur ve katmanlar arası boşluk yaklaşık 7Å'dur.
- **2:1 Killeri:** Tekrarlanan TOT katmanları tarafından oluşturulur ve katmanlar arası boşluk 10 ya da 14Å'dur.

Bunlara ek bir grup olarak karışık-katmanlı killer de vardır. Bunlarda bu bileşiklerin herhangi birinin değişik şekillerde kombinasyonundan oluşur [1].

Degens ise kristal yapılarına göre kil mineralleri için Çizelge 1.1'deki sınıflandırmayı önermiştir [4].

Çizelge 1.1 Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması

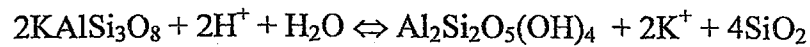
TABAKA	GRUP	CİNS
2 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu a) Es boyutlu olanlar b) Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
3 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu Illit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, Illit Vermikülit
4 Tabakalı olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir yapısı olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

1.4.1.2 Killerin Oluşumu

Güçlü hava akımlarının etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan killer ya oluştukları yerde ya da rüzgar ve su gücü ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar halinde depolanmıştır [3].

Killer silikat kayaçların ve su altındaki nispeten düşük sıcaklık şartlarının etkileşiminin bir sonucu olarak oluşur [1].

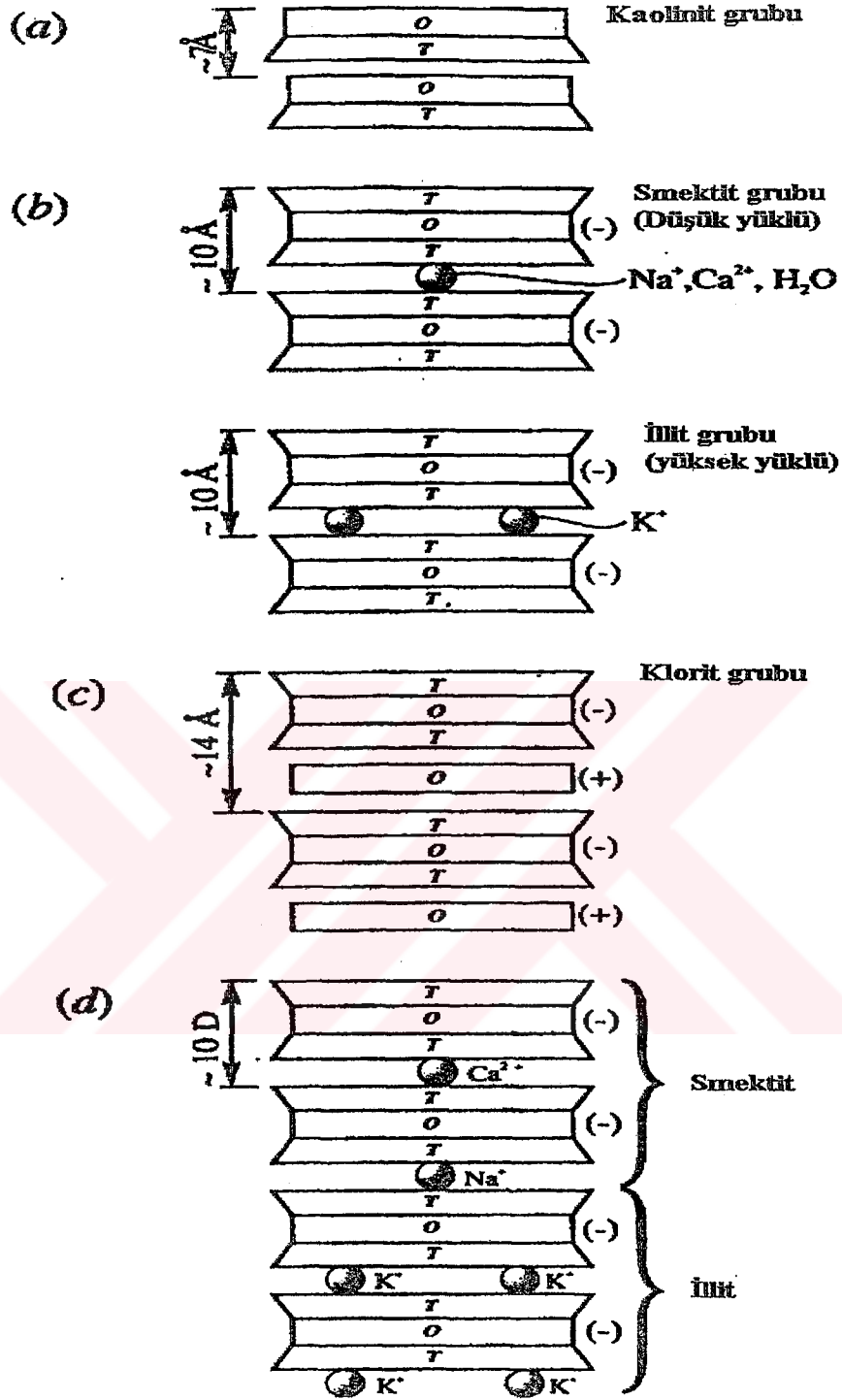
Potasyum feldspatın hidrolizi bu prosese örnek olarak gösterilebilir:



1.4.1.3 Kil Mineralleri ve Yapıları [5,6]

Kil minerallerinin yapısının belirlenmesi için ilk çalışmalar Pauling (1930) tarafından yapılmıştır. Daha sonra X-ışınları difraksiyonu, elektron difraksiyonu ve kimyasal analiz teknikleri birleştirilip sürdürülerek kil minerallerinin yapısı aydınlatılmıştır.

Tüm kil minerallerinin iki farklı yapıtaşından oluştuğu belirlenmiştir. Düzgün dörtyüzlü olan birinci yapıtaşının merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonu bulunmaktadır. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak koşuluyla köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur. Düzgün sekizyüzlü olan ikinci yapıtaşının merkezinde alüminyum iyonu ve köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonu bulunmaktadır. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedron tabakası (O) veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur. Alümina tabakasına gibsit tabakası da denir. Yük denkliğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedronların yalnızca $\frac{2}{3}$ ' ünün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her bir oktahedronun merkezi dolu olan magnezya veya brusit tabakası oluşur.



Şekil 1. 6 Kil mineral yapısı. (a) 7Å killeri 1:1 (TO) yapılarına sahiptir. (b) 10Å killeri 2:1 (TOT+c) yapısındadır. Smektit grubundaki TOT katmanları nispeten düşük yüklüdürler ve katmanlar arası alanlarda daha az Na^+ veya Ca^{+2} katyonları gerektirirler. İllit grubundaki TOT katmanları daha yüksek yüklüdürler ve yük denliğini sağlamak için katmanlar arası alanlarda daha fazla katyona gereksinimleri vardır. (c) 14Å killeri, negatif yüklü TOT katmanları arasında pozitif yüklü oktahedral tabakanın işgal ettiği klorit yapısındadırlar (d) Yaygın karışım tabaka killeri hem smektit hem de illit katmanlarını içerir.

1.4.1.4 Killerin Kullanım Alanları

Kil minerallerinin bazı kullanım alanları şunlardır [7] :

Adsorban Muşamba Emaye Boya Isı değiştirici Renk gidericiler Kurşun kalem Tekstil Tıbbi ve farmosotik ürünler Kibrit Porselen disk ve elektrikli ısıtıcı yalıtkanı Refrakter Suyun sertliğini giderici Cila tozu Porselen	Hızlandırıcı Bağlayıcı madde Katalizör Tuğla ve diğer yapı malzemeleri Çimento Çini ve porselen Mordanlar (renk sabitleştiriciler) Plastikleştirici Kâğıt Plak Sabun ve deterjan Diş tozu Çömlek yapımı Tebeşir Kozmetikler
---	---

1.5 Kaolin

Kaolin ismi, bulunduğu yer olan Çin'in Kiangski eyaletindeki Kao-Ling (yüksek dağ) dağından gelmektedir.

Killerin sınıflanmasında ve terminolojide tam bir birlik sağlanamamış ve uzun yıllar tartışılmıştır. Ross ve Kerr Kaolin ismini bir grup mineral (kaolinit, dikit, nakrit ve halloysit) için kullanmış, bazı yazarlar da petrografik bir tanımlama olarak kaolin grubunu kil minerallerinden oluşmuş bir kaya ismi olarak kullanmışlardır. "Kandites" ismi Brown tarafından kaolin grubu kil mineralleri için önerilmiş ancak kabul görmemiştir [4].

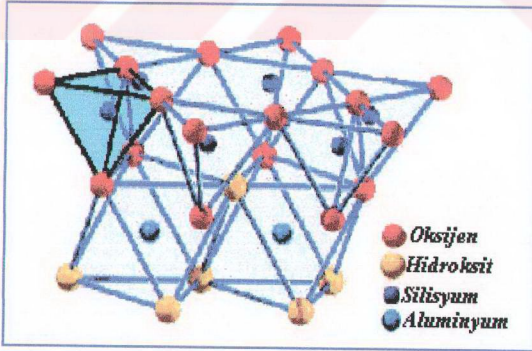
Ana minerali kaolinit olan killere "kaolin" adı verilir. Kaolin hammaddesini oluşturan en önemli mineral olan Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir [7].

Kaolin, 800 °C'de sertleşir. Yoğunluğu 2,2-2,6 g/cm³ tür. Rengi beyazdır. Fe-Mg bileşikleri tarafından boyanabilir. Erime noktası 1850 °C'dir [2].

Kaolinit minerali, seramik yapımında ısıtıldığında 200 °C'nin altında higroskopik suyunu bırakır. 500-600°C'de kimyasal formüldeki bağlı suyunu bırakarak metakaoline dönüşür [4].

1.5.1 Kaolin'in Kristal Yapısı

Kaolinit mineralinin birim katmanı TO şeklinde simgelenir ve silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların yüzeyindeki oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla oluşur. Birim katmanın kalınlığı 0,72 nm' dir [6]. Yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve bu partiküllerin de gelişigüzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşmuştur. Kaolinit mineralinin tüm özelliklerini gösteren en küçük kristale "birim hücre" adı verilir $(OH)_2Al_2Si_2O_{10}$ şeklinde gösterilir. Birim hücre içindeki yapıtaşları tarafından ortaklaşa kullanılan oksijen iyonları yanında yalnızca bir yapıtaşına ait oksijen ve hidroksil iyonları da bulunmaktadır [8].



Şekil 1. 7 Kaolin' in kristal yapısı

1.5.2 Kaolin' in Türkiye İçin Önemi [2]

Türkiye kaolin yatakları andezit, dasit, tüf ve granitlere bağlı olarak oluşmuşlardır. Yurdumuzda Marmara, Doğu Karadeniz, İç Batı ve Orta Anadolu bölgelerinde toplam 102 Kaolin oluşum yatağı belirlenmiştir. İşletilen ocakların çoğunluğu Çanakkale, Bursa, Balıkesir, Bilecik, İstanbul, Eskişehir, Uşak illeri sınırları içinde yer alır.

Türkiye'de yıllık kaolin üretimi birkaç yüz bin tondur. Dünyanın en büyük üreticileri ABD, İngiltere, Hindistan, Fransa, Almanya, Çekoslovakya, İspanya ve Japonya'dır.

1.5.3 Kaolin'in Kullanım Alanları

Kaolin'in sanayide kullanım alanlarını on ana başlık altında toplanabilir [2] :

1. Seramik
2. Kağıt
3. Çimento
4. Refraktör malzeme üretimi
5. Seramik izolatörler
6. Gübre
7. Yapıştırıcılar
8. Zirai ilaçlar, tıbbi ilaçlar, yemler
9. Ağartıcı, absorbanlar, katalizörler, deterjan ve kozmetikler, lastik ve plastik malzemeler, tekstil boya, döküm kalıpları
10. Kurşun kalem ve benzerleri

1.5.4 Kaolin'in Türkiye'deki Tüketim Alanları

Türkiye'de üretilen kaolinlerin % 60'ı çimento sektöründe, % 30'u seramik, %10'u cam, kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir. Bu da Türkiye'de üretilen kaolinlerin ham olarak tüketildiğini göstermektedir. Avrupa ve Amerika'da üretilen kaolinlerin % 80'i kağıt sektöründe tüketilmektedir. Avrupa ve Amerika'da kağıt ve

kaolin endüstrisi çok gelişmiş olup, ham olarak üretilen kaolinlerin % 75'i kağıt ve ince seramiğe hitap edilmek üzere tesislerde kullanılmaktadır [4].

1.6 Çerçeve Silikatlar [1]

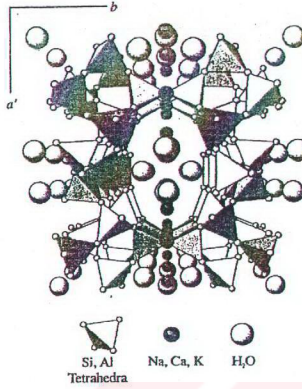
Dünya kabuğunun üçte ikisinden fazlası çerçeve silikat minerallerinden oluşmuştur. En yaygın çerçeve silikatları Çizelge 1.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2 Yaygın çerçeve silikat mineralleri

MİNERAL	KİMYASAL FORMÜLÜ
Silikat grubu	SiO ₂
Plajyoklas	Ca _x Na _{1-x} Al _{1+x} Si _{3-x} O ₈
Alkali feldspat	KAlSi ₃ O ₈
Nefelin	Na ₃ K(Al ₄ Si ₄ O ₁₆)
Sodalit	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ Cl ₂
Lösit	KAlSi ₂ O ₆
Zeolit grubu	M _x D _y (Al _{x+2y} Si _{n-x-2y} O _{2n}).mH ₂ O
Skapolit	Na ₄ Al ₃ Si ₉ O ₂₄ Cl-Ca ₄ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ CO ₃

M, esas; D, minör mineral

Bütün bu minerallerin yapısı TO₄ tetrahedral çerçevesine dayanır. Burada T, Si⁴⁺ veya Al³⁺ 'dür ve dört oksijen anyonunun her biri bir diğer tetrahedral yapıyla paylaşılır. Aslında her O²⁻ iki tetrahedral arasında paylaşılır, tetrahedral yapıdaki yüksek yüklü kationların karşılıklı itmelerinin bir sonucu olarak çerçeve silikatlarının yapıları oldukça boşluktur. Çerçeve silikatlar sınıfına giren zeolit yapısı Şekil 1.8'de görülmektedir.



Şekil 1. 8 Tipik bir zeolit yapısı. Açık kanallar su molekülleri, bir ve iki değerlikli kasyonlara boşluk sağlar.

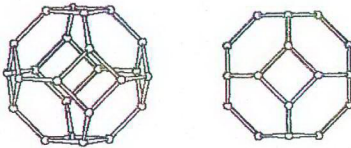
1.6.1 Sodalit

1.6.1.1 Tanım ve Sınıflandırma

Çerçeve silikatlardan olup kimyasal formülü $\text{Na}_8(\text{AlSi}_6\text{O}_{14})\text{Cl}_2$ şeklinde gösterilir. Yapısı açık bir tetrahedral çerçeve içerir, Zeolitlere benzer oldukça büyük boşluklara sahiptir. Sodalit grubu altında Nosean ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$) ve Häüyne [$(\text{Na,Ca})_{4-8}\text{Al}_6\text{Si}_6(\text{O,S})_{24}(\text{SO}_4)_{1-2}$] gösterilebilir [1].

1.6.1.2 Kristal Yapısı

Sodalitin kristal yapısı Şekil 1.9 'da verilmiştir.



Şekil 1. 9 Sodalitin kristal yapısı

1.6.1.3 Kullanım Alanları

Sodalit içeren kayaların mavi rengi onları değerli kılar. Binaların dış yüzeylerinde dekoratif amaçlarla kullanılırlar [1].

1.6.2 Zeolit Grubu

1.6.2.1 Tanım ve Sınıflandırma

Zeolitlerin bir çoğu kolaylıkla eriyip şiştiğinden dolayı bulucusu olan İsveçli mineralog Baron A.F.Cronsted Yunanca zein (kaynayan) ve lithos(taş) sözcüklerinden esinlenerek “kaynayan taş” anlamına gelen Zeolit adını vermiştir [9].

Zeolitler, yapılarında belirli kanallar/boşluklar, hareketli katyonlar ve su molekülleri bulunduran gözenekli alümino silikatlardır [10].

Zeolit grubu, kırkın üzerinde doğal olarak oluşmuş ve buna ek olarak yaklaşık altı yüz kadar da sentetik üye içerir. Özellikle deterjan ve kimya sektöründe tüketilen sentetik zeolitlerin Türkiye’de şu an için üretimi yoktur [11]. Zeolitler, silikat mineralleri içinde ki en geniş gruptur. 1960’ lardan önce Zeolit grubu nispeten küçük bir mineral grubu olarak düşünülüyordu. Daha sonraları taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işınlı Difraksiyonu (XRD) yöntemlerinin gelişmesiyle zeolitlerin, hidrotermal olarak bozunmuş volkanik kayaların içinde bol miktarda bulunduğu ve sedimanter ve metamorfik kayaların esas bölümünü oluşturduğu gösterildi. Bu kayaların tanecik boyutlarının oldukça küçük olması sınıflandırma ve karakterizasyonu oldukça güçleştirdiğinden geçmişte bu materyallerin çoğu kil olarak düşünülmüştür.

1.6.2.2 Bileşimi ve Kristal Yapısı

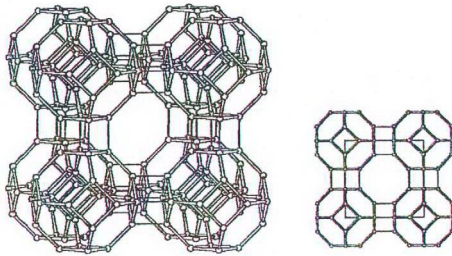
Zeolitler, genel formülü $M_xD_y(Al_{x+2y}Si_{n-x-2y}O_{2n}).mH_2O$ ile verilen hidrate çerçeve silikatlarıdır. Si/Al oranı 1:1 den 6:1 e kadar çeşitlilik gösterebilir. İdeal halde Si ile yer değiştiren Al kadar eşdeğeri katyon bulunur. M genellikle tek

değerlikli Na veya K' dır, D ise Ca, Mg veya diğer iki değerlikli katyonlar olabilir. Bu nedenle M ve D' nin stokiyometrik oranları Al' un miktarına bağlıdır. Su içeriği çeşitlidir [1].

Zeolitlerin yapısında, Al/Si tetrahedral çerçeveler birbirine bağlanarak farklı türler için farklı geometriye sahip açık kanal ve boşlukları oluştururlar. Su molekülleri, bir ve iki değerlikli katyonlar çerçeve yapısındaki boşluklara yerleşirler ve zayıfça bağlanırlar. Bu da zeolitlerin bazı ilginç ve yararlı özelliklere sahip olmasına neden olur [1].

Zeolit yapıları içinde yer alan boşluk ve kanalların boyutları 3-10 Å arasında değişir. Zeolit yapısında temel yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 dörtyüzlüleridir. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al, köşelerde ise oksijen atomları yer alır [12].

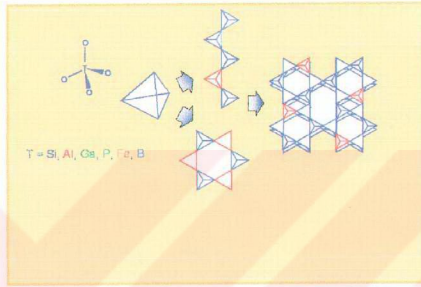
Dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzenlenmeleri sonucu "ikincil yapı birimi" denilen, tek veya çift-dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş birimler meydana gelir. Zeolitlerin yapısal sınıflandırılmasında da bu birimler esas alınır. İkincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli çok yüzlüler ve sonunda bu çok yüzlülerin birleşmesi ile zeolitlerin Şekil 1.10'da görülen üç boyutlu, boşluklu iskelet yapıları ortaya çıkar [12].



Şekil 1. 10 Zeolit NaA'nın Kristal Yapısı

Zeolit yapısındaki boşluk ve kanallarda su molekülleri ve katyonlar bulunur. Katyonların yapı içerisindeki koordinatları genellikle belirli olup, zeolit mineral

türleri arasında farklılık gösterir. Bazı kanyonlar kolay değıştirilebilen, bazıları ise zor değıştirilebilen tuzak alanlardadır. Su molekülleri ise genellikle 100-400 °C ‘ ler arasında ısıtıldığında yapıdan atılırlar ve bu esnada bir çok zeolit türü için iskelet yapı bozulmaz. Su moleküllerinin, yapı bozulmadan atılmaları sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmiş olur [12]. Şekil 1.11’de tipik bir zeolit birim hücrenin oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 1. 11 Tipik bir zeolit birim hücrenin oluşumu

Şekil 1.11’de görüldüğü gibi zeolit birim hücreinde kanyonlar tetrahedral koordinasyonda oksijenler tarafından sarılmıştır. Bu tetrahedral yapılar tipik bir zeolit birim hücreni oluşturmak üzere köşelerden birbirine bağlanırlar.

1.6.2.3 Zeolit Kullanım Alanları [11]

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değışikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmasına neden olmuştur. Bu kullanım alanları şöyle özetlenebilir:

- Kirlilik Kontrolü
- a- Radyoaktif Atıkların Temizlenmesi
- b- Atık Suların Temizlenmesi

- c- Baca Gazlarının Temizlenmesi
- d- Petrol Sızıntılarının Temizlenmesi
- e- Oksijen Üretimi
- f-Çöp Deponi Alanları

- Enerji

- a- Kömür Yatakları
- b- Doğal Gazların Saflaştırılması
- c- Güneş Enerjisinden Faydalanma
- d- Petrol Ürünleri Üretimi

- Tarım ve Hayvancılık

- a- Gübreleme ve Toprak Hazırlanması
- b- Tarımsal Mücadele
- c- Toprak Kirliliğinin Kontrolü
- d- Besicilik
- e- Organik Atıkların Muamelesi
- f- Su Kültürü

- Madencilik ve Metalurji

- a- Maden Yataklarının Aranması
- b- Metalurji

- Diğer Kullanım Alanları

- a- Kağıt Endüstrisi
- b- İnşaat Sektörü
- c- Sağlık Sektörü
- d- Deterjan Sektörü

1.7 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal terimi jeolojik kökenli bir terimdir. İlk kez İngiliz jeolog Sir Roderick Murchison tarafından yüksek sıcaklık ve basınçlarda yeryüzünde çeşitli kayaç ve minerallerin oluşumuna neden olan değişmelerde suyun etkisini tanımlamak amacıyla kullanılmıştır.

Doğada suyun varlığında yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında minerallerin oluşumunun anlaşılması hidrotermal tekniğin gelişimine neden olmuştur. Hidrotermal teknik zamanla dünya kabuğu altında mevcut doğal koşulları göstermek ve mineralleri laboratuarda sentezlemek açısından oldukça popüler hale gelmiştir [13].

Hidrotermal terimi yaygın olarak, nispeten olağan koşullar altında çözünmeyen malzemeleri çözmek ve yeniden kristallendirmek amacıyla yüksek sıcaklık ve basınçta sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin kullanıldığı herhangi bir heterojen reaksiyonu tanımlamak için kullanılır [14].

Hidrotermal şartlarda, başka türlü çözünürleştirilmesi zor olan reaktantlar çözücü ve mineralleştiricilerin etkisi altında, kompleksler halinde çözeltiye geçer. Bu nedenle kimyasal taşınım reaksiyon koşullarının oluşması beklenebilir. Bu açıdan hidrotermal reaksiyonlar, kimyasal taşınım reaksiyonlarının özel bir durumu olarak da tanımlanabilir. Spesifik fiziksel özellikler nedeniyle, özellikle yüksek çözme gücü, yüksek sıkıştırılabilirlik, ve bu çözücülerin kütle taşınımı aşağıda verilen farklı tipte reaksiyonların meydana gelmesine neden olabilir:

- Yeni bir fazın sentezi veya yeni komplekslerin kararlı hale getirilmesi,
- Bazı inorganik bileşiklerin tek kristallerinin büyütülmesi,
- Özel uygulamalar için morfolojisi ve boyutu iyi tanımlanmış çok ince taneli malzemelerin ve mikro kristallerin hazırlanması,
- Cevherlerin katı-sıvı ekstraksiyonu,,
- Parçalanma, dönüşme, korozyon, oksit giderme [15].

Hidrotermal sentezi, sonsuz sınırlar içinde tarif etmek gerekir. 1 atm' den daha büyük basınçlarda ve oda sıcaklığının üzerinde, sulu ortamda tüm heterojen sistemlere uygulanabilir [15].

Hidrotermal metodun diğer kimyasal sentez tekniklerine göre bazı önemli avantajları vardır. Bu avantajları şöyle sıralayabiliriz:

- Materyallerin çoğu nispeten düşük sıcaklıklarda istenilen kristal fazda doğrudan üretilir.
- Hidrotermal metot, düşük sıcaklık katı-hal reaksiyonları için elverişlidir.
- Özellikle önemli geçiş metal bileşiklerini elde etmenin zor olduğu oksidasyon basamağındaki elementlerle bileşikleri kapalı sistemlerde hidrotermal sentezle elde edilebilirler [15].

1.8 Mikrodalga Enerji

Mikrodalga enerjisi, 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur. Mikrodalga frekansları üç band içermektedir:

1. Ultra Yüksek Frekans (UHF: 300 MHz-3 GHz),
2. Süper Yüksek Frekans (SHF: 3 GHz - 30 GHz)
3. Aşırı Yüksek Frekans (EHF: 30 GHz - 300 GHz).

Mikrodalga teknik, araştırma alanlarının tümünde örneğin tıp ve biyoloji alanında yaygın kullanılan bir tekniktir. 1980' lerden sonra kimya alanında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [16].

Mikrodalgalar, iletişim alanında yoğun bir uygulamaya sahiptir, bununla beraber endüstriyel, bilimsel, tıbbi ve aletsel (ISMI: Industrial, Scientific, Medical and Instrumentations) uygulamalar için belirli frekanslara müsaade edilmektedir.

Günümüzde 2450 MHz, hemen hemen 50 yıl önce Percy L. Spencer tarafından icat edilen ve evlerde kullanılan mikrodalga fırınlarında en çok kullanılan frekanstır [17].

Metalik bir levha benzeri basit bir aynadan yansıma yapabilen mikrodalgalar, bir dielektrik ara yüzeyde kırılır ve parabolik bir reflektör (yansıtıcı) ya da boynuz antenle odaklanabilir. Mikrodalga enerjisi 2450 MHz için yaklaşık %50'lik, 915 MHz için yaklaşık %85'lik bir dönüşüm verimiyle elektrik enerjisinden elde edilebilmektedir. Mikrodalgalar; görünür, ultraviyole ya da infrared ışık gibi diğer elektromanyetik enerji şekillerinden daha yüksek dalga boylarına ve daha düşük enerji kuantasına sahiptir [17].

1.8.1 Mikrodalga ile Materyallerin Etkileşmesi

Malzemelerin mikrodalga enerji ile etkileşmeleri genellikle üç farklı kategoriye ayrılır [18] :

1. Mikrodalga yansıtıcılar: Mikrodalga enerjinin üretilmesinde kullanılan pirinç gibi maden alaşımları ve hacimli metaller en tipik örneğidir.
2. Mikrodalgayla etkileşmeyenler: Mikrodalgayı geçiren mikrodalga iletkenler, teflon, seramikler (geçiş elementi içermeyenler), bazı camlar, zirkon ve erimiş kuvars en tipik örnekleridir. Bunlar mikrodalgada kimyasal reaksiyonların meydana geldiği kapların ve yemek pişirme kaplarının yapılmasında kullanılırlar.
3. Mikrodalga enerji soğurucular: Mikrodalga sentezler için en önemli sınıfı oluşturan mikrodalga soğurucular, mikrodalgayla çok hızlı bir etkileşim göstererek çok hızlı bir şekilde ısı alırlar.

1.9 Termal Analiz

Termal analiz, kontrollü sıcaklık değişimi karşısında belli bir maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ölçülmesidir. Termal analiz teknikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [19] .

1. Termogravimetri (TGA/TGA)

2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)
3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)
4. Simultane Termal Analiz (STA)
5. Termomekanik Analiz (DIL/TMA)

Termal analiz teknikleri polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.10 Termal Analiz Cihazları

1.10.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Kütlelerin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır [20].

TGA ile ısıtma ve soğutma periyodunda, buharlaşma, süblimasyon, ayrışma, yükseltgenme, indirgenme ve gazların absorpsiyon ve desorpsiyonu sonucu oluşan kütle değişim ölçülmektedir [21].

Termogravimetrik analizde örnek ısıtılırken ağırlığında meydana gelen bir değişme, çok duyarlı bir mikro terazi ile ölçülür. Örnek, bir kap içerisinde terazinin kefesine yerleştirilmiştir. Kuvarstan yapılmış olan terazi kolu, bir elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş bir metalik kola tutturulmuştur. Terazinin denge konumundan uzaklaştığında foto tüpe gelen ışık miktarında bir değişme olur ve bunun sonucunda elektromıknatıstan geçen akım ile terazi kolu ilk pozisyonuna geri döner. Elektromıknatıstan akan akım elektrik sinyali olarak kaydedilir ve örnek kütlesi ile orantılıdır. Bazı aletlerde 1 grama kadar örnek ile çalışılabilirse de genellikle 5-25 gram örnek kullanılır [21].

1.10.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz tekniği, numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genelde sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı (T_s) zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılır. Numune ve referans madde sıcaklığı (T_r) arasındaki fark ($\Delta T = T_r - T_s$) izlenerek numune sıcaklığı grafiğe alınır [20].

Fırın içerisindeki numune taşıyıcısında iki tane kroze vardır. Bunlardan bir tanesi numune için diğeri ise referans malzeme içindir. Krozelerin aynı malzemeden ve aynı boyutta olması gerekir. İki termokupl birbirine numune ve referans malzemesi arasındaki sıcaklık farkını ölçecek şekilde bağlanmıştır. Ortam sıcaklığı referans termokupl ile ölçülür [21]

Referans maddesi olarak saf korundum ($\alpha - Al_2O_3$) veya kızdırılmış kaolin kullanılır, ancak kaolindeki serbest SiO_2 varlığına dikkat etmek gerekir. Saf kaolin bulmak oldukça zordur ve içindeki SiO_2 , kuvarsın tayininde zorluk çıkartır. Ancak tane şekli, tane boyutu bakımından termal difuzivite açısından benzerliği dolayısıyla killi hammaddelerin analizinde inert madde olarak kızdırılmış kaolinit kullanılması daha uygundur [21].

Isıtma hızı da DTA eğrisinin şekline etki eder. Sıcaklık yavaş yavaş yükselirse pikler yassı ve yayvan olmaya başlar. Hızlı ısıtıldığı takdirde pikler keskin olur, reaksiyon sıcaklıkları daha belirgin olarak okunabilir. Fakat yan yana bulunan piklerin birbirini kapatma tehlikesi de artar, yani ayırma gücü azalır. Genellikle sıcaklık dakikada 5 ila 20 arasında arttırılır. Standart numunelerle hangi ısıtma hızında çalışılmışsa, analiz edilecek numuneler de aynı hızda ısıtılmalıdır [21].

Cihazın termokupllarının sıcaklığı doğru gösterip göstermediği kontrol edilmelidir. Termokupl ayarı için ergime sıcaklığı veya modifikasyon değişim sıcaklığı belli olan maddeler kullanılır [21].

Başlıca kullanım alanları alaşım, seramik, cam ve mineral örneklerinin yüksek sıcaklıkta incelenmesidir [21].

DTA eğrileri ile şu bilgileri elde edebiliriz [19].

- Bünyeden su verme
- Oksidasyon reaksiyonları
- Kristal oluşumları
- Gaz ayrışmaları
- Mineral içeriği
- Faz değişimi
- İstenen oluşum için ve uygun pişme derecesinin tespiti
- Karışım ve kirlilik tespiti
- Üretim kontrolü
- Kalite tespiti

1.10.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) [19]

Kontrollü sıcaklık programına tabii tutulan bir madde ile referans maddesi arasındaki enerji girdi veya çıktı farkını sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçer. DSC ile şu bilgiler elde edilebilir;

- Camı geçiş sıcaklığı
- Faz dönüşümü ve reaksiyonları entalpisi
- Ergime ve kaynama noktaları
- Kristalizasyon ve kristalleşme yüzdesi
- Oksidasyon kararlılığı
- Safiyet
- Kırleşme reaksiyonları, kırleşme derecesi ve kırleşme oranı
- Reaksiyon kinetiği

- Termal kararlılık
- Spesifik ısı

DSC' de numune ve referans malzemesi fırına bağlı metal tablaların üzerine konur ve numune ile referans arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Referans ile numune arasındaki sıcaklık farkı, fırından numune ve referansa olan ısı akışı arasındaki fark ile orantılı olduğu için ısı akışı , sıcaklık farkı ölçülerek indirekt olarak elde edilir.

1.10.4 Simultane Termal Analiz (STA) [19]

İki veya daha fazla tekniğin aynı anda tek bir numune üzerine uygulanmasıdır. TGA-DSC veya TGA-DTA uygulamaları örnek olarak verilebilir.

TGA-DTA kontrollü atmosferde sıcaklık farkını ve ağırlık değişimini sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçer. Bu iki özelliğin aynı anda ölçülmesi üretkenliği arttırdığı gibi sonuçların yorumunu da kolaylaştırır. Birbirini tamamlayan bu bilgiler, ağırlık kaybı meydana gelmeyen ergime ve kristalizasyon ile bozunma gibi proseslerin endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu ayırt etmemizi sağlar. Deneysel şartların ve numunenin her iki deney için aynı olmasını sağlar böylece belirsizlikleri ortadan kaldırır. Numunenin homojen olmamasından, numune geometrisinden, atmosfer etkisinden, farklı cihazlardaki sıcaklık farklarından ve çalışma şartları farklarından kaynaklanacak farklılıkları önler.

1.10.5 Termomekanik Analiz (DIL/TMA)[19]

Termal genleşme malzemenin ısı karşısında boyut değiştirmesidir. Termal genleşme değeri genelde lineer termal genleşme katsayısı (α) cinsinden verilir.

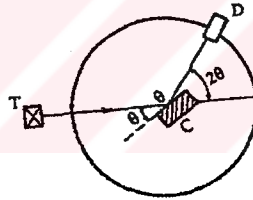
Dilatometre ile ihmal edilebilir yük altında ve kontrollü sıcaklık programına tabii tutulan bir maddenin boyutları sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Dilatometre özellikle hacim ve uzunluk değişimine yol açacak bileşiklerin yapısında meydana gelecek değişimleri saptamak için oldukça uygun bir tekniktir. Faz değişimi, polimorfik dönüşümler ve camsı geçiş gibi farklı yapısal değişiklikler bu

teknikle saptanabilir. Bu dönüşümlerin tersinir olabileceği de numuneye soğutma programı uygulanarak gösterilebilir.

1.11 X-Işınları

X-ışınları 1895' de Almanya' da Würzburg Üniversitesi Fizik Profesörü Wilhem Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiş ve o zaman için tabiatı bilinmediğinden bu isim verilmiştir.

Bugün X- ışınlarının ışıkla tamamen aynı tabiatta fakat çok daha kısa dalga boylu elektromagnetik radyasyon olduğu bilinmektedir. X-ışınlarının dalga boyları çok küçük olup yaklaşık $0.1 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$ arasındadır. Dolayısıyla enerjileri çok büyüktür. Difraksiyonda kullanılan X-ışınlarının dalga boyları yaklaşık $0.5 - 2.5 \text{ \AA}$ arasındadır, halbuki görünür ışığın dalga boyu 6000 \AA mertebesindedir. X-ışınları bütün elektromagnetik spektrum içinde mor ötesi ışınlarla gama ışınları arasındaki bölgeyi işgal eder [22,23].



Şekil 1.12 X-ışınları spektrofotometresinin basit şematik görünümü

1.11.1 X-Işınlarnın Elde Edilmesi ve Fiziksel Özellikleri [22]

Normal görünür ışınlar gibi doğrusal olarak yayılır ve fotoğraf plağına etki edebilmektedirler. Normal ışına oranla geçebilirlik dereceleri çok daha yüksektir. İnsan vücudu, tahta veya saydam olmayan metal parçalar içinde büyük ölçüde ilerleyebilmektedir. X- ışınlarının az yoğun ortamlardaki geçebilirlik dereceleri çok daha yüksek olduğu için tıptaki uygulama alanları oldukça fazladır. Geçen X-ışınlarının dozuyula ilgili olarak oluşan radyograf (gölge fotoğraf) yardımıyla insan vücudunun iskeleti ya da başka bir organın kontrolü gerçekleştirilebilmektedir.

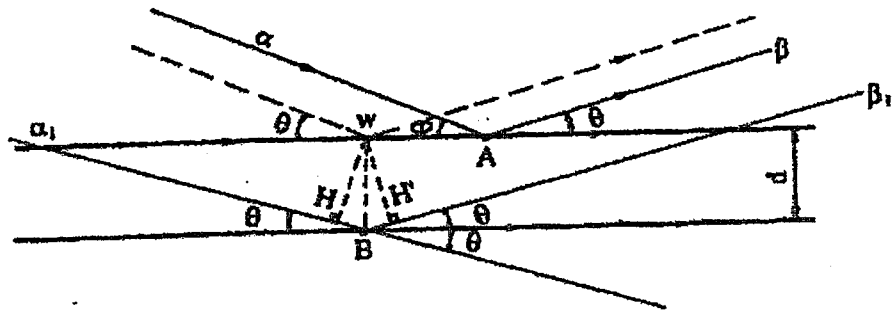
Ayrıca X-ışınları kullanılarak bir kristalin ya da metalin 10^{-8} cm boyutundaki küçük kesimlerini duyarlı olarak incelemek mümkündür.

X-ışınları, yeterli derecede kinetik enerjiye sahip yüklü taneciklerin bir engelle çarparak hızlarının birden düşmesi sonucu oluşur. Yüklü ve hareketli tanecikler olarak da çoğu kez elektron demetinden yararlanılmaktadır. Bir elektron kaynağından oluşan elektronlar oldukça yüksek potansiyel gerilim altında iki elektrot arasında hızlandırıldıktan sonra ani olarak arada bulunan metalik antikatoda çarpıtılırlar. Çarpışma sonunda X-ışınları oluşur.

1.11.2 X-ışınlarının Difraksiyonu [22,23]

1912 yılında Laue, kristallerin eşit aralıklı ve periyodik bir sıraya uygun olarak dizildiğini belirleyerek, X-ışınlarının dalga boylarının kristal içindeki atomlar arası uzaklıklar mertebesinde olmasıyla kristal tarafından saçılabilmesi gerçeğini önerdi.

X-ışınları difraksiyonu olayını ikili paralel düzlem üzerinde incelersek aşağıdaki geometrik görünüm elde edilebilir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13 X-ışınları difraksiyonu ile ilgili Bragg bağıntısının elde edilmesine ilişkin geometrik görünüm

İki paralel düzlem üzerinde, gelen X-ışınlarını difraksiyona uğratan A ve B atomik noktalarını göz önüne aldığımızda difraksiyona uğramış ışınların aynı doğrultuda ve düzlemler ile θ açısını oluşturduğu görülmektedir. Difraksiyona

uğramış iki ışın arasındaki faz farkı ise aşağıdaki işlemle saptanabilir. B noktasından w noktasına çıkılan Bw dikmesi ile, w noktasından ikinci düzleme gelen ve difraksiyona uğratılmış ışın doğrultularına inilen ve wH ve wH' dikmeleri göz önüne alındığında, Aβ ve Bβ₁ yolları arasındaki fark için,

$$HB + H'B = d\sin\theta + d\sin\theta = 2 d\sin\theta \quad (1.1)$$

eşitliği yazılabilir. Son eşitlikte belirli yol farkı, gelen ışının dalga boyunun tam katı şeklindeyse ($n\lambda$), difraksiyona uğramış yani saçılmış bu iki ışın aynı fazdadır. Böylece son eşitlik;

$$2 d\sin\theta = n\lambda \quad (1.2)$$

yazılabilir. Bu bağıntı W.L. Bragg tarafından belirlenmiş olup *Bragg Yasası* adıyla bilinmektedir. Bağıntıda yer alan n simgesi *yansımanın mertebesi* olarak bilinir. Bu bağıntı; difraksiyonun oluşması için gerekli koşulu göstermektedir. $\sin\theta \leq 1$ değerini sağlayan herhangi bir büyüklük, son eşitliğe göre dalga boyunun tam katlarını oluşturacak biçimde $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$ gibi açı değerlerini alabilir. Bu açılara karşı gelen n büyüklüğü de $n= 1,2,3,\dots$ gibi tam sayılarını almaktadır.

Bragg kanunu üzerinde aşağıdaki iki ilke yazılabilir;

- a) Gelen ışın demeti, yansıma düzleminin normali ve difraksiyon demeti daima aynı düzlemedir.
- b) Difraksiyon demeti ile direkt olarak geçen ışın demeti arasındaki açı, 2θ büyüklüğündedir. 2θ açısına difraksiyon açısı denir.

DeneySEL olarak Bragg yasasından iki şekilde yararlanılabilir. λ dalga boyu bilinen X-ışını kullanılarak θ açısının ölçülmesi sağlanabiliyor ve giderek paralel düzlemler arasındaki d uzaklığı belirlenebiliyorsa, kristal yapı analizi amacıyla sürdürülen bu teknik genellikle *difraksiyon yöntemi* olarak adlandırılır. Eğer d düzlemler arası uzaklıkları için belirli bir kristal kullanılır ve θ açısı ölçülerek X-ışınının dalga boyu belirlenirse, bu durumda yöntem *X-ışınları spektroskopisi* olarak nitelendirilir.

1.11.3 X- Işınları Difraksiyon Yöntemleri [20]

X-ışınları toz kırınım yöntemi, katı bir numunede bulunan bileşikler hakkında nitel ve nicel bilgi sağlayabilen analitik bir yöntemdir. Örneğin toz yöntem ile bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilir. Diğer analitik yöntemlerle sadece numunedeki K^+ , Na^+ , Br^- ve Cl^- yüzdeleri tayin edilebilir.

X-ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için X-ışını kırınım modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyarsa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir.

1.11.4 X-İşınları Kırınım Desenlerinin Yorumu [20]

Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması, çizgilerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağıl şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir; Bragg eşitliği yardımıyla bu d mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır.

