

ALÜMİNYUM-, KROMALÜMİNYUM-TABAKALI KİL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatma AKINCI TOMUL

93503

DOKTORA TEZİ
(KİMYA MÜHENDİSLİĞİ)

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Mart 2000
ANKARA

Fatma AKINCI TOMUL tarafından hazırlanan "ALÜMİNYUM-, KROMALÜMİNYUM-TABAKALI KİL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Doç. Dr. Suna BALCI

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

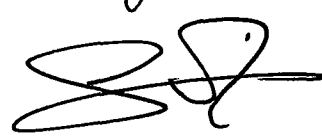
Başkan : Prof. Dr. Gülşen DOĞU

Üye : Prof. Dr. Müjgan ÇULFAZ

Üye : Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA

Üye : Prof. Dr. Hayrettin YÜCEL

Üye : Doç. Dr. Suna BALCI



Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Gözeneklilik ve Gözenek Boyutlarına Göre Sınıflandırma	3
2.2. Kil Mineralleri ve Genel Özellikleri	4
2.2.1. Kil minerallerinin kimyasal ve mineralojik yapıları	5
2.2.2. Kil minerallerinin elektrik yüklerinin kaynakları	10
2.2.2.1. Hidroksil grubunun açığa çıkması	10
2.2.2.2. İyonik yer değiştirme	11
2.2.3. Katyon değişim kapasiteleri	12
2.2.4. Silikat killlerinin fiziksel özellikleri	13
2.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	15
2.3.1. Allofan	17
2.3.2. İki katlı kristal üniteye sahip kil mineralleri	17
2.3.2.1. Kaolinit kil mineralleri	17
2.3.2.2. Halloysit kil mineralleri	19

3.3.3.	Yöntem B'de verilen parametreler kullanılarak Yöntem A'ya göre alüminyum tabakalı kil üretimi.....	72
3.4.	CrAl-tabakalı Kil Üretimi.....	73
3.4.1.	Yöntem C.....	73
3.4.2.	Katman açıcı çözeltinin hazırlanması	74
3.4.3.	Katman açıcı çözelti ile kil süspansiyonu işlemi	74
3.5.	Ürünlerin Karakterizasyonu.....	76
4.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	77
4.1.	Kil Minerallerinin Ön Karakterizasyonu	77
4.2.	Üretim Şartlarının Ürün Kalitesi Üzerine Etkisi (Yötem A)	83
4.2.1.	Doyurma süresinin ürün kalitesi üzerine etkisi	83
4.2.2.	Kil süspansiyonu pH'sının ürün kalitesi üzerine etkisi.....	87
4.2.3.	Kil çeşidi ve ön doyurma tuzunun ürün kalitesi üzerine etkisi	91
4.2.4.	Katman açıcı çözelti baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine etkisi	119
4.2.5.	Katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklığının ürün kalitesi üzerine etkisi.....	162
4.2.6.	Al-tabakalı ürünlerde katman açıcı mmol sayısının önemi.....	170
4.2.7.	Olgunlaştırma ve iyon değişim periyodunun ürün kalitesi üzerine etkisi	171
4.3.	Üretim Şartlarının Ürün Kalitesi Üzerine Etkisi (Yöntem B).....	180
4.3.1.	Kil çeşidi ve doyurma süresinin ürün kalitesi üzerine etkisi (düşük metal ve baz derişimli)	180
4.3.2.	Doyurma tuzu ve şeklinin ürün kalitesi üzerine etkisi (yüksek metal ve baz derişimli).....	182

4.3.3.	Katman açıcı çözelti baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine etkisi (düşük metal ve baz derişimli)	184
4.3.4.	Katman açıcı çözelti baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine etkisi (yüksek metal ve baz derişimli).....	186
4.3.5	Üretim şartlarının ürün kalitesi üzerine etkileri (Yöntem B'de verilen parametreler kullanılarak Yöntem A'ya göre üretilen ürünlerde).....	188
4.4.	Üretim Şartlarının Ürün Kalitesi Üzerine Etkisi (Yöntem C)	198
4.4.1.	Kil çeşidi ve Cr/Al oranının CrAl-tabakalı ürün kalitesi üzerine etkisi	199
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	207
	KAYNAKLAR	210
	EKLER..	216
	ÖZGEÇMİŞ	228

