ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KAOLİN VE BENTONİT TÜRÜ KİLLERDE BULUNAN SİLİKALARIN BELİRLENMESİ

Çağrı HANCIOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2015

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Çağrı HANCIOĞLU tarafından hazırlanan "**Kaolin ve Bentonit Türü Killerde Bulunan Silikaların Belirlenmesi**" adlı tez çalışması 03/08/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Müşerref ÖNAL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Meltem ÇELİK
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Müşerref ÖNAL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim DEMİR
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynaklara atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

03.08.2015

Çağrı HANCIOĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KAOLİN VE BENTONİT TÜRÜ KİLLERDE BULUNAN SİLİKALARIN BELİRLENMESİ

Çağrı HANCIOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Ensitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müşerref Önal

Bir kalsiyum bentonitik (BC) ve bir kaolinitik kil (KC) 100 ve 1150°C aralığındaki değişik sıcaklıklarda 2 saat süreyle ısıtılmıştır. Doğal ve ısıl olarak işlenmiş örnekler X-ışınları difraksiyonu (XRD), termogravimetrik analiz (TGA) ve Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopi teknikleri ile incelenmiştir. XRD desenlerinden ana kil minerali olarak sırasıyla, CaB içinde bir smektit (S) , KC içinde ise bir kaolinit (K) bulunduğu belirlenmiştir. Bunun yanında her iki kilinde, kil dışı mineral olarak bir yarı kristal silika olan opal- CT ($SiO_2.nH_2O$) içerdiği anlaşılmıştır. XRD ve TGA sonuçlarından S mineralindeki adsorpsiyon ve hidratasyon suyunun 300°C'e dek uzaklaştığı, dehidroksilasyonun 300-750°C arasında olduğu ve 2:1 tabakalı yapının 900°C'ın üzerinde tümüyle çöktüğünü sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde hidratasyon suyu olmayan K mineralinin 450 ve 750°C arasında dehidroksilasyona uğradığı ve 1:1 tabakalı yapısının 950°C'ın üzerinde tamamen çöktüğü belirlenmiştir. Opal-CT'ye ilişkin yarı kristalliğinin 800 ve 1150°C aralığında yükselen sıcaklıkla yükseldiği görülmüştür. Bu yükselme, yarı kristal opal-CT ile kristal α-kristobalitin ayırt edilmesinde kullanılmaktadır.

Ağustos 2015, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: Opal-A, opal-CT, opal-C, kristobalit, tridimit, kuars, kil, termal işlem, X-ışınları difraksiyonu

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF SILICAS FOUND IN KAOLEN AND BENTONITE CLAYS

Çağrı HANCIOĞLU

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Müşerref Önal

A calcium bentonite (CaB) and a kaolinitic clay (KC) were heated at various temperatures between 100 and 1150^{o}C for 2 hours. The natural and heat treated samples were examined by the X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy techniques. The XRD patterns indicated that the major clay mineral in the CaB and KC is a smectite (S) and a kaolinite (K), respectively. Besides both the clays contain opal-CT which is a paracrystalline silica ($SiO_2.nH_2O$) as a nonclay mineral. XRD and TGA data showed that the S lose adsorbed and hydration water up to 300^{o}C, dehydroxylation taken place between 300 and 750^{o}C, and then the 2:1 layered structure completely collapsed above 900^{o}C. Similarly, K without hydration water dehydroxylated between 450 and 700^{o}C and 1:1 layered structure collapsed completely after 950^{o}C. The paracrystallinity of the opal-CT increased with the increasing of heating temperature between 800 and 1150^{o}C. This increasing has been used to distinguish the paracrystalline opal-CT and crystalline α-cristobalite.

Auğust 2015, 74 pages

Key Words: Opal-A, opal-CT, opal-C, cristobalite, tridymite, quars, clay, thermal treatment, X-ray diffraciton

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanmasının her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Müşerref ÖNAL'a ve sayın hocam Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA'ya teşekkür ederim.

Termogravimetrik analiz çalışmalarımda yardımcı olan sayın hocam Prof. Dr. Orhan ATAKOL'a ve sayın hocam Arş. Gör. Dr. Nurcan ACAR'a teşekkür ederim.

Tez hazırlama aşamasında desteğini her zaman yanıma bulduğum kardeşim Çağnur HANCIOĞLU'na, manevi olarak her zaman yanımda olan sevili annem Miyase HANCIOĞLU ve babam İbrahim HANCIOĞLU'na teşekkür ederim.

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nde X-ışınları difraksiyonu analizinin yapımı için Kimyager Devrim Pekdemir'e ve laboratuvar çalışma sürecimde yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Selin Dağlar'a teşekkür ederim.

Çağrı HANCIOĞLU
Ankara, Ağustos 2015

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI SAYFASI
ETİK…….....i
ÖZET……...ii
ABSTRACT…….....iii
TEŞEKKÜR……...….iv
SİMGELER DİZİNİ…….vii
ŞEKİLLER DİZİNİ…….....viii
ÇİZELGELER DİZİNİ…….....x
1. GİRİŞ……...1
2.KURAMSAL TEMELLER…….....3
2.1 SİLİKATLAR……..3
2.1.1 Kil mineralleri……4
2.1.2 Kaolin-Serpentin grubu…….....……..……..…..9
2.1.3 Simektit grubu……12
2.2 Kil Dışı Mineraller……..13
2.2.1 Silikalar……14
2.2 Diğer mineraller……..……15
2.3 Killer……...……16
2.3.1 Kaolinler…...……18
2.3.2 Bentonitler…...……23
2.4 Killerin Genel Özellikleri……...……29
2.4.1 Adsorplama özellikleri…….30
2.4.2 Reolojik özellikler…….31
2.4.3 Katyon değiştirme özellikleri……...31
2.5 Kaynak Araştırması……33
3. MATERYAL ve YÖNTEM…….39
3.1 Seçilen Materyal……..39
3.2 Deneysel Yöntemler…….40
3.2.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD) ……...40
3.2.2 Termal analiz (TGA)……...41
3.2.3 FTIR……..41

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA……..42
4.1 Killerin Mineralojisi……42
4.2 Bentonite İlişkin Sonuçlar……..47
4.2.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD)……...48
4.2.2 Termogravimetrik analiz (TGA)……54
4.2.3 FTIR……..55
4.3 Kaoline İlişkin Sonuçlar……57
4.3.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD)……....57
4.3.2 Termogravimetrik analiz……61
4.3.3 FTIR……..62
5. SONUÇLAR……..65
KAYNAKLAR……..67
ÖZGEÇMİŞ……...74

SİMGELER DİZİNİ

A	Özgül yüzey alanı
CaS	Kalsiyum simektit
d(001)	Tabaka kalınlığı
EA	Elementel analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
KA	Kimyasal analiz
KDK	Katyon değiştirme kapasitesi
KK	Kızdırma kaybı
NaS	Sodyum simektit
r	Gözenek yarıçapı
R	Evrensel gaz sabiti
<r>	Ortalama mezogözenek yarıçapı
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışınları difraksiyonu
z	Tabaka yükü
λ	Dalga boyu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Silikatların ve Fillosilikatların Sınıflandırılması……...…….3
Şekil 2.2 a.Silika Katmanı, b.Tetrahedron birim……...……4
Şekil 2.3 Tetrahedral Birim Katmanlarının Üstten Görünüşü……...5
Şekil 2.4 a.Oktahedron yapı taşı , b.Alümina Katmanı……...…..5
Şekil 2.5 a.Dioktahedral Yapı , b.Trioktahedral yapı……...….6
Şekil 2.6 Üç katmanlı TOT tabakası (2:1 tabakası) ve kristal yapı…..……...….7
Şekil 2.7. a. İki katmanlı kil minerali, b. Üç katmanlı kil minerali……..….7
Şekil 2.8 Kaolinit mineralinin yapısı……..….10
Şekil 2.9 Kaolinit mineralinin izdüşüm görünümü……11
Şekil 2.10 İyi ve zayıf kristalleşmiş kaolinit minerallerinin diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz eğrileri……...……..11
Şekil 2.11 Montmorillonit mineralinin yapısı……13
Şekil 2.12 Kuars XRD piki……..14
Şekil 2.13 Türkiye kaolin üretim, tüketim ve ihracatı ……....20
Şekil 2.14 Bentonitlerin su ile temas ettiklerinde yapılarında oluşan değişim……..…..25
Şekil 2.15 Bentonitin kullanım alanları……...27
Şekil 2.16 Türkiye'de bentonit yatakları……28
Şekil 2.17 Kil mineralinde katyon ve anyon hareketleri……32
Şekil 4.1 Kütahya bentonitinin sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde üstten dekantasyonla ayrılmış faz……..……..43
Şekil 4.2 Kütahya bentonitinin sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde süzüntüden ayrılan faz……...……..43
Şekil 4.3 Kütahya bentonitinin sodyum hekza meta fosfat ile etkileşiminde dibe çöken kısım…….……..44
Şekil 4.4 Kütahya bentoniti sodyum karbonat ile etkileşimde ayrılan üst kısım…..…..44
Şekil 4.5 Kütahya bentoniti sodyum karbonat ile etkileşimde süzüntüden ayrılan kısım……..……..……....45
Şekil 4.6 Kütahya bentoniti sodyum karbonat ile etkileşimde dibe çöken kısım…...….45
Şekil 4.7 Giresun bentoniti sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde üstten ayrılan faz……...……..……46

Şekil 4.8 Giresun bentoniti sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde süzüntüden ayrılan faz……...…46
Şekil 4.9 Giresun bentoniti sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde dibe çöken kısım……..……47
Şekil 4.10 Doğal Kütahya bentoniti XRD deseni……..…….…..…...48
Şekil 4.11 Bentonit ısıl işlem görmemiş ve 100, 200, 300, 400, 500°C de işlem görmüş örneklerin XRD desenleri…….……49
Şekil 4.12 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150°C ‘de ısıl işlem görmüş bentonitlerin XRD desenleri……..…….…....50
Şekil 4.13 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100 ve 1150°C’de ısıl işlem görmüş doğal bentonit örneklerinin, opal-CT ‘ye ilişkin I-T grafiği…….....51
Şekil 4.14 1100°C’de çeşitli zaman aralıklarında ısıl olarak işlenmiş Kütahya bentonit örneklerinin grafiği…….…..……52
Şekil 4.15 1100°C’de ısıl olarak işlenmiş doğal Kütahya bentonit örneklerinin I-t(zaman) grafiği…….……...…..53
Şekil 4.16 Doğal ve 800°C’de ısıl olarak işlenmiş bentonitin TGA eğrisi……....54
Şekil 4.17 Doğal Kütahya bentonitinin FTIR spektrumu……..……55
Şekil 4.18 300°C’de ısıl olarak işlenmiş bentonit FTIR spektrumu…….....……..56
Şekil 4.19 600°C’de ısıl olarak işlenmiş bentonit FTIR spektrumu ……...…...….56
Şekil 4.20 1100°C’de ısıl olarak işlenmiş bentonit FTIR spektrumu…….....57
Şekil 4.21 Doğal kaolin ve 100, 200, 300, 400, 500, 600°C’de ısıl işlem görmüş kaolinlerin XRD desenleri…….…..…….58
Şekil 4.22 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100 ve 1150°C’de ısıl işlem görmüş kaolinlerin XRD desenleri…….…...…59
Şekil 4.23 900, 950, 1000, 1050, 1100 ve 1150°C’de ısıl işlem görmüş doğal kaolin örneklerinin I-T grafiği……60
Şekil 4.24 Doğal ve 800°C’de ısıl olarak işlenmiş kaolinin TGA eğrisi…..……..61
Şekil 4.25 K000 doğal kaolin FTIR spektrumu……..……..…63
Şekil 4.26 500°C’de ısıl olarak işlenmiş kaolin FTIR spektrumu……..……63
Şekil 4.27 600°Cde ısıl olarak işlenmiş kaolinin FTIR spektrumu…….....64
Şekil 4.28 1150°C’de ısıl olarak işlenmiş kaolin FTIR spektrumu…….....64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Türkiye kaolin rezervleri……..20
Çizelge 2.2 Kaolinin kullanım alanları ……..…..21
Çizelge 2.3 Bentonitin kimyasal bileşenleri……24
Çizelge 2.4 Türkiye'de üretilen bentonitlerin bileşimleri …….28
Çizelge 2.5 Dünya bentonit rezervleri…….29
Çizelge 2.6 pH=7'de bazı önemli kil minerallerinin KDK değerleri……..33
Çizelge 3.1 Kütahya ve Giresun bentoniti ile Balıkesir kaolini kimyasal bileşimi…….39
Çizelge 3.2 Killerin özgül yüzey alanı(A), özgül gözenek hacmi(V), katyon değiştirme kapasitesi(KDK)……...……..40
Çizelge 4.1 C1, C2, C3, S1, S2, S3, G1, G2 ve G3 kodlu örneklerin d_{001} tabakalar arası uzaklığı……...….47

1. GİRİŞ

Toprağın oluşum ve gelişiminde önemli işlevleri olan killer ve onların saflaştırılmasıyla elde edilen kil mineralleri günümüzde 100'ü aşkın alanda endüstriyel ham madde olarak kullanılmaktadır. Killerin kullanım alanlarından bazıları seramik, çimento, tuğla, kiremit, refrakter, cam, izolatör, kağıt, ilaç, boya, gıda, parfümeri, lastik, plastik, meşrubat, diyafram, katalizör, petrokimya ve elektrot üretimi yanında inşaat endüstrisi olarak sıralanabilir (Clarke 1989).

Bu alanlar, killerin mineralojik ve kimyasal yapıları yanında iyon değişimlerine, reolojik özelliklerine ve gözenekli yapılarına bağlı olarak değişmektedir (Grim 1968, Sarıkaya 1987, Sarıkaya vd. 1989, Murray 1999).

Çökelme ile oluşan büyük ölçüdeki kil mineralleri ile çevrelerindeki diğer minerallerin heterojen karışımı olan kayaçlara genel olarak kil denir. Minerallerin bir kısmı su içinde belli büyüklükte partiküllere ayrılarak dağılmakta, yani süspansiyon oluşturmaktadır. Su içinde ortalama partikül büyüklüğü 2 μm olanlar ilk kez Wentworth tarafından 1922 yılında kil minerali olarak tanımlanmıştır. Kil-su karışımlarının su miktarına göre plastiklik, akıcılık, kolloidal ve tiksotropik özellikleri değişmektedir. Bir maddenin durgun haldeyken jel, karıştırıldığında ise akıcı hale gelmesine tiksotropi denir.

Killer içinde kaolinit, simektit, illit, klorit, paligorskit, sepiolit ve diğer bazı kil mineralleri yanında kuars, opal, kalsit, feldspat, zeolit ve pirit gibi kil dışı mineraller de bulunmaktadır. Diğer taraftan, bazı killerde oda sıcaklığındaki miktarı sabit olan su ve suda çözünebilen bazı tuzlar yanında organik maddeler de yer almaktadır.

Ana kil minerali kaolinit olan killere kaolin; simektit olan killere ise bentonit denilmektedir. Özetle, kil mineralleri birer saf madde olduğu halde, killer birer heterojen karışımdır. Simektit mineralleri, sodyum montmorillonit, kalsiyum montmorillonit, hektorit, saponit, bidelit ve nontronit şeklinde sıralanabilir.

Killer, ilk insanlardan bu yana kullanıldığı bilinen en eski ham maddelerdir. M.Ö. Neolitik dönemde Anadolu'daki Çatalhöyük yanında Nil ve Fırat nehirleri civarındaki yerleşkelerde bulunan pişirilmiş toprak eşyalar killerin uygarlığın başlangıcından bu yana malzeme olarak kullanıldığını göstermektedir (Tahberer 2006).

Killerin yaklaşık dokuz bin yıldan bu yana inşaat, temizlik ve yazı tableti malzemesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Diğer taraftan, killer ve onların ana kil mineralleri bilimsel ve teknolojik çalışmalar yanında sanatsal çalışmalarda da kullanılagelmektedir.

Su ile karıştırıldığında plastik özellik gösteren killer kolaylıkla şekillendirilebildiğinden seramik endüstrisi ve heykel yapımında birincil hammadde işlevi taşımaktadır.

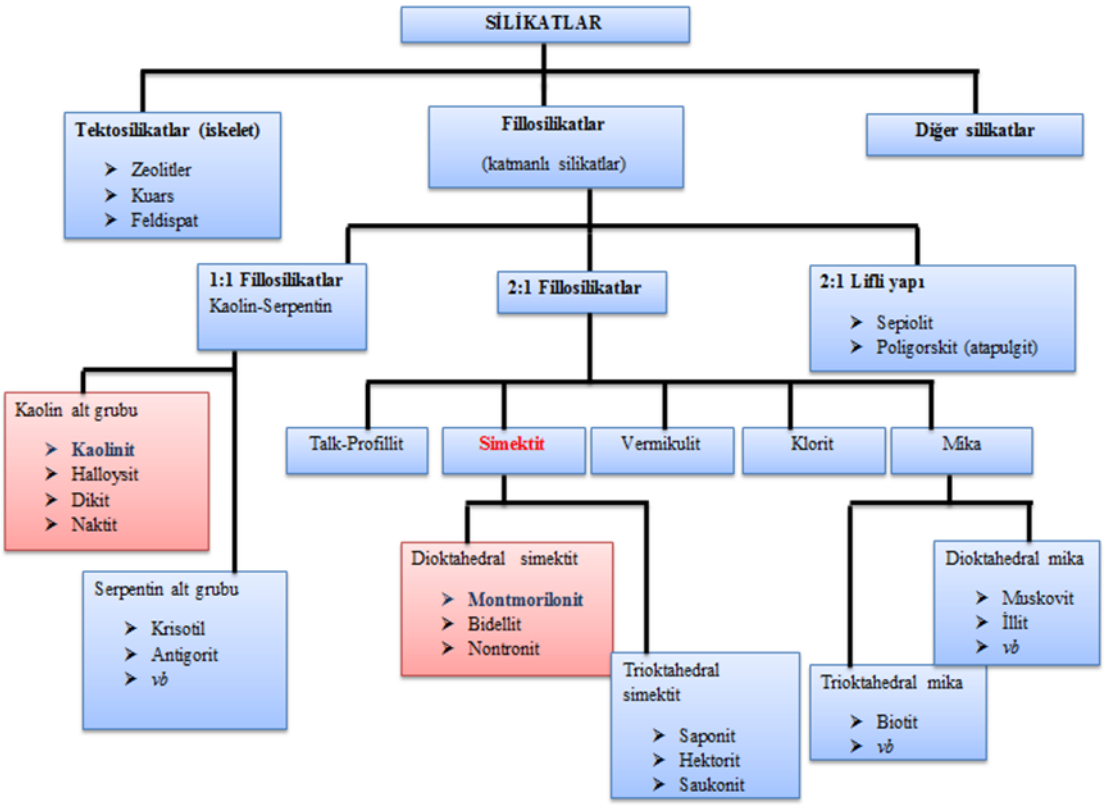
Üretim ve kullanma aşamalarında diğer kil ve kil dışı minerallerin sağlığa zararı olmadığı halde kristobalit, tridimit ve kuars gibi tam kristal silikaların akciğerlerdeki gözeneklerde birikerek silikozis hastalığına yol açtığı bilinmektedir. Bu nedenle, killer içinde bulunan ve kimyasal formülleri aynı olan silikaların amorf (opal-A), yarı kristal (opal-CT ve opal-C) ve tam kristal (kristobalit, tridimit ve kuars) olup olmadıklarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Bunun için ülkemizdeki yataklardan alınan bazı kil örneklerinin içerdiği kil ve kil dışı minerallerinin belirlenmesi, kil dışı mineraller arasında yer alan opal-A, opal-CT, opal-C, kristobalit, tridimit ve kuars gibi silikaların (SiO_2) ayırt edilmesi yanında opallere ilişkin yarı kristalliklerinin sıcaklık ile değişiminin incelenmesi bu çalışmanın amacı olarak öngörülmüştür.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Silikatlar

Silikatlar, silisyum ve oksijenden oluşan çok atomlu değişik anyonlar yanında metal katyonları ve hidroksil gruplarından oluşmaktadır. Şekil 2.1'de silikat ve fillosilikat sınıfları şematik olarak verilmiştir (Vaccari 1999).

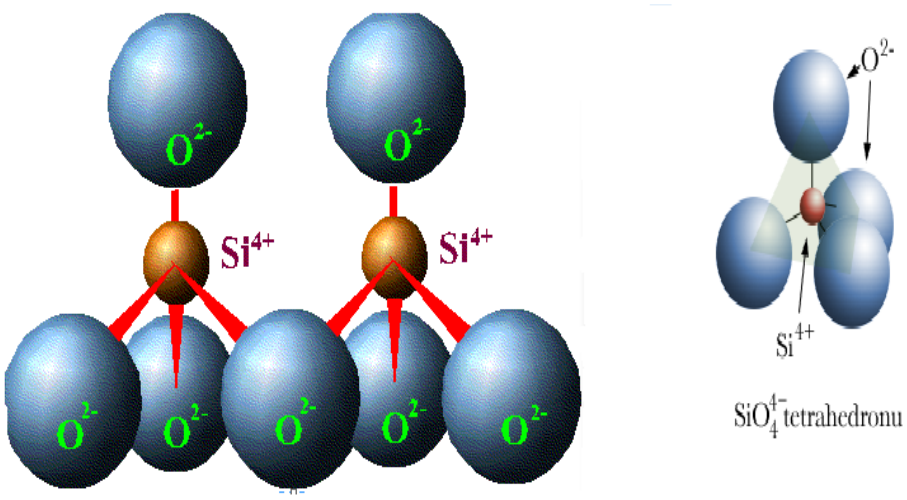
Fillosilikatlar, tabanlarından birbirine bağlanmış merkezlerinde silisyum iyonu bulunan tetrahedron katmanları ile merkezinde bir metal iyonu bulunan oktahedron katmanlarının birbirine bağlanmasıyla oluşmuştur.



Şekil 2.1 Silikatların ve Fillosilikatların Sınıflandırılması (Bailey 1980, Rieder vd. 1998)

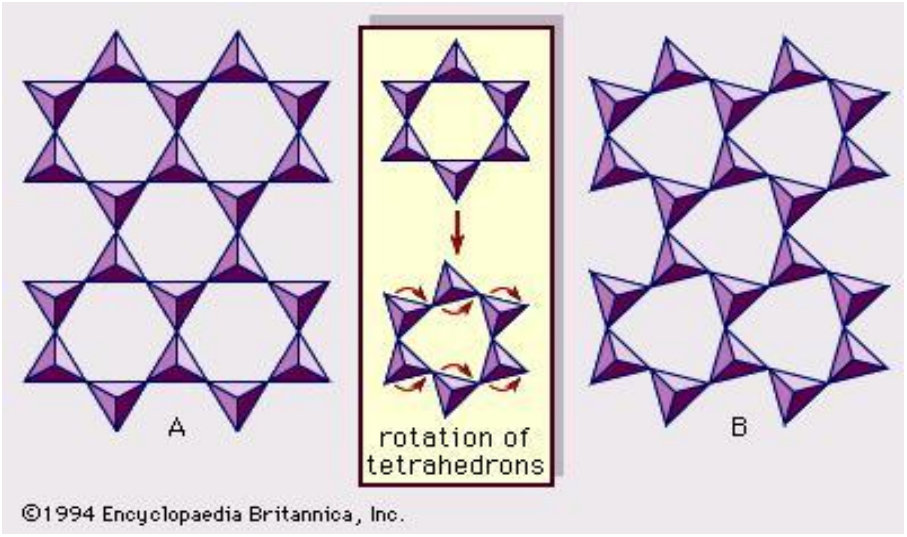
2.1.1 Kil mineralleri

X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile kil minerallerinin iki yapı taşı olduğu görülmüştür (Grim 1968, Law ve Morgheim 1979, Moore ve Reynolds 1997, Luckham ve Rossi 1999, Bergaya vd. 2006, Karakaya 2006, Önal ve Sarıkaya 2006). Bu yapı taşlarından birincisi; merkezde silisyum atomu, köşelerde ise eşit uzaklıklarda bulunan oksijen atomlarından oluşan ve geometrik şekli düzgün dört yüzlü olan SiO_4^{4-} 'tür. Bu düzgün dört yüzlüye Tetrahedron (T) da denilmektedir. Düzgün dört yüzlülerin tabanları aynı düzlemde olmak üzere köşelerinden bağlanarak oluşturdukları altılı halkalara tetrahedron katmanı (T) veya silika katmanı denir. Silika katmanı ve tetrahedron birimi şekil 2.2'de, bu katmanın üstten görünümü ise şekil 2.3'te verilmiştir.



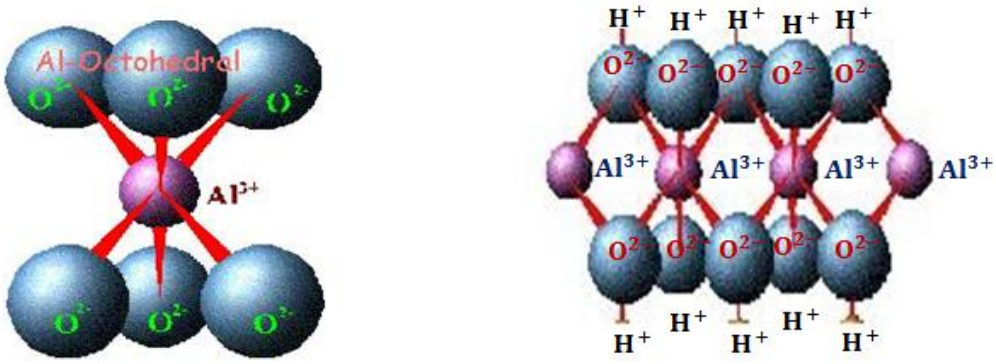
(a) (b)

Şekil 2.2 a.Silika Katmanı, b.Tetrahedron birim



Şekil 2.3 Tetrahedral birim katmanlarının üstten görünüşü

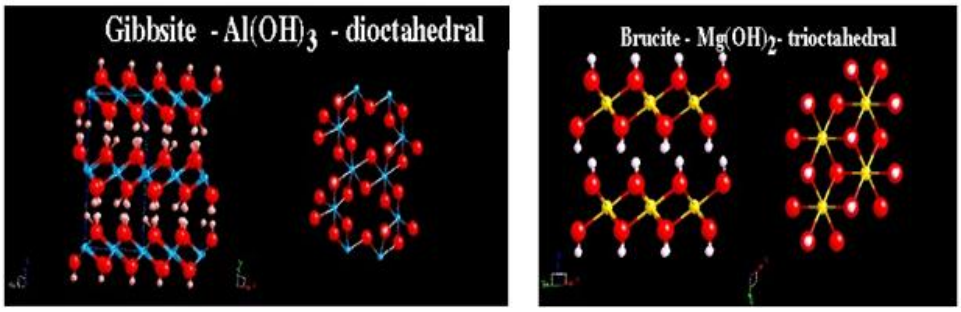
Kil minerallerinin ikinci yapı taşı ise düzgün sekiz yüzlü (oktahedron) şeklindedir. Merkezinde alüminyum iyonları köşelerde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan bu oktahedron (O) $AlO_3(OH)_3^{6-}$ kimyasal formülüne sahiptir. Düzgün sekiz yüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden oksijen köprüleri ile bağlanarak oluşturdukları yapıya oktahedron katmanı (O) veya alümina (gibsit) denir. Oktahedron yapıtaşı ve alümina katmanı Şekil 2.4'te görülmektedir. Baileys'in 1980'de yaptığı çalışmaya göre, oktahedral katman trioktahedral ve dioktahedral olmak üzere iki şekilde bulunur. Oktahedronların tümünde metal iyonu bulunanlara trioktahedral katman, yalnızca 2/3'ünde metal iyonu bulunanlara dioktahedral katman denir. Şekil 2.5'te dioktahedral ve trioktahedral katmanlar şematik olarak gösterilmiştir.