Bir kristalin belirlenmesi ampiriktir. Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (International Centre For Diffraction Data, Swarthmore, PA) tarafından toz kırınım verileri dosyası sağlanabilir. 1988'de bu veri dosyasında 50 000'den fazla bileşiğin toz kırınım desenleri yer almaktaydı. Bu dosyadaki verileri tarayarak bilinmeyeni belirlemek zor ve zaman alıcı olduğundan, toz verileri dosyası inorganikler, organikler, mineraller, metaller, alaşımlar, adli malzemeler ve diğer türlerin listesini içeren alt dosyalara ayrılmıştır. Bu dosyalardaki veriler d mesafelerini ve bağıl çizgi şiddetlerini göstermektedir. Verilen en şiddetli çizginin d değerlerine göre sıralanmıştır; bu dosyadan analizi yapılan maddenin en şiddetli d mesafelerine bir angströmün yüzde bir- ikisi kadar yaklaşan d 'ler alınır. Muhtemel bileşikler

ayrıldıktan sonra d aralarında tekrar bir eleme için ikinci daha sonra üçüncü vb. en şiddetli çizgilerin d değerlerine göre elemeler yapılarak bilinmeyene yaklaşılr. Çoğunlukla üç veya dört d değeri bileşiğin kuşku götürmez bir şekilde teşhis edilmesi için yeterlidir. Günümüzde artık bilgisayar tarama programlarıyla bu zahmetli araştırma işlemi kolaylaştırılmıştır.

Eğer numune iki ya da daha fazla kristalin bileşik içeriyorsa, bunların tanımlanması daha karmaşık olmaktadır. Bu durumda denemeler sonucu bir uygunluk sağlanana kadar daha şiddetli çizgilerin çeşitli kombinasyonları kullanılır.

Kırınım çizgilerinin şiddetleri ölçülerek ve standartlarla karşılaştırılarak kristal karışımların kantitatif analizini yapmak mümkündür.

1.12 İnfrared Spektroskopisi [20]

Spektrumun infrared bölgesi, ışının $12\ 800$ ile $10\ \text{cm}^{-1}$ dalga sayılı kısmını kapsar. Hem cihaz hem de uygulama açısından infrared spektrumu, yakın-, orta- ve uzak-infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bunlardan her birinin sınırları Çizelge 1. 4'de gösterilmiştir.

Bu üç infrared bölgeye dayanan yöntemlerin teknik ve uygulamaları birbirinden biraz farklıdır. Yakın infrared bölgedeki ölçümler UV-visible spektrofotometrelere tasarım ve bileşen açısından benzeyen spektrometre ve spektrofotometrelerle yapılır. Bu spektral bölgenin en önemli uygulama alanları endüstriyel, zirai maddeler ve proses kontrolündeki kantitatif analizlerdir.

Orta-infrared spektral bölge geçmişte kalitatif organik analiz ve absorpsiyon spektrumuna dayanan yapı tayinlerinde kullanılırdı buna karşılık şimdilerde hem emisyon hem de absorpsiyon spektrometri ile karmaşık numunelerin kantitatif analizlerinde kullanılmaya başlanmıştır.

Oldukça fazla kullanılma potansiyeli olduğu halde, geçmişte spektrumun yakın-infrared bölgesinin kullanımı deneysel zorluklar nedeniyle çok sınırlıydı.

Günümüzde ise kullanılan cihazlarda yapılan bazı düzenlemelerle bu bölgenin de kullanımına imkan sağlanmıştır.

Çizelge 1.3 İnfrared Spektral Bölgeleri

Bölge Aralığı,Hz	Dalga boyu(λ) aralığı, μm	Dalga sayısı (ν)Aralığı, cm^{-1}	Frekans (ν)
Yakın	0,78-2,5	12 800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta	2,5-50	4000-200	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$
Uzak	50-1000	200-10	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$
En çok kullanılan	2,5-15	4000-670	$1,2 \times 10^{14}$ - $2,0 \times 10^{13}$

1.12.1 İnfrared Cihazları [20]

İnfrared absorpsiyonun ölçümünde kullanılan üç tip ticari cihaz bulunmaktadır.

1. Özellikle kalitatif çalışmalarda kullanılan dispersif optik ağı spektrofotometreler
2. hem kalitatif hem de kantitatif infrared ölçümlerinde kullanılan Fourier dönüşüm özellikli çok amaçlı cihazlar
3. Atmosferdeki birçok organik maddenin absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektroskopisi ile kantitatif tayininde kullanılmak üzere geliştirilen dispersif olmayan fotometreler.

1.12.1.1 Fourier Dönüşümlü Spektrometre [20]

Fourier dönüşümlü spektroskopisi ilk kez 1950'li yıllarda astronomlar tarafından uzak yıldızların infrared spektrumlarını incelemek için geliştirilmiştir.

Fourier dönüşümlü spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları on sene sonra uzak infrared bölgede verilmiştir. 1960'lı yılların sonlarında ise normal ve uzak

infrared (10 dan 400 cm^{-1}) bölgedeki kimyasal çalışmalar için ticari amaçlı cihazlar üretilmeye başlandı.

Fourier dönüşümlü cihazların kullanılmasının bir çok üstünlüğü vardır;

- Cihazlarda çok az optik eleman kullanılmıştır. Bunun sonucunda dedektöre ulaşan ışınların şiddeti dispersif cihazlara oranla daha büyük olmaktadır ve daha büyük sinyal/gürültü gözlenebilmektedir.
- Ayırım güçleri büyük, dalga boyu tekrarlanabilirliği iyidir. Bu da birbirleriyle örtüşerek oluşan karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılmaktadır.
- Numunedeki bütün elementlerin sinyalleri dedektöre aynı zamanda gelir. Bu sayede spektrumun tümü bir saniye ya da daha az bir süre içinde alınabilir.

1.12.2 İnfrared Spektrometrinin Uygulamaları [20]

Modern infrared spektrometri her tip moleküler türün kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. İnfrared spektrometrinin uygulamaları, üç infrared spektral bölgeye dayanan başlıca üç gruba ayrılır.

Çizelge 1.4 İnfrared Spektrometrinin Önemli Uygulamaları

Spektral Bölge	Ölçüm Tipi	Analiz Tipi	Numune Tipi
Yakın-İnfrared	Difüze yansıma	Kantitatif	Katı veya sıvı ticari maddeler
	Absorpsiyon	Kantitatif	Gaz Karışımları
Orta-İnfrared	Absorpsiyon	Kalitatif	Saf katı, sıvı ve gaz halindeki bileşikler
		Kantitatif	Gaz,sıvı veya katı karışımları
		Kromatografik	Gaz,sıvı veya katı karışımları
	Yansıma	Kalitatif	Saf katı veya sıvı bileşikler
	Emisyon	Kantitatif	Atmosferik numuneler
Uzak-İnfrared	Absorpsiyon	Kalitatif	Saf inorganik ve metal organik türler

1.13 Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar

Çeşitli işlemler sonucu kaolin'in yapısında meydana gelen değişmelerin incelendiği, kaolinden zeolit sentezinin araştırıldığı çalışmalar yapılmıştır.

Gözenekli α - Al_2O_3 destek üzerinde mikrodalga ısıtma ile zeolit Na-A sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez süresi klasik ısıtma ile 3sa iken bu çalışmada mikrodalga yöntem kullanılarak bu süre 15 dakikaya düşürülmüştür. Ayrıca mikrodalga ısıtma ile sentezlenen zeolit NaA membranının kalınlığının geleneksel ısıtma ile sentezlenen zeolit NaA membranından daha ince olduğu ve aynı şekilde mikrodalga yöntemle sentezlenenin seçici geçirgenlik özelliğinin daha fazla olduğu sonuçları çıkarılmıştır [16].

Farklı pH' larda kaolinin kararlılığı üzerine yapılan çalışmada 2 μm tanecik boyutu altında olan 1 gram kaolin 80, 160, 240 mL 0,1-4M KOH ile muamele edilmiş; bu pH şartları altında önce illit, onu takiben KI-zeolit, filipsit ve sonuç olarak kararlı K-feldspat ürünü çökmesi görülmüştür [24].

Ghobarkar ve Schaf bir zeolit tipi olan laumontiti geniş bir sıcaklık aralığında (30°C-450°C arasında) hidrotermal olarak $1\text{CaO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ bileşimli yapay camlardan 1kbar H_2O basıncı altında sentezlemişlerdir. Sıcaklıkla birlikte kristal yapıda sistematik değişiklikler olduğunu gözlemlemişler ve doğal laumontitin kristal şekli ile sentezlenmiş laumontitin kristal şeklinin karşılaştırılması sonucunda fazın oluşum sıcaklığına dair tahminlerde bulunmuşlardır [25].

Çerçeve alüminosilikat yapılarıyla ilgili yapılan çalışmada farklı Si/Al oranlarına sahip çerçeve silikatlarının polimorf dönüşümlerinin spektroskopik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı stokiyometrilere iki model (Na-LTA, Si/Al=1 ve Na-FAU, Si/Al=1,23) incelenmiştir. Kristobalit ve nefeline faz dönüşümleri olduğu gözlenmiştir. Yeni fazların tanınması toz XRD yöntemi ile yapılmıştır. Elde edilen fazların çerçeve yapılarının tek altı üyeli halkalar tarafından inşa edildiği görülmüştür [26].

Kalabska kaolini ile yapılan çalışmada kaolinden zeolit elde edilmesi amaçlanmıştır. 600-800 °C de termal olarak aktive edilen kaolin 2 -8M NaOH çözeltisi ile hidrotermal olarak muamele edilmiştir. Kaolinin termal aktivesine, NaOH molaritesine ve reaksiyon süresine bağlı olarak zeolit 4A, zeolit P, analsim ve hidroksi sodalit elde edilmiştir. Metakaolinden elde edilen zeolit 4A'nın parlaklık, kristal boyutu ve kristallenme derecesi bakımından deterjanlarda kullanılma niteliğine sahip olduğu görülmüştür [27].

Kaolinit mineralinden deterjanlarda kullanılan zeolit A sentezine yönelik yapılan bir çalışmada farklı üç çeşit tanecik boyutuna getirilen kaolinit kullanılmıştır. Kaolinin kimyasal analizi sonucu bileşiminin 46,37%SiO₂, 38,50%Al₂O₃ ve 1,16%Fe₂O₃, kızdırma kaybı ise 13,95% olduğunu gözlenmiştir. Kaolinit örnekleri 750 °C de kalsine edildikten sonra aktive kilin 200 gramı, 2500 mL alkali çözeltisi ile 95°C da atmosfer basıncı altında reaksiyona sokulmuş. Kaolinitin zeolitizasyonunun, kil taneciklerinin boyutuna, kristalizasyon ve alkaniteye bağlılığı incelenmiştir. Karakterizasyonda nikel filtreli Cu-K_α radyasyonu $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ olan Philips X-ışınları cihazı kullanılmıştır [28].

Chandrasekhar ve Pramada kaolinde zeolit sentezi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bunun için önce kaolin metakaolinizasyon işlemi ile aktive edilerek metakaolin elde edilmiş; metakaoline silika eklenerek alkali ortamda hidrotermal olarak sentez gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen zeolit tipinin metakaolinizasyon sıcaklığına bağlı olduğu bulunmuştur. 400, 500 ve 600°C da kalsine edilen kaolinlerden hidroksi sodalit elde edilmiştir. Sıcaklığın 700 °C'nin üzerine çıkarılmasıyla ürün olarak zeolit NaX elde edilmiştir. Zeolit NaX sentezi için optimum koşullar;

Kaolinin 900°C da 1sa kalsinasyonu,

Mol oranları

SiO₂/Al₂O₃=3, Na₂O/SiO₂=1,1, H₂O/Na₂O=40

Reaksiyon sıcaklığı=87°C

Reaksiyon süresi=15sa

olarak bulunmuştur [10].

Başka bir çalışmada olgunlaştırılan $1\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:1.5\text{Na}_2\text{O}:96.5\text{H}_2\text{O}$ mol oranlarındaki karışım kullanılarak ev tipi mikrodalga fırında kristal büyüklüğü 0,1-0,3µm olan zeolit NaA sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez karışımının 30 mL si teflon otoklavda 5 dakika mikrodalgada muamele edilmiş ve ürünlerin tayini XRD ve SEM ile gerçekleştirilmiştir [29].

Mikrodalga kullanımı ile inorganik katıların sentezine yönelik bir çalışmada 30 °A boşluk çapına sahip büyük gözenek zeoliti olan kloveritin sentezi gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga preparatları birkaç gramlık laboratuvar ölçeklerinde hazırlanmıştır. Maksimum 1kW güç çıkışlı, 2.45GHz 'de çalışan ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır. Mikrodalga kullanımı ile Al zengin zeolitlerin birkaç dakikada hazırlanabildiği gösterilmiştir. Mikrodalga güç seviyesi 600W da korunmuş ve mikrodalgaya maruz kalma süresi 3 dakika olarak bulunmuştur. Bu şekilde hazırlanan zeolitler, sodyum zeolit A, faujasite ve hidroksi sodalittir [30].

Doğal alüminyum ve silisyum kaynaklarından zeolit sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için kaolin yanında farklı başlangıç materyalleri de kullanılmıştır. Hidroksi sodalit kristallenmesinin özellikle NaOH konsantrasyonuna ve başlangıç materyalinin reaktivitesine bağlı olduğu gözlenmiştir. Oluşan hidroksi sodalit miktarı, kullanılan NaOH miktarının artmasıyla azalmıştır. Zeolit 4A ve hidroksi sodalitin birlikte oluşumunun nedenleri incelenmiştir [31].

Zeolit oluşumu, 2M NaOH çözeltisinden hidrometalurjik prosesle elde edilen atık çözeltinin başlangıç materyali olan 1000 °C de kalsine edilen ve gözenekli $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dönüştürülen kaolinle hidotermal muamelesi sonucu elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 100-150 °C ve reaksiyon süresi 12-72 sa olarak belirlenmiştir. İlk ürün olan hidroksi sodalitin uzun reaksiyon süreleri sonucu zeolit P' ye dönüştüğü gözlenmiştir [32].

Zeolit 4A' nın deterjanlarda suyu yumuşatıcı reaktif olarak kullanılan sodyum tri-polifosfat (STTP) yerine kullanılması uygundur. Yapılan çalışmada kaolinden sentezlenen zeolit 4A' nın parlaklığını geliştirme yolları incelenmiştir. Zeolit 4A' nın kaolinden sentezlenmesi iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta

metakaolinizasyon, ikinci basamakta zeolitizasyon gerçekleştirilir. Metakaolinizasyon kilin 500-900 °C de kalsinasyonunu kapsar. Kalsinasyon sıcaklığı, demirin çözünürlüğünü ve metakaolinin parlaklığı ve reaktivitesini etkiler [33].

Kaolinitik killerin termal ve yapısal özellikleri incelenmiştir. X-ışınları difraksiyonu analizi ile kil örneklerinin ana faz olarak ve temel kirlilikler olarak kuvars ve gipsit içerdiği bulunmuştur. TG-MS verilerinden 60-64, 268-276 ve 499-503 °C sıcaklık aralıklarında ısıtma ile su kaybı sonucu üç endotermik dönüşüm tanımlanmıştır. Takiben 950-959°C aralığında bir maksimumla ekzotermik dönüşüm görülmüştür. Endotermik değerlerin yapıdaki serbest nemi, gipsitin dehidrasyonunu ve kaolinin dehidroksilasyonunu gösterdiği görülmüştür. Ekzotermik pik metakaolinden yeni fazların kristallenmesiyle ilgili olduğu belirtilmiştir [34].

Başlangıç materyali olarak iki farklı kaolinin kullanılması ile hidrotermal olarak sentezlenen zeolit A'nın oluşum kinetikleri ve mekanizması incelenmiştir. Kaolinitlerden 600 ve 800 °C 'de hazırlanan metakaolinin 70-110°C arasında NaOH çözeltileri ile hidrotermal muamelesi ile sentez yapılmıştır. Kinetik analizin sonuçları başlangıcında kullanılan kaolinin yapısı ışığında ve başlangıç materyalinin aktivasyon sıcaklığı ışığında aydınlatılmıştır. Metakaolinden zeolit A oluşumu işleminde daha düşük aktivasyon sıcaklığında elde edilen materyallerin reaksiyon hızlarının belirgin şekilde daha fazla olduğu ve daha düşük aktivasyon enerjilerinin olduğu sonucuna ulaşılmıştır [35].

1.14 Çalışmanın Amacı ve Önemi

Sanayinin pek çok kolunda yaygın bir kullanım alanına sahip kaolin'in Dünya'daki ve Türkiye'deki tüketimine ait istatistik verilerin fazlalığı göz önüne alındığında bu mineralin sanayide oldukça önemli bir yere sahip olduğu açıkça görülmektedir.

Kaolinler ve kaolinden sentezlenen bir çok madde cam elyafı, kimya sanayi, ilaç sanayi ve daha pek çok sektörde kullanılan önemli hammaddeler olduğundan

Kaolincin yapısı üzerine fiziksel ve kimyasal işlemlerin etkisinin incelenmesi ayrıca önem teşkil etmektedir.

Kaolin'in ve kaolinden sentezlenen bir çok maddenin çeşitli sanayi kollarında bu denli yaygın kullanımının bir sonucu olarak bu çalışmada, fiziksel ve kimyasal işlemlerin kaolin'in yapısı üzerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kaolin'in kalsinasyon işlemi gerçekleştirilerek kalsine örnekler hazırlanmış ve bu örneklerin katyon değişim kapasiteleri, yoğunlukları belirlenmiş, ayrıca orijinal ve kalsine kaolin örneklerinin infrared spektrumları, X-ışınları toz difraksiyon cihazı çekimleri alınmıştır. Böylece kalsinasyon işlemi sonucu yapıda meydana gelen değişimler incelenmiştir. Bunlara ilave olarak kalsine edilen kaolin örnekleri kullanılarak hidrotermal, mikrodalga ve mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle farklı malzemeler sentezlenmiş, bu malzemelerin infrared spektrumları ve X-ışınları toz difraktometre cihazı çekimleri alınarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

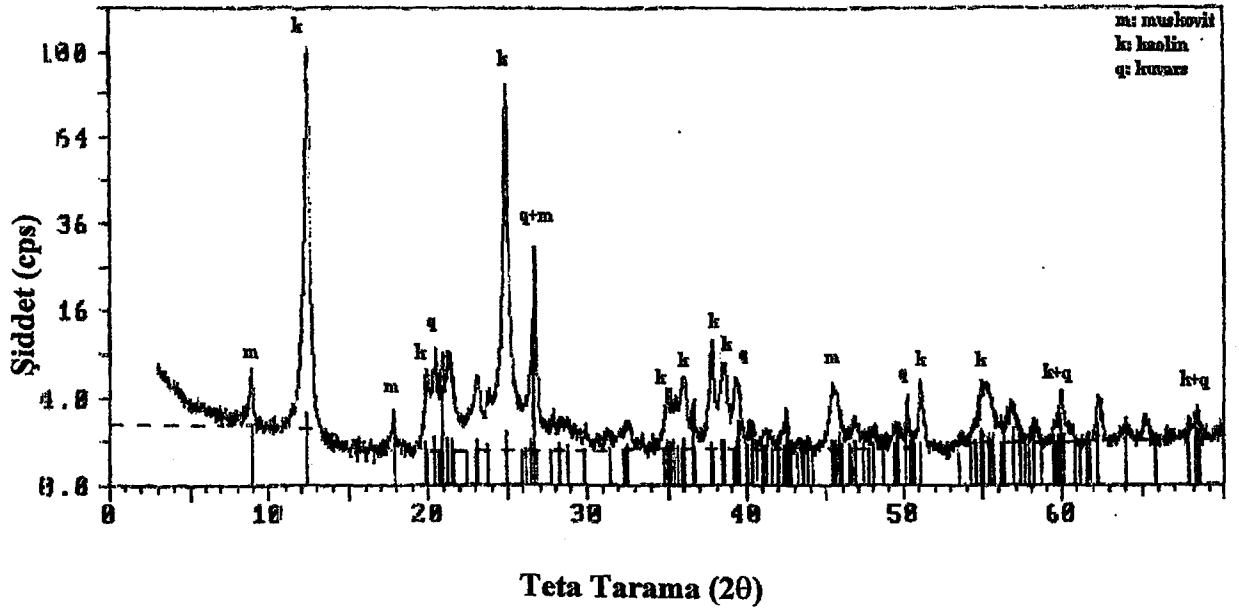
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kaolin Örneklerinin Temini

Çalışmada kullanılan kaolin örnekleri KALEMADEN Endüstriyel Hammaddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. (Balıkesir) den temin edilmiştir. Kaolin'in kimyasal bileşimi Çizelge 2.1'de, X-ışınları toz difraksiyon deseni ise Şekil 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan kaolin'in kimyasal bileşimi

Oksit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Bileşim	48,7	36,73	0,33	0,57	0,32	0,27	0,01	0,88
%								



Şekil 2.1 Kaolin'in X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni

2.2 Kaolin Örneklerinin Kurutma ve Öğütme İşlemleri

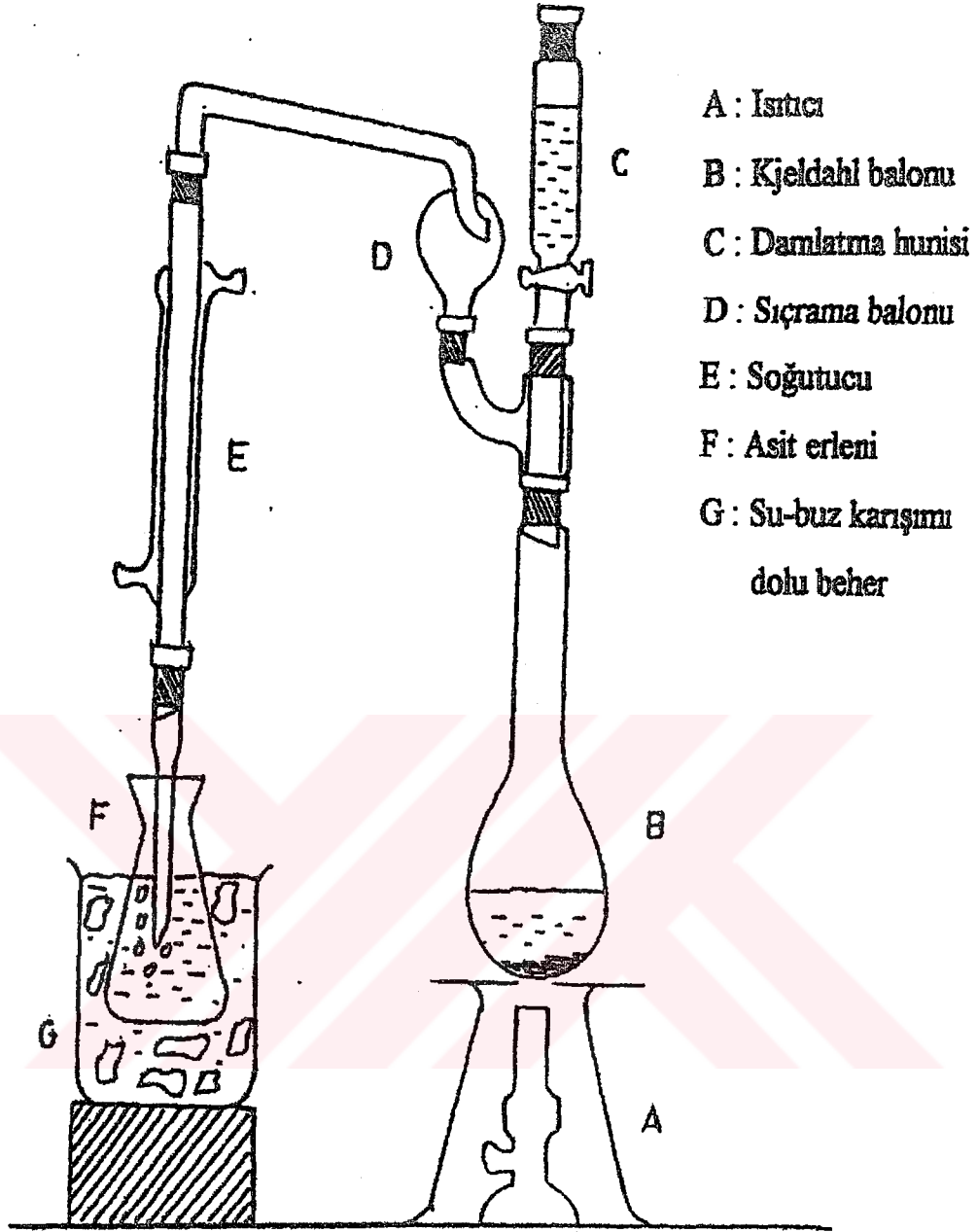
Kaolin örneği öğütme işleminden önce etüvde 105 ± 5 °C'de 1 saat kurutulmuştur. Ardından bilyalı değirmende makarna kaolin 5 dakika süreyle öğütülmüştür. Öğütülen kaolinler 106µ altına elenmiştir ve polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir.

2.3 Kalsinasyon İşlemi

Kalsinasyon işlemi kaolin örneklerinin aktif hale getirilmesi amacıyla Carbolite CWF 1200 model kül fırınında gerçekleştirilmiş ve sabit tartıma getirilmiş sırsız porselen krozeler kullanılmıştır. 10 g halinde tartılan kaolin örnekleri kül fırınında 300, 500 °C'de 1 ve 2 saat , 600 ve 800 °C'de ise 2 saat ısı aktivasyona uğratılmıştır. Kül fırınından alınan numuneler hemen desikatöre alınmış ve soğuduktan sonra tartılmıştır. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kaolinler ayrı ayrı etiketlenerek kapaklı polietilen kaplara alınmıştır. Kalsine edilen kaolin ve orijinal kaolin örneklerinin infrared spektrumları ile DTA-TG çekimleri alınmıştır. Hazırlanan kalsine kaolin örnekleri, hidrotermal yöntem, mikrodalga enerji yöntemi ve mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle yapılan deneylerde kullanılmıştır.

2.4 Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesi

Katyon değişim kapasitesi (KDK) “ amonyum asetat ” yöntemi ile belirlenmiştir [36]. Ayrıca versenate, kondüktometrik titrasyon, mikrometot gibi metotlar da bu amaçla kullanılabilir. Katyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan düzenek Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Katyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan düzenek

Hazırlanan kalsine kaolen örneklerinin katyon değişim kapasitesi amonyum asetat yöntemi kullanılarak tayin edilmiştir.

Yöntem şöyle uygulanmıştır :

1 g kalsine edilmiş kaolin örneği 50 mL 0,1 N amonyum asetat ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) çözeltisi ile oda sıcaklığında 30 dakika çalkalanmış ve 10 dakika dinlendirildikten sonra siyah band süzgeç kağıdından süzülmüştür. Kaolin örneği $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 'ın fazlasını uzaklaştırmak için 10 mL metanol ile yıkanmıştır. NH_4 -kaolin haline gelen

örnek 100 mL'lik kjeldahl balonuna alınmış ve 3,84 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinden 10 mL eklenerek ısıtılmıştır. Oluşan amonyak (NH₃) gazı, bir (su+buz) banyosuna daldırılmış bir erlen içindeki, 1-2 damla bromkrezol yeşili indikatörü içeren 60 mL 0,1 N hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile tutulmuştur. HCl 'in fazlası metil kırmızısı indikatörü eşliğinde 0,1 N NaOH çözeltisi ile geri titre edilmiştir. Katyon değişim kapasitesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır :

$$KDK = (V_A N_A - V_B N_B) \times 100 \cdot \text{meg}/100 \text{ g kaolen} \quad (2.1)$$

Burada;

VA: HCl çözeltisinin hacmi (mL),

NA: HCl çözeltisinin normalitesi (N),

VB: Sarf edilen NaOH çözeltisinin hacmi (mL),

NB: Sarf edilen NaOH çözeltisinin normalitesi (N)'dir.

Katyon değişim kapasitesini belirlemek için kullanılan çözeltiler aşağıda verildiği gibi hazırlanmıştır:

1-) 0,1 N NH₄CH₃COO çözeltisi : 7,7 g NH₄CH₃COO saf suda çözüldükten sonra 1 L'ye tamamlanarak çözelti pH'sı az miktarda NH₃ veya asetik asit (CH₃COOH) ile nötrleştirilmiştir.

2-) 0,1 N HCl çözeltisi : Yaklaşık 1 L saf su kaynatılıp oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 8,15 mL derişik HCl (%36,5'lik) ilave edildi.

3-) Karbonatsız 0,1 N NaOH çözeltisi : 30 g NaOH bir erlene alınmış ve üzerine 30 mL saf su konularak çözülmüştür. Çözelti bir deney tüpüne aktararak ağzı sıkıca kapatılıp bir süre (15 dakika) bekletilmiştir.

Tüpün üst kısmındaki berrak çözeltilerden yaklaşık 6,5 mL alınarak önceden kaynatılarak soğutulmuş saf su ile 1L'ye tamamlanmıştır. Elde edilen yaklaşık 0,1N NaOH çözeltisi primer standart bir asite karşı ayarlanmıştır.

4-) *Değişik NaOH çözeltisi: (3,84 N) : 20 g NaOH önceden kaynatılıp soğutulmuş 130 mL saf suda çözülerek hazırlanmıştır.*

Kasyon değişim kapasitesinin tayininde kullanılan indikatör çözeltilerinin hazırlanışı Çizelge 2.2’de verilmektedir;

Çizelge 2.2 İndikatör çözeltilerinin hazırlanışı

İndikatör	Miktar,g	Çözücü	pH aralığı
Bromkrezol yeşili	0,1	14,3 mL 0,01 N NaOH+236 mL saf su	3,8-5,4
Metil kırmızısı	0,1	30 mL EtOH + 200 mL saf su	4,3-6,3

2.5 Kaolin Yoğunluğunun Belirlenmesi

Yoğunluk belirlenmesinde piknometre yöntemi uygulanmıştır. Suyun bulunduğu sıcaklıktaki yoğunluk değeri yardımıyla piknometrenin gerçek hacmi belirlenmiştir. Piknometrenin gerçek hacim değeri kullanılarak deneyde kullanılan toluenin yoğunluğu belirlenmiştir. Orijinal ve kalsine edilmiş kaolin örneklerinin yoğunluğunun belirlenmesi amacıyla 1 g kaolin örneği tartılarak 25 mL’lik piknometreye koyulmuştur. Üzerine Toluen koyularak iyice karıştırıldıktan sonra, işaret çizgisine kadar tamamlanmıştır. Tartım değerleri yardımıyla tüm örneklerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplamalar aşağıdaki formül kullanılarak yapılmıştır [36].

Piknometre ağırlığı: W_p

Kaolin örneğinin ağırlığı: W_k

(Piknometre+kaolin+sıvı) ağırlığı: W_t

Saf sıvının yoğunluğu : d_s

$$\text{Kaolin hacmi} = 25,4 - \frac{W_t - (W_p - W_k)}{d_s} \quad (2.2)$$

$$\text{Kaolinin Yoğunluğu} = \frac{W_k}{25,4 - \frac{W_t - (W_p + W_k)}{d_s}} \quad (2.3)$$

2.6 Hidrotermal Yöntem

Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde kül fırınında ısıl aktivasyona uğratılmış kaolin örnekleri 1,25g/25 mL, 2,5g/25mL, 5g/25mL, 7,5g/25mL katı/sıvı oranlarında alınarak 2, 4, 6, 8N NaOH çözeltileri ile kapaklı polietilen kaplar içinde (1/3 'ü dolu olacak şekilde) karıştırılmış farklı reaksiyon süresi ve sıcaklıklarda etüvde hidrotermal işleme tabi tutulmuşlardır.

Deneylerde göz önüne alınan parametreler ve bu parametrelerin incelenen değerleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Hidrotermal deneylerde göz önüne alınan parametreler ve bu parametrelerin incelenen değerleri

Parametre	Parametre Değeri
NaOH derişimi (N)	4; 6; 8
Katı/sıvı oranı (g/mL)	1,25/25; 5,0/25; 7,5/25
Reaksiyon Süresi (sa)	2; 4; 12

Oluşan malzemeler etil alkol ve saf suyla yıkanarak beyaz bantlı süzgeç kağıdı ile süzölmüş , 105°C'de 1 saat kurutulmuşlardır. Elde edilen numunelerin her birine farklı deney kodları verilerek kapaklı polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir. İnfrared spektrumları, X-ışınları toz difraksiyon desenleri ve DTA-TG çekimleri

alınmıştır. Hidrotermal yöntemin uygulandığı tüm deneylerde aynı işlemler tekrarlanmıştır.

2.7 Mikrodalga Yöntem

600 °C'de 2 sa kalsine edilmiş kaolin örneği hidrotermal deneyde olduğu gibi 1,25 g tartılmış ve 4, 6, 8 N, 25 mL NaOH çözeltileri ile karıştırılmış ve açık teflon kap içinde orta güç seviyesinde 15 dak boyunca mikrodalga etkileşime maruz bırakılmıştır. Ayrıca 600 °C'de 2 sa kalsine edilmiş kaolin örneği 8 N NaOH çözeltisi ile aynı şartlarda karıştırılmış ve süre 30 dakika olarak alınmıştır. Deneylerde 2,45 GHz ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır.

Mikrodalga yöntemle yapılan deneyler sonucu oluşan reaksiyon karışımı beyaz band süzgeç kağıdından süzülüp etil alkol ve saf su ile yıkandıktan sonra etüvde 105 °C'de 1 saat süreyle kurutulmuş, IR spektrumlarının ve X-ışınları toz difraksiyon desenlerinin alınması için deney kodları verilerek kapaklı polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir. Mikrodalga enerji yönteminin uygulandığı tüm deneylerde aynı işlemler tekrarlanmıştır.

2.8 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem

Mikrodalga destekli hidrotermal deneylerde, uygun koşullarda hazırlanan reaksiyon karışımları öncelikle 2 sa boyunca 105 °C'de hidrotermal işleme tabi tutulmuş ve hidrotermal reaksiyon sonunda etüvden alınan örnekler daha sonra orta güç seviyesinde 10 dakika mikrodalga enerjiye maruz bırakılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan malzemeler etil alkol ve saf suyla yıkanarak beyaz bantlı süzgeç kağıdı ile süzülmüş ve etüvde 105 °C'de 1 saat kurutulmuşlardır. IR spektrumlarının ve X-ışınları difraksiyon desenlerinin alınması için deney kodları verilerek polietilen kaplarda muhafaza edilmiştir.

2.9 İnfared Spektrumlarının Alınması

Orijinal ve kalsine edilen kaolinler ile deneyler sonucu elde edilen bütün ürünlerin IR spektrumları alınmıştır. IR spektrumları Perkin Elmer BX 2 FTIR spektrofotometresiyle 4000-400 cm^{-1} aralığında çekilmiştir.

Pelet Haline Getirme: Katı numuneler için, en çok kullanılan teknik olan KBr ile pelet haline getirme tekniği kullanılmıştır. 1mg numune yaklaşık 100 mg kurutulmuş KBr ile karıştırılmış ve karışım havanda iyice öğütülmüştür. Bu karışım 200 bar'lık basınçla sıkıştırılarak saydam bir disk haline getirilmiştir. Disk daha sonra spektrometredeki yerine yerleştirilerek numunenin infrared spektrumu alınmıştır [23].

2.10 X-Işımları Difraktogramlarının ve DTA-TG Eğrilerinin Alınması

X-ışını toz difraksiyon çekimleri, Çanakkale Seramik (Çan) 'da $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406\text{\AA}$, 20 mA, 20-30 kV radyasyonda Philips X Pert-Pro marka X-ışını toz difraktometresi ile elde edilmiştir. DTA/TG eğrileri, KALEMADEN Endüstriyel Hammaddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. (Çan)'de NETZSCH STA 409 cihazının verilerinden sağlanmıştır.

3. BULGULAR

3.1 Kaolin Örneklerinin Kalsinasyon İşlemleri

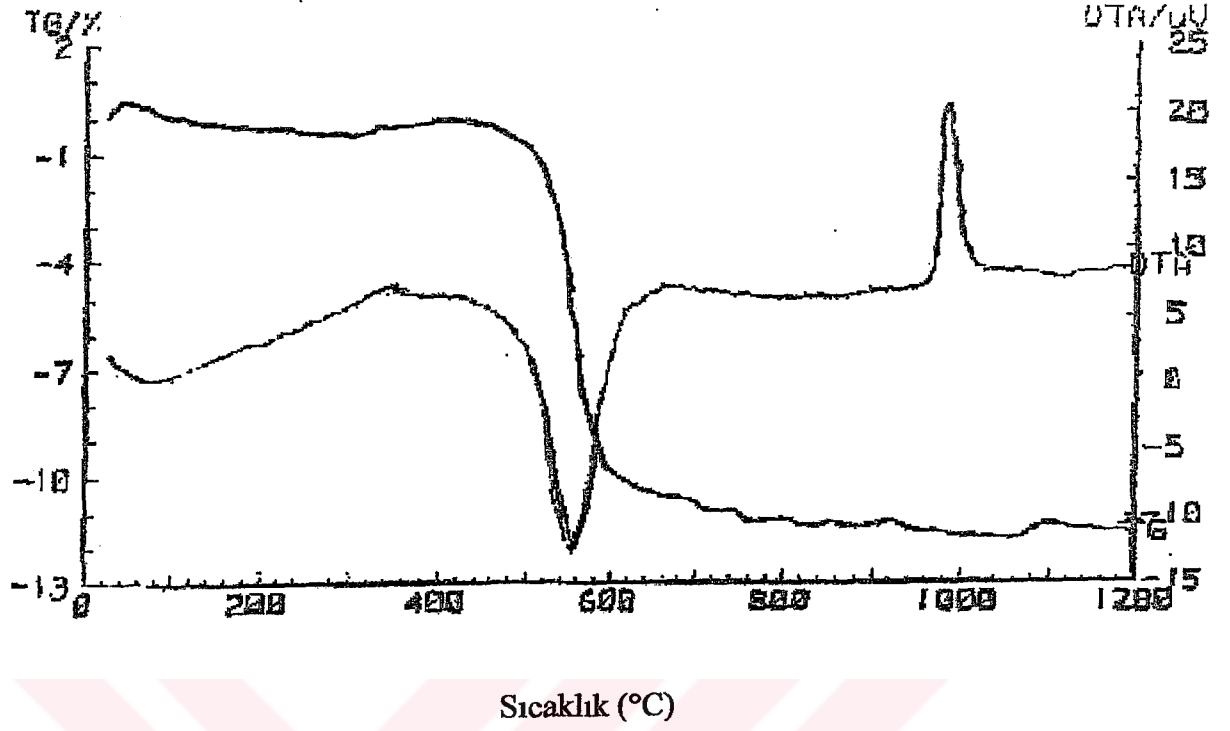
300 ve 500°C 'de 1 ve 2 sa , 600 ve 800 °C'de 2 saat kalsine edilmiş kaolinlere ait elde edilen bulgular Çizelge 3.1'de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Kalsine edilen kaolin örneklerine ait bulgular

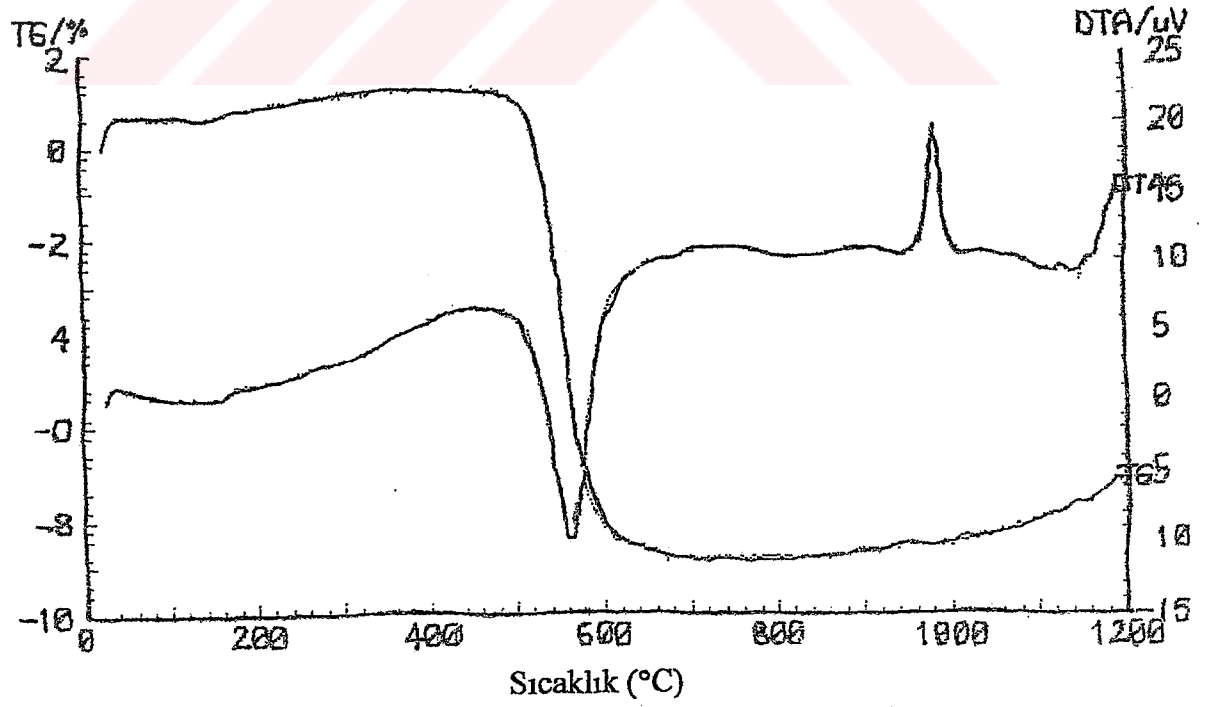
Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (sa)	Kalsinasyondan önce kaolin(g)	Kalsinasyondan sonra kaolin(g)	% Ağırlık kaybı
300	1	10,0001	9,9733	0,27
300	2	10,0004	9,9452	0,55
500	1	10,0001	9,7925	2,07
500	2	10,0001	9,7924	2,08
600	2	10,0002	8,8684	11,32
800	2	10,0002	8,7646	12,35

3.2 Kaolin Örneklerinin DTA-TG Eğrileri

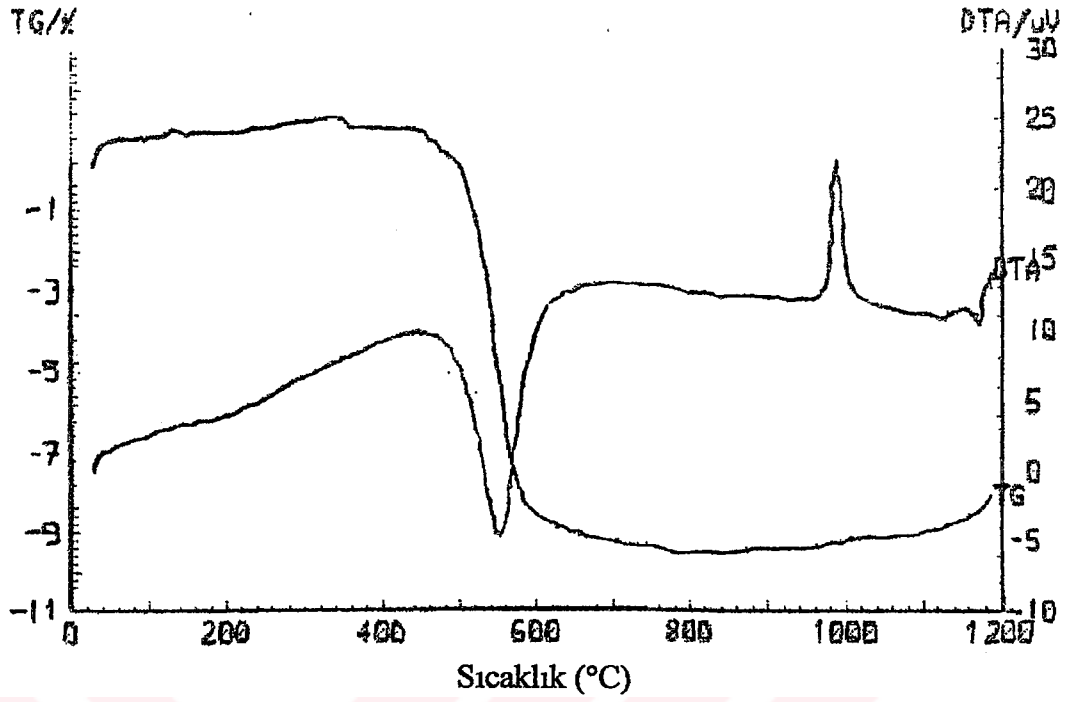
Orijinal ve 300, 500, 600, 800 °C' de 2 saat süreyle kalsine edilmiş kaolin örneklerinin DTA-TG eğrileri Şekil 3.1-3.5'de verilmiştir.



