

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

HİDROTERMAL YÖNTEMLERLE KAOLİN'İN
DEKOMPOZİSYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
169881

Zürriye YILMAZ

Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından desteklenmiştir

Balıkesir, Temmuz-2004

749887

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

HİDROTERMAL İŞLEMLERLE KAOLİN'İN
DEKOMPOZİSYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zürriye YILMAZ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahir ALKAN

Sınav Tarihi : 20.07.2004

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mahir ALKAN

Yrd. Doç. Dr. Derya KARA

Yrd. Doç. Dr. Hakan KÖÇKAR

Balıkesir, Temmuz-2004

ÖZ

HİDROTERMAL YÖNTEMLERLE KAOLİN'İN DEKOMPOZİSYONU

Zürriye YILMAZ

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

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

Balıkesir, 2004

Endüstriyel minerallerin çeşitli sanayi dallarında uygulamaları artmakta ve bilim adamları bu materyaller üzerinde çalışmalarını yoğun bir şekilde sürdürmektedirler. Bir endüstriyel mineral olan kaolin seramik, kağıt, plastik ve lastik endüstrilerinin ana hammaddelerinden biridir.

Kaolinin hidrotermal işlemler ile bileşimi değiştirilmiş ve oluşan ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada kullanılan kaolin öğütme, eleme ve kurutma gibi bazı fiziksel işlemlerden geçirildikten sonra, kalsinasyon olarak bilinen termal işlem ile yüksek sıcaklıklarda aktif hale getirilmiştir. Aktifleştirilmiş olan kaolin farklı denemeler için farklı katı/sıvı oranı, NaOH derişimi ve reaksiyon sıcaklığında hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünler, X-ışınları toz difraksiyon desenleri(XRD) ve infrared (IR) spektrumları ile analiz ve karakterize edildi.

Elde edilen ürünler karakterize edildiğinde, 600 °C'de yapılan kalsinasyon işleminin reaksiyon için önemli bir nokta olduğu ve metakaolin dolarak adlandırılan reaktif bir maddenin oluştuğu bulunmuştur.

600 °C'de kalsine edilmiş kaolin örnekleri hidrotermal işlemlere tabi tutulduğunda, belli reaksiyon koşullarında zeolit NaA ve hidroksi sodalit oluştuğu belirlenmiştir.

Bu işlemlerin yanı sıra kaolinin ve kalsine örneklerin yoğunlukları ve katyon değişim kapasiteleri belirlenmiştir.

Ayrıca bu çalışmada mikrodalga enerji kullanılarak bazı denemeler yapılmıştır. Mikrodalga enerji kullanıldığında elde edilen ürün, zeolit NaA oluşumunda bir ara faz olan hidroksi sodalittir. Gelecekte yapılacak olan çalışmalarda, farklı denemeler yapıldığında hedeflenen zeolit NaA'ya mikrodalga enerji kullanılarak ulaşılması umulmaktadır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER : Kaolin, Hidrotermal Yöntem, Zeolit NaA, Hidroksi Sodalit, Mikrodalga Enerji, X-Işınları Kırınımı

ABSTRACT

DECOMPOSITION OF KAOLIN BY HYDROTHERMAL METHODS

Zürriye YILMAZ

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

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

Balıkesir, 2004

Applications of the industrial minerals in the various branches of industry have increased and studies has been continuing intensely on these materials. Kaolin, an industrial mineral, is one of the main raw materials of ceramic, paper, plastic and rubber industries.

Kaolin has been decomposed with hydrothermal treatments and obtained products have been characterized. Kaolin used in the work was activated at high temperatures with thermal treatment known as calcination after grinding, sieving and drying. Activated kaolin was subjected to hydrothermal treatment with different solid/liquid ratios, NaOH concentration and reaction temperature in the experiments. Obtained products after reaction were analyzed and characterized by x-ray diffraction (XRD) and IR spectra.

It has ben found that calcination at 600 °C is very important for the reaction and forms a reactive material called metakaolinite .

If kaolin calcined 600 °C is subjected to hydrothermal treatment in certain reaction conditions, Zeolit NaA and hydroxy sodalite can be obtained.

Densities and cation exchange capacities of original and calcined kaolins were also determined.

Besides, some experiments were carried out using microwave energy and it was seen that obtained products are hydroxy sodalite which is an interphase in the formation of zeolite NaA. In the future studies it has been hoped that zeolit NaA can be obtained using microwave energy at different reaction conditions.

KEY WORDS : Kaolin, Hydrothermal Method, Zeolite NaA, Hydroxy Sodalite, Microwave Energy, X-Rays Diffraction.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER	i
ABSTRACT, KEYWORDS	iii
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖNSÖZ	xv
1.GİRİŞ	1
1.1 Kil	1
1.2 Kilin Mineral Yapısı	1
1.3 Kilin Fiziksel Özellikleri	3
1.4 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	4
1.5 Bazı Kil Minerallerinin Formülleri	5
1.6 Kaolin	7
1.7 Kaolinin Mineral Yapısı	7
1.8 Kaolinin Mineralojik Oluşumu	8
1.9 Kaolinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
1.10 Kaolinin Diğer Kil Minerallerinden Farkı	9
1.11 Kil Minerallerinin Isıl Davranışları	10
1.12 Kaolinin Kullanım Alanları	12
1.13 Zeolit	13
1.14 Zeolitın Yapısı	14
1.15 Zeolitın Kullanım Alanları	16
1.16 İnorganik Sentez Yöntemleri	17

1.16.1 Hidrotermal Sentez	17
1.17.2 Mikrodalga Enerji	18
1.17 Literatür Özeti	20
1.18 Termal Analiz	24
1.18.1 Termogravimetrik analiz (TGA)	24
1.18.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	25
1.18.3 DTA Eğrisinin Değerlendirilmesi	26
1.19 X-Işınlari	27
1.19.1 Difraksiyon	27
1.19.2 X-Işınlari ile Kalitatif Analiz	30
1.20 Kızıl Ötesi Işınlari (IR)	31
1.20.1 IR Spektrometrisinin Uygulamaları	32
1.20.2 Kalitatif Analiz	33
1.21 Çalışmanın Amacı	35
2. MATERYAL VE YÖNTEM	36
2.1 Numunelerin Temini	36
2.2 Numunelere Uygulanan Fiziksel Ön-İşlemler	36
2.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
2.4 Kullanılan Cihazlar	37
2.5 Yöntem	37
2.5.1 Termal Aktivasyon	37
2.5.2 Hidrotermal Yöntem	38
2.5.3 Mikrodalga Enerji Yöntemi	39
2.5.4 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem	39
2.5.5 Katyon Değişim Kapasitesi	40
2.5.6 Kaolin Yoğunluğunun Belirlenmesi	43
3. BULGULAR	44
3.1 Termal Aktivasyon	44
3.2 Hidrotermal Sentez Yöntemi	49

3.2.1 NaOH Konsantrasyonunun Değişimi	49
3.2.1.1 NaOH Konsantrasyonunun Değişimi ile Elde Edilen Ürönlere Ait İnfrared Spektrumları	50
3.2.1.2 NaOH Konsantrasyonunun Değişimi ile Elde Edilen Ürönlere Ait XRD Desenleri	57
3.2.1.3 NaOH Konsantrasyonunun Değişimi ile Elde Edilen Ürünlerin XRD Verileri	62
3.2.2 Reaksiyon Sıcaklığının Değişimi	69
3.2.2.1 Reaksiyon Sıcaklığı Değişimi ile Elde Edilen Ürönlere Ait İnfrared Spektrumları	70
3.2.2.2 Reaksiyon Sıcaklığı Değişimi ile Elde Edilen Ürönlere Ait XRD Desenleri	73
3.2.3 Katı/Sıvı Oranının Değişimi	75
3.2.3.1 Katı/Sıvı Oranı Değişimi ile Elde Edilen Ürönlere Ait İnfrared Spektrumları	76
3.2.3.2 Katı/Sıvı Oranı Değişimi ile Elde Edilen Ürönlere Ait XRD Desenleri	78
3.2.4 Etilen Diamin İlavesinin Etkisi	80
3.2.4.1 Etilen Diamin İlavesi İle Elde Edilen Ürünlerin IR Spektrumları	81
3.2.4.2 Etilen Diamin İlavesi İle Elde Edilen Ürünlerin XRD Desenleri	82
3.2.5 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Sentez Yöntemi	83
3.2.5.1 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Sentez Yönteminde Elde Edilen Ürünlerin İnfrared Spektrumları	84
3.2.5.2 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Sentez Yönteminde Elde Edilen Ürünlerin XRD Desenleri	85
3.2.6 Mikrodalga Enerji Yöntemi ile Elde Edilen Bulgular	86
3.2.6.1 Mikrodalga Enerji Yöntemi İle Yapılan Deneylerde Elde Edilen Ürünlerin İnfrared Spektrumları	87
3.2.6.1 Mikrodalga Enerji Yöntemi İle Yapılan Deneylerde Elde Edilen Ürünlerin XRD Desenleri	88
3.2.6 Katyon Değişim Kapasitesi ve Yoğunluk Ölçüm Bulguları	90
4. SONUÇ ve TARTIşMA	91

4.1 Kaolin Örneklerinin ve Ürünlerin İnfrared Spektrumlarının ve DTA/TG Çekimlerinin Değerlendirilmesi	91
4.2 Kaolinin XRD Deseninin Değerlendirilmesi	94
4.3 NaOH Konsantrasyonunun Değişiminin Etkisi	95
4.4 Reaksiyon Sıcaklığı Değişiminin Değerlendirilmesi	98
4.6 Katı/Sıvı Oranı Değişiminin Değerlendirilmesi	98
4.7 Mikrodalga Enerji Kullanılarak Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi	98
4.8 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem	99
4.9 Etilen Diamin İlavesinin Etkisi	99
4.9 Katyon Değişim Kapasitesi ve Yoğunluk	102
4.10 Sonuçlar	103
4.10.1 Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi	103
4.10.2 NaOH Konsantrasyonunun Etkisi	103
4.10.3 Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	104
4.10.4 Katı/Sıvı Oranının Etkisi	104
4.10.5 Mikrodalga Enerjinin Etkisi	105
4.10.6 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntemin Etkisi	105
4.10.7 Etilen Diamin İlavesinin Etkisi	106
4.10.8 Katyon Değişim Kapasitesi	106
4.10.9 Yoğunluk	106
5. KAYNAKÇA	107

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	Bir tetrahedral tabakanın görünüşü	2
1.2	Bir oktahedral tabakanın görünüşü	3
1.3	Kil minerallerinin sınıflandırılması	4
1.4	Kaolin mineralinin birim hücresi	7
1.5	Kaolinin sıcaklık karşısında gösterdiği faz değişimi	11
1.6	Zeolitin kristal yapısı	14
1.7	Elektromanyetik spektrumda mikrodalga bölge	19
1.8	X-ışınının bir kristalden kırınımı	29
2.1	Orijinal kaolin örneğinin X-Işını Toz Difraksiyon Deseni	36
2.2	Katyon Değişim Kapasitesinin Belirlenmesinde Kullanılan Düzenek	41
3.1	Orijinal ve Kalsine Kaolin Örneklerinin İnfrared Spektrumları	45
3.2	Orjinal Kaolin Numunesinin DTA/TG Çekim Grafiği	46
3.3	400 °C/2sa Kalsine Örneğin DTA/TG Eğrisi	46
3.4	500 °C/2sa Kalsine Örneğin DTA/TG Eğrisi	47
3.5	600 °C/2sa Kalsine Örneğin DTA/TG Eğrisi	47
3.6	700 °C/2sa Kalsine Örneğin DTA/TG Eğrisi	48
3.7	HT-1'in İnfrared Spektrumu	50
3.8	HT-2'nin İnfrared Spektrumu	50
3.9	HT-3'ün İnfrared Spektrumu	51
3.10	HT-4'ün İnfrared Spektrumu	51
3.11	HT-5'in İnfrared Spektrumu	52
3.12	HT-6'nın İnfrared Spektrumu	52
3.13	HT-7'nin İnfrared Spektrumu	53
3.14	HT-8'in İnfrared Spektrumu	53
3.15	HT-9'un İnfrared Spektrumu	54
3.16	HT-10'un İnfrared Spektrumu	54

3.17	HT-11'in İnfrared Spektrumu	55
3.18	HT-12'nin İnfrared Spektrumu	55
3.19	HT-13'ün İnfrared Spektrumu	56
3.20	HT-14'ün İnfrared Spektrumu	56
3.21	HT-2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	57
3.22	HT-3'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	57
3.23	HT-4'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	58
3.24	HT-5'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	58
3.25	HT-6'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	59
3.26	HT-10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	59
3.27	HT-11'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	60
3.28	HT-12'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	60
3.29	HT-13'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	61
3.30	HT-14'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	61
3.31	HT-15'in İnfrared Spektrumu	70
3.32	HT-16'nın İnfrared Spektrumu	70
3.33	HT-17'nin İnfrared Spektrumu	71
3.34	HT-18'in İnfrared Spektrumu	71
3.35	HT-19'un İnfrared Spektrumu	72
3.36	HT-20'nin İnfrared Spektrumu	72
3.37	HT-15'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	73
3.38	HT-16'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	74
3.39	HT-17'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	74
3.40	HT-21'in İnfrared Spektrumu	76
3.41	HT-22'nin İnfrared Spektrumu	77
3.42	HT-23'ün İnfrared Spektrumu	77
3.43	HT-21'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	78
3.44	HT-22'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	79
3.45	HT-23'ün X-Işınları Toz difraksiyon Deseni	79
3.46	HT-24'ün İnfrared Spektrumu	80
3.47	HT-24'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	81
3.48	HT-MD-1'in İnfrared Spektrumu	83
3.49	HT-MD-2'nin İnfrared Spektrumu	83

3.50	HT-MD-1'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	84
3.51	HT-MD-2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	84
3.52	MD-1'in İnfrared Spektrumu	86
3.53	MD-2'nin İnfrared Spektrumu	86
3.54	MD-3'ün İnfrared Spektrumu	87
3.55	MD-1'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	87
3.56	MD-2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	88
3.57	MD-3'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	88
4.1	Zeolit NaA'nın İnfrared Spektrumu	95
4.2	Zeolit NaA'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni	102



ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Cizelge No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	İşletilebilir nitelikte olan doğal zeolit çeşitleri	13
1.2	İnfrared Spektral Bölgeler	32
1.3	İnfrared Spektrometrinin Önemli Uygulamaları	32
1.4	Bazı organik grupların grup frekansları	34
2.1	Çalışmada kullanılan kaolinin kimyasal bileşimi	36
2.2	Hidrotermal Yöntemde Kullanılan Parametreler ve Değerleri	38
2.3	İndikatör çözeltilerinin hazırlanışı	42
3.1	Termal aktivasyon işlemi ile elde edilen bulgular	44
3.2	NaOH konsantrasyonunun değişimine ait deneysel bulgular	49
3.3	HT-3'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	62
3.4	HT-4'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	63
3.5	HT-5'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	64
3.6	HT-10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	65
3.7	HT-11'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	66
3.8	HT-13'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	67
3.9	HT-14'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri	68
3.10	Reaksiyon sıcaklığının değişimine ait deneysel bulgular	69
3.11	Katı/sıvı oranının değişimi ile elde edilen deneysel bulgular	75
3.12	Etilen Diamin İlavesinin Reaksiyona Etkisine Ait Deneysel Bulgular	80
3.13	Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yönteme Ait Deneysel Bulgular	82
3.14	Mikrodalga Enerji yöntemi ile elde edilen deneysel bulgular	85

3.15	Kalsine edilmiş ve orjinal kaolin örneklerinin yoğunluk ve KDK ölçüm bulguları	89
4.1	Kaolin ve Metakaolin İçin Titreşim Frekansları	93
4.2	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Kaolinit) (JCPDS Kart No:09-0419) 'ün JCPDS Kartı	96
4.3	$Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384} \cdot 216H_2O$ (Zeolit NaA) (JCPDS Kart No:39-222)'in JCPDS Kartı	100
4.4	$Na_4Al_3Si_3O_{12}(OH)$ (Hidroksi Sodalit) (JCPDS Kart No:11-0401) 'in JCPDS Kartı	101



ÖNSÖZ

Dinamikliğiyle bana örnek olan, beni bir bilim insanının yanı sıra bir eğitimci olarak yetiştiren, tüm varlığı ve içtenliğiyle bana gerçek bir danışman olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mahir ALKAN'a,

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Halil GÜLER'e,

Eğitimim boyunca maddi ve manevi yönden beni daima destekleyen, manevi annem ve babam şükran şAHİN ve Ali İhsan şAHİN'e,

Beni uzaklardan da olsa yalnız bırakmayıp en samimi ve gerekli yardımlarını gördüğüm sevgili Ailem'e,

Deneylerimin XRD ve DTA/TG analizleri için laboratuvar imkanlarını esirgemeyen KALEMADEN End.Ham.San ve Tic. A.ř. ve Çanakkale Seramik Fabrikaları Personeli'ne sonsuz teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunuyorum.

Balıkesir, 2004

Zürriye YILMAZ

1. GİRİŞ

1.1 Kil

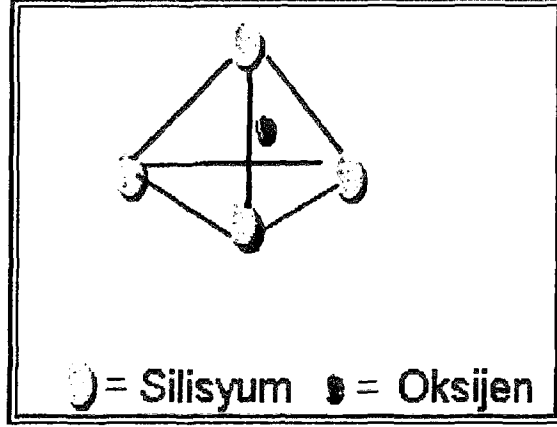
Kil mineralleri ince tanecikli doğal materyallerdir. Bu materyaller silika, alumina ve sudan oluşan silikatlardır. Hatta bu minerallerin içerisinde ihmal edilmeyecek miktarlarda demir ve alkali oksitleri de bulunur. Killer birkaç farklı mineralden oluştukları gibi tek mineral olarak da bünyede toplanabilirler [1]. Wentworth 1922'de tane büyüklüğü 1/256 mm'den daha küçük olan taneciklere kil denilmesini teklif etmiştir. [2] Kil terimi bir oluşumu belirtmez. Kil terimi hem hidrotermal faaliyetin sebep olduğu bozunma ürünleri için, hem de sedimentasyon yoluyla çökelmiş malzemeler için kullanılır [3]. Kilin kristal mineral parçacıklardan oluştuğu 1930 yılında Fry ve Hendricks tarafından X-ışını fotoğrafları yardımıyla kanıtlanmıştır [4].

1.2 Kilin Mineral Yapısı

Yapılan araştırmalarda killerin bünyesindeki oksijen atomları ve hidroksil gruplarının yuvarlak küreciklerden oluşan bir paket halinde bir araya geldiği anlaşılmıştır. Bu paketler Si, Al, O, (OH), Mg ve Fe içeren düzgün paralel tabakalardan oluşur. Tabakaları birbirine bağlayan kuvvetler oldukça zayıftır. Bu tabakalar, içerisinde yerleşmiş olan atomlara göre elektriksel olarak nötr ya da yüklü olabilir [5].

Kil mineralleri tabaka yapısına göre iki tabakalı, üç tabakalı ve karışık tipte olabilir. İki tabakalı kil minerallerinde birim hücre bir oktahedral ve bir tetrahedral katmandan oluşurken, üç tabakalı kil minerallerinde iki tetrahedral ve bir oktahedral katmandan oluşur. Karışık tipte olanlarda ise oktahedral ve tetrahedral katman sayısı farklı olabilir [6].

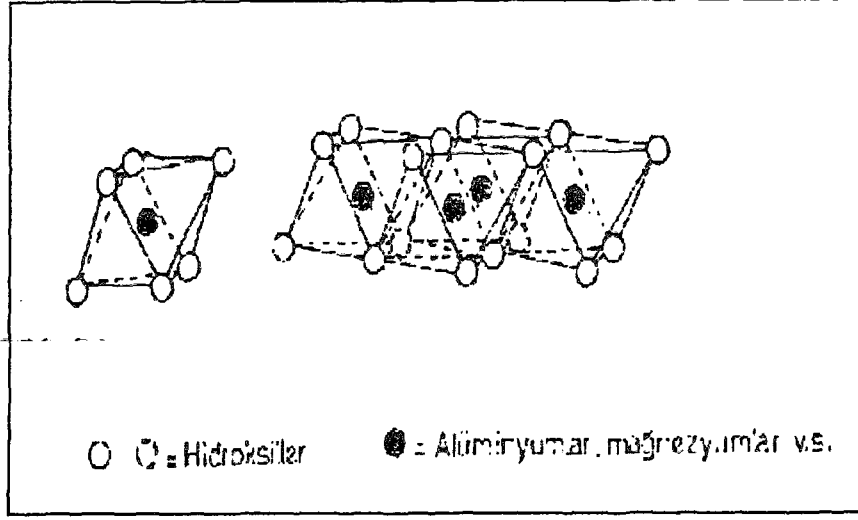
Bu tabakalardan oluşan birim hücrenin kalınlığı her kil minerali için farklıdır. Kaolinit için bu kalınlık 7,2 Å, Halloysit için 10,1 Å, Muskovit için 10,0 Å, Montmorillonit için 15,0 Å ve Klorit için 14,1 Å değerindedir [5].



Şekil 1.1 Bir tetrahedral tabakanın görünüşü

Bir tetrahedral tabakada köşelerde dört oksijen, ortada ise bir silisyum atomu bulunur (Şekil 1.1). Tetrahedral ve oktahedral tabakaların bir araya gelmesiyle de iki ve üç tabakalı killer oluşmuştur. Her tabaka bir yanı ile SiO_2 -tetrahedraline ve diğer yanı ile Al_2O_3 oktahedraline nonsimetrik. Oktaeder tabakanın hidroksil grupları, yanındaki tetrahedral tabakanın oksijenlerine bağlıdır (Şekil 1.2). Oktahedral tabakalarda hidroksil grupları arasında Al bulunurken, tetrahedral tabakalarda oksijen atomları arasında silisyum atomu bulunur [5].

Kil mineralleri esas olarak alümina hidro silikattır. Bazı silikatlarda Al yerini tamamen veya kısmen Fe ve Mg'a bırakır. Oktahedral ve tetrahedral bölgelerde bulunan iyonların sayısı ve türüne göre, genel kil mineralleri gruplandırması yapılır. Kil mineralleri içerisindeki alkaliler ise esas mineral olarak bulunurlar. Killerin içerisinde kil minerallerine ilaveten kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi kil olmayan mineraller de bulunur. Ayrıca kil mineralleri organik maddeler ve suda çözünebilen tuzlar da ihtiva edebilir [6].



Şekil 1.2 Bir oktahedral tabakanın görünüşü

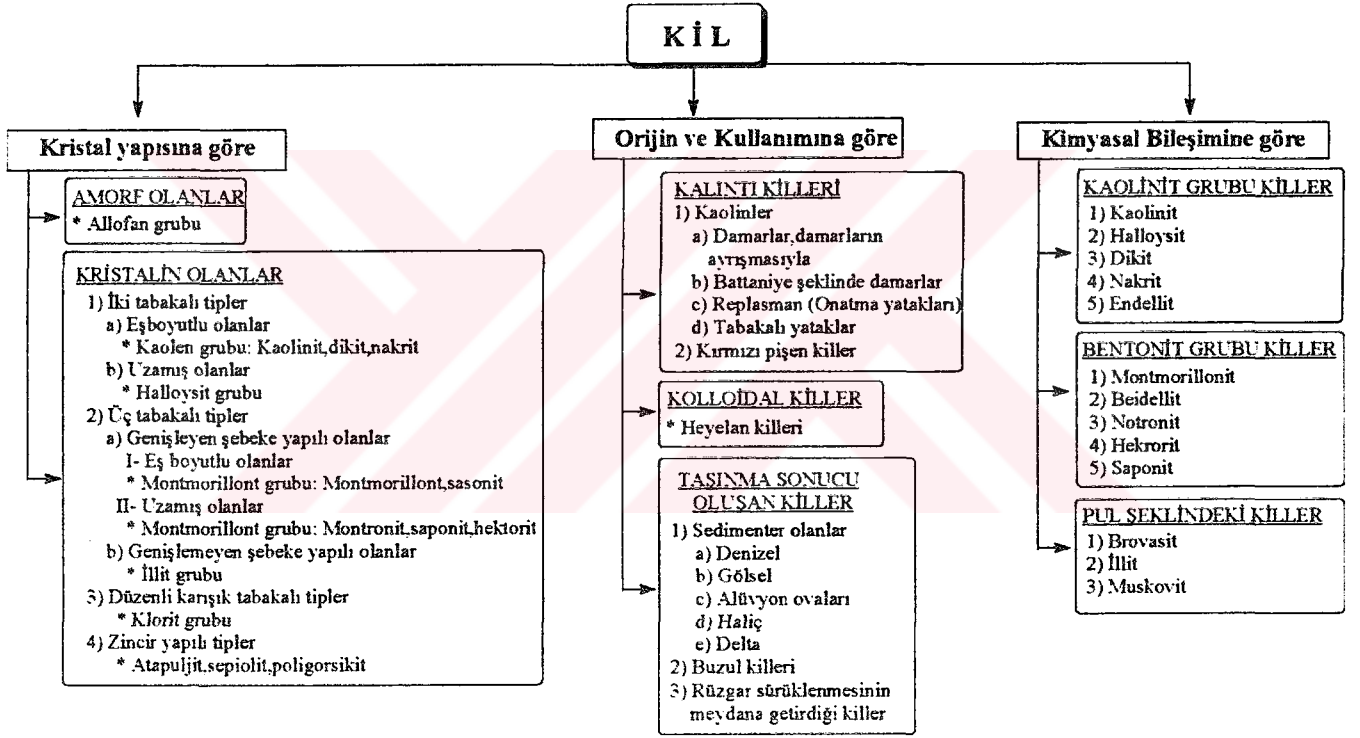
1.3 Kilin Fiziksel Özellikleri

Yeryüzünde bilinen binlerce mineral içerisinde plastisite özelliği gösteren tek mineral kil mineralidir. Bu özelliğinden dolayı sanayide geniş ölçüde kullanılabilme olanağı doğmuştur. Ancak kil mineralini hammadde olarak kullanan üreticiler için kimyasal bileşim değerleri çok önemlidir. Bu yüzden alumina, silika, demir ve titanyum oksitleri, alkaliler ve kristal suyunun kaybı anlamına gelen kızdırma kaybını ve hatta bazı durumlarda kalsiyum ve magnezyum oksitlerin bileşim yüzdelerini kontrol ederler [7].

Killerin plastisite özelliği azaltılıp çoğaltılabilir. Genel olarak plastisite suyu % 15' ten az, % 40'tan fazla olamaz. Killer plastik olmayan mineral türlerini de ihtiva ederler. Genelde plastik olanlar kaolinit ve montmorillonit gruplarıdır. Plastik olmayan kil mineralleri ise kalsit, kuvarsit ve mika grubu içerikli minerallerdir. Plastisite özelliği gösteren killer, ateşe dayanıklılık karakterine sahiptir. Diğer killer ise genellikle eritken özelliindedir [8].

1.4 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil minerallerini genel olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür [6]:



Şekil 1.3 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Killer, yukarıdaki sınıflandırmanın dışında elektron mikroskobu fotoğraflarına göre de sınıflandırılırlar. Fakat bazı yazarlar bunu sınıflandırmadan ziyade gruplandırma olarak değerlendirmişlerdir. Bu gruplandırmada killer 4 grupta toplanmıştır :

Kaolin grubu: Kaolinit, Halloysit, Allofan, Dikit

Serpantin grubu: Krizotil, Antigorit, Pikrolit, Yemstone

İllit grubu: İllit, Glakonit

Montmorillonit grubu: Montmorillonit, Heklorit, Atapuljit, Sepiolit

1.5 Bazı Kil Minerallerinin Formülleri

Bazı kil minerallerinin formülleri aşağıda verilmiştir [9]:

Kaolin: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Halloysit: $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$

Dikit: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Nakrit: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

Endellit: $Al_4Si_4O_{10}(OH)_3 \cdot 4H_2O$

Montmorillonit: $Al_{2-x}Mg_xSi_4O_{10}(OH)_2$

Beidellit: $Al_2Si_{4-y}Al_yO_{10}(OH)_2$

Notronit: $(\text{Fe,Al})_2 \text{Si}_{4-y} \text{Al}_y \text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Hekronit: $\text{Mg}_{3-x} \text{Li}_x \text{Si}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Saponit: $\text{Mg}_{3-x} \text{Al}_x \text{Si}_{4-y} \text{Al}_y \text{O}_{10}(\text{OH})_2$

İllit: $\text{KAl}_2 \text{Si}_3 \text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$

Muskovit: $\text{KAl}_2 \text{Si}_3 \text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$

Sepiolit : $\text{H}_6 \text{Mg}_8 \text{Si}_{12} \text{O}_{30} (\text{OH})_{10} 6\text{H}_2\text{O}$

Poligorsikit : $\text{Si}_8 \text{Mg}_5 \text{O}_{20} (\text{OH}_2)_4 4\text{H}_2\text{O}$

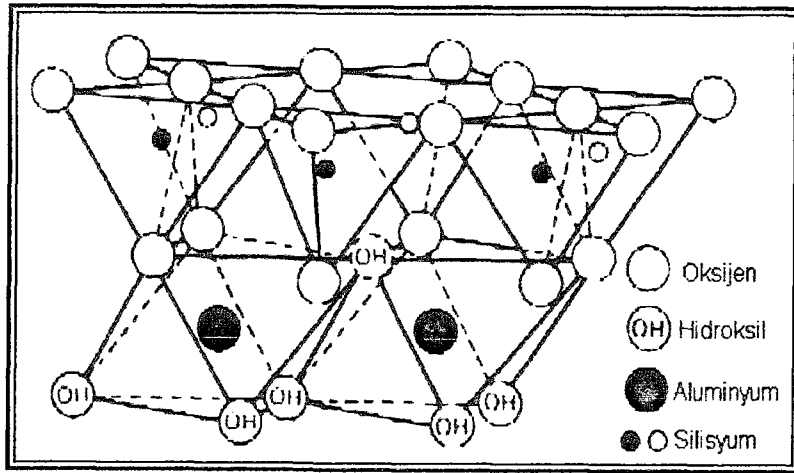
Klorit : $(\text{Mg,Fe,Al})_6 (\text{Al,Si})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$

1.6 Kaolin

Bir kil minerali olan kaolin, tarih sürecinde ilk defa seramiklerde kullanılmıştır ve hala en iyi bilinen kullanım alanı seramik endüstrisidir. Ancak seramik endüstrisinin yanı sıra kağıt, plastik gibi diğer pek çok endüstride de kullanılmaktadır. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ kimyasal formülüne sahip olup, toplam molekül ağırlığı 258 g/mol'dür. Feldspat kayaçlarına etki eden bazı organik asitlerin, kayacda gerçekleştirdiği değişimler kaolin mineralinin oluşumunu sağlar. Doğadan çıkarılan kaolin minerali saf bir kayaç olarak elde edilmez, bazı fiziksel işlemlerden geçtikten sonra kullanıma sunulur. Ancak yine de bünye içerisinde bazı mineraller ile birlikte bulunur [6].

1.7 Kaolinin Mineral Yapısı

Bir tetrahedral ve bir oktahedral tabakanın birleşmesiyle oluşan birim hücrelerin bir araya gelmesi ile kaolin minerali oluşur. Bu anlamda kristal yapısına göre kaolin 1:1 yani iki tabakalı kil mineralleri grubuna girer. Tetrahedral ve oktahedral katmanlar birbirlerine hidrojen bağlarıyla bağlıdırlar [5].

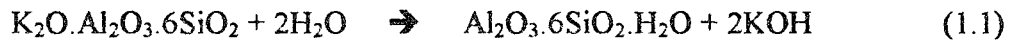


Şekil 1.4 Kaolin mineralinin birim hücresi

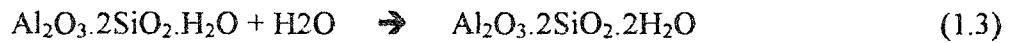
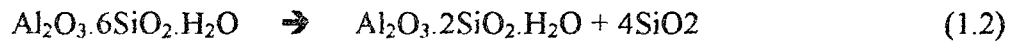
Bir kaolin birim hücrenin kalınlığı yaklaşık 7.15 Å'dır. Silisyum ve alüminyumdan oluşan küçük katyonlar oksijen ve hidroksilden oluşan büyük katyonlar ile çevrilidir. Si⁴⁺ iyonları tetrahedral grubun dört oksijeni ile, Al³⁺ iyonları ise oktahedral grubun altı oksijen iyonu ve hidroksil grupları ile çevrilidir. Yani tetrahedral tabaka Si-O ağına sahip iken, oktahedral tabaka Al-O-OH ağına sahiptir. Birim hücrenin bileşimi 2[Al₂Si₂O₅(OH)₄] olarak belirlenir. Ancak şunu kesinlikle belirtmek gerekir ki, su molekülleri yapı içerisinde yer almaz ve ısı işleme tabi tutulduğunda yapıda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda yapısından su uzaklaşır [5].

1.8 Kaolinin Mineralojik Oluşumu [10]

Kaolinin oluştuğu ana kayaç kompleks alumina silikatlardan meydana gelmektedir. Oluşumu meydana getiren alumina silikatlar aşınma sırasında hidroliz olmaktadır. Hidroliz olayında alkali ve toprak alkali iyonlar çözünür, tuzları oluşturarak yatak oluşumundan uzaklaşırlar. Kalan, alüminyum silikat ve düzgün yapılı SiO₂'dir. Kaolinit (= kil cevheri) oluşum aşamaları şu şekilde formülize edilebilir:



Feldspat



Kaolinit

Sulu bir alumina silikat olan kaolinit, mineralojik olarak Al₂[Si₂O₅](OH)₄ grubundan meydana gelir.

1.9 Kaolinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kaolinit yaprakçıkları tam elastik olmamakla birlikte bükülebilir özelliktedirler. Mohs sertliğine göre 2-3 civarında sertlikte olup, boyları 1000-5000 Å, kalınlıkları ise 200 Å 'dır. Ham olarak % 39,50 Al₂O₃, %46,55 SiO₂, % 13,95 H₂O içerir. Pişme sırasında H₂O uçarak % 13,95 ' lik ateş zayıyatını oluşturur. Pişme sonucunda geri kalan Al₂O₃.2SiO₂ ' nin molekül ağırlığı 222 g/mol olup % 45,90 Al₂O₃ ve % 54,10 SiO₂ içerir. Sertliği 1-2 Mohs olan Halloysit, diğer kil minerallerinin yaprak yapısına karşılık çubuk ve boru görümlü yapıya sahiptir. Çubuk yapıli taneciklerin çapları 400-700 Å arasında dır [10].

1.10 Kaolinin Diğer Kil Minerallerinden Farkı

Kaolin ve diğer kil mineralleri arasındaki farklar şöyle özetlenebilir [8]:

- Kaolin primer oluşumlardır. Yapısında yabancı maddeler az olduğundan tabii görünüşü gibi pişme rengi de beyazdır.
- Kaolin kristalleri diğer kil kristallerinden daha büyüktür. Bu nedenle diğer kil mineralleri daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri daha fazladır.
- Kaolinlerin kristal büyüklüğü ve saflığı ateşe dayanım kabiliyetini artırır. Kaolin ise ateşe daha dayanıklıdır ve pişme çekmesi kaolinin daha azdır.
- Kaolinde kristaller tam şekillidir, diğer kil minerallerinde ise köşelerden kırılmalar olmuştur ve boyları daha küçüktür.

Kil ve kaolinin pişirilince sağlamlaşması, para şeklinde olan kristallerin iğne şekilli müllit kristallerine dönüşmesi ve bu iğne şekilli kristallerin birbirlerine tarak dişi gibi girerek kenetlenmesinden ileri gelir [8].