(a) (b)

Şekil 2.4. a. Oktahedron yapı taşı, b. Alümina Katmanı

Alümina (gibbsit) katmanındaki oktahedronlardan 2/3' sinin merkezinde Al^{3+} iyonu bulunduğu, 1/3' i ise boş kaldığı zaman katman içinde elektronötrallik sağlanmaktadır. Aynı elektronötralliğin sağlanabilmesi için tüm oktahedronların merkezinde Mg^{+2} iyonunun bulunması gerekmektedir. Bu nedenle oktahedronlardan 2/3'sinin merkezi dolu olan alümina katmanına dioktahedral yapı, 3/3'ünün merkezi dolu olan magnezya (burisit) katmanına ise trioktahedral yapı denir (Grim 1968, Sarıkaya 1987, Sarıkaya vd. 1993, Chitnis ve Sharma 1997).



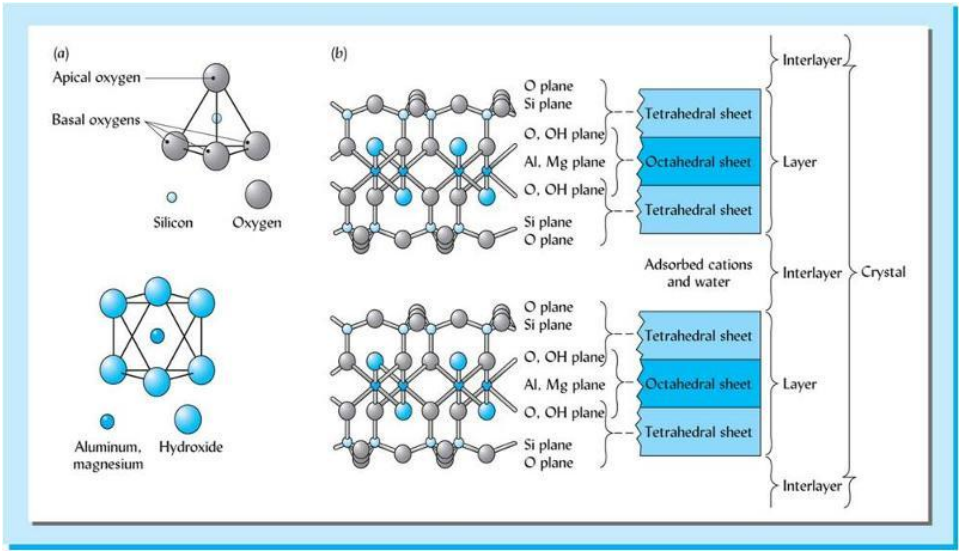
(a) (b)

Şekil 2.5.a. Dioktahedral Yapı, b. Trioktahedral yapı
(http://clay.uga.edu/courses/8550/CM06.html)

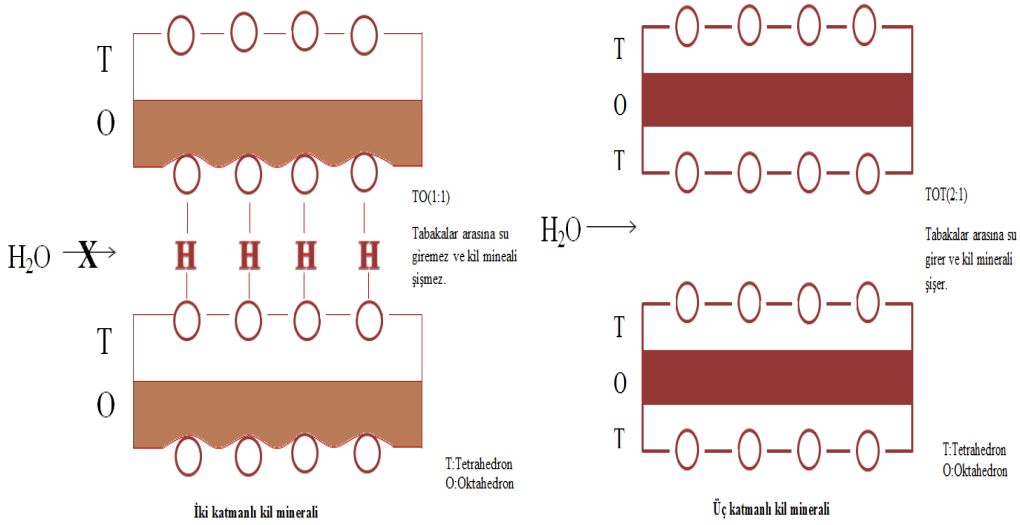
Tetrahedron (T) ve oktahedron (O) katmanlarının üst üste birbirine bağlanmasıyla kil minerallerine ilişkin tabakalar oluşmaktadır. Bir oktahedron katmanı ve bir tetrahedron katmanının üst üste birbirine bağlanmasıyla 0,72 nm kalınlığında TO tabakası (1:1 tabakası) oluşur. İki tetrahedron katmanı arasına bir oktahedron katmanı girmesiyle 1,00 nm kalınlığında TOT tabakası (2:1 tabakası) oluşur. Özetle birim yapı taşların birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılara katman, katmanların birbirine bağlanmasıyla oluşan yapılara tabaka, bir katman içinde aynı atomların yer aldığı yüzeylere ise düzlem denir. Şekil 2.6'da T ve O katmanları, TOT tabakalar ve atom düzlemleri görülmektedir.

İki katmanlı (TO, 1:1) kil tabakalarının bir yüzeyinde tetrahedronların oksijen düzlemi düğer yüzeyinde ise oktahedronların hidroksil düzlemi bulunmaktadır. TO tabakaları birbirine tetrahedronların oksijen düzlemi ile oktahedronların hidroksil düzlemi arasında oluşan hidrojen bağları ile tutunarak kaolin grubu minerallerin partiküllerini oluşturmaktadır. Güçlü hidrojen bağları ile birbirine çok yaklaşan TO tabakaları arasına

su ve benzeri diğer moleküllerin girmesini zorlaştırmaktadır. Bu olay şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Üç katmanlı TOT tabakası (2:1 tabakası) ve kristal yapı
(http://faculty.yc.edu/ycfaculty/ags105/week08/soil_colloids/soil_colloids2.html)



(a) (b)

Şekil 2.7. a. İki katmanlı kil minerali, b. Üç katmanlı kil minerali

Üç katmanlı (TOT, 2:1) simektit tabakasının ortasında bir oktahedron (O) katmanı, bu oktahedron katmanının iki tarafında ise birer tetrahedron katmanı bulunmaktadır. Buna

göre, TOT tabakasının dış yüzeylerinde tetrahedron katmanların oksijen düzlemleri bulunmaktadır. Aynı işaretli elektrikle yüklü bu yüzeyler birbirini elektrostatik olarak ittiğinden TOT tabakaları arasına kolaylıkla girebilen su, tabakalar arası açıklığı artırarak 1,8 nm'ye kadar çıkarabilmektedir.

TO veya TOT tabakalarının nötral olmadığı durumlarda elektrik yük dengesi tabakalar arasına giren katyonlarla sağlanmaktadır. Nötral olduğu durumlarda, ya tabakalar arası boş kalmakta ya da su ile dolmaktadır. İzomorfik iyon değişimi ile oktahedral katmandaki Al^{3+} iyonları yerine kısmen Fe^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının, tetrahedral katmandaki Si^{4+} iyonu yerine kısmen Al^{3+} iyonu girmesiyle 2:1 tabakaları eksi işaretli elektrikle yüklenmektedir. Bu yük 2:1 tabakaları arasına giren ve köşelerinde tutunan hidratlaşmış Ca^{2+} ve Na^{+} gibi katyonlarla dengelenerek nötrallik sağlanmaktadır. Her türden organik ve inorganik katyonlarla yer değiştirebilen bu Na^{+} ve Ca^{2+} iyonlarına değişebilen katyonlar denir. Killerin bir kilogramı içinde bulunan değişebilen katyonların eşdeğer madde miktarına Katyon Değiştirme Kapasitesi (KDK) denilmektedir. Değişebilen katyonu Ca^{2+} ağırlıklı olanlara kalsiyum simektit (CaS) ; Na^{+} olanlara sodyum simektit (NaS) adı verilir. Bu simektitleri içeren bentonitlere sırayla kalsiyum bentonit (CaB) ve sodyum bentonit (NaB) denir. CaB ve NaB endüstriyel öneme sahip olan kayaçlardır. Bentonitler içinde daha az rastlanan simektit mineralleri bidellit, saponit, nontronit ve hektorittir.

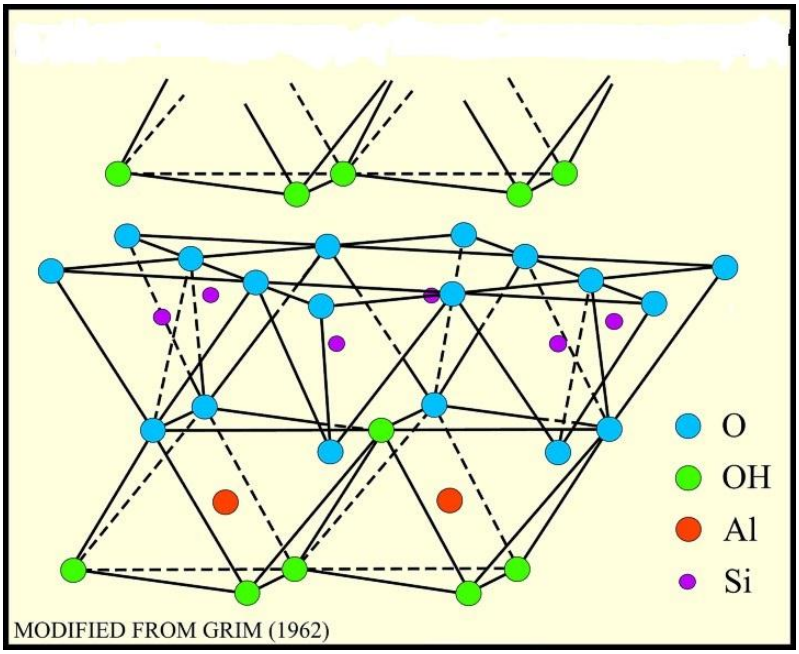
TOT (2:1) tabakaları arasında yer alan ve içinde değişebilen katyonların yer aldığı bölgenin kalınlığına tabakalar arası uzaklık denir. Bu tabakalar arasındaki uzaklık değişebilen katyon türüne ve hidratasyon suyunun miktarına göre değişmektedir. Değişebilen katyon Ca^{2+} olduğunda 2:1 tabakaları arasında su moleküllerinden oluşan iki katman, Na^{+} olduğunda ise bir katman bulunmaktadır. Tabakalar arası uzaklık sodyum simektitlerde yaklaşık 0,26 nm, kalsiyum simektitlerde ise yaklaşık 0,54 nm' dir. Bir 2:1 tabakasının kalınlığı XRD ile ölçülür. Bu uzaklık simektitin 001 düzlemleri arasındaki açıklığa eşit olduğundan d_{001} olarak simgelenmektedir. Doğal NaS ve CaS minerallerinin havada kurutulmuş d_{001} değeri sırayla 1,26 nm ve 1,54 nm civardır. Sıcaklık yükseltilip 550^{o}C'ye getirildiğinde değişebilen katyonları saran su

molekülleri uzaklaştığından bu uzaklık hem NaS hem de CaS için yaklaşık 1,00 nm değerine düşmektedir.

Sepiolit ve atapulgit gibi lifli kil mineralleri merkezde Si^{4+} iyonu bulunan düzgün dört yüzlü yapı taşlarının oluşturduğu altılı halka zincirlerinin merkezinde Mg^{2+} iyonu bulunan düzgün sekiz yüzlü yapı taşları ile birbirine bağlanması sonucu oluşmaktadır. Bu lifli yapıdaki mineraller kesikli istiflenen oktahedral katmanları içermektedir. Sepiolit ve atapulgit (paligorskit) oldukça yüksek gözenekliliğe sahiptir ve en yüksek adsorplama kapasitesine sahip kil mineralleridir. Bileşimleri incelendiğinde sepiloit magnezyum hidrosilikat, atapulgit ise magnezyum-alüminyum hidrosilikat içeren kil mineralleridir. İki kil mineralinde de tetrahedral yer değişimi azdır ancak oktahedral konumlar sepiyolitte çoğunlukla Mg ile, atapulgitte ise yaklaşık yarısı Mg diğer yarısı Al ile doldurulmuştur. Paligorskit (atapulgit) dioktahedral, sepiolit ise trioktahedral yapıdadır.

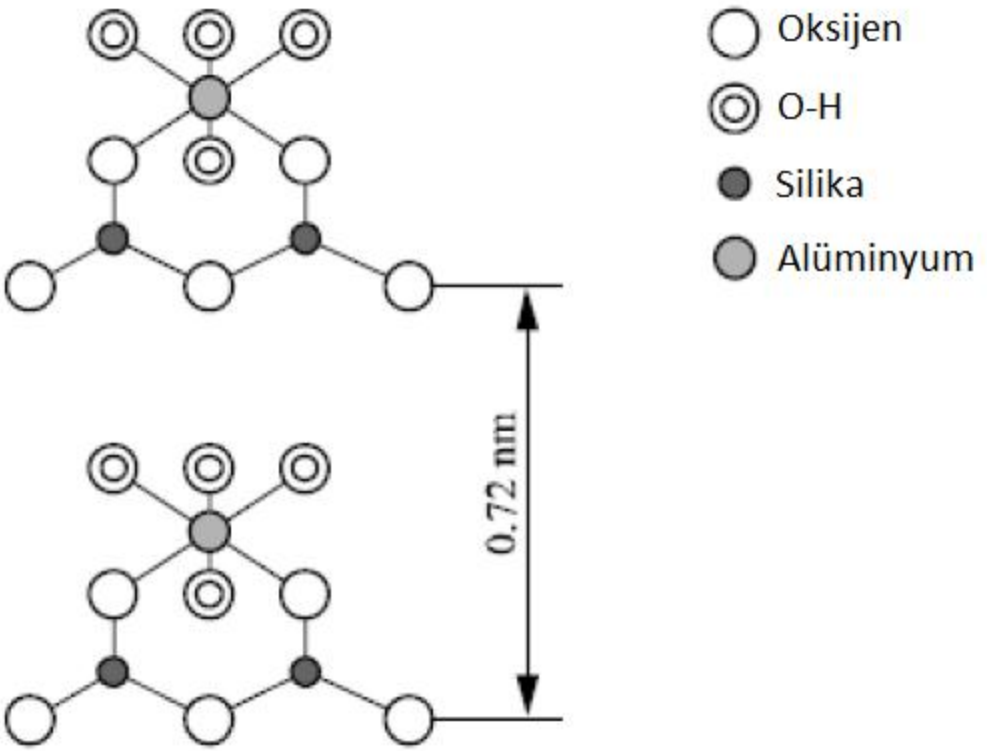
2.1.2 Kaolin-Serpentin grubu

Kaolin-serpentin grubunun tabaka kalınlığı yaklaşık 0,7 nm'dir. Kaolin içinde kaolinit, halloysit, dikit ve nakrit mineralleri vardır. Kaolin grubu kil mineralleri; elektrik yükü bakımından nötr olan 1:1 katmanlarından oluşmaktadır (Bailey 1980b). İki tabakalı olan kaolinitte oktahedronların yer aldığı yüzeyi hidroksit tabakası ile tetrahedronların bulunduğu yüzeyi ise oksijen tabakası ile kaplıdır. Bu iki tabaka arasında elektriksel çekim gücü meydana gelir ve bu nedenle kaolinit su alıp şişme özelliği göstermez. Kaolinit mineralinin molekül formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ veya $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ olarak gösterilir. Birbirini takip eden $[Si_2O_5]^{2-}$ ve $[Al_2(OH)_4]^{2+}$ tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşmuş tabakalı bir yapısı vardır. Kaolinit mineralinin kristallik derecesi çok fazla değişkendir. Bu değişkenliğin sebebi kaolinit mineralinin kökeni ve kristal örgü içinde yer alan safsızlıklardır (Grimshaw 1971). Şekil 2.8'de kaolinit'in yapısı görülmektedir.



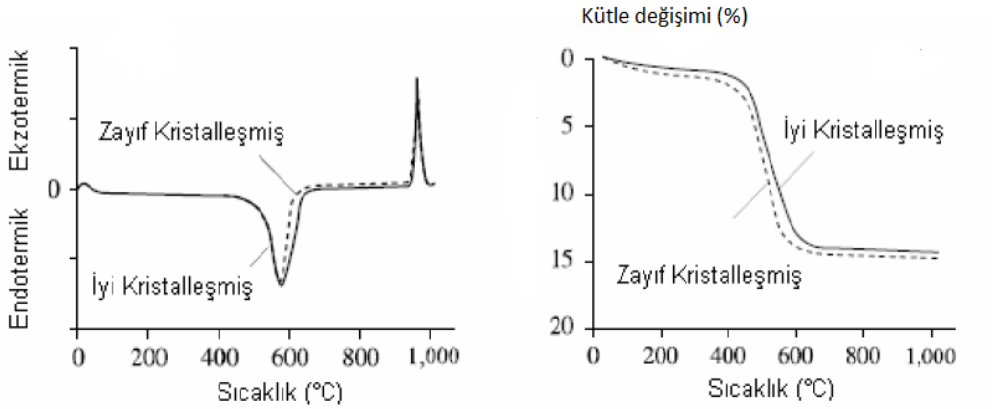
Şekil 2.8 Kaolinit mineralinin yapısı (Grim 1962)

Kaolinit ısıl işlem sırasında çeşitli değişimlere uğrar. 450^{o}C'de ısı alan bir tepkimeyle yapıda bulunan su uzaklaşır. $Al_2O_3.2SiO_2$ yapısına sahip metakaolin oluşur. 960-990^{o}C arasında ısı salan bir tepkimeyle amorf metakaolin yeniden düzenlenerek spinel (AB_2X_4) yapıya benzeyen bir yapı oluşur. Bu yapı $Si_8(Al_{13,33}X_{2,67})O_{32}$ veya $Si_8(Al_{10,67}X_{5,33})O_{32}$ formülüyle gösterilir ve buradaki X katyon boşluğunu gösterir. 1000-1100^{o}C arasında (özellikle 1175^{o}C) spinel fazı $3Al_2O_3.2SiO_2$ ve $2Al_2O_3.SiO_2$ arasında değişebilen formüle sahip mullit fazına dönüşür. Tüm bu tepkimeler sonucunda geriye amorf silika kalır. Bu amorf silikanın kristalliği 800-1200^{o}C arasında git gide yükselerek opal-CT veya opal-C olarak bilinen yarı kristal silikalara dönüşür. Bu sırada, tam kristal olan kristobalitin oluşumu olanaksızdır (Boch and Niepce 2007). Şekil 2.9'da kaolinit minerali izdüşüm görüntüsü görülmektedir.



Şekil 2.9 Kaolinit mineralinin izdüşüm görünümü

İyi kristallenmiş ve zayıf kristallenmiş kaolinit minerallerinin DTA ve TGA eğrileri şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.10 İyi ve zayıf kristalleşmiş kaolinit minerallerinin diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz eğrileri

Kaolinit mineralinin tersine halloysit mineralinin tabakaları arasına su molekülleri girebilmektedir. Su alarak şişen halloysit minerali toprağın su tutmasına katkıda bulunmaktadır. Serpentin alt grubu mineralleri trioktahedral bir yapıya sahip ve kil minerallerinden daha küçük tanecik boyutuna sahip ve nadir bulunan kil mineralleridir.

2.1.3 Simektit grubu

Simektitler iki tetrahedral tabakası arasında oksijen iyonlarının paylaşıldığı bir oktahedral tabakasından oluşur. İzomorfik katyon değişimleri simektitlerin farklılaşmasına neden olur. En yaygın simektit minerali montmorillonittir. Montmorillonit ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimi sonucu oluşan bidellit, nontronit, hektorit ve saponit gibi kil minerallerinin oluşturduğu sınıf simektit grubu olarak adlandırılır (Grim 1968, Pinnavaia 1983). Montmorillonit dioktahedral yapıda bir mineraldir.

Genel yapı formülü,

$(Na,Ca)_{0,33}(Al_{1,67}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

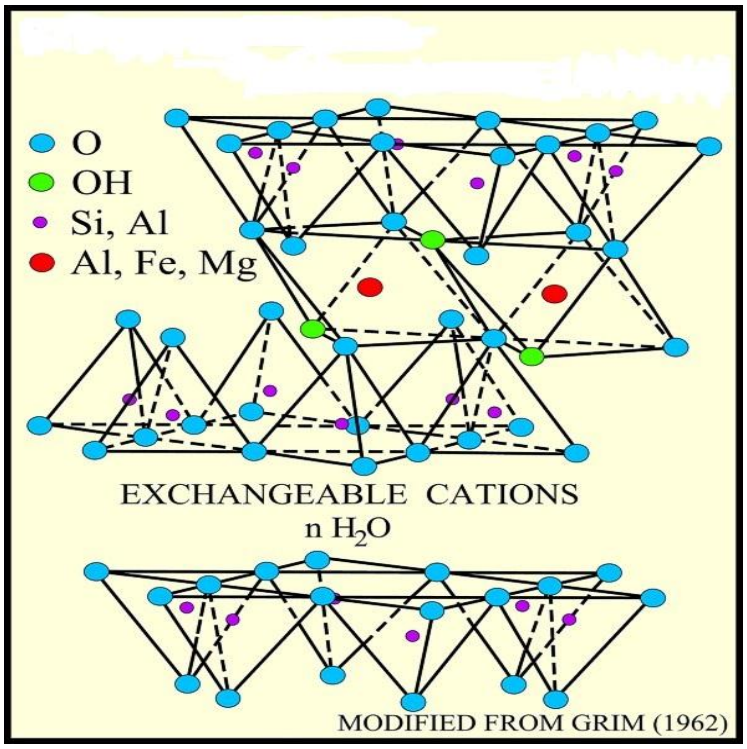
şeklindedir. Dioktahedral yapıda bulunan bidellit ve nontronitte ise tetrahedral tabakada yer değişimlerle katman yükü oluşur. Fe^{3+}, ün Al^{3+} ile yer değiştirmesiyle nontronit oluşur ve bidellite çok benzemektedir. Nontronit, bazik kayaçların ilk ayrışma ürünleri hariç, toprakta az bulunur (Sherman vd. 1962).

Trioktahedral yapıda bulunan diğer simektit grubu üyeleri hektorit ve saponitin formülleri sırasıyla

$Na_{0,33}(Mg_{2,67}Li_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

$Na_{0,33}(Mg_{2,67}R_{0,333})(Si_{3,34}Al_{0,66})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$

olarak gösterilmektedir (Moore ve Reynolds 1997). Hektorit mineralinde oktahedral boşluklardan dolayı Mg^{2+} iyonları yüksek oranda bulunmakta ve dioktahedral yer değişimleri önemli ölçüde gözlenmektedir. Saponit mineralinde hektoritte olduğu gibi yüksek oranda Mg^{2+} vardır ve kimyasal analizlerde oktahedronda Mg^{2+} yerine çok az Fe^{2+} ve Al^{3+} yer değişimi vardır. Montmorillonit mineralinin birim katmanı TOT (2:1) şeklindedir (Berger 1941). Şekil 2.11'de montmorillonit mineralinin yapısı verilmiştir.



Şekil 2.11 Montmorillonit mineralinin yapısı (Grim 1962)

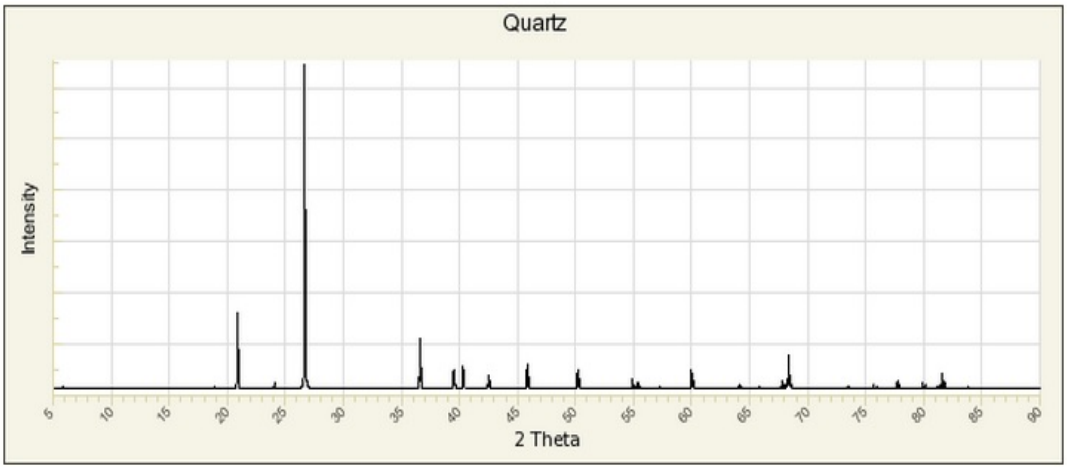
2.2 Kil Dışı Mineraller

Killerde kil minerallerinin yanı sıra kil dışı mineraller de bulunur. Bu kil dışı minerallere kuars, opal, kristobalit, stisovit, aragonit gibi örnekler verilebilir. Bu çalışmada bentonit ve kaolinin içinde bulunan daha çok opal, kristobalit ve kuars incelenmiştir.

2.2.1 Silikalar

Doğada silikalar (SiO_2) 7 tane farklı kristal meydana getirir. Bunlar Kuars, Kristobalit, Tridimit, Koesit, Stikovit, Lekaterilit (Silika Camı), Opal olarak sıralanırlar. Bunlardan Opal üç farklı amorf yapı oluşturur. Bunlar opal-CT, opal-C ve opal-A'dır. Opal-A amorf opal, opal-C yarı kristalliği kristobalite (cyrstabolite) benzeyen, opal-CT ise yarı kristalliği kristobalite ve tridimite benzeyen (crysabolite and trydimite) silikalara verilen addır.

Kuars minerali toprakta en çok bulunan ana mineraldir. Birçok toprağın kil kısmının kabaca büyük bileşenidir. Silika tetrahedronu yapısındadır. Si-O uzunluğu 0,161 nm'dir. Si-O bağı hem kovalent hem iyonik bağ özelliğindedir. Al^{3+} kuarsta en sık rastlanan iyondur ve yapıda Si^{4+} ile sübstitüe yapar. Ayrıca Fe^{3+} ile Si^{4+} yer değiştirebilir. Yoğunluğu genellikle 2,65 mg m^{-3}'tür. Cam parlaklığındadır. 573°C'ye kadar kararlıdır. Piezoelektrik ve piroelektrik özelliğe sahiptir. Kuars bilinen saf minerallerden birisidir. Sadece elmas ve grafit renkli kuarstan daha az kompozitel varyasyona sahiptir. Kuarsın kimyasal saflığı diğer kristallerden daha iyidir. Çünkü kapalı yapısı safsızlıkların içeri girmesini engeller. Şekil 2.12'de kuarsın XRD deseni görülmektedir.