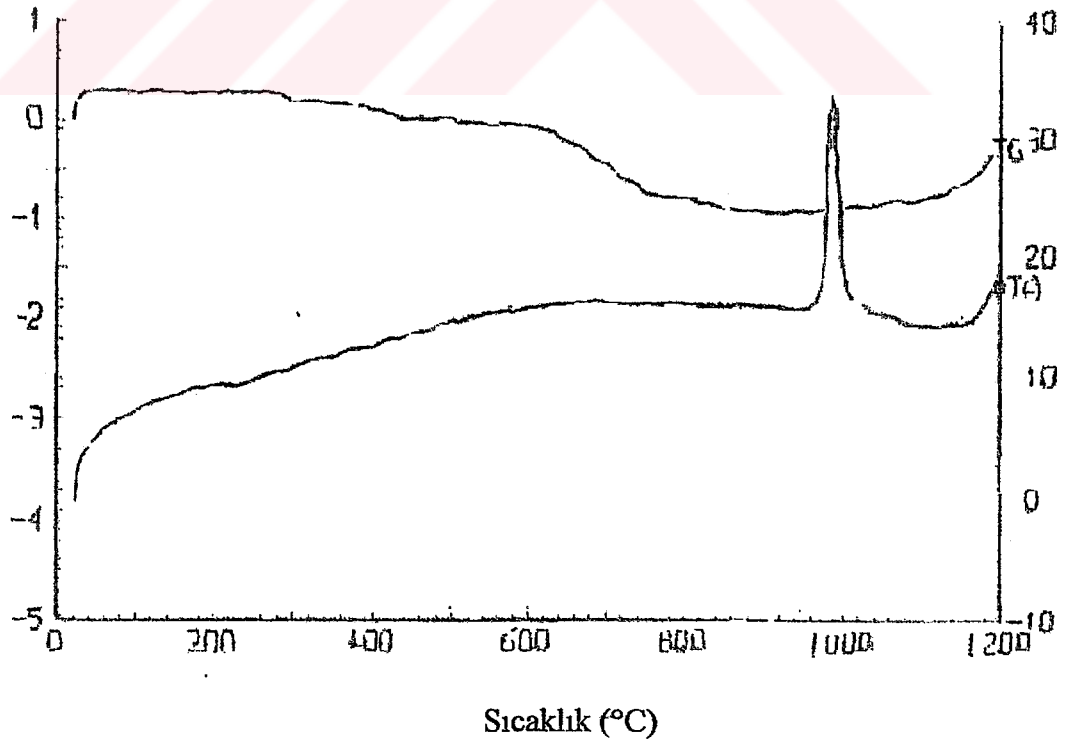
Şekil 3.1 Orijinal kaolin örneğinin DTA-TG eğrisi



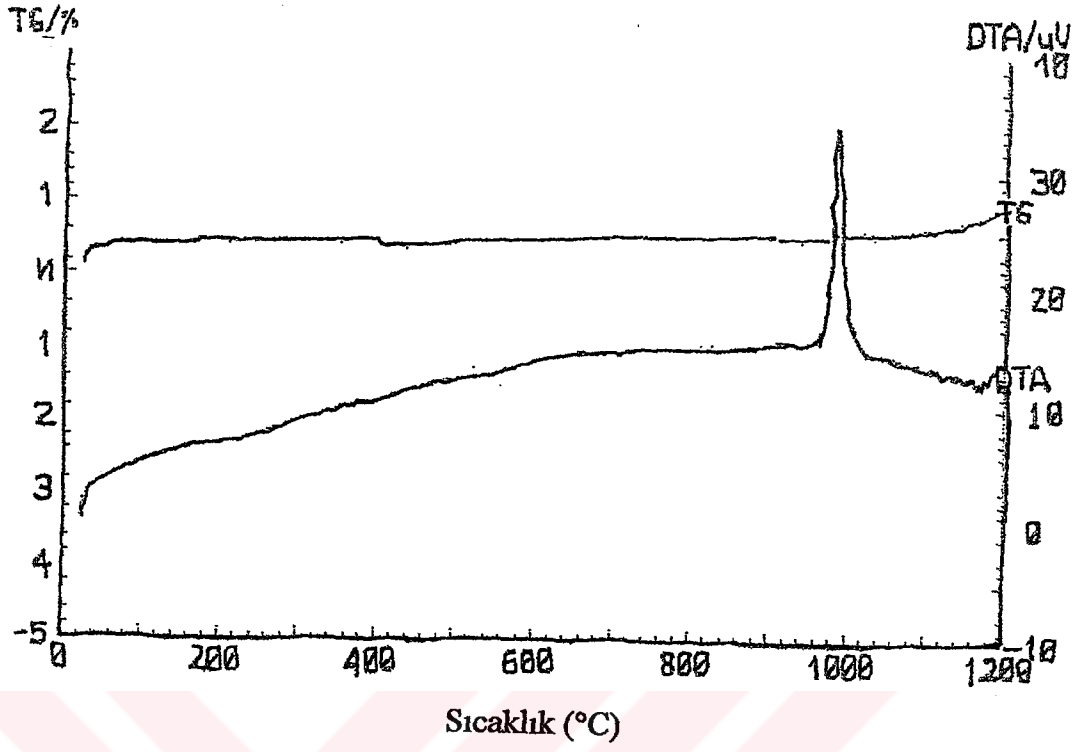
Şekil 3.2 300°C' de 2 Saat Kalsine Edilmiş Kaolin Örneğinin DTA-TG Eğrisi



Şekil 3.3 500 °C'de 2 Saat Kalsine Edilmiş Kaolin Örneğinin DTA-TG Eğrisi



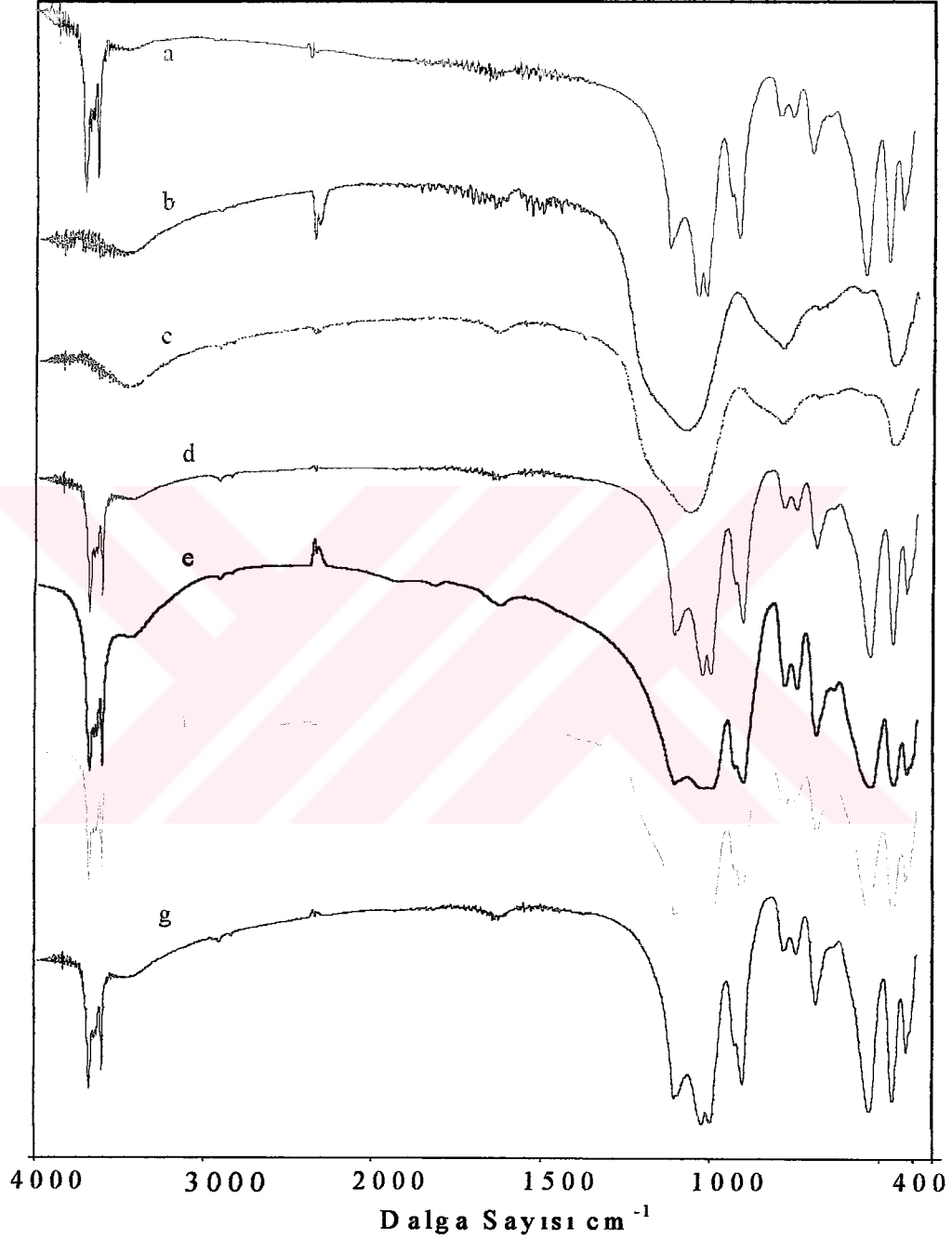
Şekil 3.4 600 °C' de 2 Saat Kalsine Edilmiş Kaolin Örneğinin DTA-TG Eğrisi



Şekil 3.5 800 °C' de 2 Saat Kalsine Edilmiş Kaolin Örneğinin DTA-TG Eğrisi

3.3 Kaolin Örneklerinin İnfared Spektrumları

Kaolin örneklerinin infared spektrumları Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Kaolin örneklerinin İnfared spektrumları; (a) 300 °C’ de 2 sa kalsine edilmiş kaolin, (b) 800°C’ de 2 sa kalsine edilmiş kaolin, (c) 600°C’ de 2 sa kalsine edilmiş kaolin, (d) 300°C’ de 1 sa kalsine edilmiş kaolin, (e) Kalsine edilmemiş kaolin, (f) 500°C’ de 2 sa kalsine edilmiş, (g) 500°C’ de 1 sa kalsine edilmiş

3.4 Katyon Değişim Kapasitesi ve Yoğunluk Deneyleri

Orijinal ve kalsine edilmiş kaolin örneklerinin katyon değişim kapasiteleri ve yoğunlukları Çizelge 3.2’de toplu halde verilmektedir.

Çizelge 3.2 Kaolin Örneklerinin Katyon Değişim Kapasiteleri ve yoğunlukları

Örnek	KDK (meg/100g)	Yoğunluk (g/cm ³)
Kaolin	17	2,54
300/2sa kalsine kaolin	19	2,78
500/2sa kalsine kaolin	26	2,61
600/2sa kalsine kaolin	27	2,25
800/2sa kalsine kaolin	13	2,90

Kalsinasyon sıcaklığının değişimi ile birlikte kaolinin yoğunluk ve katyon değişim kapasitelerinde değişiklikler olduğu görülmektedir.

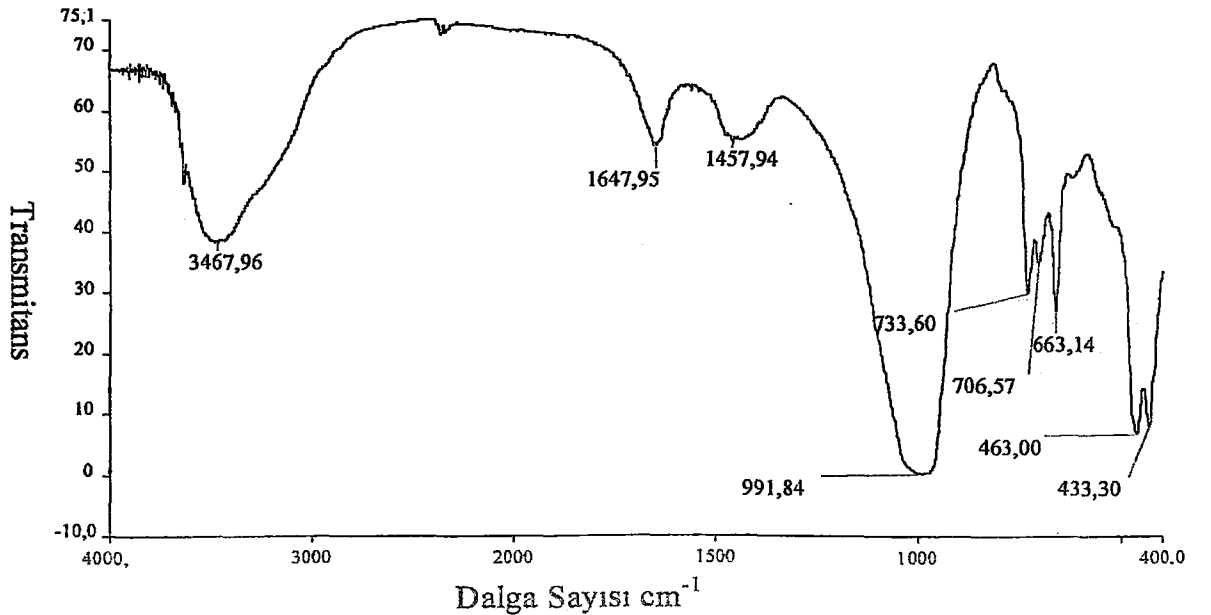
3.5 Hidrotermal Deneyler

Konsantrasyon etkisinin reaksiyon üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla 1,25 gram tartılan kalsine kaolin örneklerinin 105 °C’de 2sa süreyle, 4, 6 ve 8N 25 mL NaOH çözeltileri ile hidrotermal olarak reaksiyona sokulması sonucu elde edilen veriler Çizelge 3.3’de verilmiştir.

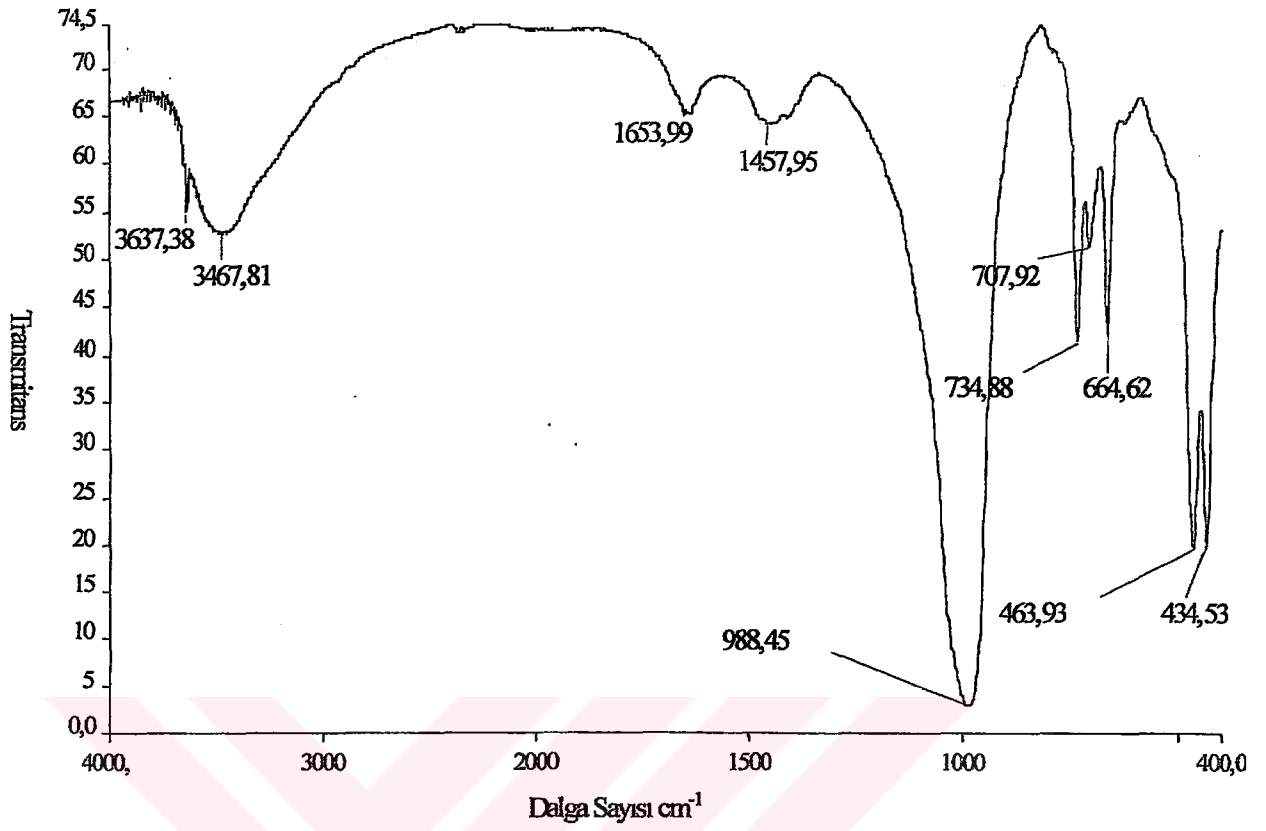
Çizelge 3.3 Konsantrasyon etkisinin incelendiği deneylere ait bulgular

Deney Kodu	Kaolin Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)/süre(sa)	Katı/sıvı (g/25mL)	NaOH Kons. (N)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (sa)	Ürün (g)
HT-1	300/1	1,2554	4	105	2	2,4074
HT-2	300/1	1,2514	6	105	2	2,3396
HT-3	300/1	1,2509	8	105	2	2,5417
HT-4	300/2	1,2550	4	105	2	2,3407
HT-5	300/2	1,2513	6	105	2	2,5446
HT-6	300/2	1,2506	8	105	2	2,5574
HT-7	500/1	1,2521	4	105	2	2,3702
HT-8	500/2	1,2509	6	105	2	2,5050
HT-9	500/2	1,2513	8	105	2	2,5987
HT-10	600/2	1,2500	4	105	2	2,6857
HT-11	600/2	1,2500	6	105	2	2,7207
HT-12	600/2	1,2500	8	105	2	2,8402
HT-13	800/2	1,2500	4	105	2	2,7305
HT-14	800/2	1,2500	6	105	2	2,6285
HT-15	800/2	1,2500	8	105	2	2,9821

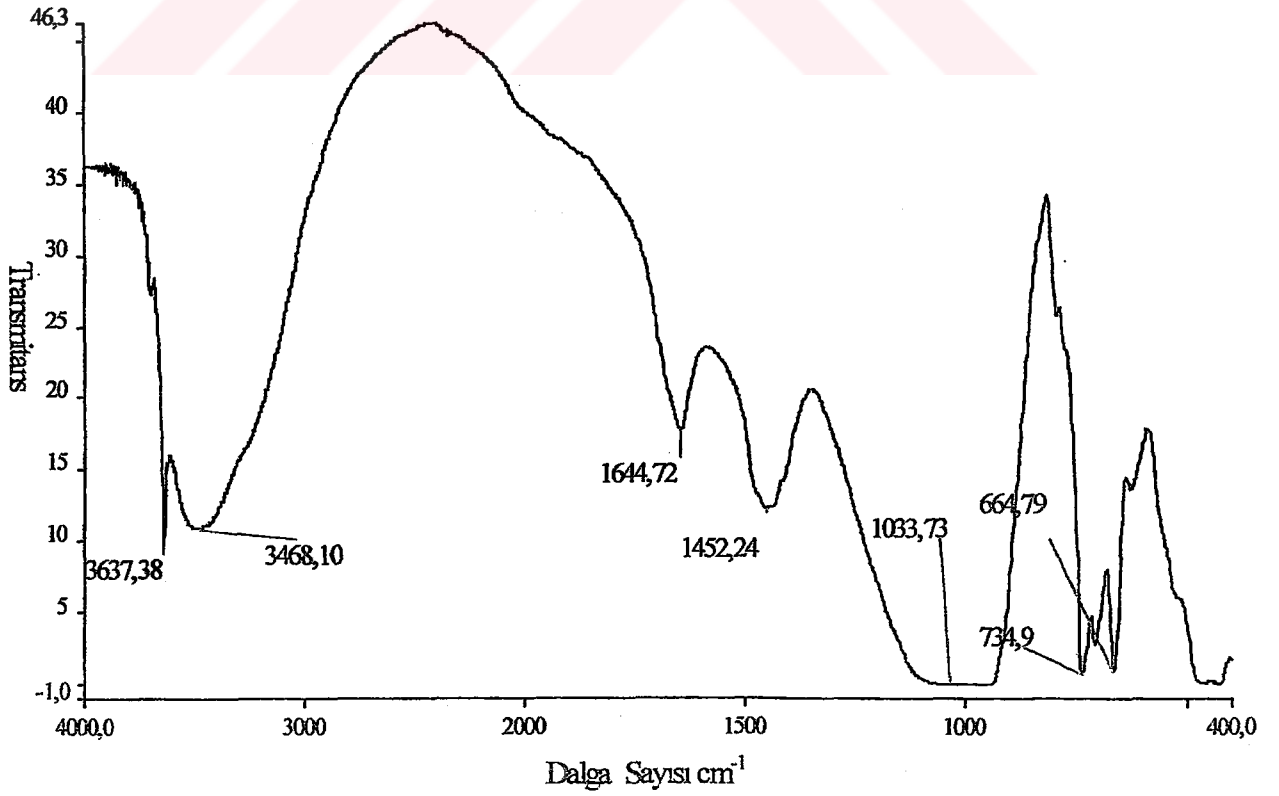
Çizelge 3.3' de bulguları verilen deneyler sonucu elde edilen ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.7-3.21, X-ışınları toz difraksiyon desenleri Şekil 3.22-3.30 ve difraksiyon verileri Çizelge 3.4-3.9'da verilmiştir