**ALÜMİNYUM-, KROMALÜMİNYUM-TABAKALI KİL ÜRETİMİ
VE KARAKTERİZASYONU
(Doktora Tezi)**

Fatma AKINCI TOMUL

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart 2000**

ÖZET

Endüstride kontrollü gözenek yapısına sahip katılara olan ihtiyaç, doğal malzemelerin gözenek yapısının iyileştirilmesine paralel olarak, yeni malzemelerin üretimlerine yönelik çalışmaların artmasına yol açmıştır. Tabakalı killer, killerin doğal katmanları arasına hacimli katman açıcıların yerleştirilmesi ve ısı etkisiyle yapıya bağlanması ile üretilir. Üretim için seçilen katının, katman açıcı elemanın ve üretim şartlarının ürün kalitesi üzerinde önemli etkileri vardır. Yapı malzemesi olarak kullanılan kil mineralinin genişleyen kafes yapısı, şişme özelliği ve yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip olması gerekirken, seçilen katman açıcı elemanın uygulama alanlarına yönelik olarak ısıl dayanıklılığı ve istenilen gözenek yapısını sağlayabilecek uygun özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Bu çalışmada Hançılı yöresi bentonit kil mineralleri, Hançılı Esmer (HE), Hançılı Yeşil (HY) ve Hançılı Beyaz (HB) ile katman açıcı olarak alüminyum ve kromalüminyum metal kompleksleri kullanılarak tabakalı kil üretimi yürütülmüştür. Bu kil minerallerinin üretime uygunluğunun karşılaştırılması için

Texas Ca-montmorillonit (STx-1) ve Wyoming Na-montmorillonit (SWy-2) standart kil mineralleri ile de üretim gerçekleştirilmiştir. Kil çeşidi, ön doyurma şekli ve süresi, katman açıcı hazırlama yöntemi ve kalsinasyon sıcaklığının ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir.

Doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doymalı HE, HY, HB, STx-1 ve SWy-2 kil mineralleri ile 300°C sıcaklıkta 15,73 Å ve 18,80 Å arasında değişen katmanlar arası uzaklık ve 157 m²/g - 312 m²/g arasında değişen BET yüzey alan değerlerine sahip Al-tabakalı ürünler elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinde azalma gözlenmiştir. Kalsiyum ön doyurma, ürünlerin ısı dayanıklılığında, sodyum ve doyurmasız kil minerali ürünlerine göre artışa yol açmıştır. Ön doyurma süresinin arttırılması ile katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

Katman açıcı çözelti baz/metal oranının da ürün kalitesi üzerine etkileri doyurmasız, sodyum ve kalsiyum doymalı kil örnekleri ürünlerinde incelenmiş ve OH/Al oranının 1,0 değerinden 2,5 değerine yükseltilmesi ile katman aralığının 15,73 Å'dan 19,34 Å'a kadar ulaşabileceği görülmüştür. Baz/metal oranının artması katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinin artmasına yol açtığı gibi ısı etkilerine karşı yapı kararlılığının da korunmasını sağlamıştır. Katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklığının 30°C'dan 75°C'a arttırılması ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ürünlerinde katmanlar arası uzaklık değerinin 300°C sıcaklıkta 16,38 Å'dan 18,14 Å'a arttığı ve sıcaklık artışına karşı yapı kararlılığının korunduğu gözlenmiştir. Alüminyum katman açıcı elemanın OH/Al oranı 2,5 için 60°C sıcaklık ve 18 saatlik sürede olgunlaştığı, katman açıcı elemanın kil katmanları arasına düzenli dağılımını sağlayacak iyon değişim periyodunun 4 saat olduğu belirlenmiştir. Standart kil

mineralleri ile yürütülen çalışmalarda katman açıcının kil katmanları arasında düzenli dağılımı gözlenmiştir.