1.12 Kaolinin Kullanım Alanları [1]

Kaolin minerali pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe yeni uygulama alanları keşfedilmektedir. Geniş bir pH aralığında kimyasal olarak inert olması sebebiyle eşsiz bir endüstriyel mineraldir. Rengi beyaz olduğundan kaplama filmlerinde ve dolgularda pigment ya da inceltici olarak kullanılır, yumuşak ve aşınmaz olması sebebiyle düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir; rakibi olan pek çok materyalden daha düşük maliyettedir.

Kaolinin bazı kullanımları tanecik boyut dağılımı, renk ve parlaklık, viskozite dahil çok ciddi spesifikasyonlar gerektirir. Halbuki diğer kullanımları pratik olarak hiçbir spesifikasyon içermez; örneğin çimentoda kimyasal bileşim çok önemlidir.

Kaolin minerali en fazla kağıt, seramik, lastik, plastik ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır. Bunların dışındaki kullanım yelpazesi aşağıda verilmektedir:

- deterjan
- kozmetik
- kimyasal malzeme
- gübre
- mürekkep
- yapıştırıcı
- böcek öldürücü
- ilaç
- gıda katkı maddesi
- kataliz hazırlığı
- ağartma
- adsorban
- çimento
- alçı
- filtrasyon
- boyama malzemesi
- kurşun kalem
- porselen kaplama malzemesi
- çatı kaplama malzemesi
- boyutlandırma
- demirdöküm malzemesi
- çatı kaplama malzemesi
- yer karoları
- tekstil

1.13 Zeolit

Zeolit kelime anlamı olarak kaynayan taş anlamında olup, 1756 yılında İsveç'li mineralog Frederich Cronstedt tarafından bulunmuştur [12].

İlk bulunan zeolit numuneleri volkanik orijinli olanlardır. Daha sonra hidrotermal ve çökerme yolu ile “ sedimenter zeolit ” oluşumlar da bulunmuştur. Ülkemizde ise varlıkları ilk defa 1971 yılında tespit edilmiştir [11].

Zeolitler dünyada ancak 1960'lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlanmıştır. Doğal zeolit oluşumlarının rezervlerinin yetersiz olmasından dolayı, belli bir kristalinite, saf ve düzgün yapıya sahip sentetik zeolitler ilk olarak 1930 yılında sentezlenmiştir. Sentetik zeolitlerin üretimleri ise 1948 yılında gerçekleştirilmiştir. Bunların doğal zeolitlerle eş değerleri yoktur. [12]

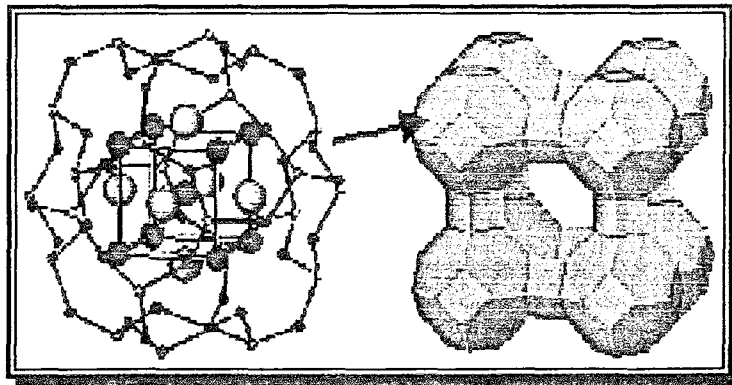
Çizelge 1.1 İşletilebilir nitelikte olan doğal zeolit çeşitleri

Zeolit minerali	Kimyasal bileşim	Kristal sistemi	Egemen katyonlar	İyon değiştirme kapasitesi (meq/g)	Isıl dayanımı
Analsim	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Kübik	Na	4,54	Yüksek
Filipsit	$(\text{Na},\text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Ortorombik	Na,K	3,31	Düşük
Eriyonit	$(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_3(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Hekzagonal	Na,K	3,12	Yüksek
Şabazit	$(\text{Ca},\text{Na})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	Hekzagonal	Ca,Na	3,84	Yüksek
Natrolit	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Ortorombik	Na	5,26	Düşük
Mordenit	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Ortorombik	Na	2,29	Yüksek
Höyländit	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_2\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Monoklinik	Ca,Na	2,91	Düşük
Krinoptilolit	$\text{K}_4\text{Na}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Monoklinik	K,Na	2,16	Yüksek

Günümüzde 30’u aşkın doğal zeolit minerali olmasına karşın, 150’yi aşkın sentetik zeolit türü mevcuttur ve halen yeni sentetik zeolitler sentezlenmektedir. Bu 30 doğal mineral içerisinde istenilen saflık ve bileşimde olan ve işletilebilir nitelikte olan ancak 8 zeolit minerali vardır. Bu mineraller yukarıdaki Çizelge 1.1’de verilmektedir. Zeolit minerallerinin hemen hepsi cam parlaklığındadır. Çoğunlukla renkleri renksizden, beyaz sarımsı, ten rengine kadar değişir. Nadiren de karışan yabancı maddeler nedeniyle renkleri kahverengimsi veya kırmızımsı olur. Sertlikleri genelde 2,5-5,5 ; yoğunlukları ise 1,9-2,4 g/cm³ arasındadır [13].

1.14 Zeolitın Yapısı

Zeolitler çerçeve silikat yapısında, kimyasal olarak alkali ve toprak alkali kationlar içeren sulu alumina silikat bileşimli bir mineral grubudur. Yapıları içerisinde boyutları 3-10 Å arasında değişen kanal ve boşluklar bulunur. Zeolit yapısında temel yapı birimi SiO₄ ve AlO₄ dörtyüzlüleridir. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al, köşelerde ise oksijen atomları yer alır. Dörtyüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzenlenmeleri sonucu “ ikincil yapı birimi “ denilen, tek veya çift-dörtlü, beşli, altılı dörtyüzlülerden oluşmuş birimler meydana gelir. Zeolit minerallerinin yapısal sınıflamasında da bu birimler esas alınır. İkincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli çokyüzlüler ve nihayet bu çokyüzlülerin birlikteliği ile zeolitlerin üç boyutlu, boşluklu iskelet yapıları ortaya çıkar [12].

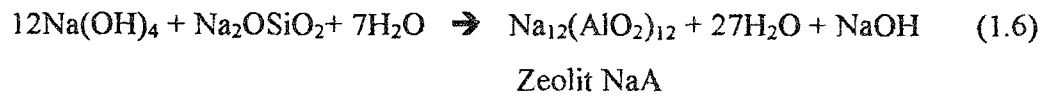


Şekil 1.6 Zeolitın kristal yapısı

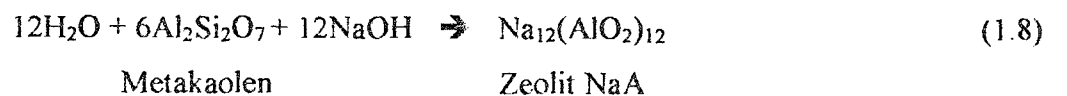
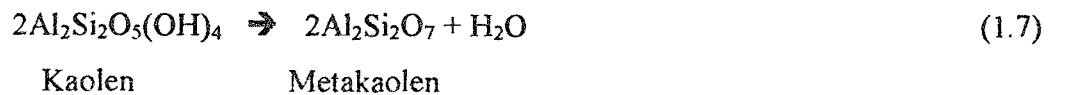
Zeolitlerin teknolojik özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çok yüzölçümler arasında olanlardır. Yapı içerisinde tek tip kanal olabileceği gibi farklı boyutlu birkaç tip kanal bulunabilir. Zeolit yapısındaki boşluk ve kanallarda katyonlar ve su molekülleri bulunur. Katyonların yapı içerisindeki koordinatları genellikle belirli olup, zeolit mineral türleri arasında farklılık gösterir. Bazı katyonlar kolay değiştirilebilen bazıları ise zor değiştirilebilen (tuzak) alanlardadır [12].

Zeolitler kristal yapılı, hidrate olmuş alkali ve toprak alkali alumina silikatlardır. Kristal yapıları üç boyutlu atomik yapılardan oluşmaktadır. Zeolitler kristal yapılarını bozmadan su adsorplayıp desorplayabilirler ve yapıdaki bazı atomları değiştirebilirler. Su molekülleri genellikle 100-400 °C 'ler arasındaki ısıtmalar sonucunda yapıdan atılırlar ve bu esnada birçok zeolit türü için iskelet yapı bozulmaz. Su moleküllerinin, yapı bozulmadan atılmaları sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmiş olur. Sentetik zeolitler çok geniş bir kimyasal bileşim aralığında üretilebilirler. En yaygın kullanımı olan zeolit A'dır. Zeolit A'nın üretilmesinde iki metot bulunur [7]:

- Hidrojel prosesinde sıvı sodyum silikat ve sodyum aluminat 77-110 °C aralığında ısıtılır ve zeolit Na-A, 1-8 saat içerisinde kristallenir.



- Diğer proseste ise kaolen 500-600 °C'de kalsine edilir ve yüksek reaktiviteye sahip metakaolen oluşur. Metakaolenin NaOH çözeltisi ile muamelesi, 90-110 °C'de, birkaç saat içinde zeolit Na-A kristallenmesini meydana getirir.



1.15 Zeolitin Kullanım Alanları

Doğal zeolitlerin başlıca dört fonksiyonel özelliğinden yararlanılarak çeşitli alanlarda kullanılmaları sağlanmaktadır. Bunlar [12] ;

- Gaz Adsorbsiyonu
 - Koku giderme
 - Endüstriyel gaz separasyonları
- Su Adsorbsiyonu / Desorpsiyonu
 - Isı depolama ve solar soğutma
 - Desikant uygulamaları
 - Tarım ve hayvancılık
- İyon Değişirme Özellikleri
 - Su arıtma ve hazırlama
 - Su işletmeciliği
 - Tarım ve hayvancılık
- Katalitik Özellikleri
 - Reaksiyon mühendisliği, üretim ve arıtım

şeklinde verilebilir.

1.16 İnorganik Sentez Yöntemleri

1.16.1 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal Sentez Yöntemi son 15 yıldan beri bilim adamlarının ilgisini çekmektedir. Hidrotermal terimi tamamen jeolojik kökenlidir. İlk kez, İngiliz yerbilimci Sir Roderick Murchison tarafından, yüksek sıcaklık ve basıncın yer kabuğunda çeşitli kayaç ve minerallerin oluşumunda meydana getirdiği değişiklikleri tanımlamak için kullanılmıştır. Böylece minerallerin doğal şartlardaki oluşum koşulları laboratuvar ortamında oluşturularak, hidrotermal teknik yöntemiyle bu minerallerin sentezi yapılmıştır. Daha sonra bu yöntem çeşitli sentetik materyallerin oluşumu gibi değişik amaçlar için geliştirilmiştir [13].

Hidrotermal Sentezde nispeten olağan koşullarda çözünmeyen materyalleri tekrar kristallendirmek ve çözmek için, yüksek sıcaklık ve yüksek sıcaklıkta bulunan çözücüler ve mineraller kullanılır. Böylesi kristallenmeyi sağlayan en genel düzenleyici etken materyalin yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine geçmesine yardım eden sıcaklık eğilimidir. En büyük tek kristal doğada oluşur ve laboratuvar ortamında yaratılan en büyük tek kristal hidrotermal orijinlidir. Hidrotermal teknik, serbest tek kristalin büyütülmesinde ve saflaştırılmasında teknolojik açıdan çok önemlidir. Hidrotermal araştırma metodu; cihaz, sıcaklık ve basınç uygulamaları ve kontrolünü, çözünürlük ölçümlerini ve kristallenme kinetiğini içerir. Bunların her biri hidrotermal çalışmada çok önemlidir [14].

Hidrotermal sentezi sonsuz sınırlar içinde tarif etmek gerekir ve 1 atm'den daha büyük basınç ve oda sıcaklığının üzerinde sulu ortamda herbir heterojen reaksiyona uygulanabilir. Hidrotermal metodun diğer kimyasal sentez tekniklerine göre bazı önemli avantajları vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir; Hidrotermal metotta sol-jel metodunda kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine bazı asetat ve nitrat tuzları kullanılır. Materyallerin çoğu nispeten düşük sıcaklıklarda istenilen kristal fazda doğrudan üretilir [14].

Hidrotermal metot, düşük sıcaklık katı-hal reaksiyonları için elverişlidir. Özellikle normal metotlarla elde etmenin zor olduğu çeşitli oksidasyon basamaklarındaki elementlerle önemli geçiş metallerinin bileşikleri kapalı sistemlerde hidrotermal sentez ile elde edilebilir. Bu sisteme giderek artan ilginin sebebi yüksek reaktivite, kolay çözgen kontrolü, metastabil fazların oluşumu, az hava ve çevre kirliliği ile düşük enerji sarfıyatı gibi avantajlara sahip olmasıdır. Mikroporöz maddelerin sentezi ve kristal yapımı, iyonik iletkenler, kompleks oksitler gibi maddelerin sentezinde hidrotermal metodun çok etkili bir sistem olduğu kanıtlanmıştır. Bu yeni materyallerin bulunması yeni yapı ve birçok alandaki potansiyel uygulamaları nedeniyle değişik alanlarda çalışanların çok ilgisini çekmektedir [15].

1.16.2 Mikrodalga Enerji [14]

Son zamanlarda hidrotermal sentez yöntemine alternatif olarak mikrodalga enerjinin kullanıldığı bir sentez yönteminin kullanımı hızla gelişmektedir. Bileşiklerdeki atom ve kristal örgü hareketlerinin doğal frekanslarının, yollanan elektromanyetik mikrodalga frekansla etkileşmesi sonucu, maddenin iç enerjisi hızla yükselmekte ve bu enerji artışıyla katı-katı kimyasal tepkimeler gerçekleşebilmektedir.

Mikrodalgalar, malzeme içinde iyonik türlerin göçü ve dipolar rotasyonu ile moleküler harekete sebep olurlar.

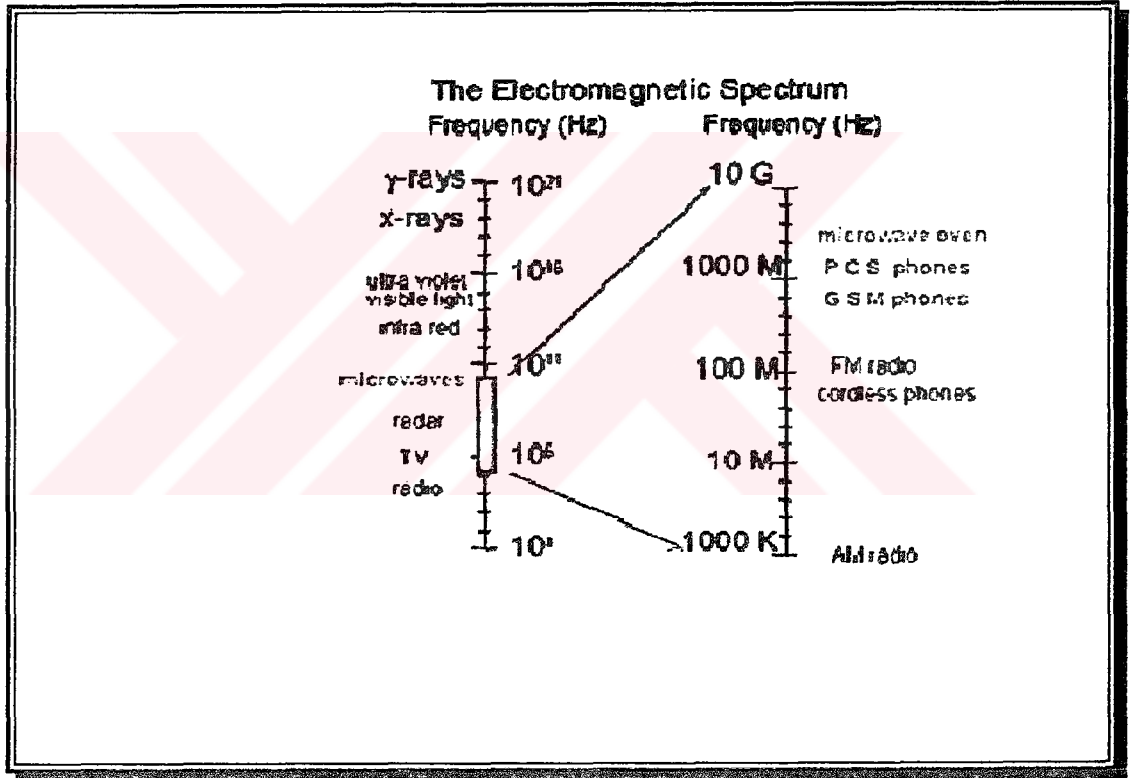
Mikrodalga enerjinin soğurulmasında iyonik iletim ve dipolar rotasyon gibi başlıca iki önemli mekanizma etkili olmaktadır.

Mikrodalga enerjisi 300 MHz ile 300 GHz frekans aralığını kapsayan bir elektromanyetik enerjidir. Mikrodalga frekansları üç ayrı bölgeye ayrılmaktadır.

Bunlar sırasıyla ;

- Düşük Frekans (300 MHz – 3 GHz)
- Orta Frekans (3 GHz – 30 GHz)
- Yüksek Frekans (30 GHz – 300 GHz)

bölgeleridir.



Şekil 1.7 Elektromanyetik Spektrumda Mikrodalga Bölge

Günümüzde en çok kullanılan mikrodalga frekansı 2450 MHz (2.45 GHz)' dir. Yaklaşık 50 yıl önce Percy L. Spencer tarafından geliştirilmiş olan ev tipi mikrodalga fırınlar çoğunlukla bu frekansta çalışmaktadır.

Malzemeler mikrodalga enerji ile etkileşimlerine göre üçe ayrılırlar :

1-) Mikrodalga Yansıtıcılar : Metal ve Alaşımlar

2-) Mikrodalga Enerji ile Etkileşmeyenler : Kuvars cam, bazı camlar, seramikler (geçiş metal elementi içermeyen) ve teflon gibi. (Teflon, yemek ve kimyasal tepkimelerde kap olarak tercih edilmektedir.)

3-) Mikrodalga Enerji Soğurucular : Etkileşme sonucu ani ısı yükselmesi gerçekleşir: İnorganik materyallerin çoğunun normal sıcaklıklarda mikrodalgayla oldukça iyi bir şekilde etkileşim gösterdiği bilinmektedir.

1.17 Literatür Özeti

Endüstriyel bir hammadde olarak çok geniş kullanım alanlarına sahip olan kaolin, pek çok bilim adamının araştırma konusu olmuştur. Kaolinin bu kadar yaygın kullanılmasının nedenlerinden birisi, yüzey reaktivitesinin yüksek olmasıdır.

Kaolin mineralinden zeolitın sentezlenmesi iki aşamada gerçekleştirilmektedir:

(1) Metakaolin olarak adlandırılan suyu uzaklaştırılmış bir ürün elde etmek için kaolinin termal aktivasyonu (metakaolinizasyon)

(2) Zeolit kristallerinin oluşumunu sağlamak için alkali ortamda ilave silika varlığında metakaolinin hidrotermal reaksiyona tabi tutulması (zeolitizasyon).

Metakaolinizasyon sıcaklığının (400-1000 °C) hidrotermal reaksiyon boyunca oluşan zeolitın türünü belirlemede önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Özelleştirilmemiş koşullar altında kalsine edilmemiş kaolin kısmen hidroksi sodalite dönerken, 400, 500 ve 600 °C'lerde hazırlanan metakaolinlerin de hidroksi sodalite (HS) dönüştüğü fakat bu dönüşümün daha hızlı gerçekleştiği bulunmuştur. 700 °C'ye arttırılan metakaolinizasyon sıcaklığı ile Zeolit NaX oluşumu sağlanmıştır.

Ayrıca ilave edilen silika ile değişen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı ve zeolitizasyon için verilen sürenin değişimi, zeolit NaX oluşumunu etkileyen parametrelerdendir [16].

Metakaolin silika ilave edilmeksizin ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$) reaksiyona tabi tutulduğunda oluşan ürün amorfür. Bu oran 3 ve 5 olduğunda saf NaX fazı oluşurken, 7 olduğunda NaA, NaP ve HS karışımı oluşmuştur. Kaolinden, iyi kristallenmiş saf Zeolit NaX fazı oluşumu için gerekli optimum koşullar 900°C -1sa'de elde edilmiş metakaolin, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.1$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=40$ mol oranlarına sahip reaksiyon karışımının ve $87 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de 15 sa tutulması ve sonra 24 sa oda sıcaklığında yaşlandırılması bulunmuştur [16].

Sodyum Aluminat ve Sodyum Silikat gibi kaolin dışında farklı başlangıç materyallerinden de zeolit oluşumu gerçekleştirilmiştir. Düşük maliyetli ve deterjan sektöründe kullanıma yönelik kaolinden zeolit oluşumu kullanılan kaolinin tanecik boyutu dağılımı göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca deterjan formülasyonunda gerçek yıkama performansını sağlamak için suyun sertliğinin giderilmesinde kullanılan zeolitin etkinliğini belirlemek için iyon değiştirme metodu ile kalsiyum bağlama kapasitesi ölçülmüştür [17].

Kalsinasyon işlemi ile kaolen içerisinde gerçekleşen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile aydınlatılabilir. DTA-TGA grafiklerinde sıcaklığa bağlı olarak endotermik ve ekzotermik pikler oluşur. Bu endotermik piklerden $60-70^\circ\text{C}$ dolaylarında görülen ilk pik kaolinin fiziksel olarak adsorbladığı suyu bıraktığını, $260-280^\circ\text{C}$ aralığında görülen ikinci endotermik pik gibsit kristalizasyon suyunun uzaklaşmasını ve alumina fazına dönüşen aluminyum hidroksitin suyunun uzaklaşmasını ifade eder. $500-600^\circ\text{C}$ dolaylarında görülen üçüncü endotermik pik ise *metakaolinit* olarak adlandırılan ve oldukça yüksek bir reaktivite değerine sahip olan ürünün oluşumuna karşılık gelir. $950-960^\circ\text{C}$ 'deki ekzotermik pik ise kristallenen yeni fazların oluşumunu gösterir. Bu fazlar Si içerikli $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ veya metakaolinden oluşan spinel yapı olabilir [18].

Yapılan diğer bir çalışma kaolin mineralinin hiçbir kalsinasyon işlemine tabii tutulmaksızın bazik ortamda otoklavda ve plastik şişelerde reaksiyona tabii tutulmasına yöneliktir. Burada kaolin minerali önce boyutlandırılmış, daha sonra farklı derişimlerde KOH zltilerine sokularak 35°C ve 80°C’de kaolinin znme ve yeniden kristallenme oranları incelenmiştir [19].

Yapılan alışmalar kaolinin içinde bulunduğu zltinin türüne ve derişimine bağlı olarak farklı tür zeolit oluşumlarını gösterdiği gözlenmiştir. Eğer kalsinasyon sıcaklığı çok düşük ise sentetik zeolit yerine hidroksi sodalit denilen ve kararsız olan ara ürün oluşurken, yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında Zeolit NaP oluşur. Ayrıca kalsinasyon sıcaklığının metakaolinin içerisinde bulunan demirin znrlğn, dolayısıyla metakaolinin rengini reaktivitesini etkilediği gözlenmiştir. Isıtma işlemi boyunca sıcaklık arttıka ortamdaki demirin, oluşan yeni fazların içerisine girdiği ve parlaklığı azalttığı belirlenmiştir [20].

Başka bir çalışmada başlangıç materyali olarak kaolen, diatomit ve bentonit gibi hammaddeler kullanılarak zeolit 4A ve yanında hidroksi sodalit oluşumu çalışılmıştır. Burada öncelikle bu materyaller kostik soda ile birlikte eritilerek aktif hale getirilerek zeolit 4A ve hidroksi sodalitin oluşum şartları incelenmiştir [21].

Doğal kaolinlerden hidrotermal olarak sentezlenen zeolit Na-A’ nın oluşum kinetikleri ve mekanizması incelenmiştir. Uluslararası standart kaolinlerden 600 ve 800°C da kalsine edilmek suretiyle hazırlanan metakaolinlerin 70-110°C arasındaki reaksiyon sıcaklıklarında NaOH zltileri ile hidrotermal muamelesi zeolit 4A’ nın oluşumunu sağlamıştır. Kinetik analiz sonuçları başlangıçta kullanılan kaolinin yapısı ve başlangıç materyalinin aktivasyon sıcaklığı ışığında aydınlatılmıştır. Metakaolinden zeolit Na-A oluşumu işleminde daha düşük aktivasyon sıcaklığında elde edilen materyallerin reaksiyon hızlarının belirgin şekilde daha fazla olduğu ve daha düşük aktivasyon enerjilerinin olduğu ve reaksiyonun ilerledikçe oluşan zeolit 4A’ nın hidroksi sodalite dönüştüğü sonucuna ulaşılmıştır [22].

İnorganik materyallerin sentezlenmesinde mikrodalgaların kullanımı gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Mikrodalga destekli sentezler, geleneksel sentezlere göre çok daha hızlı, temiz ve ekonomiktir [23].

Karbürler, nitritler, karmaşık oksitler, silisidler, zeolitler ve apatit gibi çok çeşitli materyaller mikrodalgalar kullanılarak sentezlenmektedir. Bunların pek çoğu endüstriyel açıdan büyük öneme sahiptir [23].

Mikrodalga destekli senteze yönelik yapılan diğer bir çalışma ise hem geleneksel hidrotermal yöntemin hem de mikrodalganın kullanıldığı ve başlangıç materyali olarak uçucu kül kullanılarak alkali ortamda gerçekleştirilen zeolit oluşumudur. Burada sıcaklık, zaman ve aktivasyon çözeltisinin derişimine bağı olarak zeolit sentezlenmeye çalışılmıştır. Oluşan zeolitin türüne göre elde edilen K^+ - Na^+/NH_4^+ değışim kapasitesi değerleri farklı bulunmuştur. Sentez parametreleri değiştirilerek NaOH çözeltisi kullanıldığında elde edilen zeolit türleri NaP1, hidroksi sodalit, hidroksi kankrinit, analsim, tobermorit ve nephelin hidrat iken, KOH çözeltisi kullanıldığında elde edilen zeolit türleri zeolit F, kalsilit, fillipsit ve zeolit KM olmaktadır. Mikrodalgada ve geleneksel metotlarda elde edilen ürünlerin türleri ve sentez verimleri çok benzer olmasına karşılık, mikrodalga kullanıldığında reaksiyon süresi 24-48 saatten 30 dakikaya inmektedir [24].

Mikrodalga kullanmak suretiyle başlangıç materyali olarak alumatran ve silatran kullanarak Zeolit Na-A sentezi yapılan çalışmalar arasındadır [25].

1.18 Termal Analiz

Termal analiz kontrollü sıcaklık değişimi karşısında belli bir maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesidir. Termal analiz teknikleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [26]:

- 1-Termogravimetri (TGA)
- 2-Diferansiyel Termal Analiz (DTA)
- 3-Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)
- 4-Simultane Termal Analiz (STA)
- 5-Termomekanik Analiz (DIL/TMA)

1.18.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz yönteminde kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir maddenin kütlesindeki değişim, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak ölçülür. Maddenin kütlesindeki değişim ısıtma veya soğutma periyodunda, süblimleşme, ayrışma, oksidasyon, redüksiyon ve gazların absorpsiyon ve desorpsiyonu sonucu oluşabilir. TGA sadece gaz çıkışı yada absorpsiyonu olan reaksiyonlarda kullanılabilir. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri bu yöntem ile incelenemez [26].

Sıcaklık-kütle eğrilerine *termogram* adı verilir. Termogramlarda analitik açıdan iki önemli bulgu vardır. Bunlardan birincisi termogramlardaki kütle değişimlerinin büyüklüğü, ikincisi ise bu değişimlerin neden olduğu belirli sıcaklıklardır. Bu bilgilerden, belirli koşullarda bileşikler tanımlanabilir. Ancak kütle değişimlerinin meydana geldiği sıcaklıklar deney koşullarından önemli ölçüde etkilenir. Kütle değişimlerinin büyüklüğü, termogram şeklini etkileyen faktörlerden bağımsız olduğundan çok kullanılır [27].

Kütle değişimleri doğrudan tepkime stokiyometrisine bağlıdır. Nitel bileşimi bilinen bir örneğin kesin nicel analizi yapılabildiği gibi yeni bileşiklerin bileşimi de öngörülebilir. TGA eğrisini daha belirgin yapmak için TGA eğrisinin genellikle zamana bağlı olarak türevi alınır. Böylelikle TGA' da saptanamayan birbirine çok yakın değişimler kolayca saptanır. Ağırlık kaybı, bir karışım içinde mevcut mineral cinsini ve miktarını tahmin etmede kullanılır [26].

Bir termogravimetrik alet başlıca şu bileşenleri içermelidir :

- 1-Terazi
- 2-Isıtma cihazı
- 3-Sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi
- 4-Kütle ve sıcaklık değişimlerini otomatik olarak kaydeden bir sistem
- 5-Örneğin içinde bulunduğu atmosferi kontrol eden bir düzenek

Termogravimetrik analizde örnek ısıtılırken ağırlığında meydana gelen bir değişme, çok duyarlı bir mikro terazi ile ölçülür [27].

1.18.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde kontrollü sıcaklık programına tabi tutulan bir madde ile referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülür. Fırın içerisindeki numune taşıyıcısında iki ayrı termokupl üzerine oturan iki tane kroze vardır. Bunlardan bir tanesi numune için diğeri ise referans malzeme içindir. Krozeler aynı malzemedden ve aynı boyutta olması gerekir. İki termokupl birbirine numune ve referans malzemesi arasındaki sıcaklık farkını ölçecek şekilde bağlanmışır. Ortam sıcaklığı referans termokupl ile ölçülür [26].

Örnek ve referans madde aynı fırın içinde ayrı kaplara konur. Kaplar alümina veya platin olabilir. Sıcaklıklar, örnek kaplarına yakın yerleştirilmiş termokupl ile izlenir.

Minerallerin belirlenmesi, DTA eğrisinde oluşan piklerin sıcaklığına ve şekline bakılarak yapılır. DTA pik alanları (A) madde miktarına, tepkime ısısına ve örnekten veya örneğe ısı akışına bağlıdır [27].

Standart madde kabına ve numune kabına inert madde konularak cihazı sıfır eğrisi çizilir. Sıfır eğrisinin mümkün olduğunca düz olması arzu edilir. Numune tane boyutu ve numune hakkındaki sıkışma derecesi eğrinin şekline tesir eder. Dar tane boyut dağılımına sahip bir numune keskin pik verirken tane boyutunun genişlemesi pikleri de genişletir. Ancak pik alanı aynı kalır. Numune tane boyutu 250 μm ' den düşük olmalıdır. Bunun için numune 60 mesh ASTM elekten tamamen geçene kadar öğütülür. Genellikle sıcaklık dakikada 5 ile 20 $^{\circ}\text{C}$ arasında arttırılır. Standart numunelerle hangi ısıtma hızında çalışılmışsa, analiz edilecek numuneler de aynı hızda ısıtılmalıdır. Cihazın termokupllarının sıcaklığı doğru gösterip göstermediği kontrol edilmelidir. Termokupl ayarı için ergime sıcaklığı veya modifikasyon sıcaklığı belli olan maddeler kullanılır. Başlıca kullanım alanları alaşım, seramik, cam ve mineral örneklerinin yüksek sıcaklıkta incelenmesidir [26].

1.18.3 DTA Eğrisinin Değerlendirilmesi

Çeşitli DTA eğrileri literatürde mevcuttur. Elde edilen eğrinin değerlendirilmesinde bunlardan yararlanılabilir. DTA eğrilerinin piklerinin başlangıç ve bitim noktaları arasında bir doğru ile birleştirip pikin alanı ölçülürse, bu alanın reaksiyon ısısı ile orantılı olduğu görülür. Bunlardan faydalanarak DTA ile kantitatif tayinler yapılmaktadır. Saf bir maddenin verdiği pikin alanı ölçülür, numunenin verdiği pikin alanına oranlanarak numunenin yüzdesi hesaplanır. DTA ile numunenin endotermik ve ekzotermik reaksiyonları ölçülür ve ispatlanır. Eğrinin çizgisel hatları termik reaksiyonları gösterir. Düz yatay bir eğri numune ısısının ve standart numunenin ısısının eşit olduğunu gösterir. Eğride aşağı doğru bir anomali belirmesi, numune ısısının arkada kaldığını, endotermik reaksiyon olduğunu gösterir. Numune ısısının standart numuneden daha fazla ısınması durumunda, eğrideki anomali aşağıya doğrudur ve ekzotermik reaksiyon olduğunu gösterir [26].

1.19 X Işınları [14]

X ışınları 8 Kasım 1895 günü Almanya'da Würzburg Üniversitesi Fizik Profesörü Wilhem Konrad Röntgen tarafından bulunmuştur. Röntgen, x-ışınlarının kristaller içindeki atomlar tarafından yansıtılabilecek dalga boyunda olduğunu düşündü ve bu amaçla yapmış olduğu deneylerle kristalografi biliminin ilerlemesinde ilk büyük adımları atmış oldu.

X-ışınları yeter derecede yüksek hızlardaki elektronların bir maddeye çarpmasıyla meydana gelir.

Yüksek hızlarda metal hedefe (büyük kinetik enerjiyle) çarpan elektronlar enerjilerinin bir kısmını veya tamamını çarptığı atomda bırakırlar. Düşük enerji düzeyinden kopan elektronlar, hızla üst yörüngedeki elektronlar tarafından tamamlanır. Bu durumda elektronlar yüksek enerji düzeyinden alçak enerji düzeylerine geçerken çok küçük dalga boylu (yüksek frekanslı) elektromanyetik dalgaların salınmasına neden olurlar. Salınan bu dalgalara *X-ışınları* denir. X-ışınlarının dalga boyları çok küçük olup yaklaşık $0.1 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$ arasındadır. Dolayısıyla enerjileri çok büyüktür.

1.19.1 Difraksiyon [14]

Difraksiyon, çok sayıda atomun katıldığı saçılma olayıdır. Difraksiyon iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağlantısından ileri gelir. Bir kristalin x-ışınlarından nasıl etkilendiği incelenecek olursa; Şekil 1.10'da atomların A, B, C gibi şekil düzlemlerine aralarındaki mesafe eşit 'd' olan paralel düzlemler takımının üzerine sıralanmış bir kristalin kesiti görülüyor. Mükemmel olarak paralel, monokromatik ve dalga boyu λ olan X-ışınlarının θ açısıyla geldiği düşünülür. Difraksiyona uğramış demet birbirini güçlendirmiş çok sayıda saçılan ışıklardan meydana gelmiştir.

Şekil 1.10'daki I ve Ia ışınlarını göz önüne alalım. Bunlar A düzlemindeki K ve P atomlarına çarparak bütün doğrultulara saçılırlar. Fakat yalnız I' ve Ia' doğrultularında saçılan ışınlar aynı fazdadır ve birbirini güçlendirirler. Çünkü I' ve Ia' 'nın aldıkları yol;

$$QK - PR = PK \cdot \cos \theta - PK \cdot \cos \theta = 0 \text{ 'dır.} \quad (1.9)$$

1 ve 2 ışınları ise K ve L atomları tarafından saçılacaktır. Burada da IKP ve $2L2'$ ışınlarının aldıkları yol farkı,

$$ML + NL = d' \sin \theta + d' \sin \theta = 2 d' \sin \theta \quad (1.10)$$

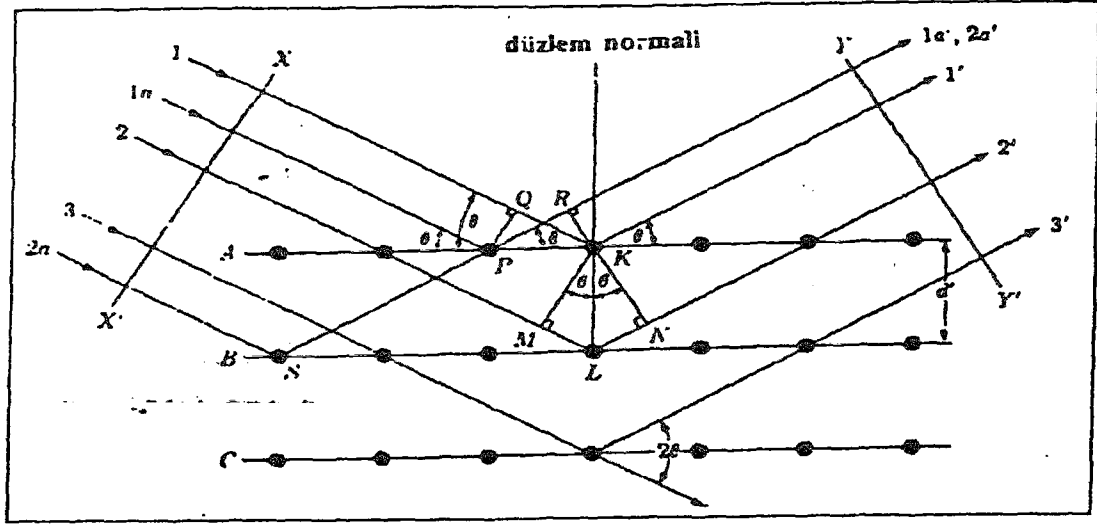
Eğer yol farkı dalga boyunun tam katına eşit yani $n\lambda = 2 d' \sin \theta$ şartı sağlanıyorsa I' ve $2'$ saçılmış ışınları tamamen aynı fazdadır.