Şekil 2.12 Kuars XRD piki (http://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/geos306-11.htm)

Opal hidratlaşmış düzensiz silika yapısındadır. Kayaçlarda bulunan tek hücreli yapılarda biyojenik ve inorganik yapıdadır. Son birkaç yüzyıldır bilinen kıymetli bir taştır. Belli bir kristal sistemi yoktur çünkü amorf yapıdadır. Bilinen üç çeşit opal vardır:

a. Opal-C: Kristobalitin nadir görüldüğü yerde görülür. Sıralı tabakalara sahiptir. XRD pik genişlemesini az gösterir.

b.Opal-CT: Bozuk sıralı tabakalara sahiptir. Tabakalarda kristobalit ve tridimit gibi yapılar gözlenir. Çoğunlukla toprakta bulunur. Yoğunluğu kuarstan azdır. Rengi genelde süt beyazdır.

c. Opal A: XRD desenlerinde bozuk silika yapısı gösterir. Hem organik hem inorganik yapıda olabilir. Morfolojisi en rahat belirlenebilen biyojenik opaldir. Sarkıtlı, dikitli veya küresel yapıda bulunabilir.

Opallerin rengi beyaz, renksiz, açık sarı, uçuk kırmızı, gri ya da siyah olabilir. Sert ve çok katıdır. Düşük sıcaklığa ve vurmaya karşı çok hassastır.

Koesit, Stikovit, Lekaterilit ise çok nadir bulunan çok kristalli yapılardır. Yüksek basınçlı bölgelerde rastlanır.

2.2.2 Diğer mineraller

Feldspat grubu, Zeolit grubu, Borat grubu, Karbonat grubu, Sülfat grubu, Fosfat grubu, Nitrat grubu, Oksalatlar, sitratlar, asetatlar, Halitler olarak sıralanabilirler.

Feldispat bazik diyonitlerde, granitlerde ve otojenik çökelti kayalarında bulunur. Camsıdır, oldukça şeffaftır ve genelde renk değişimine uğrar. Triklinik kristal yapısına sahiptir.

Karbonat grubu üyesi kalsit ($CaCO_3$), trigonal kristal sistemine sahiptir. Beyaz, sarı, kırmızı, turuncu gibi çok çeşitli renkleri mevcuttur. Çoğu coğrafi alanda bulunur ve

özellikle ağır metallerin bulunduğu kireç taşı ve mermerin içinde bulunur. 800'den fazla farklı formu bulunmuştur. En yaygını rombohedron veya skalenohedral prizma veya ikisini birden içerendir.

Sülfat grubu üyesi olan alunit ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), Trigonal kristal sistemine sahiptir. Kırılgandır. Saydam veya yarı saydam olabilir. Beyaz, soluk gri, kırmızı, kırmızımsı kahverengi renklerde olabilir.

2.3 Killer

Güçlü hava akımlarının etkisiyle aşınan volkanik kayaçlardan oluşan kil mineralleri bulundukları yerden rüzgar ve su etkisiyle taşınarak başka bölgelere büyük yataklar halinde depolanmıştır (Loughnan 1969, Sarıkaya 1987).

Killer su tutma ve iyon değiştirme kapasitesi büyük, partikülleri su içinde kendiliğinden 2 μm'nin altında dağılan lifli veya tabakalı yapıdaki magnezyum, demir veya alüminyum silikatlar olarak da tanımlanmaktadır.

Büyük ölçüde bir veya daha çok sayıda kil minerali içeren kayaçlara genel olarak kil denir. Daha önce de denildiği gibi killer içinde kil dışı mineraller yanında bazı organik maddeler, su ve suda çözünebilen tuzlar da bulunmaktadır.

Killer sert göründüğü halde kesilebilecek kadar yumuşak, su ile ıslatıldığında kolayca şekillenebilen, ısıtıldığı zaman sertleşebilen hidroksillenmiş ve hidratlaşmış silikatlardır.

Doğal mineral karışımları olmaları nedeniyle saf bir kil mineralinden oluşan killere doğada ender olarak rastlanmaktadır. Simektit ve sepiolit gibi bazı kil mineralleri az da olsa doğada saf olarak bulunabilmektedir.

Killerin ekonomik değeri, içerdiği kil ve kil dışı minerallerin türü, oranı, kimyasal bileşimi ve rengine bağlı olarak değişmektedir. İçerdikleri minerallerin oran ve

bileşimlerine bağlı olarak killerin renkleri gri, pembe, yeşil, beyaz, kahverengi tonlarında olabilmektedir (Grim 1962, Kingery vd. 1976, Sarıkaya 1987).

Volkan tüflerinin aşınmasıyla oluşan killer gözenekli ve su çekici yüzeye sahip minerallerdir (Loughnan 1969). Tabakaları arasına çeşitli organik ve inorganik moleküllerin girmesi yanında iyon değişimi ile değişik katyonların sokulması sonucu farklı fizikokimyasal özelliklere sahip teknolojik ürünler elde edilmektedir. Özellikle saponit, bidellit, montmorillonit, nontronit, hekorit gibi simektit grubu olan mineraller organik veya inorganik her türden katyonla yer değiştirebilmektedir (Murray 1991). Gözenekli yapıya sahip olan killerin kullanım alanları inşaat endüstrisinden kağıt ve petrokimya endüstrisine; seramik ve çimento üretiminden bitkisel yağ, bira, şarap ve meyve suyu ağartmaya; radyoaktif atıkların ve atık suların temizlenmesi; diyafram, elektrot, deterjan, ilaç, sabun, katalizör, lastik ve plastik üretimi gibi çok geniştir (Murray 1991). Asit aktivasyonu, hidrotermal işlem, termal işlem, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi yöntemlerle killerin mineralojik, reolojik, adsorplama ve kimyasal özellikleri istenilen doğrultuda değiştirilerek ileri teknoloji malzemeleri üretilmektedir (Murray 1999, 2000).

Bir kil mineralinin yapısına su aldıkça genişleme göstermesine şişme denir. Kil mineralinin fiziksel hali; su aldıkça katı halden (susuz) hidratlaşmış, yarı-katı plastik, jel ve süspansiyon hallerine sırayla dönüşme gösterir (Law 1979, Luckham ve Rossi 1999, Önal 2007). Simektit-su sistemleri tarımsal, çevresel ve endüstriyel alanlarda öneme sahiptir. Sızdırmazlık problemlerinin giderilmesi, baraj inşaatı döküm kalıbı hazırlanması, sondaj sıvılarının hazırlanması gibi mühendislik işlerinde kullanılmaktadır.

Seramik ve döküm endüstrisi yanında katalizör üretiminde kullanılan killere ısıl işlem uygulanmaktadır(Ambroise vd. 1987). Bentonitlerin mineralojik ve kimyasal yapıları yanında dayanıklığı, plastiklik, şişmesi, bastırılabilmesi, partikül büyüklüğü, katyon değiştirme kapasitesi ve özgül gözenek hacmi gibi bazı fizikokimyasal özellikleri ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir (Bradley ve Grim 1951,

Brindley 1978, Mozas vd. 1980, Reichle 1985, Ceylan vd. 1993, Joshi vd. 1994, Sarıkaya vd. 2000).

Killerin kullanılmasından önce kimyasal bileşimi, mineralojisi, gözenekli yapısı yanı sıra termal davranışlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır (Adams 1978, Gregg ve Sing 1982, Reichle 1985, Murray 1991, Paradas vd. 1993, Breen vd. 1997, Chitnis ve Sharma 1997). Kullanım alanlarını genişletmek için killer ısıl işlem, asit-baz aktivasyonu ve hidrotermal işlemler yanında organik veya inorganik maddelerle işlenmektedir. Bu işlemler sırasında killerin kimyasal ve mineralojik yapılarının değişmesi; yüzey asitliği, yüzey alanı, gözenek hacmi, katyon değiştirme kapasitesi, partikül boyut dağılımı, gözenek boyut dağılımı, katalitik etkinlik ve ağartma gibi fizikokimyasal özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır (Parfitt ve Sing 1976, Barrer 1978, Sarıkaya vd. 2000, Önal vd. 2002, Pinnavaia 1983, Laszlo 1987). Bu işlemlerden killerin ekonomik değerini yükseltenler endüstriye aktarılmaktadır. Bu nedenle, kil yataklarının ayrıntılı incelenmesi, kil minerallerinin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi, değişik işlemlerle kullanım alanlarına göre hazırlanması yanında dehidratasyon, dehidroksilasyon ve termal transformasyon kinetiğinin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Isıl işlem yanında asit aktivasyonu bentonitlerin bozunma kinetiklerini inceleyen çalışmalar yapılmıştır (Güler ve Sarıer 1990, Tonbul ve Yurdakoç 1997, Sarıkaya vd. 2000, Tonbul ve Yurdakoç 2001, Önal ve Sarıkaya 2007).

2.3.1 Kaolinler

Kaolin, başta granit ve diğer magmatik-volkanik kayaçların yerlerinde bozunmaları sonucu oluşan ve ana minerali kaolinit olan kildir. İlk defa Çin'in Jiangxi bölgesinde M.Ö. 3000 yıllarında " Kau-Ling" isimli bir Çinli tarafından bulunmuş ve ismi kayaç adı olarak verilmiştir. Bu grubun diğer üyelerinden Halloysit, ilk kez Baron Omaliusd'Halloy (1707-1789) tarafından bulunmuştur. Kaolinite benzer fakat daha fazla hidroksil içerir ve uzun tüp şeklinde kristallere sahiptir. Bunların dışında BallClay (bağlayıcı kil), Flint kili, Fire Clay (Ateş kili) gibi alt gruplar da vardır. Bunlardan ateş

kili refrakter özelliğe sahip, yüksek sıcaklıkta deformasyon geçirmeyen silis ve alüminyumca zengin bir kil türüdür.

Kaolin literatürde çoğunlukla, kaolin ve kil aynı anlamı verecek şekilde kullanılmaktadır. Kaolin, beyaz, plastik, yumuşak kil türü olup çok küçük tane boyutu 2 μm kabul edilir. Yoğunluğu 2,62 g/cm^3 ve sertliği 1,5-2 arasındadır. İdeal bileşimi % 46,5 SiO_2; % 39,5 Al_2O_3 ve %14,0 H_2O bulundurmaktadır. Ancak temel yapıcı eleman alümünyum azalması durumunda bileşime az oranlarda demir, kükürt ve potasyum girer. Potasyum olması bir miktar alünit içermesi demektir ve bu istenmeyen bir durumdur. Çünkü ısıl işlemde ateş kaybının artmasına neden olur. Kaolin 200°C' de higroskopik suyunu kaybeder, 1000°C'de ise mullit ($3Al_2O_3$. $2SiO_2$) ve silise (SiO_2) dönüşür.

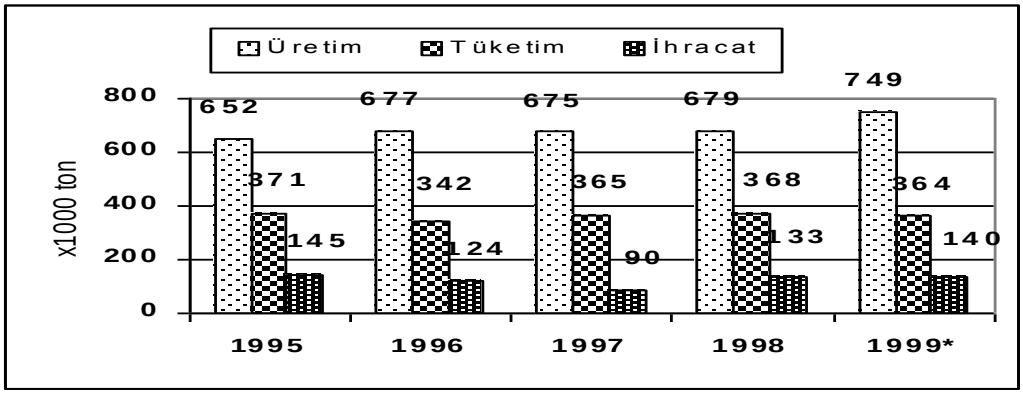
Türkiye'de en önemli kaolin rezervleri İstanbul – Şile, Ağaçlı, Beykoz bölgeleri Balıkesir- Gönen, Düvertepe, Bursa, Çanakkale - Çan, Kütahya- Emet, Bilecik - Söğüt bölgelerindedir (Özdemir ve Sezer 1988). Dünyanın en büyük kaolin yatakları ise ABD, İngiltere ve Rusya'da bulunmaktadır.

Dünya toplam rezervi 13,7 milyar ton civarındadır. Türkiye'nin toplam tahmini rezervi ise yaklaşık 100 milyon ton civarındadır. DİE kaynaklarına göre ise işletilebilir rezervin 36 milyon ton civarında ifade edilmektedir.

Dünya kaolin tüketiminde miktar ve parasal olarak ilk sırayı kağıt sanayisi almaktadır. Dünya kağıt tüketiminde kaolin ve kalsitin yerine titan ve talk da kullanılmaktadır. Çizelge 2.1'de Türkiye kaolin rezervleri görülmektedir. Şekil 2.13'te ise Türkiye'nin kaolin üretimi ve tüketim grafiği görülmektedir.

Çizelge 2.1 Türkiye kaolin rezervleri(x10^3 ton) (Anonim 2001)

İli	% Al_2O_3	Gör + Muht. Rezerv	İşletilebilir Rezerv	Kullanım Alanı
Balıkesir/Sındırgı	13-33	70.000	25.000	İnce seramik, karo, refrakter, kağıt
Giresun/Bulancak	12-24	7.785	2.000	Karo, fayans
Çanakkale/Çan	17-35	5.000	2.000	Seramik, refrakter
Eskişehir/Mihalıççık	20-33	3.330	1.000	Seramik, karo fayans
Niğde/Aksaray	15-32	1.500	1.000	Karo, fayans, kağıt
Bursa/Kemalpaşa	20-24	1.000	1.000	Kağıt
Diğer	11-30	11.630	4.000	Muhtelif
Toplam		100.245	36.000	



Şekil 2.13 Türkiye kaolin üretim, tüketim ve ihracatı (ham ve kırılmış kaolin) (1999 yılı tahmini değer)

Tarihte insanoğlu tarafından ilk keşfedilen seramik kili kaolindir. Seramik sanayisinin her alanında değişik özelliklerdeki kaolinler kullanılır. Çeşitli fabrikalarda üretim

proseslerine göre alüminyum ve demir, titan, kükürt gibi önemli kimyasal bileşimler değişiklik gösterir.

Kaolinler seramik ve kağıt sanayilerinin en önemli hammaddesidir. Ayrıca, kaolinler kristalleşme derece, parlaklığına, örtücülüğüne, beyazlığına, film dayanımlığına, viskozitesine ve tane şekline göre sanayide çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Kaolinin kağıt, porselen, sıhhi tesisat gibi kullanım alanlarında beyazlık, serbest silis, aşındırıcılık gibi bazı fiziksel parametreleri, kimyasal bileşimleri kadar önemli olmaktadır. Ülkemizde kaolin kullanan başlıca sanayi kolları ve nitelikleri çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Kaolinin kullanım alanları

Kullanım Alanı	Başlıca Özellikleri
Kağıt Sanayi	% 90-100 saf kaolinit minerali aranırken, kesinlikle kuars minerali içermemelidir. Ayrıca, parlaklık en az % 85, tane boyutu % 80 < 2µm ve Brookfield viskozitesi < 7.000 cps olmalıdır.
Seramik Sanayi	Genellikle % 75-80 kaolinit minerali içeren kaolinler tercih edilir. Pişme rengi, viskozitesi, sürtünmeye dayanıklılığı, Fe_2O_3 ve TiO_2 oranlarının çok düşük olması ve % 83-91 oranında parlaklık istenir.
Boya Sanayi	Su bazlı iç ve dış cephe boyalarında ve yağ esaslı, özellikle sanayi boyalarında titanyum oksit (anorganik pigment) , öğütülmüş kalsit tozu ve talk ile birlikte kaolin kullanılır. Su bazlı iç cephe plastik ve latex boyalarında kalsine edilmiş ve lamine olmayan (delaminated) mineral yapısına sahip kaolinler kullanılır. Bu gruptaki boyalar % 50 ila % 70 arasında pigment içerir. Yarı parlak ve parlak su bazlı boyalarda kullanılan kaolinin % 98'i 2 µm'dan daha büyüktür.
Plastik Sanayi	Güçlendirici ve maliyet düşürücü katkı malzemesi olarak özellikle vinillerde ve poliesterlerde kullanılır. Kaolinin en önemli kullanım alanı (PVC) kaplanmış teller ve kablolardır. Kalsine kaolin ve silika yüzey modifiye edilmiş kaolinler PVC'lerin elektrik direncini arttırmak için kullanılır, çünkü onlar hidrofobik özelliğe sahiptir.

Çizelge 2.2 Kaolinin kullanım alanları (devam)

Mürekkep Yapımı	Litografik, offset ve fleksografik baskı tekniklerinde ince film içeren yüksek yoğunluktaki mürekkeplerde kaolin kullanılır. Mürekkep filmi 5 ile 15 µm arasında değişir ve parlaklığı korumak için ince taneli kaolin (0.2 – 0.5 µm) renklendirici pigment ile beraber kullanılır.
Lastik Sanayi	Maliyet düşürücü katkı malzemesi ve güçlendirici olarak en çok kullanılan sert kaolinin tane boyutu ortalama 0.2 µm'dan küçük ve yumuşak kaolinlerin ortalama tane boyutu 1.0 µm'dan küçüktür. Lastik sanayinde istenilen kaolinin sudaki pH'si 4.5 – 5.5 arasında, bunun yanında, Fe, Mn ve Cu gibi elementlerin çok düşük sınırlar içinde olması istenir.
Cam Elyaf Yapımı	Isı izolasyonu ve plastiklerin güçlendirilmesinde kullanılır. Cam elyafın ana hammaddeleri silis, kaolin ve kireçtaşı ile birlikte borik asit, soda ve sodyum sülfattır. Alüminyum camlarda erime sıcaklığını düşürür, kristalize olmasını önler ve suda ve diğer kimyasallarda çözünebilirliği azaltır. Cam elyaf üretimi için istenilen kaolinde % 37 Al_2O_3, % 44 SiO_2, en fazla % 1 Fe_2O_3, % 2 Na_2O ve % 1 H_2O olmalıdır.
Diğer Alanlar	<u>İzolasyon:</u> Kaolin lateks, sodyum silikatlı duvar kağıdı yapıştırıcılarda, alçı panellerde, su bazlı yapıştırıcılarda ve epoksi bazlı yapıştırıcılarda, daha iyi viskozite elde etmek, kolay uygulanması ve kolay yayılabilmesi için kullanılır. <u>Kataliz</u>: Özellikle petrol rafinelerinde petrol ürünlerinin katalitik dönüşümlerinde kataliz olarak kullanılır. Pek çok katalizler yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışırlar, bu nedenle kaolinler yüksek sıcaklık şartlarına uygundur. Katalitik konverterlerin (kordiyorit) imalatında talk veya sepiyolit ve kaolin karışımı kullanılır. <u>İlaç:</u> Bazı ilaçlarda adsorpsiyon özelliğinden dolayı kaolin kullanılır. Kalsine edilmiş kaolin (% 90'ı 2µm altı) diş macunlarında kullanılır. Ayrıca, otomobil ve metal parlatıcılarında oksitlenmiş yüzeylerin temizlenmesinde kaolin kullanılır.

2.3.2 Bentonitler

Volkanik küllerin, tüflerin ve lavların ayrışması sonucu oluşan, alüminyum ve magnezyumca zengin olan içerisinde büyük oranda montmorillonit minerali bulunan killere bentonit denilmektedir. Bentonit ilk defa 1888 yılında ABD'nin Wyoming eyaletinde Fort Benton yakınlarında bulunmuş ve 1898 yılında Knight tarafından bu isimle adlandırılmıştır (Grim 1962). Genel kimyasal formülü $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 .nH_2O$ olup plastikliği yüksek, yumuşak, kuvvetli kolloidal özellik gösteren, kolaylıkla şekil verilebilen bir kildir (Gillson 1960, Grim 1988, Murray 1991). Ticari tanımlama ise suyla temas ettiğinde şişebilen, asitle aktiflendirilmiş, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanına sahip bir kil mineralidir (Grim 1988, İpekoğlu vd. 1997). Bentonitler doğada gri, beyaz, pembe, yeşil gibi çeşitli renklerde bulunurlar. Ayrıca bentonit yerine sabun kil, ağartma kili, ağartma toprağı, volkanik kil, adsorplayıcı kil gibi isimler de kullanılmaktadır (Clarke 1989). Bentonit içerisinde doğal katkı maddesi olarak kaolin ve illit gibi kil mineralleri ile jips, kuars, rutil, dolomit, kalsit ve volkanik kül gibi kil dışı mineraller de yer almaktadır (Grim ve Güven 1978).

Bentonitler su ile etkileştiklerinde şişme özelliği gösterirler. Şişme ve değişebilen iyonlara göre bentonitler üç gruba ayrılmaktadır. Sodyum bentonit (Na-B), sodyum-kalsiyum bentonit, kalsiyum bentonit (Ca-B) şeklinde sıralanabilir. Sodyum bentonitler su ile fazla şişerken, sodyum- kalsiyum bentonitler orta derecede şişer, kalsiyum bentonit ise oldukça az şişer. Sodyum-kalsiyum bentonitlere ara veya karma bentonitler de denir. Su ile çok şişen Na-B'lerin süspansiyonları uzun ömürlü olurken su ile az şişen Ca-B'lerin süspansiyonları kısa ömürlü olmaktadır (Mingelgrin vd. 1978, Law ve Morgheim 1979). Eğer ham bentonit su ile etkileştiğinde en az beş katı kadar şişiyorsa ticari olarak iyi bir bentonit olarak kabul edilmektedir. Çok daha iyi bentonitler 10-20 kata kadar şişebilmektedir. Su ile şişme özelliği belli bir sıcaklıktan sonra kaybolan bentonitin kuru haldeki özkütlesi 2,7-2,8 g/cm^{3}olup iyonlaşma kapasitesi yüksektir. Bentonit toz haline getirildiği zaman yoğunluğu 1,6-1,8 g/cm^{3}kadar olmaktadır. Bentonitlerin kimyasal bileşimi ile kesin olarak hangi tip olduğu söylenememekle birlikte ancak tahmin yürütülebilmektedir. Bentonit gruplarına ait kimyasal bileşimler çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bentonitin kimyasal bileşenleri (Yüce 1999, Yaylalı vd. 2001)

Bileşen (%)	Na Bentoniti	Ca Bentoniti	Ara Bentoniti
SiO_2	64,0	59,0	62,0
Al_2O_3	21,0	19,7	15,9
Fe_2O_3	3,5	5,9	3,0
MgO	2,3	5,5	2,6
CaO	0,5	1,7	4,5
Na_2O	2,6	0,2	2,0
K_2O	0,4	0,2	1,0

Çizelge 2.3'e bakıldığında $(Na_2O+K_2O)/(CaO+MgO)$ oranı 1 ve 1'den büyük olanlar Na-B; 1'den küçük ve 1/3'e yakın olanlar ara bentonit; 1/3'ten küçük olanlar ise Ca-B olarak kabul edilir.

Bu doğal sınıflandırmanın yanı sıra bentonitler sülfürik asite karşı gösterdikleri reaksiyonlara göre de sınıflandırılırlar. Bu şekilde alkali veya toprak alkali bentonit olup olmadıkları da anlaşılabilmektedir (Yaylalı vd. 2001). Bu reaksiyonlara göre bentonitler dört gruba ayrılırlar.

1-Alkali bentonitler: Asitle reaksiyona girdiğinde özellikleri koruyan ve kolaylıkla yer değiştirebilen alkali gruplar içeren bentonitlerdir.

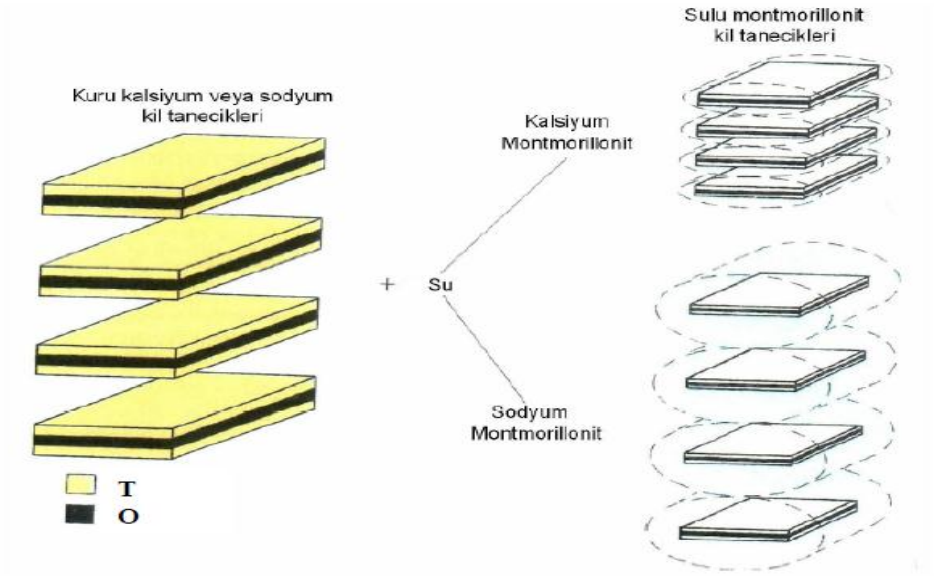
2-Yarı alkali bentonitler: Kolayca yer değiştirebilen alkali gruplar içeren bentonitlerdir. Ancak bunlar asitle reaksiyona girdikleri zaman özelliklerini kaybederler.

3-Toprak alkali bentonitler: Kolayca yer değiştirebilen alkali gruplar içerirler. Asitle reaksiyona girmeden önce veya sonra bir alkali tuzun eklenmesi sonucunda meydana gelen reaksiyon sonucunda alkali bentonit haline dönüşürler.

4-Toprak alkali yarı bentonitler: Kolayca yer değiştirebilen alkali gruplar içerirler. Asitle reaksiyona girdiklerinde alkali bentonit özelliklerini kaybederler.

Bentonitler asit, baz, tuz, organik maddelerle işlenerek özellikleri geliştirilebilmekte; adsorplama, ağartma ve katalitik etkinlikleri yükseltilebilmektedir (Bayram 1991, Noyan 2001).

Bentonit mineralinin en önemli özelliği bünyesinde su tutabilmesidir. Bentonitin bünyesine su alıp kristal yapısının genişlemesine şişme denilmektedir. Bentonitlerin şişmesi 2:1 tabakaları arasındaki katyonların türü ve miktarı ile ilgilidir (Suquet vd. 1975, Slade vd.1991, Sato vd. 1992). 2:1 tabakaları arasında doğal olarak çoğunlukla Na^{+} ve Ca^{2+} katyonları bulunmaktadır ve Na^{+}/Ca^{2+} eşmolar oranı arttıkça şişme de artmaktadır (Laird ve Shang 1997).



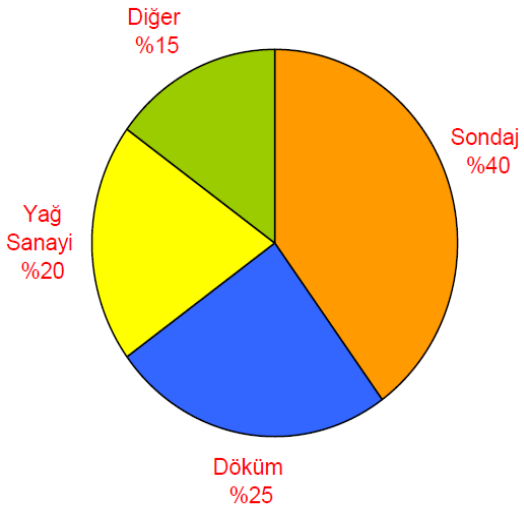
Şekil 2.14 Bentonitlerin su ile temas ettiklerinde yapılarında oluşan değişim (Özdemir ve Özcan 2007)

Bentonitlerin yapısı bileşimleri endüstride kullanımı için oldukça önemlidir. Yüzey kimyası, tanecik boyutu, tanecik şekli, renk, viskozite, aşındırma, plastisite, yüzey alanı, absorpsiyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli özellikleri endüstriyel alandaki kullanımını büyük ölçüde etkilemektedir (İpekoğlu vd. 1997). Bentonitlerin oldukça

geniş kullanım alanı vardır ve en çok tüketildiği alan sondaj sektörüdür. Kullanım alanlarının bir kısmı aşağıda sıralanmıştır (Anonim 2001). Şekil 2.14'te su ile temas eden bentonit yapısındaki değişme görülmektedir.