Katman açıcı çözelti hazırlama ve kil süspansiyonu-katman açıcı çözelti işlem şeklinin ürün kalitesi üzerine etkileri iki farklı yöntem ve değişik kil mineralleri kullanarak alüminyum tabakalı kil üretiminde incelenmiştir. Yüksek sıcaklık-yüksek metal derişimi ve düşük sıcaklık-düşük metal derişimlerinde hazırlanan katman açıcı çözeltiler ile kalsiyum ön doyurmalı HY kil minerali kullanılarak üretilen ürünlerde katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 17,98 Å ve 213 m²/g; 18,80 Å ve 118 m²/g mertebelerinde gözlenmiştir. İyon değişim süresinin arttırıldığı ikinci yöntemde yapı kararlılığının sıcaklık artışına karşı korunduğu gözlenmiştir.

CrAl-tabakalı kil ürünlerinde Al/Cr oranının artışı ile katman aralığı ve BET yüzey alan değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Isı etkilerine karşı yapı kararlılığının da korunduğu görülmüştür. Al/Cr oranının artışı ile elde edilen ürünlerin Al-tabakalı kil ile benzer davranışlar gösterdiği gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 603. 02. 01

Anahtar Kelimeler : Montmorillonit, tabakalı kil, katman açıcı eleman,
katmanlar arası uzaklık, BET yüzey alan, karakterizasyon

Sayfa Adedi : 228

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. F. Suna BALCI

**ALUMINUM-, CHROMEALUMINUM-PILLARED CLAY AND ITS
CHARACTERIZATION
(PhD. Thesis)**

Fatma AKINCI TOMUL

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
March 2000**

ABSTRACT

The need for solids having controlled pore structure in industry leads an increase in studies related with the production of new materials in parallel to the improvements of the pore structure of the naturally existing materials. Pillared layered clays are obtained by introducing bulky pillar agents into the natural layers of the clays and fixing of them to the structure with heat effects. The solid chosen for production, pillar agent and production conditions have rather important effects on the product quality. While the host mineral necessarily having the expanding cage structure, swelling property and high cation exchange capacity, the chosen pillar agent must have suitable properties to supply thermal stability and the desired pore structure related with the application areas.

In this study, pillared layered clay production was carried out with bentonite clay minerals Hançılı Yellow (HY), Hançılı Green (HG) and Hançılı White (HW) from Hançılı region using aluminum and chromealuminum-metal complexes as pillar agent. In order to compare the suitability of these minerals for the production, the production with Texas Ca-montmorillonite (STx-1) and Wyoming

Na-montmorillonite (SWy-2) standard clay minerals were also carried out. The effects of clay kinds, pre-saturation type and duration, the pillar agent preparing method and calcination temperature on product quality were investigated.

Al-pillared layered clay having basal spacing varying between 15,73 Å and 18,80 Å and BET surface area changing between 157 m²/g and 312 m²/g were obtained at 300°C with unsaturated, sodium and calcium pre-saturated HY, HG, HW, SWy-2 and STx-1 clay minerals. The decrease in basal spacing and surface area values were observed depending on the increase in calcination temperature. Calcium pre-saturation yielded an increase in thermal stability of product, compared with sodium-saturated and unsaturated clay minerals. Decrease in basal spacing and surface area values were observed with increasing in pre-saturation time.

The effect of base/metal ratio in pillar solution on product quality were also investigated, for unsaturated, sodium and calcium pre-saturated clay samples and it was observed that, basal spacing value increased from 15,73 Å to 19,34 Å by increased the OH/Al ratio from 1,0 to 2,5. The increasing of base/metal ratio caused an increase in the basal spacing and the surface area values it also brought out the preserved structure stability against the heat effects. The increase in basal spacing from 16,38 Å to 18,14 Å at 300°C, and the structure stability were observed by increasing pillar agent aging temperature from 30°C to 75°C. It was concluded that, for OH/Al ratio of 2,5, aluminum pillar agents were aged at 60°C temperature and 18 hours, time suitable ion-exchange period was, 4 hours for the homogeneous distribution of the pillar agents between the clay layers. The uniform distribution of pillar agents between clay layers were observed, in the studies carried out with the standard clay minerals.