Bu düşünce aynı zamanda S ve P'nin saçtığı üst üste bulunan ışınlar için de doğrudur.

$$n\lambda = 2 d' \sin \theta \quad (1.11)$$

I' ve $2'$ saçılmış ışınları aynı fazda olacaktır, (1.15) bağlantısını bu şekilde formulize eden W.L. Bragg 'dır ve bu nedenle Bragg Kanunu olarak bilinir.

Kırınmış olan ışın ile direkt giden ışın arasındaki açı her zaman 2θ 'dır. Buna kırınım açısı denir ve kalitatif analizlerde bu açı ölçülür. İfadedeki n yansımanın derecesidir.



Şekil 1.8 X-ışınının bir kristalden kırınımı

Bragg eşitliği iki yönlü kullanılır:

1- Bilinen dalga boyunda X-ışını bilinmeyen bir kristalden kırındığı zaman θ açıları ölçülür ve bilinmeyen kristal çeşitli düzlemleri arasındaki 'd' uzaklıkları hesaplanarak bulunur. Bu değerden giderek bilinmeyen kristalin cinsi saptanabilir. θ açılarının ölçülmesinde,

- a- Toz fotoğrafları
- b- Difraktometreler kullanılır.

2- 'd' uzaklığı bilinen bir kristalden kırınan ve dalga boyu bilinmeyen radyasyonun dalgaboyu θ açıları ölçülmek suretiyle bulunur. Her elementin karakteristik radyasyonunun dalga boyu belli olduğu için buradan element tayini yapılabilir. X-ışını spektrometreleri bu amaçla kullanılan cihazlardır. Mineral tayininde büyük ölçüde kullanılan yöntem X-ışınları kırınımı yöntemidir.

1.19.2 X-Işınları ile Kalitatif Analiz [14]

Bütün toz kristalleri karakteristik difraksiyon desenleri verirler. Toz difraksiyon ile kalitatif analizin temeli budur. Analiz, bilinmeyen desenin standart data kataloglarındaki kartlarla kıyaslanmasıyla tanımlanır. Kıyaslamamanın daha basit, daha kısa zamanda ve daha kolay olması için değişik düzenler geliştirilmiştir. En güvenilir ve en geniş katalog American Society For Testing Materials (ASTM) kataloğudur. Elimizde birçok maddenin kırınım deseni mevcut ise standart çekimlerle karşılaştırmak suretiyle tespitler yapılır. 1936 yılında Hanawalt “ d ” şiddet değerlerine göre 1000’e yakın maddenin çekim sonuçlarını aldı. Bu çalışma ASTM tarafından geliştirildi.

ASTM ilk defa 1941 yılında 3x5 inç ebadındaki kartlarda 1300’e yakın maddenin difraksiyon datasını yayınladı. 1955’ de yayınlanan son kısmı ile mevcut kart sayısı 5900’ e erişti. Günümüzde ise kart sayısı, anorganik, organik, mineraller ve metal-alaşım türü bileşikler için, toplamda yarım milyona yakın XRD çekim bilgilerini içeren çok büyük bir veri tabanının oluşmasına katkıda bulunmuştur.

Hanawalt bir maddeyi şiddeti yüksek üç çizgiye karşılık gelen “ d ” değerleri (d_1 , d_2 , d_3) ile karakterize etti. Numune tayininde d_1 , d_2 , d_3 değerleri ve bunlara karşılık gelen kırınım şiddetleri belirtilmektedir.

Birden fazla madde içeren bir numunenin tetkiki oldukça zordur. Numune hakkında bilgimiz yoksa doğrudan doğruya sayısal fihrist kısmından faydalanmak gerekir. Numuneyi içeren maddelerden biri biliniyorsa alfabetik fihristler kullanılarak karışıklık kısmen giderilebilir.

1.20 Kırmızı Ötesi Işımlar (IR) [27]

Kırmızı ötesi ışınlar, ultraviyole, görünür ve X-ışınları ile ilgili elektronik geçişleri oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle, IR ışınının absorpsiyonu, çeşitli titreşim ve dönme halleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır. IR ışını absorblayabilmesi için bir molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir.

Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur. Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok yük yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momentine vardır ve bu moleküle *polar molekül* denir.

Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde bir değişme olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir.

Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin genliğinde bir değişme meydana getiren net bir enerji alış-verişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir.

Benzer şekilde, asimetric moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. O₂, Cl₂, ve N₂ gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişme olmaz ; bu nedenle böyle yapılar kırmızı ötesi bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer tüm moleküler türler IR ışını absorblarlar.

1.2.0.1 IR Spektrometrinin Uygulamaları [27]

Elektromanyetik spektrumun IR bölgesi, ışının 12800 ile 10 cm^{-1} dalga sayılı veya 0.78 ile $1000 \text{ }\mu\text{m}$ dalga boyulu kısmını kapsar.

Çizelge 1.2 İnfrared Spektral Bölgeler

Bölge	Dalga Boyu Aralığı, μm	Dalga Sayısı Aralığı, cm^{-1}	Frekans Aralığı, Hz
Yakın	0.78 – 2.5	12800 – 4000	3.8×10^{14} - 1.2×10^{14}
Orta	2.5 – 50	4000 – 200	1.2×10^{14} - 6.0×10^{12}
Uzak	50 – 1000	200 – 10	6.0×10^{12} - 3.0×10^{11}
En çok kullanılan	2.5 - 12	4000 - 670	1.2×10^{14} - 2.0×10^{13}

Çizelge 1.3 İnfrared Spektrometrinin Önemli Uygulamaları

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

Hem cihaz ve hem de uygulama açısından infrared (kırmızı ötesi) spektrumu, yakın-, orta-, ve uzak-infrared ışınları olmak üzere üç bölgeye ayrılır. Bunlardan her birinin sınırları kabaca Çizelge 1.5' de verilmektedir.

Bu üç infrared bölgeye dayanan yöntemlerin teknik ve uygulamaları birbirinden biraz farklıdır. Örneğin şimdiye kadar en çok kullanılan ve orta infrared bölgesine karşılık gelen 2.5 - 12 μm dalga boyu aralığında absorpsiyon, yansıma ve emisyon spektrumları hem kalitatif hem de kantitatif analizlerde kullanılır. Bu uygulamalar çizelge 1.6 da diğer infrared bölgeleri için de gösterilmektedir.

1.20.2 Kalitatif Analiz [27]

Infrared Spektrometresinden alınan bir spektrum ile bir bileşiğin tanınması iki basamaklı bir işlemdir.

Birinci basamak, 3600 cm^{-1} 'den yaklaşık 1200 cm^{-1} ' e kadar olan bölgeyi içine alan ve hangi fonksiyonlu grupların mevcut olduğunun incelendiği *grup frekansları* bölgesini incelemidir.

İkinci basamak numunenin spektrumunun, ilk basamakta bulunan fonksiyonlu grupların tamamını içeren saf bir bileşiğin spektrumu ile karşılaştırılmasıdır. Burada, özellikle *parmak izi bölgesi* denilen, 1200 cm^{-1} 'den 600 cm^{-1} 'e kadar olan bölgenin kullanılması faydalıdır, çünkü yapısındaki ve geometrisindeki küçük farklılıklar bu bölgedeki absorpsiyon piklerinin görünüşünü ve dağılışını önemli ölçüde değiştirir.

Sonuç olarak, iki spektrumun parmak izi bölgelerinde (ve diğer bölgelerde) birbirlerine benzemeleri bileşiklerin hemen hemen aynı olduğunu kanıtlar.

Birçok saf bileşiğin spektrumlarını karşılaştırmalı şekilde vererek kalitatif tayinlerde yardımcı olan birçok infrared spektrum kataloğu mevcuttur.

Bu kataloglarda spektrumu elle aramak yavaş ve yorucudur. Bu sebeple bilgisayara dayanan arama sistemleri son yıllarda geniş kullanım alanı bulmuştur.

Çizelge 1.4 Bazı organik grupların grup frekansları

Bağ	Bileşik Tipi	Frekans aralığı, cm^{-1}	Şiddet
C-H	Alkanlar	2850-2970 1340-1470	Kuvvetli Kuvvetli
C-H	Alkenler	3010-3095 675-995	Orta Kuvvetli
C-H	Alkinler	3300	Kuvvetli
C-H	Aromatik halkalar	3010-3100 690-900	Orta Kuvvetli
O-H	Monomerik alkoller, fenoller Hidrojen bağlı alkoller, fenoller Monomerik karboksilik asitler Hidrojen bağlı karboksilik asitler	3590-3650 3200-3600 3500-3650 2500-2700	Değişken Değişken, bazen geniş Orta Genişlemiş
N-H	Aminler, Amidler	3300-3500	Orta
C=C	Alkenler	1610-1680	Değişken
C=C	Aromatik halkalar	1500-1600	Değişken
C≡C	Alkinler	2100-2260	Değişken
C-N	Aminler, Amidler	1180-1360	Kuvvetli
C≡N	Nitriller	2210-2280	Kuvvetli
C-O	Alkoller, Eterler, Karboksilik asitler, Esterler	1050-1300	Kuvvetli
C=O	Aldehitler, Ketonlar, Karboksilik asitler, Esterler	1690-1760	Kuvvetli
NO ₂	Nitro bileşikleri	1300-1370	Kuvvetli

1.21 Çalışmanın Amacı

Dünya koşulları göz önüne alındığında Türkiye önemli zeolit yataklarına sahiptir, fakat doğal zeolitlerin ileri teknolojilerde kullanımının bazı sakıncaları bulunmaktadır. Bu sakıncaların başlıca nedenleri üretim ve zeolit kristal yapısı ile ilgilidir. İleri teknolojilerde insan ve çevre sağlığı göz önünde bulundurularak yapılan üretimlerde, doğal ürünler kullanılarak elde edilen sentetik materyaller gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada kaolinin hidrotermal koşullar altında farklı kimyasal reaksiyon parametreleri denenerek bileşimi değiştirilmiş ve reaksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin yapısının aydınlatılması amaçlanmıştır.

Bu amaç doğrultusunda kaolin hammaddesi deneylerde kullanılmadan önce bazı fiziksel ön-işlemlerden geçirilmiş, reaktivitesinin artırılması amacıyla termal aktivasyona tabii tutulmuş ve daha sonra çeşitli parametrelerin değiştirilmesi suretiyle bu hammaddeye hidrotermal işlemler uygulanmıştır. Çalışma boyunca NaOH konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranı değiştirilerek oluşan ürünlerin X-ışınları toz difraksiyon desenleri ve infrared spektrumları ile karakterizasyonu yapılmıştır.

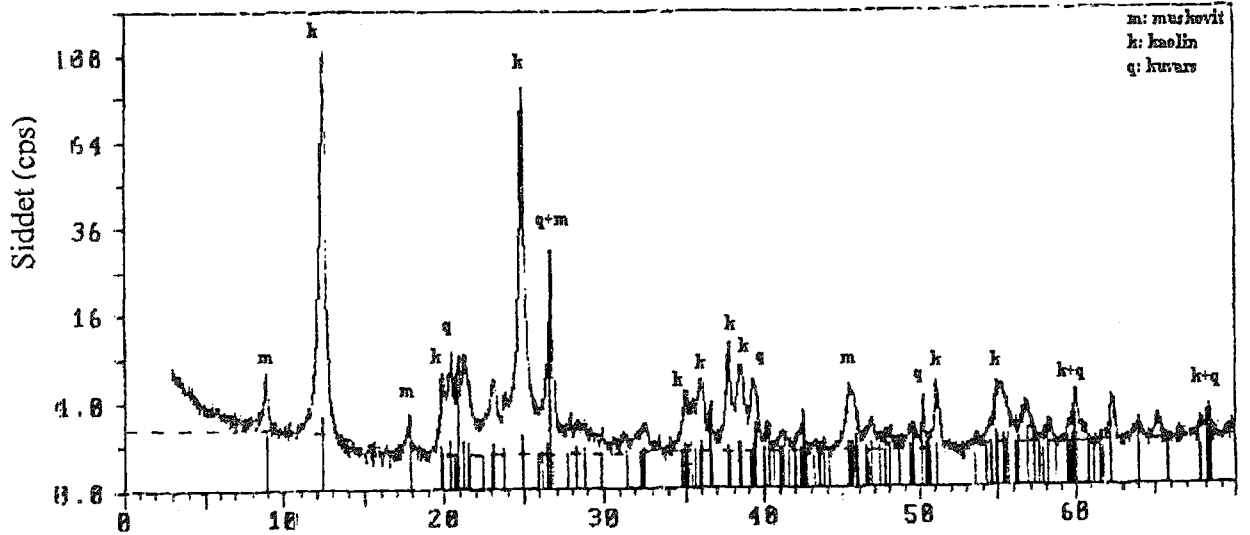
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Numunelerin Temini

Üzerinde çalışılan kaolin numuneleri KALEMADEN Endüstriyel Hammaddeler Sanayi ve Ticaret A.Ş. 'den temin edilmiştir. Çalışılan kaolinin kimyasal bileşimi XRF cihazı ile KALEMADEN A.Ş. tarafından alınmış ve Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Çalışmada kullanılan kaolinin kimyasal bileşimi

Oksit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Kızdırma kaybı
Bileşim %	48,7	36,73	0,33	0,57	0,32	0,27	0,01	0,88	12,59



Teta Tarama (2θ)

Şekil 2.1 Orijinal kaolin örneğinin X-Işını Toz Difraksiyon Deseni

2.2 Numunelere Uygulanan Fiziksel Ön-İşlemler

105±5 °C'de etüvde kurutulan makarna şeklindeki kaolin örneği, bilyalı değirmende 5 dakika öğütülüp ardından 106 µ elek altı kaolin numunesi kullanıldı. Deneylere hazır duruma getirilen numuneler polietilen kaplarda muhafaza edildi.

2.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada Merck yapımı saf maddeler kullanıldı.

2.4 Kullanılan Cihazlar

Termal Aktivasyon işlemleri Carbolite CWF 1200 model kül fırınında, mikrodalga işlemler Arçelik MD560 model, 2,45 GHz frekansında çalışan mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir.

X-ışını toz difraksiyon çekimleri, CuK α , $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$, 20 mA, 20-30 kV radyasyonunda Rikagu, Philips X Pert-Pro ve Brucker AXS-ADVANCED-DX marka X-ışını toz difraktometreleri ile, IR spektrumları Perkin-Elmer BX 2 FTIR spektrofotometresiyle 4000-400 cm^{-1} aralığında çekilmiştir. Peletler 100 mg KBr, 2 mg örnek alınarak hazırlanmıştır. DTA/TGA deneyleri NETZSCH STA 409 cihazında Al₂O₃ krozede 1200°C/10 dak. ısıtma hızında yapılmıştır.

2.5 Yöntem

2.5.1 Termal Aktivasyon

Termal Aktivasyon işlemleri kaolen numunelerinin aktif hale getirilmesi amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla, fiziksel işlemler sonucu elde edilen 106 µ elek altı kaolin numuneleri 10,00 g hassas terazide tartılmış ve sırsız porselen krozelere konularak 300 ve 500 °C'de 1 ve 2 saat, 600 ve 700 °C' de 2 saat kalsine edilmiştir.

Soğuduktan sonra kül fırınından çıkarılıp nem kapmaması için desikatöre alınan kalsine kaolin örnekleri tekrar hassas terazide tartılmış ve nem almaması için polietilen kaplara konulmuştur. Termal Aktivasyon işlemleri uygulanacak tüm numuneler aynı işlemlere tabi tutulmuştur. Termal aktivasyon işlemine tabi tutulan numunelerin IR spektrumları alınmıştır. Hidrotermal yöntem ve mikrodalga enerji yöntemine dayalı olarak yapılan tüm deneyler bu kaolin numunelerine uygulanmıştır.

2.5.2 Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal Yöntem ile yapılan denemelerde aşağıdaki 3 parametre incelenmiştir:

- NaOH Derişimi
- Reaksiyon Sıcaklığı
- Katı/Sıvı oranı

Bu parametrelerin kullanılan değerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Reaksiyonlar polietilen kaplarda uygulanmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen karışım beyaz band süzgeç kağıdı ile süzülüp ardından alkol ve saf su ile yıkanarak etüvde 105 °C'de 2 sa bekletilerek kurutulmuştur. Bu numuneler IR spektrumlarının ve X-ışınları toz difraksiyon desenlerinin alınması için polietilen kaplarda numaralandırılarak muhafaza edilmiştir. Hidrotermal yöntemin uygulandığı tüm deneylerde aynı işlemler tekrarlanmıştır.

Çizelge 2.2 Hidrotermal Yöntemde Kullanılan Parametreler ve Değerleri

Parametre	Parametre Değeri
NaOH Derişimi (N)	4 ; 6 ; 8
Katı/Sıvı Oranı (g/mL)	1,25/25 ; 2,5/25 ; 5,0/25 ; 7,5/25
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	75 ; 85 ; 95 ; 105

2.5.3 Mikrodalga Enerji Yöntemi

Orijinal kaolin ve kalsine kaolin numuneleri 1,25g/25mL katı/sıvı oranlarında 4, 6 ve 8 N NaOH derişimlerinde 105 °C reaksiyon sıcaklığında 15 dakika süreyle teflon otoklavda mikrodalga enerjiye maruz bırakılmıştır. Mikrodalga enerji ile 750 watt güçte çalışılmıştır.

Mikrodalga etkileşim sonucu oluşan reaksiyon karışımı beyaz band süzgeç kağıdından süzülüp alkol ve saf su ile iyice yıkandıktan sonra etüvde 105 °C'de kurutulmuş, IR spektrumlarının ve X-ışınları toz difraksiyon desenlerinin alınması ve DTA-TGA analizlerinin yapılması için polietilen kaplarda numaralandırılarak muhafaza edilmiştir. Mikrodalga enerji yönteminin uygulandığı tüm deneylerde aynı işlemler tekrarlanmıştır.

2.5.4 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem

Mikrodalga Enerji yönteminin uygulanacağı örneklere öncelikle hidrotermal işlem uygulanmış ve daha sonra mikrodalga enerjiye maruz bırakılmıştır. Bu amaçla 1,25g/25mL katı/sıvı oranları kullanılmış ve hazırlanan reaksiyon karışımı 72 sa 150 °C sıcaklıkta hidrotermal reaksiyona tabi tutulduktan sonra 10 dakika süreyle mikrodalga etkileşime maruz bırakılmıştır. Etilen daimin ilavesinin kristallenmeye etkisini incelemek için numunelerden birine etilen diamin katılmıştır. Mikrodalga fırından çıkarılan reaksiyon karışımı beyaz band süzgeç kağıdından süzülüp alkol ve saf su ile iyice yıkandıktan sonra 105 °C'de etüvde kurutulmuş, IR spektrumlarının ve X-ışınları toz difraksiyon desenlerinin alınması için polietilen kaplarda numaralandırılarak muhafaza edilmiştir. Mikrodalga destekli hidrotermal yöntemin uygulandığı tüm deneylerde aynı işlemler tekrarlanmıştır.

2.5.5 Katyon Değişim Kapasitesi

Katyon Değişim Kapasitesi yaygın olarak “ amonyum asetat ” yöntemi ile belirlenir. Ayrıca katyon değişim kapasitesi, versenate, kondüktometrik titrasyon, mikrometot gibi metotlar ile de belirlenebilir [28].

Hazırlanan kalsine kaolin örneklerinin katyon değişim kapasitesi amonyum asetat kullanılarak tayin edilmiştir. Kullanılan düzenek şekil 2.1’de görülmektedir.

Yöntem şöyle uygulanmıştır :

1 g kalsine edilmiş kaolin örneği 50 mL 0.1 N $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ çözeltisi ile oda sıcaklığında 30 dakik çalkalanmış ve 10 dakika dinlendirildikten sonra siyah band süzgeç kağıdından süzümüştür. Hazırlanan kalsine kaolen örneklerinin katyon değişim kapasitesi amonyum asetat kullanılarak tayin edilmiştir. Kullanılan düzenek şekil 2.2’de görülmektedir.

NH_4 -kaolin haline gelen örnek 100 mL’lik Kjeldahl balonuna alınmış ve 3.84 N NaOH çözeltisinden 10 mL eklenerek ısıtılmıştır. Oluşan NH_3 gazı, bir (su+buz) banyosuna daldırılmış bir erlen içindeki, 1-2 damla bromkrezol yeşili indikatörü içeren 60 mL 0.1 N 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 :

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

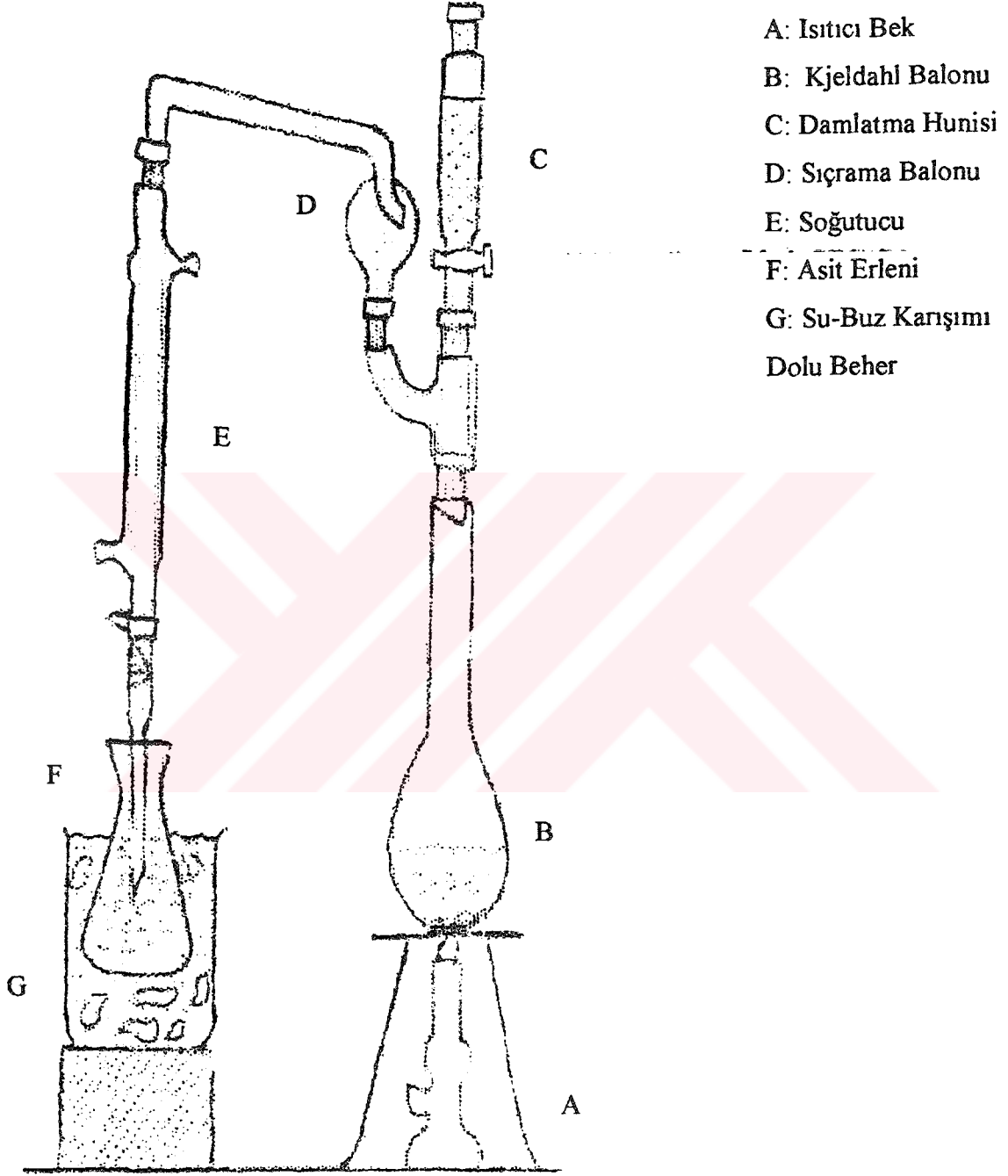
Burada;

V_A : HCl çözeltisinin hacmi (mL),

N_A : HCl çözeltisinin normalitesi (N),

V_B : Sarf edilen NaOH çözeltisinin hacmi (mL),

N_B : Sarf edilen NaOH çözeltisinin normalitesi (N)’dir.



Şekil 2.2 Katyon değişim kapasitesinin belirlenmesinde kullanılan düzenek

Kasyon değişim kapasitesini belirlemek için kullanılan çözeltiler aşığıda verildiği şekilde hazırlanmıştır:

1-) 0.1 N $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ çözeltisi : 7.7 g $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ saf suda çözüldükten sonra 1 L'ye tamamlanarak çözelti pH'sı az miktarda NH_3 veya CH_3COOH 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 aktarılarak ağzı sıkıca kapatılıp bir süre (15 dakika) bekletilmiştir. Tüpün üst kısmındaki berrak çözeltiden yaklaşık 6.5 mL alınarak önceden kaynatılarak soğutulmuş saf su ile 1L'ye tamamlanmıştır. Elde edilen yaklaşık 0.1 N NaOH çözeltisi primer standart bir asite karşı ayarlanmıştır.

4-) Derişik NaOH çözeltisi (3.84 N) : 20 g NaOH önceden kaynatılıp soğutulmuş 130 mL saf suda çözümlenerek hazırlanmıştır.

Kasyon değişim kapasitesinin tayininde kullanılan indikatör çözeltilerinin hazırlanışı Çizelge 2.3'te verilmektedir;

Çizelge 2.3 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

2.5.6 Kaolin Yoğunluğunun Belirlenmesi

Yoğunluk belirlenmesinde piknometre yöntemi uygulanmıştır. Öncelikle saf suyla denemeler yapılarak suyun bulunduğu sıcaklıktaki yoğunluk değeri yardımıyla piknometrenin gerçek hacmi belirlenmiştir. Daha sonra 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 konularak iyice karıştırıldıktan sonra, işaret çizgisine kadar tamamlanmıştır. Tartım değerleri yardımıyla tüm örneklerin yoğunlukları hesaplanmıştır. Hesaplamalar aşağıdaki formül kullanılarak yapılmıştır [28].

Piknometre ağırlığı: W_p

Kaolin örneğinin ağırlığı: W_k

(Piknometre+kaolin+sıvı) ağırlığı: W_t

Saf sıvının yoğunluğu : d_s

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

3. BULGULAR

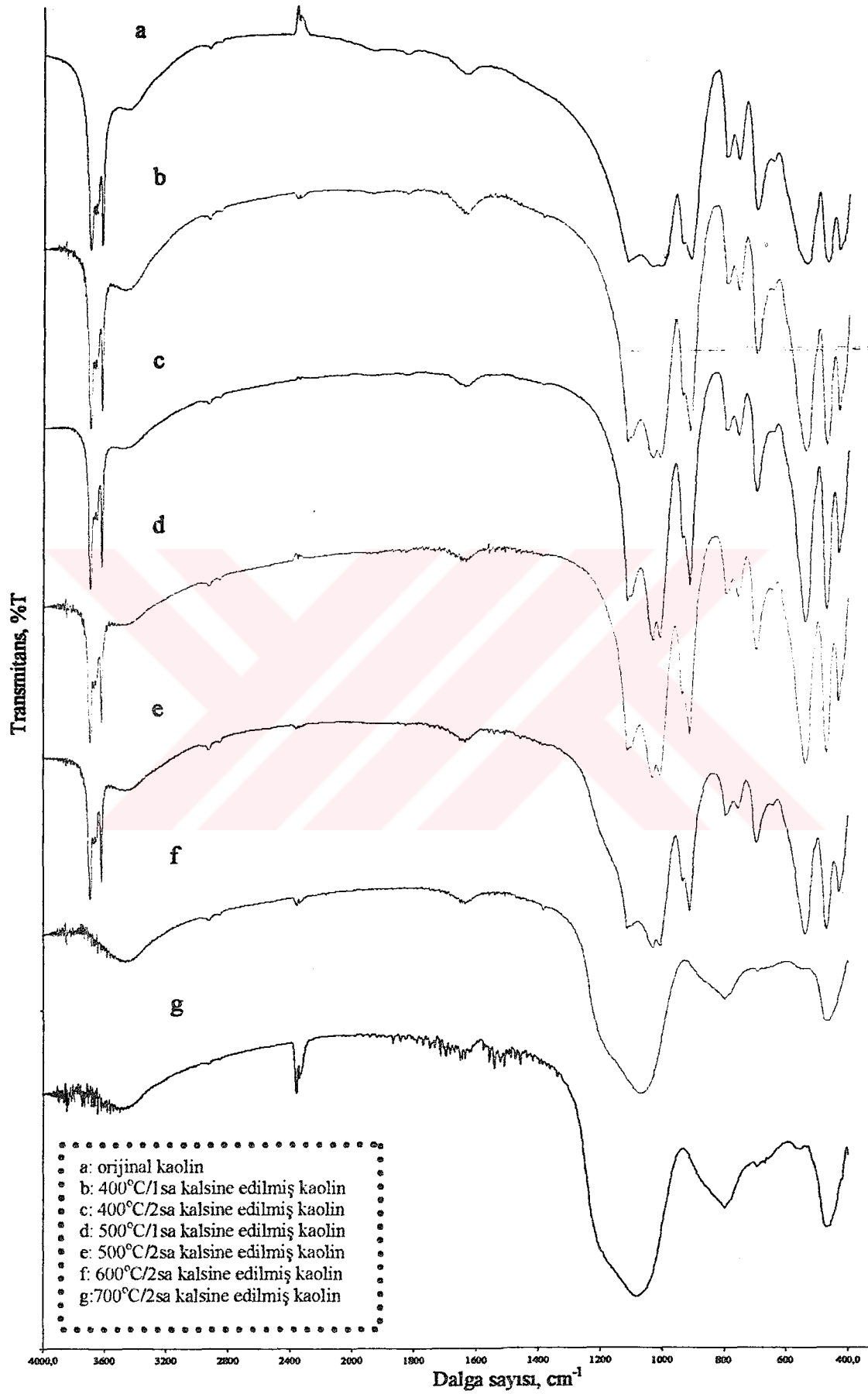
3.1 Termal Aktivasyon

Orijinal kaolin örneklerinin aktivitesini arttırmak amacıyla 400°C/1sa, 400°C/2sa, 500°C/1sa, 500°C/2sa, 600°C/2sa ve 700°C/2sa termal aktivasyona tabi tutulan kaolin örneklerinin deneysel bulguları Çizelge 3.1’de verilmektedir.

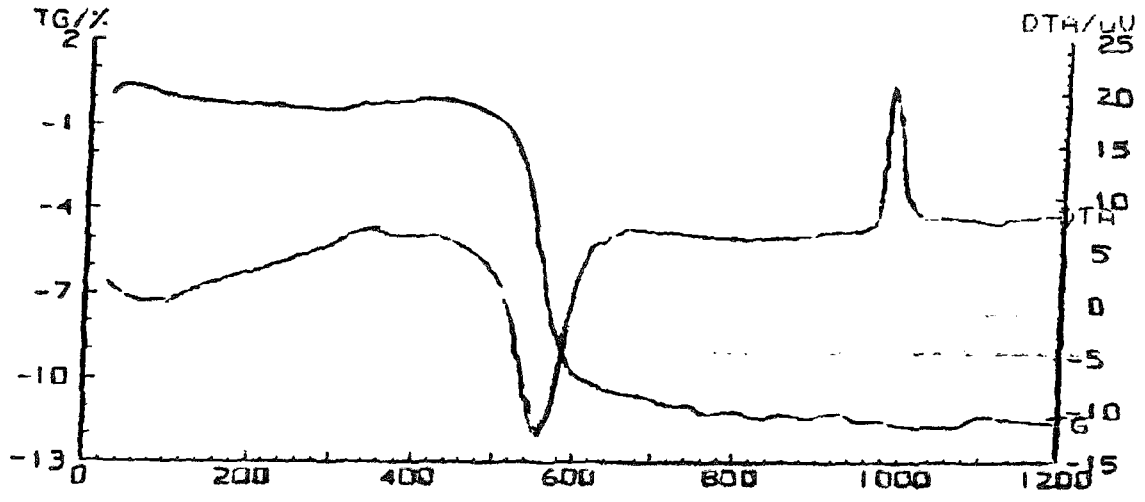
Çizelge 3.1 Termal aktivasyon işlemi ile elde edilen bulgular

Sıcaklık, °C	Kalsinasyon Süresi, sa	Isıtmadan önceki kütle, g	Isıtmadan sonra kütle, g	% Kütle kaybı
400	1	10,0003	9,9255	0,71
	2	10,0001	9,9282	0,70
500	1	10,0001	9,7925	2,07
	2	10,0001	9,7924	2,08
600	2	10,0003	8,8684	11,32
700	2	10,0004	8,8119	11,90

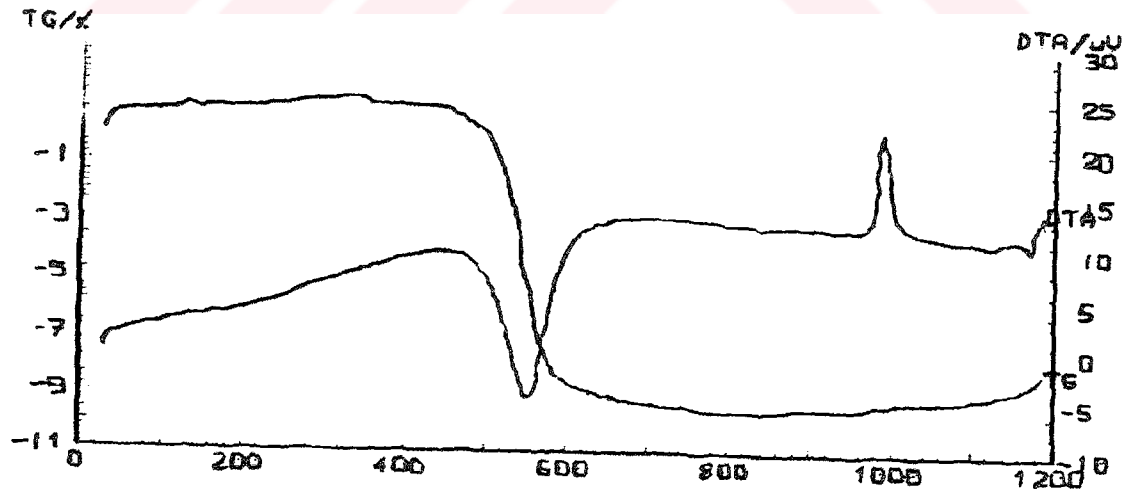
Yapılan kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen kalsine örneklerin infrared spektrumları Şekil 3.1’de verilmektedir. Orijinal ve kalsine edilmiş kaolin örneklerine ait DTA/TG eğrileri ise Şekil 3.2-3.6’da verilmektedir. Isıtma işlemi sonucunda kaolinde absorblanmış olan ve yapıda bulunan suyun uzaklaştığı ve bünyedeki bazı fazların değişime uğradığı bu eğrilerden görülmektedir.