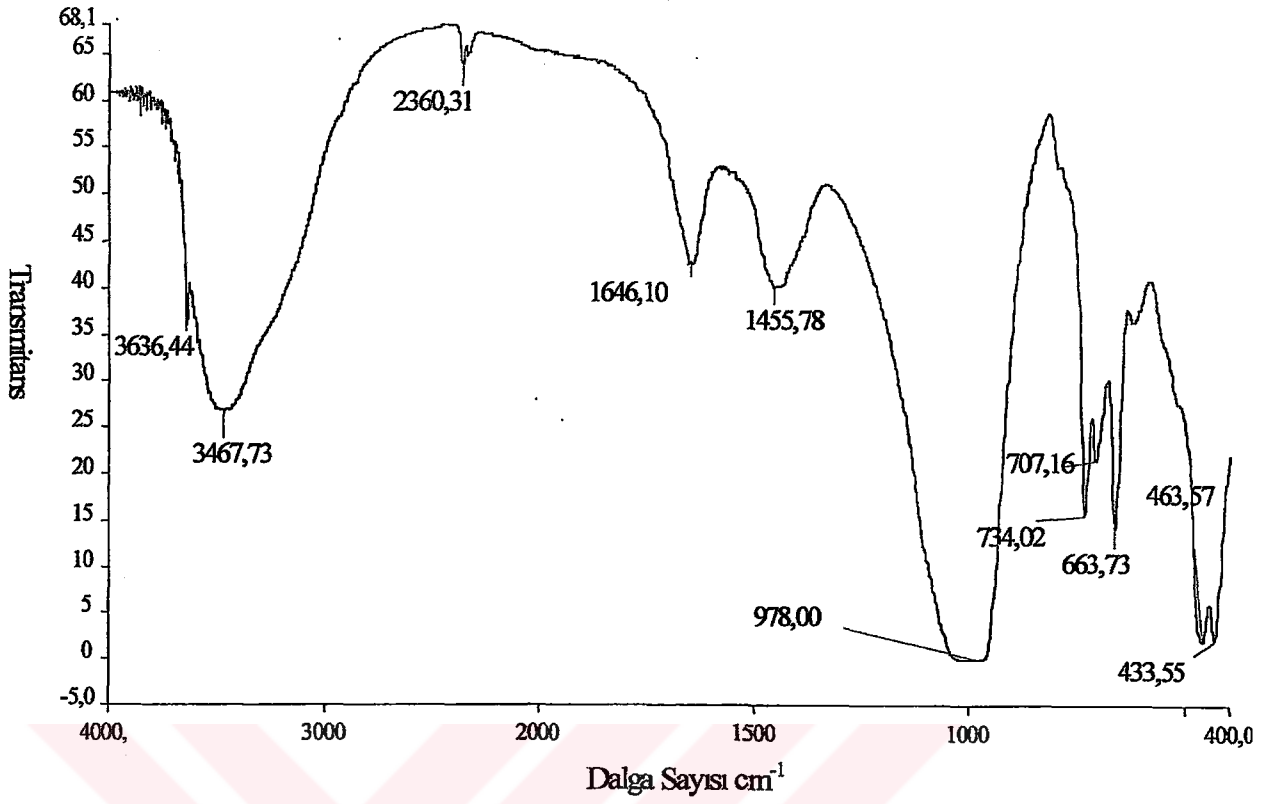
Şekil 3.7 HT-1'in infrared spektrumu



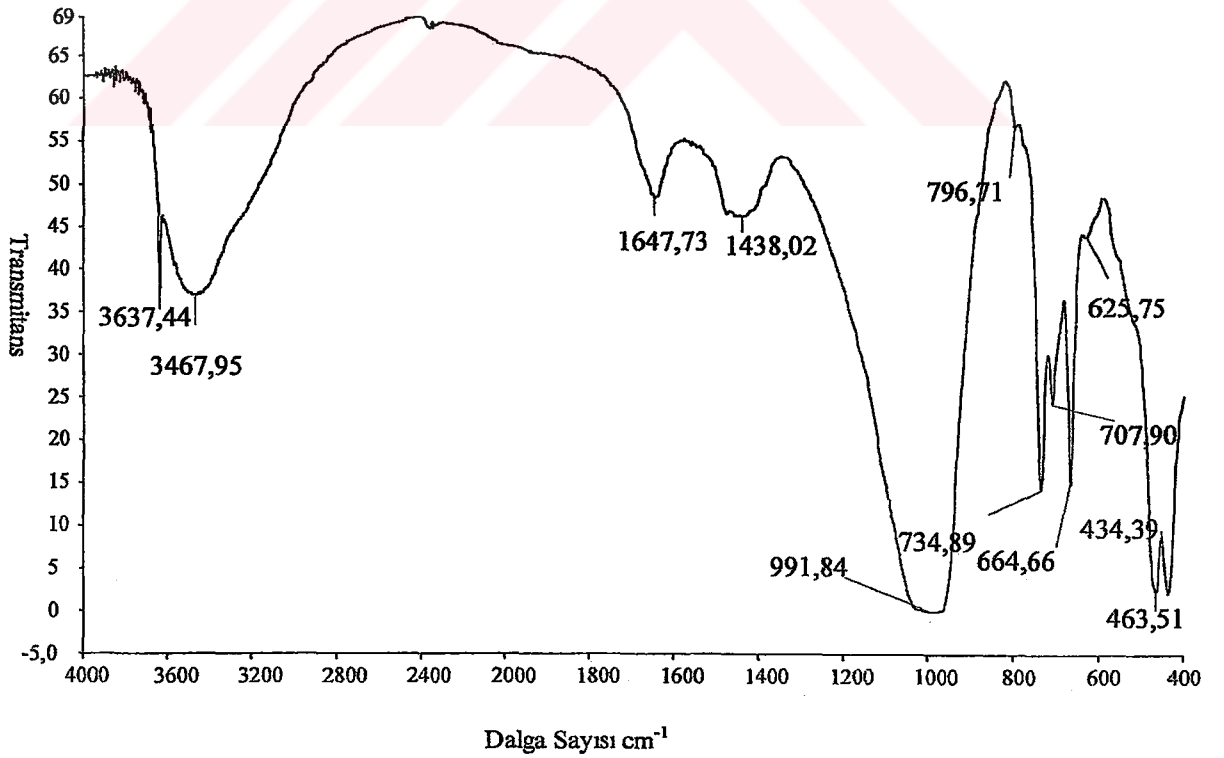
Şekil 3.8 HT-2'nin infrared spektrumu



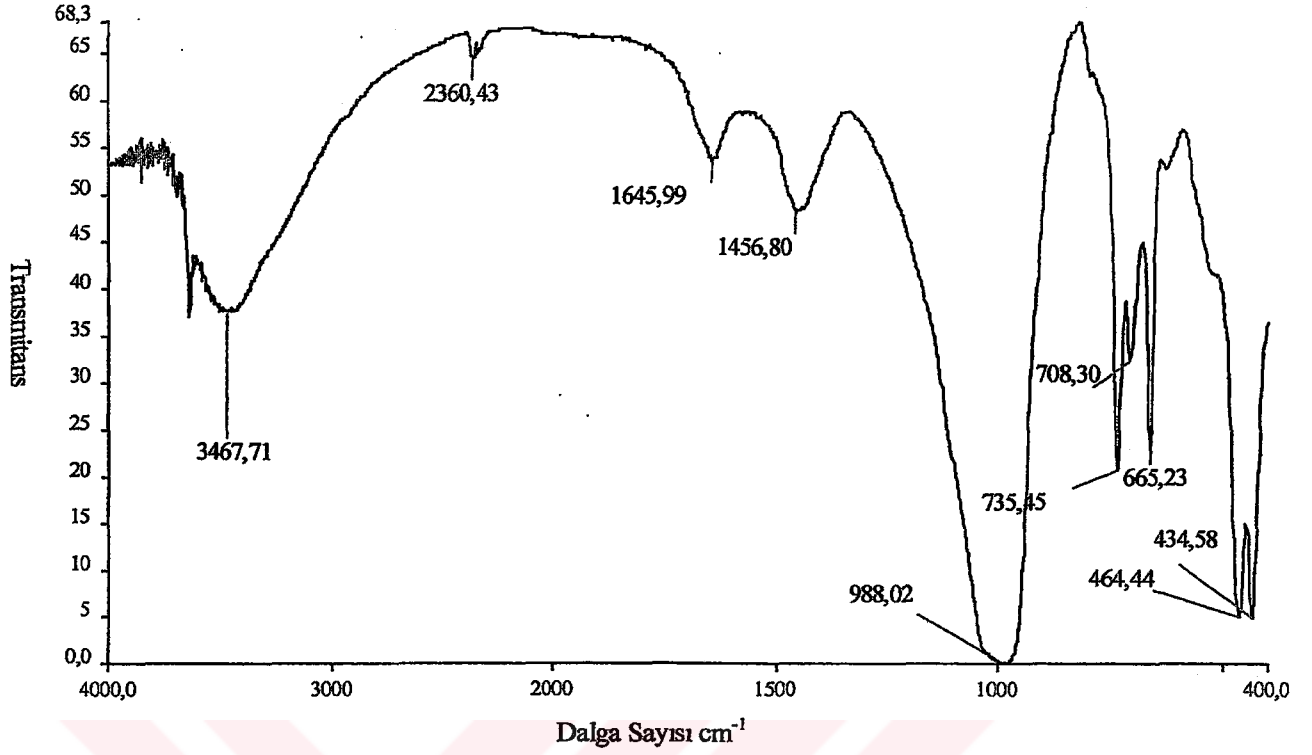
Şekil 3.9 HT-3'ün infrared spektrumu



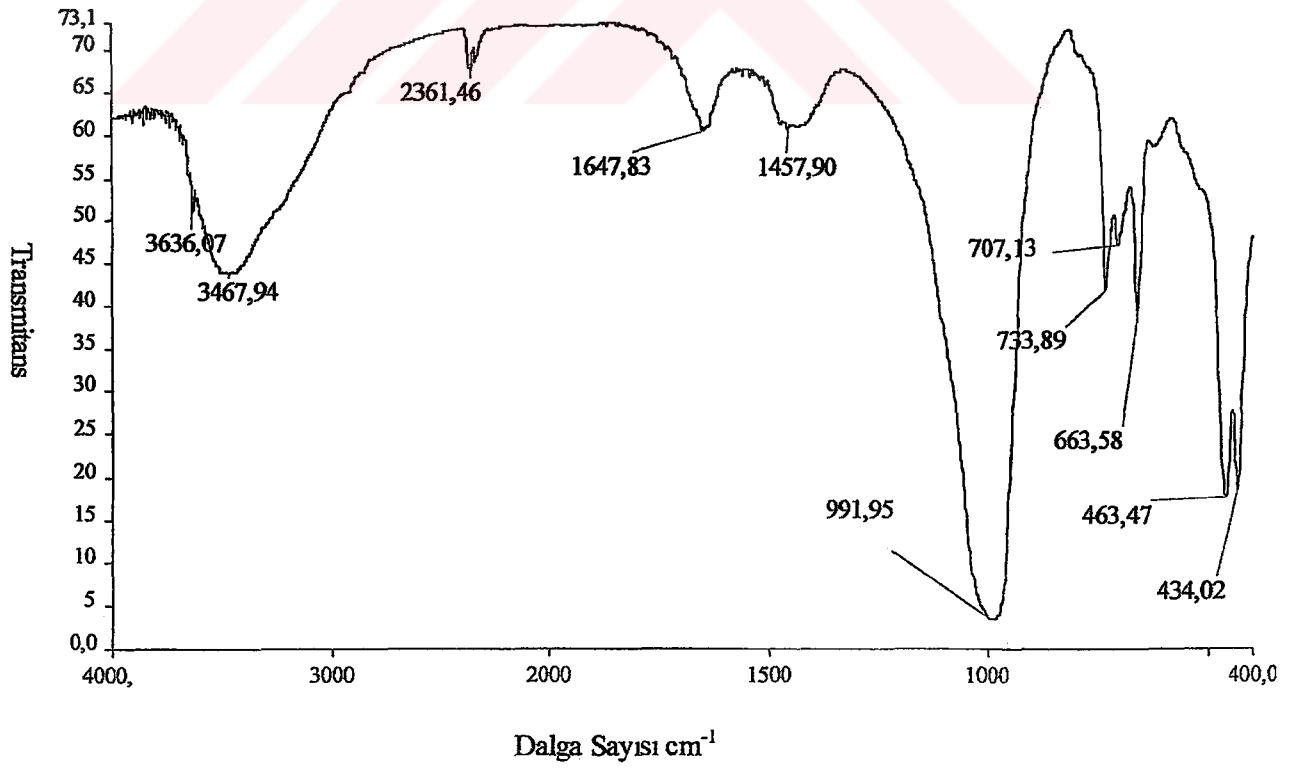
Şekil 3.10 HT-4'ün infrared spektrumu



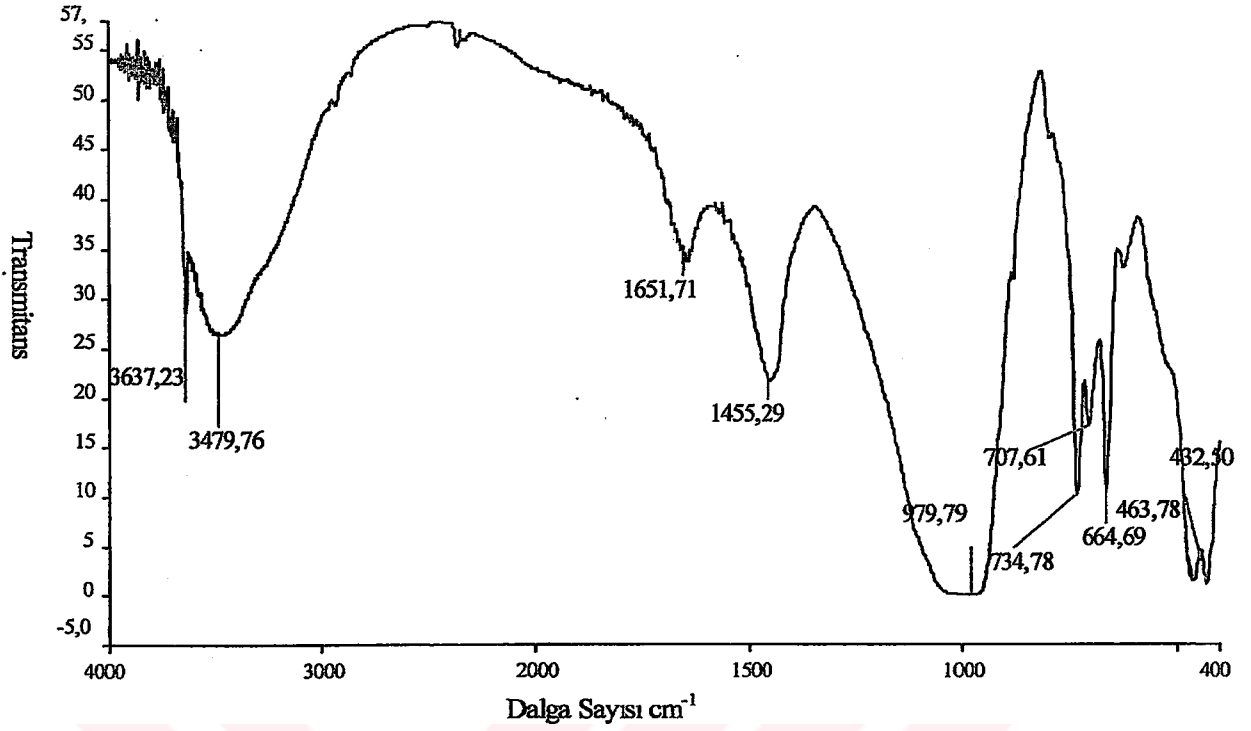
Şekil 3.11 HT-5'in İnfrared Spektrumu



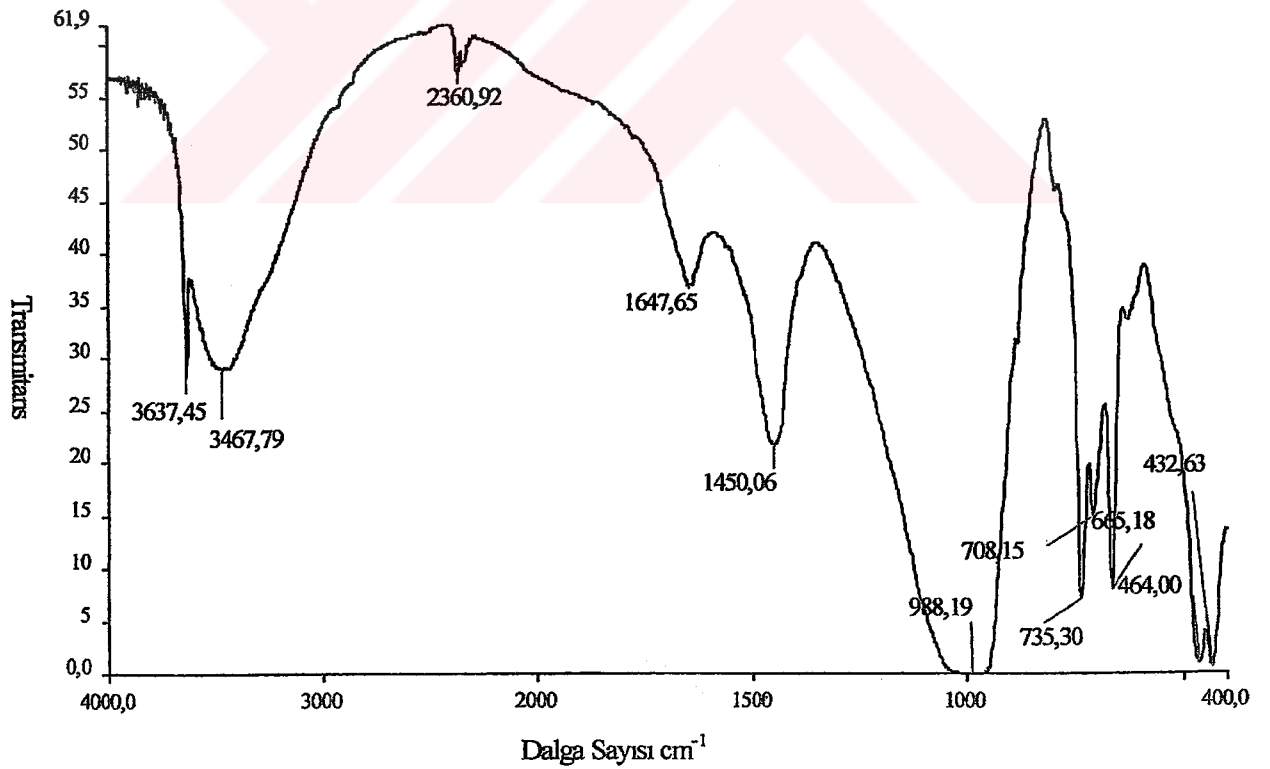
Şekil 3.12 HT-6 'nin İnfrared Spektrumu



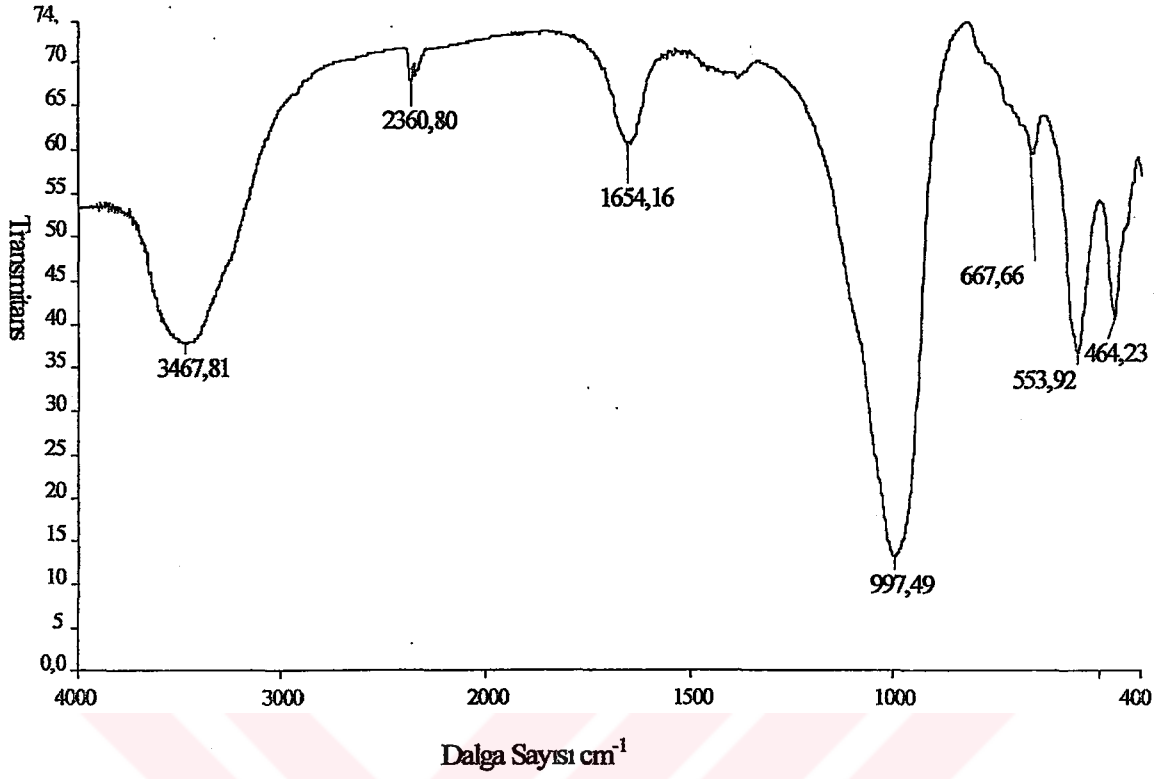
Şekil 3.13 HT-7'nin İnfrared Spektrumu



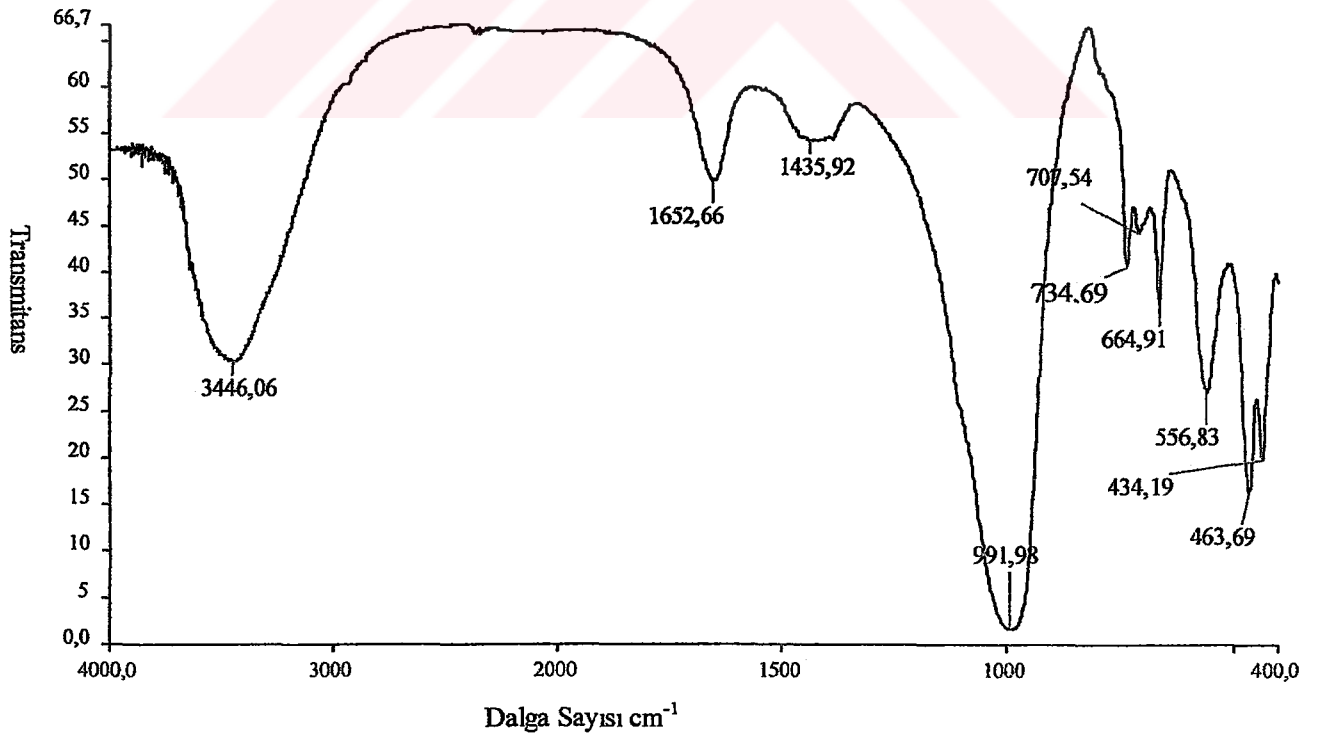
Şekil 3.14 HT-8'in İnfrared Spektrumu



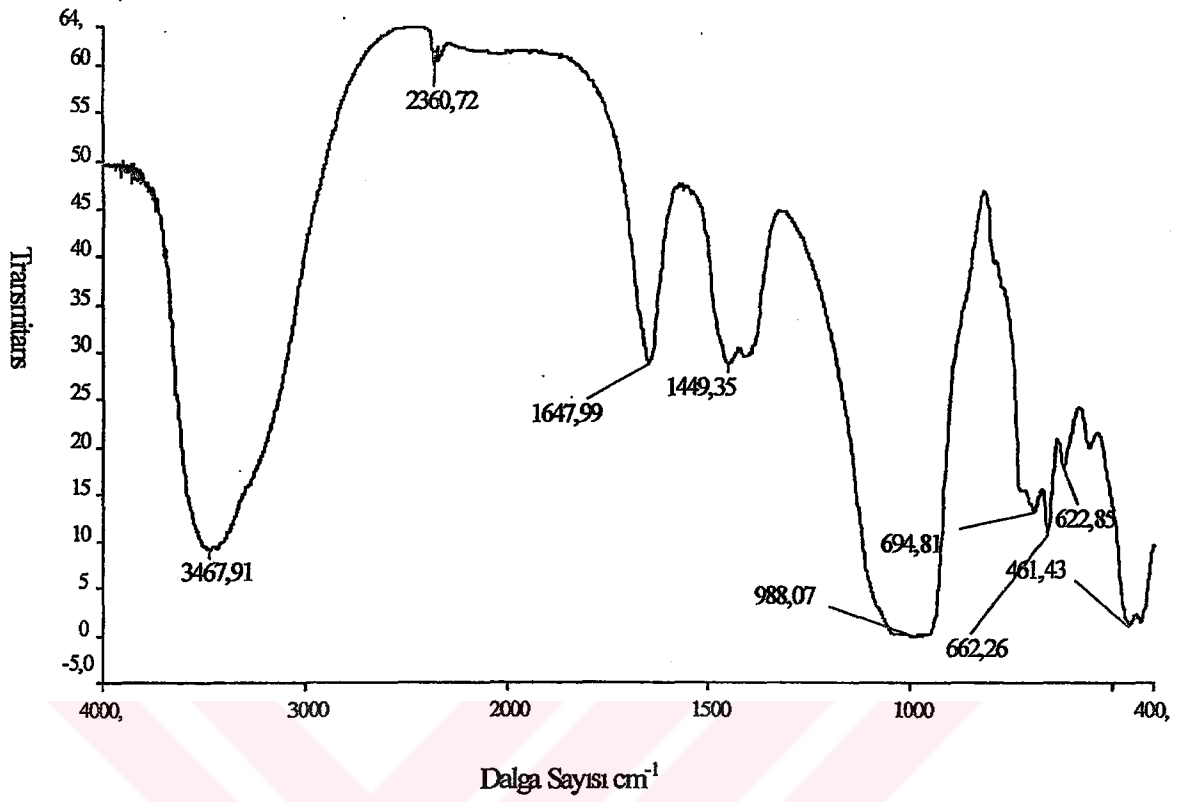
Şekil 3.15 HT-9'un İnfrared Spektrumu



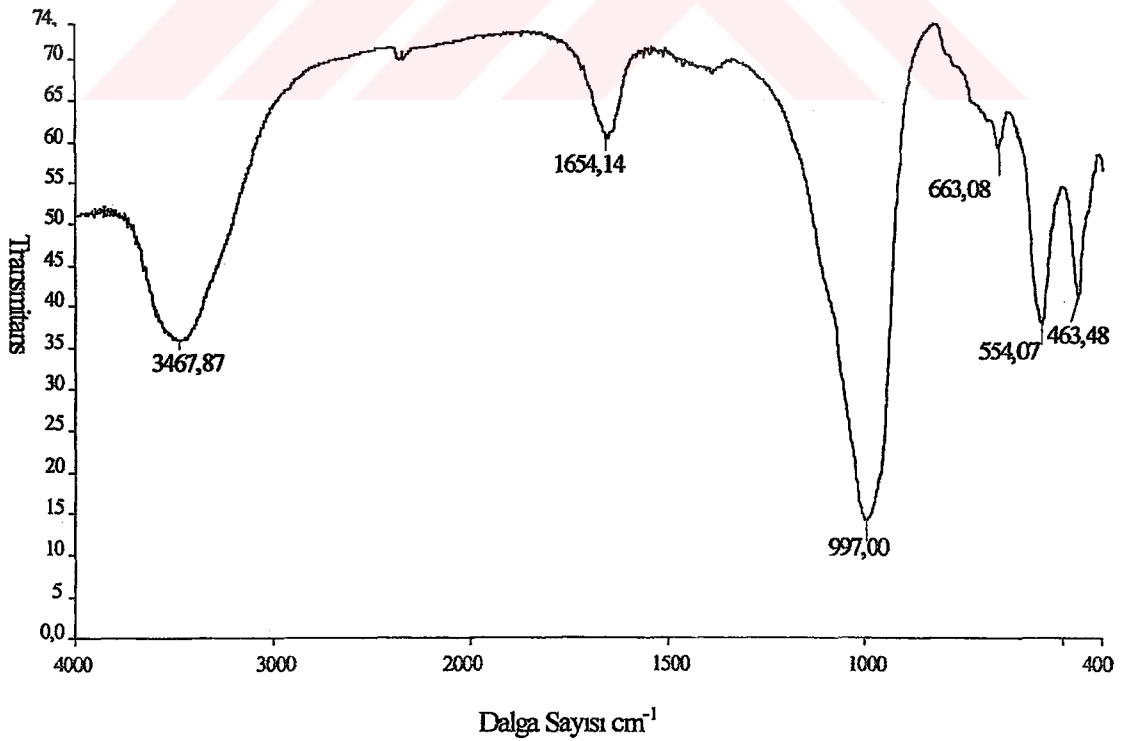
Şekil 3.16 HT-10'un İnfrared Spektrumu



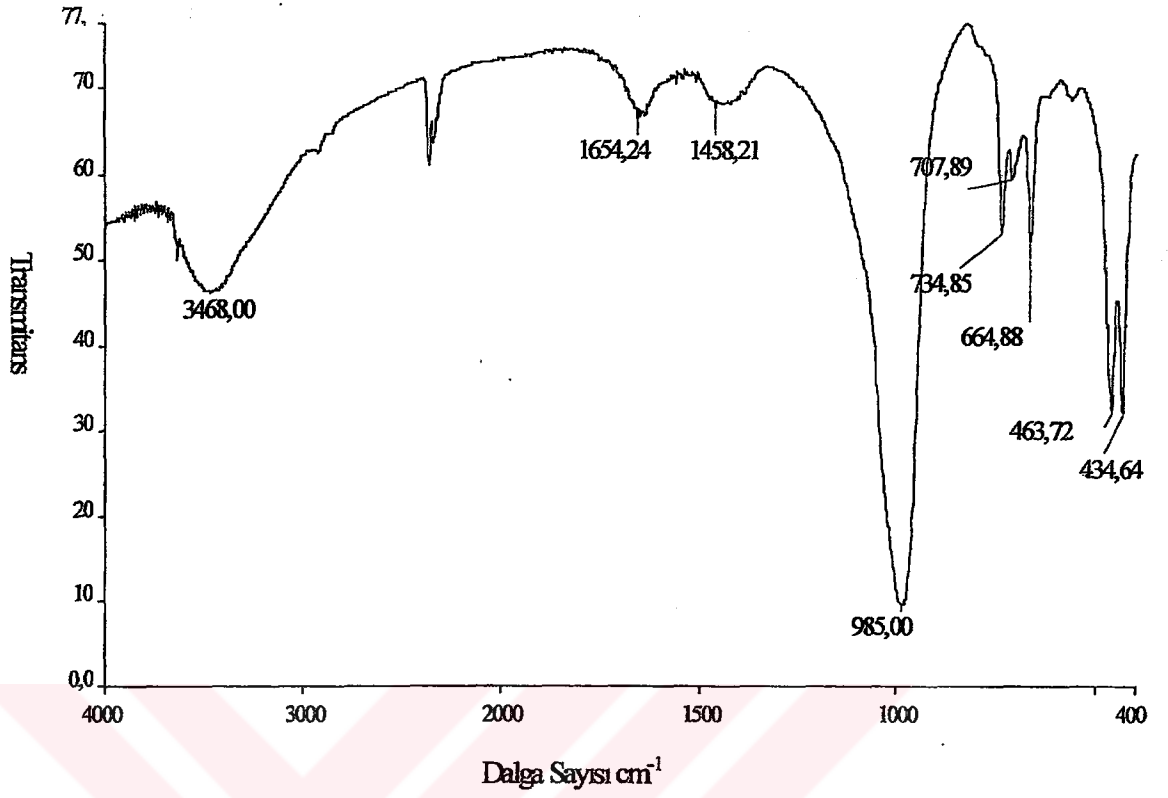
Şekil 3.17 HT-11'in İnfrared Spektrumu



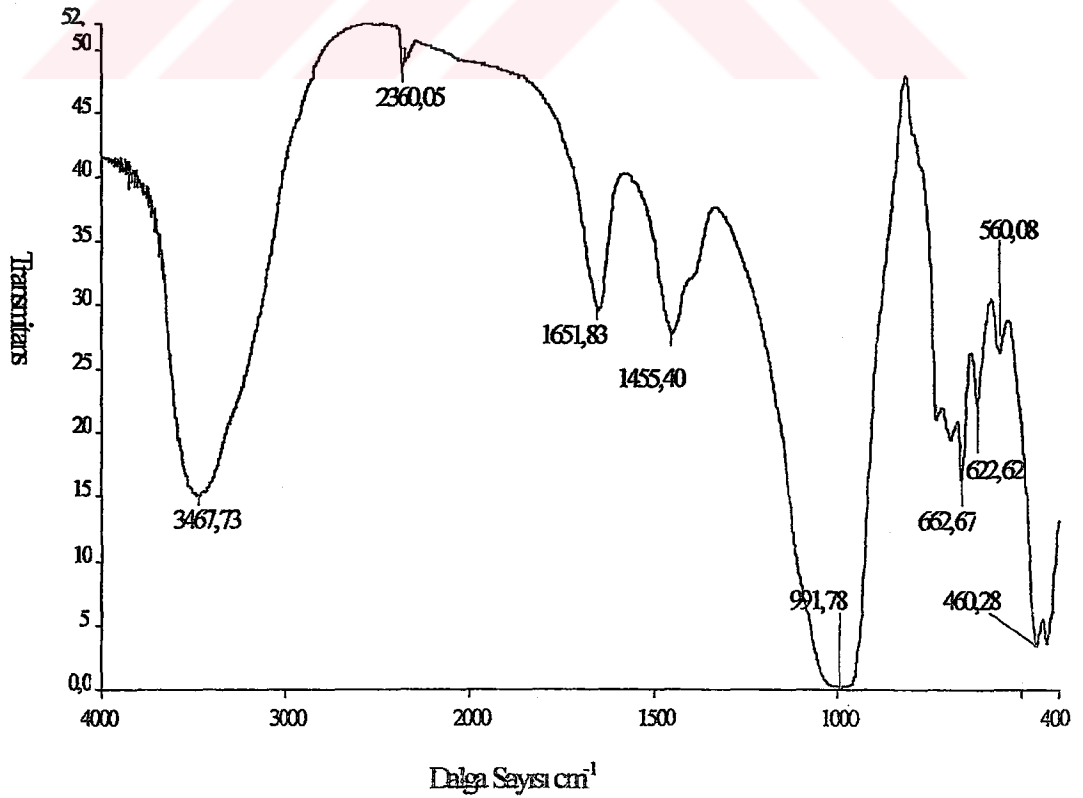
Şekil 3.18 HT-12'nin İnfrared Spektrumu



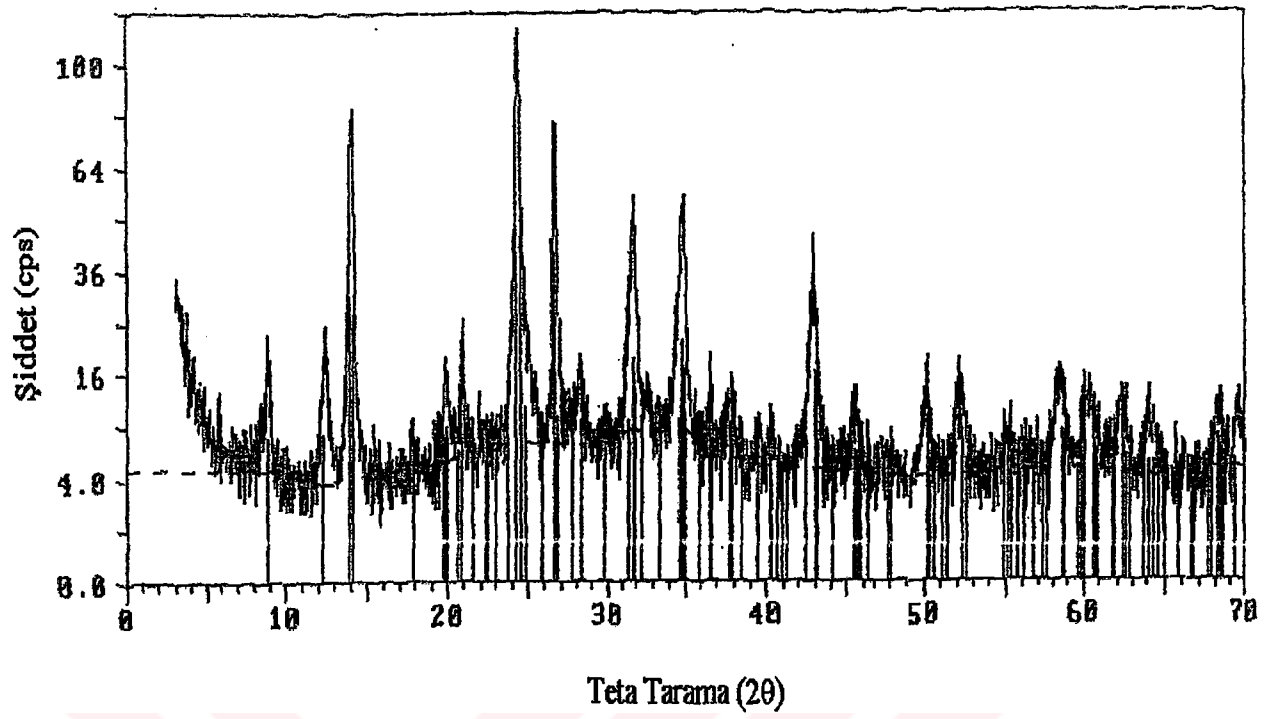
Şekil 3.19 HT-13'ün İnfrared Spektrumu



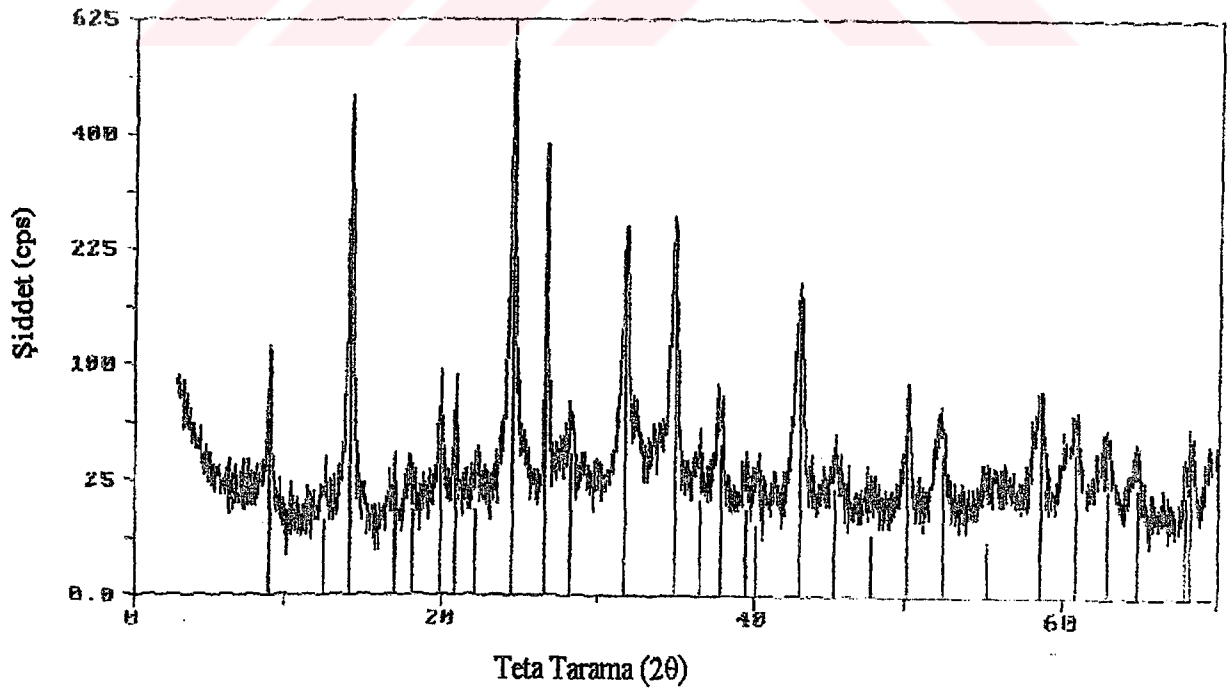
Şekil 3.20 HT-14'ün İnfrared Spektrumu



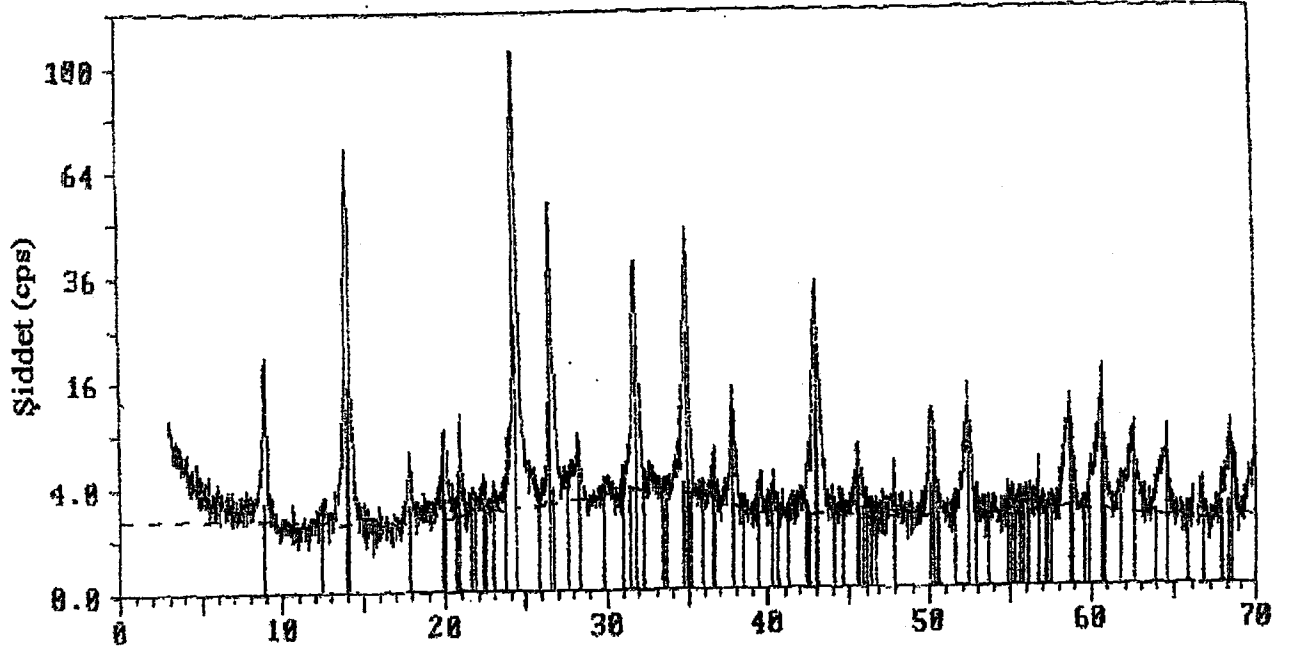
Şekil 3.21 HT-15'in İnfrared Spektrumu



Şekil 3.22 HT-4'ün X-ışınları toz difraksiyon deseni

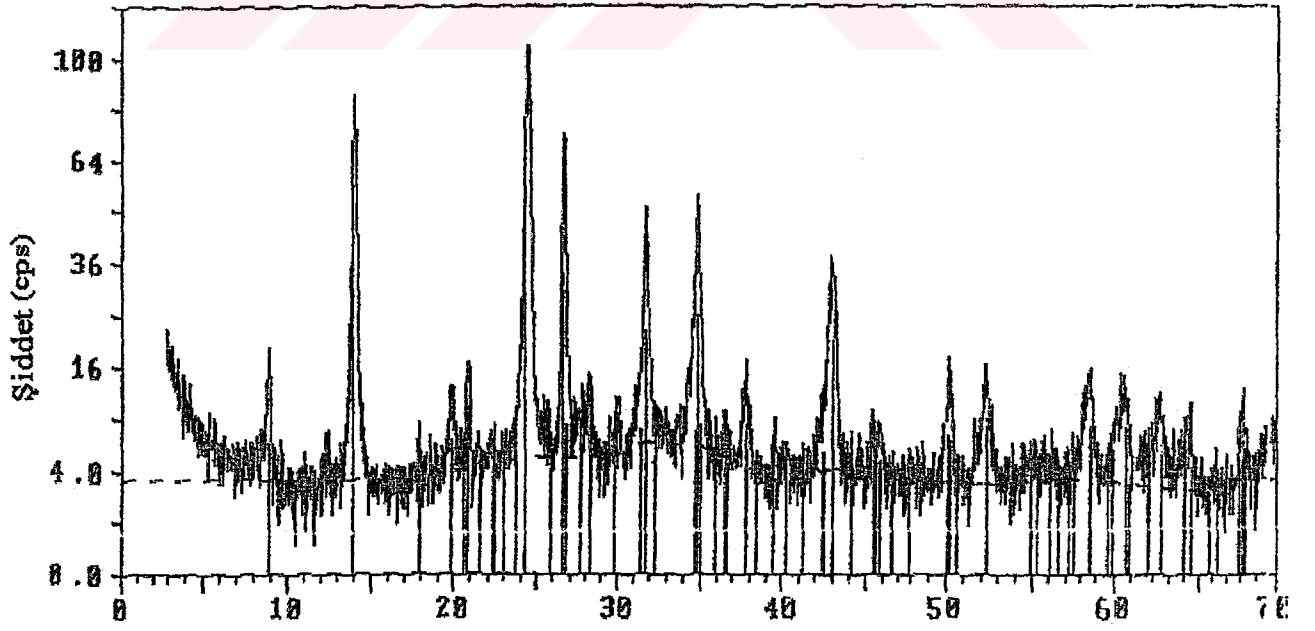


Şekil 3.23 HT-5'in X-ışınları toz difraksiyon deseni



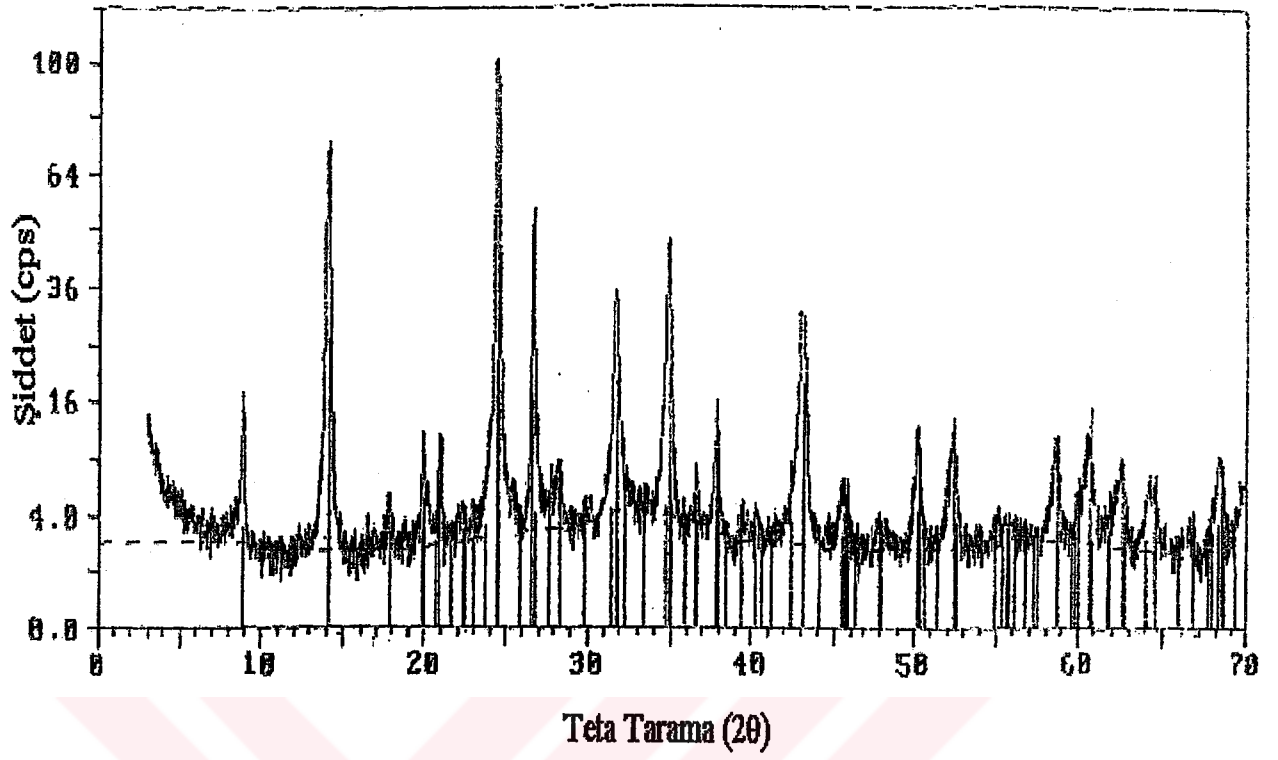
Teta Tarama (2θ)

Şekil 3.24 HT-6'nın X-ışınları toz difraksiyon deseni

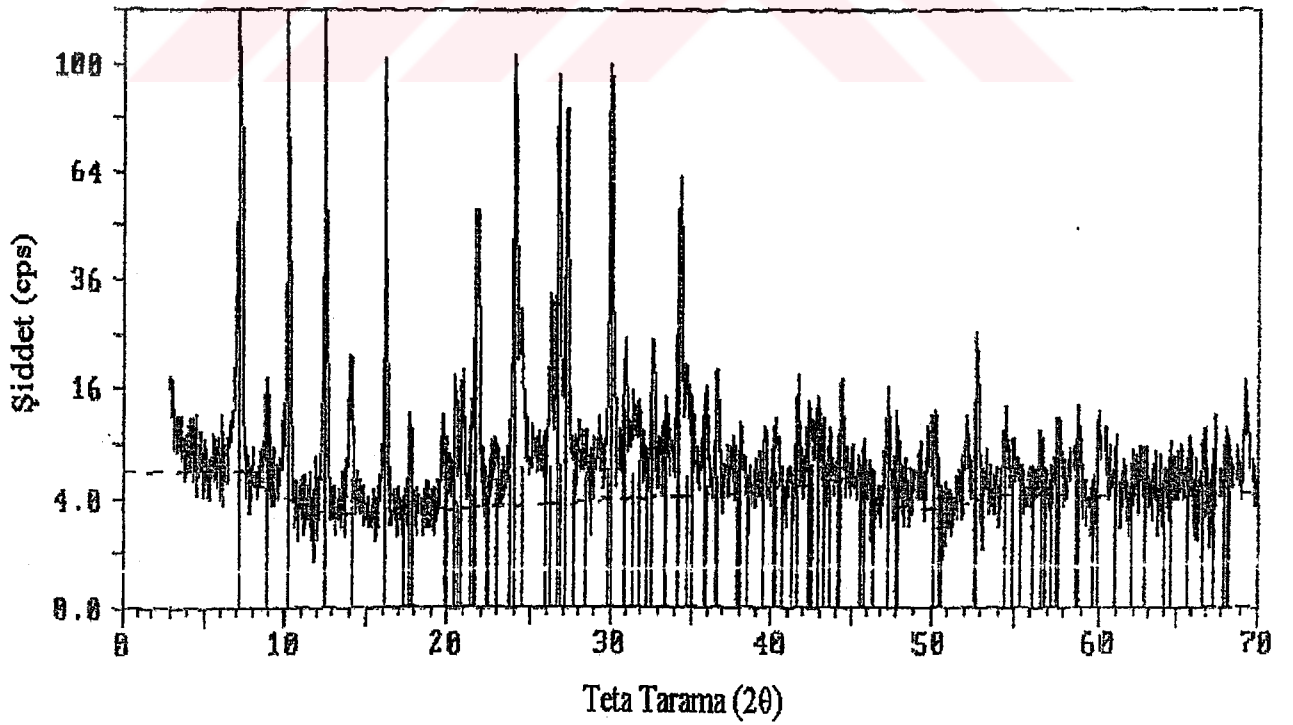


Teta Tarama (2θ)

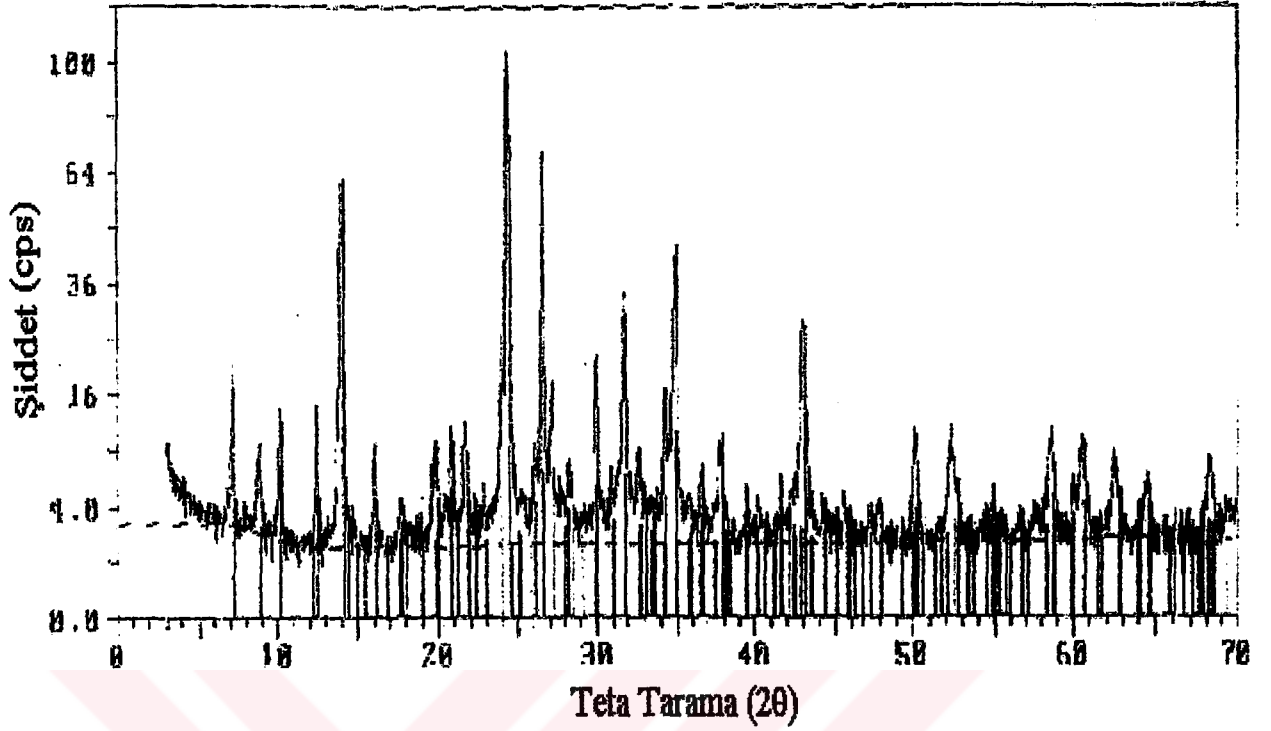
Şekil 3.25 HT-8'in X-ışınları toz difraksiyon deseni



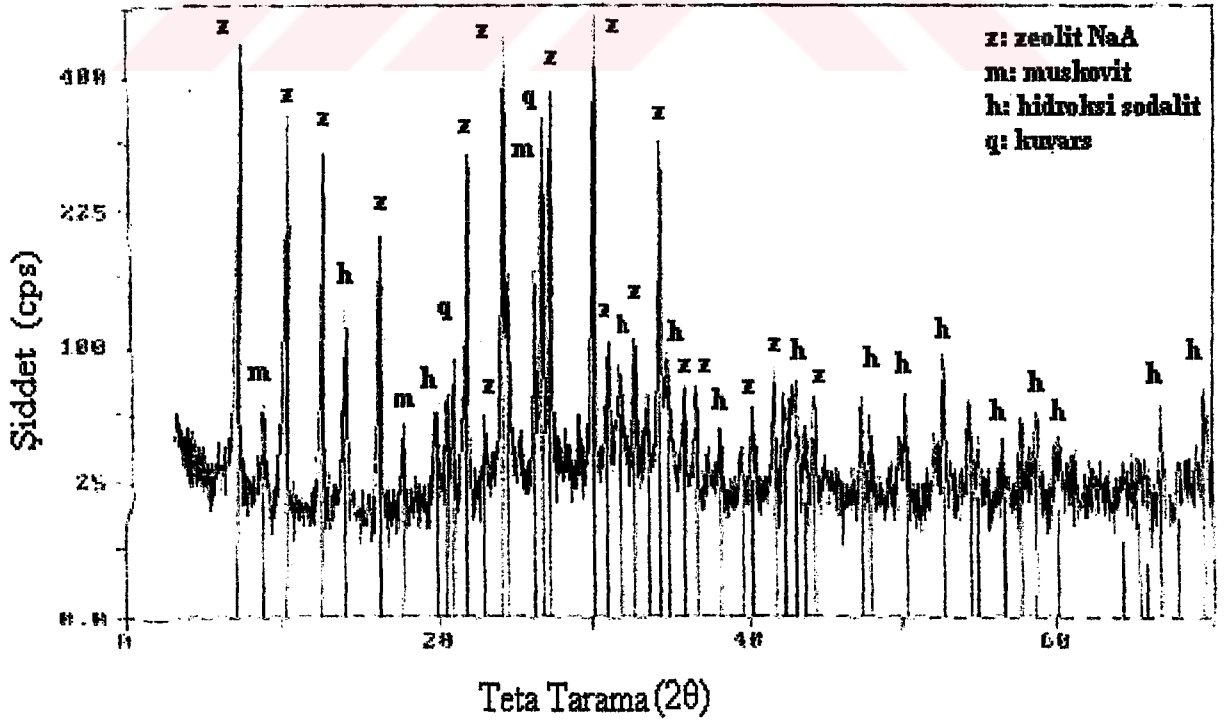
Şekil 3.26 HT-9'un X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni



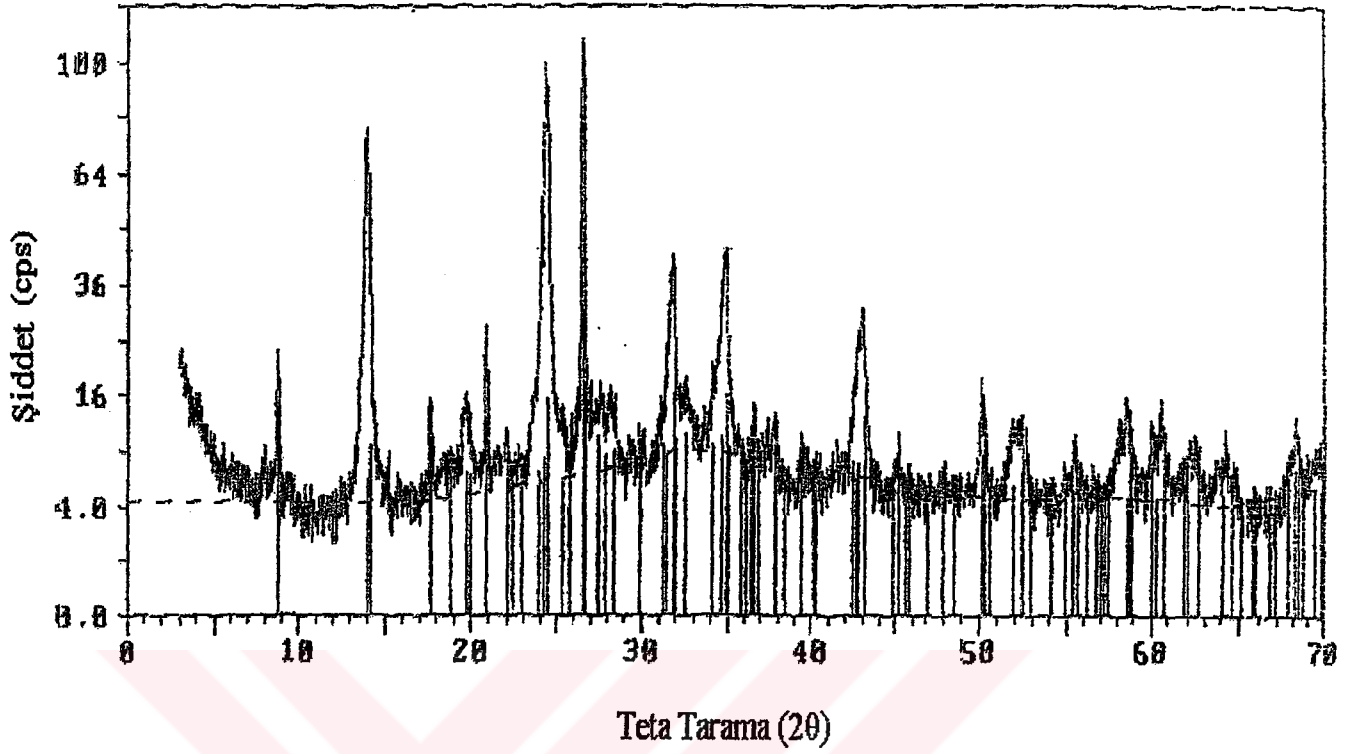
Şekil.3.27 HT-10'un X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.28 HT-11'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.29 HT-12'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.30 HT-15'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