- Döküm kumu bağlayıcısı olarak kalıpların hazırlanmasında (1600°C'ye kadar dayanmakta);
- Demir çelik sanayisinde demir tozu pelletlemede;
- İnşaat mühendisliğinde temel ve baraj yapımlarında su ve sıvı sızdırmazlığı elde etmede;
- Yemeklik sıvı yağların ağartılmasında;
- Gıda sanayisinde hayvan yemine katkı olarak;
- Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında;
- İlaç, kağıt, lastik sanayisinde dolgu maddesi olarak;
- Çimento ve seramik sanayisinde katkı maddesi olarak;
- Evcil hayvanların altlarına yayılarak atıkların kolay temizlenmesinde;
- Petrol rafinasyonunda;
- Atık suların temizlenmesinde;
- Gübre yapımı ve toprak ıslahında;
- Kurşun kalem, renkli kalem, pastel boya, tutkal yapımında ara madde olarak;
- Boya sanayisinde, yangın söndürücülerde ve birçok kimya sanayisinde katalizör olarak kullanılabilmektedir.

Türkiye oldukça geniş petrol yataklarına sahip bir ülkedir. Yataklar ağırlıkla Marmara, Orta Anadolu ve Orta Karadeniz bölgelerinde bulunmaktadır (Anonim 2001). Bu yatakların büyük bölümü pelletleme ve döküm bentoniti özelliğindedir. Küçük bir bölümü ise sondaj bentonitidir. Şekil 2.15'te bentonitin kullanım alanlarının yüzdeleri görülmektedir.



Şekil 2.15 Bentonitin kullanım alanları (Özdemir ve Özcan 2007)

Bentonit Türkiye'de magmatik kayalar, volkanik ara katkılı çökel ve salt çökel birimlerinin içinde bulunmaktadır. Türkiye oldukça geniş bentonit yataklarına sahip bir ülkedir (Anonim 2001). Kütahya, Ünye-Fatsa, Tirebolu-Giresun gibi yataklar ise son yıllarda önemi gitgide artmakta olan beyaz bentonit özelliğinde olup kağıt ve deterjan sanayisinde ve de ayrıca yağların ağartılmasında kullanılmaktadır (İpekoğlu vd. 1997). Ülkemizde 1960'lı yıllardan bu yana bentonit tüketimi giderek artış göstermiştir (Anonim 2001). Türkiye'nin en önemli bentonit yatakları Enez (Edirne), Kütahya, Eskişehir, Kalecik (Ankara), Eldivan-Kurşunlu-Ilgaz (Çankırı), Reşadiye (Tokat), Ünye-Fatsa (Ordu) bentonit yataklarıdır. Bunlara ek olarak Balıkesir, Konya, Trabzon, Giresun, Malatya bölgelerinde de yataklar bulunmaktadır (İpekoğlu vd. 1997, Yaylalı vd. 2001). Ülkemizdeki başlıca bentonit yataklarının dağılımı şekil 2.16'da görülmektedir. Çizelge 2.4'te ise Türkiye'deki bentonitlerin bileşimleri gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Türkiye'de bentonit yatakları
(http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_yataklari)

Çizelge 2.4 Türkiye'de üretilen bentonitlerin bileşimleri
(www.**maden.org**.tr/resimler/ekler/600e06fe9350b62_ek.pdf)

	Beyaz Bentonit		Na-B				Ca-B
- % -	Ünye	Kütahya	Kurşunlu	Reşadiye	Hançılı	Byk-Kçk Hacıbey	Enez-Yazır
SiO_2	74.9	70.9	56.0	57.6	59.4	54.6	62.74
Al_2O_3	14.0	15.7	18.3	19.3	19.9	10.8	17.06
Fe_2O_3	1.1	0.9	5.8	3.3	6.2	11.3	4.03
CaO	1.7	2.1	7.0	4.2	1.4	0.7	2.40
MgO	1.9	1.4	1.9	2.2	2.5	3.3	1.87
K_2O	0.8	1.2	1.4	1.9	0.91	0.6	1.65
Na_2O	0.6	0.2	2.2	2.6	2.46	2.8	0.52
TiO_2	0.2	0.1	0.2	0.3	--	0.7	0.66
A. Kaybı	9.9	7.6	6.8	7.4	6.7	4.5	9.0
Şişme hacmi (ml / 2gr)	4.0	3.0	15-20	15-20	10.0	--	--
Beyazlık	84.0	82.0	--	--	--	--	--
Yağ emme	35.0	35.0	--	--	--	--	--
Montmorillonit.	73-88	77-85	--	--	--	--	--
Kristobalit	13-17	12	--	--	--	--	--

Dünya bentonit rezervi yaklaşık 1870 milyon ton civarındadır. Dünyanın en önemli bentonit rezervleri ABD, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere'de bulunmaktadır. Çizelge 2.5'te çeşitli ülkelerin bentonit rezervleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 Dünya bentonit rezervleri

Ülke	Rezerv (milyon ton)
AMERİKA	950
Kuzey Amerika	900
Güney Amerika	50
AVRUPA	720
SSCB	250
Türkiye	370
Diğer	100
AFRİKA	-
ASYA	-
AVUSTRALYA	50
DİĞER	150
TOPLAM	1870

2.4 Killerin Genel Özellikleri

Killerin mineralojik ve kristalografik bileşimleri; içerdiği kil dışı minerallerin (feldspat, kristobalit, vb.) bileşimi ve miktarı, organik madde miktarı, yer değiştirebilen iyonlar ve çözünebilen tuzlar kil mineralinin tanımlanmasında çok önemlidir ve bu etkenler aynı zamanda killerin özelliklerini kontrol etmektedir. Kili oluşturan kil minerallerinin türü, bileşimi ve bu minerallerin ne miktarda kil içerisinde bulunduğu o kilin kalitesini büyük ölçüde etkiler. Örneğin bir kilin içinde kil dışı minerallerden kuars ve pirit varsa seramik killeri için zararlı maddelerdir ve bunların belirlenmesi son derecede önemlidir. Eğer organik madde varsa (kömür, bitki ve hayvan artıkları gibi) kilin renklenmesine neden olur. Yer değişebilen katyonların ve çözünebilen tuzların killer içinde bulunuşu ise killerin kullanım alanları için çok önemlidir. Örneğin bazı tuzlar kil taneciklerinin birbirine yapışmasına neden olur ve bu da endüstriyel alanda kil kullanımını olumsuz etkiler. Yine yer değiştirebilen katyonlar killerin plastisite, kuruma ve pişme gibi özelliklerini değişime uğratabilir. Killerin morfolojisi taneciklerin birbiriyle ilişkisi

şeklinde belirtilebilir. Tane iriliğinin dağılışı, şekli ve taneciklerin yönelmesi olarak düşünülür. Bunlar da kilin kullanım alanlarıyla ilgili son derece önemli faktörlerdir. Örneğin tane iriliği kaplamada ve seramikte çok önemli faktörlerden biridir.

2.4.1 Adsorplama özellikleri

Bentonitlerin adsorplama kapasitesi partiküllerin gözenekli yapısından kaynaklanmaktadır (Sarıkaya 1987). Katıların içinde ve görünen yüzeylerinde bulunan boşluk, oyuk, çatlak ve kanallara genel olarak gözenek denir. Doğadaki gözeneklerin şekli ve boyutları farklılıklar göstermektedir. Bazı gözeneklerin bir ucu kapalı diğer ucu açıkken bazılarının iki ucu da açık olabilmektedir (Everett ve Stone 1958, Ulusoy 1987). Gözeneklerin IUPAC sınıflandırılması üçe ayrılır. Genişliği 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2 nm- 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilir (Gregg ve Sing 1982). Mikrogözenek boyutları katının oluşumuna bağlıdır ve fiziksel işlemlerle değiştirilememekte, sadece kimyasal işlemlerle değiştirilmektedir. Mezogözenekler ise kimyasal işlem ve sıcaklıkla önemli ölçüde değişir (Ulusoy 1987). Bir gram katının içerdiği gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi denir. Özgül gözenek hacmi mikro- ve mezogözeneklerin yanı sıra büyük ölçüde makrogözeneklerden de kaynaklanmaktadır (Sarıkaya 1987). Bir gram katının gözeneklerinin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyi özgül yüzey alanı olarak adlandırılır. Özgül yüzey alanı ise büyük ölçüde mikro- ve mezogözenek duvarlarından kaynaklanır. Makrogözenek duvarlarının özgül yüzey alanına etkisi ihmal edilecek kadar azdır. Tane büyüklüğü ne kadar küçükse dış özgül yüzey alanı o kadar artmaktadır. Yani tane büyüklüğü ile dış özgül yüzey alanı ters orantılıdır. Yüzey alanı değerleri kil türlerine göre değiştiği için kil tanımlanmasında ve sınıflandırılmasında sık kullanılan yöntemdir. Yüzey alanı saptamada en çok kullanılan yöntemler BET metodu ve metilen mavisi adsorpsiyonu yöntemidir. Gözeneklerin yarıçaplarının dağılımına ise gözenek boyut dağılımı denir. Gözenek hacminin gözenek yarıçapına bağlı olarak değişimini veren gözenek boyut dağılım eğrilerinin dönüm noktalarından ortalama gözenek yarıçapı <r> bulunur. Bunun yanında silindirik kabul edilen mikro- ve mezogözenekler için toplam özgül gözenek hacmi (V) ve özgül yüzey alanına bağlı olarak ortalama gözenek yarıçapı

$$< r > = \frac{2V}{A} \quad (2.1)$$

eşitliğinden hesaplanabilir (Gregg ve Sing 1982). Özgül gözenek hacmi, özgül yüzey alanı gibi adsporplama özellikleri, azotun 77 K 'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri ile civa ve helyum-civa porozimetreleri sonuçları ile bulunur (Dandy ve Tabbiruka 1975, Aylmore 1977, Sarıkaya ve Aybar 1978, Ceylan ve Sarıkaya 1988, Sarıkaya ve Ceylan 1989).

2.4.2 Reolojik özellikler

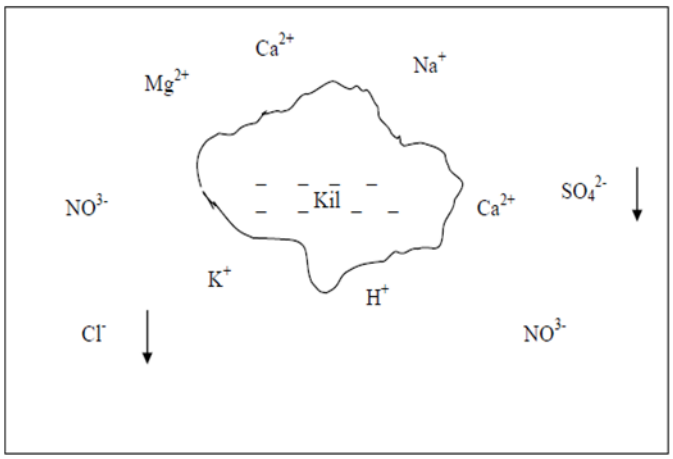
Bentonit mineralinin en önemli özelliği bünyesinde su tutabilmesidir. Bentonitin bünyesine su alıp kristal yapısının genişlemesine şişme denilmektedir. Bentonitlerin şişmesi 2:1 tabakaları arasındaki katyonların türü ve miktarı ile ilgilidir (Suquet vd. 1975, Slade vd. 1991, Sato vd. 1992). 2:1 tabakaları arasında doğal olarak çoğunlukla Na^+ ve Ca^{2+} katyonları bulunmaktadır ve Na^+/Ca^{2+} eşmolar oranı arttıkça şişme de artmaktadır (Laird ve Shang 1997).

Bentonitlerin partikül boyutu ve boyut dağılımı, partikül şekli, yüzey yük yoğunluğu, jelleştirme gücü, şişmesi, süspansiyonlaşabilmesi, zeta potansiyeli, süspansiyonların çamurlaşabilmelerinin birer ölçüsü olan viskozluk ve akma gerilimi gibi reolojik özellikler kolloidal özelliklerin arasında yer almaktadır (Van Olphen 1963, Dalgada vd. 1986, Bozdoğan 1990). Bu kolloidal özellikler bentonitin ne çeşit bentonit olduğunu belirlemede oldukça önemlidir (Brandenburg ve Lagaly 1988). Bentonitler montmorillonit mineralinden gelen değişken plastisite özelliğe sahiptir. Bu özelliği gösteren bentonitler su içeriği sabit kaldığı halde, sarsıntı ve basınç gibi etkenlerle plastisitelerini değiştirirler ve hatta basınç arttırıldığında akıcı hale gelebilirler.

2.4.3 Katyon değiştirme özellikleri

Killerin fiziksel özelliklerinin çoğunlukla değişebilen katyonlara bağlı olması nedeniyle katyon değiştirme kapasitesi, kil minerallerinin endüstriyel kullanımı açısından çok önemlidir. Kil minerallerinin özelliklerinden biri, organik veya inorganik anyon ve

katyonları adsorplayabilme ve değişebilir konumda tutmadır. Sulu çözeltilerdeki iyonlarla killer muamele edildiğinde katyon ve anyon değişimi olarak iki şekilde incelenmektedir. Şekil 2.17'de iyonların hareketleri görülmektedir.



Şekil 2.17 Kil mineralinde katyon ve anyon hareketleri

Tabakalar arasında bulunan Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} gibi katyonlar tüm katyonlarla yer değiştirebildiği için değişebilen katyonlar olarak adlandırılır.

Killer ve kil minerallerinin 100 gramı içerisinde bulunan değişebilen katyonların eşmolar kütle sayısı katyon değiştirme kapasitesi (KDK) olarak adlandırılır (Adams and Evans 1979). Katyon değişiminde değerlik çok önemli bir faktördür. Büyük değerliğe sahip katyon daha iyi yer değiştirir. Örneğin Ca^{2+} iyonu Na^{+}'nın yerine geçebilirken, Na^{+} iyonu Ca^{2+}'nın yerine kolayca geçemez.

Katyon cinsine göre iyon değişim hızları

$Na^{+} < K^{+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < NH_4^{+}$

şeklindedir. Ancak bu sıralama deney koşullarına ve kilin cinsine bağlı olarak değişebilir (Yong ve Warkentin 1975). Killerin katyon değiştirme kapasiteleri ve hızları, iyon değiştirme ortamı koşulları (sıcaklık, basınç, derişim vb.), kil cinsi ve tane

boyutuna bağlıdır. Tane boyutu küçülürse KDK artar. Sıcaklık artarsa KDK düşer. Çizelge 2.6'da pH=7'de bazı önemli kil minerallerinin KDK değerleri görülmektedir.

Çizelge 2.6 pH=7'de bazı önemli kil minerallerinin KDK değerleri (Breck 1974, Çokça 1993, Sabah ve Çelik 1999)

KİL MİNERALLERİ	KDK (meg/100 g)
Montmorillonit (Simektit)	80-150
Vermikülit	100-150
Sepiolit-Atapulgit	20-30
Halloysit	5-10
İllit	20-50
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

2.5 Kaynak Araştırması

Önal ve Sarıkaya (2007), kütlece yaklaşık %34 opal-CT içeren bir bentonitin yarı kristal yapısının sıcaklığa bağlılığını araştırmışlardır. Opal-CT tamamen ayrılamadığı için 200^{o}C' den 1300^{o}C' ye kadar 2 saat boyunca ısıtma işlemi uygulamışlar ve 1050^{o}C' de 2 saat ile 24 saat arasında değişen farklı zaman aralıklarında ısıtma işlemi uygulamışlardır. Örneğin ısıtılmış ve orijinal XRD desenleri elde edilmiştir. Opal-CT için yarı kristallikteki artış bağıl yoğunluğun (I/I_o) termal davranışı, maksimum pik yüksekliğinin genişlemesi ve en karakteristik XRD pikinin d-değerinin 0,405 nm ve 0,410 nm bölgesinde olması tartışılmıştır. Opal-CT 'nin 800^{o}C -1300 ^{o}C arasında I/I_o 'daki 1'den 3'e artma, d(101) katmanındaki 0,4050' den 0,4095' e artma ve pik genişliğindeki 1' den 0,6 'ya azalış yarı kristallikte bir artışı göstermektedir.

Önal vd. 2006, bentonitte bulunan kil dışı minerallerden α-kristobalit ve opalin benzer XRD pikine sahip olmasından dolayı ayırt edebilmek amacıyla 1050 ^{o}C ve 24 saat süreyle işlenmiş bentoniti, ısıl işlemden önce ve sonra ortofosforik asit (H_3PO_4) ile 240^{o}C'de 15 dakika etkileştirmişlerdir. XRD' de karakteristik pik (hkl : 101) 0,40 nm

yakınında görülmüş, ısıl işlemden ve asit etkileşiminden sonra yarı kristal opalin kaybolduğu gözlenmiştir. α-kristobalitinkristalliğinden dolayı α-kristobalit ısıl işlem ve asit etkileşiminden etkilenmemiş, sonuç olarak bentonit, amorf opal-A içinde opal-CT veya opal-C içermekte ancak α-kristobalit içermemektedir. Opal-CT ve opal-C 'nin yarı kristalliğinin artmasından dolayı FWHM 101 opal-CT' ye göre daha çok opal-C 'de sıcaklıktan dolayı görülmüştür. Sonuçta opallerin yaklaşık olarak ayırt edilmesi için FWHM (W) değerlerinin ısıl işlem görmüş XRD pikindeki daralmasına bakılması gerektiği görülmüştür.

Teklay vd. 2014, kaolinit içeren kil minerallerinin taneciklerinin kalsinasyon işlemi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Çimento üretiminde CO_2 içeren cüruf yerine daha iyi bir metod geliştirmişlerdir. Kalsinasyon işleminin daha iyi gerçekleşmesi için geçici bir boyutlu tek parçacık modelini geliştirerek tamamen sıcak gaz içinde asılı ham kaolinit parçacıklarının dönüştürülmesi işlemini geliştirerek yeni bir çimento üretimi çalışması yapmışlardır.

Michot vd. 2011, dört kilin (standart kaolinler, ticari kaolin, montmorillonit) özgül ısılarını dehidroksilasyondan önce ve sonra ölçmüşlerdir. Sonuçları katıların ısıl kimyasal özellikleri el kitabı verileriyle karşılaştırılmış ve herhangi bir termal etkileşim öncesinde referans kaolin için iyi bir eşleşme elde edilmiştir. Daha sonra sırasıyla 500, 600, 700^{o} C' de sıcaklık etkileşimi yapılmış, dehidroksilasyonun birim kütle başına aşamalı olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Dehidroksilasyondan sonra bütün çalışma materyalleri için ısıl kapasite değerleri oldukça benzer olarak gözlemlenmiş ve karışımlar kanunu ile tahminler oldukça yakın eşleşme göstermiştir. Sonuç olarak 40^{o} C ile 1100^{o} C arasında dehidroksilasyon olmuş kaolin için özgül ısı kapasitesi (C), deneysel olarak ilişkilendirilerek

$$C = 1128 + 0{,}102T - 36 \times 106T^{-2} \qquad (2.2)$$

olarak önerilmiştir.

Michot vd. 2008, standart kaolin kilinin mikro yapısını ısıl işlemin önemli ölçüde değiştirdiğini araştırmışlardır. Sonuçlar termal iletkenlik ve özgül ısı olarak incelenmiştir. Isıl iletkenlik ölçümleri 700-1400^{o}C arasında farklı sıcaklıklarda ısıl işlemlere tabi olmuş numuneler üzerinde lazer flaş yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Sonuçları 1050^{o}C altında etkili termal iletkenliğin düşük (0,3W $m^{-1}K^{-1}$) değer olduğunu göstermiştir. Daha yüksek sıcaklık işleminin 3W $m^{-1}K^{-1}$ termal iletkenliği kadar büyük bir artış olduğunu göstermiştir. Tamamlayıcı karakterizasyonlar olarak XRD ve SEM kullanılarak bu gelişimin yanı sıra özgül ısının kilin yapısında yeniden düzenlendiğini ve mikro yapıdaki değişimler mullit ve kristobalitin kristalleşmesi sonucu olduğu yorumlanmıştır.

Miles 1994, kalorimetrenin kristal silikaların sodyum montmorillonit içerenlerinin 240^{o}C'de yanlış yüksek değer verdiğii çünkü amorf silika ve silika minerallerinin bu sıcaklıkta kusurlu olduğunu ifade ederek gerekli kantitatif analizin XRD üzerine yoğunlaşarak yapılması gerekli olduğunu vurgulamıştır. Yüksek sıcaklıkta inert olan kristobalitten çözülebilir opal ($SiO_2.xH_2O$)'in ayırma yöntemi olan bu fosforik asit asimilasyonunun bir kimyasal yöntem sağladığını gözlemlemiştir. Bu fosforik asitteki silika fazının büyük kimyasal reaktivitesi ve XRD desenlerinin, bentonitte bulunan opal-CT' nin en iyi şekilde tanımlanacağı yöntemi olarak açıklamıştır.

Elzea vd. 1994, iki opalin silika polimorflarının çok sık görüldüğünü ve bunların opal-C ve opal-CT olduğunu belirtmişlerdir. Opal-A'nın bunlardan kolayca ayırt edilebildiğini ayrıca opal-A'nın kristobalitten de kolayca ayrıldığını belirtmişlerdir. Opal-C'nin keskin 4,0 Å pikli ve 0,222Å - 0,453 Å genişliğinde olduğunu, opal-CT 'nin geniş fakat az yoğun 4,07Å- 4,10Å pikli ve 0,506Å-0,883Å genişliğinde olduğunu belirtmişlerdir. Opal-C ve opal-CT 'nin kristobalitten kolayca ayırt edilemediğini gözlemlemişlerdir. Basit bir ısıtma testi ile (101) pikinin konumundan ve genişliğinden bu polimorfun ayırt edilebileceğini göstermişlerdir. Opal-A hidrate durumda olduğu için (101) kırınımı keskin ve kaymış olarak görülmektedir. Elzea ve ekibinin yaptığı çalışmada, fosforik asit, potasyum pirosülfat ve sodyum sülfit çözeltileriyle etkileştirildiğinde opal yarı kristalleri diğer kristal silikalardan daima iyi reaksiyon vermiştir. Sonuç olarak ısıtma

testi ve ısıtılmamış numunenin 4,0Å' deki konumundan, çalışılmış 20 bentonit numunesinin hiçbirinin yüksek sıcaklıkta α-kristobalit içermediği gözlemlenmiştir.

Pérez - Maqueda vd. 2005, kaolinit ve profilit minerallerinin ısıl davranışı üzerine ses dalgalarının etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar sonikasyonun iki kilin de parçacık boyutunda azalma sağladığını göstermiştir. Bunun yanında bu işlem bu örneklerin ısıl davranışını da değiştirmiştir. Bununla birlikte partikül büyüklüğü ve termal davranış değişikliği değişimi her iki kil için de farklıdır. Her iki kilin de dehidroksilasyonunu sonikasyon işlemi kolaylaştırmış olsa da sıcaklık değişimi dehidroksilasyonu profilitte, kaolinite göre daha büyük bir şekilde gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak 987^{o}C'de kaolindeki ekzotermik etki sonikasyondan etkilenmemiş, profilit için 1210^{o}C' den düşük sıcaklığa kaydırıldığında da profilitin etkilenmemiş olduğu gözlemlenmiştir.

Elzea ve Rice 1996, bentonitlerden alınmış bir seri opal, biyolojik silika, zeolit tüfü, kaolin, ağartma toprağı numunelerini ortalama boyuta getirebilmek için pülverizatörlerde yaklaşık 10-30 μm partükül boyutuna kadar küçültmüştür. Örnekler TEM ve XRD CuK_{α} ışınıyla incelenmiştir. Pik genişliği FWHM hesaplamasıyla, gerçek kristal büyüklüğü TEM ile ölçülmüştür. Burada Elzea ve ekibi kristal boyutunun pik genişliğine etkisini incelemeyi amaçlamışlardır. XRD desenleri ile TEM fotoğrafları karşılaştırılmıştır. Opal içeren örneklerde ortalama kristal boyutu genişlemesi TEM sonuçlarında yaklaşık 120Å-320Å görülmüş, XRD sonuçlarında 91Å-342Å olarak hesaplanmıştır. Opal-CT'nin TEM sonuçlarında ortalama pik genişliğinin yaklaşık 4,083Å olduğu görülmüştür. Kristobalitin ise ideal istiflenme gösterdiği gözlemlenmiştir. Opal-C amorf yapıya sahip olduğundan tam olarak sabit bir XRD deseni göstermemiştir. Bu nedenle TEM verileri de kuşku içermektedir. Sonuç olarak kristal boyutunun pik genişlemesini incelemede çok önemli rol oynamakta olduğu anlaşılmış ayrıca yapı düzensizliği ile ilişkili olduğu da görülmüştür.

Miles 1994, kristal silikalar için çeşitli analitik yöntemleri incelemiş ve sağlıkla ilgili düzenlemelere uyum için gerekli teknikleri özetlemiştir. Miles'a göre X-ışını kırınım analizi birçok mineral ve kimyasal sistemde kuars ve kristobalit içeriğini saptamak için önemli bir analiz yöntemidir. Diğer analitik teknikler bazı mineral ve kimyasalları

kullanan ancak genellikle polimorfların özelliğini aynı hassasiyette ölçememektedir. Tüm analitik yöntemlerin silislerin kimyasal özelliklerini değiştirmeyen derişim tekniklerinden yararlandığını belirtmiştir. NIOSH 7601 yöntemi silika minerallerinin içerdiği mineral artıklarının bozulmasından dolayı çok faydalı olmadığını anlatmıştır. Silikaların fosforik asitte çözündükten sonra parçalanmaya dirençli silika mineralleri içereceğinden dolayı umut verici bir yöntem olan NIOSH 7500 yönteminin (XRD) daha kullanışlı olduğunu belirtmiştir.

Talvitie 1951, kuarsın fosforik asit kullanarak tanınması için bir yöntem geliştirmiştir. %85'lik ortofosforik asit kullanarak kapalı beherde 12-18 dakikalık zaman aralıklarında 2'şer dakika ısıtarak kuarsın çözünme miktarını incelemiştir. Daha sonra %48'lik hidroklorik asitle sıcakta yıkayarak artıkların temizlenmesini sağlamıştır. Platin potada düşük sıcaklıkta 950^{o}C' ye kadar filtre kağıdında tutuşturarak işlem yapmıştır. Birkaç dakika sonra soğumaya bırakıp tartım almıştır. Fosforik asit yönteminin XRD sonuçlarının eşleşmesinin sülfürik asit yöntemine göre daha uyumlu olduğu görülmüştür. Bu işlemin kuars mineraline etkisi olarak, kuarsın en bilinen örneği ile kıyaslandığında %1'lik bir kayıp görüldüğü belirlenmiştir.