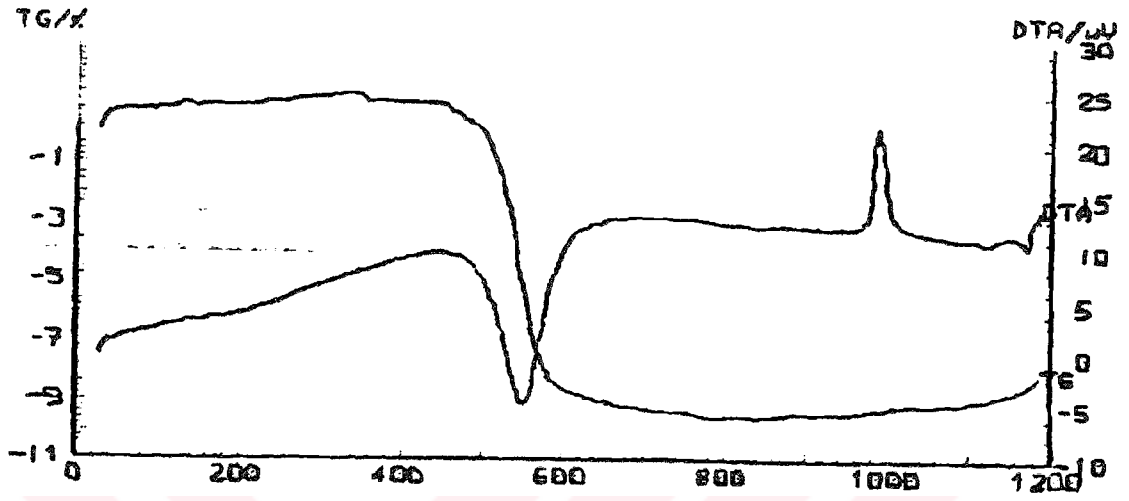
Şekil 3.1 Orijinal ve kalsine kaolin örneklerinin infrared spektrumları



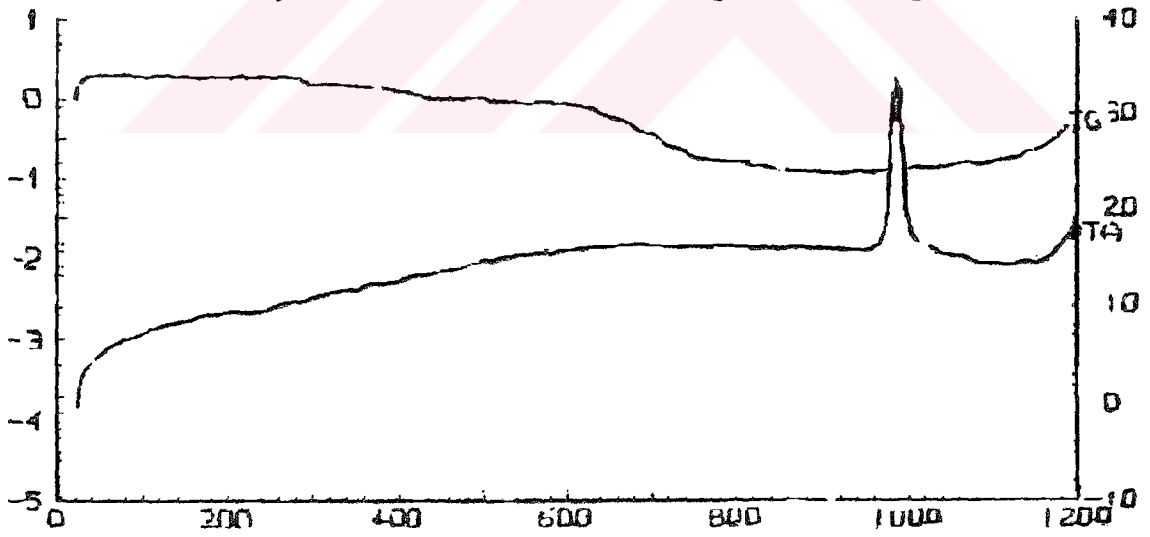
Şekil 3.2 Orijinal Kaolin Örneğinin DTA/TG Eğrisi



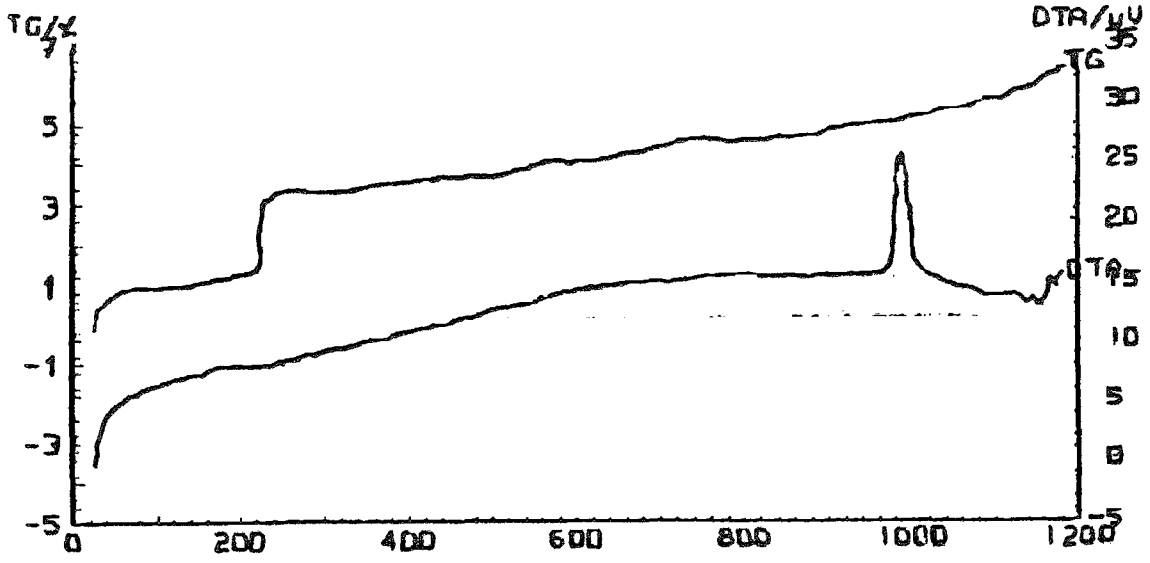
Şekil 3.3 400 °C/2sa Kalsine Örneğın DTA/TG Eğrisi



Şekil 3.4 500 °C/2sa Kalsine Örneğin DTA/TG Eğrisi



Şekil 3.5 600 °C/2sa Kalsine Örneğin DTA/TG Eğrisi



Şekil 3.6 700 °C/2sa Kalsine Örneğin DTA/TG Eğrisi

3.2 Hidrotermal Sentez Yöntemi

3.2.1 NaOH Konsantrasyonunun Değişimi

Değişimin reaksiyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 1,25g/25mL katı/sıvı oranını kullanarak 4, 6 ve 8 N NaOH derişimlerinde 105 °C reaksiyon sıcaklığında 2 saat süre ile denemeler yapıldı.. Yapılan deneylere ait deneysel bulgular çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.2'de verilen şartlarda yapılan deneyler ile elde edilen ürünlerin öncelikle infrared spektrumları alınıp incelenmiş, sonuçta varılan değerlendirmeye göre bazı ürünlerin X-ışını toz difraksiyon desenleri alınmıştır.

Çizelge 3.2 NaOH konsantrasyonunun değişimine ait deneysel bulgular

Kalsinasyon sıcaklığı/süresi °C/sa	Isıtma öncesi ürün,g	NaOH Derişimi (25 mL) mol/L	Reaksiyon sıcaklığı °C	Reaksiyon Süresi, sa	Kurutma Sonrası ürün, g	Ürün kodu
400/1	1.2500	4	105	2	1,3587	HT-1
400/1	1.2505	6	105	2	1,3787	HT-2
400/1	1.2503	8	105	2	1,6120	HT-3
400/2	1.2508	4	105	2	1,3439	HT-4
400/2	1.2513	6	105	2	1,5679	HT-5
400/2	1.2512	8	105	2	1,5367	HT-6
500/2	1.2521	4	105	2	1,3727	HT-7
500/2	1.2509	6	105	2	1,5151	HT-8
500/2	1.2500	8	105	2	1,5242	HT-9
600/2	1,2500	6	105	2	1,7053	HT-10
600/2	1,2505	8	105	2	1,3487	HT-11
700/2	1.2503	4	105	2	1,6162	HT-12
700/2	1.2505	6	105	2	1,6973	HT-13
700/2	1.2502	8	105	2	1,8749	HT-14

3.2.1.1 NaOH Konsantrasyonunun Değişimi ile Elde Edilen Ürünlere Ait İnfrared Spektrumları

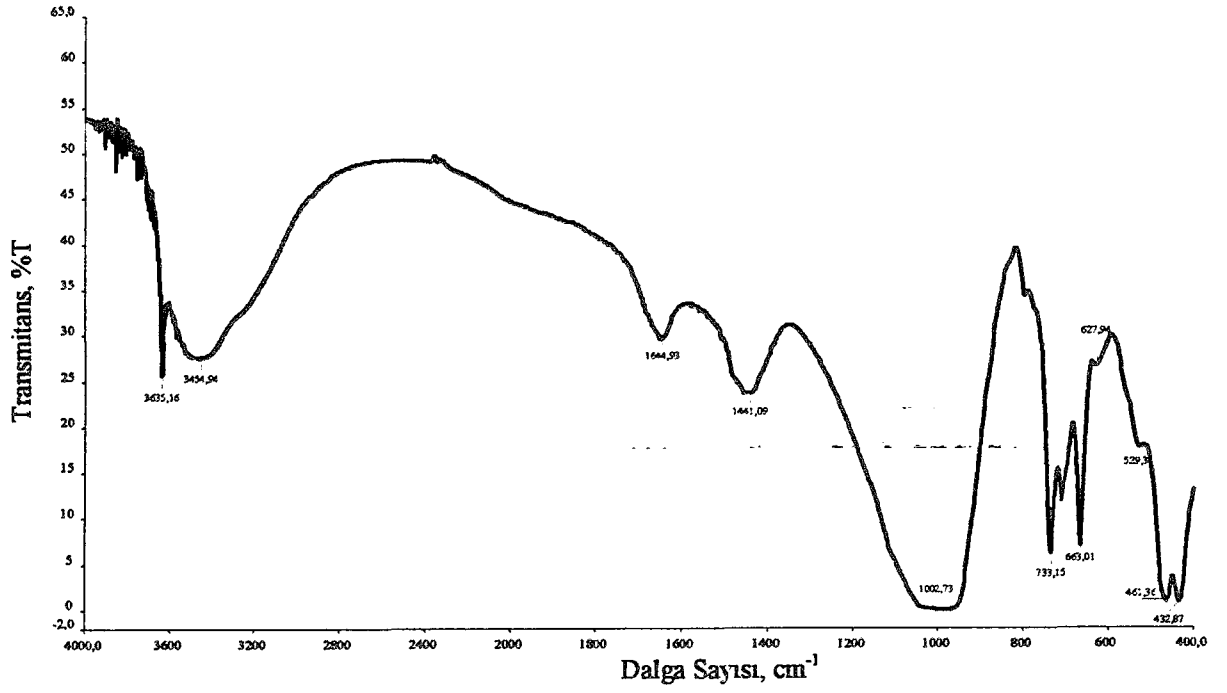
Hidrotermal sentez yöntemine dayalı olarak, NaOH derişiminin değiştirilmesiyle yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.7-3.20 'de verilmektedir.