Çizelge 3.4 HT-5'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	α_1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I_0	2θ (Deneysel)	α_1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I_0
8,925	9,9002	16,1	37,905	2,3717	7,3
12,365	7,1526	1,8	39,465	2,2815	2,3
14,020	6,3117	76,2	40,185	2,2423	1,6
16,915	5,2374	3,0	43,105	2,0969	26,2
17,950	4,9377	2,2	45,390	1,9965	3,7
19,885	4,4614	9,7	47,755	1,9030	1,1
20,900	4,2469	12,1	50,140	1,8179	12,7
22,240	3,9940	2,3	52,445	1,7433	6,5
24,490	3,6319	100,0	55,310	1,6596	1,0
26,670	3,3398	61,3	58,620	1,5735	9,2
28,220	3,1598	6,2	60,660	1,5254	6,5
31,740	2,8169	36,8	62,580	1,4831	4,7
34,925	2,5670	37,3	64,480	1,4440	3,9
36,575	2,4549	3,0	67,710	1,3827	3,3

Çizelge 3.5 HT-6'nın X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	$\alpha 1$ (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	$\alpha 1$ (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
9,000	9,8179	18,2	39,590	2,2746	2,4
14,155	6,2518	64,1	40,375	2,2321	1,6
17,905	4,9500	4,8	43,145	2,0950	31,0
19,990	4,4382	7,0	45,590	1,9882	4,7
20,965	4,2339	8,9	47,830	1,9002	1,0
22,190	4,0029	1,2	50,180	1,8166	9,8
24,550	3,6232	100,0	52,465	1,7427	12,5
26,735	3,3318	48,2	58,735	1,5707	7,9
28,420	3,1380	4,3	60,685	1,5248	9,1
31,810	2,8109	33,3	62,610	1,4825	5,5
34,985	2,5627	43,5	64,545	1,4427	4,8
36,600	2,4532	3,0	66,380	1,4072	1,9
37,825	2,3766	8,9	68,315	1,3719	5,8

Çizelge 3.6 HT-9'un X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	α_1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	α_1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
8,945	9,8781	14,6	39,530	2,2779	1,8
14,080	6,2850	68,0	40,355	2,2332	1,9
17,855	4,9638	3,9	43,005	2,1015	29,2
19,930	4,4514	7,3	43,225	2,0913	20,8
20,885	4,2500	8,5	45,585	1,9884	3,6
22,290	3,9851	2,0	47,935	1,8963	1,3
24,505	3,6297	100,0	50,130	1,8183	8,9
26,705	3,3355	50,2	52,450	1,7432	8,7
27,950	3,1897	3,7	58,565	1,5749	8,7
28,365	3,1439	5,2	59,960	1,5415	3,3
30,080	2,9685	1,0	60,950	1,5270	7,3
31,745	2,8165	30,0	62,600	1,4827	5,9
34,945	2,5655	42,1	64,465	1,4443	3,6
36,625	2,4516	4,0	66,325	1,4082	0,9
37,850	2,3750	9,8	68,240	1,3733	6,6

Çizelge 3.7 HT-11'in X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel) Ü34	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
7,240	12,2001	18,4	34,920	2,5673	42,3
8,190	9,9168	7,5	36,625	2,4516	5,6
10,235	8,6358	12,2	37,795	2,3784	7,5
12,540	7,0531	12,7	39,505	2,2793	3,9
14,095	6,2783	61,2	40,310	2,2356	2,0
16,170	5,4770	8,6	41,560	2,1712	1,8
17,745	4,9943	2,4	43,090	2,0976	26,8
49,950	4,4470	6,0	44,220	2,0466	2,2
20,915	4,2439	10,0	45,485	1,9925	3,1
21,745	4,0838	10,7	47,405	1,9162	1,6
24,065	3,6951	24,2	48,030	1,8927	2,1
24,500	3,6304	100,0	50,175	1,8167	9,0
25,475	3,4937	2,7	52,315	1,7473	9,0
26,210	3,3973	7,9	54,400	1,6852	2,0
26,685	3,3379	68,6	56,520	1,6269	1,4
27,225	3,2729	17,0	58,655	1,5727	9,6
28,365	3,1439	5,6	59,995	1,5407	4,6
30,030	2,9733	19,3	60,665	1,5253	7,7
30,865	2,8947	3,5	62,580	1,4831	6,0
31,760	2,8152	32,2	64,540	1,4428	3,8
32,585	2,7458	6,5	68,260	1,3729	5,6
34,270	2,6145	15,2	69,315	1,3546	2,6

Çizelge 3.8 HT-12'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
7,325	12,0587	91,0	35,920	2,4981	11,0
8,900	9,9279	7,4	36,685	2,4478	10,1
10,320	8,5649	69,6	38,155	2,3568	6,2
12,625	7,0058	59,2	39,570	2,2757	3,2
14,110	6,2717	23,0	40,255	2,2385	5,3
16,270	5,4436	38,7	41,755	2,1615	8,4
17,775	4,9859	7,9	42,375	2,1313	7,9
19,895	4,4592	8,2	43,080	2,0980	9,8
20,580	4,3123	11,3	43,725	2,0686	3,7
21,000	4,2269	16,1	44,345	2,0411	8,7
21,820	4,0699	57,8	47,480	1,9134	7,6
23,005	3,8629	6,2	48,065	1,8914	4,9
24,160	3,6808	93,7	50,270	1,8135	8,2
24,430	3,6407	29,6	52,775	1,7332	15,7
26,270	3,3897	26,6	54,480	1,6829	8,4
26,755	3,3294	68,0	54,980	1,6688	3,9
27,290	3,2653	73,5	56,640	1,6238	3,9
30,095	2,9670	100,0	57,730	1,5957	6,9
30,990	2,8834	13,9	58,755	1,5702	7,1
31,820	2,8100	11,6	60,195	1,5361	3,2
32,680	2,7380	23,4	64,385	1,4459	1,7
33,525	2,6709	9,5	65,430	1,4253	2,5
34,345	2,6090	62,1	65,995	1,4114	0,8
34,870	2,5709	14,6	66,910	1,3973	5,3
			67,815	1,3808	2,8

Çizelge 3.9 HT-15'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri

2θ (Deneysel)	a1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	a1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
8,835	10,0008	19,5	37,850	2,3750	6,8
14,010	6,3162	74,0	39,485	2,2804	4,3
17,650	5,0210	7,3	43,015	2,1011	23,2
19,635	4,5176	8,8	45,210	2,0040	1,7
20,885	4,2500	22,8	50,150	1,8176	12,3
21,925	4,0507	5,5	52,385	1,7452	6,6
24,405	3,6444	92,1	54,790	1,6741	2,3
26,655	3,3416	100,0	55,425	1,6564	4,5
28,330	3,1477	6,8	58,565	1,5749	10,8
29,285	3,0472	1,8	60,010	1,5404	7,6
30,000	2,9762	1,6	60,555	1,5278	9,4
31,795	2,8122	33,8	62,375	1,4875	4,1
34,900	2,5688	34,8	64,410	1,4454	3,2
36,610	2,4526	6,6	68,215	1,3737	5,5

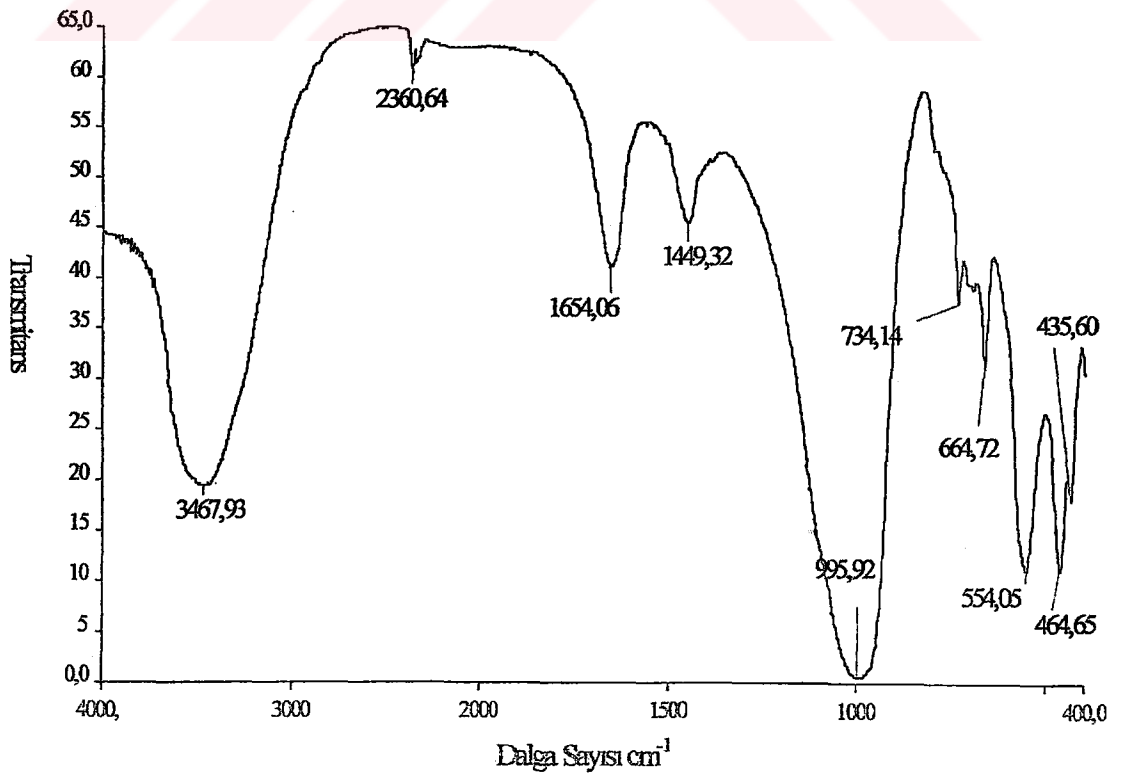
300 ve 500 °C'de kalsine edilen kaolin örneklerinin DTA-TG eğrilerinde (Şekil 3.2-3.3) ve infrared spektrumlarında (Şekil 3.6) görüldüğü gibi orijinal kaolin yapısından bir değişme olmadığı gözlemlendiğinden bundan sonraki deneylerde 500 -600 °C'de 2 sa süreyle kalsine edilen kaolinlerle çalışılmıştır.

Hidrotermal reaksiyonun süresinin gerçekleşen reaksiyon üzerine etkisinin görülmesi amacıyla 1,25 gram tartılan kaolin örneklerinin 4,6 ve 8N olan NaOH normaliteleri ve 105°C olan reaksiyon sıcaklığı değiştirilmeden sürenin 2 saatten 4 saate çıkarılarak hidrotermal işleme tabi tutulmasıyla elde edilen bulgular Çizelge 3.10'da verilmektedir.

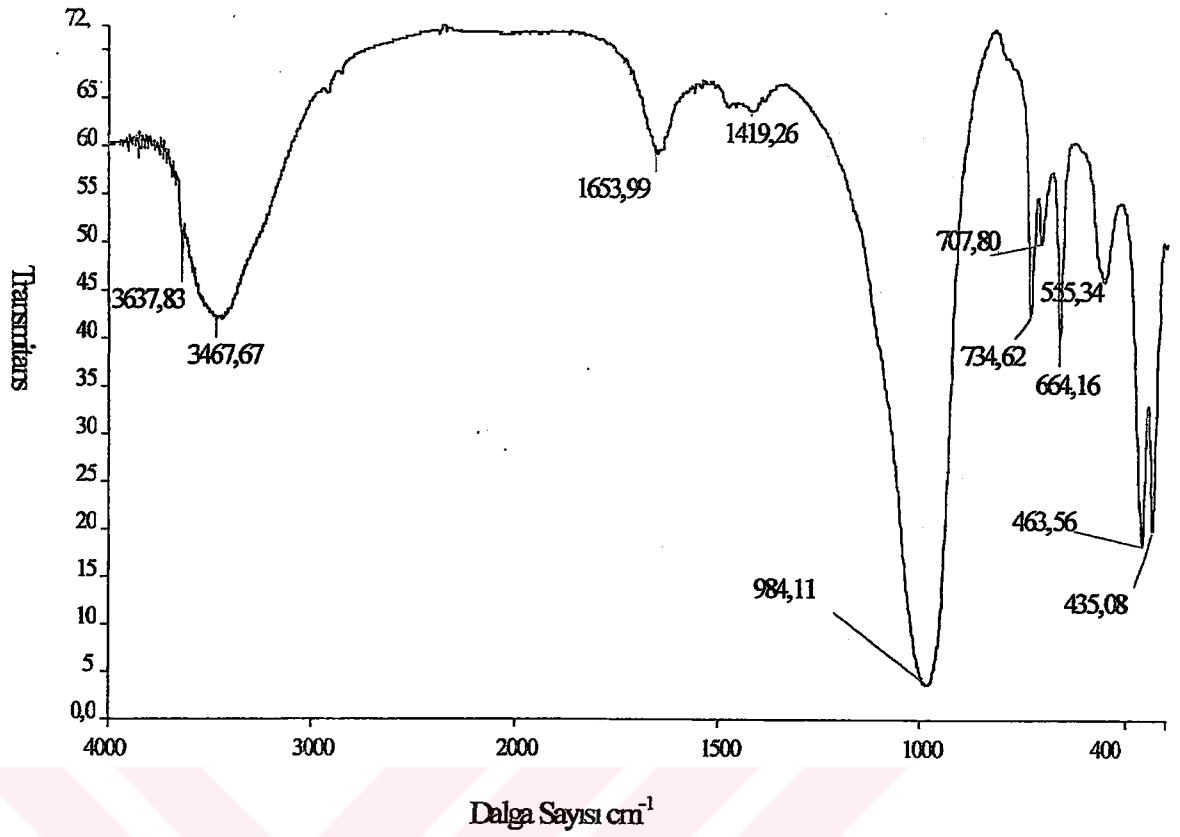
Çizelge 3.10 Reaksiyon Süresi Etkisinin İncelenmesi

Deney Kodu	Kaolin Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)/süre(sa)	Katı/sıvı (g/25mL)	NaOH Kons. (N)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (sa)	Ürün (g)
HT-16	600/2	1,2506	4	105	4	2,8613
HT-17	600/2	1,2504	4	105	12	2,8070
HT-18	600/2	1,2502	6	105	12	2,7009
HT-19	600/2	1,2500	8	105	12	2,8755
HT-20	800/2	1,2504	4	105	4	2,8080
HT-21	800/2	1,2513	6	105	4	2,6094
HT-22	800/2	1,2506	8	105	4	3,0978
HT-23	800/2	1,2511	4	105	12	3,0364
HT-24	800/2	1,2509	6	105	12	3,1575
HT-25	800/2	1,2501	8	105	12	3,0605

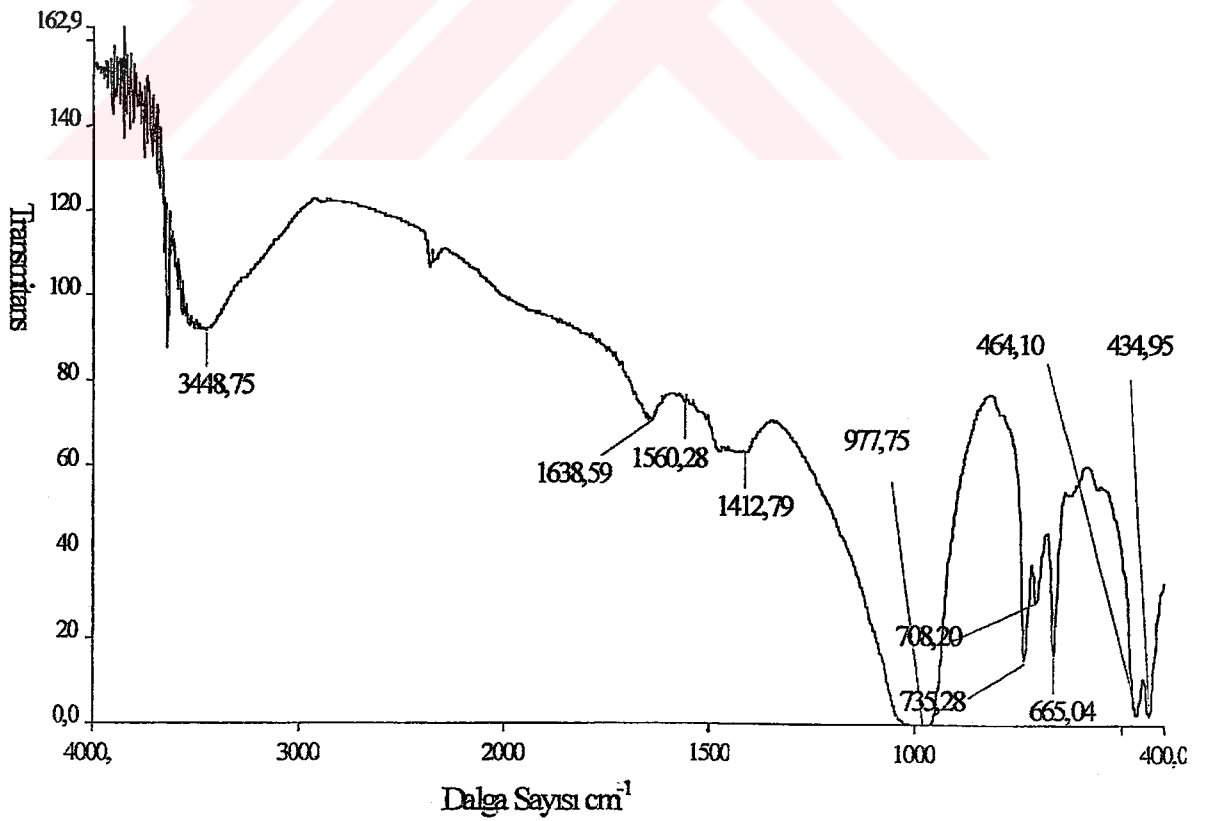
Çizelge 3.10'da sonuçları görülen deneylerden elde edilen ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.31-3.40'de, HT-16, HT-17, HT-19, HT-20, HT-21, HT-22, HT-23 deney kodlu ürünlerin x-ışınları toz difraksiyon desenleri Şekil 3.41-3.47'de ve difraksiyon verileri Çizelge 3.11-3.14'de verilmiştir.



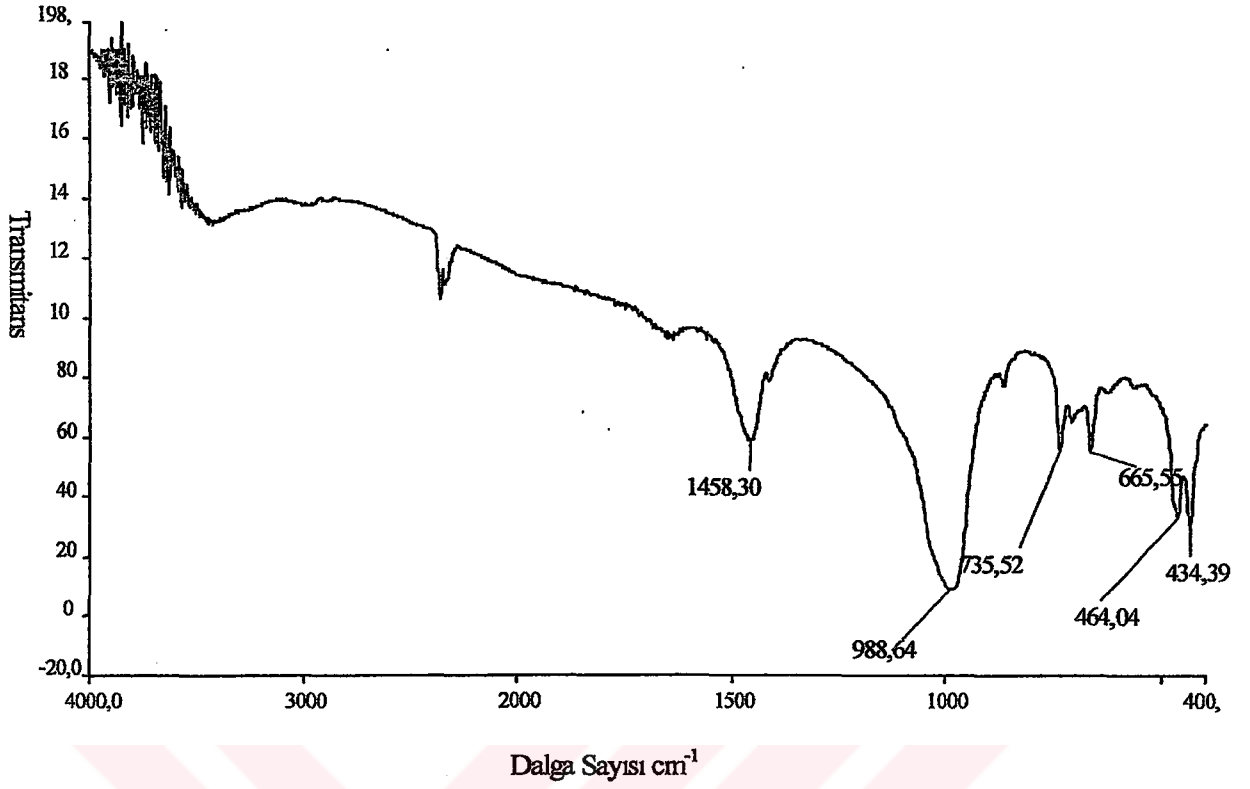
Şekil 3.31 HT-16'nın İnfrared Spektrumu



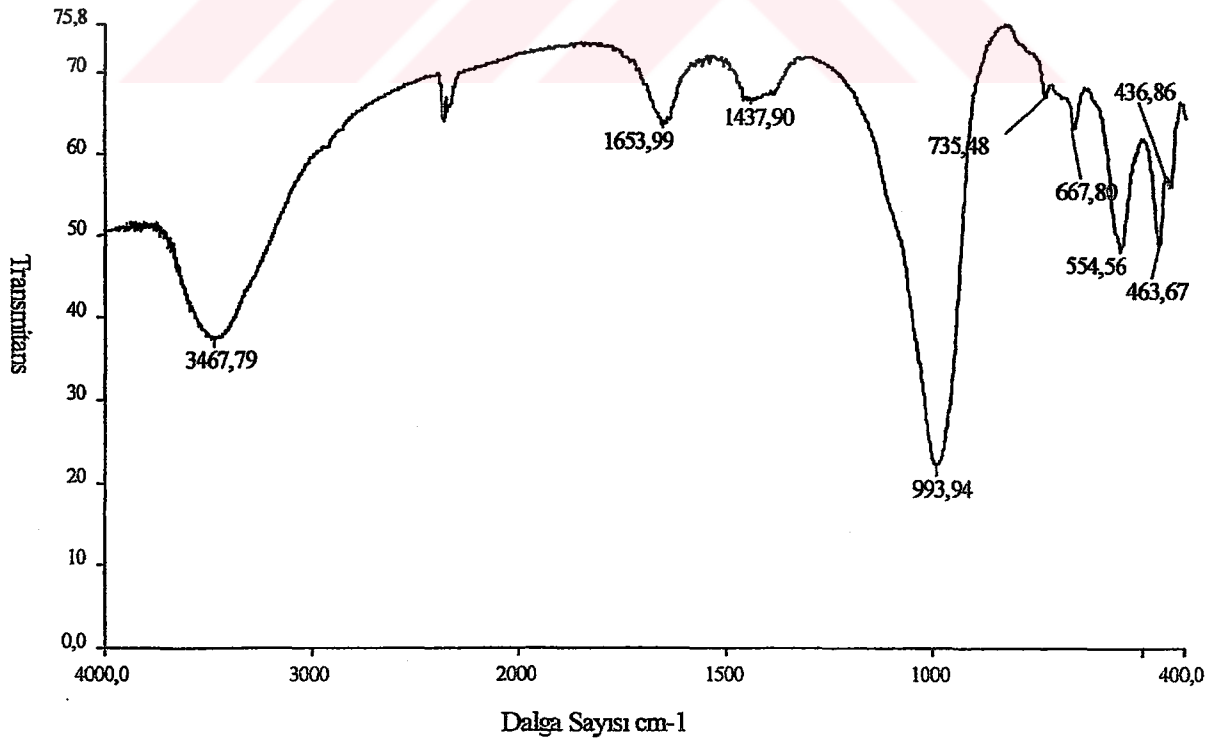
Şekil 3.32 HT-17'nin İnfrared Spektrumu



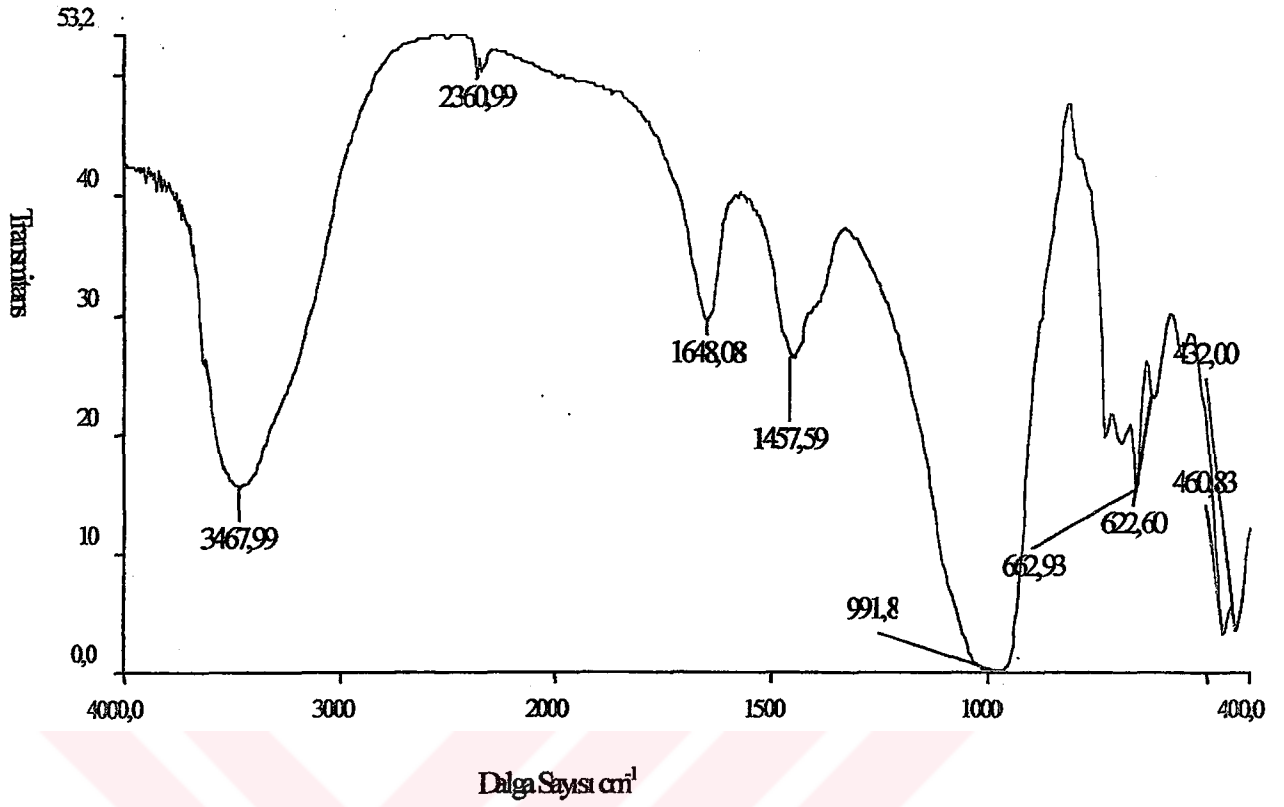
Şekil 3.33 HT-18'in İnfrared Spektrumu



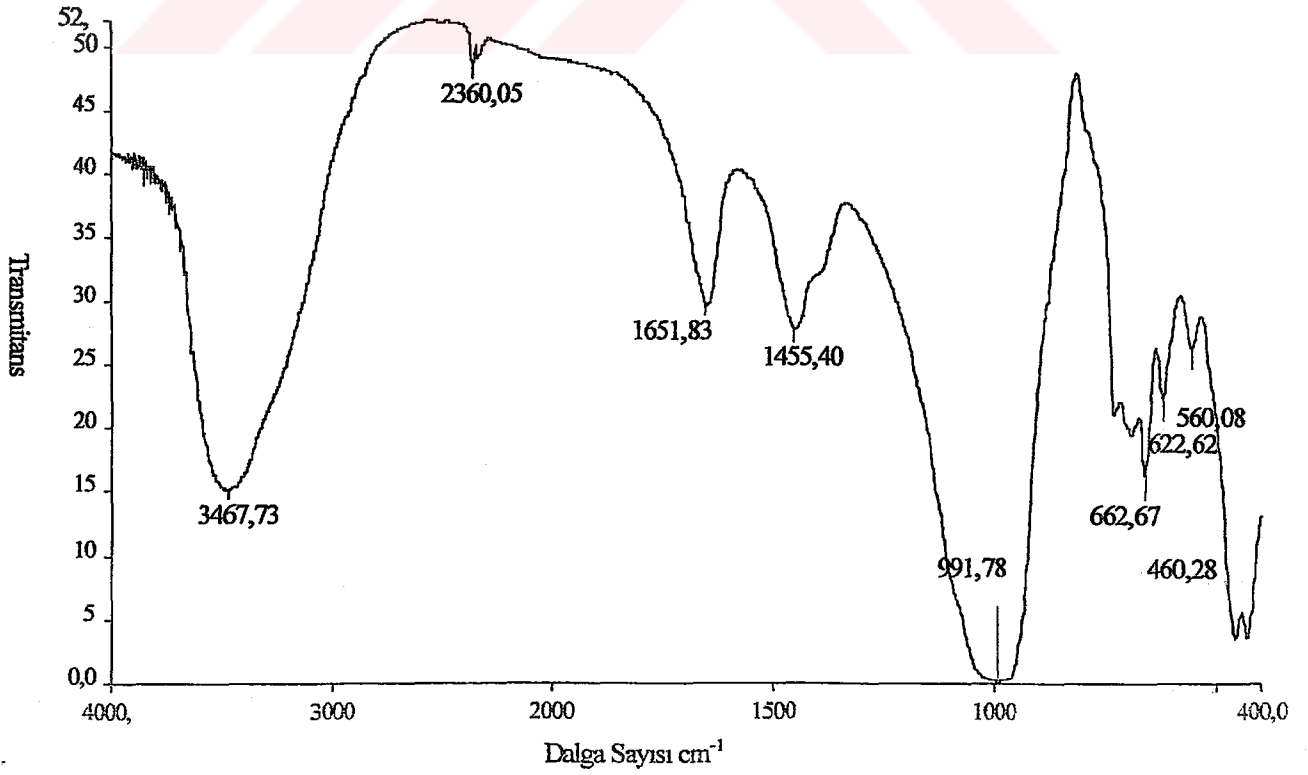
Şekil 3.34 HT-19'un İnfrared Spektrumu



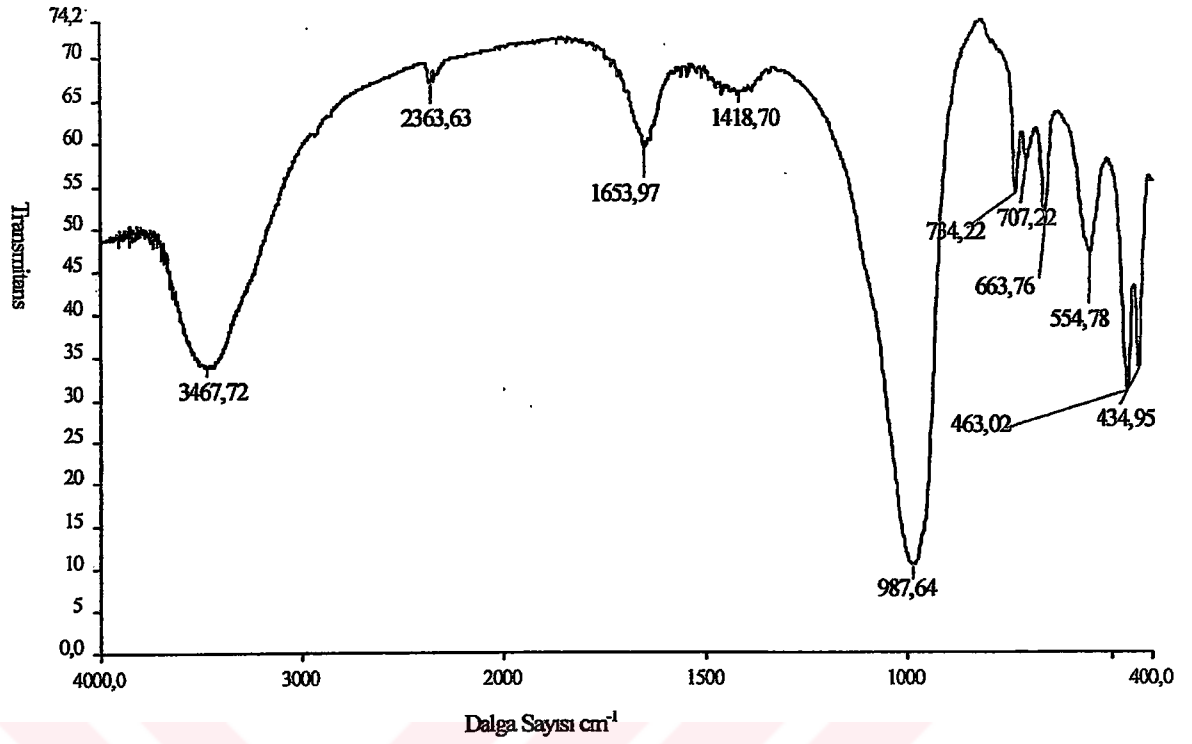
Şekil 3.35 HT-20'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