Wilson 2014, opal CT olarak bilinen silika polimorfunun yapısı hakkında çelişkili düşünceler olduğunu belirtmiştir. Yaygın olarak kabul gören yorumun kristobalit ve tridimit birimlerinde eşit oranda istiflenme olduğu görüşüdür. Kırınımı d (101) yaklaşık 4,11Å'a yakın olduğunu belirtmiştir. En kesin kanıtın XRD desenleri, HRTEM kafes görüntüleri olduğunu söylemiştir. Burada "kristalin" modelinden bahsetmiştir. Opal CT ve opal A'nın tipik XRD desenlerini karşılaştırmış ve keskin pikin opal CT için 4,32Å ve 4,10Å olduğunu göstermiştir. Raman, FTIR, NMR, X-ray absorpsiyon spektroskopilerini de kullanarak açıklama getirmiştir. Sonuç olarak opal CT'nin maksimum 4,10Å pik genişliği olduğunu ve ağırlıklı olarak kristalin olmayan materyal içerdiğini göstermiştir.

Önal vd. (2005) killer içinde bulunan kil dışı mineraller üzerine yaptıkları çalışmada çok sayıda X-ışını difraksiyon (XRD) desenlerini inceleyerek kil dışı mineralleri belirlemiş ve bunların zeolit, feldispat, karbonat, sülfat, sülfit, fosfat, hidroksit, oksit ve

silika polimorfları olduğunu tespit etmiştir. Killerin saflaştırılması ve zenginleştirilmesi açısından bu minerallerin etkisi üzerinde durmuştur. Saflaştırma ve zenginleştirme için bazı tavsiyelerde bulunmuştur.

Önal ve Sarıkaya (2007), Kütahya bentonitinin mineralojik bileşimini; kimyasal analiz (KA), X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve termal analiz (TG-DTA) yöntemlerini kullanmak suretiyle belirlenmiş ve %60 oranında kalsiyum içeriği olarak zengin bir simektit (CaS), %30 oranında opal-CT, az miktarda illit ve bazı kil dışı safsızlıkların olduğunu belirlenmiştir. 2 saat süresince 25-1300°C arasında ısıtılan örneklerin kristalleşmesi, gözenekliliği ve yüzey alanı; XRD, TG, DTA ve N_2 adsorpsiyonu desorpsiyonu yöntemleri uyarınca incelenmiştir. Ana kil minerali olarak bentonitlerde bulunan simektitlerin kristalleşme ve gözenekliliğinin, ısıl işlem ile büyük oranda azaldığı belirlenmiştir. 400°C'a kadar yapıda meydana gelen değişikliğin tersinir, 600°C'ın üzerinde ise tersinmez olduğu ve simektitin kristal yapısının 900°C'ta bozulduğu anlaşılmıştır. Simektit topraklar üzerinde köprü ve binaların inşa edilmesinden önce, temelin altındaki zemin, kilin sertleştirilmesi için 600°C'a kadar ısıtılmaktadır. Kil dışı mineral olarak bentonitte bulunan opal CT'nin kristal yapısının 900°C'a kadar olan ısıl işlemden etkilenmediği de anlaşılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Seçilen Materyal

Bu çalışmada materyal olarak Kütahya ve Giresun yöresine ait bentonit ve Balıkesir yöresine ait kaolin kullanılmıştır. Doğal CaS'nin kimyasal analizi silikatlara uygulanmakta olan standart yönteme göre yapılmıştır (Ewing 1975). Örnekler sıcaklığı 105°C ayarlı etüvde sabit tartıma gelene kadar ısıtılmış ve bu örneklerden bir miktar alınıp 1000°'de 2 saat tutularak her bir örnek için kütle kaybı (KK) belirlenmiştir. Her bir örnekten 0,25 g alınarak platin krozeye konulup 3g LiB_4O_7 ile karıştırılarak 1000°C'de 1 saat tutularak eritiş yapılmıştır. Daha sonra örnekler oda sıcaklığına gelince kroze %10'luk HCl içeren beher içine konulmuştur. Krozede çöken madde çözünene kadar 90°C'ye kadar ısıtılmıştır. Balon jojeye aktarılarak 250 mL'ye seyreltilmiştir. Hitachi Z-8200 atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile geriye kalan bileşenlerin kütlece yüzdeleri belirlenmiştir. Kaolinin bileşenleri literatürden alınmıştır. Bentonitlerin ve kaolinin kimyasal bileşimi çizelge 3.1'de bazı fizikokimyasal özellikleri çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kütahya ve Giresun bentoniti ile Balıkesir kaolini kimyasal bileşimi

Örnek	%Bileşen								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	Na_2O	MgO	KK
Kütahya Bentoniti	72,08	14,77	0,80	1,05	2,15	0,08	0,43	1,63	6,71
Giresun Bentoniti	72,13	15,21	0,95	0,08	0,50	-	0,05	3,42	7,39
Balıkesir Kaolini	61,4	26,85	0,29	0,18	0,12	0,44	0,19	0,13	10,12

Çizelge 3.2 Killerin özgül yüzey alanı(A), özgül gözenek hacmi(V), katyon değiştirme kapasitesi(KDK)

Örnek	A (m^2g^{-1})	V (cm^3g^{-1})	KDK (meg/100g)
Kütahya Bentoniti	43	107	52
Giresun Bentoniti	26	105	53
Balıkesir Kaolini	17	90	10

3.2 Deneysel Yöntemler

Örnekleri pişirmek amacıyla Protherm Furnaces Honeywell marka ve DC1040 model fırın kullanılmıştır. Bentonit ve kaolin örnekleri için aynı işlem uygulanmıştır. Kaolin önce çeneli kırıcıdan geçirilerek parçalanmış daha sonra darbeli öğütücüden geçirilerek öğütülmüştür. Doğal bentonit B000 olarak; doğal kaolin ise K000 olarak kodlanmıştır. İki numuneden de yaklaşık 10 g'lık tartımlar alınmıştır. Hiçbir işlem uygulanmadan doğal örnekler 2 saatlik sürelerle 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 °C sıcaklıklarda pişirilmiştir. Bentonitler B100, B200,… olarak ; kaolinler K100, K200,…olarak kodlanmıştır.

1100°C'de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120 dk'lık sürelerle doğal Kütahya bentonitinin 3 gramlık örnekleri ayrı ayrı ısıl olarak işlenmiştir. Bentonitler sırasıyla B005, B010, B015, B020, B025, B030, B045, B060, B090, B120 olarak kodlanmıştır.

3.2.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Doğal ve ısıl olarak işlenmiş örnekler Cu anotlu Rigaku Geigerflex D-Maxll TC model XRD cihazı ile analiz edilmiştir. Dalga boyu 0,15418 nm olan cihazda XRD desenlerinden 001 düzlemlerine saçılan θ açıları alınarak tabakalar arası uzaklığı da içine alan TOT (2:1) tabakaları d(001) kalınlığı, $n\lambda=2d\sin\theta$ bağıntısı ile ifade edilen Bragg denkleminden n=1 alınarak bulunmuştur.

3.2.2 Termal analiz (TGA)

Doğal ve ısıl olarak işlenmiş örneklerden 800°C'de 2 saat işlenmiş olan örneklerin DTG-60H SHIMADZU cihazı kullanılarak termal analiz eğrileri elde edilmiştir. Platin panlar içine konulan örneklerin 100 mL dk^{-1} akış hızındaki azot gazı eşliğinde, 10°C dk^{-1} ısıtma hızı ile 30-1000°C sıcaklık aralığındaki TGA eğrileri belirlenmiştir.

3.2.3 FTIR

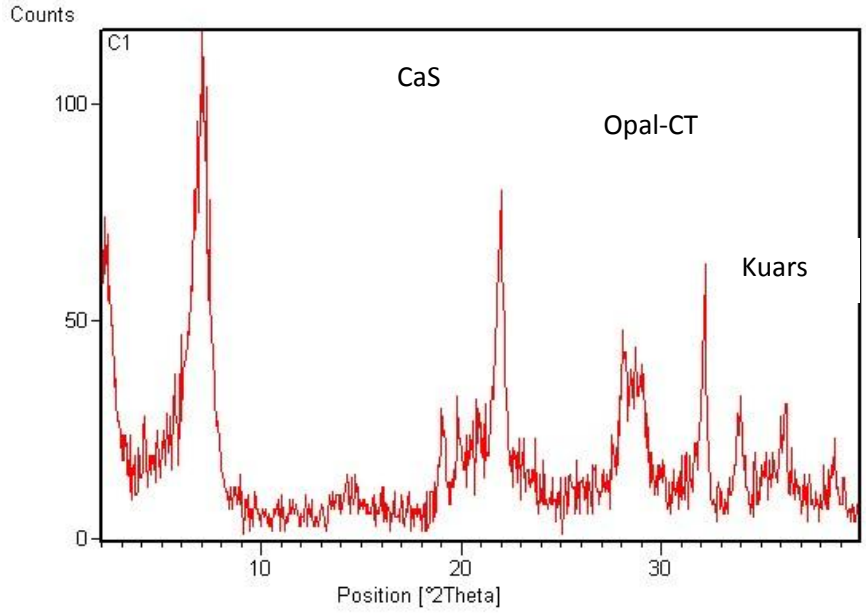
Isıl işlem görmüş örnekler kimyasal yapısını aydınlatmak için yararlanılan FTIR spektrumları; KBr pelleti hazırlanarak ve Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) ile Shimadzu Infinity FTIR Spectrometer (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) spektrometre cihazlarının ATR kitleri kullanılarak incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

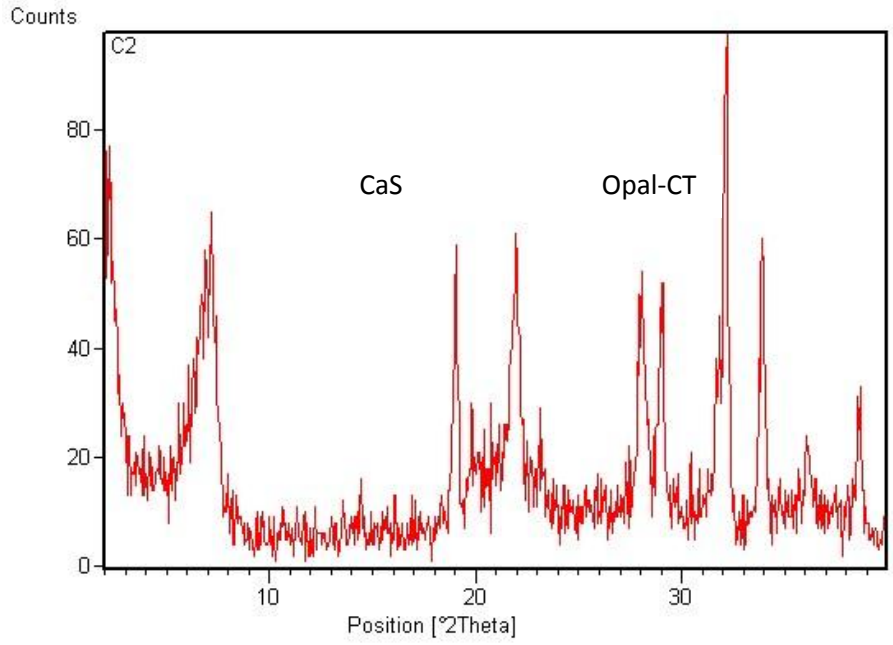
4.1 Killerin Mineralojisi

Sodyum karbonat ve sodyum hekza meta fosfat ile Kütahya ve Giresun bentoniti etkileştirilerek dekantasyon ile opalin ayrılması incelenmiştir. Orijinal killerden 10 g'lık örnek tartılmış ve etüvde 105°C'de 5 saat süreyle ısıtılmıştır. Sodyum karbonat ve sodyum hekza meta fosfat ile ayrı ayrı etkileştirilmiştir. Her iki örnek için de sodyum karbonat ve sodyum hekza meta fosfatın 2 g'lık tartımlarının 50 mL'lik çözeltileri saf su ile hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler yavaş yavaş 500 mL'lik bentonit süspansiyonlarına ilave edilmiştir. 24 saat süreyle bekletilen süspansiyonlar incelendiğinde Giresun ve Kütahya bentonitlerinin dibe çöktüğü ve sulu kısımda jelimsi bir faz olduğu gözlenmiştir.

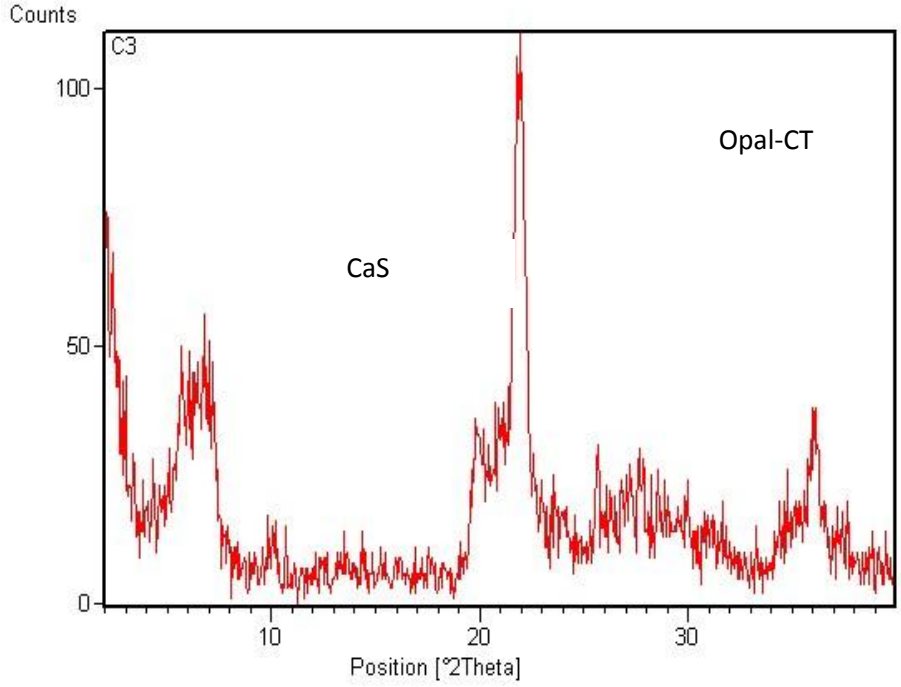
Süspansiyonlardan üstteki jelimsi kısım dekantasyonla ayrılmış ve kalan kısım süzülerek 24 saat bekletilmiştir. Oluşan jelimsi faz dekantasyonla alınarak kurumaya bırakılmıştır. X-ışınları difraksiyon desenleri incelendiğinde opalin Kütahya bentonitinden tam olarak ayrılamadığı Giresun bentonitinde ise hiç ayrılmadığı görülmüştür. Sodyum hekza meta fosfat ile Kütahya bentoniti C1, C2, C3 olarak kodlanmış burada C1 en üst faz; C2 süzüntüden ayrılan faz; C3 ise alttaki çökmüş bentonittir. Kütahya bentonitinin sodyum karbonat ile etkileşen örnekleri S1, S2 ve S3 olarak kodlanmış; burada S1 üst faz, S2 süzüntüden ayrılan faz, S3 ise çöken kısımdır. Giresun bentoniti için de G1 ilk ayrılan jelimsi faz; G2 süzüntüden ayrılan jelimsi faz; G3 ise dibe çökmüş bentonittir. Şekil 4.1- 4.9'da bu örneklerin XRD desenleri verilmiştir.



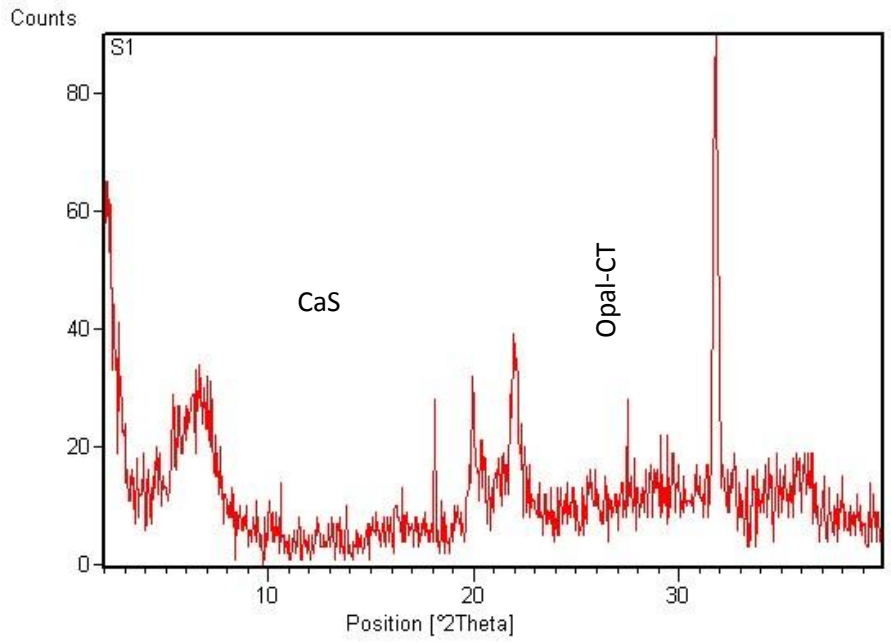
Şekil 4.1 Kütahya bentonitinin sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde üstten dekantasyonla ayrılmış faz



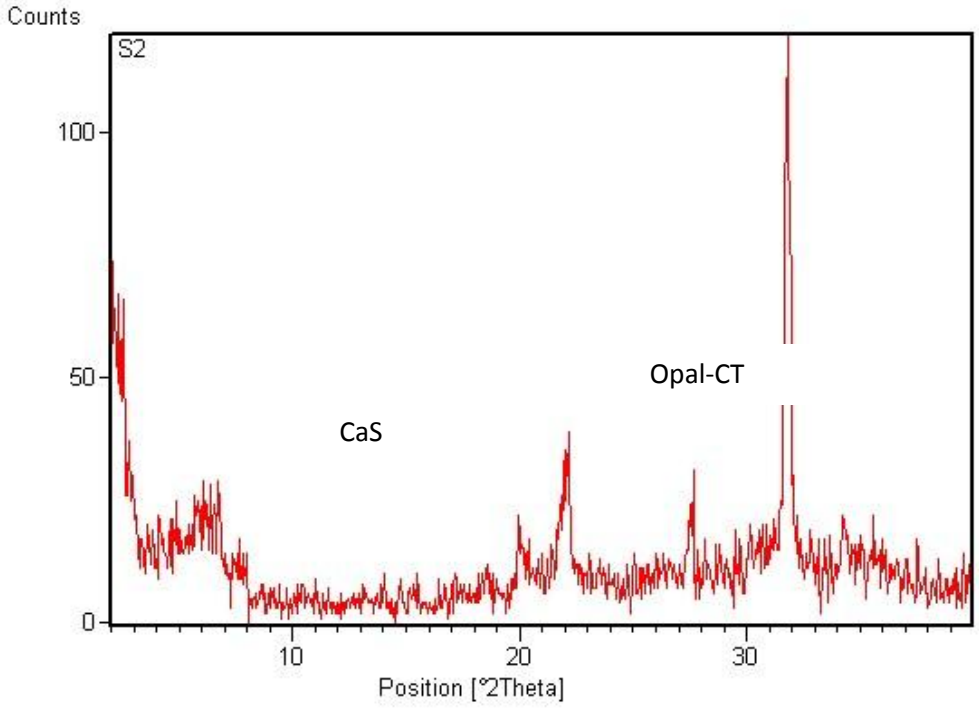
Şekil 4.2 Kütahya bentonitinin sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde süzüntüden ayrılan faz



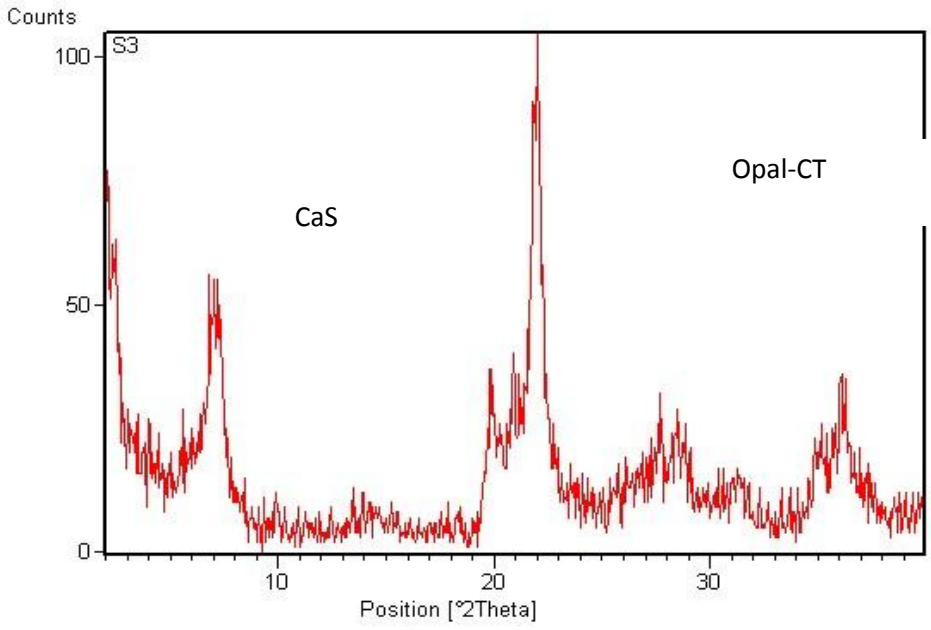
Şekil 4.3 Kütahya bentonitinin sodyum hekza meta fosfat ile etkileşiminde dibe çöken kısım



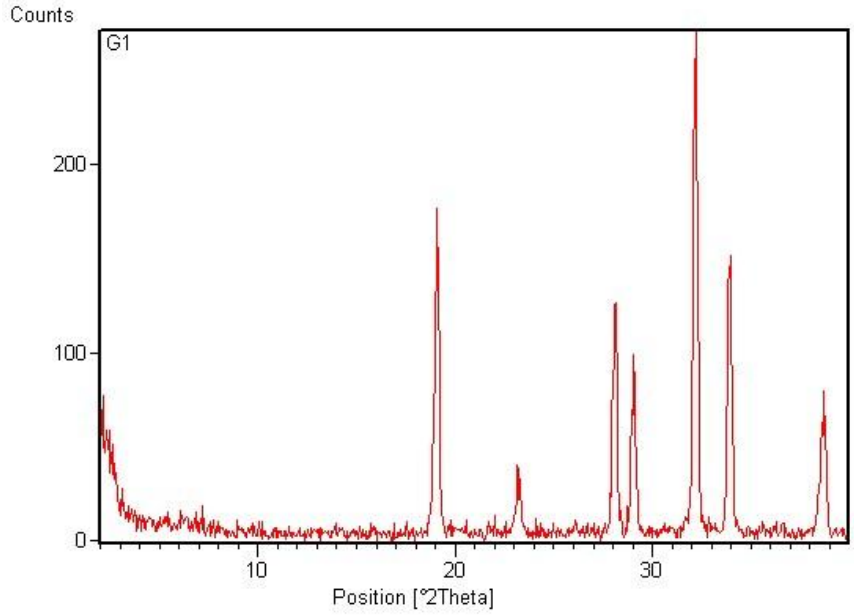
Şekil 4.4 Kütahya bentoniti sodyum karbonat ile etkileşimde ayrılan üst kısım



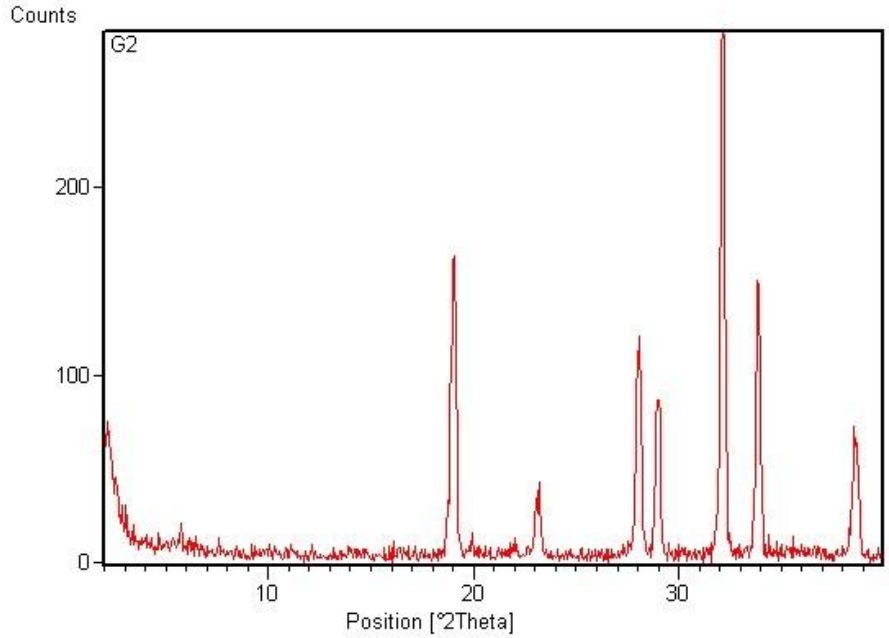
Şekil 4.5 Kütahya bentoniti sodyum karbonat ile etkileşimde süzüntüden ayrılan kısım



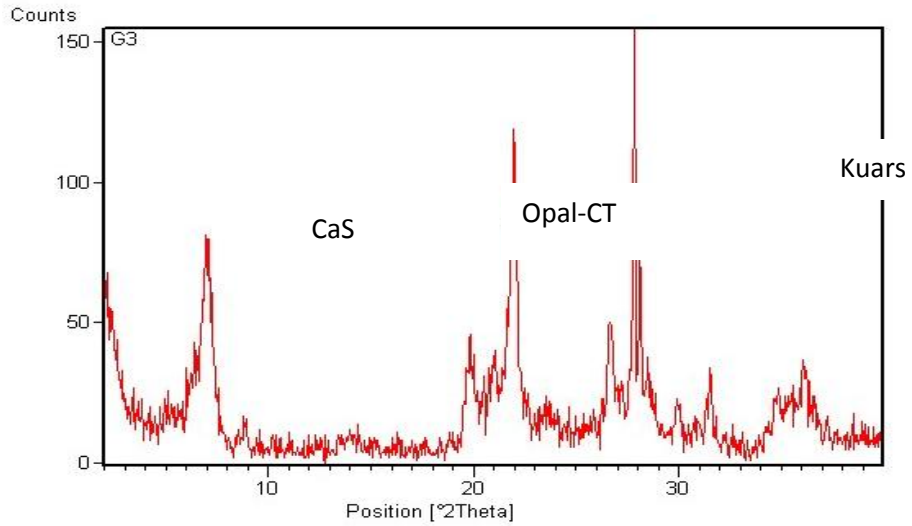
Şekil 4.6 Kütahya bentoniti sodyum karbonat ile etkileşimde dibe çöken kısım



Şekil 4.7 Giresun bentoniti sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde üstten ayrılan faz



Şekil 4.8 Giresun bentoniti sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde süzüntüden ayrılan faz



Şekil 4.9 Giresun bentoniti sodyum hekza meta fosfat ile etkileşimde dibe çöken kısım

Etkileştirme sonucu elde edilen XRD desenleri incelendiğinde 2θ değerleri n=1 alınarak Bragg denkleminde yerine yazıldığında C1, C2, C3 ve S1, S2, S3 kodlu örnekler için d uzaklığının gittikçe azaldığı, G kodlu örneklerde sadece G3'te smektit piki olduğu görülmüştür. Buradan Na^{+} katyonlarının az da olsa Ca^{2+} katyonlarıyla yer değiştirmiş olduğu sonucuna varılmıştır.