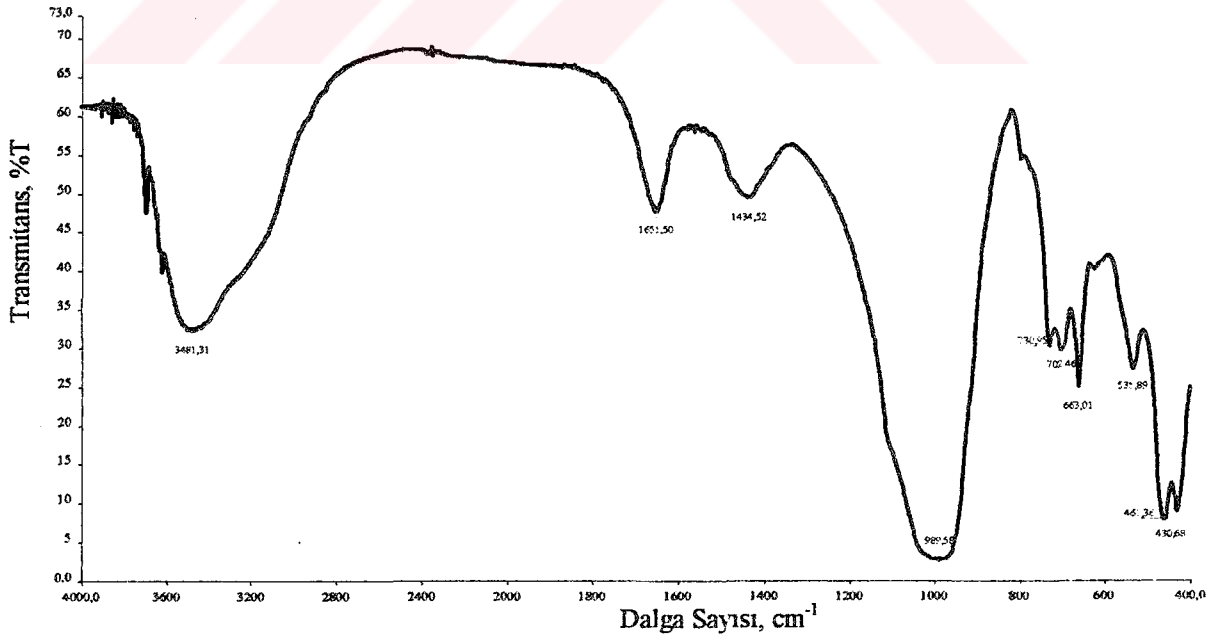
Şekil 3.7 HT-1'in İnfrared Spektrumu



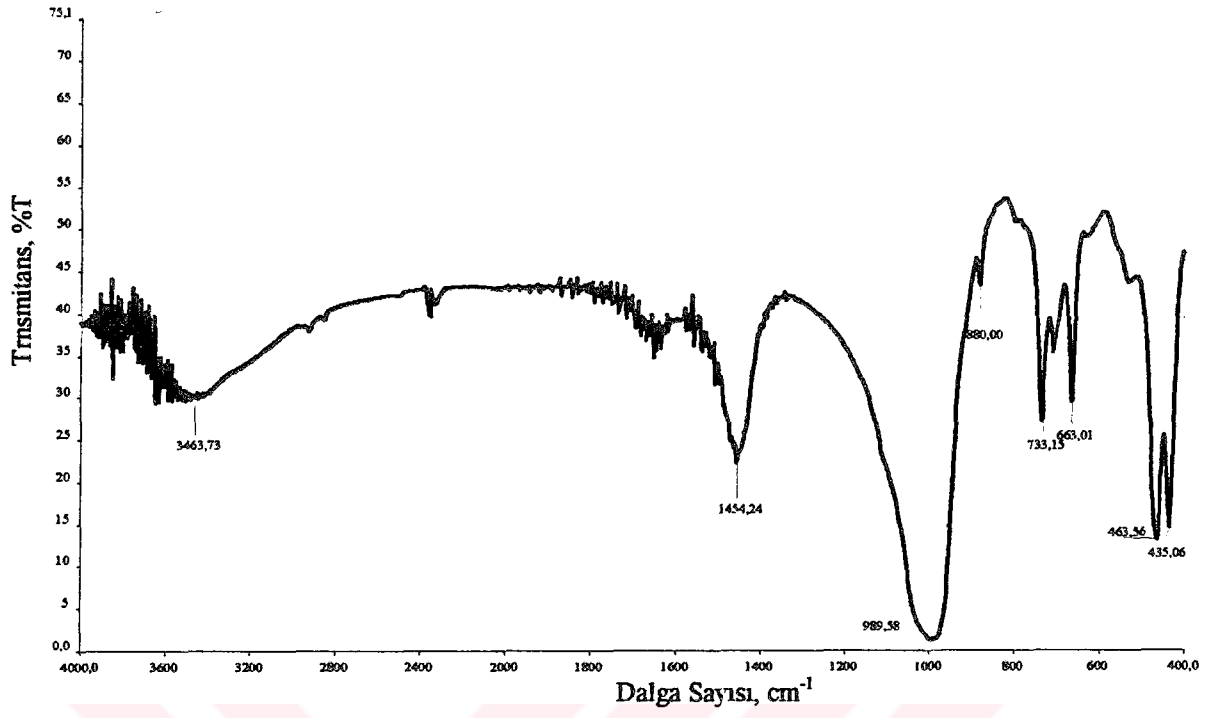
Şekil 3.8 HT-2'nin İnfrared Spektrumu



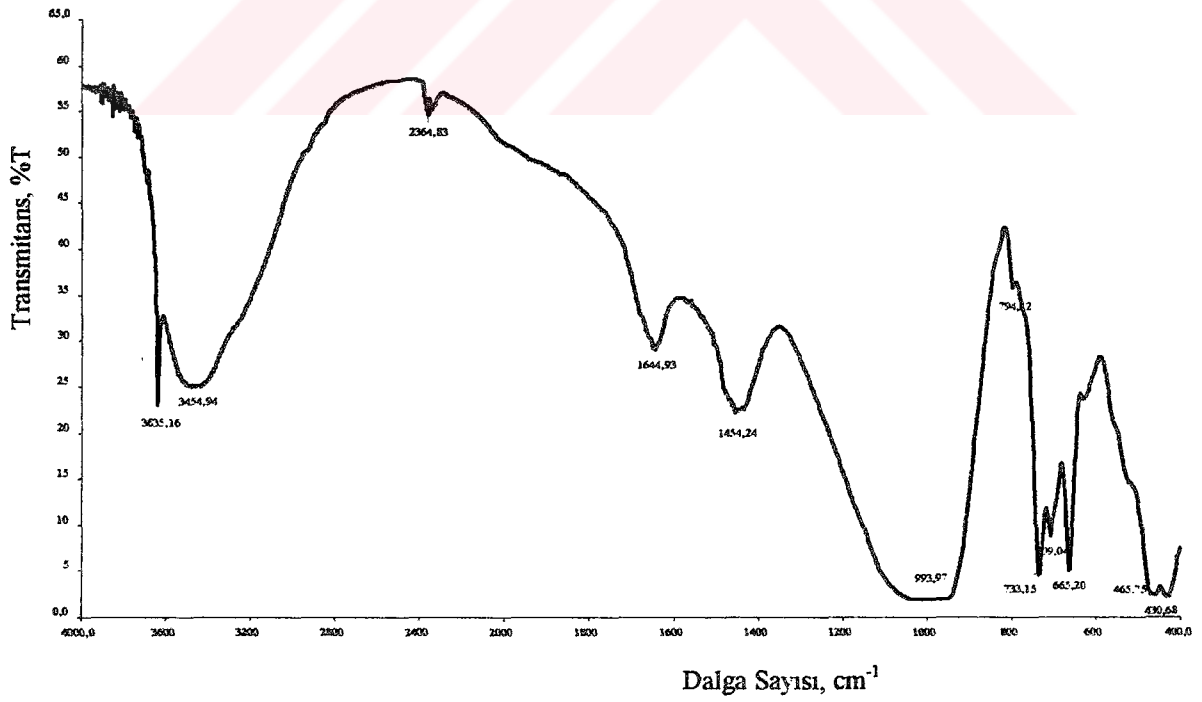
Şekil 3.9 HT-3'ün İnfrared Spektrumu



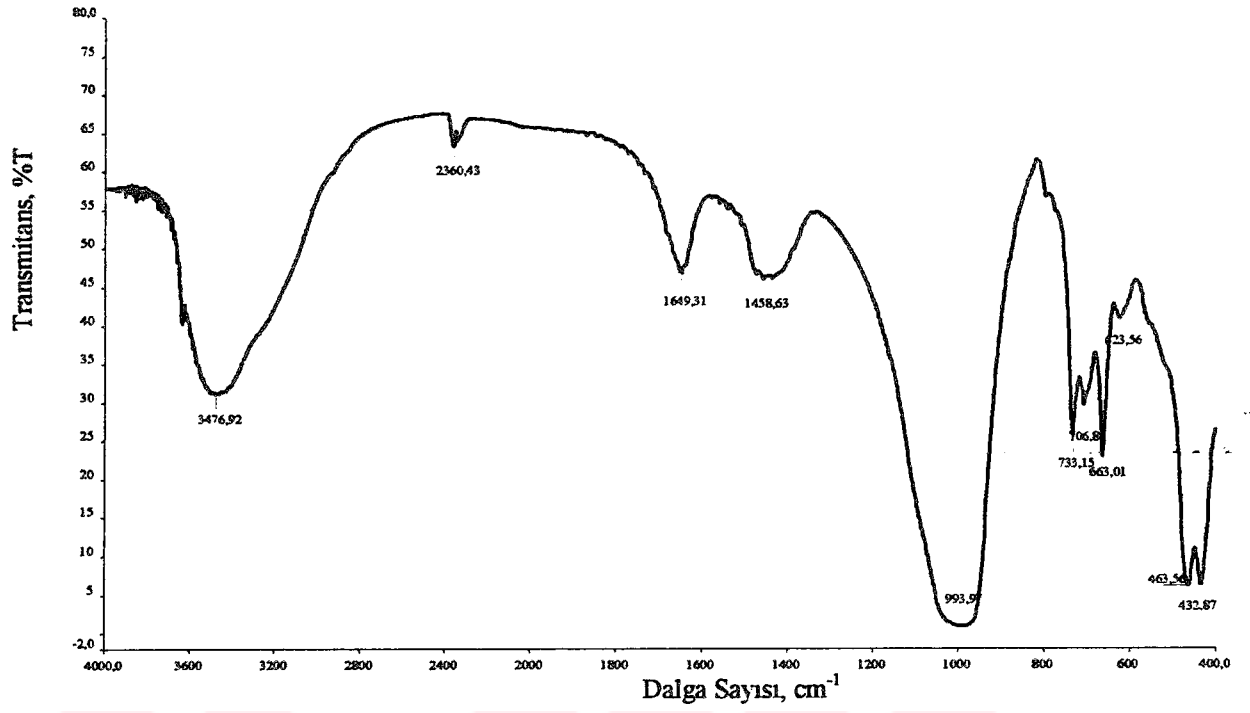
Şekil 3.10 HT-4'ün İnfrared Spektrumu



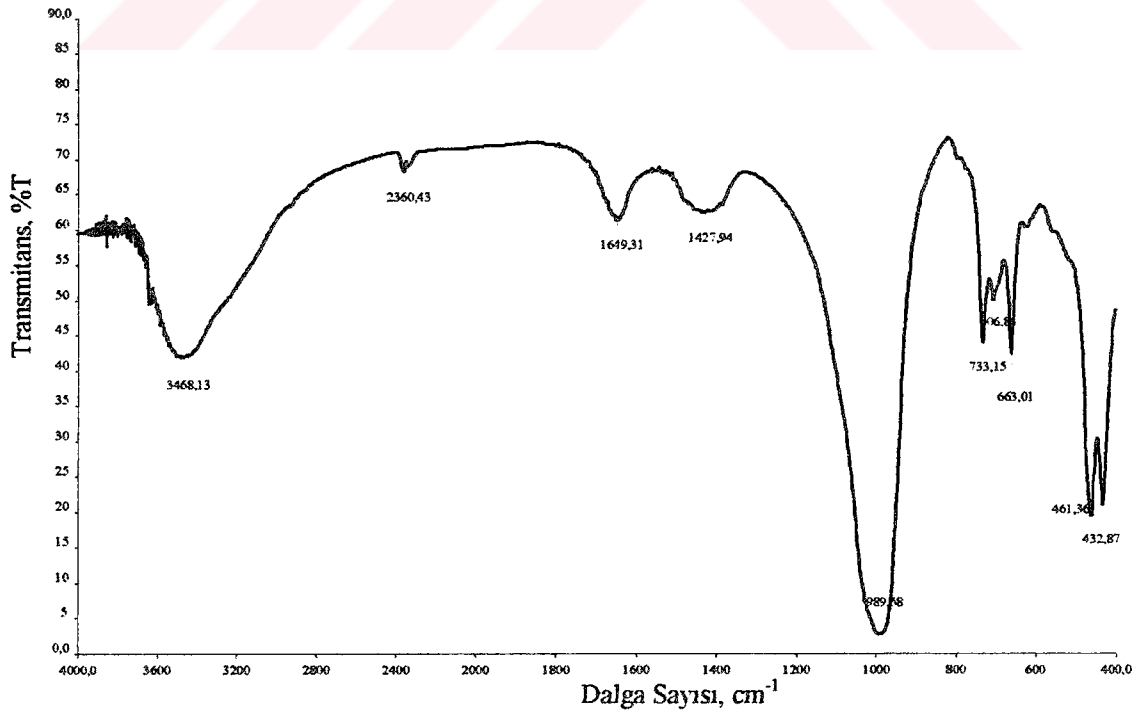
Şekil 3.11 HT-5'in İnfrared Spektrumu



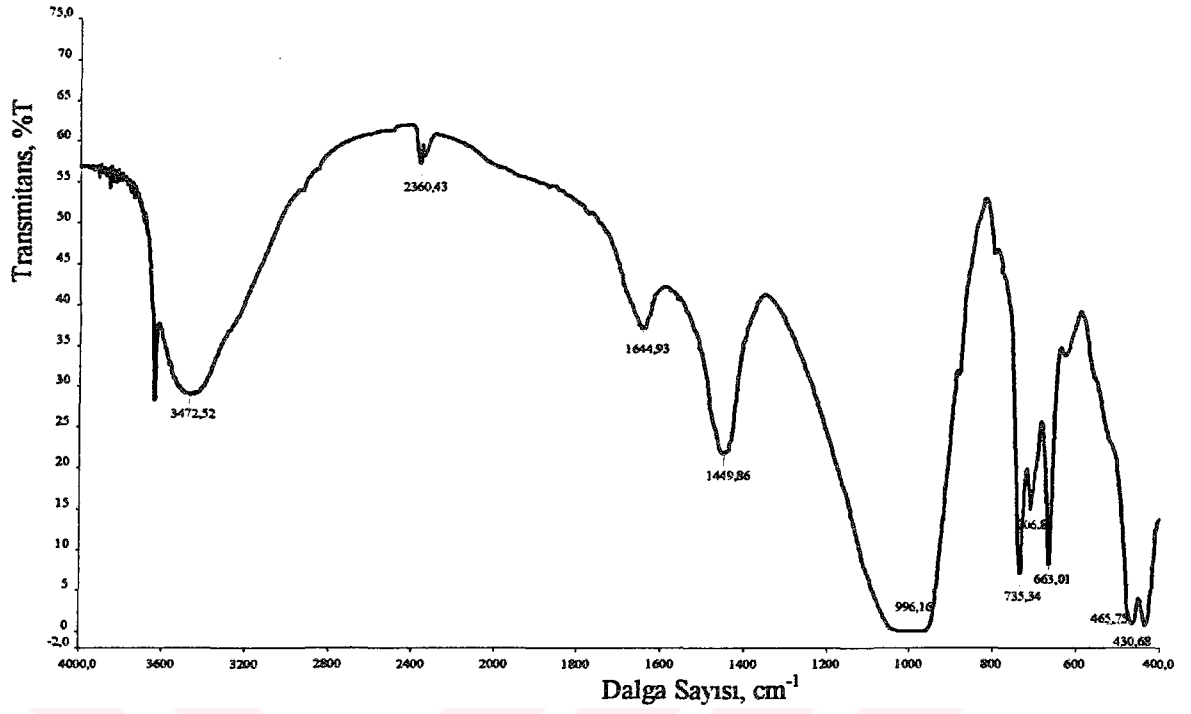
Şekil 3.12 HT-6'nın İnfrared Spektrumu



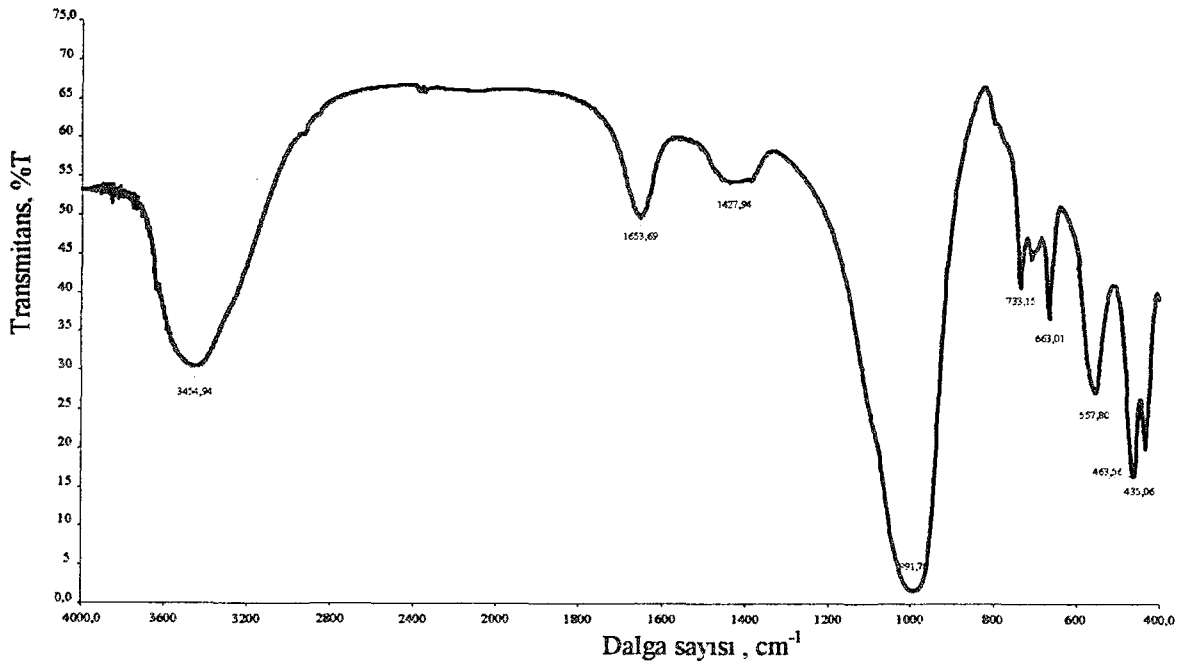
Şekil 3.13 HT-7'nin İnfrared Spektrumu



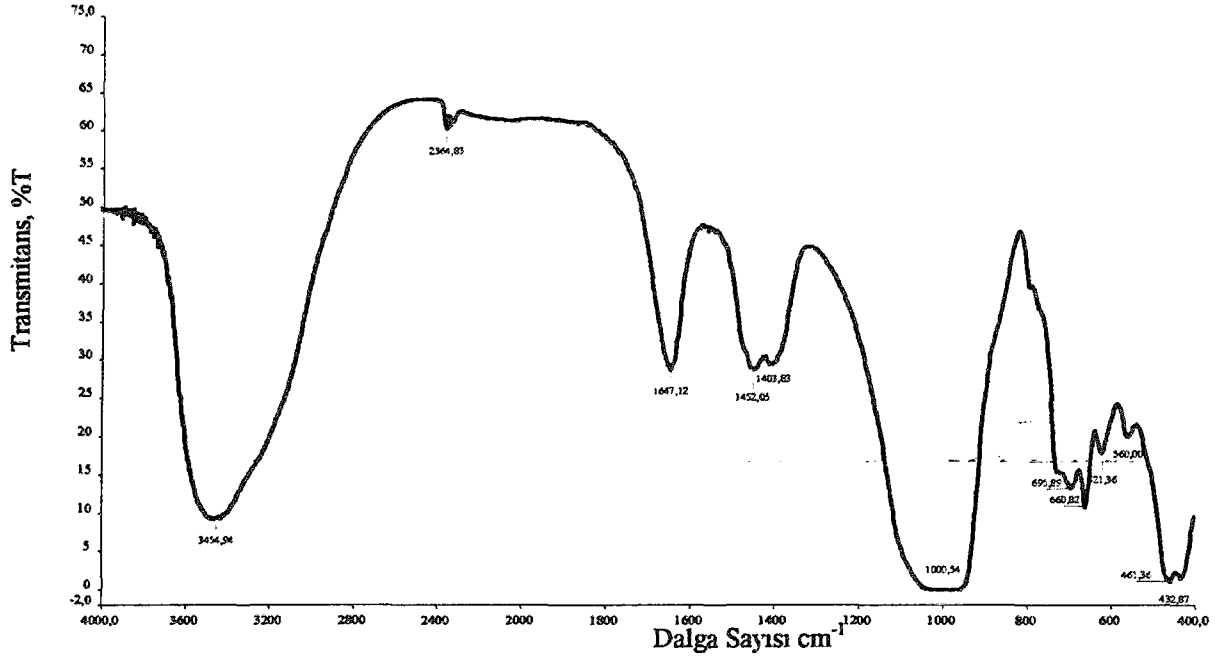
Şekil 3.14 HT-8'in İnfrared Spektrumu



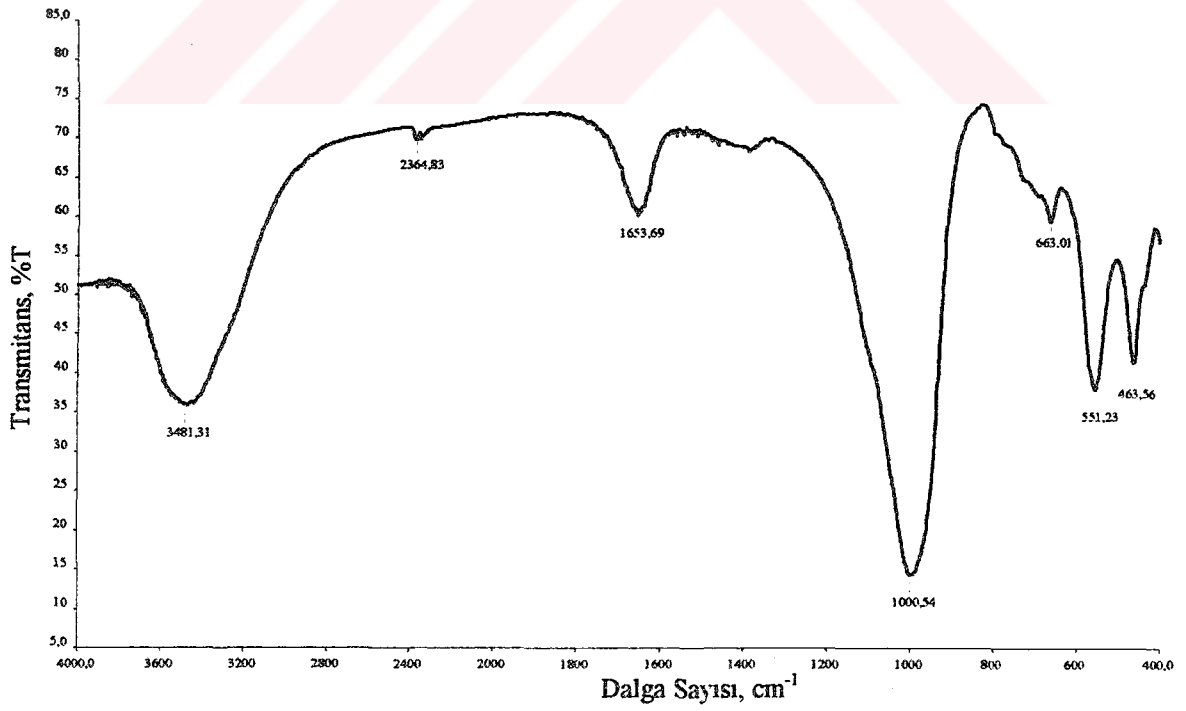
Şekil 3.15 HT-9'un İnfrared Spektrumu



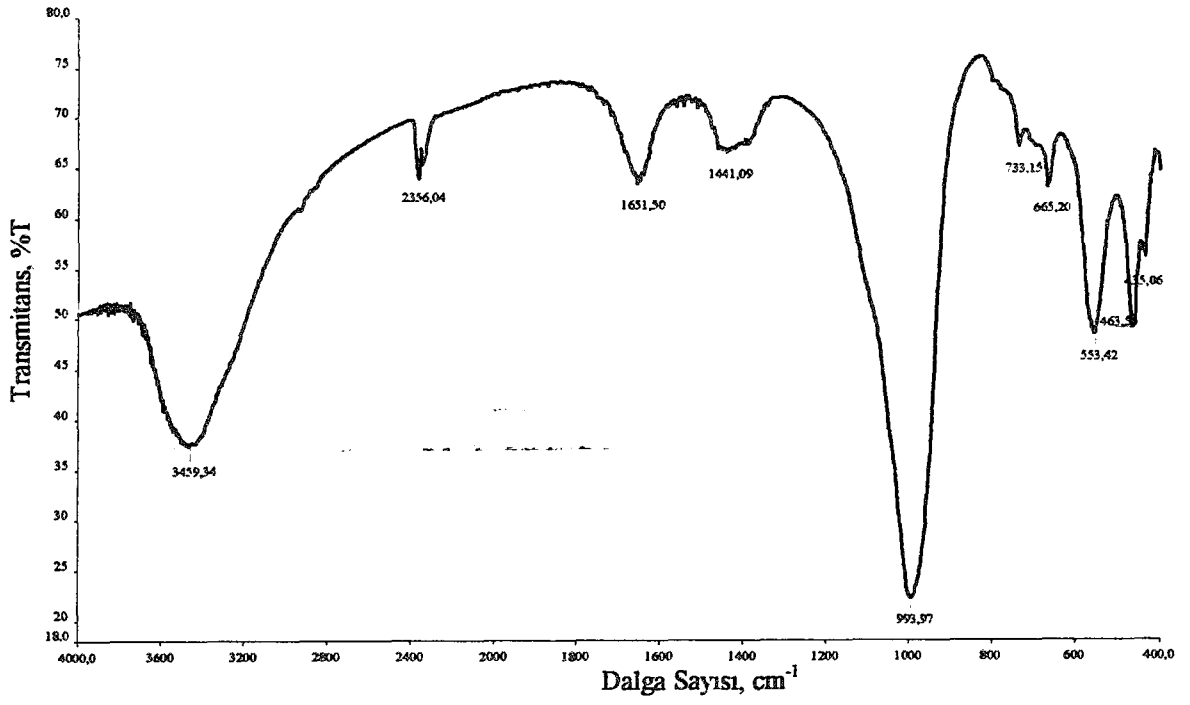
Şekil 3.16 HT-10'un İnfrared Spektrumu



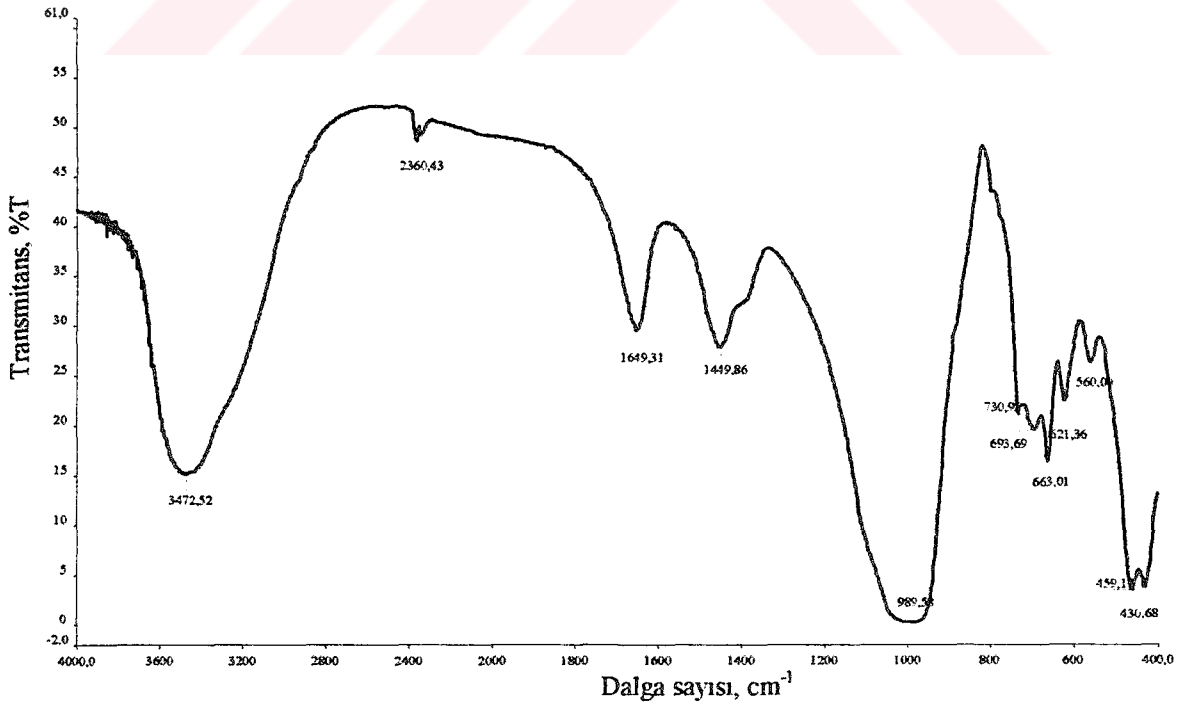
Şekil 3.17 HT-11'in İnfrared Spektrumu



Şekil 3.18 HT-12'nin İnfrared Spektrumu



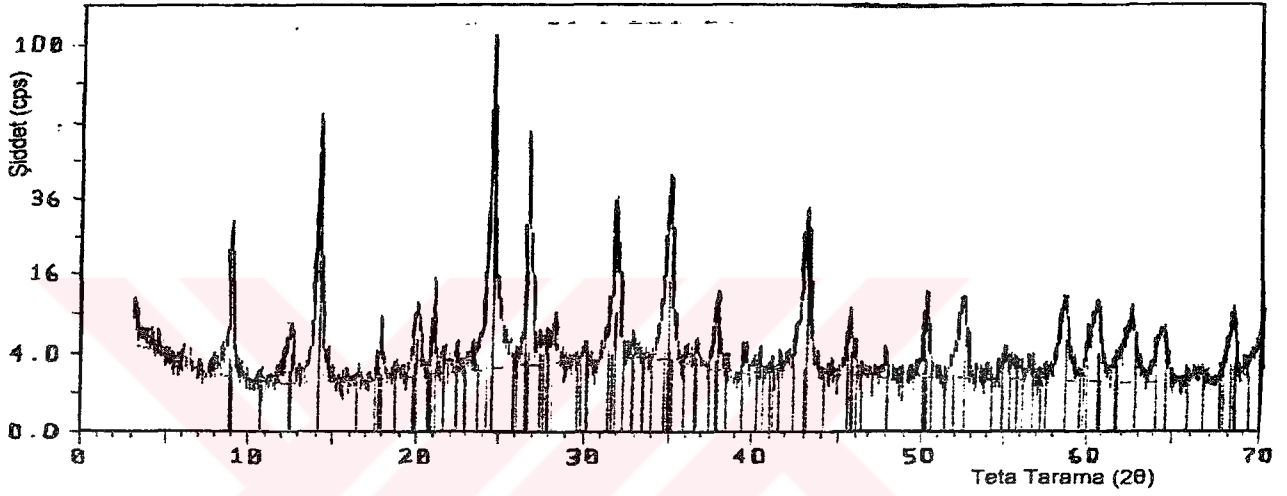
Şekil 3.19 HT-13'ün İnfrared Spektrumu



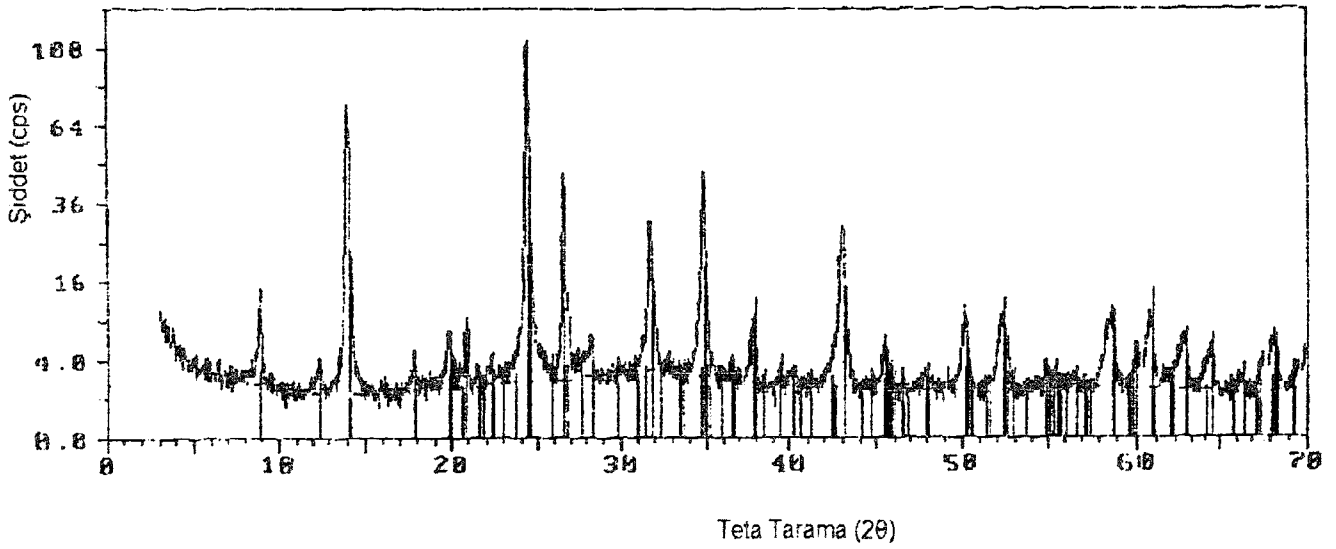
Şekil 3.20 HT-14'ün İnfrared Spektrumu

3.2.1.2 NaOH Konsantrasyonunun Değişimi ile Elde Edilen Ürünlere Ait XRD Desenleri

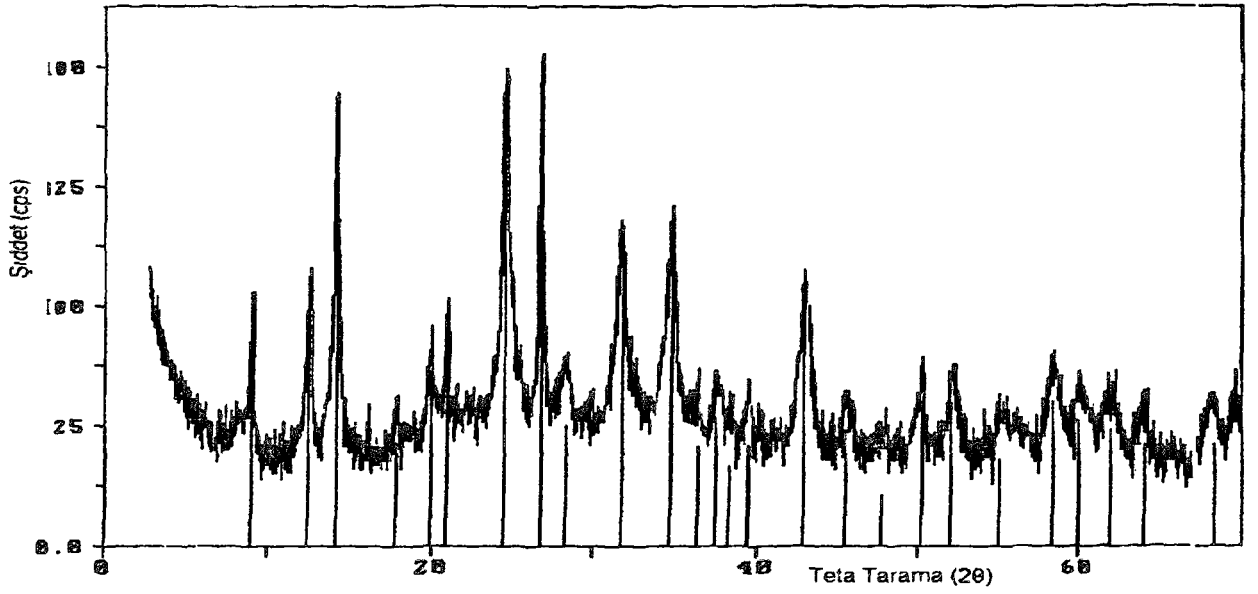
Hidrotermal sentez yöntemi ile yapılan deneylerde NaOH konsantrasyonu değiştirildiğinde elde edilen bazı ürünlerin X-ışını toz difraksiyon desenleri Şekil 3.21-3.30'da verilmektedir.



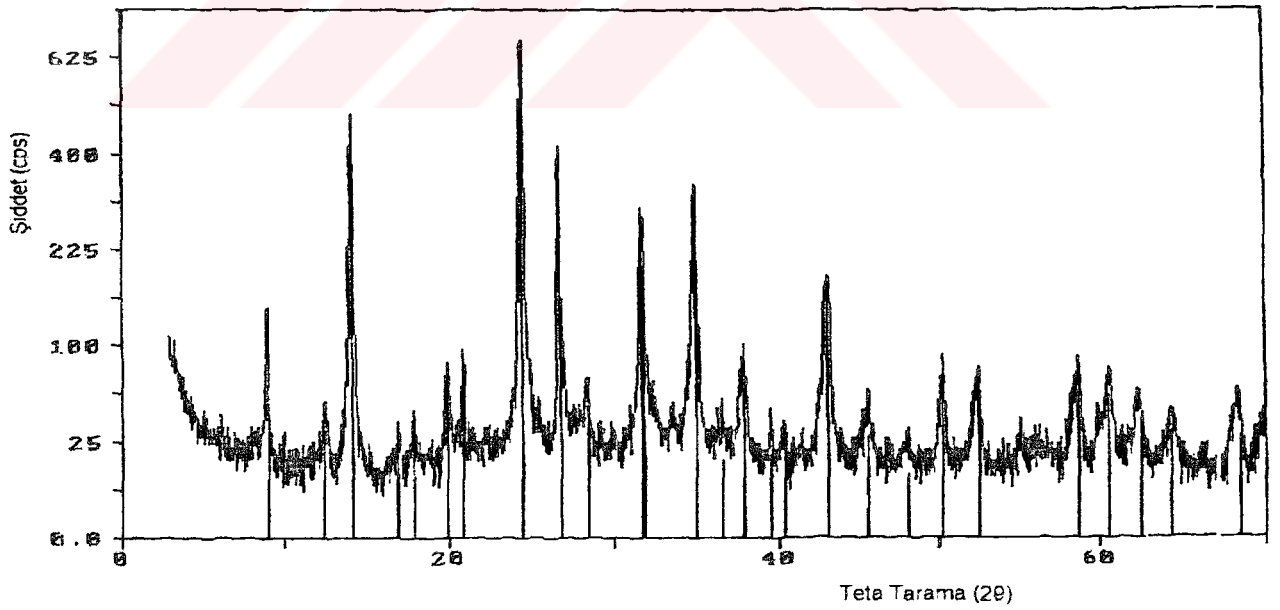
Şekil 3.21 HT-2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



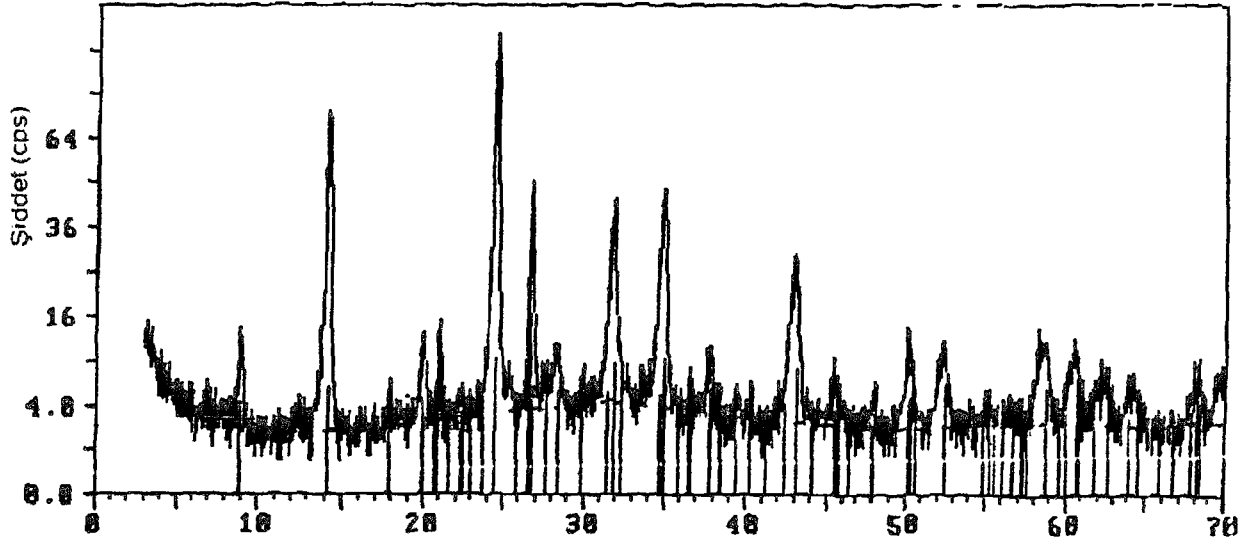
Şekil 3.22 HT-3'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.23 HT-4'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

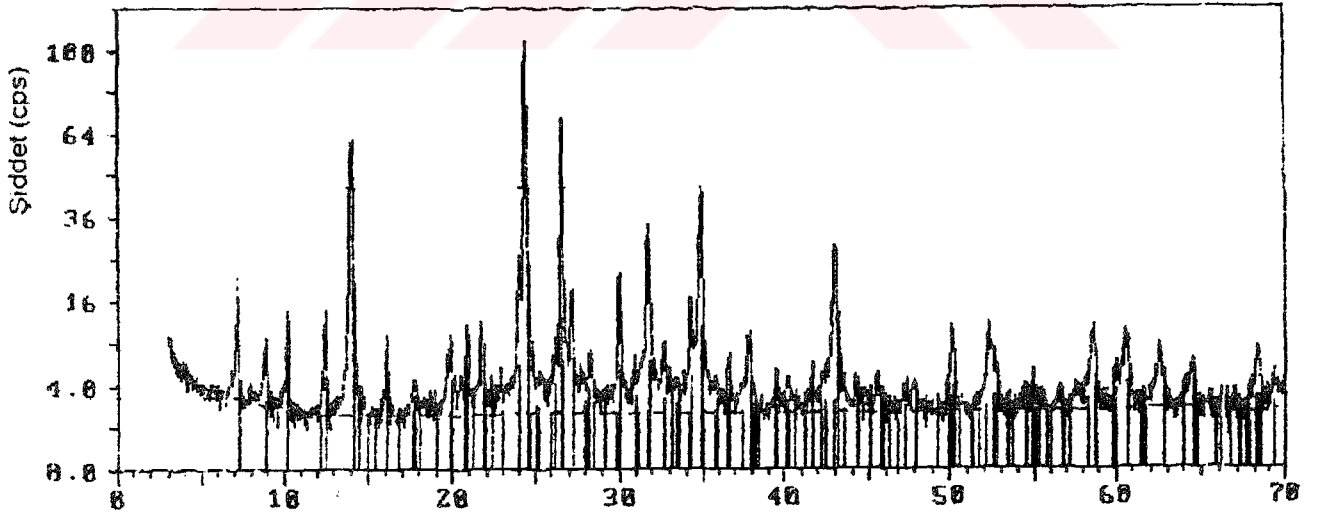


Şekil 3.24 HT-5'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



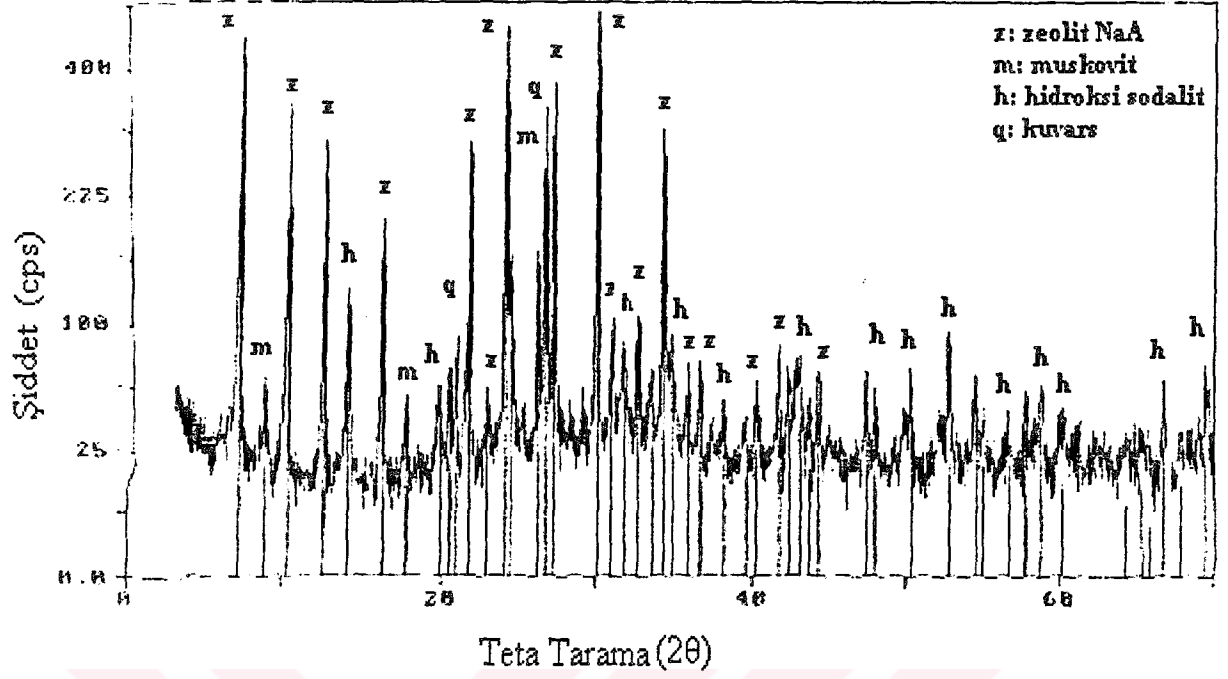
Teta Tarama (2θ)

Şekil 3.25 HT-6'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

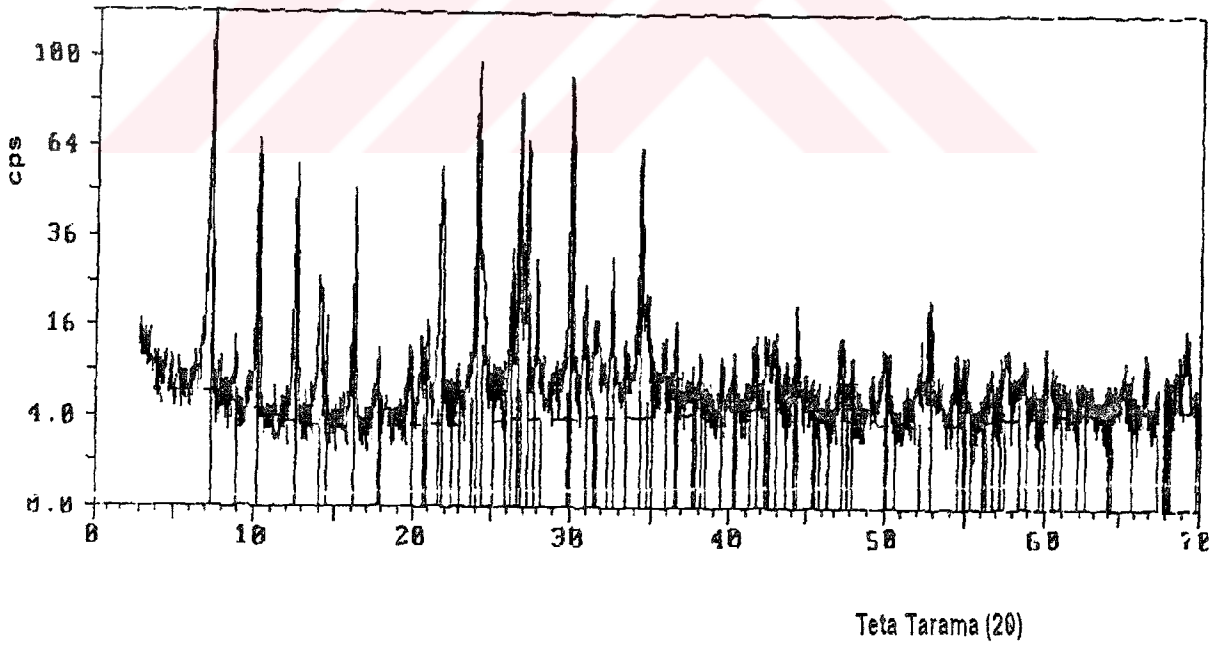


Teta Tarama (2θ)

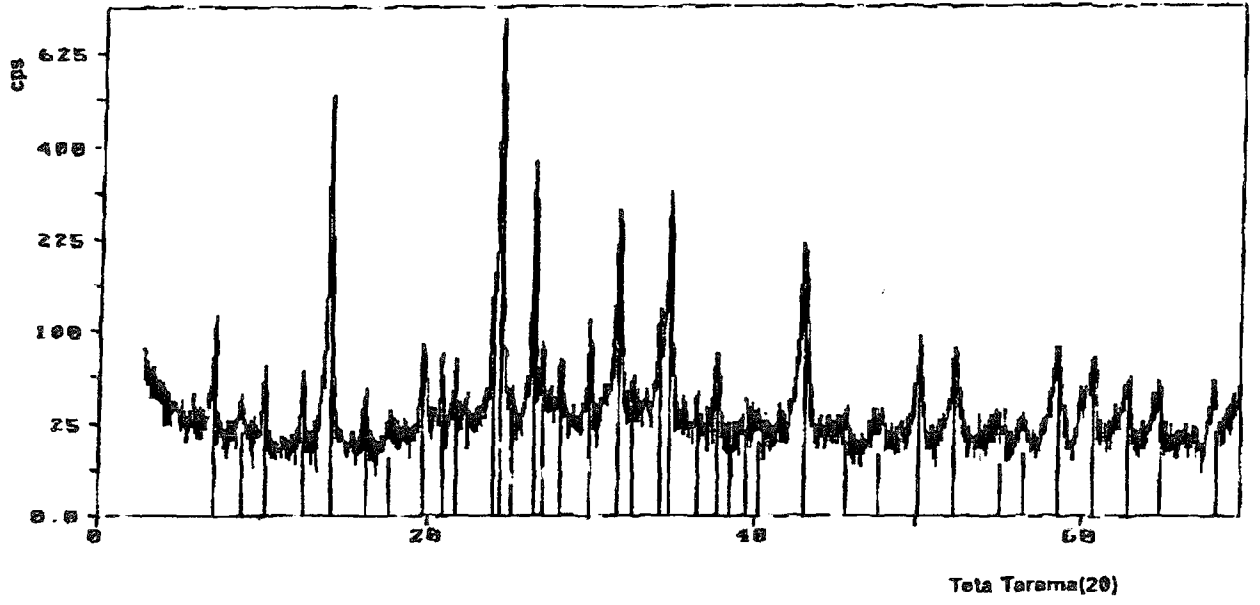
Şekil 3.26 HT-10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



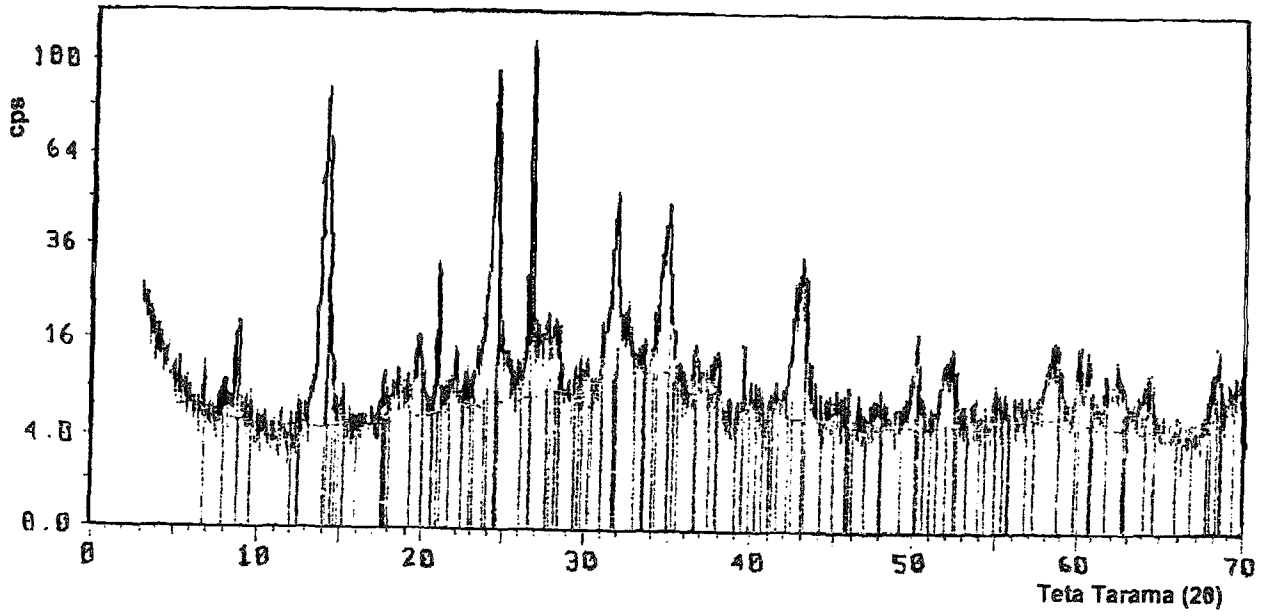
Şekil 3.27 HT-11'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.28 HT-12'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.29 HT-13'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.30 HT-14'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

3.2.1.3 NaOH Konsantrasyonunun Değişimi ile Elde Edilen Ürünlerin XRD Verileri

NaOH konsantrasyonu değiştirilerek yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin X-ışınları toz difraksiyon verileri Çizelge 3.3-3.9 'da verilmektedir.

Çizelge 3.3 HT-3'ün X-ışınları Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	α 1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	α 1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
8,920	9,9057	12,9	39,480	2,2807	1,5
12,335	7,1699	2,3	40,205	2,2412	0,8
14,050	6,2983	70,8	43,115	2,0964	26,5
17,820	4,9734	3,5	45,490	1,9923	2,5
19,915	4,4547	5,8	50,195	1,8161	7,7
20,900	4,2469	7,5	52,320	1,7472	8,4
21,490	4,1317	1,1	54,900	1,6710	1,9
22,255	3,9913	1,7	58,655	1,5727	9,3
24,485	3,6326	100,0	59,990	1,5408	4,4
26,665	3,3404	43,0	60,685	1,5248	7,7
28,360	3,1445	3,6	62,525	1,4843	5,2
31,730	2,8178	26,5	64,485	1,4439	4,0
34,895	2,5691	43,0	66,385	1,4071	0,7
36,590	2,4539	1,9	68,175	1,3744	4,7
37,760	2,3805	6,9			

Çizelge 3.4 HT-4'ün X-Işınları 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	24,5		38,385	2,3432	2,8
12,395	7,1353	25,5		39,535	2,2776	4,3
14,040	6,3028	87,3		42,820	2,1102	25,5
17,820	4,9734	4,7		45,485	1,9925	5,9
19,900	4,4580	13,2		47,690	1,9054	1,1
20,905	4,2459	20,2		50,175	1,8167	9,2
24,330	3,6554	79,9		51,905	1,7602	8,9
26,705	3,3355	100,0		54,970	1,6691	3,3
28,295	3,1516	6,4		58,290	1,5817	9,2
31,770	2,8143	36,1		60,050	1,5394	6,9
34,860	2,5716	37,3		62,090	1,4937	6,1
36,575	2,4549	4,3		64,110	1,4514	4,5
37,670	2,3860	7,2		68,225	1,3735	4,5

Çizelge 3.5 HT-5'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	α_1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀		2θ (Deneysel)	α_1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
8,960	9,8616	20,6		37,840	2,3757	10,2
12,380	7,1439	5,0		39,520	2,2784	2,9
14,100	6,2761	76,1		40,320	2,2351	2,5
16,925	5,2344	2,9		43,060	2,0990	28,5
17,870	4,9596	5,0		45,585	1,9884	4,5
19,960	4,4448	9,2		48,000	1,8939	1,7
20,925	4,2419	11,7		50,210	1,8156	12,6
24,515	3,6283	100,0		52,420	1,7441	8,9
26,695	3,3367	62,9		58,665	1,5724	8,9
28,350	3,1456	7,3		60,615	1,5264	8,7
31,735	2,8173	42,7		62,595	1,4828	5,9
31,875	2,8053	31,6		64,350	1,4466	4,6
34,905	2,5684	47,5		68,400	1,3704	4,3
36,575	2,4549	2,7				

Çizelge 3.6 HT-10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	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 3.7 HT-11'in X-Işınları 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 3.8 HT-13'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	a1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀		2θ (Deneysel)	a1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
7,205	12,2593	9,4		34,260	2,6153	12,1
8,815	10,0235	2,9		34,830	2,5738	40,5
10,205	8,6611	7,4		36,575	2,4549	4,2
12,495	7,0784	6,8		37,740	2,3817	9,0
14,045	6,3006	72,6		38,480	2,3376	2,1
16,110	5,4973	4,2		39,505	2,2793	3,0
17,600	5,0351	1,5		40,250	2,2388	2,3
19,705	4,5017	9,4		43,085	2,0978	27,3
20,885	4,2500	9,0		45,695	1,9839	2,3
21,745	4,0838	7,9		47,680	1,9058	1,6
24,025	3,7011	21,0		50,120	1,8186	11,9
24,470	3,6348	100,0		52,295	1,7480	7,6
25,255	3,5236	4,8		55,080	1,6660	1,1
26,655	3,3416	47,0		56,505	1,6273	1,7
27,200	3,2759	10,6		58,585	1,5744	10,1
8,290	3,1521	6,4		60,570	1,5275	8,5
30,005	2,9757	12,9		62,580	1,4831	4,8
31,735	2,8173	37,2		68,325	1,4447	3,6
32,590	2,7454	5,0		64,445	1,3718	2,9

Çizelge 3.9 HT-14'ün X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀	2θ (Deneysel)	α1 (d) (Å) (Deneysel)	I/I ₀
6,785	13,0172	3,6	37,925	2,3705	6,1
7,960	11,0981	3,2	39,505	2,2793	10,0
8,845	9,9886	14,0	42,505	2,1251	16,6
14,015	6,3140	84,2	43,085	2,0978	20,8
17,665	5,0167	5,2	47,815	1,9007	1,8
18,675	4,7476	4,0	50,135	1,8181	13,6
19,745	4,4927	10,0	51,800	1,7635	6,6
20,910	4,2449	26,0	52,360	1,7459	7,1
21,935	4,0488	6,4	58,390	1,5792	7,4
24,535	3,6253	71,3	60,000	1,5406	7,9
26,675	3,3392	100,0	60,585	1,5271	7,9
28,330	3,1477	6,9	62,590	1,4829	4,8
31,795	2,8122	29,6	63,980	1,4540	3,8
34,865	2,5712	37,4	68,215	1,3737	5,4
36,600	2,4532	6,9			

3.2.2 Reaksiyon Sıcaklığının Değişimi

Reaksiyon sıcaklığının değişiminin etkisini incelemek amacıyla 1,25g/25mL katı/sıvı oranında 8 N NaOH derişiminde 105, 95, 85 ve 75 °C reaksiyon sıcaklıklarında 2 saat süre ile denemeler yapıldı. Bu deneylere ait bulgular çizelge 3.10'da verilmektedir.