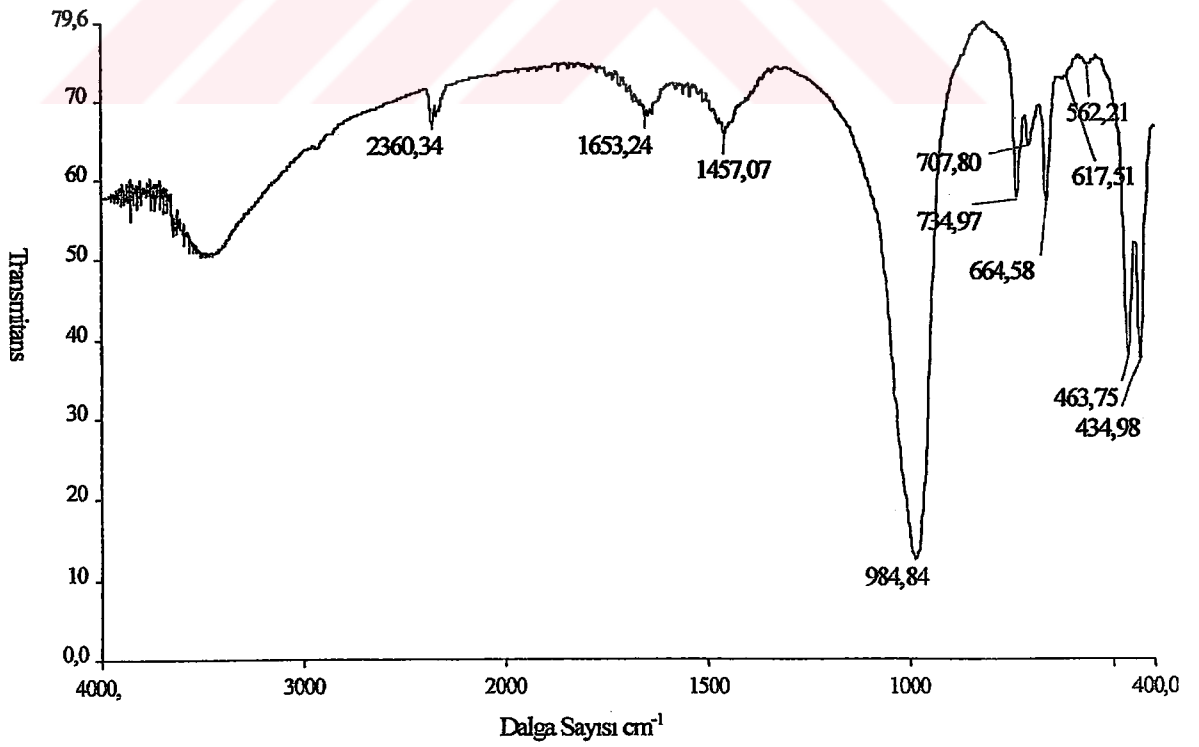
Şekil 3.36 HT-21'in İnfrared Spektrumu



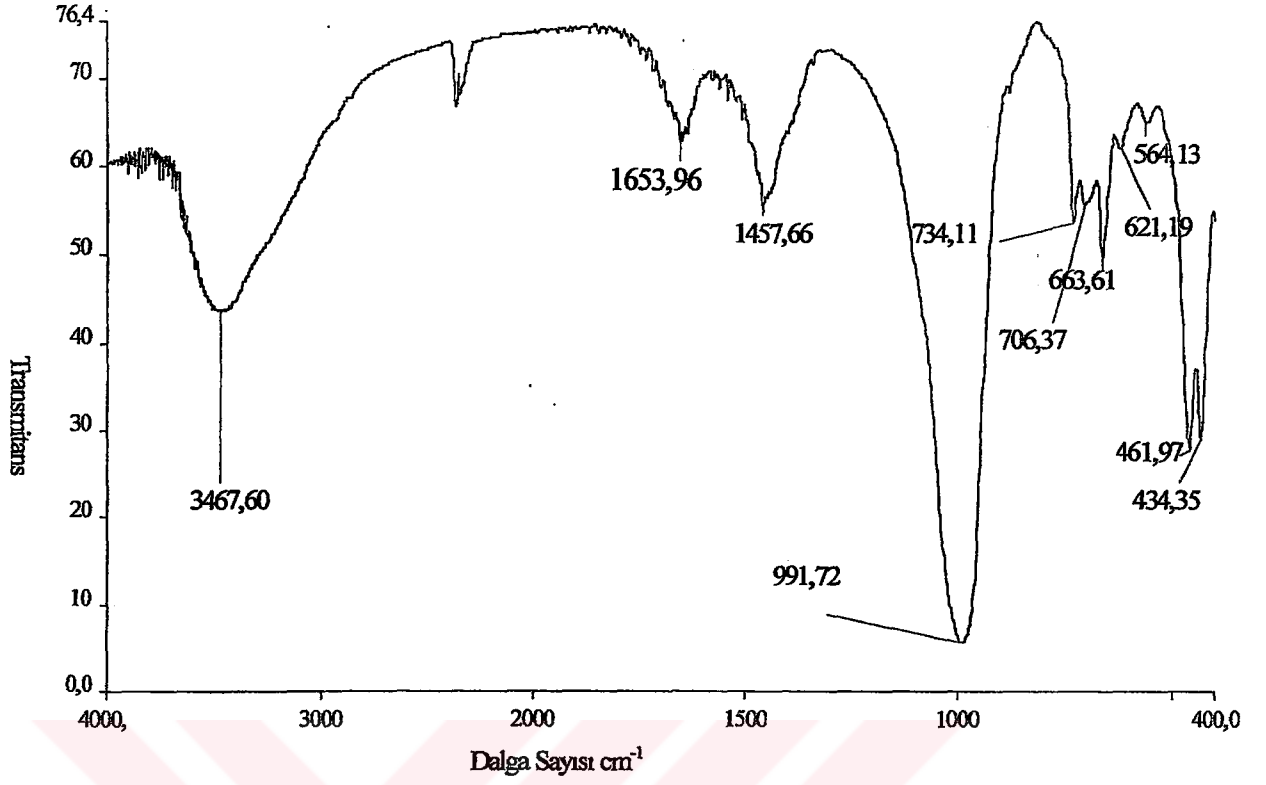
Şekil 3.37 HT-22'nin İnfrared Spektrumu



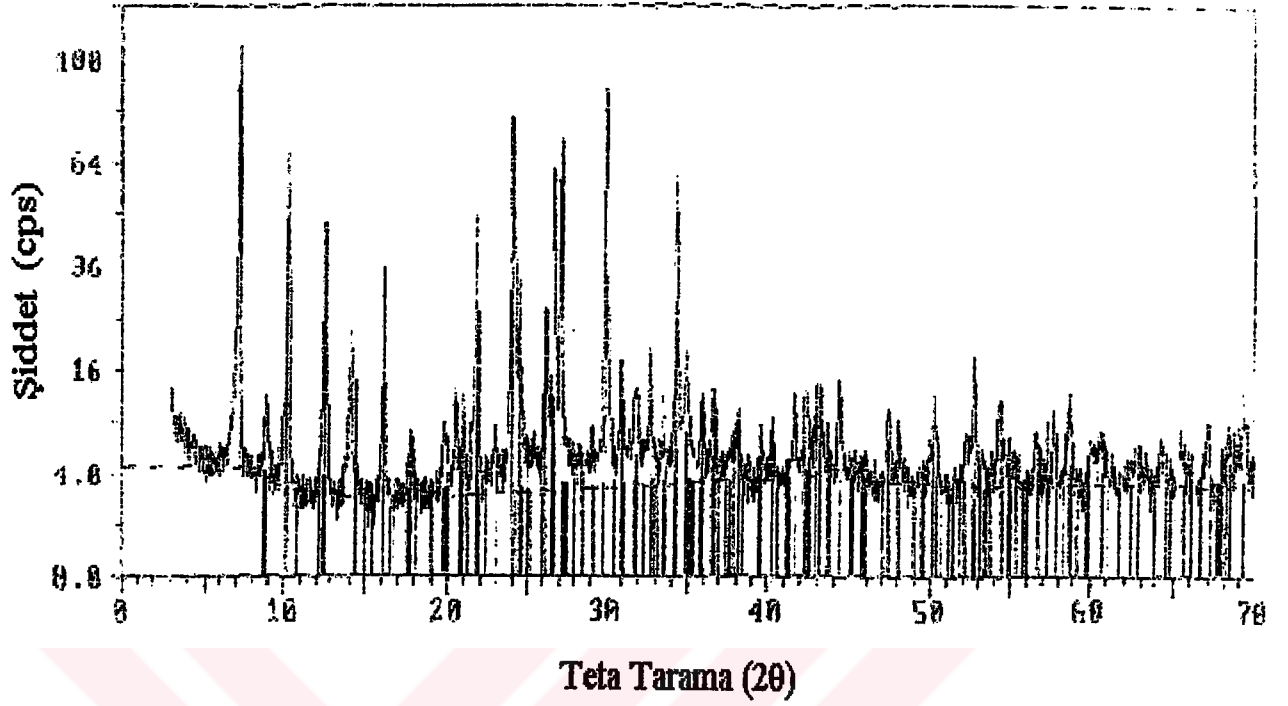
Şekil 3.38 HT-23'ün İnfrared Spektrumu



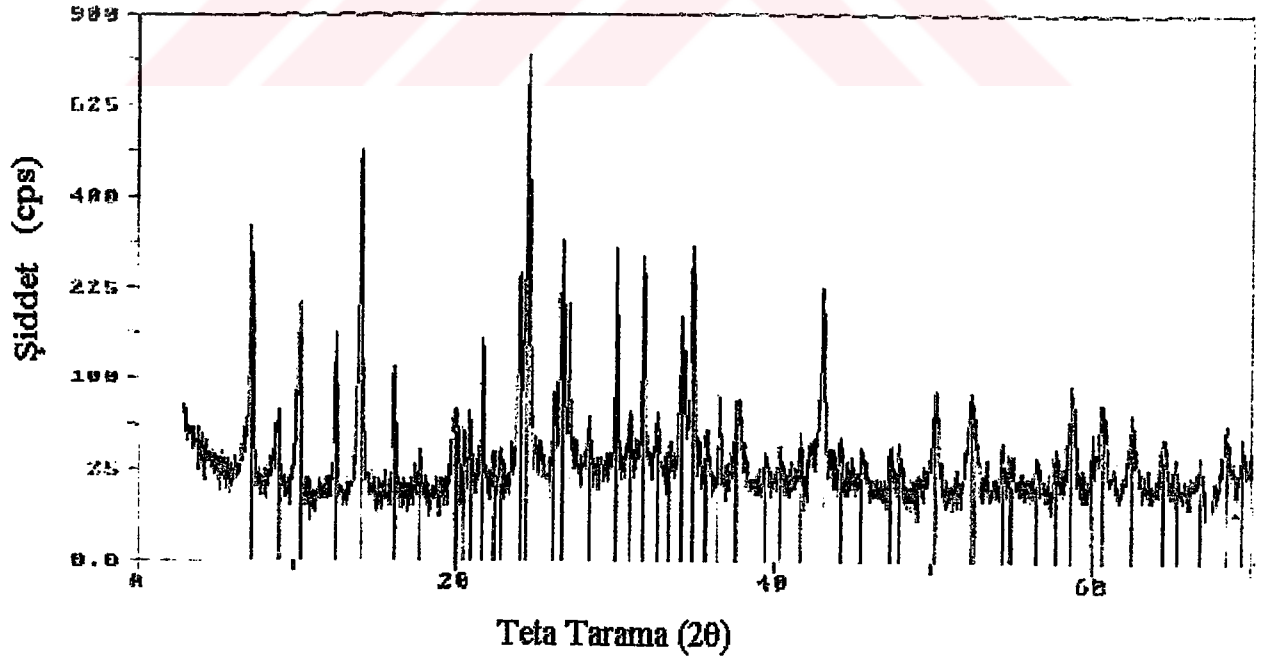
Şekil 3.39 HT-24'ün İnfrared Spektrumu



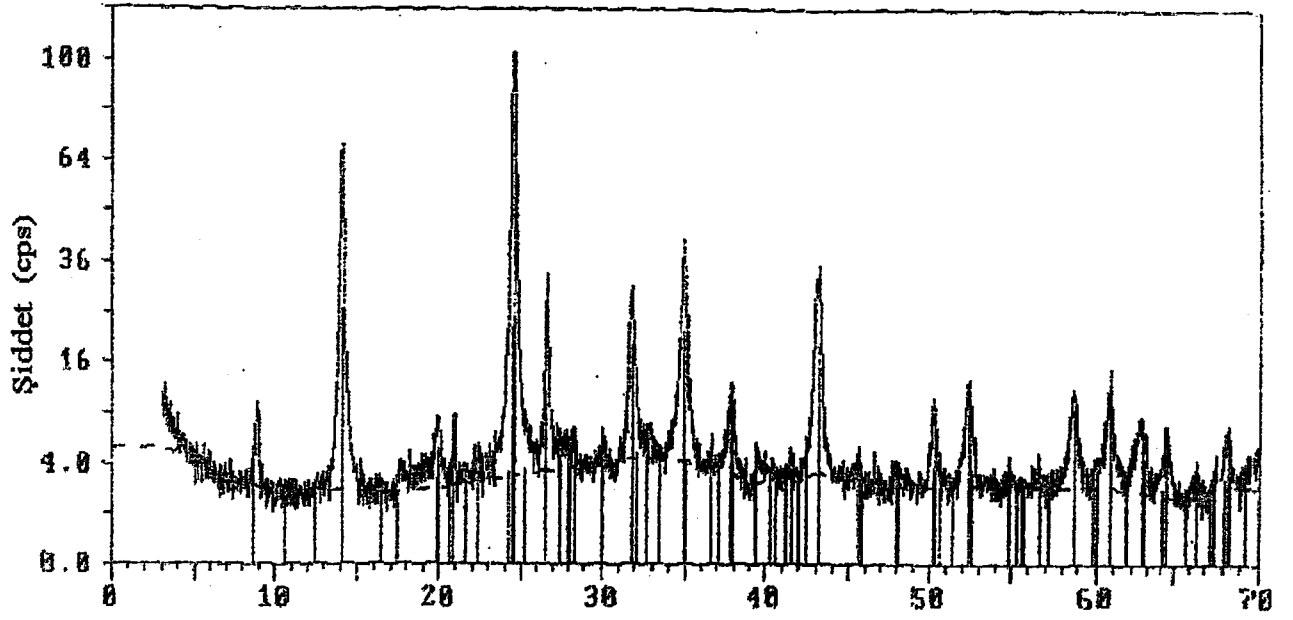
Şekil 3.40 HT-25'in İnfrared Spektrumu



Şekil 3.41 HT-16'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

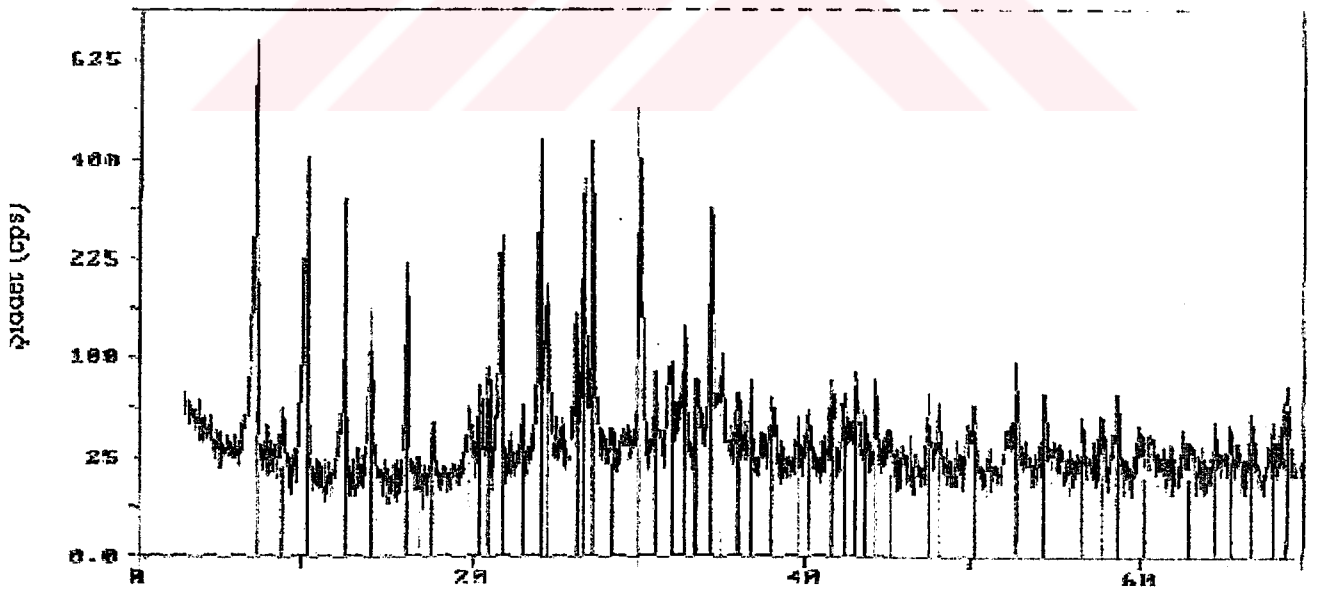


Şekil 3.42 HT-17'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



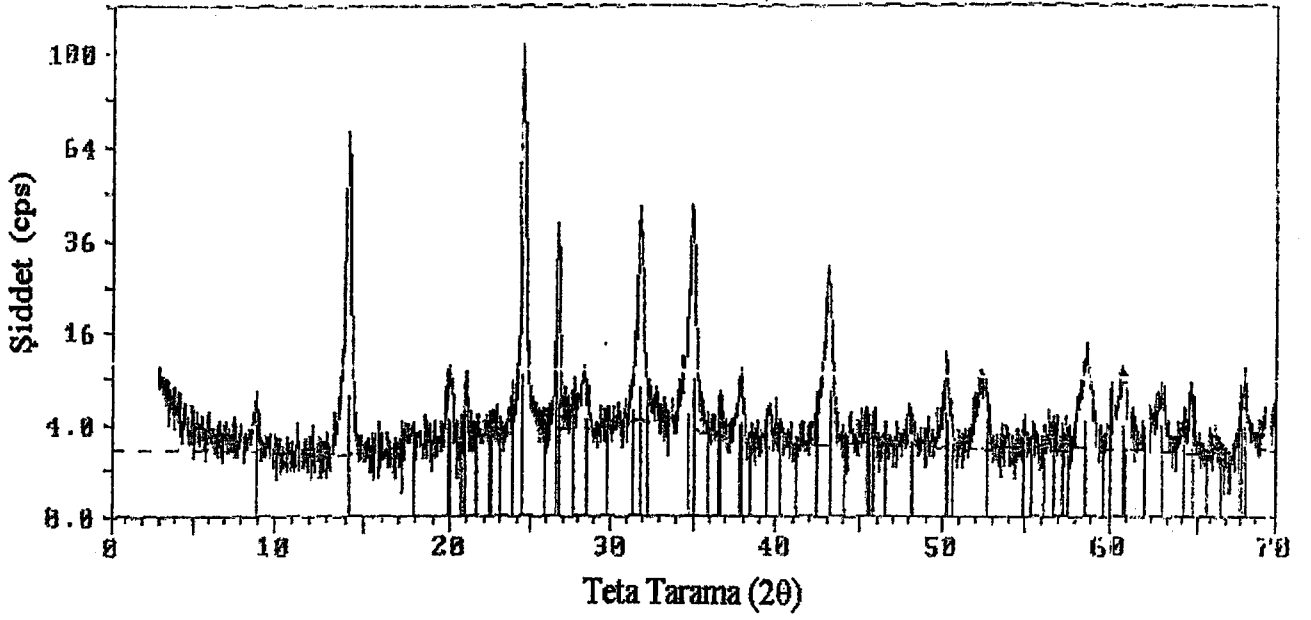
Teta Tarama (2θ)

Şekil 3.43 HT-19'un X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

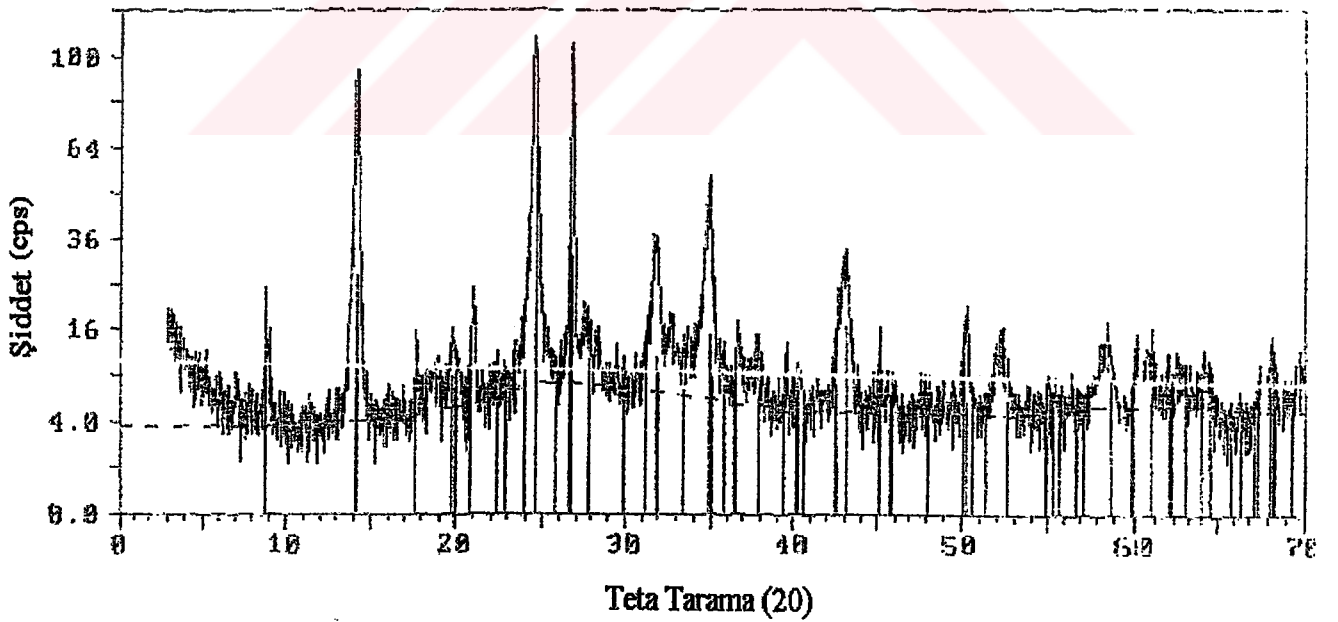


Teta Tarama (2θ)

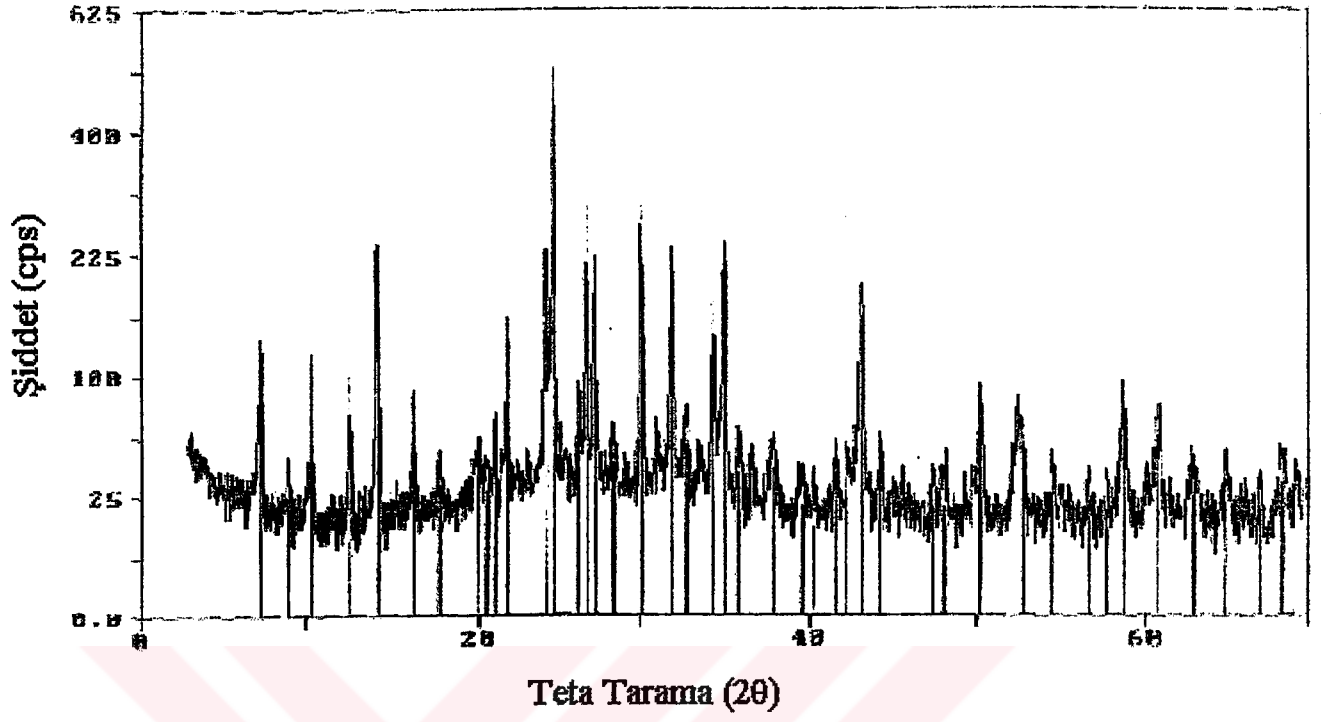
Şekil 3.44 HT-20'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.45 HT-21'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri



Şekil 3.46 HT-22'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.47 HT-23'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

Çizelge 3.11 HT-16'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri

2 θ (Deneysel)	α 1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2 θ (Deneysel)	α 1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
7,235	12,0587	100,0	36,630	2,4513	9,8
8,955	9,8671	6,4	38,215	2,3532	4,4
10,315	8,5690	63,0	39,600	2,2740	4,1
12,610	7,0141	42,9	40,315	2,2353	5,9
14,185	6,2387	21,2	41,645	2,1670	7,7
16,250	5,4502	35,0	42,415	2,1294	6,4
17,820	4,9734	4,4	43,090	2,0976	9,6
19,830	4,4736	5,3	44,305	2,0428	10,8
20,605	4,3071	6,7	47,435	1,9151	6,2
20,970	4,2329	16,1	48,080	1,8909	4,8
21,820	4,0699	46,0	50,245	1,8144	7,7
22,965	3,8695	4,9	52,775	1,7332	14,2
24,140	3,6838	76,9	53,250	1,7188	2,3
24,595	3,6166	28,3	54,440	1,6841	7,5
26,250	3,3923	23,8	55,000	1,6682	3,6
26,775	3,3269	70,8	56,610	1,6245	4,1
27,275	3,2671	68,1	57,670	1,5972	6,2
29,160	3,0600	5,5	58,790	1,5694	6,1
30,095	2,9670	87,0	60,785	1,5226	3,0
30,990	2,8834	14,8	62,700	1,4806	2,0
31,920	2,8014	8,6	64,360	1,4464	2,5
32,700	2,7364	17,0	65,365	1,4265	3,5
33,515	2,6717	7,3	65,910	1,4160	2,9
34,325	2,6105	58,0	66,905	1,3974	5,1
34,960	2,5645	15,7	68,305	1,3721	3,6
35,905	2,4991	7,7	69,290	1,3550	9,8

Çizelge 3.12 HT-17'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri

2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
7,315	12,0752	41,9	36,625	2,4516	9,3
9,000	9,8179	6,9	37,805	2,3778	8,7
10,295	8,5856	25,2	39,530	2,2779	1,9
12,590	7,0252	19,4	40,335	2,2343	2,8
14,165	6,2474	65,2	41,670	2,1657	4,3
16,235	5,4552	11,4	43,135	2,0955	29,4
17,805	4,9776	2,9	44,340	2,0413	3,2
20,040	4,4272	6,5	45,605	1,9876	2,8
20,520	4,3247	5,6	47,410	1,9160	2,7
20,965	4,2339	5,4	48,010	1,8935	3,9
21,810	4,0718	18,1	50,230	1,8149	9,8
22,415	3,9632	2,8	52,455	1,7430	9,6
22,920	3,8770	2,3	52,715	1,7350	7,0
24,120	3,6868	31,4	54,435	1,6842	3,6
24,570	3,6203	100,0	54,985	1,6686	2,3
26,235	3,3942	9,6	56,605	1,6247	2,4
26,750	3,3300	40,0	57,820	1,5934	2,7
27,245	3,2706	26,3	58,685	1,5719	9,8
28,435	3,1364	5,2	60,060	1,5392	3,6
30,070	2,9694	37,3	60,655	1,5255	8,3
30,980	2,8843	7,2	62,635	1,4820	5,4
31,855	2,8070	33,4	64,425	1,4451	4,1
32,715	2,7352	6,3	65,365	1,4265	2,4
33,475	2,6748	3,7	66,880	1,3978	2,2
34,315	2,6112	22,3	68,260	1,3729	5,9
34,930	2,5666	37,3	69,235	1,3559	4,0
35,845	2,5032	4,1			

Çizelge 3.13 HT-19' u n X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri

2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
3,125	28,2499	5,3	37,895	2,3723	8,2
8,975	9,8451	7,2	39,520	2,2784	2,4
14,130	6,2628	58,8	43,180	2,0934	31,5
17,715	5,0027	1,5	45,610	1,9874	1,8
20,015	4,4327	5,1	47,880	1,8983	1,1
20,940	4,2389	6,3	50,190	1,8162	8,4
22,425	3,9615	1,4	52,395	1,7449	9,8
24,570	3,6203	100,0	58,645	1,5729	8,8
26,735	3,3318	29,9	60,700	1,5245	8,8
28,395	3,1407	2,6	62,680	1,4810	5,3
30,110	2,9656	2,0	64,540	1,4428	4,4
31,890	2,8040	25,9	66,390	1,4070	0,8
34,960	2,5645	35,5	68,210	1,3738	4,1

Çizelge 3.14 HT-20'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni Verileri

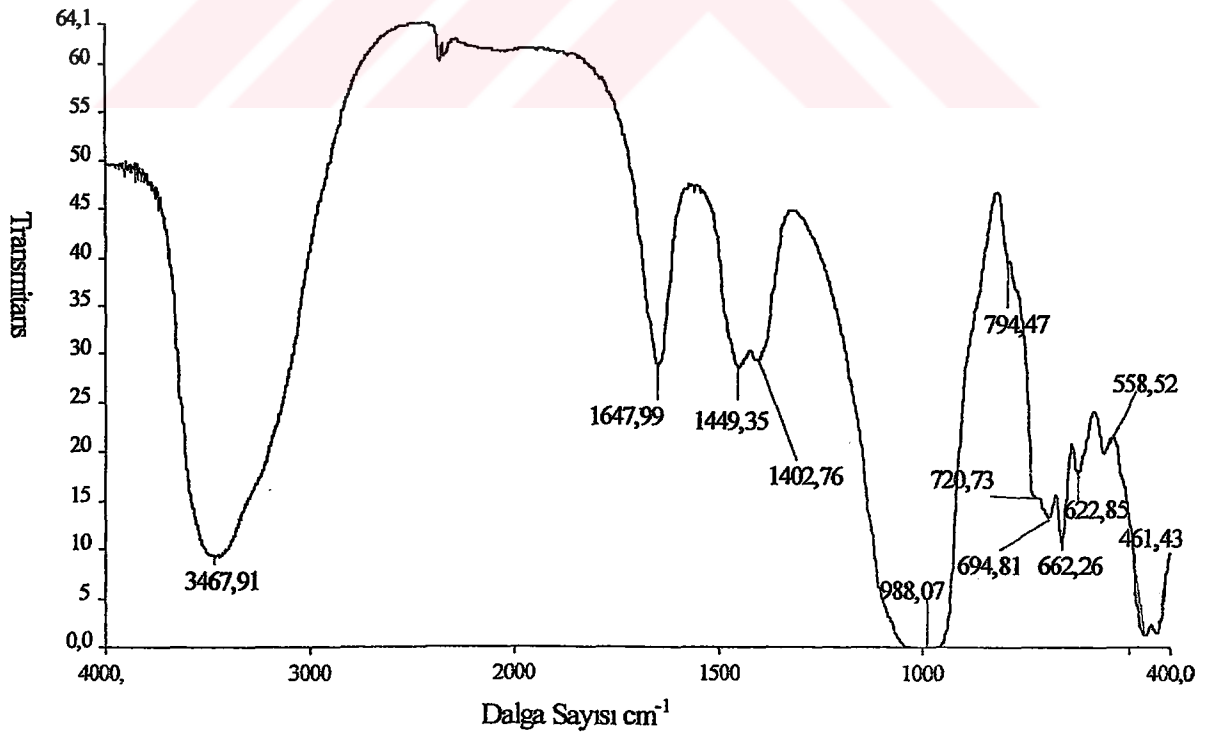
2θ (Deneysel)	d (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	d (Å) (Deneysel)	I/I ₀
7,260	12,1665	100,0	35,875	2,5011	6,4
8,830	10,0065	3,3	36,605	2,4529	9,8
10,245	8,6274	61,9	38,035	2,3639	6,8
12,540	7,0531	48,9	39,545	2,2771	4,9
14,075	6,2872	22,5	40,255	2,2385	5,1
16,190	5,4703	30,6	41,555	2,1715	9,0
16,905	5,2405	1,1	42,280	2,1359	6,8
17,690	5,0097	4,4	42,965	2,1034	11,3
19,745	4,4927	6,6	43,565	2,0758	5,1
20,505	4,3279	8,3	44,210	2,0470	9,8
20,915	4,2439	9,5	45,130	2,0074	2,6
21,750	4,0829	38,0	47,385	1,9170	6,6
22,970	3,8687	6,4	48,010	1,8935	5,3
24,070	3,6943	66,9	50,225	1,8150	6,2
24,480	3,6334	27,2	52,670	1,7364	10,3
26,165	3,4031	19,9	54,355	1,6865	6,6
26,680	3,3385	47,8	56,580	1,6253	4,1
27,205	3,2753	58,2	57,670	1,5972	6,4
28,315	3,1494	3,3	58,660	1,5726	7,0
30,005	2,9757	77,7	60,305	1,5335	2,4
30,895	2,8920	11,3	62,785	1,4788	2,4
31,785	2,8130	12,9	64,255	1,4485	3,3
32,620	2,7429	18,2	65,290	1,4280	3,6
33,380	2,6822	9,8	66,750	1,4002	4,4
34,235	2,6171	45,7	68,245	1,3732	4,2
34,885	2,5698	12,7	69,225	1,3561	8,6

2,5g, 5g ve 7,5 g olarak tartılan kalsine kaolin örneklerinin 105°C'de 2sa reaksiyonu sonucu elde edilen, katı/sıvı oranının etkisinin incelendiği deneylere ait veriler Çizelge 3.15 'de verilmektedir.

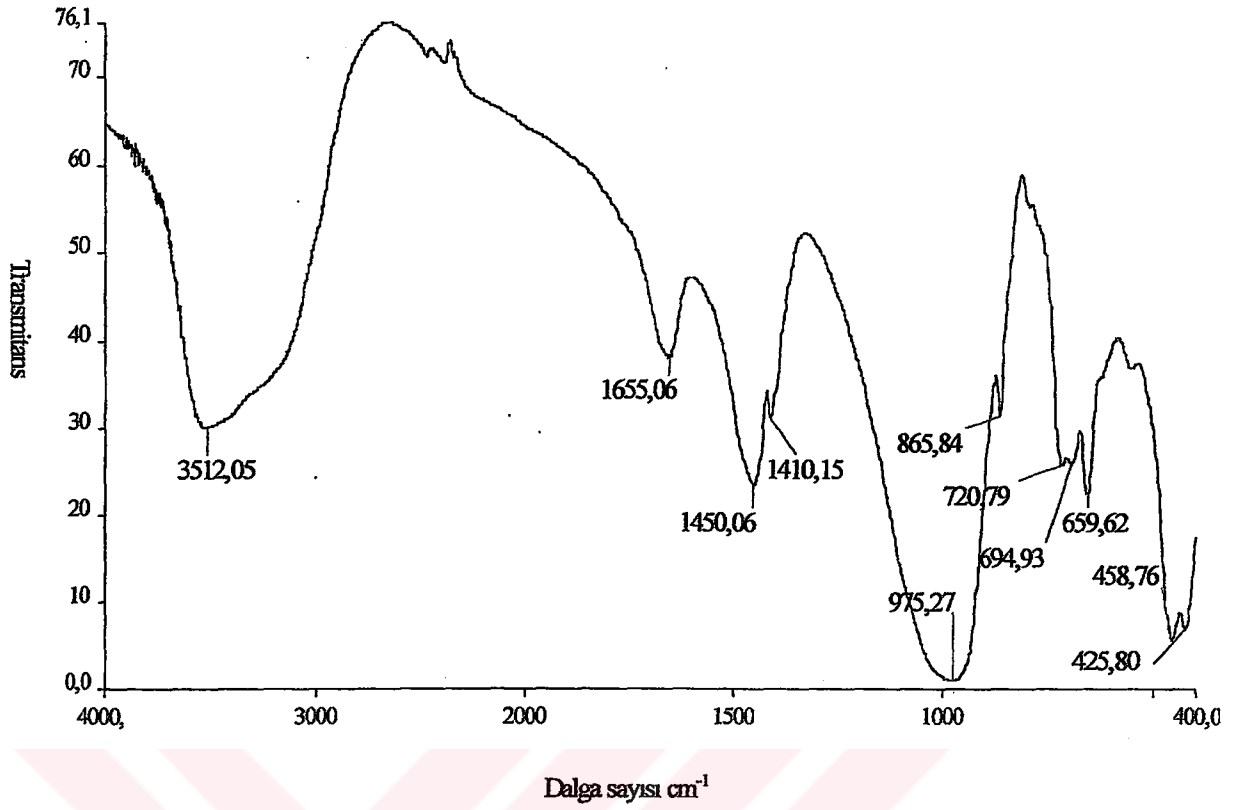
Çizelge 3.15 Katı/Sıvı Oranı Etkisinin İncelenmesi

Deney Kodu	Kaolin Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)/süre(sa)	Katı/sıvı (g/25mL)	NaOH Kons. (N)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (sa)	Ürün (g)
HT-26	600/2	2,5003	6	105	2	4,9118
HT-27	600/2	5,0007	6	105	2	9,1953
HT-28	600/2	7,5003	6	105	2	16,4535
HT-29	800/2	2,5007	6	105	2	5,0059
HT-30	800/2	5,0013	6	105	2	9,0270
HT-31	800/2	7,5012	6	105	2	13,1717

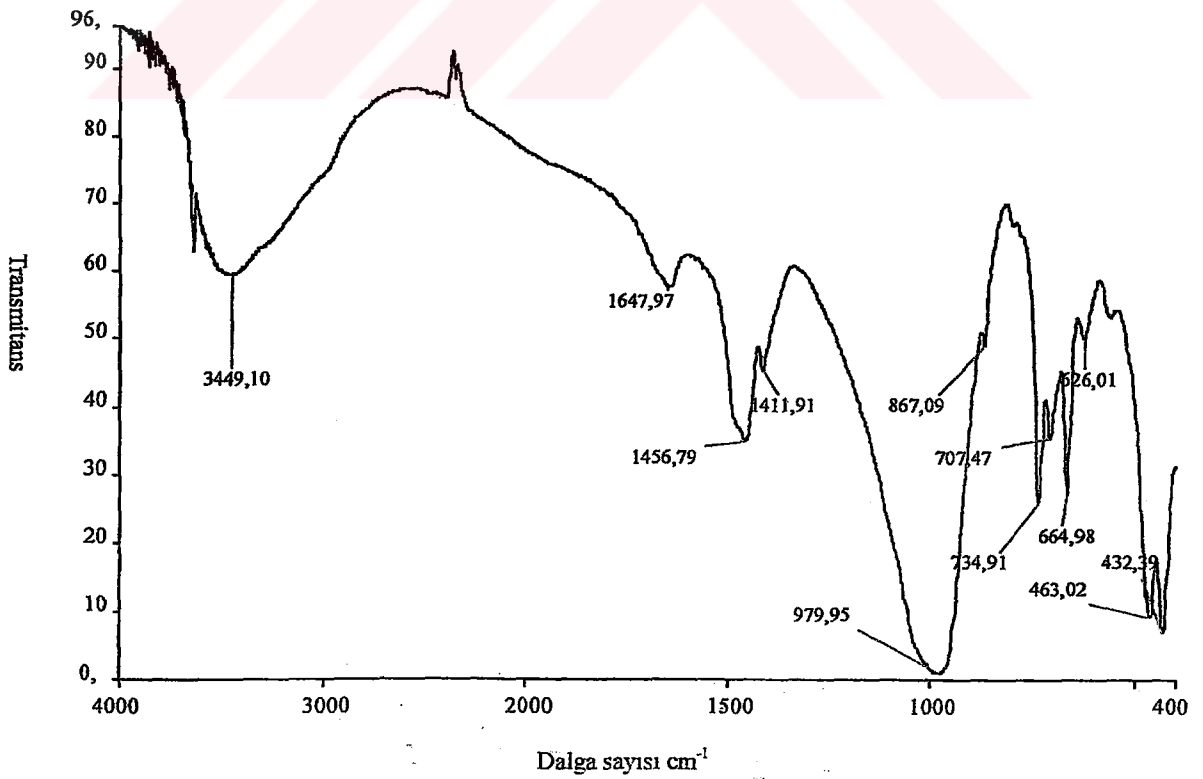
Çizelge 3.15'de bulguları verilen deneyler sonucu elde edilen ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.48-3.53'de, HT-26, HT-27, HT-28 deney kodlu ürünlerin x-ışınları toz difraksiyon desenleri Şekil 3.54-3.56'da verilmiştir.