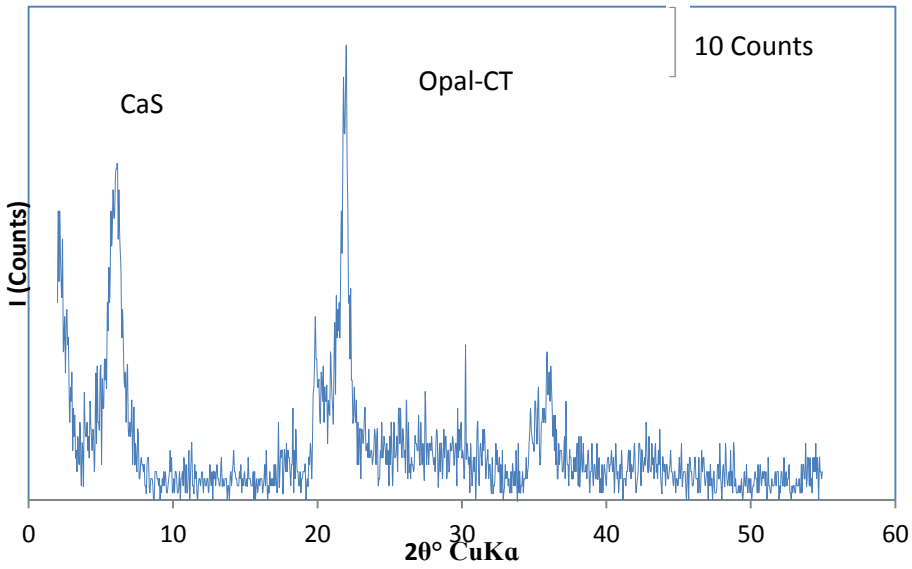
Çizelge 4.1 C1, C2, C3, S1, S2, S3, G1, G2 ve G3 kodlu örneklerin d_{001} tabakalar arası uzaklığı

Örnek	d (nm)	Örnek	d (nm)	Örnek	d (nm)
C1	1,58	S1	1,5	G1	-
C2	1,52	S2	1,47	G2	-
C3	1,5	S3	1,4	G3	1,56

4.2 Bentonite İlişkin Sonuçlar

Doğal Kütahya bentonitinin X-ışınları difraksiyonu (XRD) deseni şekil 4.1'de verilmiştir. Bu desende şiddeti çok yüksek olan 2 pik görülmektedir. Maksimumu 2θ = 5,7°'de yer alan birinci pik kalsiyum simektit mineralinin 2:1 tabakalarından yansıyan X-ışınlarının girişiminden kaynaklanmaktadır. Bu en karakteristik simektit pikinin konumundan 2:1 tabakalarına ilişkin kalınlık $2d\sin\theta=n\lambda$ şeklindeki Bragg denkleminden

n=1 alınarak d001= 1,55 nm olarak hesaplanmıştır. Bu değer, bentonit içinde kalsiyum simektit (CaS) mineralinin bulunduğunu göstermektedir. Eğer, sodyum simektit minerali olsaydı bu değerin 1,20 nm civarında olması gerekirdi. Şekil 4.10'da doğal Kütahya bentonitinin XRD deseni görülmektedir.



Şekil 4.10 Doğal Kütahya bentoniti XRD deseni

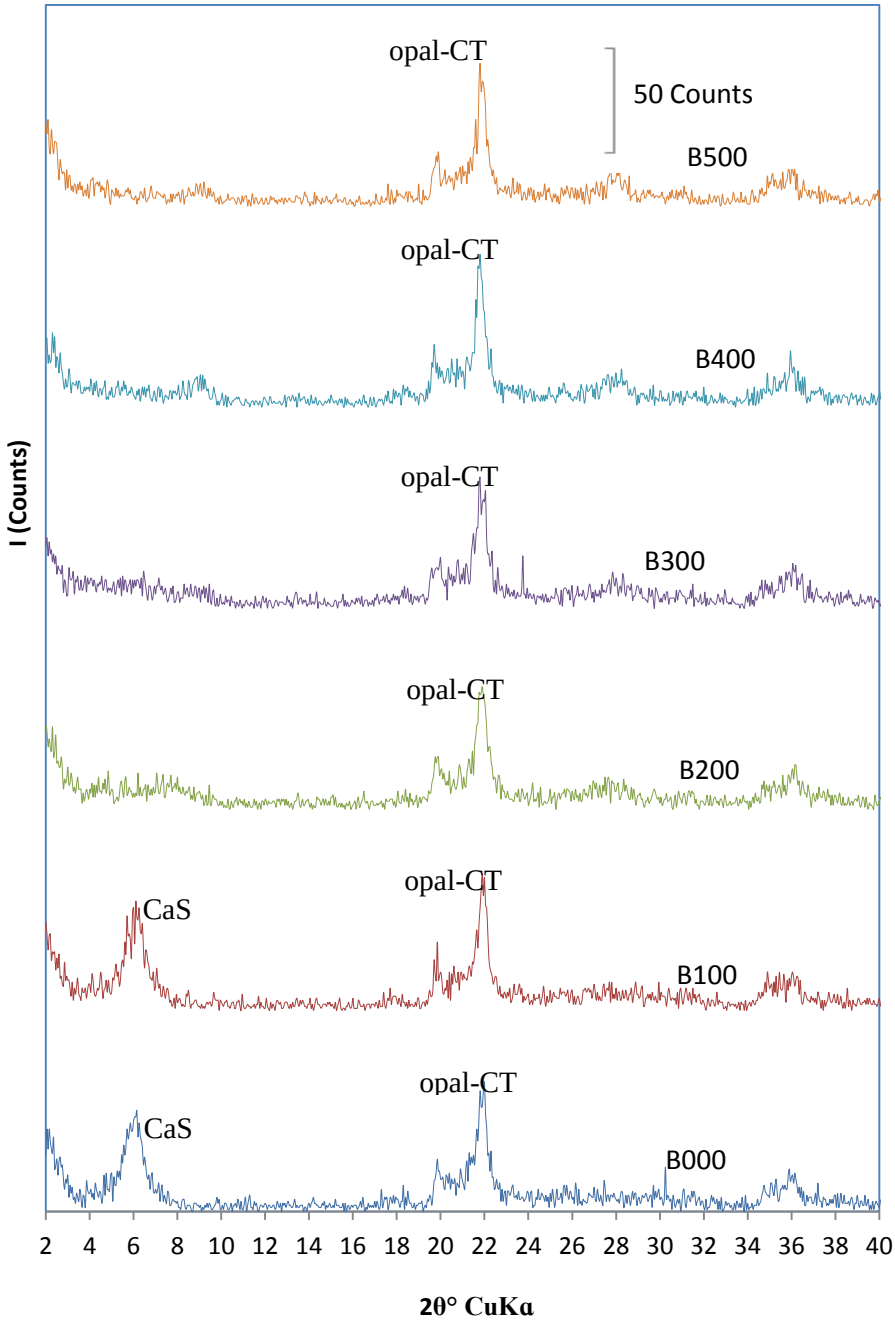
4.2.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Sıcaklık yükseldikçe bu karakteristik pikin ortadan kalkması bentonit içindeki simektit mineraline ilişkin 001 yüzeylerinin ortadan kalktığını göstermektedir.

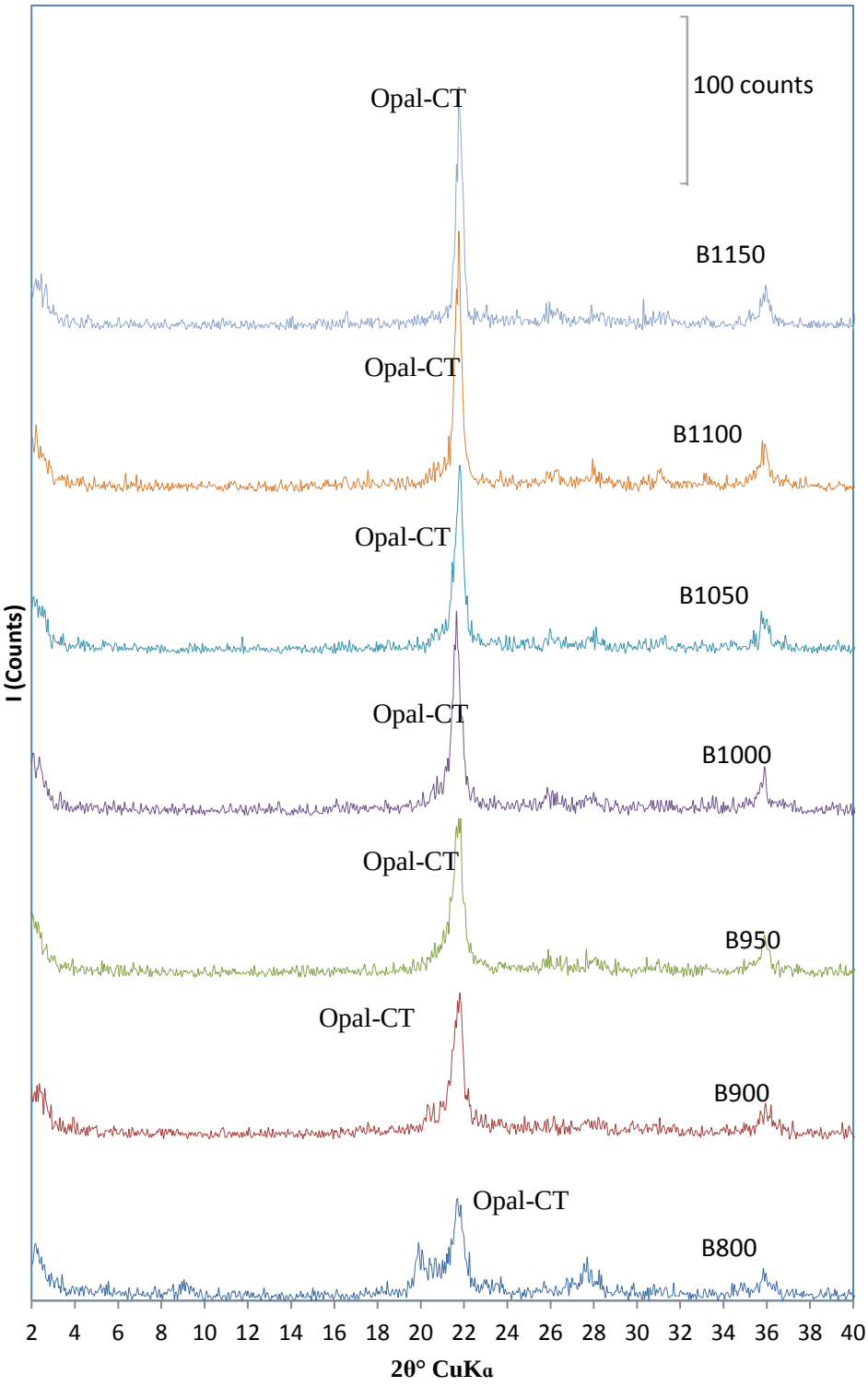
25 ile 800°C arasında ısıl olarak işlenmiş bentonit örneklerinde 2θ=19,90°' da sıcaklık yükseldikçe şiddeti yükselen bir pik gözlenmiştir. Bu pik montmorillonit mineralinin bozunmayan yüzeylerinden yansıyan ışınların girişimiyle oluşmuştur. Bu pikin şiddeti sıcaklık arttıkça artmıştır. Bu pikin 900°C den sonra ortadan kalkması bentonit içindeki simektit mineralinin tümüyle bozunduğunu göstermektedir.

Maksimumu 2θ=21,90°'da gözlenen opal-CT' ye ait ikinci pik şiddeti sıcaklık yükseldikçe yükselerek 1150°C de maksimuma ulaşmaktadır. Bu durum, opal CT ye ilişkin yarı kristalliğin sıcaklıkla yükseldiğini göstermektedir.

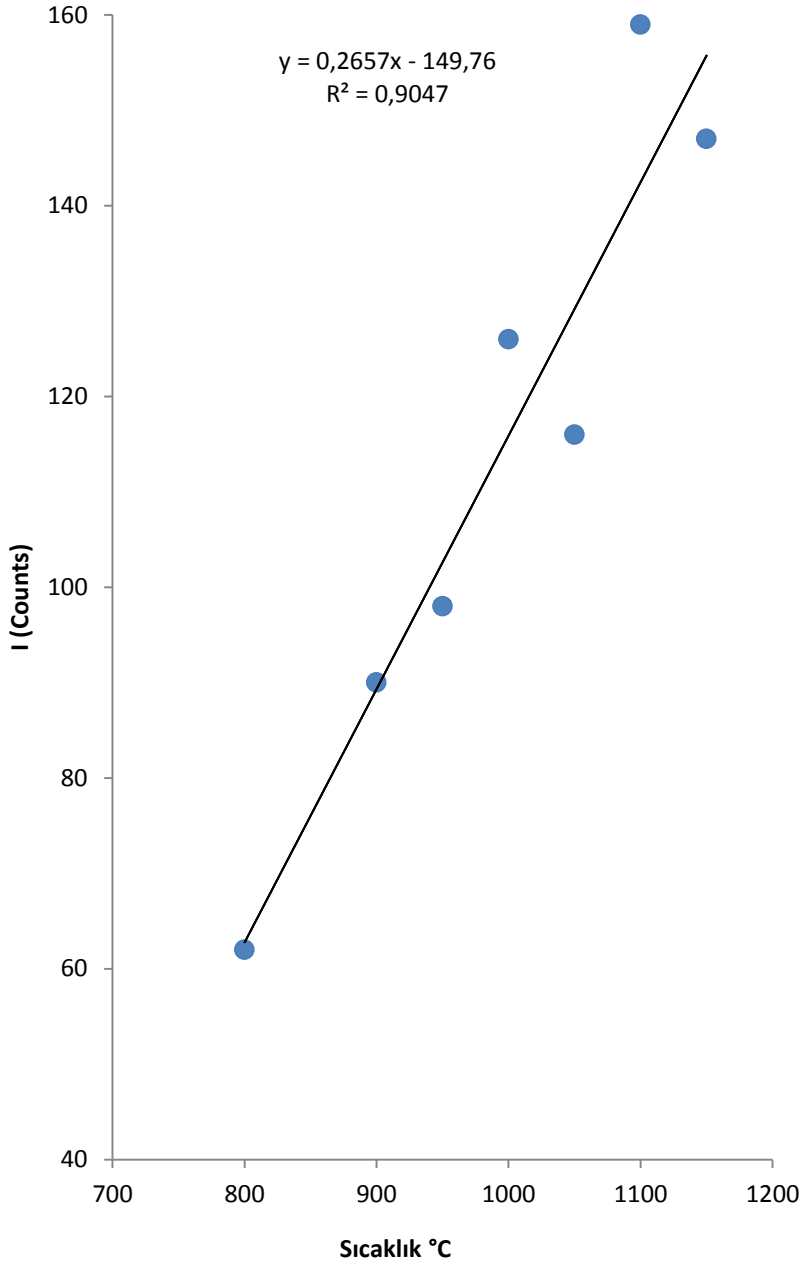
Diğer taraftan 2θ=36,05°'de gözlenen ve yükselen sıcaklıkla gitgide daralan pik de opal-CT' ye aittir. şekil 4.11 - 4.12'de Kütahya bentonitinin XRD desenleri görülmektedir.



Şekil 4.11 Bentonit ısıl işlem görmemiş ve 100, 200, 300, 400, 500°C de işlem görmüş örneklerin XRD desenleri

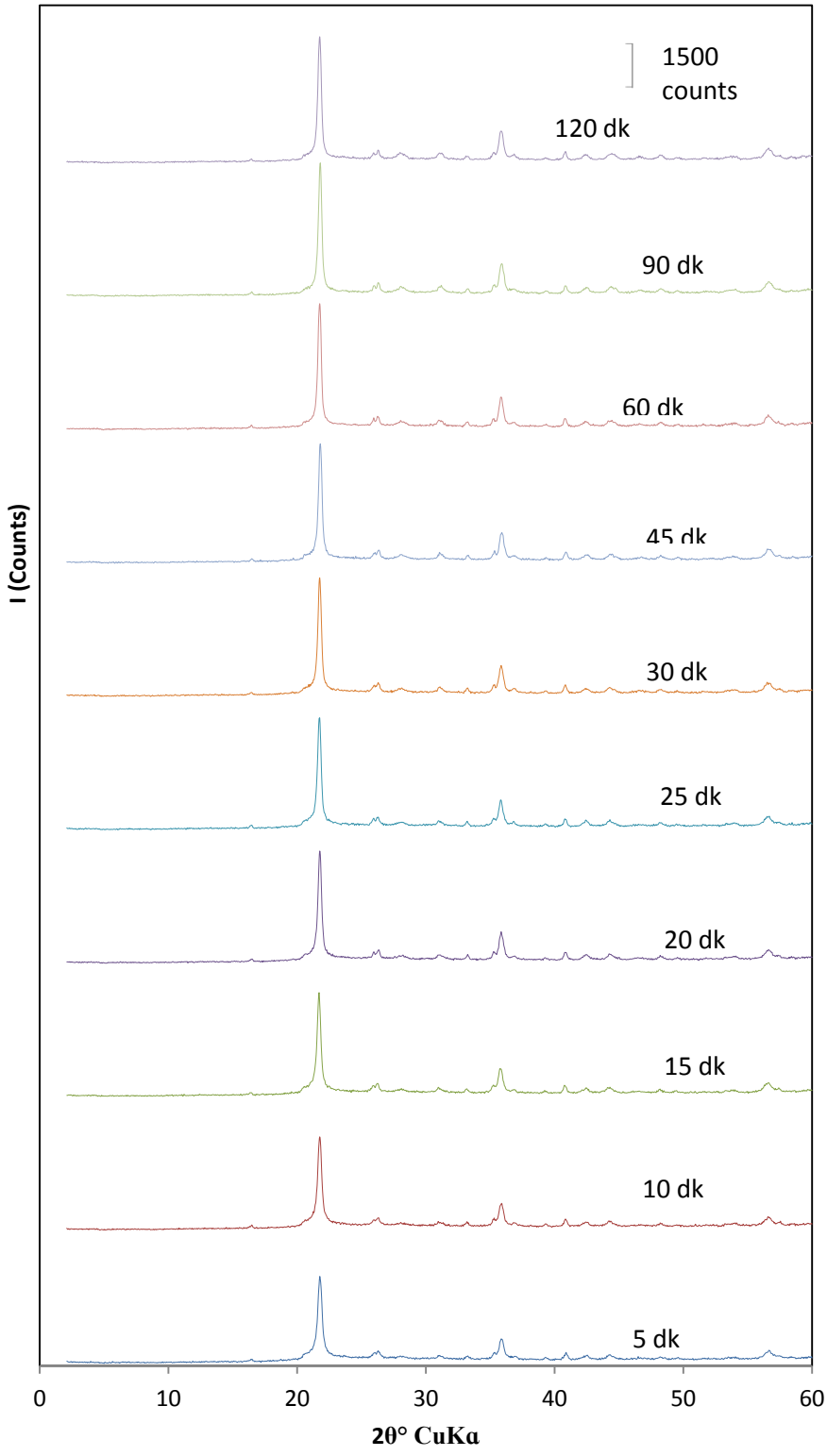


Şekil 4.12 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150°C 'de ısıl işlem görmüş bentonitlerin XRD desenleri

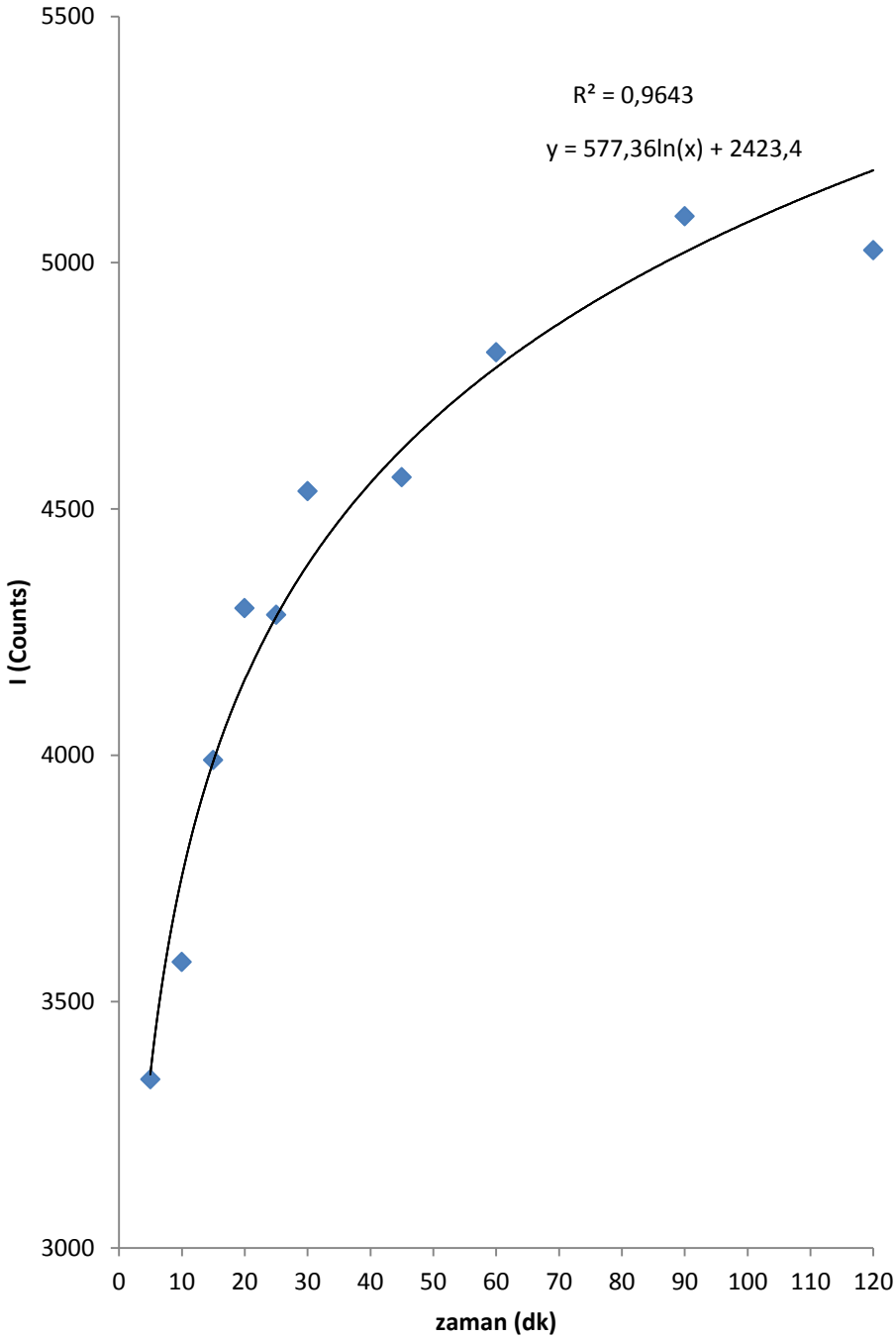


Şekil 4.13 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100 ve 1150°C'de ısıl işlem görmüş doğal bentonit örneklerinin, opal-CT 'ye ilişkin I-T grafiği

Şekil 4.13'te opal-CT'nin yarı kristalliğinin sıcaklıkla doğrusal olarak yükseldiği gözlenmiştir.



Şekil 4.14 1100°C'de çeşitli zaman aralıklarında ısıl olarak işlenmiş Kütahya bentonit örneklerinin grafiği

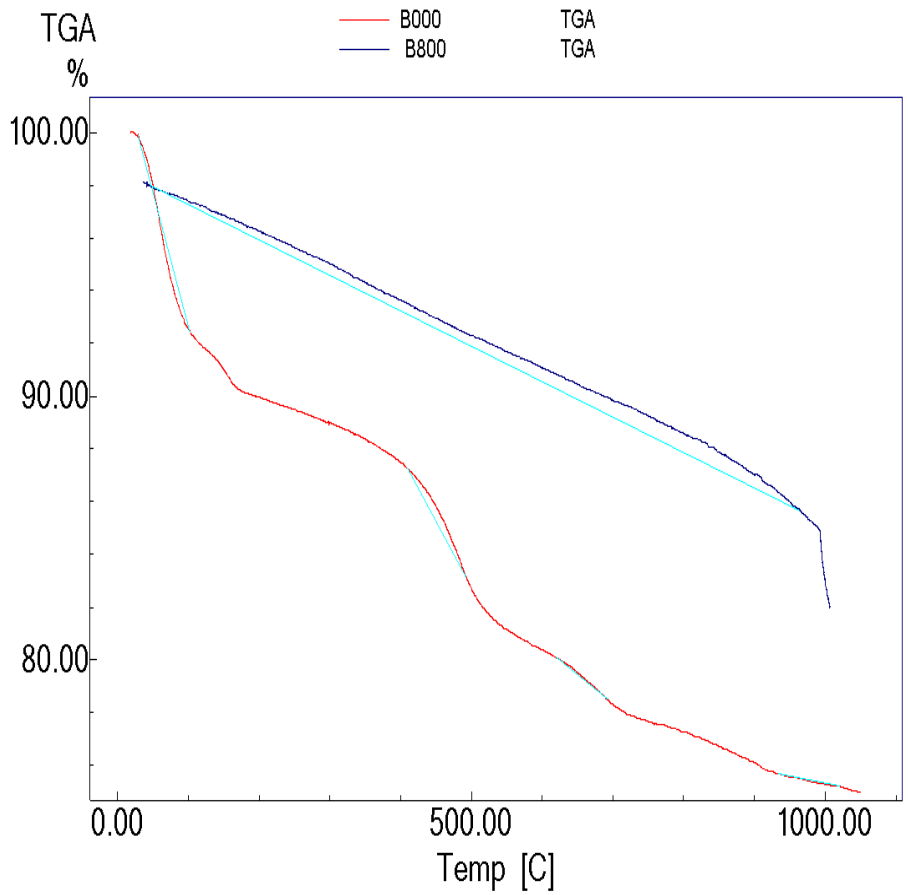


Şekil 4.15 1100°C'de ısıl olarak işlenmiş doğal Kütahya bentonit örneklerinin I-t(zaman) grafiği

Şekil 4.15'te 1100°C sıcaklıkta çeşitli zaman aralıklarında ısıl olarak işlenmiş doğal Kütahya bentonit örneklerinin XRD desenleri, şekil 4.14'te bu zaman aralıklarında örneklerin verdiği pik şiddetlerinin grafikleri görülmektedir.

4.2.2 Termogravimetrik analiz (TGA)

Sıcaklık 25-200°C arasında yükselirken doğal bentonitin kütlesindeki yaklaşık %10'luk azalma, içerdiği suyun uzaklaşmasından yani dehidratasyonundan, sıcaklık 400-500°C arasında yükselirken ise kütlesindeki yaklaşık %3'lük azalma ise içerdiği kalsiyum simektit mineralinin dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 800°C'de sabit tutularak kızdırılan bentonit örneğinde ise dehidratasyon ve dehidroksilasyon tamamlandığından net bir kütle azalması gözlenmemiştir.