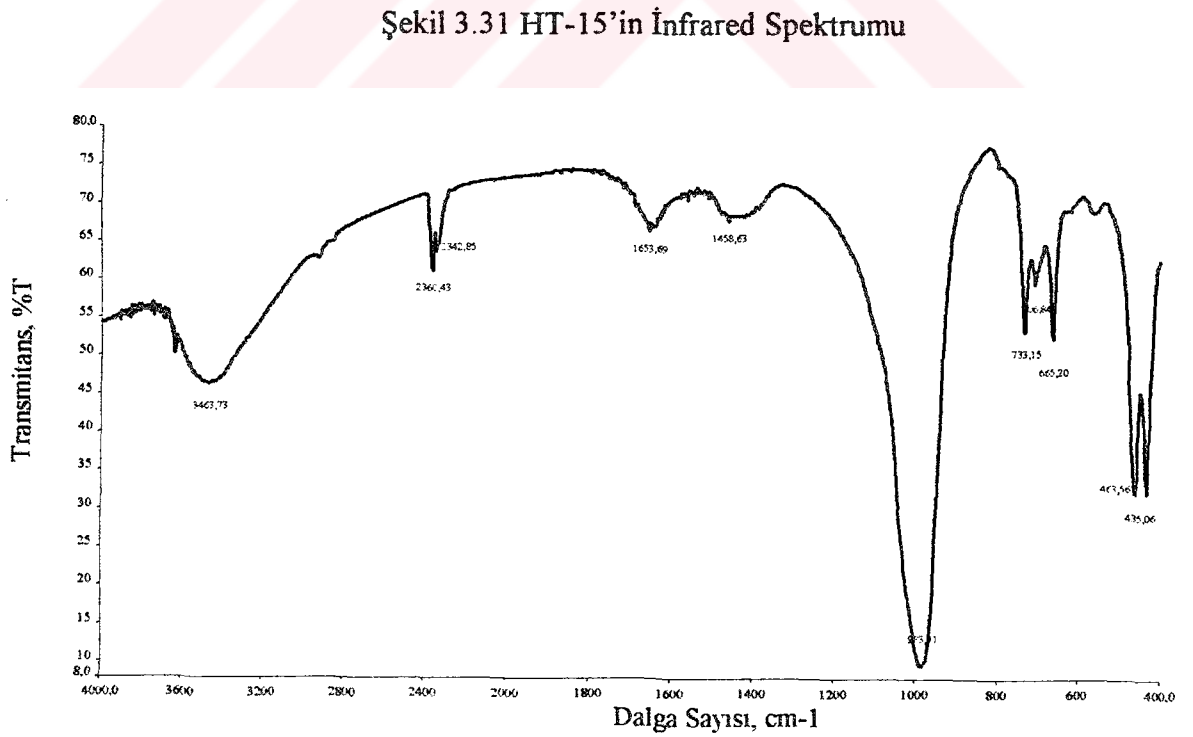
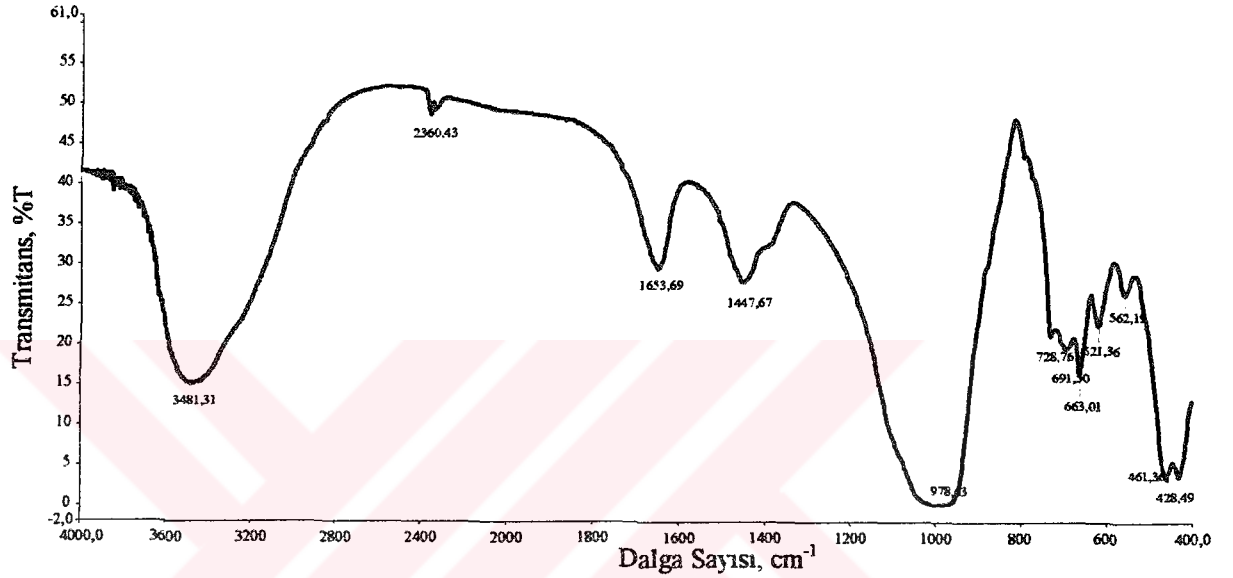
Çizelge 3.10 Reaksiyon sıcaklığının değişimine ait deneysel bulgular

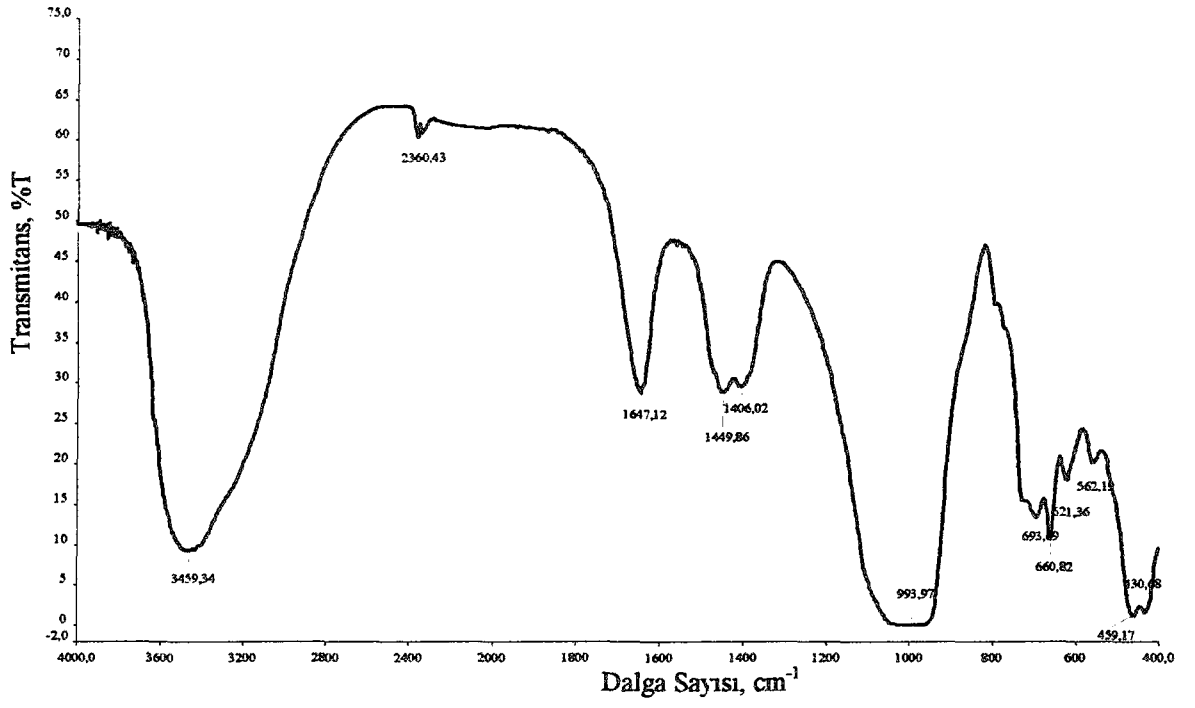
Kalsinasyon sıcaklığı/süresi °C/sa	Isıtma öncesi ürün,g	NaOH Derişimi (25 mL) mol/L	Reaksiyon sıcaklığı °C	Reaksiyon Süresi, sa	Kurutma Sonrası ürün, g	Ürün kodu
600/2	1,2505	8	105	2	1,3487	HT-11
600/2	1.2509	8	95	2	2,0029	HT-15
600/2	1.2504	8	85	2	2,1238	HT-16
600/2	1.2504	8	75	2	1,3585	HT-17
700/2	1.2500	8	105	2	1,8749	HT-14
700/2	1.2510	8	95	2	2,0084	HT-18
700/2	1.2504	8	85	2	2,0526	HT-19
700/2	1.2511	8	75	2	1,3513	HT-20

Reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin infrared spektrumları alınmış, sonuçta varılan değerlendirmeye göre bazı ürünlerin X-ışını toz difraksiyon desenleri alınmıştır.

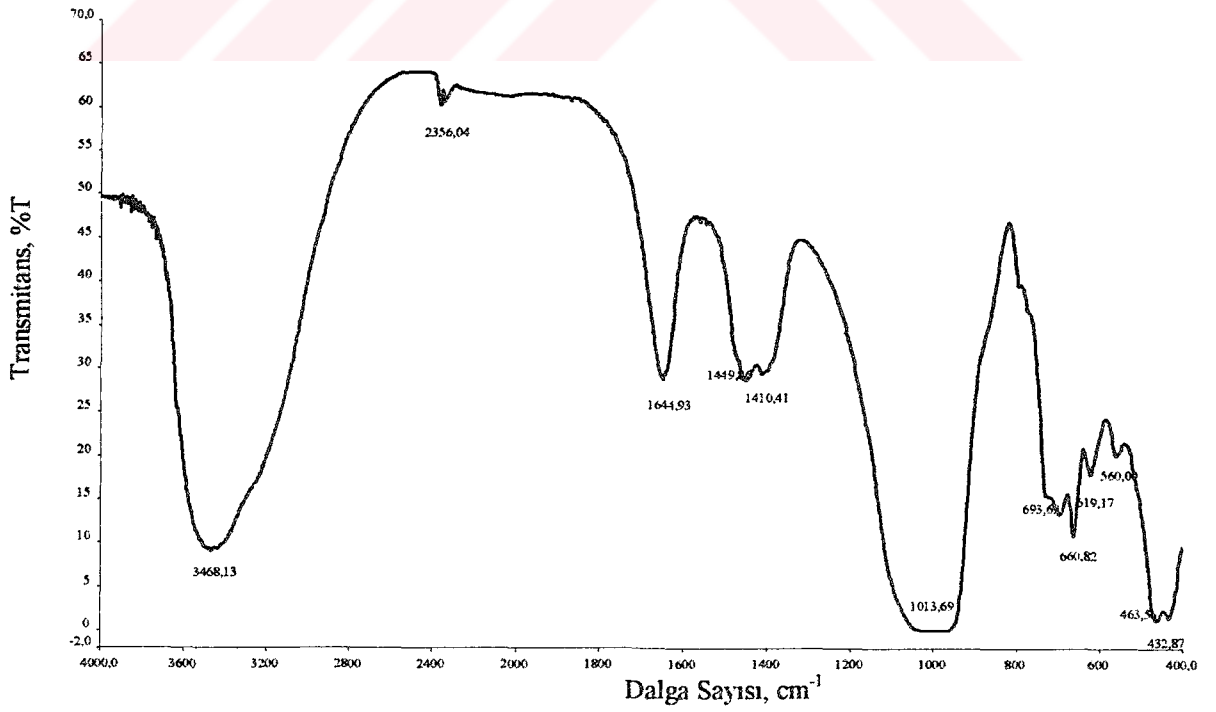
3.2.2.1 Reaksiyon Sıcaklığı Değişimi ile Elde Edilen Ürünlere Ait İnfrared Spektrumları

Reaksiyon sıcaklığının değiştirilmesiyle elde edilen ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.31-3.36 'da verilmektedir. HT-11'in infrared spektrumu Şekil 3.17'de, HT-14'ün infrared spektrumu ise Şekil 3.20'de verilmiştir.

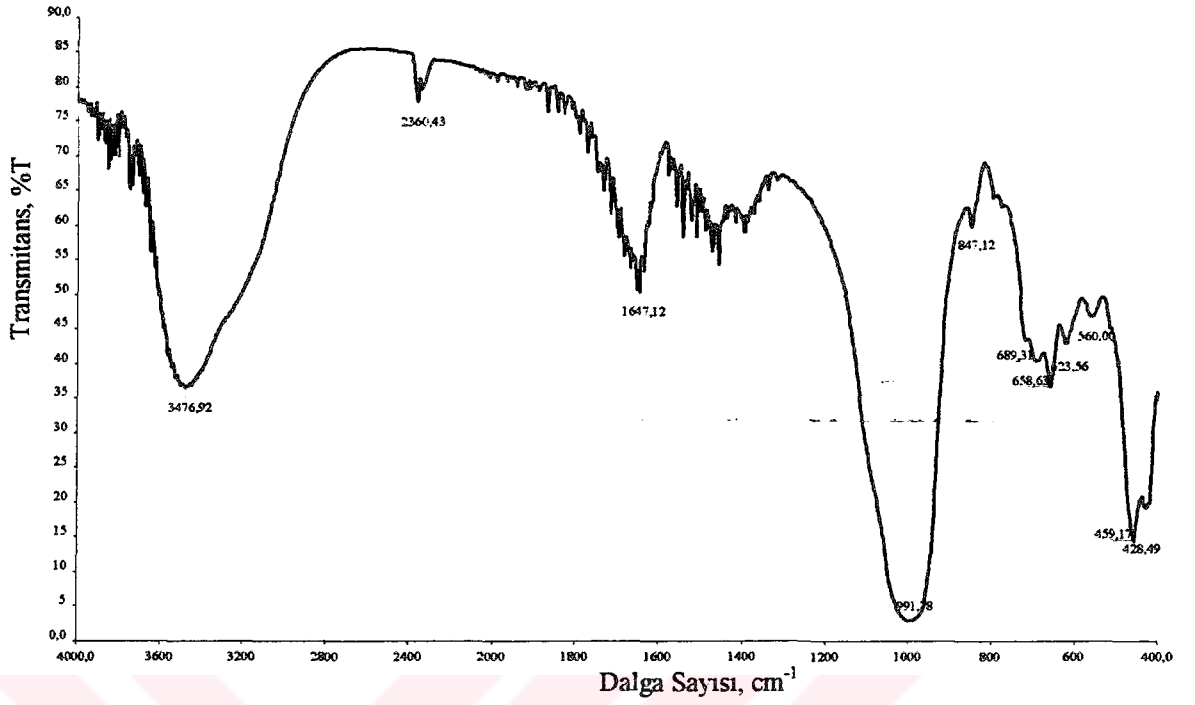




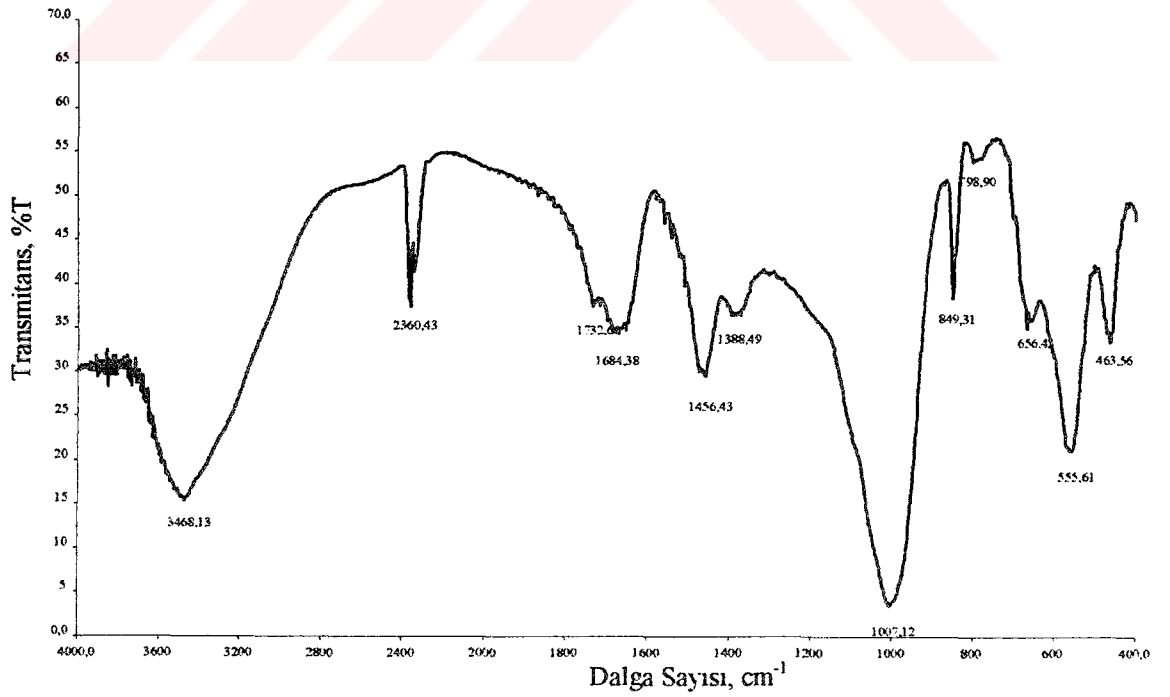
Şekil 3.33 HT-17'nin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.34 HT-18'in İnfrared Spektrumu



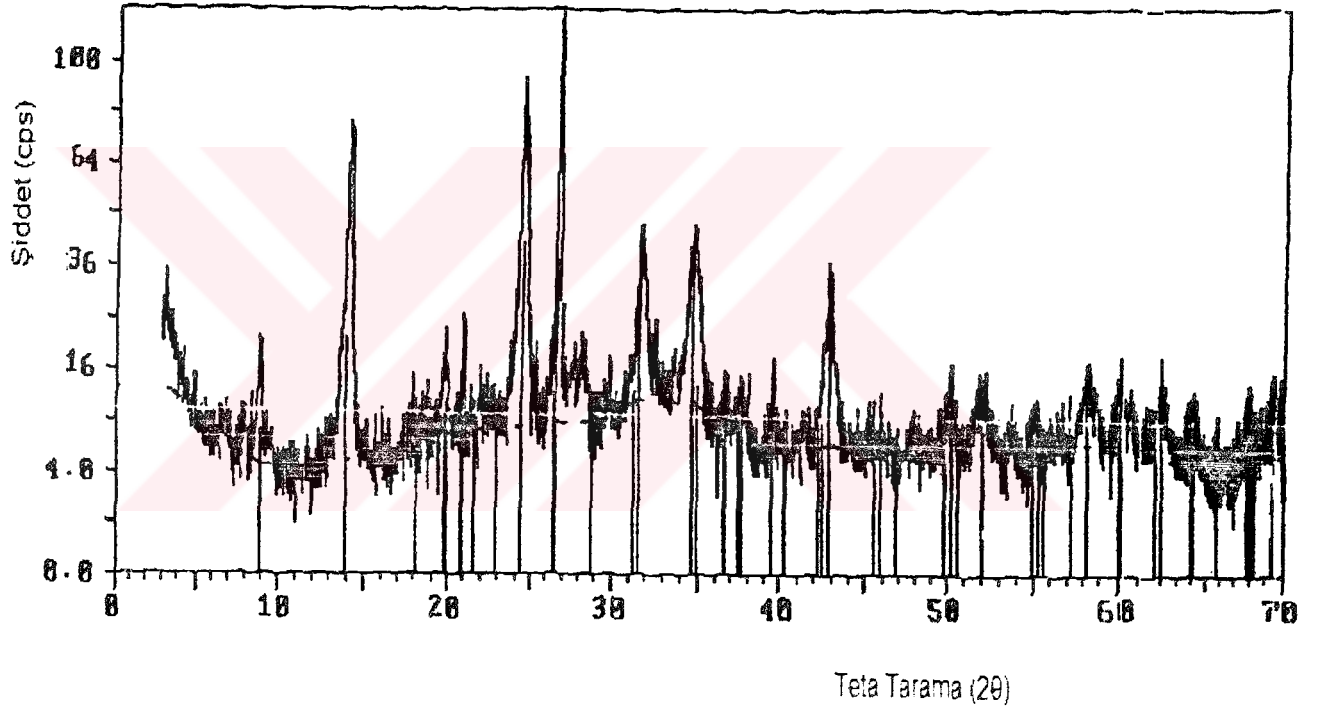
Şekil 3.35 HT-19'un İnfrared Spektrumu



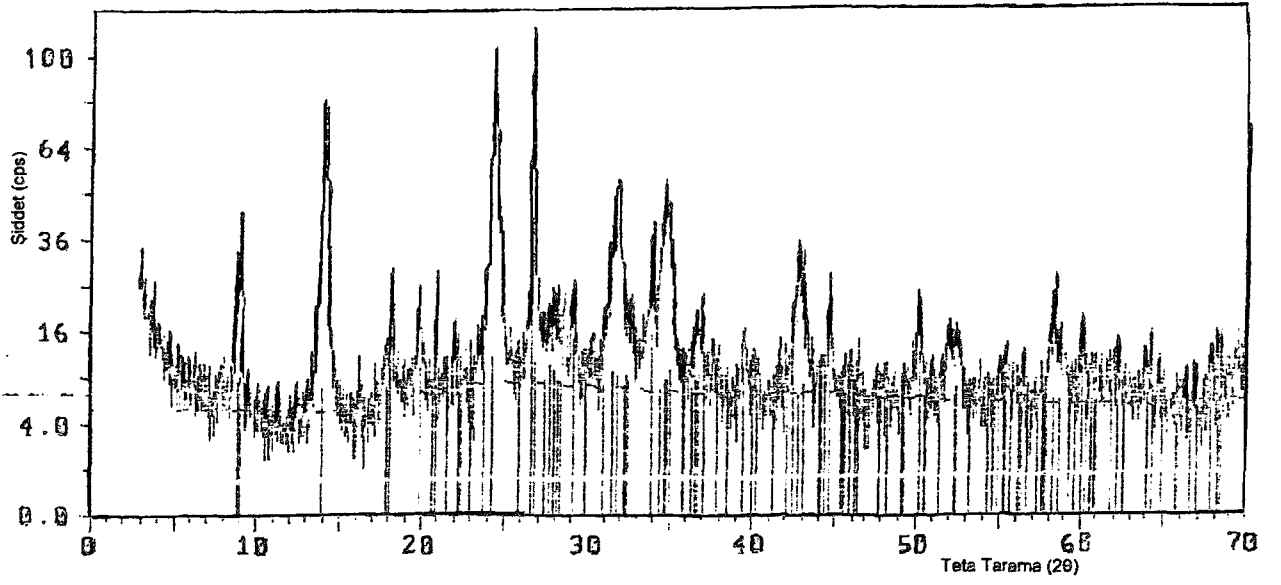
Şekil 3.36 HT-20'nin İnfrared Spektrumu

3.2.2.2 Reaksiyon Sıcaklığı Değişimi ile Elde Edilen Ürünlere Ait XRD Desenleri

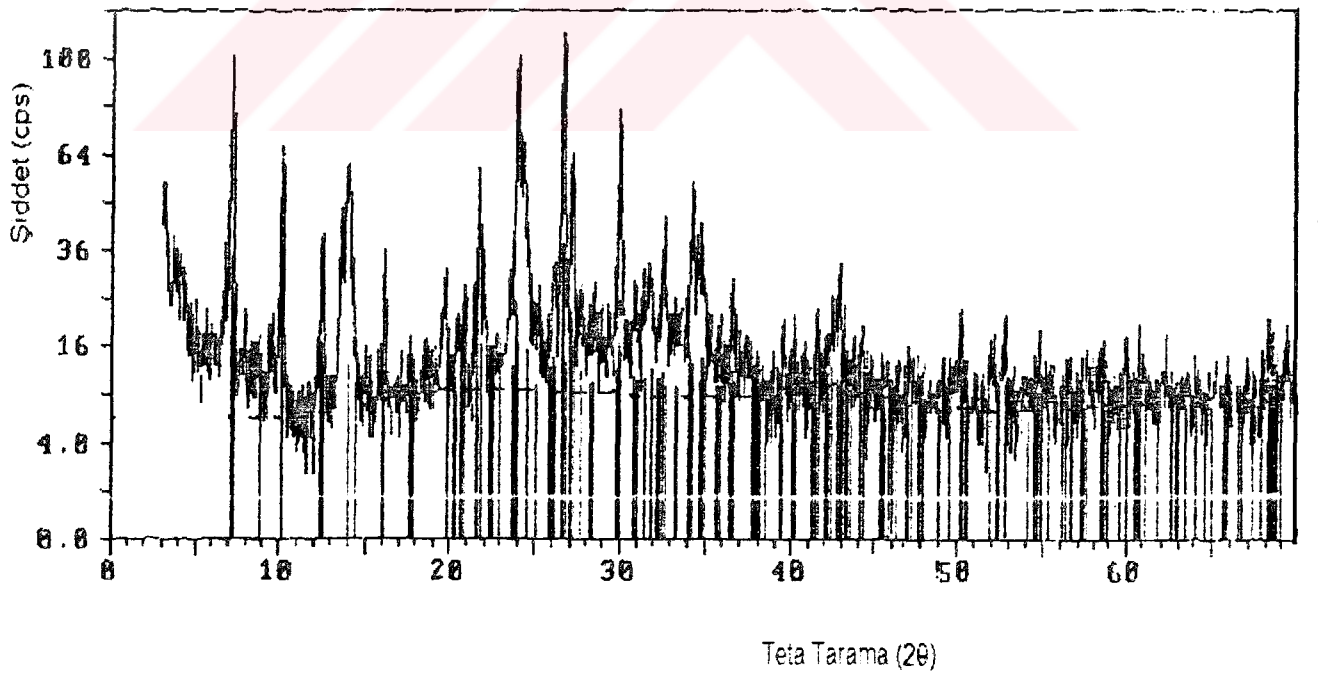
Reaksiyon sıcaklığının değiştirilmesiyle elde edilen ürünlerden HT-15, HT-16 ve HT-17'nin X-ışınları toz difraksiyon desenleri Şekil 3.37-3.39 'da verilmektedir. HT-11'in XRD deseni Şekil 3.27'de, HT-14'ün XRD deseni ise Şekil 3.30'da verilmiştir.



Şekil 3.37 HT-15'in X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.38 HT-16'nın X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.39 HT-17'nin X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni

3.2.3 Katı/Sıvı Oranının Değişimi

Katı/sıvı oranının reaksiyon üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 6 N NaOH derişiminde 105 °C reaksiyon sıcaklığında 2 saat süre ile 1,25g/25mL , 2,5g/25mL , 5,0g/25mL ve 7,5 g/25mL katı/sıvı oranlarında yapılan deneysel çalışmalara ait bulgular Çizelge 3.11’da verilmiştir.

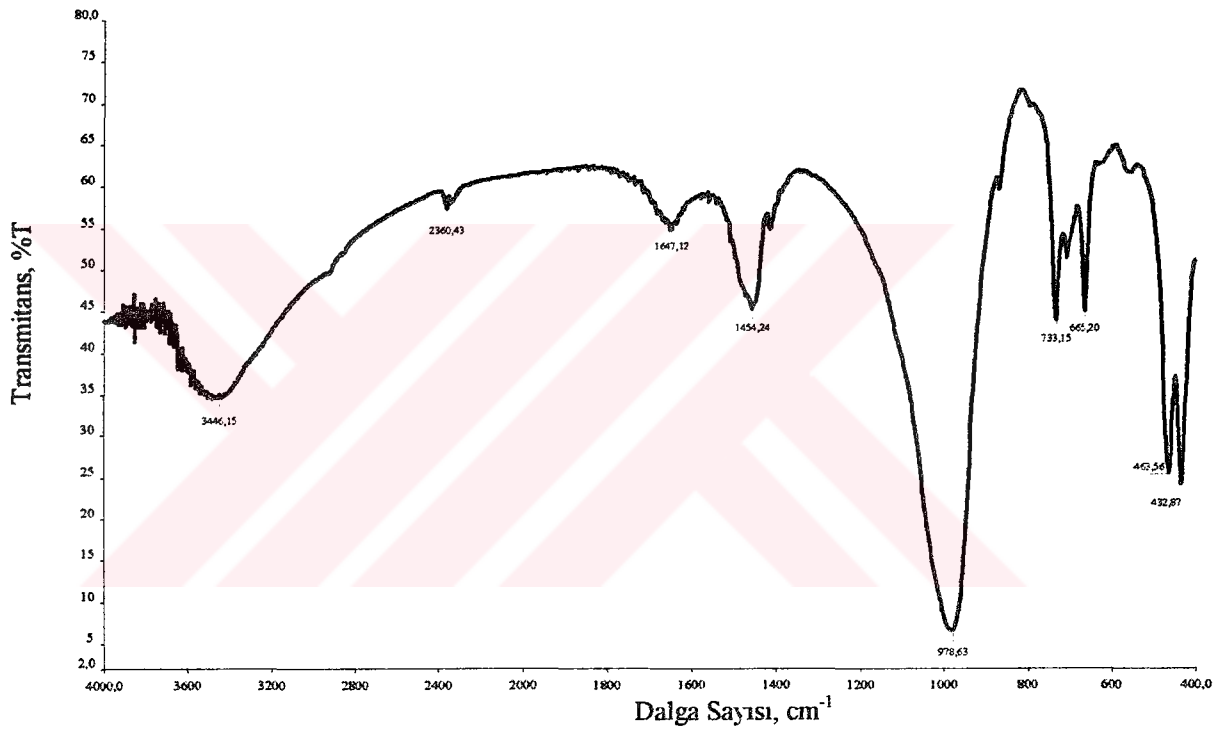
Çizelge 3.11 Katı/sıvı oranının değişimi ile elde edilen deneysel bulgular

Kalsinasyon sıcaklığı/süresi °C/sa	Isıtma öncesi ürün,g	NaOH Derişimi (25 mL) mol/L	Reaksiyon sıcaklığı °C	Reaksiyon Süresi, sa	Kurutma Sonrası ürün, g	Ürün kodu
600/2	1.2500	6	105	2	1,7053	HT-10
600/2	2.5003	6	105	2	3,8875	HT-21
600/2	5.0007	6	105	2	8,1486	HT-22
600/2	7.5003	6	105	2	15,3912	HT-23

Katı/sıvı oranı değiştirilmek suretiyle yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin infrared spektrumları ve X-ışınları toz difraksiyon desenleri alınmış, bu grafiklere göre sonuç değerlendirmesi yapılmıştır.

3.2.3.1 Katı/Sıvı Oranı Değişimi ile Elde Edilen Ürünlere Ait İnfrared Spektrumları

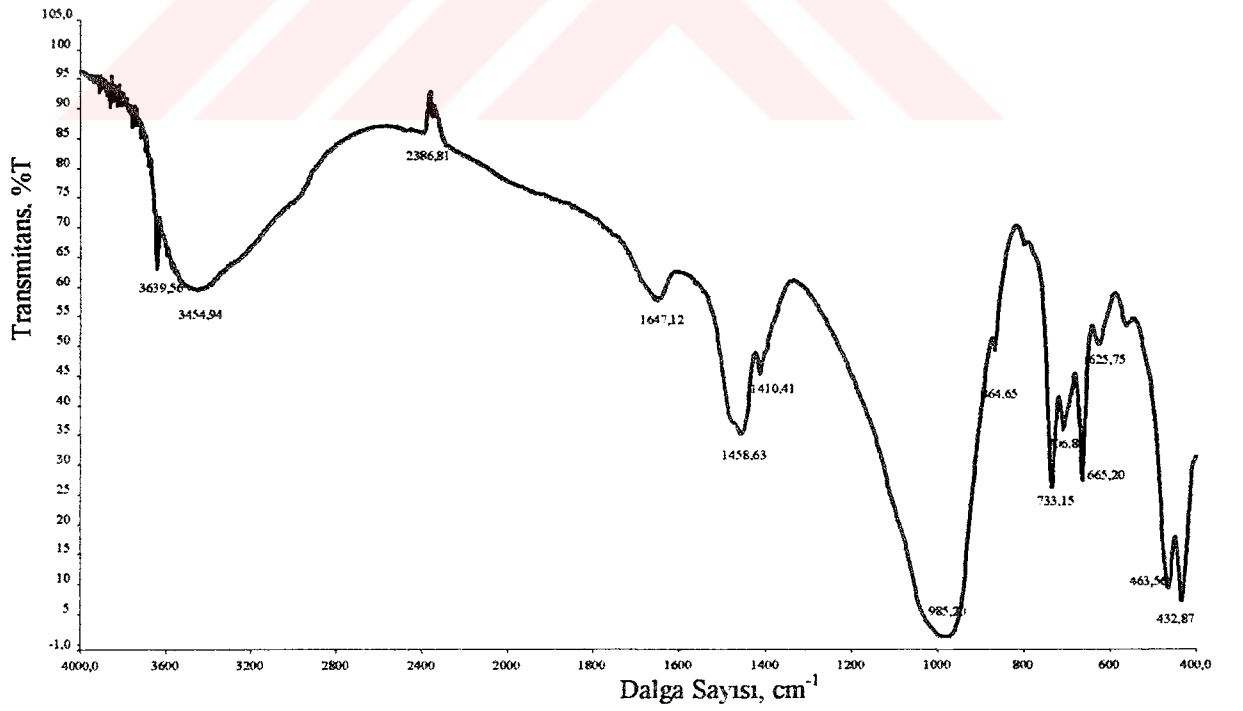
Çizelge 3.11’de verilen şartlar ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.40-3.47’de verilmektedir. HT-10’un infrared spektrumu Şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.40 HT-21’in İnfrared Spektrumu



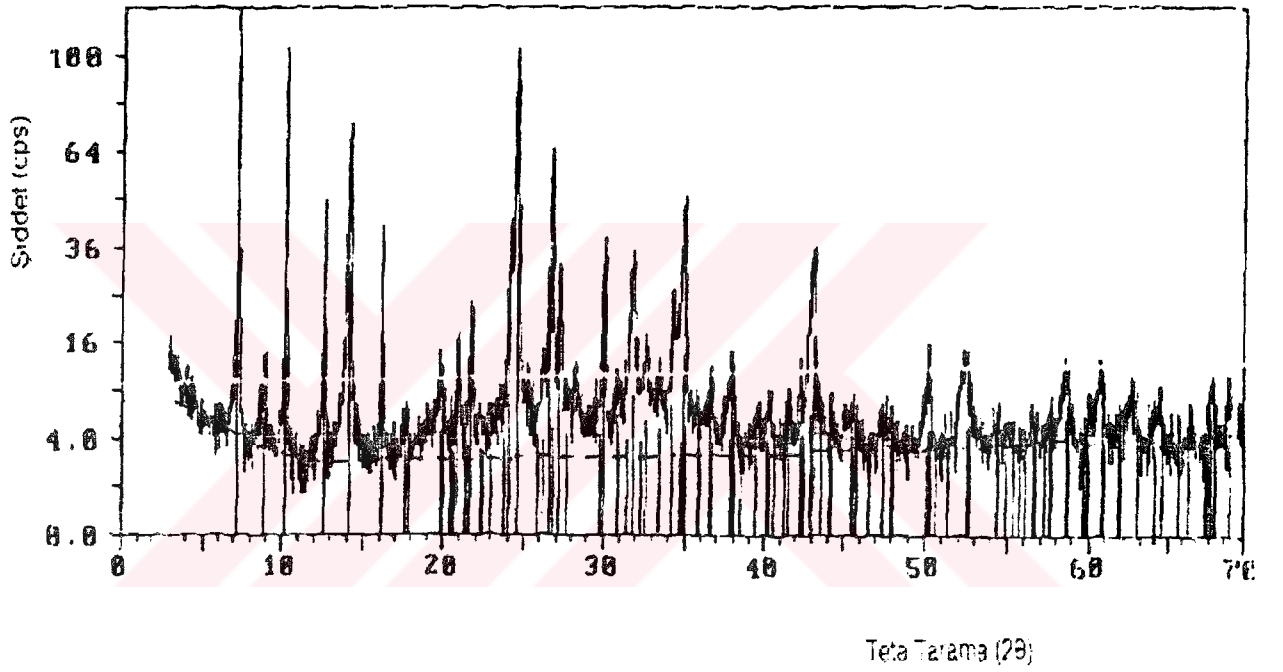
Şekil 3.41 HT-22'nin İnfrared Spektrumu



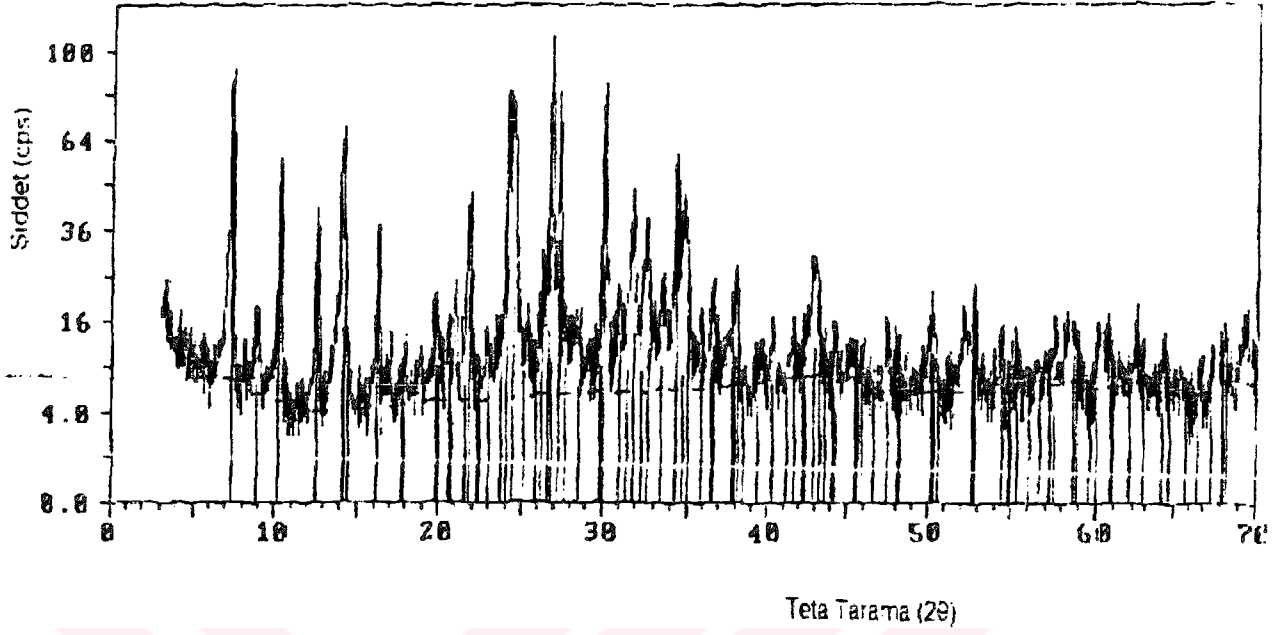
Şekil 3.42 HT-23'ün İnfrared Spektrumu

3.2.3.2 Katı/Sıvı Oranı Değişimi ile Elde Edilen Ürünlere Ait XRD Desenleri

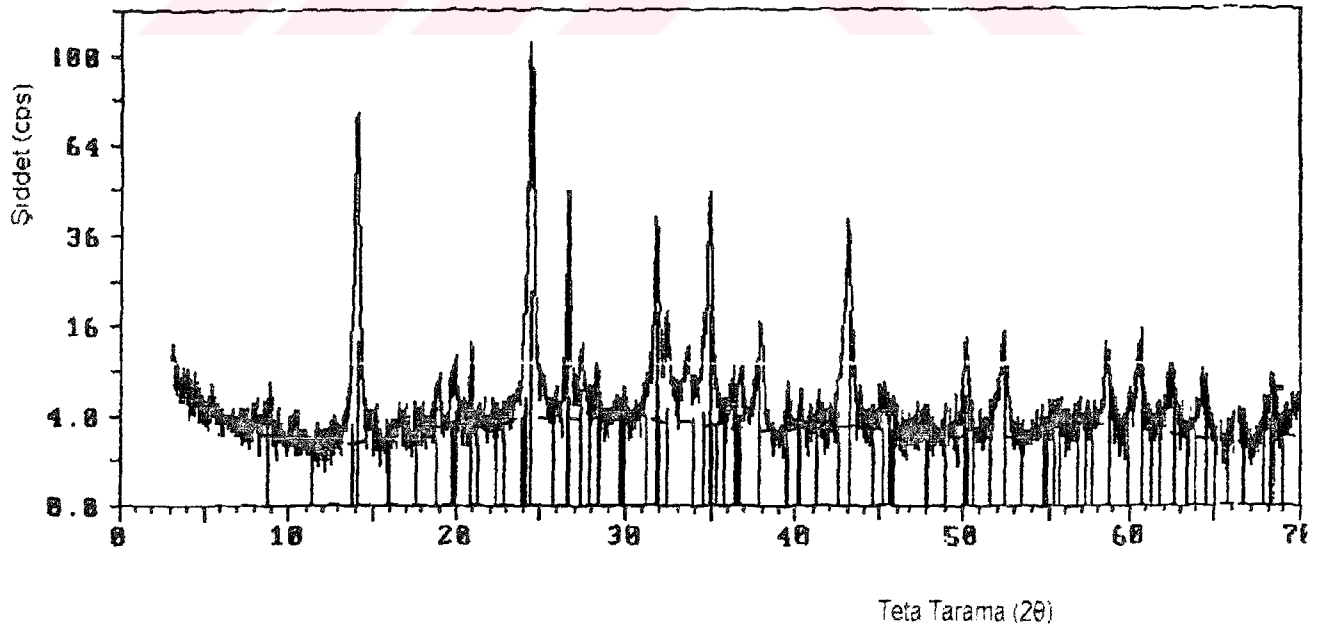
Katı/sıvı oranının değiştirilmesiyle elde edilen ürünlerin XRD desenleri Şekil 3.43-3.45 'te verilmektedir. HT-10'un XRD deseni Şekil 3.26'da verilmiştir.