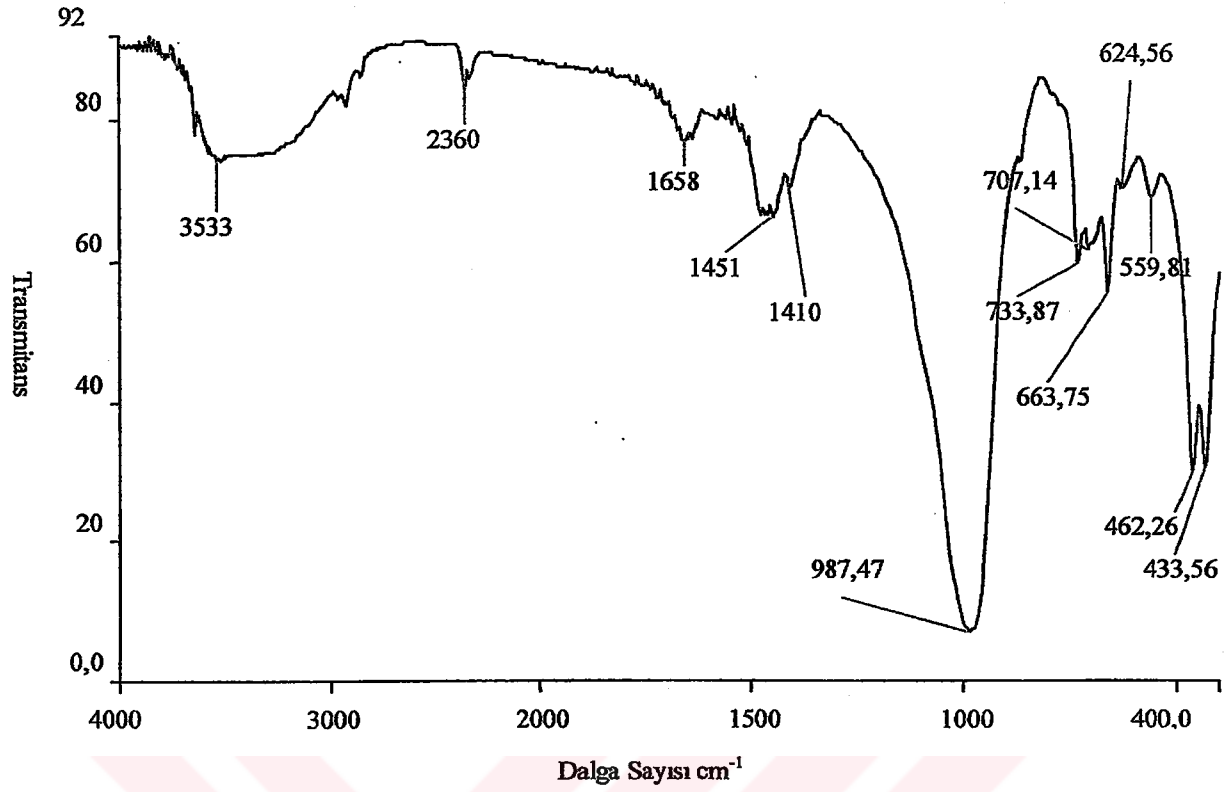
Şekil 3.48 HT-26'nın İnfrared Spektrumu



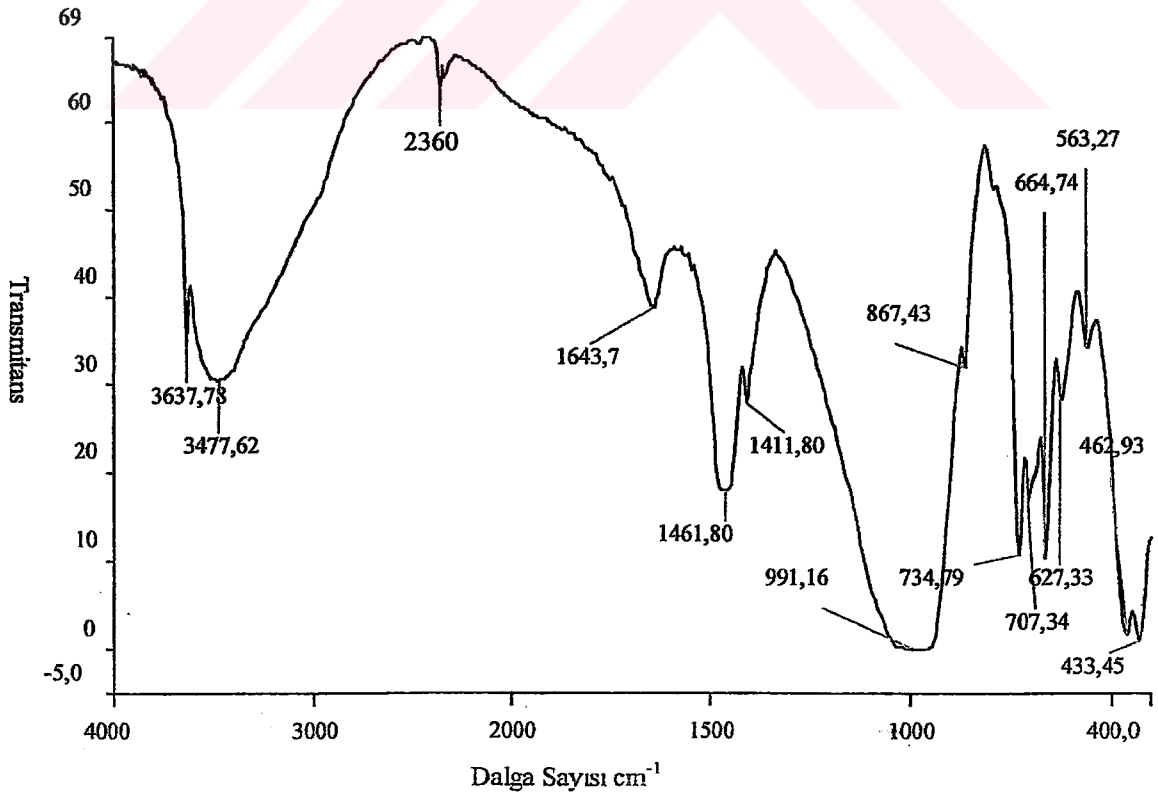
Şekil 3.49 HT-27'nin İnfrared Spektrumu



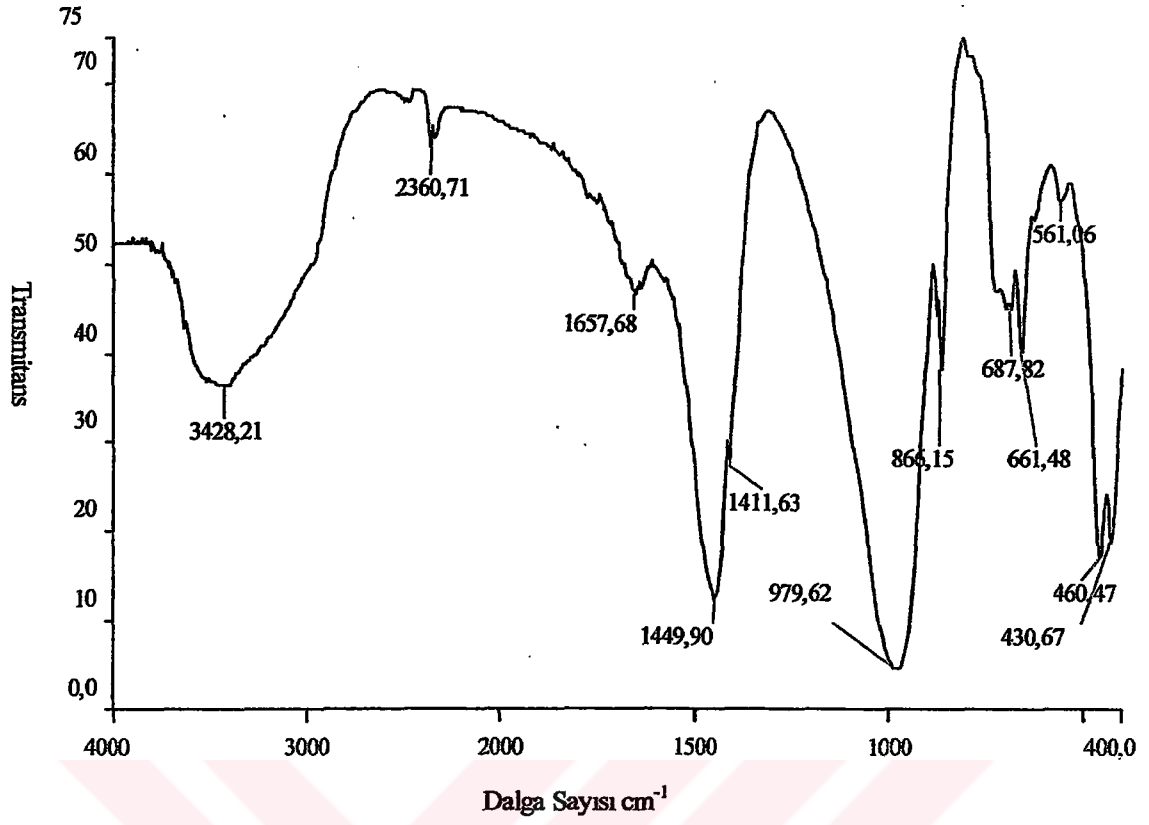
Şekil 3.50 HT-28'in İnfrared Spektrumu



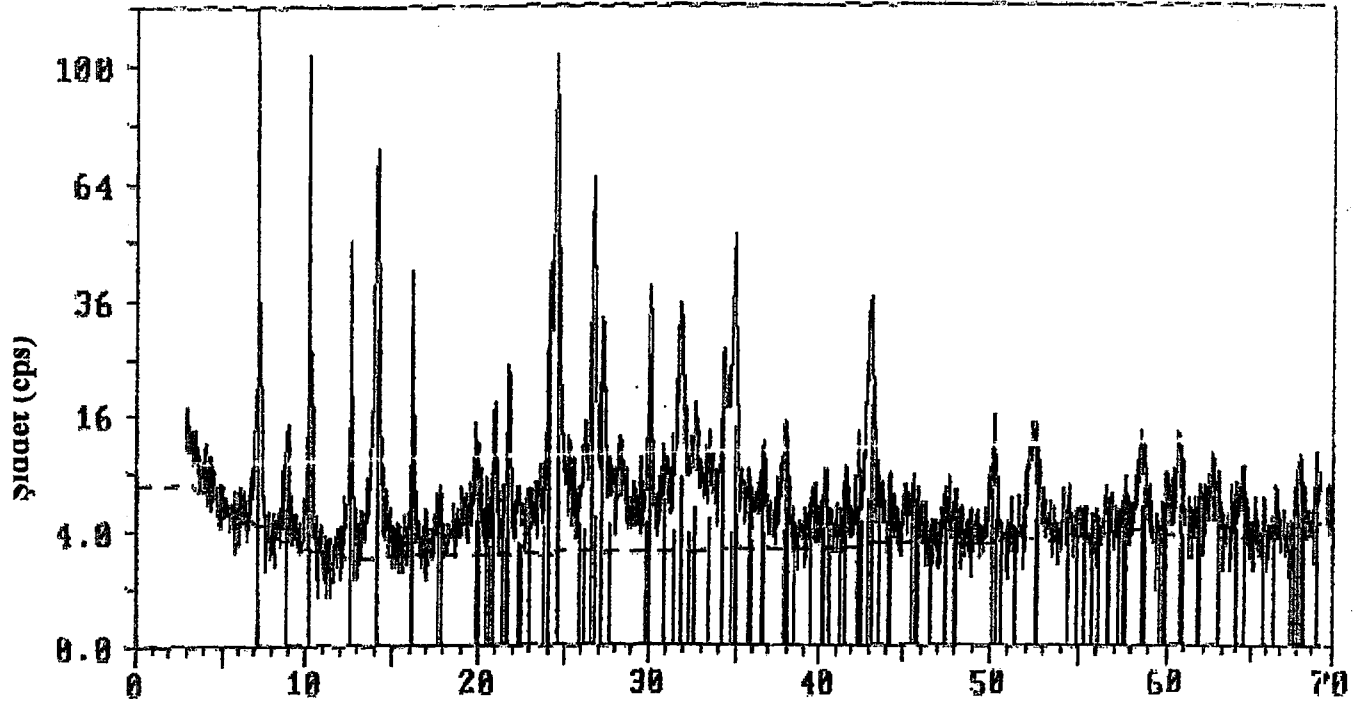
Şekil 3.51 HT-29'un İnfared Spektrumu



Şekil 3.52 HT-30'un İnfared Spektrumu

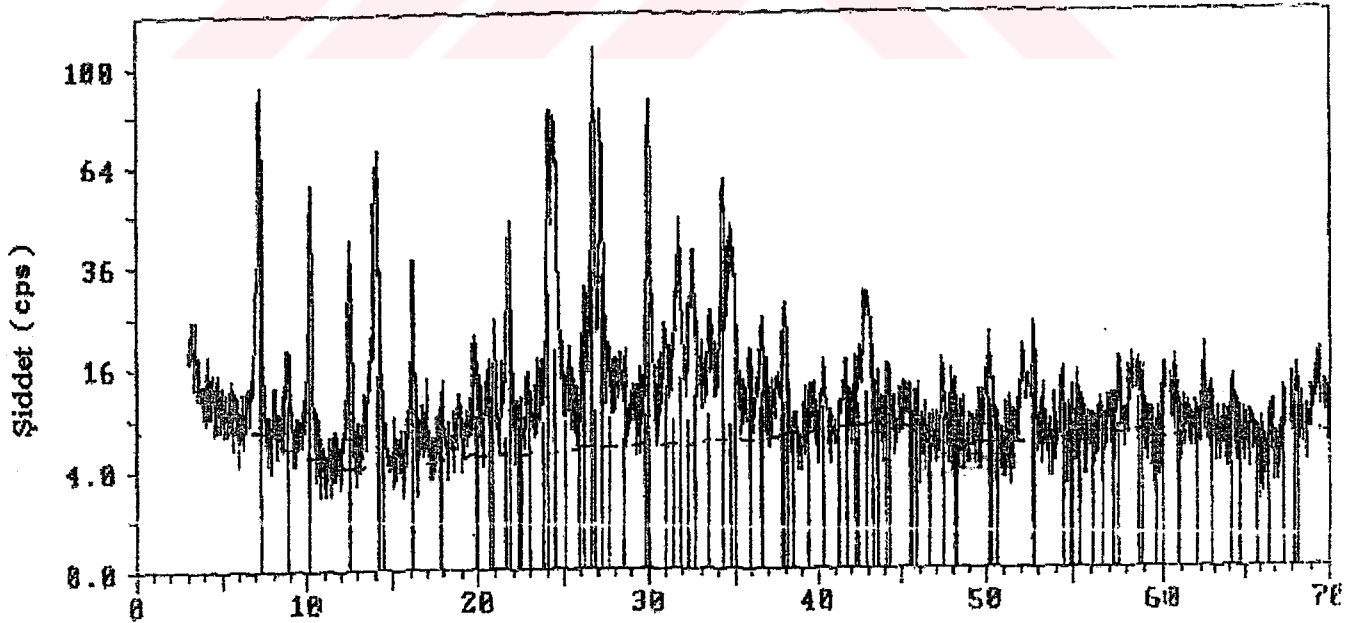


Şekil 3.53 HT-31'in İnfrared Spektrumu



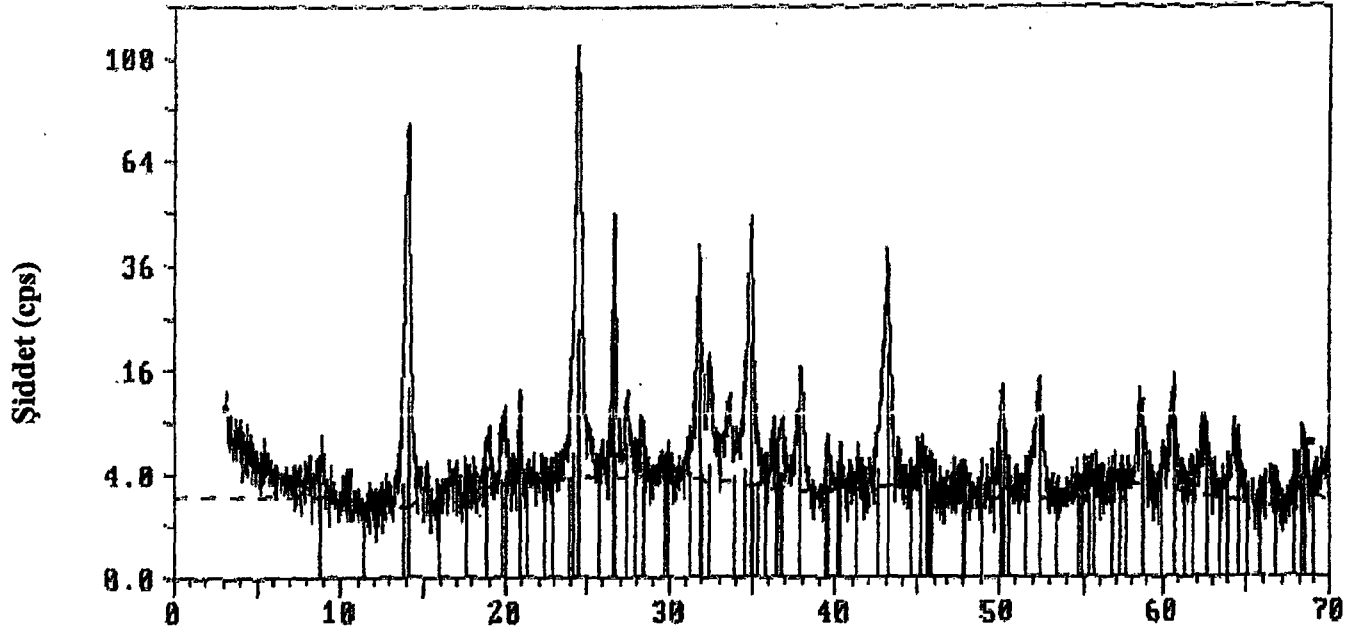
Teta Tarama (2θ)

Şekil 3.54 HT-26'nın X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni



Teta Tarama (2θ)

Şekil 3.55 HT-27'nin X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni



Teta Tarama (2θ)

Şekil 3.56 HT-28'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

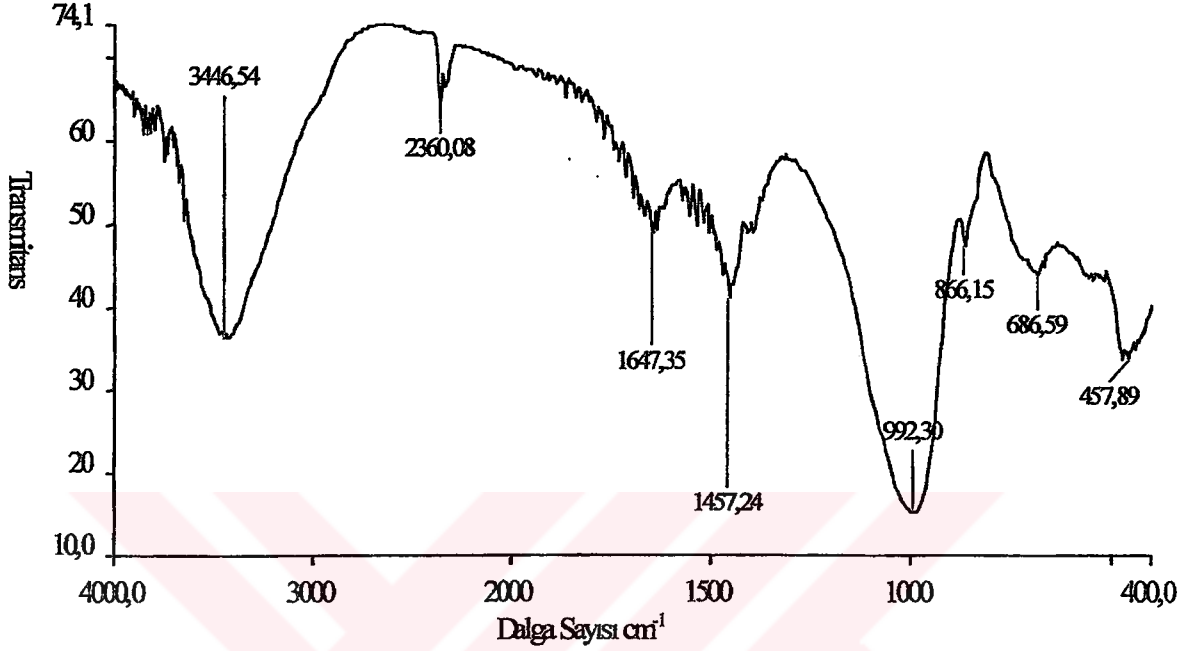
3.6 Mikrodalga Deneyleri

600 °C'de 2saat kalsine edilen kaolin ve orijinal kaolin örnekleri 2.45GHz ev tipi mikrodalgada orta güç seviyesinde gerçekleştirilen deneylerle ilgili bulgular Çizelge 3.16'da verilmektedir.

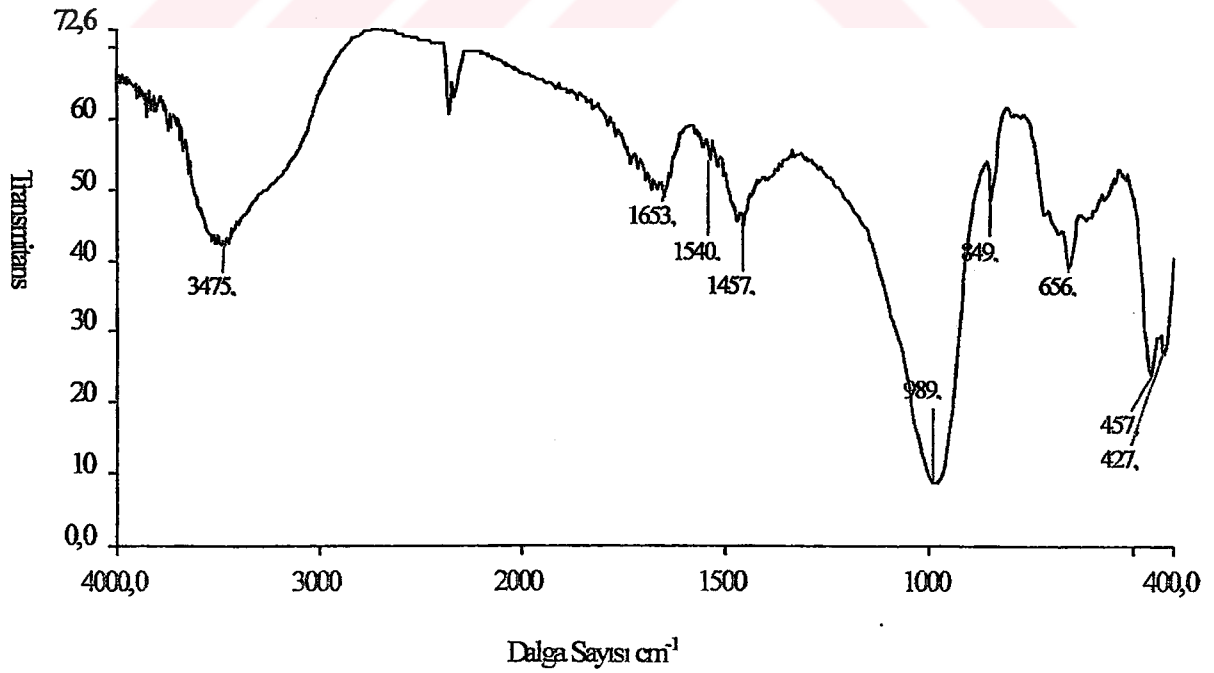
Çizelge 3.16 Mikrodalga Enerji Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Kaolin Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)/süre(sa)	Katı/sıvı (g/25mL)	NaOH Kons. (N)	Mikrodalgada Etkileşim Süresi (dak.)	Ürün (g)	Etilen Diamin İlavesi
MD-1	600/2	1,2503	4	15	2,7606	Yok
MD-2	600/2	1,2502	6	15	2,5077	Yok
MD-3	600/2	1,2512	8	15	3,0294	Yok
MD-4	600/2	1,2510	8	30	3,0350	Var

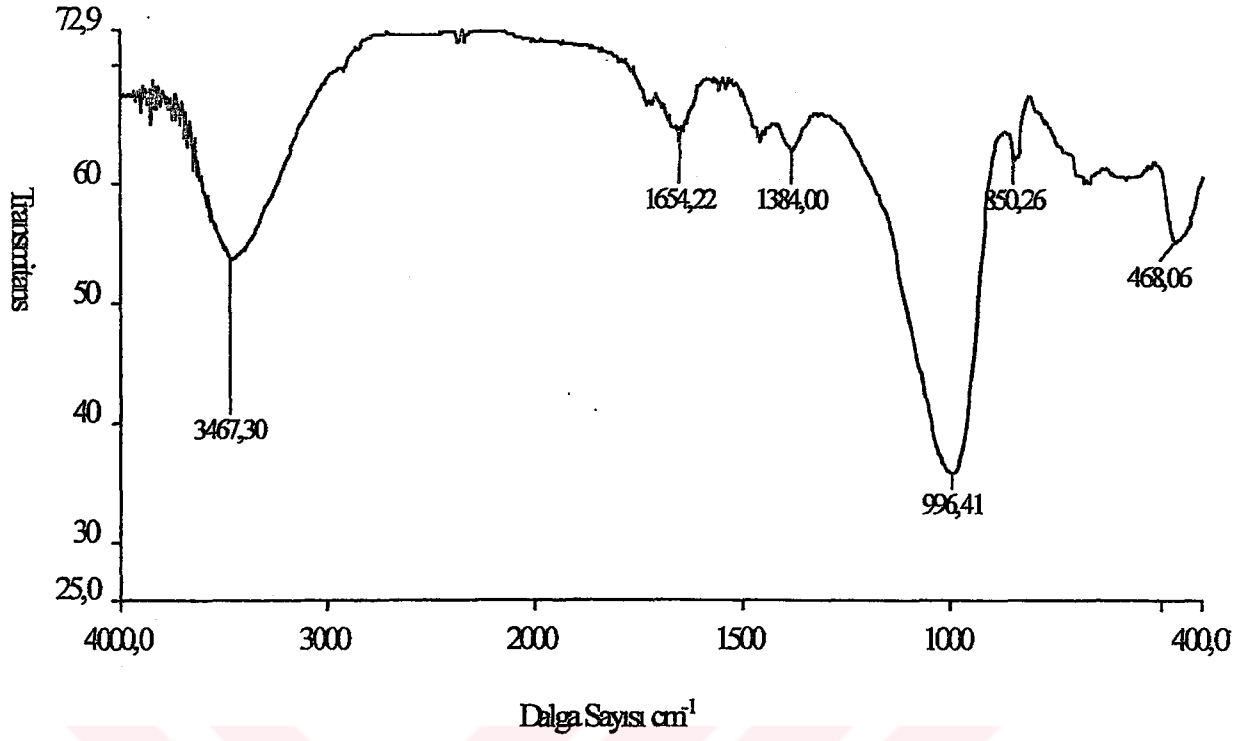
Çizelge 3.16'da sonuçları verilen mikrodalga enerji yöntemiyle yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.57-3-60'da ve bu ürünlerin x-ışınları toz difraksiyon desenleri ise Şekil 3.61-3.64'de verilmiştir.



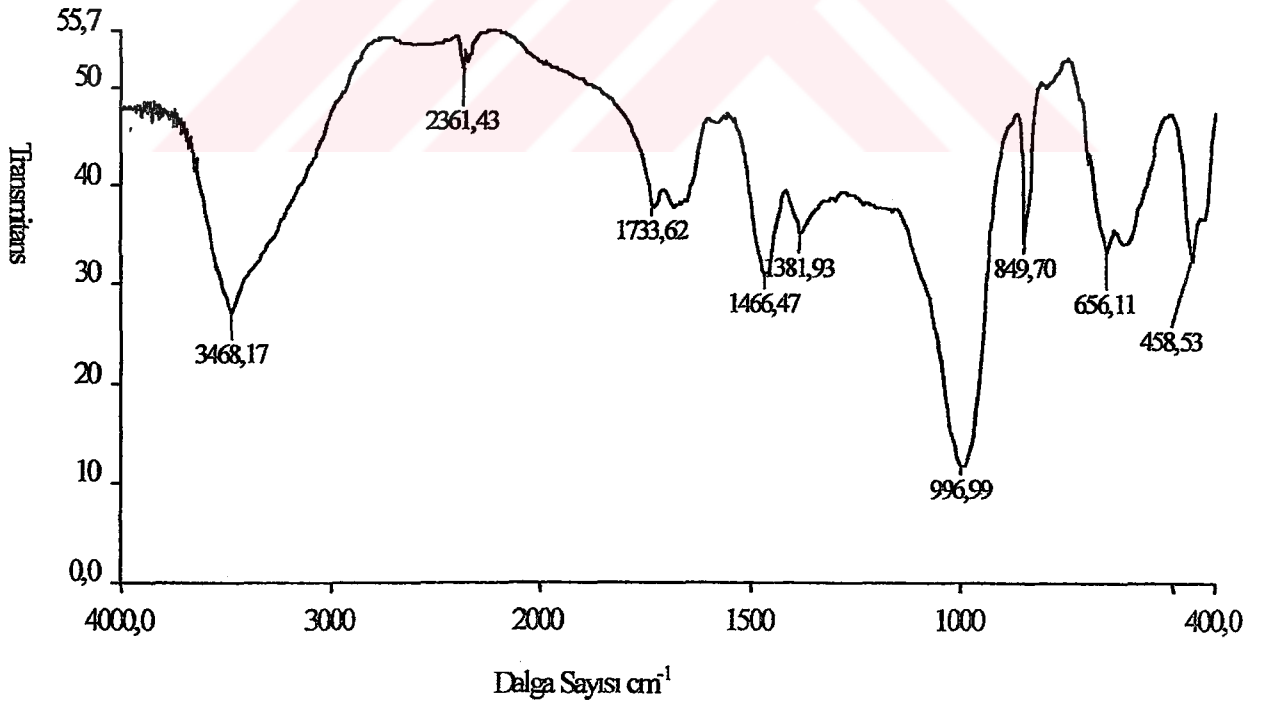
Şekil 3.57 MD-1'in İnfrared Spektrumu



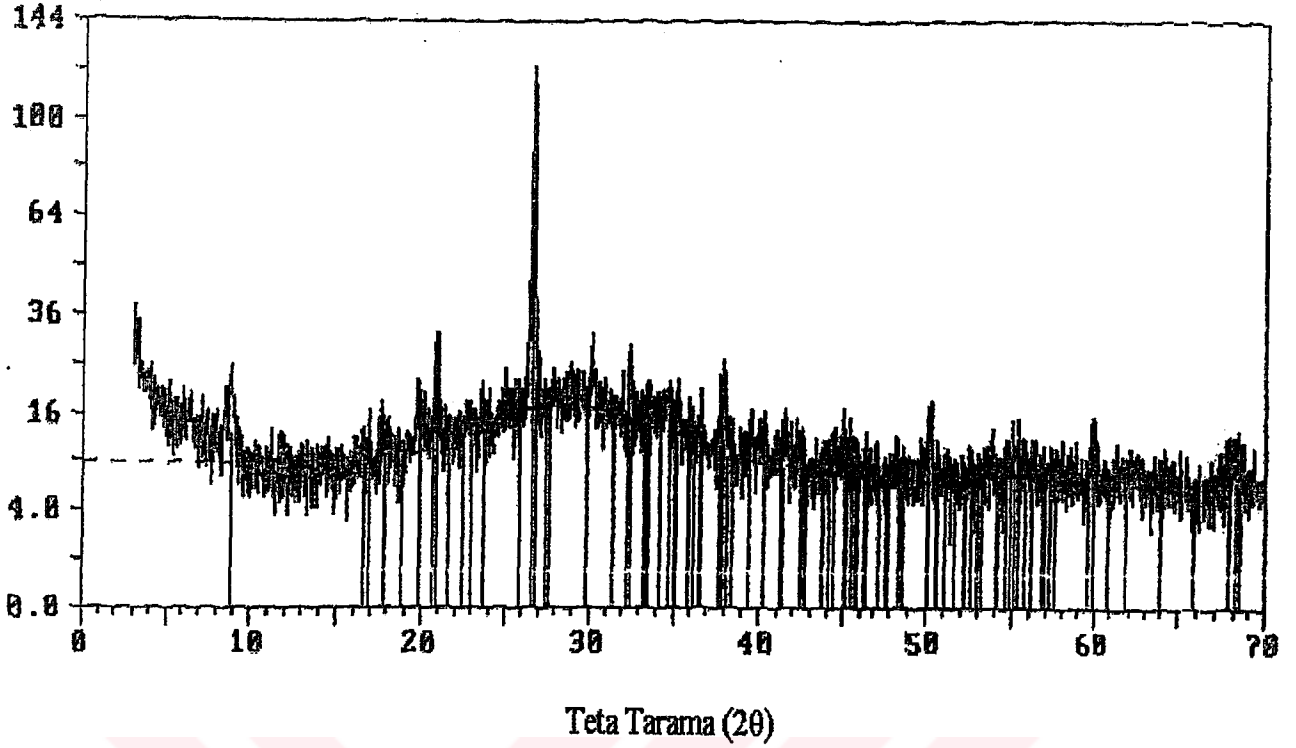
Şekil 3.58 MD-2'nin İnfrared Spektrumu



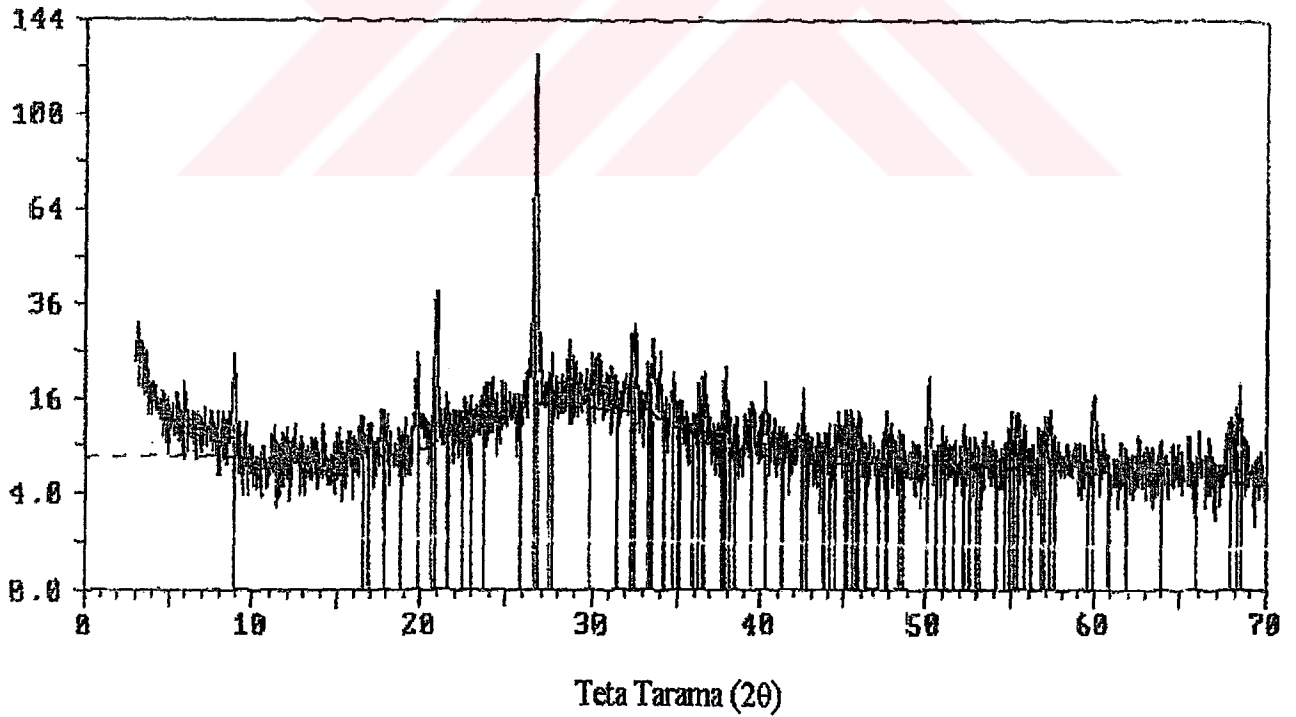
Şekil 3.59 MD-3'ün İnfrared Spektrumu



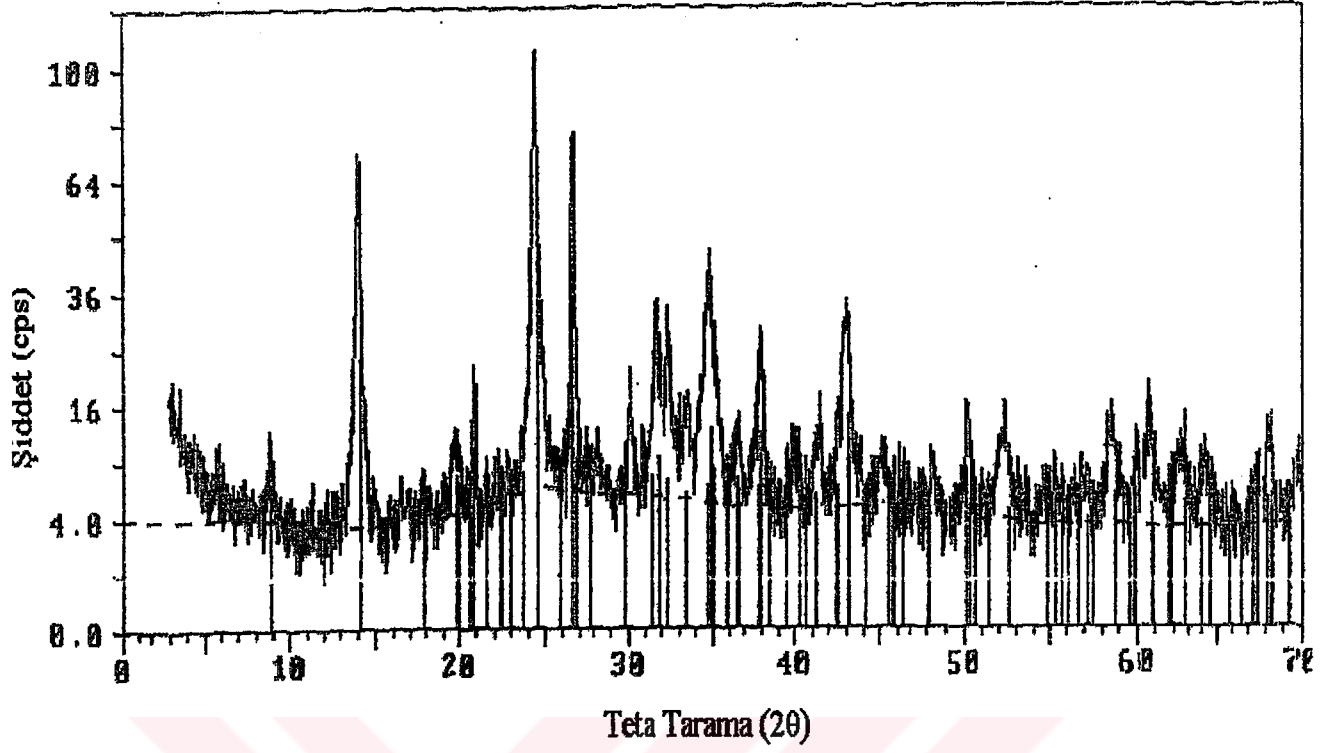
Şekil 3.60 MD-4'ün İnfrared Spektrumu



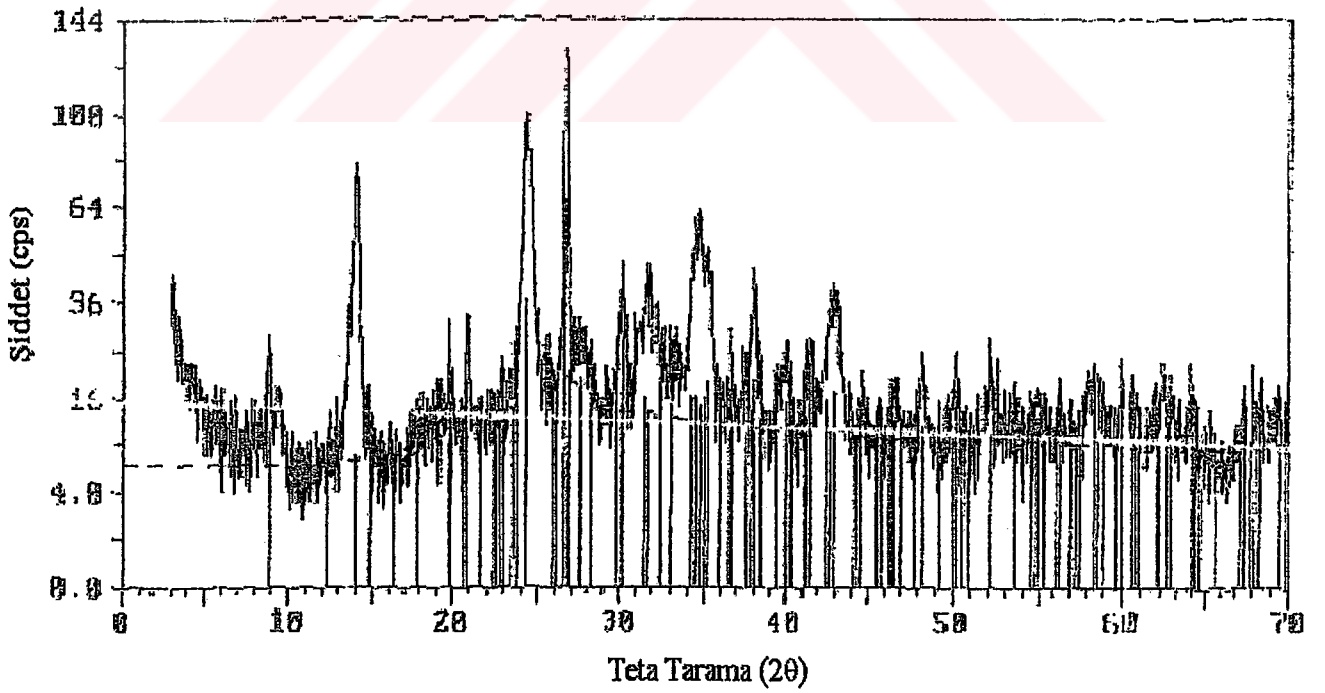
Şekil 3.61 MD-1 'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.62 MD-2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.63 MD-3'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3-64 MD-4'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

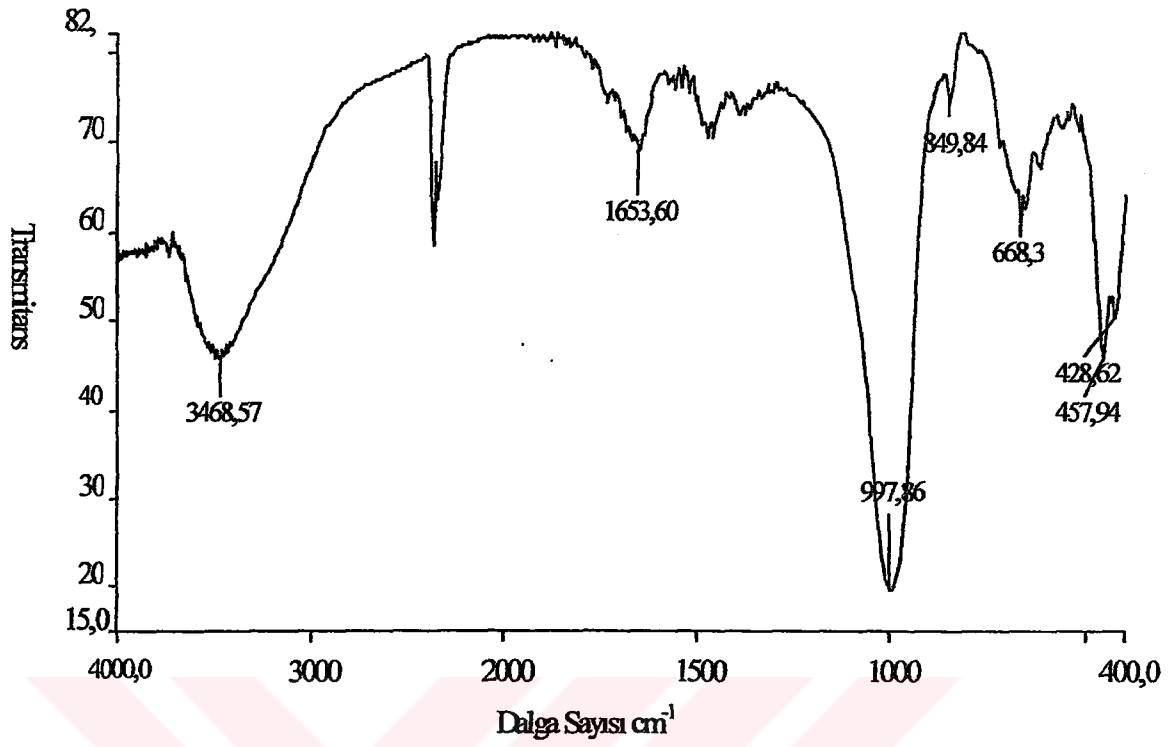
3.7 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Deneyler

600°C’de 2sa kalsine kaolin ile gerçekleştirilen mikrodalga destekli hidrotermal deneylere ait veriler Çizelge 3.17’de verilmektedir.

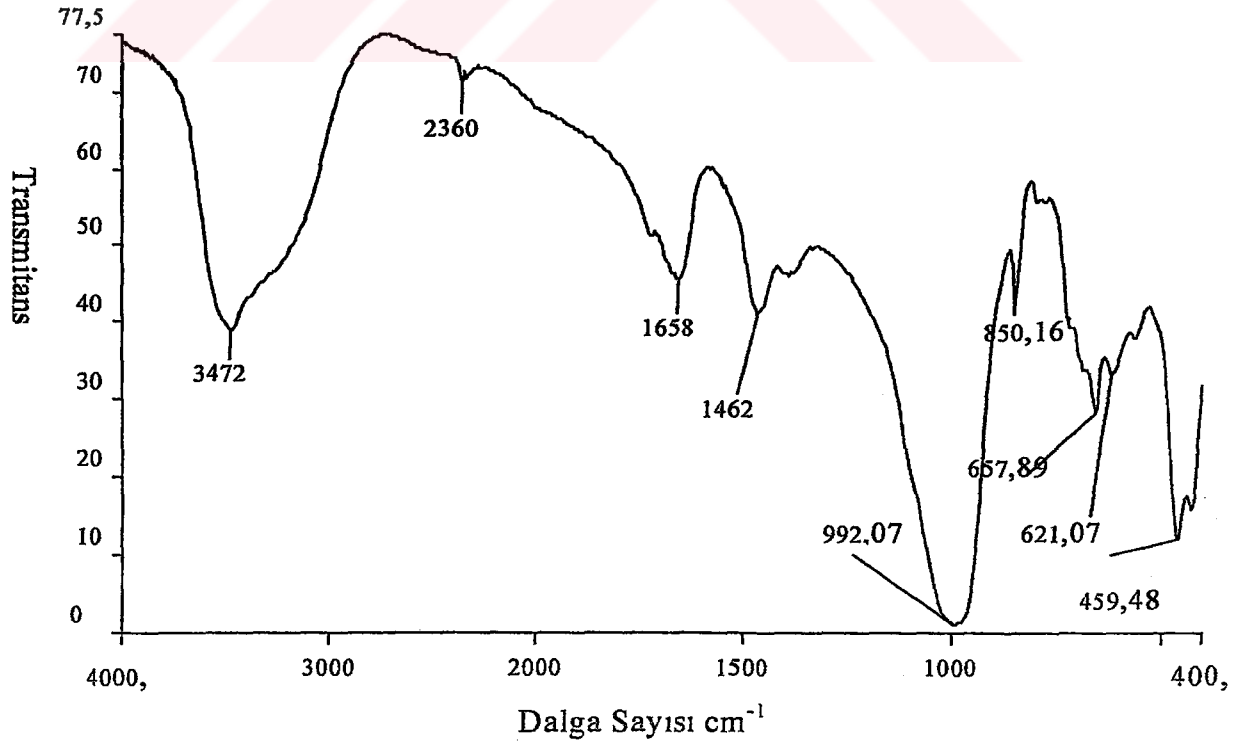
Çizelge 3.17 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Deneyler

Deney Kodu	Kaolin Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)/süre(sa)	NaOH Kons. (N)	Hidrotermal Reak. Sıcaklığı(°C)/ Süresi (sa)	Mikrodalgada Etkileşim Süresi (dak.)	Etilen Diamin İlavesi
MDH-1	600/2	8	105/2	10	Var
MDH-2	600/2	8	105/2	10	Yok

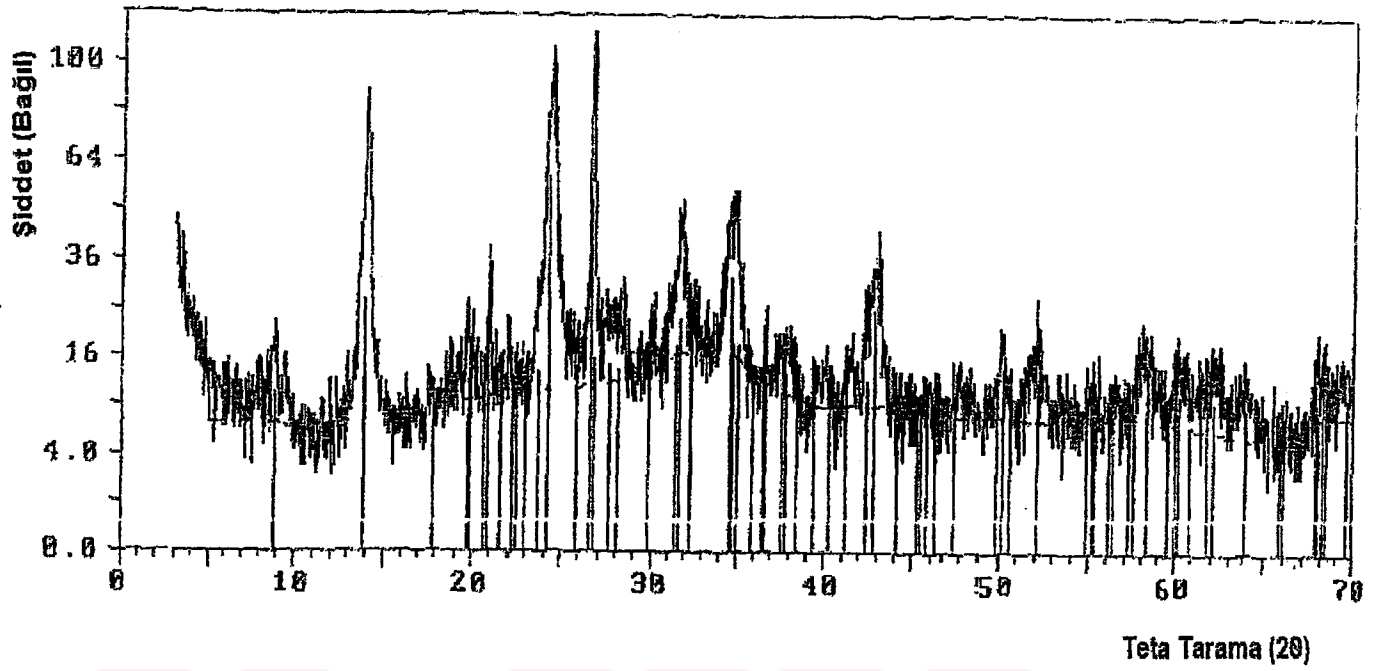
Çizelge 3.17 ‘de verileri görülen mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle elde edilen MDH-1 ve MDH-2 deney kodlu ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.65-3.66’da, aynı ürünlerin x-ışınları toz difraksiyon desenleri Şekil 3.67-3.68’de verilmiştir.