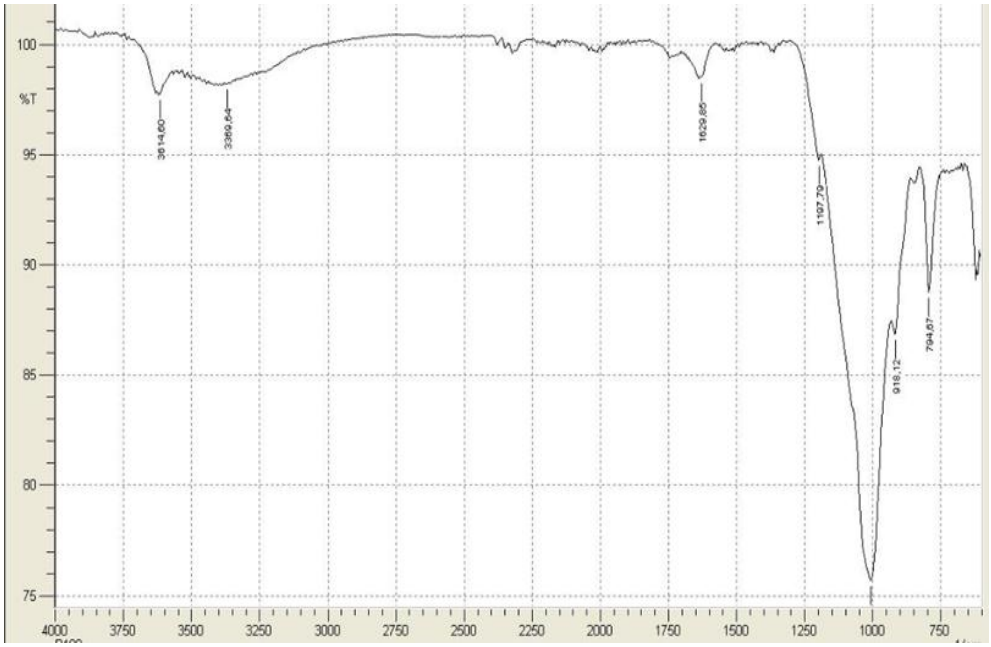


Şekil 4.16 Doğal ve 800°C'de ısıl olarak işlenmiş bentonitin TGA eğrisi

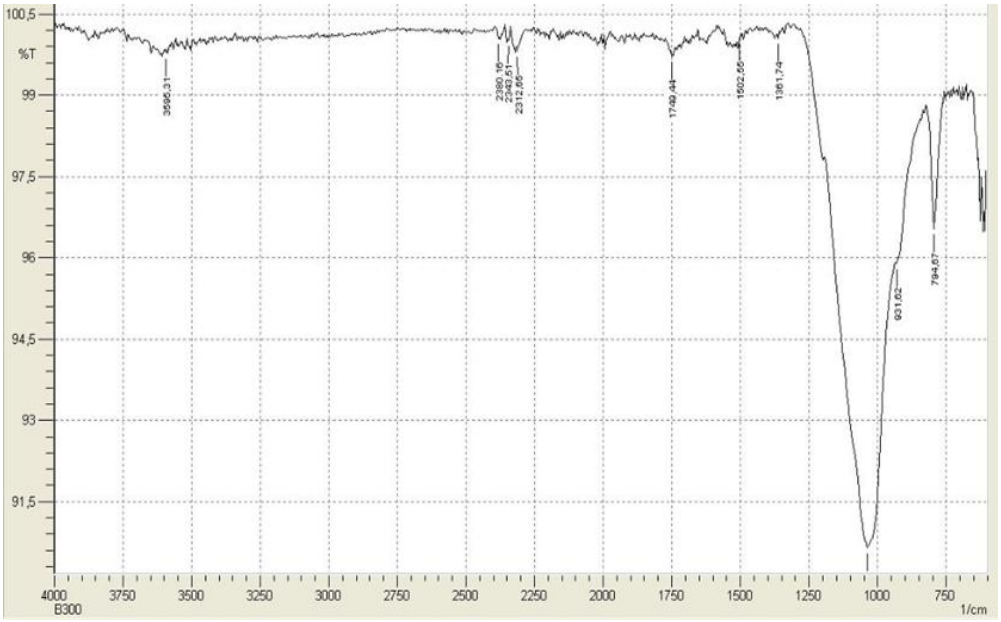
Şekil 4.16'da doğal ve ısıl olarak 800°C'de işlenmiş bentonitin TGA eğrisi görülmektedir.

4.2.3 FTIR

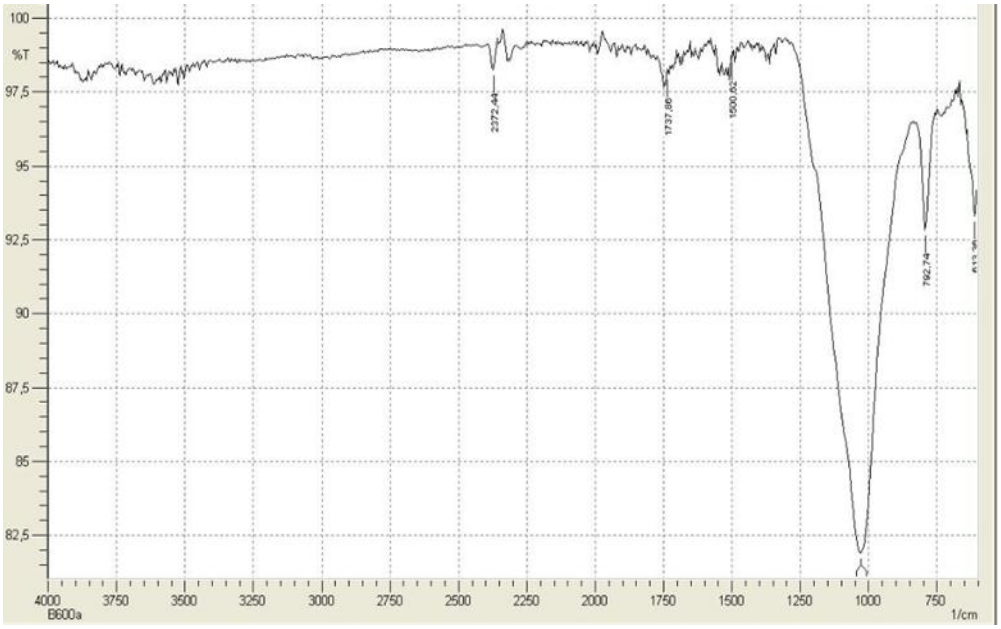
Doğal bentonit yanında ısıl olarak işlenmiş bentonitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde 3614,6 cm^{-1}'de görürlen bant simektitteki yapısal –OH grubu gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 600°C'den itibaren sıcaklık arttıkça bu bandın kaybolduğu gözlenmiştir. 3369 cm^{-1}'de gözlenen bant 300°C'den itibaren kaybolmuştur. Bu suyun –OH gerilmesinden kaynaklı banttır. 1629 cm^{-1}'deki bant da 600°C'den itibaren kaybolmuştur. Bunun sebebi tabakalar arası suyun yapıdan uzaklaşmasıdır. 1032-1080 cm^{-1} arası gözlenen bant Si-O gerilme titreşiminden kaynaklı olup sıcaklıkla fazla bir değişime uğramadığı görülmüştür. Şekil 4.17- 4.20'de doğal ve çeşitli sıcaklıklarda kızdırılmış bentonitlerin FTIR bandları görülmektedir.



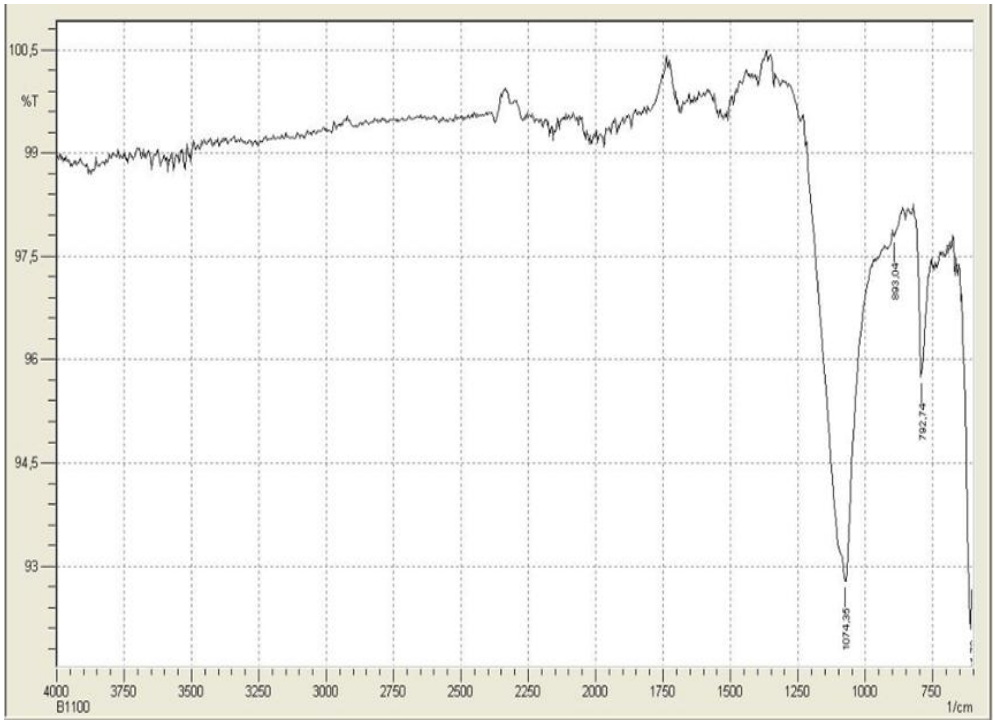
Şekil 4.17 Doğal Kütahya bentonitinin FTIR spektrumu



Şekil 4.18 300°C'de ısıl olarak işlenmiş bentonit FTIR spektrumu



Şekil 4.19 600°C'de ısıl olarak işlenmiş bentonit FTIR spektrumu

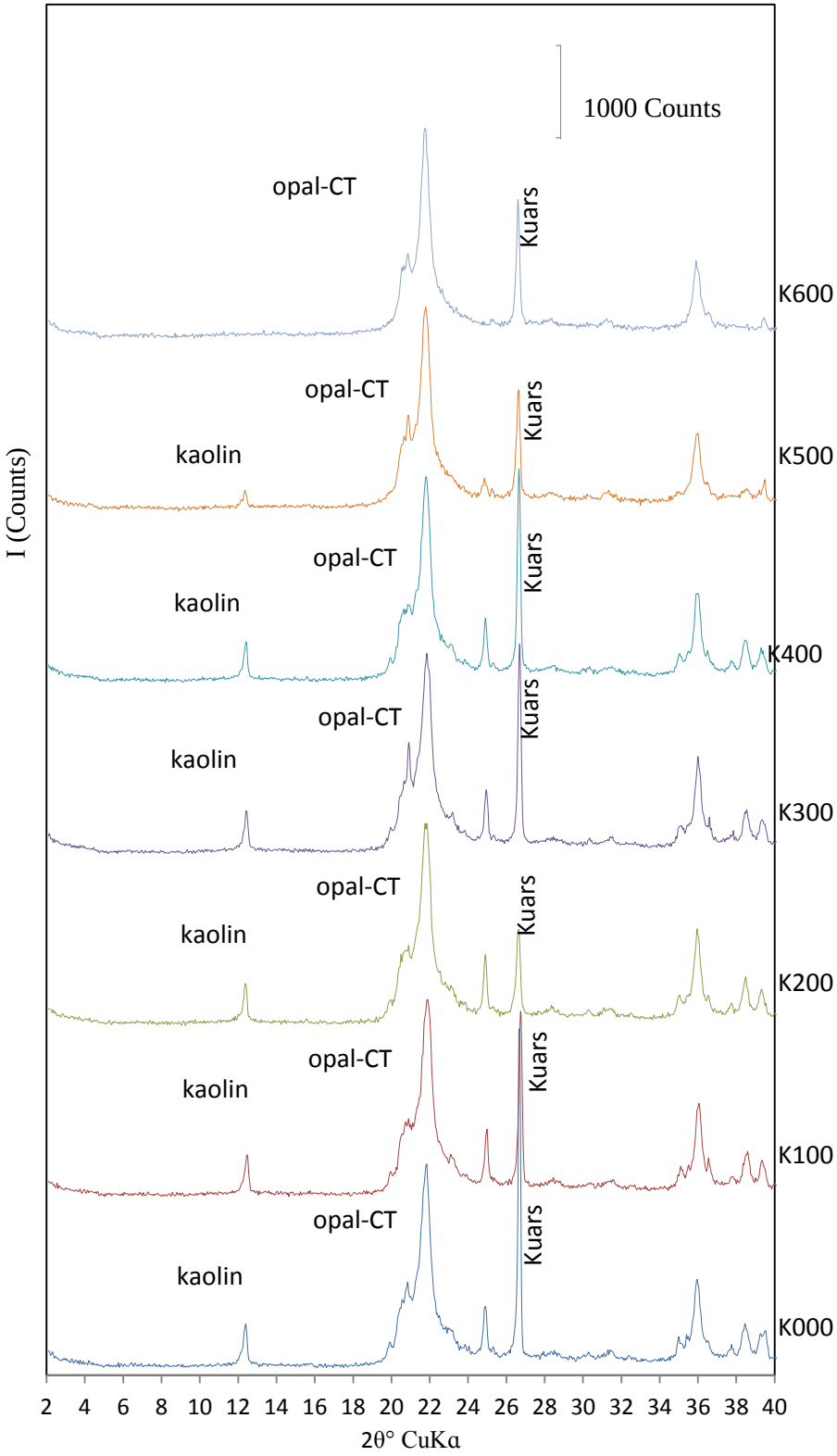


Şekil 4.20 1100°C'de ısıl olarak işlenmiş bentonit FTIR spektrumu

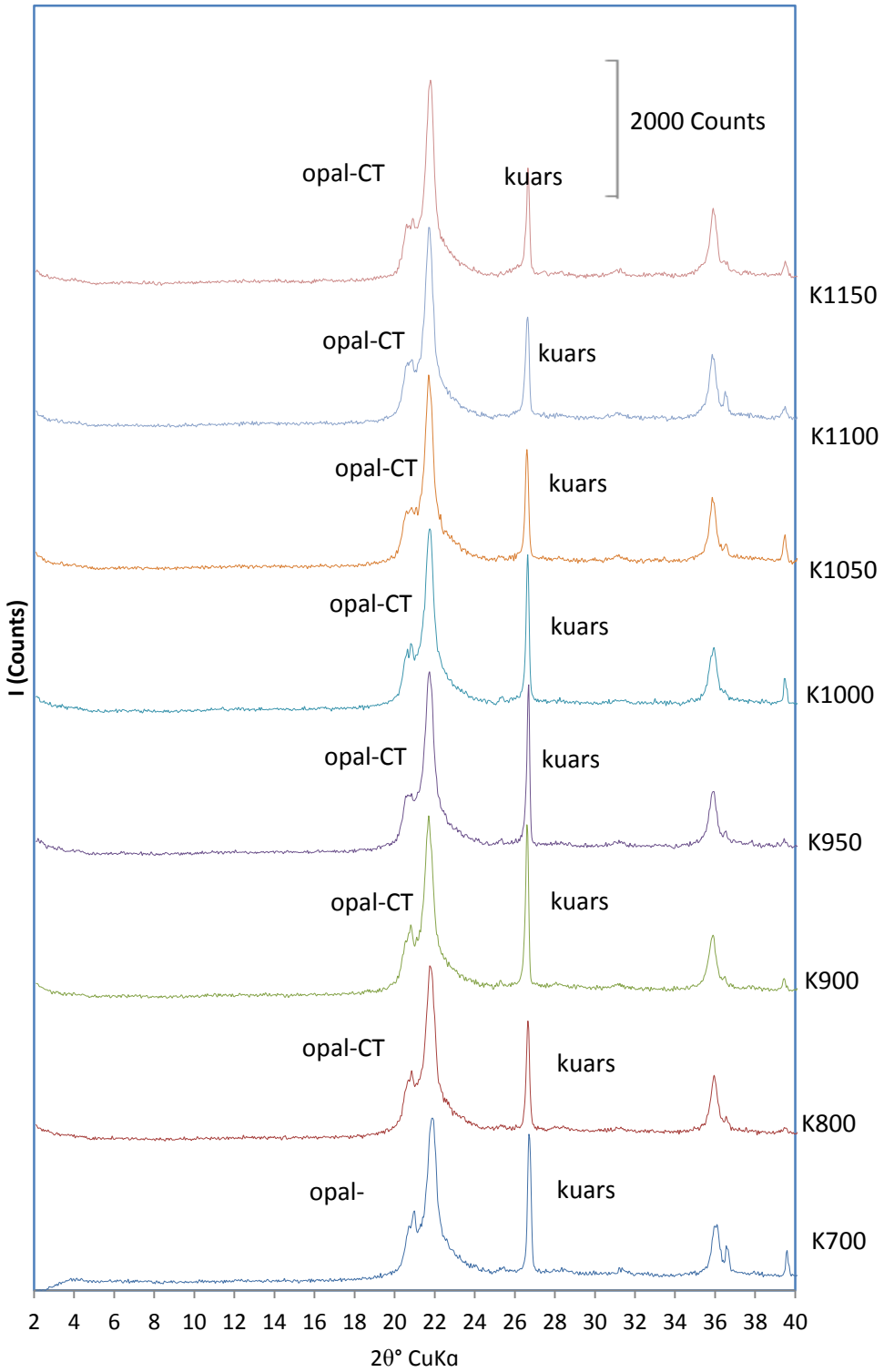
4.3 Kaoline İlişkin Sonuçlar

4.3.1 X-ışınları difraksiyonu (XRD)

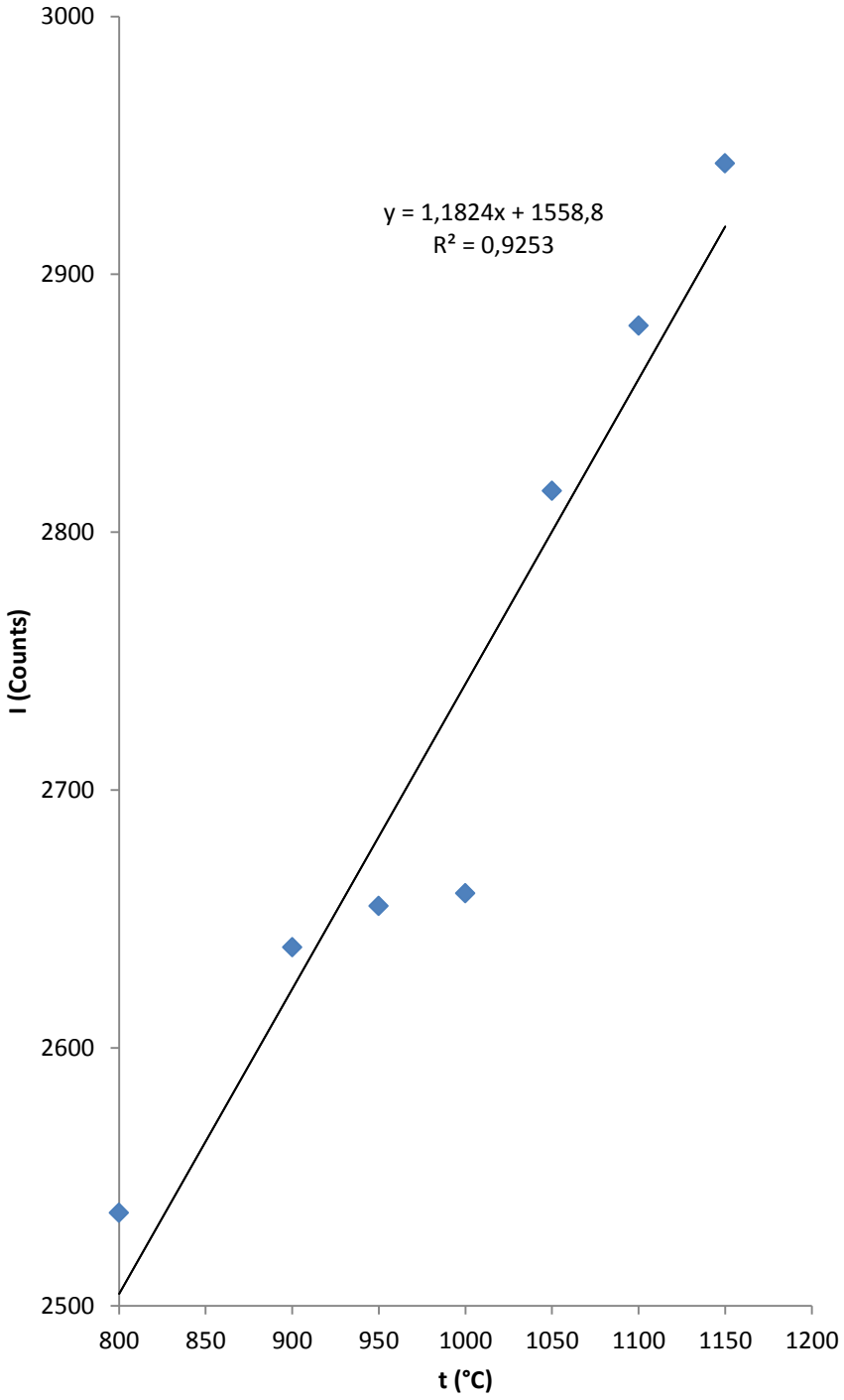
Doğal kaolin yanında 100, 200, 300 ve 400°C de ısıl olarak işlenmiş kaolin örneklerine ilişkin XRD desenleri incelendiğinde 2θ=12,43°'de kaolinit mineraline ilişkin en karakteristik 001 piki görülmektedir. Bu pikin 500°C den sonra ortadan kalkması kaolinit mineralinin metakaolinite dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. 2θ=21,87°'de bir pik gözlenmiş ve bu pikte sıcaklık arttıkça zemin yükselmesi görülmüştür. Bu yükselme özellikle 500°C den itibaren belirginleşmiştir. Bu pik opal-CT pikidir. 2θ=26,72°'de gözlenen pik kuars pikidir. Bu pik sıcaklık değiştikçe değişmemektedir. 2θ=36,02°'de gözlenen pik yine opal-CT pikidir. Sıcaklık yükseldikçe önemli ölçüde değişmemektedir. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de doğal ve ısıl olarak işlenmiş kaolinlerin XRD desenleri; Şekil 4.23'te ise 800, 900, 950, 1000, 1050, 1150°C'de ısıl olarak işlenmiş kaolin örneklerinin I-t grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.21 Doğal kaolin ve 100, 200, 300, 400, 500, 600°C'de ısıl işlem görmüş kaolinlerin XRD desenleri



Şekil 4.22 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100 ve 1150°C'de ısıl işlem görmüş kaolinlerin XRD desenleri

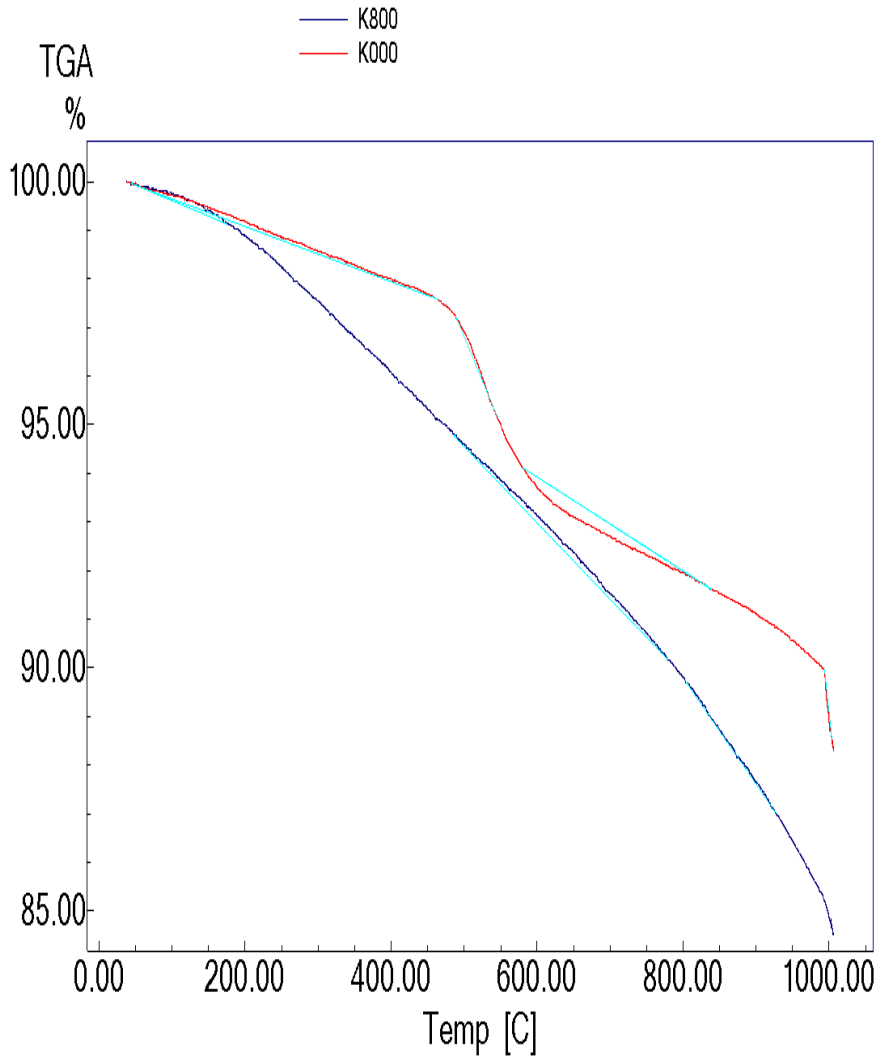


Şekil 4.23 900, 950, 1000, 1050, 1100 ve 1150°C'de ısıl işlem görmüş doğal kaolin örneklerinin I-T grafiği

Şekil 4.23'te görüldüğü gibi kaolin örnekleri içindeki opal-CT'nin yarı kristalliği sıcaklıkla yükselmektedir.

4.3.2 Termogravimetrik analiz

Sıcaklık 450-700°C arasında değişirken doğal kaolin örneğinin kütlesindeki yaklaşık %5'lik azalma kaolinit mineralinin dehidroksilasyonla metakaolinite dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık 800°C'de sabit tutularak ısıl olarak işlenen kaolinin kütlesinde anlık bir değişim gözlenmemiştir. Şekil 4.24'te doğal ve 800°C'de ısıl işlem görmüş kaolinin TGA eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.24 Doğal ve 800 °C'de ısıl olarak işlenmiş kaolinin TGA eğrisi

Kaolinit mineralinin termal deformasyonuna ilişkin kimyasal denklemler aşağıdaki gibidir:

$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$ (450-700°C)

$2Al_2Si_2O_7 \longrightarrow Al_4Si_3O_{12} + SiO_2$ (925-950°C)

$3Al_4Si_3O_{12} \longrightarrow 2Al_6Si_2O_{13} + 5SiO_2$ (950-1050°C)

$Al_2Si_2O_7$($Al_2O_3.2SiO_2$) metakaolinit,

$Al_4Si_3O_{12}$($2Al_2O_3.3SiO_2$) sipinel,

$Al_6Si_2O_{13}$($3Al_2O_3.2SiO_2$) mullite,

SiO_2 Silikadır.