Şekil 3.43 HT-21'in X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.44 HT-22'nin X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.45 HT-23'ün X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni

3.2.4 Etilen Diamin İlavesinin Etkisi

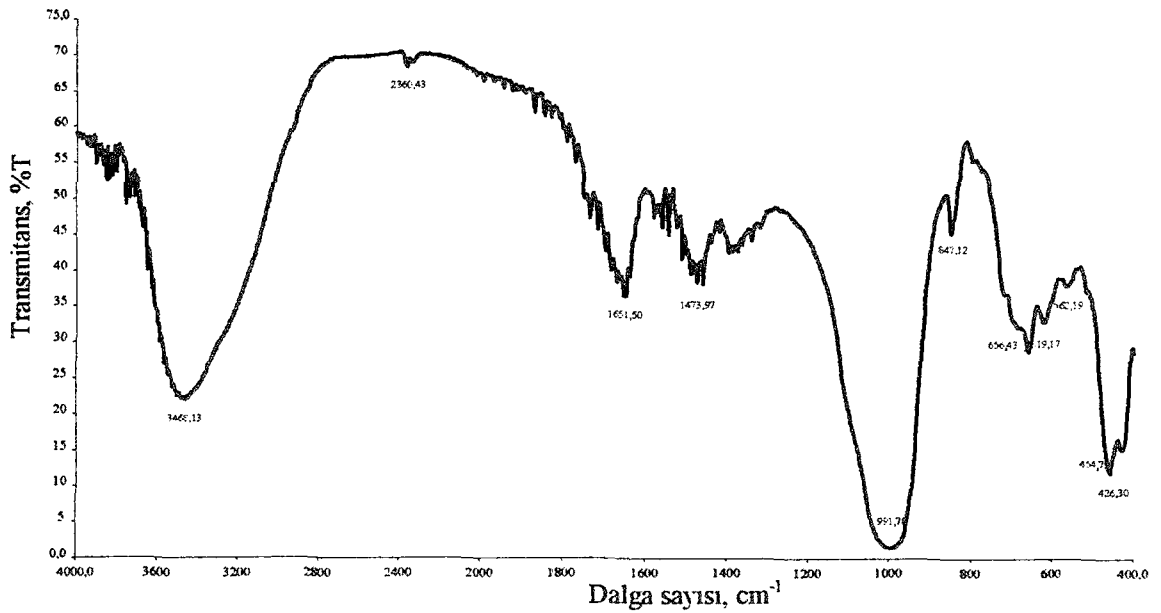
Etilen Diaminin reaksiyon sonucunda oluşan ürünün kristalizasyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla Çizelge 3.12’de verilen şartlarda etilen diamin ilaveli ve etilen diamin olmaksızın denemeler yapılmıştır.

Çizelge 3.12 Etilen Diamin İlavesinin Reaksiyona Etkisine Ait Deneysel Bulgular

Kalsinasyon sıcaklığı/süresi °C/sa	Isıtma öncesi ürün, g	NaOH Derişimi (25 mL) mol/L	Reaksiyon sıcaklığı °C	Reaksiyon Süresi, sa	Kurutma Sonrası ürün, g	İlave Etilen Diamin	Ürün kodu
600/2	1,2500	8	105	2	1,5123	Var	HT-24
600/2	1,2500	8	105	2	1,3487	Yok	HT-11

3.2.4.1 Etilen Diamin İlavesi İle Elde Edilen Ürünlerin IR Spektrumları

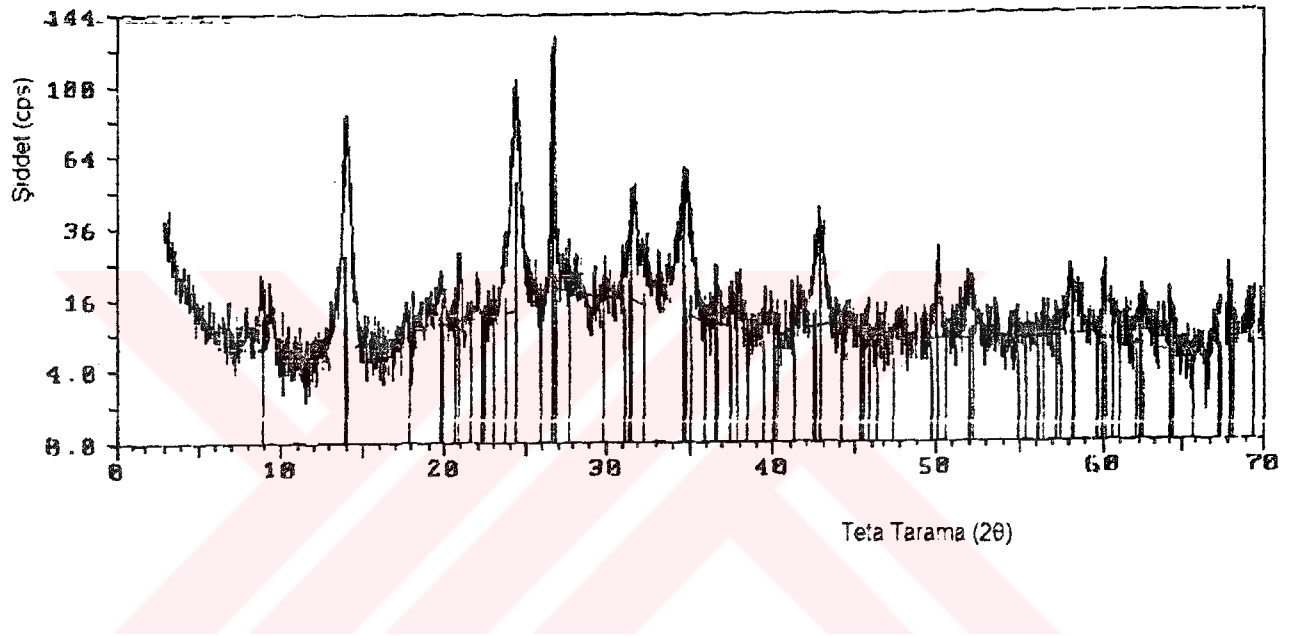
Çizelge 3.12’de verilen şartlarda yapılan denemeler sonucunda elde edilen ürünlerden HT-24’ün infrared spektrumu Şekil 3.46’de, HT-11’in infrared spektrumu ise Şekil 3.17’de verilmiştir.



Şekil 3.46 HT-24’ün İnfrared Spektrumu

3.2.4.2 Etilen Diamin İnavesi İle Elde Edilen Ürünlerin XRD Desenleri

Çizelge 3.12’de verilen şartlarda yapılan denemeler sonucunda elde edilen ürünlerden HT-24’ün XRD deseni Şekil 3.47’de, HT-11’in XRD deseni ise Şekil 3.27’de verilmiştir.



Şekil 3.47 HT-24’ün X-ışınları Toz Difraksiyon Deseni

3.2.5 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Sentez Yöntemi

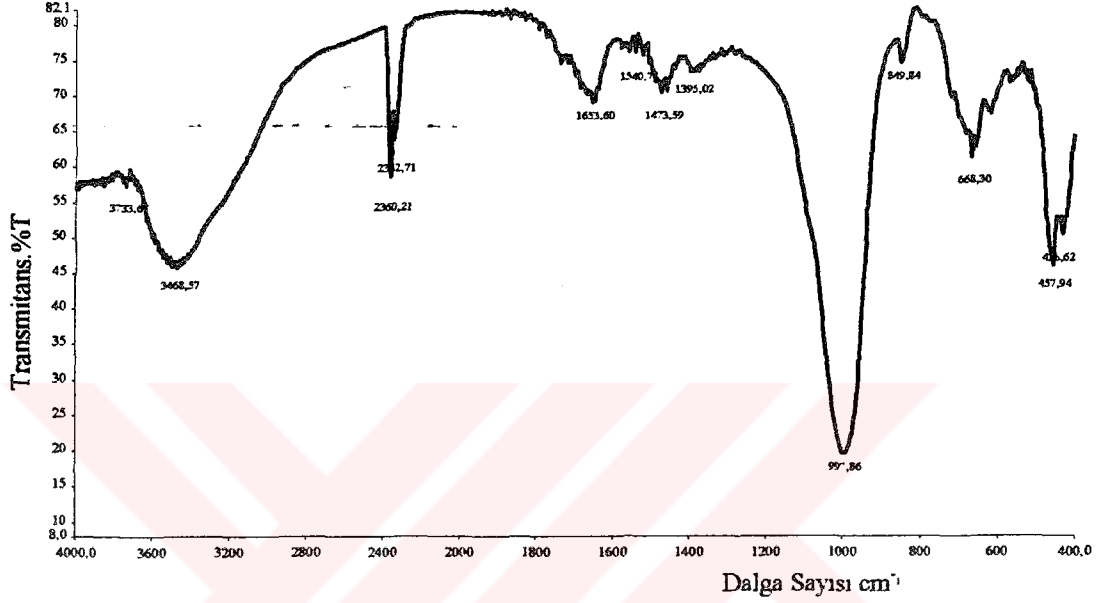
Reaksiyon karışımını mikrodalga enerjiye maruz bırakmadan önce 600°C/2sa kalsine edilmiş kaolin numunesi 1,25g/25mL katı/sıvı oranını kullanarak 8 N NaOH derişiminde etilen diamin ilave edilmeyen karışım 150 °C/72sa, etilen diamin ilaveli karışım ise 105 °C/2sa hidrotermal işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra 10 dakika süreyle mikrodalga enerji verilerek reaksiyon üzerinde etkisi incelenmiştir. Mikrodalga destekli hidrotermal sentez yöntemi ile yapılan deneysel çalışmalara ait koşullar Çizelge-3.13'te verilmektedir.

Çizelge 3.13 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yönteme Ait Deneysel Bulgular

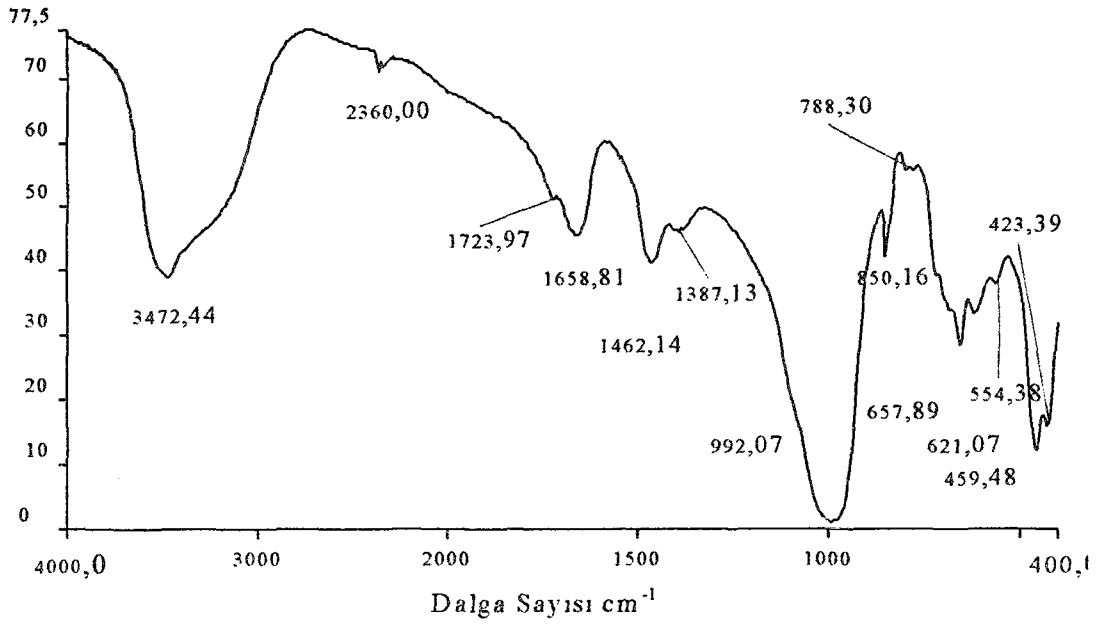
Kalsinasyon sıcaklığı/süresi °C/sa	Isıtma öncesi ürün, g	NaOH derişimi (25mL) mol/L	Reaksiyon sıcaklığı °C	Reaksiyon süresi, sa	Mikrodalga ile etkileşim süresi, dk	Kurutma sonrası ürün, g	İlave Etilen Diamin	Ürün kodu
600/2	1,2503	8	105	2	10	1,4312	Yok	HT-MD-1
600/2	1,2505	8	105	2	10	1,3876	Var	HT-MD-2

3.2.5.1 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Sentez Yönteminde Elde Edilen Ürünlerin İnfrared Spektrumları

Çizelge 3.13'te verilen şartlarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.48 ve 3.49'da verilmektedir.



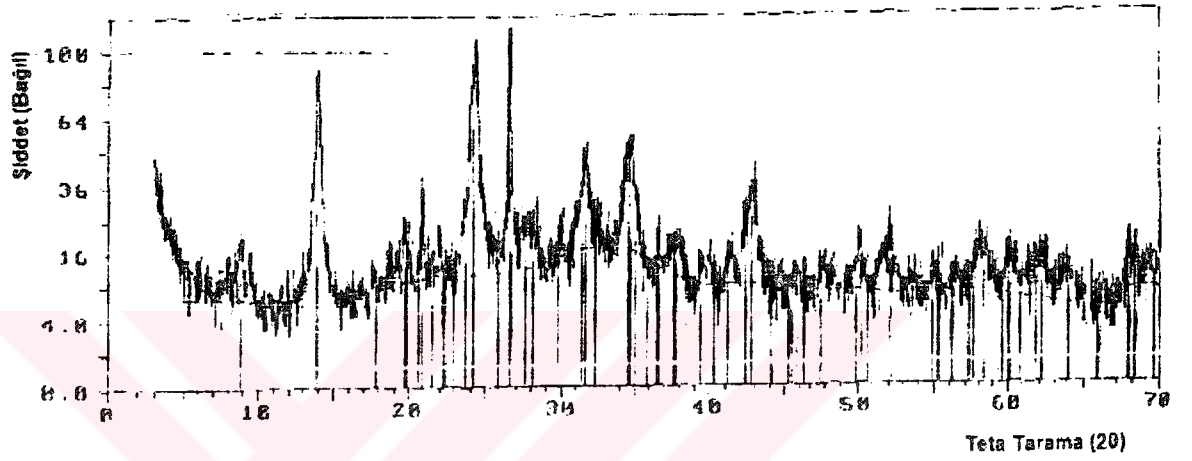
Şekil 3.48 HT-MD-1'in İnfrared Spektrumu



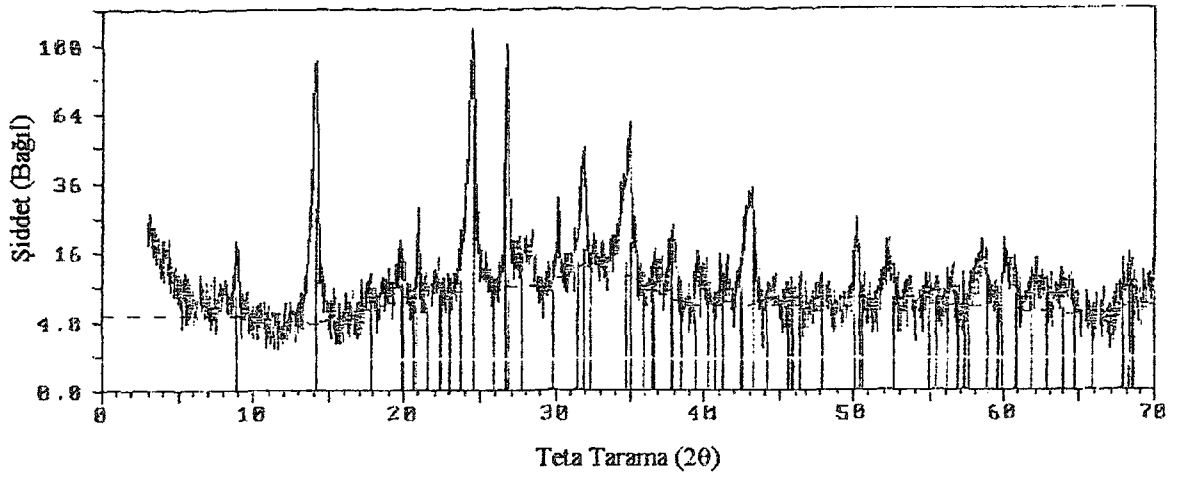
Şekil 3.49 HT-MD-2'nin İnfrared Spektrumu

3.2.5.2 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Sentez Yönteminde Elde Edilen Ürünlerin XRD Desenleri

Çizelge 3.13'te verilen şartlarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD desenleri Şekil 3.50 ve 3.51'de verilmektedir.



Şekil 3.50 HT-MD-1'in X-Işınları toz difraksiyon Deseni



Şekil 3.51 HT-MD-2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

3.2.6 Mikrodalga Enerji Yöntemi ile Elde Edilen Bulgular

700°C/2sa kalsine edilmiş kaolin örneklerinin 1,25g/25mL katı/sıvı oranında 4, 6 ve 8 N NaOH derişimlerdeki reaksiyon karışımı 15 dakika süreyle mikrodalga fırınında tutulmuştur. Mikrodalga Enerji Yöntemi kullanılarak yapılan deneylere ait deneysel bulgular Çizelge 3.14'te verilmektedir.

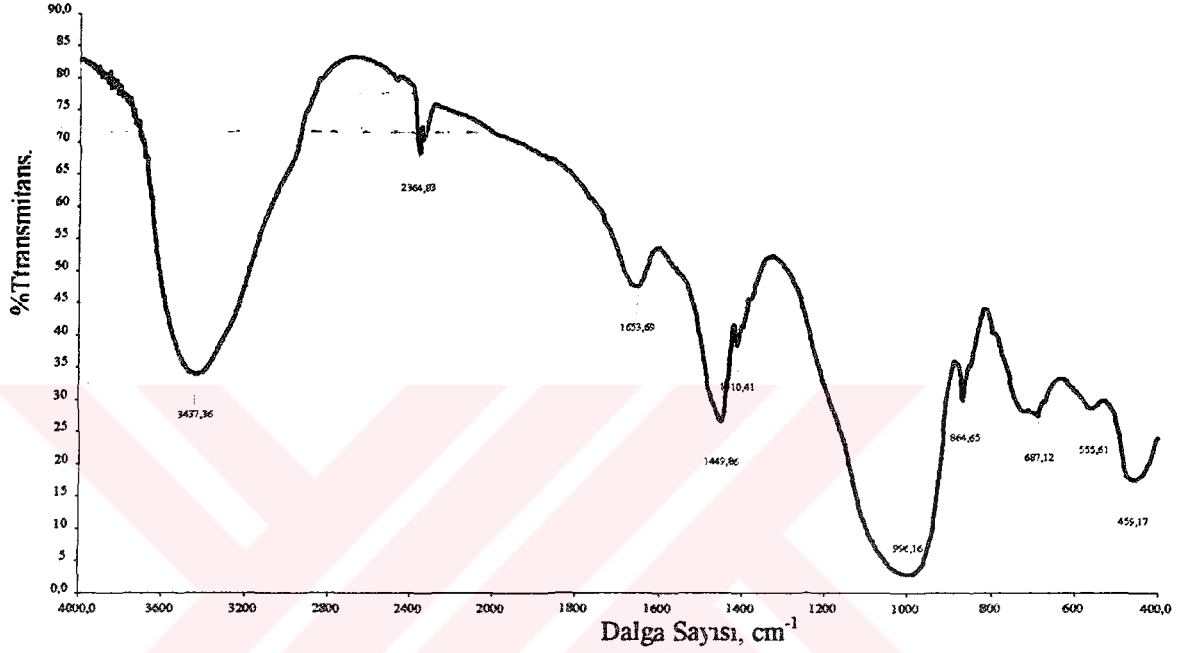
Çizelge 3.14 Mikrodalga Enerji yöntemi ile elde edilen deneysel bulgular

Kalsinasyon sıcaklığı/süresi °C/sa	Isıtma öncesi ürün, g	NaOH derişimi (25mL) mol/L	Mikrodalga ile etkileşim süresi, dk	Kurutma sonrası ürün, g	Ürün Kodu
700/2	1,2508	4	15	2,7689	MD-1
700/2	1,2504	6	15	2,7053	MD-2
700/2	1,2502	8	15	2,9336	MD-3

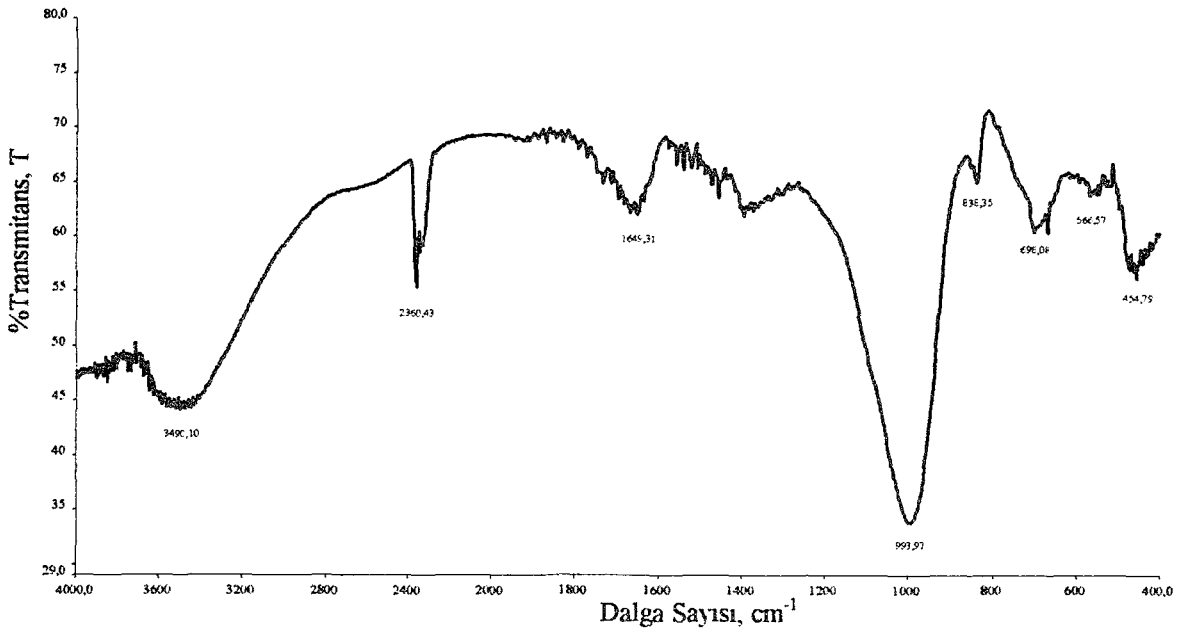
Mikrodalga enerji kullanılarak Çizelge 3.14'te verilen şartlarda yapılan deneylerin infrared spektrumları ve X-ışınları toz difraksiyon desenleri alınmış ve bu grafiklere göre ürünlerin yapısı aydınlatılmıştır.

3.2.6.1 Mikrodalga Enerji Yöntemi İle Yapılan Deneylerde Elde Edilen Ürünlerin İnfrared Spektrumları

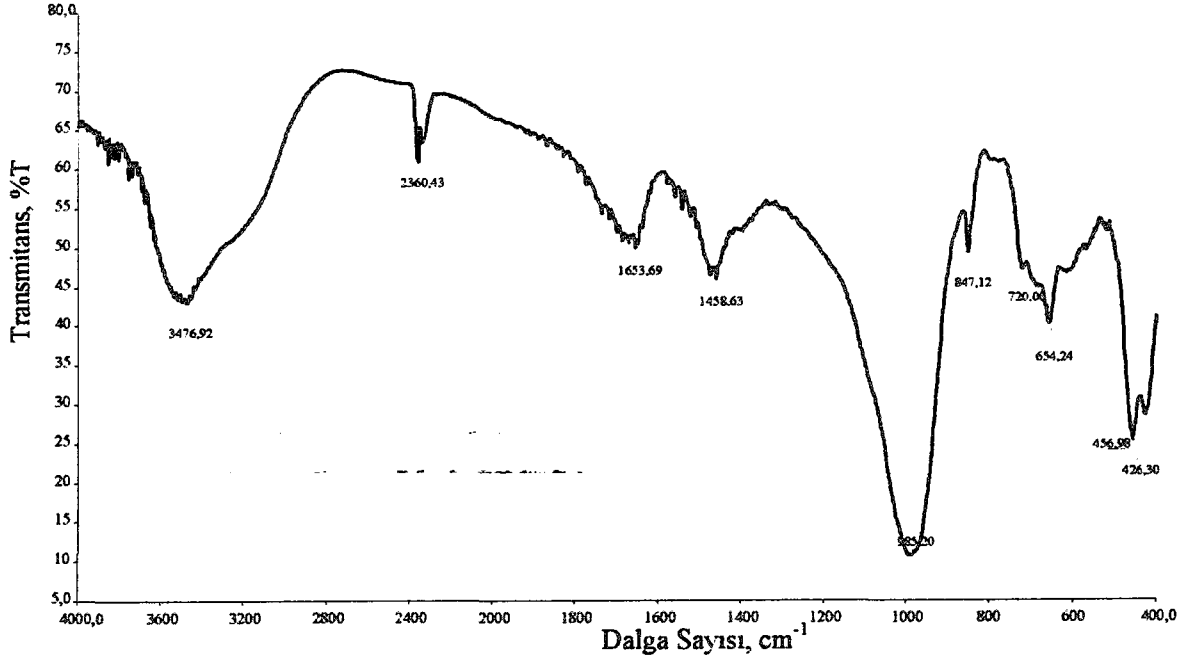
Mikrodalga enerji kullanılarak yapılan denemeler sonucunda elde edilen ürünlerin infrared spektrumları Şekil 3.52-3.54'te verilmektedir.



Şekil 3.52 MD-1'in İnfrared Spektrumu



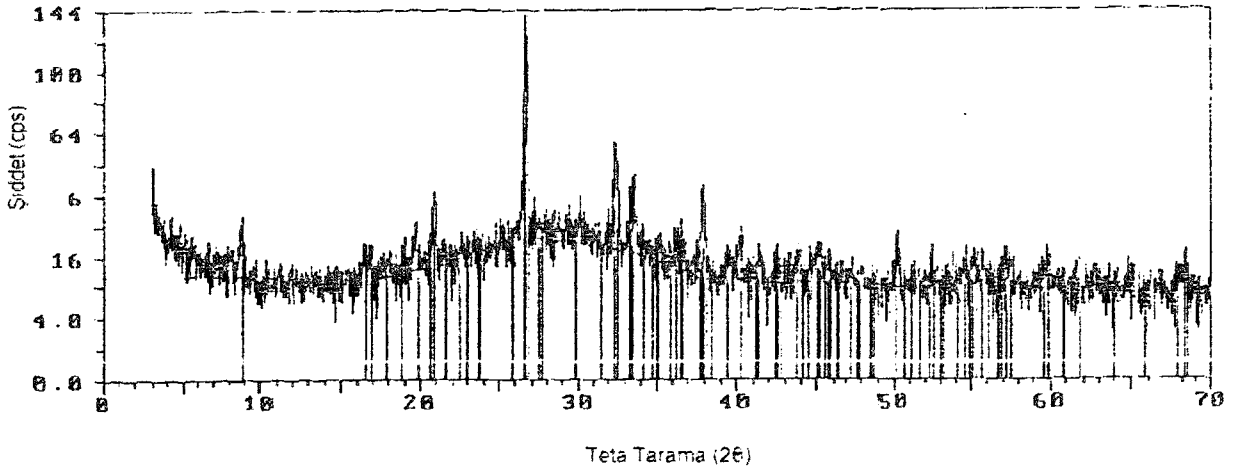
Şekil 3.53 MD-2'nin İnfrared spektrumu



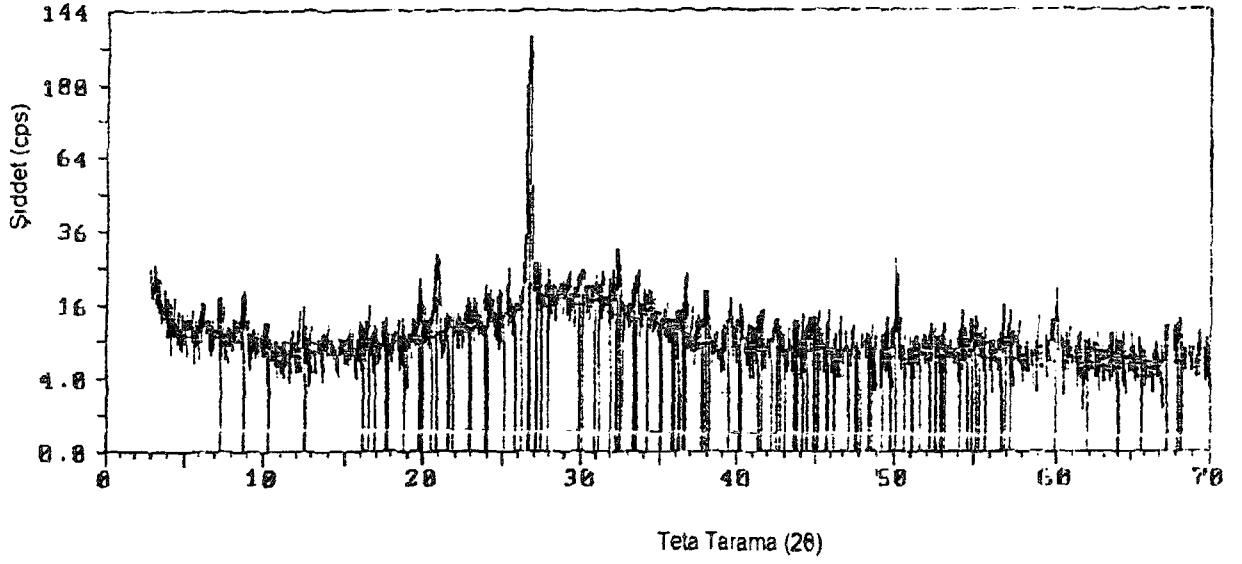
Şekil 3.54 MD-3'ün İnfrared Spektrumu

3.2.6.1 Mikrodalga Enerji Yöntemi İle Yapılan Deneylerde Elde Edilen Ürünlerin XRD Desenleri

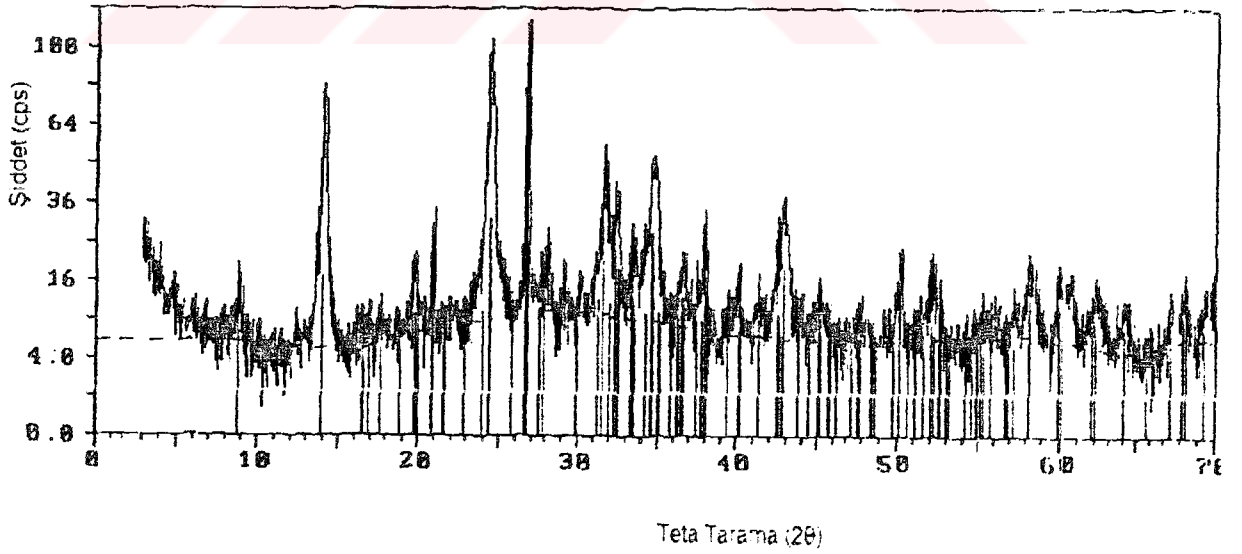
Mikrodalga enerji kullanılarak yapılan denemeler sonucunda elde edilen ürünlerin XRD desenleri Şekil 3.55-3.57'de verilmektedir.