The effects of pillar solution preparation and clay solution-pillar solution mixing operation on product quality were investigated with two different methods using

different clay minerals in the Al-pillared clay production. The basal spacing and BET surface area values for the products obtained from calcium pre-saturated HY clay mineral, for the pillar agents prepared from high temperature-high metal concentration and low temperature-low metal concentration were 17,98 Å and 213 m²/g; 18,80 Å and 118 m²/g respectively. It was observed that, structure stability was preserved against temperature increase, in the second method in which ion exchange time was increased.

In CrAl-pillared layered clay product, basal spacing and BET surface area values were increased with an increase in Al/Cr ratio. It was also seen that, the structure stability against thermal effect was preserved with an increase in this ratio. The products obtained with increased Al/Cr ratio showed similar behavior with Al-pillared layered clay product.

Science Code : 603.02.01
Key Words : Montmorillonite, pillared layered clay, pillar agent, basal spacing, BET surface area, characterization
Page Number : 228
Adviser : Doç. Dr. F. Suna BALCI

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve değerlendirilmesinde yardımlarını gördüğüm danışmanım Sayın Doç. Dr. Suna BALCI'ya, deneylerimi yaptığım Köy Hizmetleri Ankara Araştırma Enstitüsü'ne ve çalışma arkadaşlarıma, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne, karakterizasyon çalışmalarım sırasında, X-ışını kırınım desenlerini çeken Maden Tetkik Arama Enstitüsü Endüstriyel Hammaddeler Bölümü'nden Sayın Bilgin ÇİFTÇİ ve Sayın İnciser GİRGİN'e, kimyasal analiz ölçümleri için SET Çimento Kimyasal Analiz Laboratuvarı çalışanlarına ve SEM görüntülerini alan Hacettepe Üniversitesi Tıp Fakültesi Anatomi Bölümü'nden Sayın Doç. Dr. Mürvet TUNCEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı değişik aşamalarda MİSAG 60, MMF 06/97-29 ve 99 K 120340 projeleri ile kısmen destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na, Gazi Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve Devlet Planlama Teşkilatı'na teşekkür ederim.

Ayrıca bu araştırmanın değişik aşamalarında katkıda bulunan herkese teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını ve katkılarını esirgemeyen sevgili eşim Dr. Ekber TOMUL'a ve özveriyle annesinin çalışmasını tamamlamasını bekleyen kızım Helin TOMUL'a sevgilerimle teşekkür ederim.

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimlerinin (% ağırlık) değişim durumları (Newman, 1978)	6
Çizelge 2.2. Bazı kil minerallerinin ortalama yapı formülleri (Özbek vd., 1995).....	6
Çizelge 2.3. Bazı kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri (Grim, 1953)	13
Çizelge 2.4. Yapılarına göre kil minerallerinin sınıflandırılması (Grim, 1953)	16
Çizelge 2.5. Katman açıcı cinsine göre katmanlar arası uzaklığın değişimi	30
Çizelge 2.6. Değişik Si/Al oranı ve kalsinasyon sıcaklığının katman aralığı üzerine etkileri (Zhao et al., 1992)	42
Çizelge 3.1. Kil minerallerinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri	54
Çizelge 3.2. Kullanılan yöntemlerin üretim parametreleri	56
Çizelge 3.3. Ürün kodlama sistemi	57
Çizelge 3.4. Değişik ön doyurma süreli kil mineralleri ile üretilen Al-tabakalı kil üretim şartları (Yöntem A; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, % 2'lik 9,10 pH'lı pH'lı kil süspansiyonu).....	60