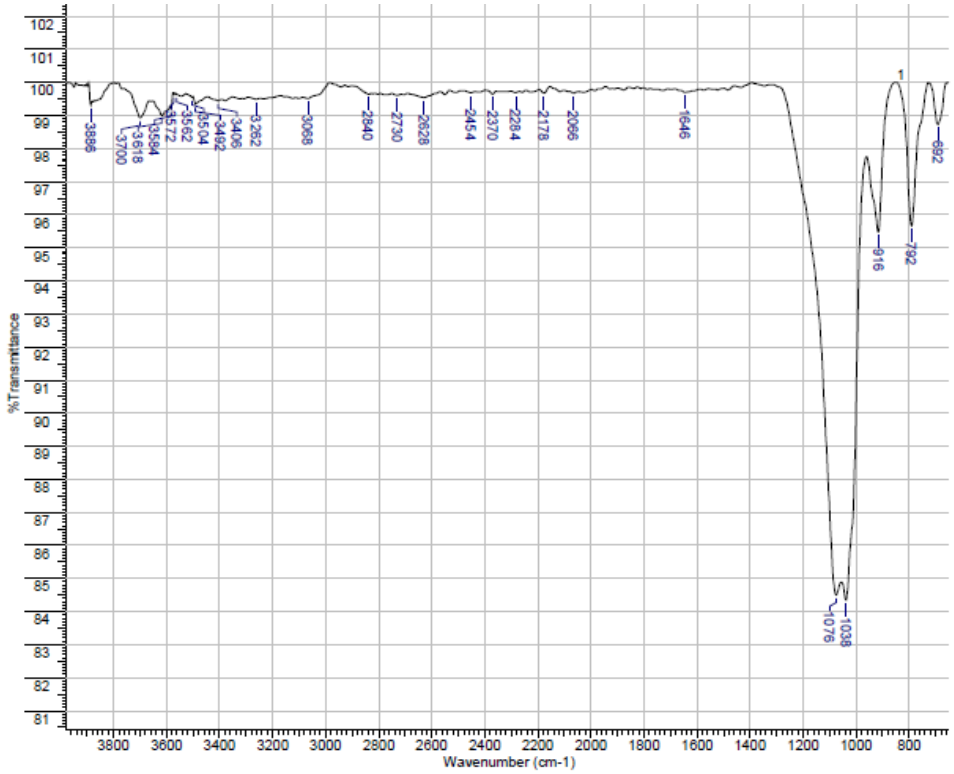
4.3.3 FTIR

Doğal kaolin yanında ısıl olarak işlenmiş kaolin örneklerinin FTIR spektrumlarında düşük ve yüksek dalga sayılarındaki bantlar sırasıyla bağların bükülme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Doğal kaolin (K000) örneğinin FTIR spektrumu incelendiğinde 3618 ve 3584 cm^{-1}'de belirgin bantlar görülmüştür. Bu bantlar kaolinin yapısal –OH (hidroksil) grubundan kaynaklanmaktadır. 3400-1640 cm^{-1} arasında görülen çeşitli bantlar yapıdaki absorbe sudan; 1038-1076 cm^{-1} gözlenen ikili bant Si-O gerilmesinden; 916 cm^{-1}' de görülen bant içerdeki hidroksil gruplarının bozulmasından; 792 cm^{-1}'de görülen bant Si-O simetrik gerilmesinden kaynaklanmaktadır.

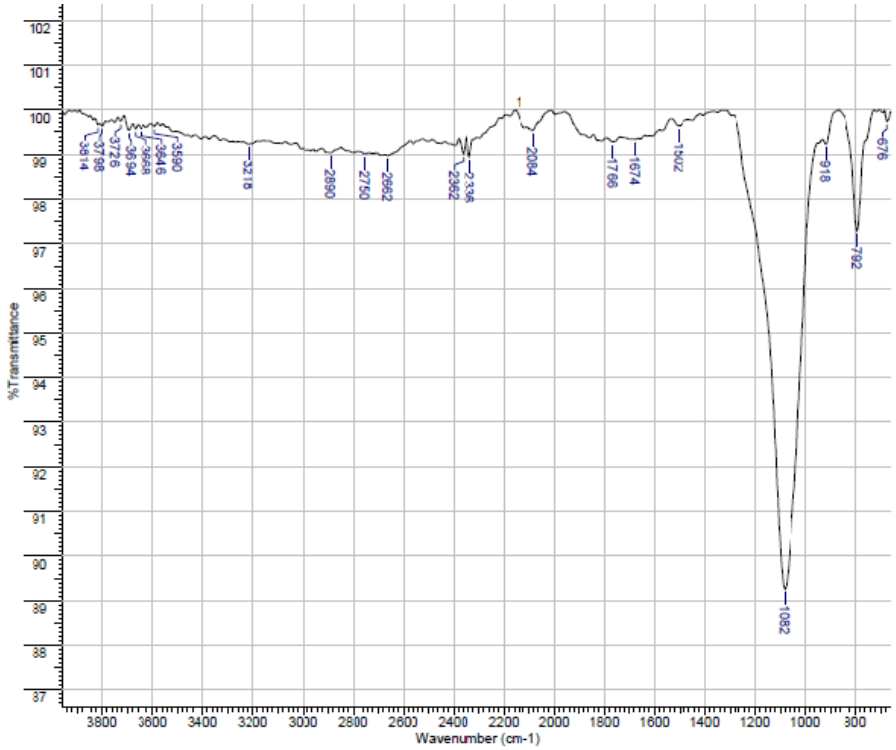
500°C'de ısıl olarak işlenmiş kaolinde ise ısıl olarak işlenmemiş doğal kaolinde görülen 916 cm^{-1} 'de görülen bant şiddeti azalmıştır. 600°C'den itibaren sıcaklık arttıkça tamamen kaybolmuştur.

K100, K200, K300, K400 benzer bantlar göstermektedir.

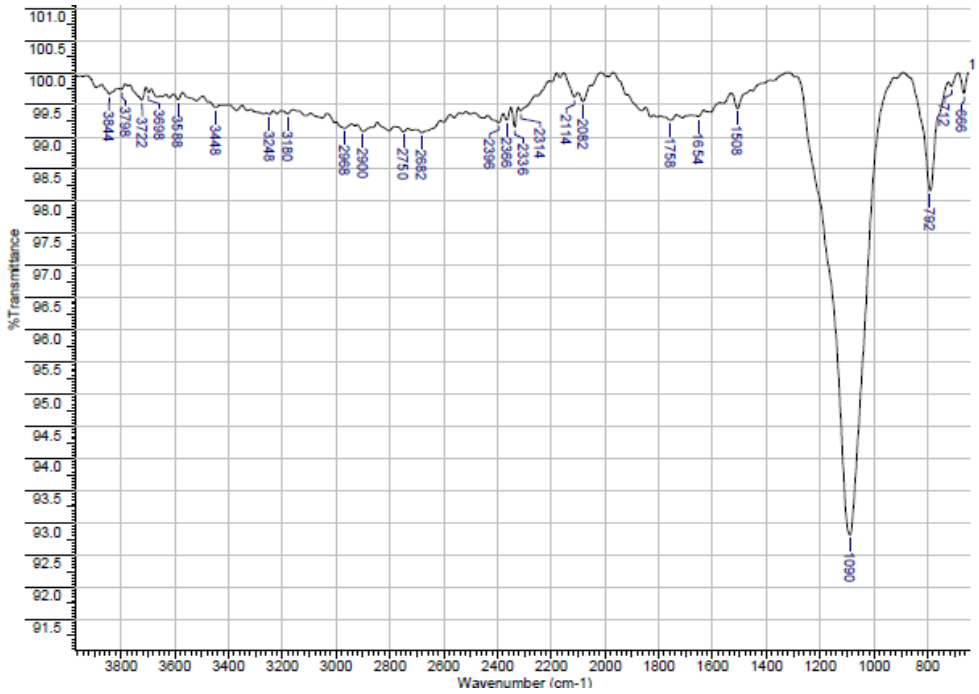
1082 cm^{-1}'de görülen bant 500°C'den itibaren sıcaklık arttıkça tek pik olarak gözlenmiştir. Şekil 4.25- 4.28'de kaolinin FTIR bandları verilmiştir.



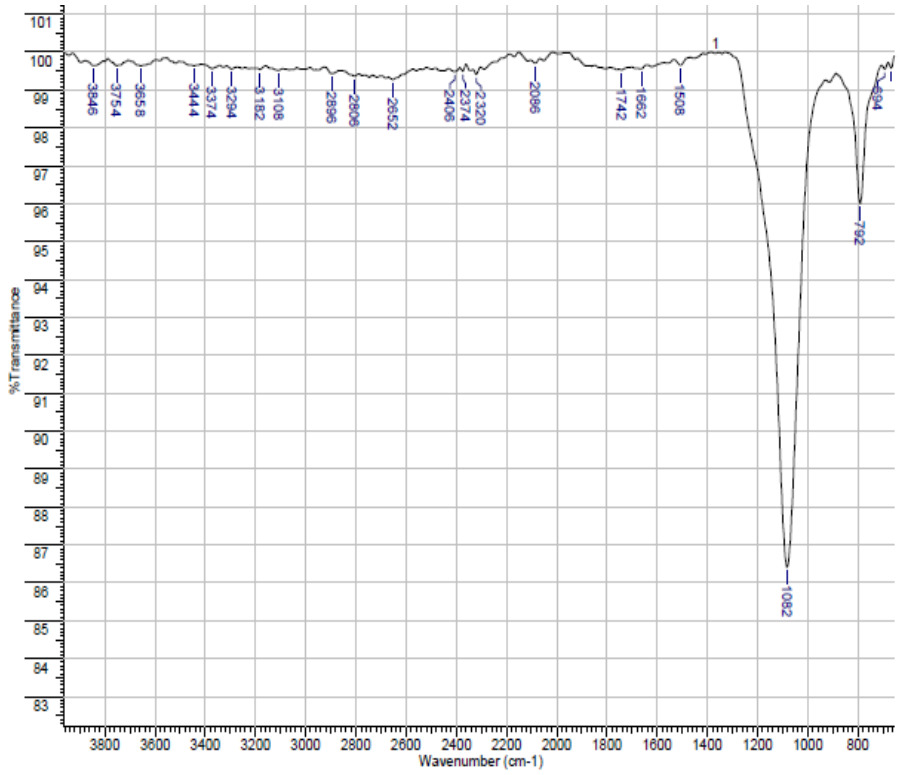
Şekil 4.25 K000 doğal kaolin FTIR spektrumu



Şekil 4.26 500°C'de ısıl olarak işlenmiş kaolin FTIR spektrumu



Şekil 4.27 600°Cde ısıl olarak işlenmiş kaolinin FTIR spektrumu



Şekil 4.28 1150°C'de ısıl olarak işlenmiş kaolin FTIR spektrumu

5. SONUÇLAR

1. Ana kil minerali olarak kalsiyum smektit, kuars ve opal-CT içeren doğal Kütahya bentonitin ısıl olarak işlenmesinden elde edilmiş örneklerin XRD spektrumları incelendiğinde 800°C'den sonra smektit mineralinin kristal yapısında çökme olduğu, yarı kristal opal-CT'nin ise kristalliğinin sıcaklıkla yükseldiği gözlenmiştir.

2. Doğal Kütahya bentonitinin termogrevimetrik analiz eğrisindeki kütle azalmalarının 200°C'den sonra dehidratasyon; 500C'den sonra dehidroksilasyondan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

3. Doğal Kütahya bentonitindeki opal-CT'ye ilişkin yarı kristalliğin 800°C ile 1150°C sıcaklıkları arasında doğrusal olarak yükseldiği belirlenmiştir.

4. Doğal ve ısıl olarak işlenmiş Kütahya bentonit örneklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde sıcaklıkla çok önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür.

5. Sodyum karbonat ve sodyum hekza meta fosfat ile etkileştirilmiş Giresun ve Kütahya bentonitlerinin XRD desenleri incelendiğinde bu killerin içindeki opal-CT'nin Kütahya bentonitinden kısmen ayrıldığı; Giresun bentonitinden ise hiç ayrılmadığı belirlenmiştir.

6. Doğal kaolinin ısıl işlem ugulanmamış örneklerinin XRD spektrumlarından 500°C'den sonra kaoline ait karakteristik pikin kaybolduğu görülmüş ve opal-CT'nin kristalliğinin 800-1150°C sıcaklıkları arasında bentonit içindekine göre daha az yükseldiği gözlenmiştir.

7. Kaolinin termogravimetrik analiz eğrisinden yükselen sıcaklıkla beraber 500°C'den sonra dehidroksilasyon sonucu kaolinin metakaoline dönüştüğü anlaşılmıştır.

8. Doğal kaoline ait ve doğal kaolinin ısıl olarak işlenmiş örneklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde bandlarda sıcaklıkla çok önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.

9. Bir yarı kristal olan opal-CT ve bir tam kristal olan α-kristobalite ilişkin karakteristik XRD pikleri aynı konumda bulunmaktadır. Buna rağmen, opal-CT'ye ilişkin pikin şiddeti sıcaklıkla yükseldiği halde α-kristobalite ilişkin olanın şiddeti sıcaklıkla sabit kalmaktadır. Bu farka dayanarak opal-CT ile α-kristobalit ayrımı yapılmaktadır.

10. Bentonit ve kaolin türü killer içinde bulunan kuars, tridimit ve α-kristobalit gibi tam kristal olan silikalar silikozis hastalığına yol açtığı halde opal-A, opal-CT ve opal-C gibi yarı kristal silikalar zararsızdır. Bu nedenle, killer içinde bulunan silikaların tam veya yarı kristal olup olmadıklarının belirlenmesi insan sağlığı ve ekonomik değer olarak büyük öneme sahiptir.

KAYNAKLAR

Adams, J.M. 1978. The reactionary character of clay. Spectrum, 158, 8-11.

Adams, J.M. and Evans, S. 1979. Determination of cation exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelomenty. Clays and Clay Minerals, 27, 137-139.

Ambroise, J.A., Gniewek, I., Dejean, J. and Pera, J. 1987. American Ceramic Society Bulletin, 66, 1731-1733.

Anonim. 2001. 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, Cilt IV, Ankara.

Anonim. 2014. Web Sitesi: http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_yataklari, Erişim Tarihi: 17.12.2014.

Anonim. 2014. Web Sitesi: www.**maden**.**org**.tr/resimler/ekler/600e06fe9350b62_ek.pdf, Erişim Tarihi: 25.12.2014.

Anonim. 2014. Web Sitesi: https://madencilikrehberi.files.wordpress.com/2012/02/**kaolin**2.doc, Erişim Tarihi: 30.12.2014.

Anonymous. 2014. Web Sitesi: http://clay.uga.edu/courses/8550/CM06.html, Erişim Tarihi: 12.11.2014.

Anonymous. 2014. Web Sitesi: http://faculty.yc.edu/ycfaculty/ags105/week08/soil_colloids/soil_colloids2.html, Erişim Tarihi: 15.11.2014.

Anonymous. 2014. Web Sitesi: http://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/geos306-11.htm, Erişim Tarihi: 28.12.2014.

Aylmore, L.A.G. 1977. Microporosity in montmorillonite from nitrogen and carbon dioxide sorption. Clays and Clay Minerals, 25, 148-154.

Bailey, S.W. 1980a. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Am. Miner., 65, 1-7.

Bailey, S.W. 1980b. Structures of layer silicates, In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification (eds. G.W.Brindley and G.Brown), ch.1, Mineralogical Society, London.

Barrer, R.M. 1978. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves.

Academic Press, London.

Bayram, H. 1991. Bentonitik bir kilin fizikokimyasal özeliklerinin asit-ısıl aktivasyon ile değişimi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bergaya, F., Theng, B.G. and Lagaly, G. 2006. Handbook of Clay Science, Elsevier.

Berger, G. 1941. The structure of montmorillonite. Chem. Weekblad, 38, 42-43.

Boch, P. and Niepce, J.-C. 2007. Ceramic Materials – Processes, Properties and Applications. Antony Rowe Ltd., 592 s, Wiltshire.

Bozdoğan, İ. 1990. Bazı bentonitik türü killerin teknolojik karakteristiklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Bradley, W.F. and Grim, R.E. 1951. High temperature thermal effects of clay and related materials. American Mineralogist, 36, 182-201.

Brandenburg, U. and Lagaly, G. 1988. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. Applied Clay Science, 3, 263-279.

Breck, D.W. 1974. Zeolite moleculer sieves. Wiley-Interscience, New York, 771 p.

Breen, C., Deane, A.T. and Flaynn, J.J. 1987. The acidity of trivalent cation-exchanged montmorillonite: Temperature-programmed desorption and infrared studies of pyridine and n-butylamin. Clay Minerals, 22, 169-178.

Breen, C., Watson, R., Madejova, J., Komadel, P. and Klapyta, Z. 1997. Acid activated organoclays: Preparation, characterization and catalytic activity of acid-treated tetraalkylammonnium exchanged smectites. Langmuir, 13, 6473-6479.

Brindley, G.W. 1978. Thermal reactions of clay and clay minerals. Ceremica, 24, 217-224.

Ceylan, H. ve Sarıkaya, Y. 1988. Isıl olarak işlenmiş bazı silikajellerin özgül yüzey alanlarının tayini. Doğa Tu. Kim. D., 12, 147-156.

Ceylan, H. ve Sarıkaya, Y. 1989. HNO3 aktivasyonu ve ısıl işlemin Eskişehir sepiolitinin yüzey asitliği üzerine etkisi. Doğa Tu. Kim. D., 13(2), 130-137.

Ceylan, H., Yıldız, A. and Sarıkaya, Y. 1993. Investigation of the adsorption of fatty acids on two different clay using IR, DTA and TGA techniques. Turkish Journal of Chemistry, 17, 267-272.

Chitnis, S.R. and Sharma, M.M. 1997. Industrial applications of acid treated clays as catalysts. Reactive and Functional Polymers, 32, 93-115.

Clarke, G. (Ed.) 1989. Industrial Clays: A Special Review. Industrial Minerals, London.

Çokça, E. 1993. Metilen mavisi deneyi ile killerin katyon değişim kapasitelerinin tespiti, VI. Ulusal Kil Sempozyumu, 335-344.

Dalgada, A., Gonzalez Caballero, F. and Bruque, J.M. 1986. On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions. Journal of Colloid Interface Science, 113, 202-211.

Dandy, A.J. and Tabbiruka, M.S.N. 1975. The effect of heating in vacuo on the microporosity of sepiolite. Clays and Clay Minerals, 23, 428-430.

Elzea, J.M., Odom, I.E. and Miles, W.J. 1994. Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by x-ray diffraction. Analytica Chimica Acta, 286(1), 107-116.

Elzea, J.M. and Rice, S.B. 1996. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal. Clay and Clay Minerals, 44(4), 492-500.

Everett, D.H. and Stone, F.S. 1958. The Structure and Properties of Porous Materials. Butterworth, London.

Ewing, G.W. 1975. Instrumental method of chemical analysis. 4th ed., Mc. Graw-Hill, New York.

Gillson, J.L. 1960. Industrial Minerals and Rocks. The American Institute of Mining. Metalurgical and Petroleum Engineers, New York.

Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. 1982. Adsorption surface area and porosity, 2nd ed., Academic Press, London.

Grim, R.E. 1962. Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York.

Grim, R.E. 1968. Clay Minerology: 2., McGraw-Hill Book Company, New York, 31, 125.

Grim, R.E. and Güven, N. 1978. Bentonites-Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology, 24, Elsevier, New York, p. 256.

Grim, R.E. 1988. The history of the development of clay mineralogy. Clays and Clay Minerals, 36, 97-101.

Grimshaw, R. W. 1971. Physics and Chemistry of Clay, 4th ed. Ernest Benn, 1024 s, London.

Güler, Ç. and Sarıer, N. 1990. Kinetics of the thermal dehydration of acid-activated montmorillonite by the rising temperature technique. Thermochimica Acta, 159, 29-33.

İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y. ve Barut, A. 1997. Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 51-56, İzmir.

Joshi, R.C., Achari, G., Horfield, D. and Nagaraj, T.S. 1994. Effect of heat treatment on strength of clays. Journal of Geotechnical Engineering, 120, 1080-1088.

Karakaya, M. Ç. 2006. Kil Minerallerinin Özelikleri ve Tanımlama Yöntemleri. Bizim Büro Basımevi, Ankara.

Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. 1976. Introduction to Ceramics, Second Edition, John Wiley and Sons, p.1032, New York.

Laird, D.A. and Shang, C. 1997. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2:1 Phyllosilicates. Clays and Clay Minerals, 45, 681-689.

Laszlo, P. 1987. Chemical reactions on clays. Science, 235, 1473-1477.

Law, P.F. and Morgheim, J.F. 1979. The swelling of clay; I. Basic concepts and empirical equations. Soil Science Society of America Journal, 43, 473-480.

Loughnan, F.C. 1969. Chemical weathering on the silica minerals, Elsevier, New York.

Luckham, P.F. and Rossi, S. 1999. The colloidal and rheological proporties of bentonite suspensions. Advenced colloid and ınterface science, 82; 43-92.

Michot, A., Smith, D.S., Degot, S. and Gault, C. 2008. Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment. Journal of the European Ceramic Society, 28(14), 2639-2644.

Michot, A., Smith, D.S., Degot, S. and Lecomte, G.L. 2011. Effect of dehydroxylation on the specific heat of simple clay mixtures. Journal of the European Ceramic Society, 31(8), 1377-1382.

Miles, W.J. 1994. Crystalline silica analysis of Wyoming bentonite by X-ray diffraction after phosphoric acid digestion. Analytica Chimica Acta, 286(1), 97-105.

Mingelgrin, U., Kliger, L., Gal, M. and Saltzman, S. 1978. The effect of grinding on the structure and behaviour of bentonites. Clays and Clay Minerals, 26, 299-307.

Moore, D.M. and Reynolds, Jr.R.C. 1997. X- ray diffraction and identification and anaysis of clay minerals. 2nd ed., Oxford, pp. 190-193, New York.

Mozas, T., Bruque, S. and Rodriguez, A. 1980. Effect of thermal treatment on lanthanide montmorillonites: Dehidration. Clay Minerals, 15, 421-428.

Murray, H.H. 1991. Overview-clay mineral applications. Applied Clay Science, 5, 379-395.

Murray, H.H. 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. Clay Minerals, 34, 39-49.

Murray, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview. Applied Clay Science, 17, 207-221.

Noyan, H. 2001. Isıl işlem ve asit aktivasyonu ile Çankırı bentonitinin gözenekli yapısının geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Önal, M., Üstünışık, G., Noyan, H., Kahraman, S., Sarıkaya, Y. ve Bozdoğan, İ. 2005. Killer İçinde Bulunan Kil Dışı Mineraller, XII. Kil Sempozyumu, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, 5-9 Eylül 2005. 46-56.

Önal, M., Kahraman S. and Sarıkaya, Y. 2006. Differentiation of α-cristobalite from opals in bentonites from Turkey. Applied Clay Science, 35, 25-30.

Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2007. Thermal behavior of a bentonite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 90(1), 167-172.

Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2007. The effect of heat treatment on the paracrystallinity of an opal-CT found in a bentonite. Journal of Non-Crystalline Solids, 353, 4195-4198.

Özdemir, A. ve Özcan, E. 2007. Bentonitin sondaj mühendisliği özelikleri. Jeofizik Bülteni, Sayı: 54, s. 352-357.

Özdemir, H. and Sezer, İ. 1988. Clay potential of Turkey. Industrial Minerals Supplement, March issue, 35-39.

Paradas, G.E., Sanchez, V.M. and Campo, C.A. 1993. Influence of physicochemical properties and acid-activated bentonite in bleaching of olive oil. Journal of Chemical Technology&Biotechnology, 57-213, 216.

Parfitt, G.D., and Sing, K.S.W. 1976. Characterization of powder surface. Academic Press, London.

Pérez-Maqueda, L.A., Franco, F. and Pérez-Rodríguez, J.L. 2005. Comparative study of the sonication effect on the thermal behaviour of 1:1 and 2:1 aluminium phyllosilicate clays. Journal of the European Ceramic Society, 25(9), 1463- 1470.

Pinnavaia, T.J. 1983. Intercalated clay catalysts. Science, 220, 365-371.

Reichle, W.T. 1985. Catalytic reactions by thermally activated synthetic, anionic clay minerals. Journal of Catalysis, 94, 547-557.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P.V., Muller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss Z. and Wones D.R .1998. Nomenclature of micas. Clays and Clay Minerals, 46(5), 586–595.

Sabah, E. ve Çelik, M.S. 1999. Sepiolit : Özelikleri ve kullanım alanları. 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 132-146, İzmir.

Sato, T., Watanabe, T. and Qtuska, R. 1992. Effects of layer charge, charge location and energy change on expansion properties of dioctahedral smectites. Clays and Clay Minerals, 40, 103-113.

Sarıkaya, Y. and Aybar, S. 1978. The adsorption of NH3, N2O and CO2 gases on the 5A molecular sieve. Communications, Fac. Sci. Uni., Ank. 24B/5, 33-39.

Sarıkaya, Y. 1987. Killerin önemi ve özelikleri. III. Ulusal Kil Sempozyumu Bildirileri: 13-32 (eds. A.G. Türkmenoğlu ve O. Akıman) ODTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Sarıkaya, Y. ve Ceylan, H. 1989. Eskişehir sepiolitinin gözenek yapısı, Doğa Tu Kim. D., 13, 174-181.

Sarıkaya, Y., Ceylan, H. ve Bozdoğan, İ. 1989. Asit aktivasyonunun bir bentonit kilinin adsorplama özeliklerine etkisi. Doğa TU. Kim. D., 13, 174-181.

Sarıkaya, Y., Önal, M. ve Bozdoğan, İ. 1993. Bentonitle bir kilin adsorplama özeliklerinin değiştirilmesi. VI. Ulusal Kil Sempozyumu, Boğaziçi Üniversitesi, 491-499, İstanbul.

Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B. and Alemdaroğlu, T. 2000. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. Clays and Clay Minerals, 48(5), 557-562.

Sherman, G., Ikawa, H., Uehara, G. and Okazaki, E. 1962. Types of occurrence of nontronite and nontronite-like minerals in soils. Pacific Science, 16, 57-62.

Slade, P.G., Quirk, J.P. and Norrish, K. 1991. Crystalline swelling of smectite samples in concentrated NaCl solutions in relation to layer charge. Clays and Clay Minerals. 39, 234-238.

Suquet, H., De la Calle, C. and Pezerat, H. 1975. Swelling and structural organization of saponite. Clays and Clay Minerals, 23, 1-9.

Tahberer, S. 2006. Adana arkeoloji müzesi'ndeki helenistik ve roma dönemleri, terracotta figürinlerin yapım tekniklerinin araştırılması ve uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Seramik Anasanat Dalı, Adana.

Talvitie, N.A. 1951. Determination of Quartz in Presence of Silicates Using PhosphoricAcid. Anal. Chem., 23(4), pp 623-626, Ohio.

Teklay, A., Yin, C., Rosendahl, L. and Bøjer, M. 2014. Calcination of kaolinite clay particles for cement production: A modeling study. Cement and Concrete Research, volumes 61-62, pages 11-19.

Tonbul, Y. ve Yurdakoç, M.K. 1997. Killerin dehidrasyonu ve dehidroksilasyon kinetiklerinin termogravimetrik analiz yöntemleriyle incelenmesi. VIII. Ulusal Kil Sempozyumu DPÜ, Kütahya.

Tonbul, Y. and Yurdakoç, K. 2001. Thermogravimetric ınvestigation of the dehydration kinetics of KSF, K10 and Turkish bentonite. Turkish Journal of Chemistry, 25, 333-339.

Ulusoy, H. 1987. Bentonitik bir kilin adsorplama özeliklerinin ısıl aktivasyonu ile değişimi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Vaccari, A. 1999. Clays and Catalysis: a promising future. Applied Clay Science, 14, 161-198.

Van Olphen, H. 1963. Clay Colloid Chemistry. Interscience Pub., New York.

Wilson, M.J. 2014. The structure of opal-CT revisited. Journal of Non-Crystalline Solids, 405, 68-75.

Wentworth, S.A.1970. Illite, Clay Science, 3, 140-155.

Yaylalı, G., Değirmenci, S., Şirin, B. ve Akarlar, N. 2001. Türkiye'de döküm bentonitlerinin 2000'lerde iyileştirilmesi. T.M.M.O.B. Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 126, 12-19.

Yong, B.N. and Warkentin, B.P. 1975. Soil properties and behaviours. Elsevier Scientific Publishing Company, New York.

Yüce, E. 1999. Bentonit Envanteri, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Çağrı HANCIOĞLU

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi: 13.01.1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kayabayazıtoğlu Y.D.A Lise (2000-2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2006-2010)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2010-2015)