Şekil 3.55 MD-1'in X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.56 MD-2'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni



Şekil 3.57 MD-3'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

3.2.6 Katyon Değişim Kapasitesi ve Yoğunluk Ölçüm Bulguları

400 °C/2sa, 500 °C/2sa, 600 °C/2sa ve 700 °C/2sa kalsine edilmiş ve orjinal kaolin örneklerine ait katyon değişim kapasitesi ve yoğunluk değerleri Çizelge 3.15'te verilmektedir.

Çizelge 3.15 Kalsine edilmiş ve orjinal kaolin örneklerinin yoğunluk ve KDK ölçüm bulguları

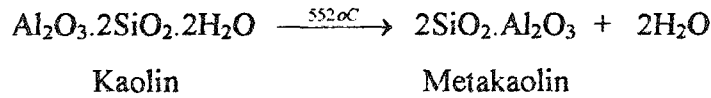
Kalsinasyon sıcaklığı/süresi °C/sa	Katyon Değişim Kapasitesi meg/100g	Yoğunluk g/cm ³
Orjinal kaolin	17	2,54
400/2	21	2,70
500/2	26	2,61
600/2	27	2,25
700/2	19	2,35

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

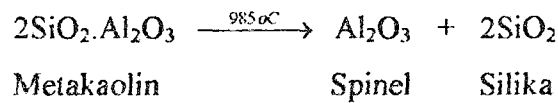
4.1 Kaolin Örneklerinin ve Ürünlerin İnfrared Spektrumlarının ve DTA/TG Çekimlerinin Değerlendirilmesi

Hidrotermal ve mikrodalga yönteminde kullanılan kaolin numuneleri termal aktivasyona tabi tutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi esnasında kaolin yapısında bazı değişimler meydana gelmiş ve bu değişimler, DTA/TG eğrileri ve IR spektrumlarına dayanarak tartışılmıştır.

Şekil 3.2-3.6'da verilmiş olan DTA/TG eğrileri incelenirse, kaolin numunesi Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz işlemine tabi tutulduğunda, sıcaklık 600 °C'ye ulaşıncaya kadar % 11,32 değerinde kütle kaybına uğradığı anlaşılmaktadır. Bu kayıp, yapıda absorblanmış olan suyun uzaklaşmasından ve dehidroksilasyondan kaynaklanmaktadır. 552 °C'de görülen endotermik pik, yapıda dehidroksilasyonun gerçekleştiğini ve metakaolin adı verilen reaktivitesi yüksek bir fazın oluşumunu gösterir. Bu işlem şu reaksiyon ile ifade edilir [29] :



985 °C'de görülen ekzotermik pik ise metakaolin yapısının bozulup Al₂O₃ (spinel) ve SiO₂ (amorf silika) olmak üzere iki ayrı fazın oluşumuna karşılık gelir. Bu reaksiyon ise şöyle ifade edilir [18] :



Şekil 3.1'de verilen orijinal kaolinin ve kalsine kaolinlerin IR spektrumuna bakıldığında 3696 cm^{-1} 'de görülen titreşim iç yüzey OH⁻ gerilimine, 3617 cm^{-1} 'de görülen titreşim ise iç hidroksil gerilimine karşılık gelmektedir [30]. 2356 cm^{-1} 'de görülen pik CO₂ titreşimine [30], 1630 cm^{-1} 'de görülen pik ise yapıda absorblanmış olan suya karşılık gelmektedir [32].

Spektrumda parmak izi bölgesine bakıldığında 1114 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} ve 1009 cm^{-1} de görülen pikler Si-O gerilimini, 792 cm^{-1} 'de görülen pik metakaolinin maksimum absorpsiyonunu, 755 cm^{-1} ve 695 cm^{-1} 'de görülen pikler AlO-H deformasyonunu, 538 cm^{-1} 'de görülen pik Al-O deformasyonunu, 470 cm^{-1} ve 430 cm^{-1} de görülen pikler ise Si-O deformasyonunu ifade eder [30].

Orijinal kaolinde 3696 cm^{-1} 'de ve 3617 cm^{-1} 'de görülen iç yüzey OH⁻ gerilimine ait titreşim frekansları, kalsinasyon işleminden sonra kaybolmuş, onun yerine 3450 cm^{-1} 'de yeni ve geniş bir pik görülmüştür. Bu pik absorblanmış olan suyun OH⁻ titreşimlerine aittir [32].

600 ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilmiş olan kaolin örneklerinin infrared spektrumlarına bakıldığında 1117 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} ve 1009 cm^{-1} 'de pik görülmemesi Si-O gerilimlerinin bozulduğunu ve metakaolin oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir [30].

792 cm^{-1} 'de simetrik titreşimlerin oluşturduğu pikler metakaolinde 796 cm^{-1} 'de toplanmış, 755 cm^{-1} ve 698 cm^{-1} 'de AlO-H titreşimleri ve 551 cm^{-1} 'de ki Al-O deformasyon piki metakaolinde kaybolmuş ve 467 cm^{-1} 'deki O-Si-O deformasyon piki metakaolinde de görülmüştür [30].

Ürünlerin infrared spektrumlarına bakıldığında 467 cm^{-1} 'de görülen Si-O deformasyon pikinin sabit kaldığı, 622 , 660 ve 690 cm^{-1} 'de görülen yeni piklerin Si-O ve Al-O titreşimlerine karşılık geldiği görülmektedir [31].

798 ve 1070 cm^{-1} 'de görülen pikler kaybolurken, 988 cm^{-1} 'de zeolitlerde karakterisitik olan Si-O-Al piki oluşmuştur [31].

Çizelge 4.1 Kaolin ve Metakaolin İçin Titreşim Frekansları [29-32]

<i>Titreşim Nedeni</i>	<i>Titreşim Frekansı cm^{-1}</i>	<i>Literatür Değeri cm^{-1}</i>
İç yüzey OH ⁻ Gerilimi	3696	3692
İç OH ⁻ Gerilimi	3617	3620
C-O Gerilimi	2356	2349
Si-O Gerilimi	1114	1117
Asimetrik Titreşim	1068	1079
Si-O Gerilimi	1030	1040
Si-O Gerilimi	1009	1013
Simetrik Titreşim	792	792
AlO-H Deformasyon	755	756
AlO-H Deformasyon	698	694
Al-O Deformasyon	551	552
Si-O Deformasyon	467	476
Si-O Deformasyon	430	434

4.2 Kaolinin XRD Deseninin Değerlendirilmesi

Hidrotermal yöntem ve Mikrodalga Enerji Yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan kaolin minerali endüstriyel bir hammadDEDİR. Bu tez çalışmasının amacı hidrotermal koşullar altında kaolinin bileşiminin değiştirilmesi olduğundan, endüstriyel bir hammadde olan kaolin minerali tercih edilmiştir.

Bu hammadde örneğinin XRD (X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (X-Ray Diffraction Patterns)) çekim sonuçlarından (Şekil 2.1), mineral içerisinde kaolinit fazının yanında (JCPDS 29-1488) safsızlık olarak kuvars (SiO_2) (JCPDS 33-1161) ve muskovit mineralinin (JCPDS 7-42) bulunduğu görülmektedir. Safsızlık yüzdesi olarak kuvars'ın muskovit'e göre daha fazla olduğu XRD pik şiddetlerinden anlaşılmaktadır.

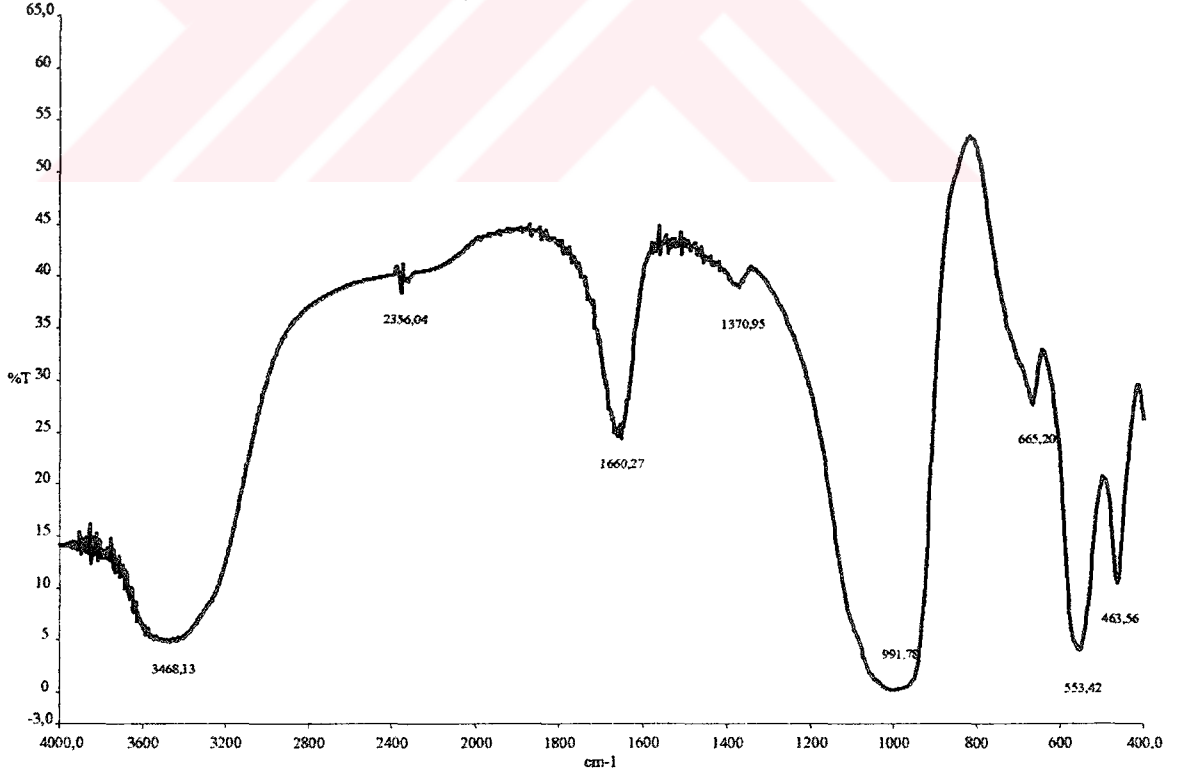
4.3 NaOH Konsantrasyonunun Değişiminin Etkisi

400 °C/1 sa kalsine edilmiş kaolin örneği 4 N ve 8 N NaOH çözeltisi ile 105 °C'de 2 saat reaksiyona sokulduğunda, ve 400 °C/ 2sa kalsine edilmiş kaolin örneği 4 N, 6 N ve 8 N NaOH çözeltisi ile 105 °C'de 2 saat reaksiyona sokulduğunda, elde edilen ürünlerin XRD çekimlerinin (Şekil 3.21-Şekil 3.25) değerlendirilmesi sonucu, NaOH derişiminin artmasıyla ortamda bulunan kaolin mineralinin, Zeolit NaA oluşumunda bir ara faz olan Hidroksi Sodalit'e ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$) dönüştüğü (JCPDS 11-0401) görülmektedir. Ayrıca kaolin mineraline uygulanan kalsinasyon işleminin süresinin arttırılması da reaksiyon üzerinde herhangi bir değişime yol açmamıştır. Kaolinden safsızlık olarak gelen kuvars (SiO_2) bileşiminin oluşan ürünün içerisinde safsızlık olarak varlığını sürdürdüğü (JCPDS 33-1161) görülmektedir.

Düşük NaOH derişimlerinde (4N NaOH) hidroksi sodalit oluşumu yanında reaksiyona girmeden kalan kaolinin (JCPDS 29-1488) varlığı da tespit edilmiştir.

600 °C/2sa kalsine edilmiş kaolin örneği 6 N ve 8 N NaOH derişiminde 105 °C'de 2 saat reaksiyona tabi tutulduğunda elde edilen ürünlerin XRD çekimlerinin (Şekil 3.26 ve Şekil 3.27) değerlendirilmesi sonucunda şimdiye değin yapılmış olan deneylerden farklı olarak yeni bir fazın varlığı tespit edilmiştir.

JCPDS literatür verileri kontrol edildiğinde, reaksiyonda kullanılan NaOH çözeltisinin derişimi 6 N olduğunda hidroksi sodalit oluşumu (JCPDS 11-0401) görülürken, 8 N NaOH derişiminde gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen ürünün XRD çekim grafiğinde görülen bu yeni fazın Hidratize Zeolite NaA ($\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$) (JCPDS 39-222) olduğu belirlenmiştir. Buna göre NaOH derişiminin artışı zeolit oluşumunu gerçekleştirdiği söylenebilir. Ayrıca 400 °C'de kalsine edilmiş ürünlerde 8 N NaOH derişiminde zeolit oluşumu gözlenmezken, 600 °C'de kalsine edilmiş ürünlerde 8 N NaOH derişiminde zeolit oluşumu görülmüştür. 600 °C kalsinasyon sıcaklığında oluşan metakaolin fazı reaksiyon için önemlidir (Şekil 3.2).



Şekil 4.1 Zeolite NaA'nın İnfrared Spektrumu

Çizelge 4.2 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Kaolinit) (JCPDS Kart No:09-0419) 'ün JCPDS Kartı

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

<i>d</i> Å	<i>I/I_o</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

Chandrasekhar ve grubunun yaptığı çalışmada kaolin mineralinden zeolit oluşumu için kaolinin metakaolin denilen ara faza dönüşmesinin gerekli olduğu, bu fazın olmadan zeolit oluşumunun gerçekleşmeyeceği belirtilmektedir [16]. Metakaolin oluşumu için ise kaolin örneğinin 550 °C 'ye değin ısıtılması ve böylelikle yapıda gerçekleşen bazı değişimler ile zeolit oluşumunun sağlandığı açıklanmıştır. 400 °C'de kalsine edilmiş kaolin örnekleri ile yapılan deneylerde zeolit oluşumu gerçekleşmezken, 600 °C'de kalsine edilmiş kaolin örnekleri ile yapılan deneylerde zeolit oluşumunun gerçekleşmesi bunu doğrulamaktadır.

Metakaolin oluşumu Şekil 3.2-Şekil 3.6'da verilen DTA/TG eğrilerinden görülmektedir. Şekil 3.2'deki DTA eğrisinde 559,4 °C'de görülen endotermik pik kaolinin metakaolinite dönüştüğünü ve TG grafiği de bu esnada gerçekleşen kütle kaybını gösterir [18].

Elde edilen ürünün üç ayrı fazdan oluşmasının nedenini ise şöyle açıklanabilir: Kaolinden gelen kuvars safsızlığının varlığı, hidrotermal koşullarda metakaolinin zeolite dönüşümü esnasında hidroksi sodalit oluşumunu arttırmaktadır [21]. Bundan dolayı oluşan zeolitin yanı sıra kuvars ve hidroksi sodalit fazları da bulunmaktadır.

700 °C/2sa kalsine edilmiş kaolin örneklerinin 4, 6 ve 8 N NaOH çözeltisi ortamında 1,25g/25mL katı/sıvı oranlarında 105 °C'de 2 saat reaksiyona tabi tutulmasıyla oluşan üründen XRD çekim grafikleri (Şekil 3.28-Şekil 3.30) değerlendirildiğinde, oluşan fazın hidroksi sodalit olduğu literatür verilerinden (JCPDS 11-0401) anlaşılmaktadır.

4.4 Reaksiyon Sıcaklığı Değişiminin Değerlendirilmesi

600 °C/2sa kalsine edilmiş kaolin örnekleri 1,25g/25mL katı/sıvı oranında 8 N NaOH derişiminde sırasıyla 105 °C, 95 °C, 85 °C ve 75 °C reaksiyona tabi tutulduğunda oluşan ürünün XRD desenleri Şekil 3.28, Şekil 3.37-Şekil 3.39'da verilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında 105 °C ve 75 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürünlerin zeolit (JCPDS 39-222) ve hidroksi sodalit (JCPDS 11-0401) fazından oluştuğu, 95 °C ve 85 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen ürünlerin ise hidroksi sodalit (JCPDS-11-0401) fazından oluştuğu görülmektedir.

4.6 Katı/Sıvı Oranı Değişiminin Değerlendirilmesi

600 °C/2sa kalsine edilmiş kaolin örnekleri 6 N NaOH derişiminde 1,25g/25mL, 2,5g/25mL, 5g/25mL ve 7,5g/mL katı/sıvı oranlarında 105 °C'de 2 saat reaksiyona tabi tutulduğunda oluşan ürünlerin XRD çekim grafikleri Şekil 3.26, Şekil 3.43- Şekil 3.45'te verilmektedir.

Katı/sıvı oranı 1,25 g/25mL ve 7,5 g/25mL alındığında oluşan faz sadece hidroksi sodalit iken 2,5g/25mL ve 5g/25mL alındığında oluşan faz zeolit ve hidroksi sodalit olmaktadır. Buna göre katı/sıvı oranı çok düşük ve çok yüksek olduğunda zeolit oluşumu gerçekleşmemektedir.

4.7 Mikrodalga Enerji Kullanılarak Yapılan Deneylerin Değerlendirilmesi

700 °C/2sa kalsine edilmiş kaolin örneklerinin 1,25 g/25mL katı/sıvı oranında 4 N, 6 N ve 8 N NaOH çözeltileri ile hazırlanan karışımları 2,45 GHz mikrodalga enerjisi ile 15 dakika reaksiyona tabi tutulmuş ve oluşan ürünlerin XRD çekim grafikleri alınmıştır. (Şekil 3.55-Şekil 3.57)

Grafikler değerlendirildiğinde 4 ve 6 N NaOH derişimlerinde oluşan ürünün sadece kuvars (JCPDS 33-1161) olduğu literatür verilerinden anlaşılmaktadır. Ancak NaOH derişimi 8 N'e çıkarıldığında ortamda hidroksi sodalit (JCPDS 11-0401) fazının oluştuğu görülmektedir.

İlk kez bu çalışmada mikrodalga enerji kullanılarak çözelti ortamında hidroksi sodalit elde edildiği gösterilmiştir. Hidroksi sodalit'in zeolit oluşumunda bir ara faz özelliği taşıması sebebiyle, mikrodalga yöntemi ile yapılacak çalışmaların zeolit eldesi konusunda olumlu sonuçlar getireceği düşünülmektedir.

4.8 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem

600 °C/2sa kalsine edilmiş kaolin örneği 1,25g/25mL katı/sıvı oranında 105 °C'de 2 saat reaksiyona sokulmuş, daha sonra aynı örnek 10 dakika süreyle mikrodalga enerjiye bırakılmış ve elde edilen ürünün XRD deseni alınmıştır (Şekil 3.50-3.51). XRD grafiğine bakıldığında elde edilen ürünün hidroksi sodalit (JCPDS 11-0401) olduğu belirlenmiştir. Ancak bu işlem sadece hidrotermal koşullar altında yapıldığında oluşan ürünün zeolit ve hidroksi sodalit fazından oluştuğu daha önce belirlenmiştir. Buna göre mikrodalga enerji, hidrotermal işlemde sonra zeolit oluşumunu olumsuz yönde etkilemiştir.

4.9 Etilen Diamin İlavesinin Etkisi

600 °C/2sa kalsine edilmiş kaolin örnekleri 8 N NaOH çözeltisi ve etilen diamin ile 2 saat reaksiyona sokulduğunda elde edilen ürünün XRD deseni alınmıştır (Şekil 3.47). Bu ürünün XRD çekim grafiği incelendiğinde oluşan fazın hidroksi sodalit olduğu (JCPDS 11-0401) belirlenmiştir. Ancak bu işlem etilen diamin reaktifi ilave etmeksizin yapıldığında oluşan ürünün zeolit ve hidroksi sodalit fazından oluştuğu daha önce belirlenmiştir. Buna göre etilen diamin ilavesi, hidrotermal işlemde sonra zeolit oluşumu olumsuz yönde etkilemiş, hidroksi sodalit oluşumuna neden olmuştur.

Çizelge 4.3 $\text{Na}_{96}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}\cdot 216\text{H}_2\text{O}$ (Zeolit NaA) (JCPDS Kart No:39-222)'in JCPDS Kartı

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

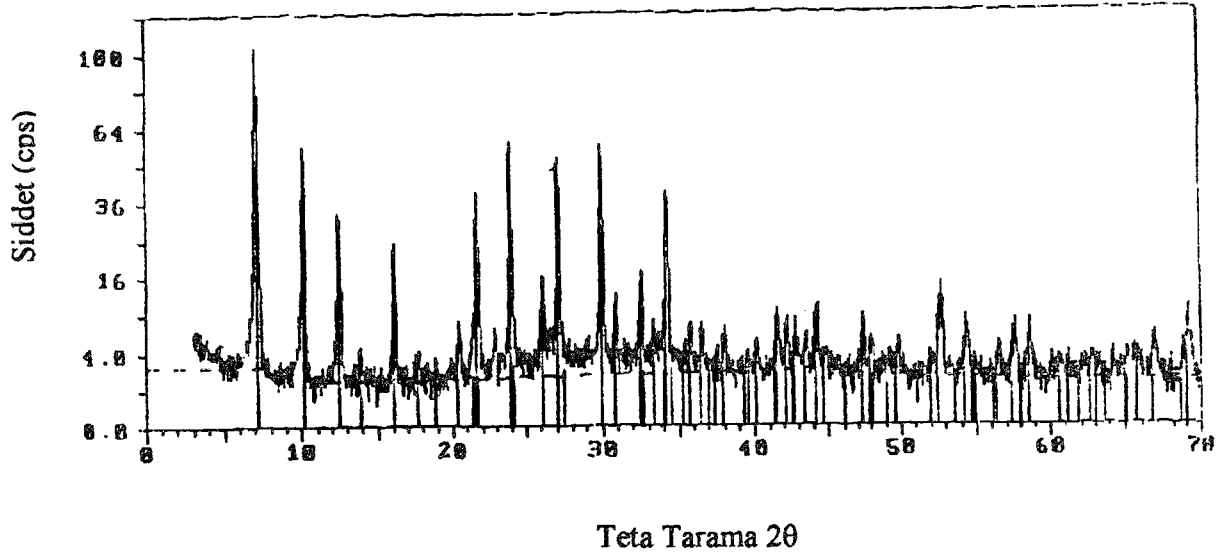
$d \text{ \AA}$	I/I_0	hkl
12,305	999	200
8,701	540	220
7,104	254	222
5,503	178	420
5,023	13	422
4,350	33	440
4,160	23	531
4,102	261	600
3,891	7	620
3,710	463	622
3,413	113	640
3,289	433	642
3,076	5	800
2,984	476	644
2,900	90	660
2,751	94	840
2,685	19	842
2,623	346	664
2,512	69	844
2,461	34	1000
2,368	23	1022
2,247	21	1042
2,175	61	880
2,142	39	1044
2,110	36	1060

Çizelge 4.4 $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ (Hidroksi Sodalit) (JCPDS Kart No:11-0401)

'in JCPDS Kartı

Kart No	: 11-0401
Kimyasal Formül	: $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
Mineral İsmi	: Sodyum Aluminyum Silikat Hidroksit
Rad.	: Cu K α
Dalga Boyu	: 1,5418
Sistem	: Kübik
a	: 8,874

$d \text{ \AA}$	I/I_0	hkl
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



Şekil 4.2 Zeolit NaA'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Deseni

4.9 Katyon Değişim Kapasitesi ve Yoğunluk

400, 500, 600 ve 700 °C'de kalsine edilmiş kaolin örneklerinin ve orijinal kaolinin katyon değişim kapasiteleri ve yoğunlukları ölçülmüştür. Elde edilen bulgulara bakıldığında, 600 °C'ye kadar katyon değişim kapasitesinin arttığı, ancak bu sıcaklıktan sonra sonuçlarda bir azalmanın olduğu görülmektedir (Çizelge 3.15).

Bu azalma ve artmanın nedeni DTA/TG grafiklerinden de görüldüğü gibi, 600 °C'ye kadar yapıda bazı değişimler (dehidroksilasyon) ve 600 °C'den sonra faz değişimleri gerçekleşmektedir. 600 °C'ye kadar yapılan kalsinasyon işlemlerinde hidroksil gruplarının bünyeden ayrılması, katyon bağlanabilecek boşlukların artmasına, ancak 600 °C'den sonra yapıda bazı faz değişimlerinin olması katyon değişim kapasitesinin azalmasına neden olmuştur.

DTA/TG eğrilerine bakıldığında (Şekil 3.2-Şekil 3.6) yapıda %12,88 değerinde kütle kaybı gerçekleşmiş ve bu da yoğunluk değerinin 600 °C'ye kadar azalmasına neden olmuştur. Ancak yine DTA/TG eğrilerine bakıldığında 600 °C'den sonra kütlenin arttığı görülmektedir ve bu da yoğunluk değerini arttırmıştır.

4.10 Sonuçlar

4.10.1 Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

Bu alışmada,

1) Kaoline uygulanan kalsinasyon işleminin sıcaklığının 550 C'nin üzerine çıkılması durumunda metakaolin adı verilen reaktivitesi yüksek bir ara ürünün olduğu,

2) Kalsinasyon sıcaklığı 550 C'ye kadar çıkarıldığında yapıda herhangi bir faz değişimi olmayıp sadece adsorblanmış olan suyun uzaklaştığı ve dehidroksilasyon işleminin gerçekleştiği ve meydana gelen kütle kaybının % 11,32 olduğu,

3) Termal aktivasyon işleminde sıcaklık 985 C'ye çıkarıldığında metakaolin yapısının bozulup, Al₂O₃ (spinel) ve SiO₂ (amorfl silika) 'dan oluşan yeni fazların belirlediği bulunmuştur.

4.10.2 NaOH Konsantrasyonunun Etkisi

1) 400 C /1 sa ve 400 C/2 sa kalsine edilmiş kaolin rneklerinin NaOH zeltisi ile muamele edilmesiyle, konsantrasyona bağlı olmaksızın hidroksi sodalit Na₄Al₃Si₃O₁₂(OH) olduğu, bunun nedeninin ise yüksek reaktiviteye sahip metakaolin ara ürününün kalsinasyon işlemi ile henüz oluşmadığı,

2) Düşük NaOH derişimlerinde ortamda reaksiyona girmeden kalan kaolin fazının olduğu,

3) Elde edilen ürünler içerisinde SiO₂'nin kaolinden gelen bir safsızlık olarak varlığını srdrdğu,

4) 600 °C/2sa kalsine edilmiş kaolin örneklerinin NaOH ile muamelesinin sonucunda oluşan ürünlerin konsantrasyona bağlı olarak değiştiğini; 6 N NaOH derişiminde Hidroksi Sodalit fazı oluşurken, 8 N NaOH derişiminde Zeolit 4A + Hidroksi Sodalit fazının oluştuğu,

5) NaOH çözeltisinin derişiminin artırılmasıyla oluşan fazın Hidratize Zeolite NaA , $\text{Na}_9\text{Al}_9\text{Si}_9\text{O}_{384} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ (Zeolit 4A)'ya doğru değişim gösterdiği,

6) Kaolin mineralinden zeolit 4A'nın sentezlenebilmesi için kalsinasyon sıcaklığının en az 550 °C olması gerektiği bulunmuştur.

4.10.3 Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

1) Hidrotermal reaksiyonun gerçekleştirildiği ortamın sıcaklığının 105 °C ve 75 °C olması durumunda kristallenen faz Zeolit 4A + Hidroksi Sodalit iken, Reaksiyon sıcaklığının 95 °C ve 85 °C olması durumunda oluşan fazın sadece Hidroksi Sodalit olduğu bulunmuştur.

4.10.4 Katı/Sıvı Oranının Etkisi

1) Katı/Sıvı oranının 1,25 g/25 mL ve 7,5 g/25 mL olması durumunda oluşan ürünün hidroksi sodalit olduğu,

2) Katı/Sıvı oranının 2,5 g/25 mL ve 5 g/25 mL olması durumunda ise oluşan ürünün zeolit ve hidroksi sodalit fazlarını içerdiği,

3) Zeolit fazının oluşabilmesi için katı/sıvı oranının çok düşük ve çok yüksek olmaması gerektiği bulunmuştur.

4.10.5 Mikrodalga Enerjinin Etkisi

1) Hidrotermal koşulların yerine mikrodalga enerji kullanılarak denemeler yapıldığında, 4 ve 6 N NaOH çözeltileri derişimlerinde hiçbir ürünün oluşmayıp sadece kuvarsın varlığının gözlemlendiği,

2) NaOH çözeltilerinin derişiminin 8 N'e çıkartılması halinde hidroksi sodalit fazının oluştuğu,

3) Mikrodalga enerji kullanılarak kaolin mineralinden hidroksi sodalit oluşumunun sağlanabildiği,

4) Hidroksi Sodalit'in zeolit 4A sentezinde bir ara ürün niteliği taşıması nedeniyle, çalışmalara devam edilmesi halinde mikrodalga enerji kullanılarak çok ekonomik ve kısa zaman içerisinde kaolin mineralinden zeolit sentezlenebileceği bulunmuştur.

4.10.6 Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntemin Etkisi

1) Sadece hidrotermal sentez yöntemi ile yapılan denemeler sonucunda oluşan ürünün zeolit iken, mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile yapılan denemelerde oluşan ürünün hidroksi sodalit olduğu,

2) Hidrotermal işlem ile kristallenmiş olan ürünün mikrodalga enerjiye maruz bırakılması halinde kristal yapıyı bozduğu ve zeolit'in hidroksi sodalit'e dönüştüğü bulunmuştur.

4.10.7 Etilen Diamin İlavésinin Etkisi

1) Hidrotermal koşullar altında yapılan reaksiyonlarda, etilen diamin ilavesinin hidroksi sodalit oluşumunu olumlu yönde etkilerken, zeolit fazının oluşumunu olumsuz yönde etkilediği bulunmuştur.

4.10.8 Katyon Değişim Kapasitesi

1) Orijinal kaolin örneğine göre kalsine edilmiş kaolinlerin katyon değişim kapasitesinin yüksek olduğu,

2) Kalsinasyon sıcaklığının 600 °C'ye kadar artmasıyla numunenin katyon değişim kapasitesinin de arttığı, ancak 600 °C'den sonra katyon değişim kapasitesinin azaldığı,

3) Kalsinasyon sıcaklığının 600 °C'ye çıkarılmasıyla kaolinin kırık kenarlarının artması ve 600 °C'den sonra yapıda meydana gelen faz değişimleri nedeniyle katyon değişim kapasitesinin azaldığı bulunmuştur.

4.10.9 Yoğunluk

1) Kalsine edilmiş kaolin örneklerinin yoğunluklarının 600 °C'ye kadar azalıp, 600 °C'den sonra arttığı,

2) Kalsinasyon ile birlikte 600 °C'ye kadar yapıda kütle kaybının gerçekleştiği ve 600 °C'den sonra yapıda faz değişimlerinin gerçekleştiği bulunmuştur.

5. KAYNAKÇA

- [1] Lefond, S.J., Industrial Minerals and Rocks, Vol.1, Society of Mining Engineers, New York, (1983), p. 585.
- [2] Özkan, İ., “Bir Kil Numunesi Üzerinde Selektif Flotasyon Denemeleri”, Yıl İçi Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir, (1984).
- [3] Seyhan, İ., Kaolin, bentonit, Kil ve Tuğla-Kiremit Toprakları Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Ankara, (1972).
- [4] Carroll, D., Clay Minerals: A Guide to Their X-Ray Identification, U.S.Geological Survey, California, p.3
- [5] Brindley, G.W., X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, The Mineralogical Society, London, (1951), p.5
- [6] Gölpınar, E., “Kaolinin Mekanik Özelliklerinden Yararlanarak Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması”, Yıl İçi Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İzmir, (1984).
- [7] Velde, B., Clay Minerals A Physico-Chemical Explanation of Their Occurrence, Paris, (1985), p.6.
- [8] Tamışan, H.H., Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, İzmir, (1986), s.15.
- [9] Warsaw, M.C., Roy, R., Classification and a Scheme For the Identification of Layer Silicates, Geological Society of America Bulletin, V.22, p.1466.
- [10] Arcasoy, A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anadolı Yayınları, İstanbul, (1983), s.9.
- [11] Çelenli, A., Bigadiç Bölgesi (Balıkesir) Zeolitlerinin Jeokimyası ve İyon Değişirme Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1983).
- [12] Kocakuşak, S., Savaşçı, Ö.T., Ayok, T., Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Enstitüsü, Doğal Zeolitler ve Uygulama Alanları, Kocaeli, (2001).
- [13] Byrappa, K., Handbook of Crystal Growth, Elsevier Science, England, (1994), p.465.

- [14] Demir Baykal, E., "Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum içeren Boratlı, Fosfatlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi", Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2003).
- [15] Byrappa, K., Progress in Crystal Growth and Characterization Materials, Pergamon Press, V.21, Frankfurt, (1991).
- [16] Chandrasekhar, S., Pramada, P.N., "Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kolin", Journal of Porous Materials, 6(1999) 283-297.
- [17] Somani R.S., Oza P.M., Pandya V.P., "Zeolitization of Kaolinite Mineral to Prepare Detergent Grade Zeolite A", Indian Journal of Technology, 25(1987) 373-374.
- [18] Souza G.P., Sanchez R., Holanda N.F., "Thermal and Structural Characterization of Brazilian South-Eastern Kaolinitic Clays" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 73(2003).
- [19] Bauer A., Velde B., Berger G., "Kaolinite Transformation in High Molar KOH Solutions", Applied Geochemistry, 13(1998) 619-629
- [20] Chandrasekhar, S., Raghavan, P., Sebastian, G., Damodaran, A., D., "Brightness Improvement Studies on 'Kaolin Based' Zeolite 4A", Applied Clay Science, 12(1997) 221-231.
- [21] 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),1-13.
- [22] Gualtieri, A., Norby, P., Artioli, G., Hanson, J., "Kinetics of Formation of Zeolite Na-A [LTA] from Natural Kaolinites", Phys. Chem. Minerals, 24(1997) 191-199.
- [23] Rao K.J., Vaidhyanathan B., Ganguli M., Pamakrishnan P.A. "Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves", Chem. Mater., 11(1999) 882-895
- [24] Querol X., Alastuey A., Soler A.L., Plana F., "A Fast Method for Recycling Fly-Ash: Microwave Assisted Zeolite Synthesis", Environ. Sci. Technol., 31(1997) 2527-2533
- [25] Sathupunya M., Gulari E., Wongkasemjit S., "Na-A (LTA) Zeolite Synthesis Directly from Alumatrane and Silatrane by sol-gel Microwave Techniques", Journal of the European Ceramic Society, 23(2003) 1293-1303
- [26] Termal Analiz Teknikleri, Tübitak Araştırma Merkezi, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir (2002)

- [27] Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme Kimya Teknolojileri Enstitüsü, DTA/TG Uygulamaları, Gebze/Kocaeli (2002).
- [28] Doğan, M., Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye (2001)
- [29] Heller-Kallai L., Lapidés I., “Thermal Reactions of Kaolinite with Potassium Carbonate”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71(2003) 689-698.
- [30] Yariv S., Lapidés I., “Thermal Intercalation of Alkali Halides into Kaolinite”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56(1999) 865-884.
- [31] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience Publication, New York (1996).
- [32] Long, Y., Ma, M, Sun, Y. and Jiang, H., “Synthesis, Ion-Exchange, Structural Characterization and Adsorption of K, Na-FER Type Zeolite”, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 37(2000) 103-120.