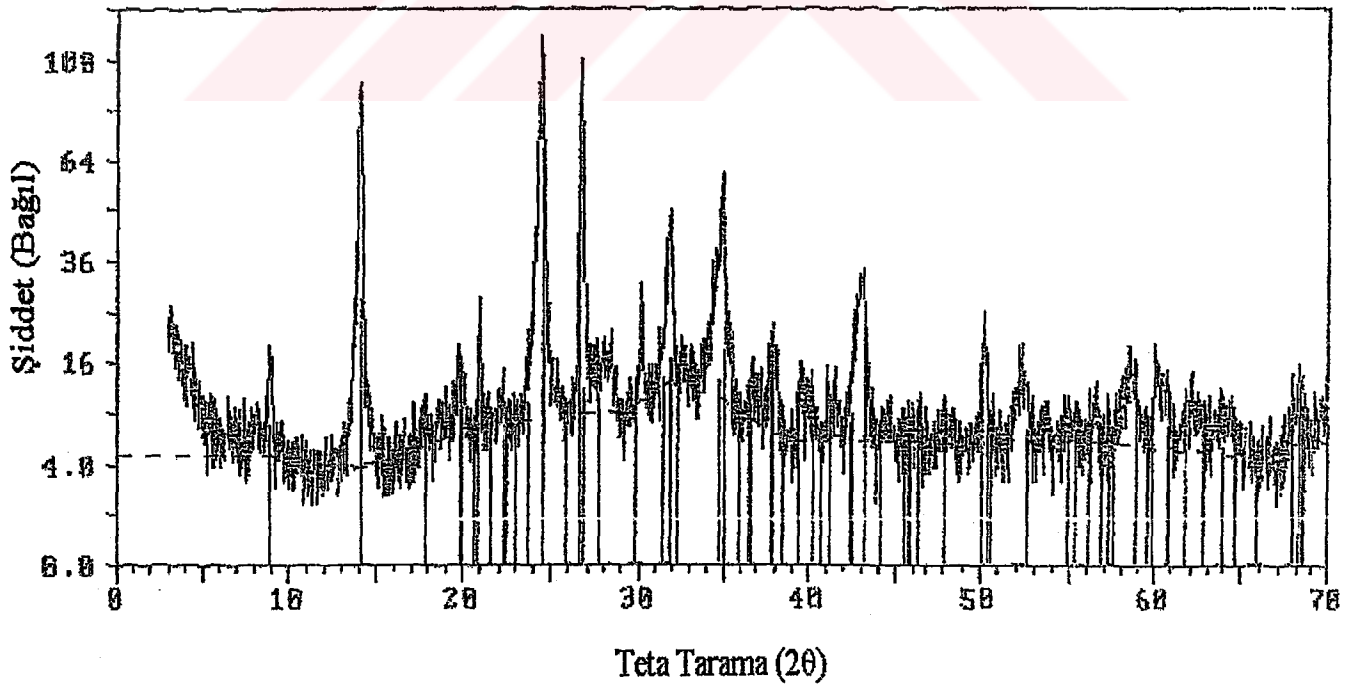
Şekil 3.65 MDH-1'in İnfrared Spektrumu



Şekil 3.66 MDH-2'nin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.67 MDH-1'in X-Işımları Toz Difraksiyon Deseni

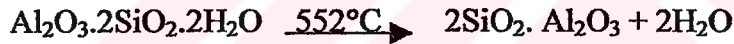


Şekil 3.68 MDH-2'nin X-Işımları Toz Difraksiyon Deseni

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

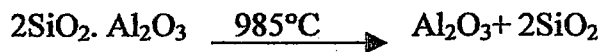
4.1 Orijinal ve Aktive Kaolin Örneklerinin DTA-TG Eğrilerinin Yorumları

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip olan kaolin termogravimetrik analiz işlemine tabi tutulduğunda, 600 °C'ye kadar %11,32 değerinde kütle kaybına uğrar. Bu kaybın nedeni dehidrasyon ve dehidroksilasyondur. Şekil 3.1 'de orijinal kaolin örneğinin DTA-TG eğrisi görülmektedir. Yaklaşık 100 °C' de bünye nem suyunun uzaklaşması nedeniyle kütle kaybı meydana gelmektedir. Kristal yapı içinde kimyasal bağla bağlı olan su 400 °C'den sonra çıkar. 400-600 °C' arasında çok büyük kütle kaybının olması kristal suyunun ayrılması yanında hidroksil gruplarının da ayrılmasından kaynaklanır. Yaklaşık 552 °C'de oluşan endotermik pik;



reaksiyonu ile ifade edilir [37]. Oluşan bu bileşik yüksek reaktiviteye sahip olan metakaolindir.

985 °C'de görülen ekzotermik pik ise ;



reaksiyonu ile ifade edilir. Burada metakaolin yapısının bozulup Al_2O_3 ve SiO_2 fazlarının oluşumu söz konusudur [34].

300 ve 500 °C' de kalsine edilen kaolin örneklerinin Şekil 3.2 ve 3.3'de görülen DTA-TG eğrileri incelendiğinde Şekil 3.1'deki orijinal kaolin örneğinin DTA-TG eğrisi ile aynı olduğu görülmektedir. Ancak 600 °C kalsinasyon sıcaklığından sonra yapıda değişme gözlenmektedir. Şekil 3.4 ve 3.5'de 600 ve 800

°C’de kalsine edilen kaolinlerin DTA-TG eğrileri görülmektedir. 552°C civarlarında gerçekleşen dehidroksilasyon, 600°C’de sona erdiği için bu sıcaklık aralığında endotermik pik gözlenmemektedir ve kütlede herhangi bir değişim yoktur. Ancak 950 °C civarında yeni faz oluşumu gerçekleşir ve bu oluşum ekzotermik pik ile karakterize edilir.

4.2 Orijinal ve Aktive Kaolin Örneklerinin İnfrared Spektrumları

300-800°C arasında kalsine edilmiş kaolin örneklerine ait veriler Çizelge 3.1’de görülmektedir. Burada infrared spektroskopisi ile 300-800 °C sıcaklık değerleri arasında kalsine edilmiş kaolin örneklerinin kalsinasyon sırasında yapısında meydana gelen değişiklikler tartışılacaktır.

Kaolin örneklerinin infrared spektrumları Şekil 3.6’da toplu olarak görülmektedir. Titreşimlerin dalga sayılarına ait literatür verileri Çizelge 4.1’ de verilmektedir. 3619,83 cm^{-1} aralığındaki bant kaolinin iç hidroksil grubuna aittir ve 3651.71, 3668.12, 3696.72 cm^{-1} bantları iç yüzey hidroksil gruplarının $\nu(\text{OH})$ titreşimlerine karşılık gelir. 1008.34, 1034.10, 1115.20 cm^{-1} bantları $\nu(\text{SiO})$ titreşimlerine aittir. $\delta(\text{OH})$ bantları 938.24, 912.80 cm^{-1} de gözlenir, bunlar iç yüzey ve iç OH gruplarını verir [38]. $\delta(\text{AlOH})$ titreşim bandı 938,24 cm^{-1} ‘de yer alır. 755.35, 647 cm^{-1} ‘de bulunan pikler AlO ve SiO gerilimlerine karşılık gelir. 469,14 cm^{-1} ‘de ise O-Si-O deformasyonuna ait bant bulunur [39]. 429,99 cm^{-1} ’de görülen pik ise Si-O deformasyonuna karşılık gelir [40].

Çizelge 4.1 Kaolin Örnekleri İçin Titreşim Bantları

Titreşimler	Dalga Sayısı (cm ⁻¹) (Deneysel)	Literatür dalga sayısı Verileri (cm ⁻¹) [38, 39, 40]
v(OH)	3619,83	3620
v(OH)	3651.71, 3668.12, 3696.72	3652, 3668, 3695
δ(OH)	938.24, 912.80	940, 915
v(SiO)	1008.34, 1034.10, 1115.20	1010, 1034, 1116
δ(AlOH)	938,24	941
SiO ve AlO	755.35, 647	750-650
O-Si-O deformasyon	469,14	467
Al-O deformasyon	536,67	552
Si-O deformasyon	429,99	434
AlO-H deformasyon	697.62, 755.35	694, 756
SiO ₂	795,88	797

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi 300 ve 500 °C'de yapılan kalsinasyon işlemleri sonucu orjinal kaolin örneği ile aynı spektrum elde edilmiştir. Yapıda herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Şekil 3.4 'de DTA-TG eğrisi verilen, 600°C'de 2 saat kalsine edilmiş olan kaolinin , 559,4 °C'de ortaya çıkan endotermik pikin, metakaolin fazına dönüşümünü gösterdiğini, bu örnek için çekilen infrared spektrumunda gözlenen geniş bant titreşimi olan 800 cm⁻¹ ve 1090 cm⁻¹ dalga sayılı piklerinin sırasıyla Al₂O₃'deki Al-O ve SiO₂'deki Si-O bağları gerilimine ait oldukları görülmektedir [41]. DTA-TG ve infrared spektrumlarından elde edilen bu sonuçlarla, 600 °C'de kalsine edilmiş kaolin örneğinde metakaolin fazına ait dönüşümün gerçekleştiği ispatlanmıştır.

Çizelge 4.2 Metakaolin İçin Titreşim bantları

Titreşimler	Dalga Sayısı (cm^{-1}) (Deneysel)	Literatür dalga sayısı Verileri (cm^{-1}) [41]
Al-O bağları	798,83	800
$\nu(\text{SiO})$	1084,14	1090
O-Si-O deformasyon	469,74	467

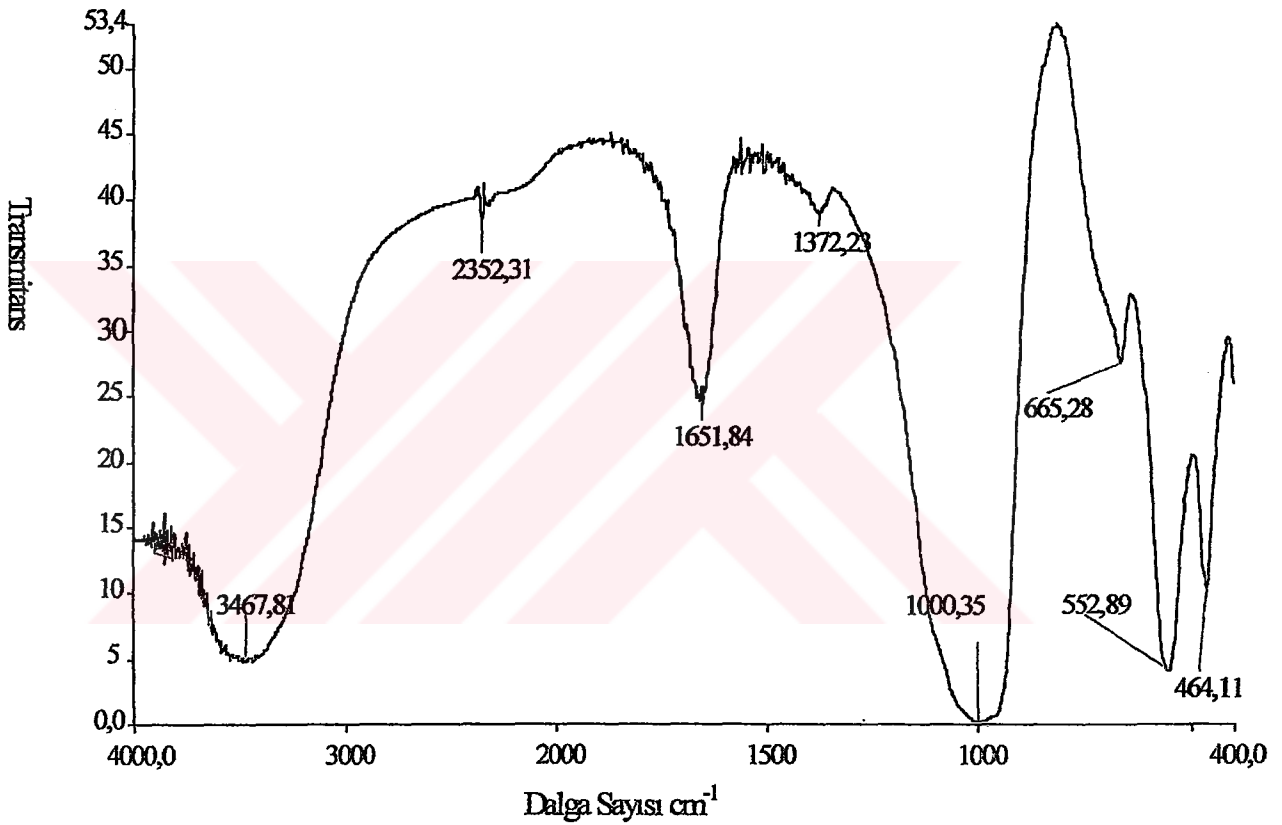
4.3 Elde Edilen Ürünlerin İnfrared Spektrum Yorumları

Orijinal kaolin'in infrared spektrumu (Şekil 3.6) ile hidrotermal, mikrodalga enerji ve mikrodalga destekli hidrotermal yöntemlerle yapılan deneyler sonucunda elde edilen tüm ürünlerin infrared spektrumları (Şekil 3.7-3-50) karşılaştırıldığında, kaolinde gözlenen 3653.71, 3668.12, 3696.72 ve 3619.83 dar piklerinin ürünlerde kaybolduğu bunun yerine 3450 cm^{-1} civarlarında geniş bir pik oluştuğu gözlenmektedir. 3450 cm^{-1} civarlarında gözlenen bu pik, OH gerilim absorpsiyon bandına karşılık gelir [42]. Aynı şekilde tüm ürünlerde gözlenen 1650 cm^{-1} civarlarındaki geniş pik H-O-H pikidir ve absorplanmış suya karşılık gelir [42]. Bu da ürünlerin hidrate halde bulunduğunun başka bir göstergesidir.

Orijinal kaolin'in infrared spektrumunda gözlenen 1115.20, 1034.10, 1008,34 cm^{-1} pikleri ürünlerde gözlenmezken tüm ürünlerde 970-1000 cm^{-1} aralığında geniş şiddetli bir pik görülür. Literatür bilgileri ışığında tüm zeolitlerde 950-1250 cm^{-1} bölgesinde asimetric gerilim titreşimlerinin olduğu söylenebilir [32].

Kalsine edilmemiş kaolin örneğindeki 795,88 ve 755,35 cm^{-1} piklerinin ürünlerde 734 ve 706 cm^{-1} dolaylarına kaydığı ve kaolinde olmayan 663 cm^{-1} dolaylarında dar bir pik oluşumu göze çarpmaktadır. Ayrıca yine kaolin'in 536,67 cm^{-1} piki tüm ürünlerde kaybolmuştur.

Zeolit NaA oluşumu gözlenen HT-10 (Şekil 3.16), HT-12 (Şekil 3.18), HT-16 (Şekil 3.31), HT-17 (Şekil 3.32), HT-20 (Şekil 3.35), HT-23 (Şekil 3.38), HT-26 (Şekil 3.48) ve HT-27 (Şekil 3.49) ürünlerinin infrared spektrumlarında literatürde Zeolit NaA için verilen karakteristik piklere rastlanmaktadır. Bu da XRD verilerinin sonuçlarını desteklemektedir. Bu pikler literatürde 1003, 664, 557 ve 466 cm^{-1} olarak verilmiştir [26]. Zeolite NaA'nın (23,366-8 Aldrich) infrared spektrumu Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 Zeolite NaA'nın İnfrared Spektrumu

4.4 Katyon Değişim Kapasitesi ve Yoğunluk

Çizelge 3.2'de orijinal kaolin ve kalsine edilmiş kaolin örneklerinin katyon değişim kapasiteleri ve yoğunlukları verilmiştir. 600 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kalsine edilen kaolin örneklerinin katyon değişim kapasitelerinin orijinal kaolin örneğinden daha yüksek olduğu, ancak 600 $^{\circ}\text{C}$ 'den sonra DTA-TG eğrilerinde görüldüğü üzere

yapıda gerçekleşen faz değişimleri nedeniyle katyon değişim kapasitesinde bir azalma görülmüştür.

Orijinal kaolin örneğinin yoğunluğu $2,54 \text{ g/cm}^3$ olduğu görülürken, kalsine örneklerin yoğunluk değerlerinin DTA-TG eğrilerinde görülen kütle kaybı oranının değişimine bağlı olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir.

4.5 Hidrotermal Yöntemle Gerçekleştirilen Deneyler

Hidrotermal deneylerde gerçekleşen reaksiyon üzerine şu üç parametrenin etkisi incelenmiştir:

- konsantrasyon
- reaksiyon süresi
- katı/sıvı oranı

Kimyasal tepkimelerde kullanılan kaolin örneği endüstriyel bir hammaddedir. Bu hammadde örneğinden alınan XRD çekim sonuçlarından (Şekil 2.1) kaolin fazının yanında (JCPDS 29-1488, EK A) safsızlık olarak kuvars, SiO_2 (JCPDS 33-1161) ve muskovit mineralinin (JCPDS 7-42) bulunduğunu görmekteyiz. Safsızlık olarak kuvarsin muskovite göre daha fazla olduğunu XRD pik şiddetlerinden anlamaktayız. Çalışmamızda endüstriyel bir hammaddenin fiziksel ve kimyasal değişimlerinin gözlenmesi amaçlandığından endüstriyel hammadde kullanımı tercih edilmiştir.

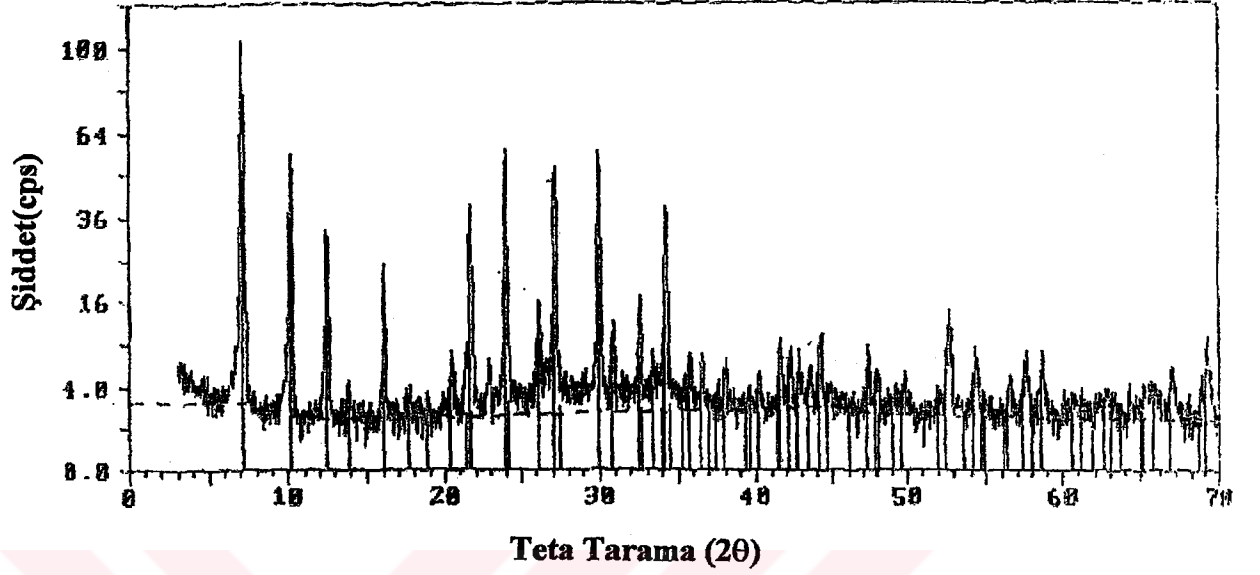
NaOH çözeltisinin konsantrasyonunun reaksiyon üzerine etkisinin incelendiği deneylere ait veriler Çizelge 3.3'de verilmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin ve orijinal kaolin örneğinin X-ışınları toz difraksiyon desenleri incelenmiştir.

300 °C'de 2 saat kalsine edilen kaolin örneğinin 1,25 gramının 105 °C'de 2 saat reaksiyon süresi boyunca 4, 6 ve 8 N 25mL NaOH ile hidrotermal olarak muamelesi sonucunda sırasıyla Çizelge 3.3'da verileri görülen HT-4, HT-5 ve HT-6 deney kodlu ürünler elde edilmiştir. Bu ürünlerin XRD çekimlerinin (Şekil 3.22,

3.23, 3.24'de görülen) değerlendirilmesi sonucunda NaOH derişiminin artmasıyla (6 ve 8N çözeltiler) ortamdaki kaolin mineralinin tamamen reaksiyona girdiği ve hidroksi sodalit (JCPDS 11-0401, EK B) oluştuğu belirlenmiştir. Düşük NaOH derişiminde (4N çözeltide) hidroksi sodalit fazının yanında reaksiyona girmeden kalan kaolin fazının varlığı da görülmektedir. Kaolin hammaddesinden safsızlık olarak gelen kuvars bileşiğinin , SiO₂, ürünün içerisinde yine safsızlık olarak kaldığı anlaşılmaktadır.

500 °C'de 2 saat kalsine edilen kaolin örneğinin 1,25 gramının 105 °C'de 2 saat boyunca 6 ve 8 N 25mL NaOH ile hidrotermal olarak reaksiyonu sonucunda sırasıyla Çizelge 3.3'de verileri görülen HT-8 ve HT-9 deney kodlu ürünler elde edilmiştir. Bu ürünlerin XRD çekimlerinin (Şekil 3.26 ve 3.25 'de görülen) yorumlamalarından aynı koşullarda 300 °C'de 2 saat kalsine edilen kaolin örneği ile yapılan deney sonuçlarıyla benzerlik gösterdiği görülmektedir.

600 °C'de 2 saat kalsine edilen kaolin örneğinin 1,25 gramının 105 °C'de 2 saat reaksiyon süresi boyunca 4, 6 ve 8 N 25mL NaOH ile hidrotermal olarak muamelesi sonucunda sırasıyla Çizelge 3.3'de verileri görülen HT-10, HT-11, HT-12 deney kodlu ürünler elde edilmiştir. Bu ürünlerin XRD çekimlerinin (Şekil 3.27, 3.28, 3.29) değerlendirilmesi sonucunda daha önce yapılmış deneylerden (300 ve 500 °C'de kalsine ürünlerle yapılan) farklı olarak yeni bir fazın varlığı tespit edilmiştir. JCPDS literatür verileri kontrol edildiğinde, bu fazın hidratize zeolit NaA, Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄.216H₂O , (JCPDS 39-222, EK C) olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.2'de zeolit NaA'nın x-ışınları toz difraksiyon deseni görülmektedir. Şekil 3.29 'daki XRD grafiğinde şiddetin (cps) değerinin diğer çekimlere göre daha yüksek olduğu (400 cps) görülmektedir. Bu sonuğtan 8N NaOH çözeltisi ile yapılan deneydeki kristallenmenin daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 2 Zeolit NaA'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

Chandrasekhar ve grubunun yaptığı kaolinden zeolit sentezi çalışmasında [10] yayınladığı makalede zeolit oluşumu için metakaolin fazının oluşumunun gerekli olduğu, aksi takdirde bu faz oluşmaksızın yapılan deneylerde zeolitin elde edilemeyeceği belirtilmektedir. 600 °C'deki kalsinasyonun sonucunda metakaolin dönüşümünün gerçekleştiğini yapılan DTA-TG analizlerindeki (Şekil 3.4) 552 °C'de görülen endotermik pikin varlığı desteklemektedir. Dolayısıyla 300 ve 500 °C'de kalsine edilen kaolinlerle yapılan deneylerde zeolit oluşumunun olmamasının nedeninin, bu sıcaklıklarda kalsinasyon sırasında metakaolin fazının oluşmaması olduğu anlaşılmaktadır.

Elde edilen ürünün üç ayrı faz halinde oluşumunu ise şu şekilde açıklayabiliriz; kaolin hammaddesinden gelen kuvars safsızlığı, hidrotermal ortamda metakaolinin zeolite dönüşmesi esnasında hidroksi sodalit oluşumunu arttırmaktadır [31]. Bu nedenle elde edilen ürün hidroksi sodalit fazıyla birlikte oluşmaktadır.

800 °C'de 2 saat kalsine edilen kaolin örneğinin 4, 6 ve 8 N 25mL NaOH ile hidrotermal olarak reaksiyonu sonucunda elde edilen ürünlerin (HT-13, HT-14, HT-

15) 600 °C'de kalsine edilen kaolinle yapılan deneylerle benzer sonuçlar gözlenmiştir.

600 °C'de 2 saat kalsine edilen kaolin örneğinin 1,25 gramının 4N, 25mL NaOH ile 105 °C'de 2,4 ve 12 saat reaksiyonu sonucunda sırasıyla Çizelge 3.3'de verileri görülen HT-10 ve Çizelge 3.10'da verileri görülen HT-16, HT-17 deney kodlu ürünler elde edilmiştir. Bu ürünlerin XRD çekimlerinden (Şekil 3.27, 3.41, 3.42) üç fazın, zeolit NaA, hidroksi sodalit, kuvars, varlığı görülmektedir. Zaman faktörü incelendiğinde hidrotermal reaksiyon süresinin 12 saate çıkarılmasıyla sadece kristallenmenin arttığı görülmüş olup, başka bir değişiklik gözlenmemiştir.

Katı/ sıvı oranının gerçekleşen reaksiyon üzerine etkisinin incelendiği deney sonuçları Çizelge 3.15'de görülmektedir. 600 °C'de 2 saat kalsine edilen kaolin örneğinin 1,25g, 2,5g, 5g ve 7,5g tartılarak 6N NaOH çözeltisi ile 105 °C'de 2 sa reaksiyona sokulması sonucunda HT-11, HT-26, HT-27, HT-28 deney kodlu ürünler elde edilmiştir. Bu ürünlerin X-ışınları toz difraksiyon desenleri (Şekil 3.28, 3.54, 3.55, 3.56) incelendiğinde HT-11, HT-26, HT-27 deney kodlu ürünlerde zeolit NaA oluşumuna rastlanırken, HT-28 deney kodlu üründe sadece hidroksi sodalit oluşumu gözlenmektedir.

4.6 Mikrodalga Yöntemle Gerçekleştirilen Deneyler

600 °C'de 2 saat kalsine edilen kaolin örneği 1.25 gram tartılarak hidrotermal koşullarda yapılan deneylerdeki gibi hazırlanan 4, 6 ve 8 N NaOH çözeltilerinin 25 mL'si ile sentez karışım hazırlanmıştır. 150mL'lik ağzı açık teflon kap içerisine alınan karışım mikrodalgada 2.45GHz'de çözelti ortamında 15 dakika reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ürünlere ait veriler Çizelge 3.16'da görülmektedir. Bu ürünlerin XRD çekimlerinden (Şekil 3.61, 3.62, 3.63, 3.64)NaOH konsantrasyonun 4 ve 6 N olduğu deneylerde kuvars kaldığı başka bir faz oluşumu olmadığı gözlenirken, 8N NaOH ile yapılan deneyde ise ilk kez bu çalışmada mikrodalga enerji ile bu yöntem kullanılarak hidroksi sodalit elde edilebileceği gösterilmiştir

Hidroksi sodalit zeolit eldesinde ara faz olma özelliği taşıdığından mikrodalga yöntemin yapılan ileriki çalışmalarda olumlu sonuçlar getireceğine inanmaktayız.

4.7 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntemle Gerçekleştirilen Deneyler

600 °C'de 2 saat kalsine edilen kaolin örneğinin 1,25 gramının 105 °C'de 2saat reaksiyon süresi boyunca 8 N 25mL NaOH ile hidrotermal olarak muamelesinin ardından alınan örnekler mikrodalgada 2.45GHz'de 10 dakika reaksiyona sokulmuştur. Aynı koşullarda hazırlanan diğer sentez karışımına ise başlangıçta NaOH yanında etilen diamin ilave edilmiş ve aynı şartlar altında önce hidrotermal reaksiyona sokulmuş ardından mikrodalga etkileşime maruz bırakılmıştır. Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlere ait bilgiler Çizelge 3.17'de görülmektedir. MDH-1 ve MDH-2 deney kodlu bu ürünlerin X-ışınları toz difraksiyon desenleri (Şekil 3.67-3.68) incelendiğinde her iki durumda da sadece hidroksi sodalit oluşumu tespit edilmiştir.

4.8 Sonuçlar

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmektedir:

1. Orijinal kaolin örneğinin 300, 500, 600 ve 800 °C'de 2 sa kalsinasyonu sonucunda orijinal kaolin kütlelerinde %0,27-%12,35 arasında bir ağırlık kaybı olduğu tespit edilmiştir.
2. Kaolin örneklerinin DTA-TG eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda 600 °C'de 2 saat süreyle kalsine edilen kaolinde metakaolin fazına dönüşüm olduğu görülmüştür. 552 °C'de görülen endotermik pik kaolin yapısındaki kimyasal suyun uzaklaşarak metakaolin fazının oluşumunu tanımlar.
3. Orijinal ve aktive kaolinlerin infrared spektrumları incelendiğinde 300 ve 500 °C'de kalsine edilen kaolinlerin infrared spektrumlarında orijinal kaolinin infrared

spektrumu ile aynı olduğu görülürken 600 ve 800 °C'de kalsine edilen kaolin örneklerinin infrared spektrumlarından farklı olduğu görülmüştür. Bu da DTA-TG eğrilerini destekler şekilde metakaolin oluşumuyla açıklanabilir. 600 ve 800 °C'de kalsine edilen kaolin örneklerinin infrared spektrumlarında görülen 798,83 cm⁻¹, 1084,14 cm⁻¹, 469,74 cm⁻¹ dalga sayılı pikler literatürde metakaolin için verilen piklerle uyumludur.

4. Çalışmada hidrotermal yöntem, mikrodalga enerji yöntemi ve mikrodalga destekli hidrotermal yöntem kullanılarak yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünlerin infrared spektrumlarının orijinal kaolinin ve kalsine kaolinlerin infrared spektrumundan farklı olduğu görülmüştür. Bu da deneyler sonucunda kaolinin yapısında değişmeler olduğunu gösterir.

5. Kalsine edilen ürünlerin katyon değişim kapasitelerinin ve yoğunluklarının kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

6. Hidrotermal yöntem kullanılarak yapılan deneylerde 300 ve 500 °C'de kalsine edilen kaolin kullanıldığı takdirde hidroksi sodalit oluşumu gözlenmiş, 600 ve 800 °C'de kalsine edilen kaolinlerle yapılan bazı deneylerde ise hidroksi sodalit oluşumu yanında zeolit NaA oluşumuna rastlanmıştır. 300 ve 500 °C'de kalsine edilen kaolinlerden zeolit NaA oluşmamasının nedeni, bu kalsinasyon sıcaklıklarında metakaolin oluşumunun gerçekleşmemesidir.

7. Ürünlerin hiçbirinde zeolit NaA tek faz olarak elde edilememiştir. Bunun nedeni ise deneylerde kullanılan kaolin örneğinin endüstriyel bir hammadde olması ve yapısında safsızlık olarak kuvars ve muskovit içermesidir.

8. Hidrotermal deneylerde konsantrasyonun artmasıyla birlikte kaolinin tamamen reaksiyona girdiği, düşük konsantrasyon değerlerinde ise ortamda reaksiyona girmeden kalan kaolin olduğu bulunmuştur.

9. Hidrotermal deneylerde reaksiyon süresinin 4 saatten 12 saate çıkarılmasıyla sadece kristallenmenin arttığı görülmüş, başka herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.
10. Katı/sıvı oranının çok düşük ve çok yüksek olması durumlarında sadece hidroksi sodalit oluşumu görülürken, oranın 2,5g/25 mL ve 5g/25 mL olduğu deneylerde hidroksi sodalit yanında zeolit NaA oluşumu da gözlenmiştir.
11. Mikrodalga yöntemle gerçekleştirilen deneylerde 600 °C'de 2 sa kalsine edilen kaolinle 8N NaOH çözeltisinin 15 dak reaksiyonu sonucunda hidroksi sodalit oluşumu tespit edilmiştir. Böylece hidrotermal olarak 2 saat süreyle gerçekleştirilebilen aynı reaksiyonun mikrodalga ile çok kısa sürede yapılabileceği gösterilmiştir.
12. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle yapılan deneylerde hidroksi sodalit oluşumu görülmüş ve etilen diamin ilavesinin herhangi bir değişmeye neden olmadığı gözlenmiştir

EK: A KAOLİN'İN JCPDS KARTI

<i>Kart No</i>	: 29-1488
<i>Kimyasal Formül</i>	: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
<i>Mineral İsmi</i>	: Alüminyum Silikat Hidroksit
<i>Rad.</i>	: Cu K α
<i>Dalga Boyu</i>	: 1,5418
<i>Sistem</i>	: Kübik
<i>a</i>	: 5,16

<i>d Å</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>
7,100	50	001
4,410	48	110
3,560	100	002
2,551	35	130
2,491	43	200
2,430	7	
2,375	30	003
2,327	61	113
2,200	8	201
1,980	18	221
1,888	11	042
1,787	12	004
1,679	25	150
1,665	34	204
1,540	7	114
1,488	72	060
1,455	12	330
1,430	7	005
1,378	8	062
1,309	8	204
1,284	6	402

EK: B HİDROKSİ SODALİTİN JCPDS KARTI

<i>Kart No</i>	: 11-0401
<i>Kimyasal Formül</i>	: Na ₄ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)
<i>Mineral İsmi</i>	: Sodyum Alüminyum Silikat Hidroksit
<i>Rad.</i>	: Cu K α
<i>Dalga Boyu</i>	: 1,5418
<i>Sistem</i>	: Kübik
<i>a</i>	: 8,874

<i>d Å</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>
6,280	33	110
4,440	18	200
3,970	3	210
3,630	72	211
3,130	4	220
2,810	56	310
2,560	82	222
2,370	33	321
2,090	100	411
1,989	7	420
1,888	7	332
1,814	43	422
1,737	60	510
1,623	5	521
1,573	50	440
1,523	51	530
1,480	53	600
1,439	54	611
1,402	9	620
1,371	57	541
1,337	59	622
1,308	10	631
1,281	10	444
1,208	65	721
1,187	11	642

EK: C ZEOLİT NaA'NIN JCPDS KARTI

<i>Kart No</i>	: 39-222
<i>Kimyasal Formül</i>	: $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$
<i>Mineral İsmi</i>	: Sodyum Alüminyum Silikat Hidrat
<i>Rad.</i>	: Cu K α
<i>Dalga Boyu</i>	: 1,5418
<i>Sistem</i>	: Kübik
<i>a</i>	: 24,61

<i>d Å</i>	<i>I/I₀</i>	<i>hkl</i>
12,305	999	200
8,701	540	220
7,104	254	222
5,503	178	420
5,023	13	422
4,350	33	440
4,160	23	531
4,102	261	600
3,891	7	620
3,710	463	622
3,413	113	640
3,289	433	642
3,076	5	800
2,984	476	644
2,900	90	660
2,751	94	840
2,685	19	842
2,623	346	664
2,512	69	844
2,461	34	1000
2,368	23	1022
2,247	21	1042
2,175	61	880
2,142	39	1044
2,110	36	1060

KAYNAKÇA

- [1] Nesse, W.D., Introduction of Mineralogy, Oxford University Press, 2000, 3-69,160-260.
- [2] Uz, B., Mineraller, Kristalografi-Mineraloji, 3. Baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul, 2003, 249-434.
- [3] Sarıkaya, Y., "Killerin Önemi ve Özellikleri", III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildiriler, (1987) 13.
- [4] Madencilik (Endüstriyel Hammaddeler: Toprak sanayii Hammaddeleri I) Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001.
- [5] Brindley, G.W., Proc. Int. Clay Conf., Amsterdam, (1982) 15.
- [6] Gruner, J.W., "The Crystal Structure of Kaolinite", Z. Krist., 38, (1932).
- [7] Demiral, F., Değişik Karakterli Organik Maddelerin Yöresel Kaolin, Albit ve Zeolit Mineralleri Üzerinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Teorilerine Uyarlılığının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Şubat 1996, Balıkesir.
- [8] Maegdefrau, E., Hofmann, U., Z. Krist., 98, (1941) 299.
- [9] Cronsted, A.F., 1756, On em obekant barg art, som kallas Zeolites, Akad, Handl. Stockholm, 17,120-123.
- [10] Chandrasekhar,S., Pramada, P.N., "Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin", *Journal of Porous Materials* 6,283-297 (1997).
- [11] Madencilik Endüstriyel Hammaddeler (Genel Endüstri Mineralleri) II Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001.
- [12] Gottardi, G., Galli, E., 1985, Natural Zeolites, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 409.
- [13] Schafthaul, K. F. E., Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad., 20:557, 569, 575, 592 (1845).
- [14] Morey, G. W. And Niggli, P., "The Hydrothermal Formation of Silicates", A Review., *J. Am. Chem. Soc.*, 35:1086-1130(1913).
- [15] Baykal, A., "Synthesis and Chracterization of Alkaline Earth and Rare Earth Borophosphate Compounds", Ph. D. Thesis, METU Ankara, 1999.

- [16] Xu X., Yang W., Liu J., Lin L., “Synthesis of NaA zeolite membrane by microwave heating”, *Separation and Purification Technology*, **25** (2001) 241–249.
- [17] Yıldız, K., Alp, A., “Metalurjik proseslerde Mikrodalga Kullanımı”, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, SAKARYA.
- [18] Rao, K.J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., and Ramakrishnan, P.A., *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 882-895.
- [19] Termal Analiz Teknikleri, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir (2002).
- [20] Skoog, D.A., Holler, F.J., Niemann, T.A., “Principles of Instrumental Analysis” Fifth Edition.
- [21] Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Kimya Teknolojileri Enstitüsü DTA/TGA Uygulamaları, Gebze/Kocaeli (2002).
- [22] Cebe, M., “Atom ve Molekül Kimyası (Kuantum Kimyası) (Genişletilmiş II. Baskı)” Uludağ Üniversitesi Basımevi Bursa, 1998.
- [23] Cullity, B., D., “X-Işınlarının Difraksiyonu”, Çeviri: Prof. Dr. Ali SÜMER, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu, 1966.
- [24] Bauer, A., Velde, B., Berger, G., “Kaolinite transformation in high molar KOH solutions” *Applied Geochemistry*, Vol. **13**, No.5, pp. 619-629, 1998.
- [25] Ghobarkar, H., Schäf, O., “Hydrothermal synthesis of laumontite, a zeolite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **23** (1998) 55-60.
- [26] Markovic, S., Dondur, V., Dimitrijevic, R., “FTIR spectroscopy of framework aluminosilicate structures: carnegieite and pure sodium nepheline”, *Journal of Molecular Structure*, **654** (2003), 223-234.
- [27] Hassan, M., S., Ismail, I., S., Ibrahim, I., A., “Synthesis of zeolite Al Na from low grade Kalabsha Kaolin”, *Erzmetall* **55** (2002) Nr. 9.
- [28] Somani, R., S., Moza, P., Pandya, V., P., “Zeolitization of Kaolinite Mineral to Prepare Detergent Grade Zeolite A”, *Indian Journal of Technology*, Vol. **25**, August 1987, pp.373-374
- [29] Slangen, P.M., Jansen, J.C., Bekkum, H.V., “The Effect of Ageing on the microwave Synthesis of zeolite NaA”, *Microporous Materials*, **9** (1997) 259-265.
- [30] Rao, K., J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P., A., “Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves”, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 882-895.

- [31] Boukadir, D., Bettahar, N., Derriche, Z., "Etude De La Synthèse Des Zeolites 4A Et HS a Partir De Produits Naturels", *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2002, **27**(4),pp.1-13.
- [32] Temuujin, J., Okada, K., MacKenzie, K., J., D., "Zeolite formation by hydrothermal treatment of waste solution from selectively leached kaolinite", *Materials Letters*, **52** (2002) 91-95.
- [33] Chandrasekhar, S., Raghavan, P., Sebastian, G., Damodaran, A., D., "Brightness improvement studies on 'kaolin based' zeolite 4A", *Applied Clay Science*, **12**(1997) 221-231.
- [34] Souza, G., P., Sanchez, R., Holanda, J., N., F., "Thermal and Structural Characterization of Brazilian South-Eastern Kaolinitic Clays", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. **73** (2003) 293-305.
- [35] Gualtieri, A., Norby, P., Artioli, G., Hanson, J., "Kinetics of Formation of Zeolite Na-A [LTA] from Natural Kaolinites", *Phys. Chem. Minerals*, **24**:191-199, 1997.
- [36] Doğan, M. , "Cumaovası Perliti'nin Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", Yük.Lis. Tezi, Temmuz-1997, Balıkesir.
- [37] Heller-Kallai L., Lapidés I., "Thermal Reactions of Kaolinite with Potassium Carbonate", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **71**(2003) 689-698.
- [38] Johnston, C., T., Bish, D., L., Eckert, J., Brown, L., A., "Infrared and Inelastic Neutron Scattering Study of the 1.03- and 0.95- nm Kaolinite Hydrazine Intercalation Complexes", *J.Phys. Chem. B* 2000, **104**, 8080-8088
- [39] Lin, J., Siddiqui, J., A., Ottenbrite, R., M., "Surface Modification of Inorganic Oxide Particles With Silane Coupling Agent and Organic Dyes", *Polimers for Advanced Technologies*, **12**, 285-292 (2001)
- [40] Yariv S., Lapidés I., "Thermal Intercalation of Alkali Halides into Kaolinite", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **56**(1999) 865-884.
- [41] Demortier, A., Gobeltz, N., Lelieur, J., P., Duhayon, C., "Infrared Evidence for The Formation of an Intermediate Compound During The Synthesis of Zeolite Na-A from Metakaolin", *International Journal of Inorganic Materials*, **1** (1999) 129-134
- [42] Saraswathy, G., Pal, S., Rose, C., Sastry, T., P., "A Novel Bio-Inorganic Bone Implant containing Deglued Bone, Chitosan and Gelatine", *Bull. Mater. Sci.*, Vol. **24** No:4, August 2001, pp 415-420