- Çizelge 3.5. Değişik pH'lı kil süspansiyonu ile üretilen Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, % 2'lik HY kil süspansiyonu)..... 61
- Çizelge 3.6. Değişik kil mineralleri ve ön doyurma şekli ile üretilen Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, % 2'lik 9,10 pH'lı kil süspansiyonu, ön doyurma süresi=1 gün)..... 62
- Çizelge 3.7. Değişik baz/metal oranlı Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, doyurma süresi=1gün, 9,10 pH'lı % 2'lik kil süspansiyonu)..... 63
- Çizelge 3.8. Değişik katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklıklı Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, doyurma süresi=1 gün) 66
- Çizelge 3.9. Değişik olgunlaştırma ve iyon değişim süreli Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, sodyum doyurma süresi=3 gün, kalsiyum doyurma süresi=1 gün, 9,10 pH'lı % 2'lik HY kil süspansiyonu)..... 67

- Çizelge 3.10. Değişik katman açıcı mmol sayısına sahip Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, kalsiyum doyurma süresi=1 gün, % 2'lik HY kil süspansiyonu 68
- Çizelge 3.11. Doyurmasız STx-1 ve değişik ön doyurma şekli uygulanan HY kil mineralleri ile üretilen Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem B; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=5 gün, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=3 gün, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=50°C, 9,10 pH'lı % 2'lik kil süspansiyonu) 70
- Çizelge 3.12. Değişik baz/metal oranlı alüminyum tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem B; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=5 gün, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=3 gün, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=50°C, 9,10 pH'lı sodyum öndoyurmalı % 2'lik HY kil süspansiyonu) 71
- Çizelge 3.13. Değişik yapı malzemeli ve katman açıcı çözelti baz/metal oranlı alüminyum tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem B; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=5 gün, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=3 gün, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=50°C, 9,10 pH'lı % 2'lik kil süspansiyonu, baz ve metal derişimi=0,4 M) 72
- Çizelge 3.14. Değişik yapı malzemeli ve katman açıcı çözelti baz/metal oranlı alüminyum tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A-B; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4

saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, 9,10 pH'lı % 2'lik kil süspansiyonu).....	73
Çizelge 3.15. Değişik yapı malzemeli ve Cr/Al oranlı CrAl-tabakalı kil üretim şartları (Yöntem C)	75
Çizelge 4.1. Kil minerallerinin katmanlar arası uzaklık (d_{001}) ve yüzey alan değerleri (Balcı vd., 1998)	82
Çizelge 4.2. Ön doyurma süresinin ürün kalitesi üzerine etkisi (Yöntem A; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, KAÇ-kil iyon değişim süresi=4 saat, KAÇ-kil iyon değişim sıcaklığı = 25°C)	83
Çizelge 4.3. Kil süspansiyonu pH'sının Al-tabakalı kil kalitesi üzerine etkisi (Yöntem A; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, KAÇ-kil iyon değişim süresi=4 saat, KAÇ-kil iyon değişim sıcaklığı = 25°C)	88
Çizelge 4.4. Kalsinasyon sıcaklığının değişik yapı malzemeli ve ön doyurma işlemli Al-tabakalı ürünlerin kalitesi üzerine etkileri (Yöntem A; OH/Al=2,0; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C; KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, doyurma süresi=1 gün)	92
Çizelge 4.5. Katman açıcı çözeltisi OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; sodyum ön doyumalı HY kil minerali (Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, KAÇ-Kil iyon değişim süresi=4 saat, KAÇ-Kil iyon değişim sıcaklığı=25°C).....	120
Çizelge 4.6. Katman açıcı çözeltisi OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; kalsiyum ön doyumalı HY kil minerali	

(Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, KAÇ-Kil iyon değişim süresi=4 saat)	123
Çizelge 4.7. Katman açıcı çözeltisi OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; kalsiyum doymalı HB kil minerali (Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, KAÇ-kil iyon değişim süresi=4 saat)	131
Çizelge.4.8. Katman açıcı çözelti OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; doymasız SWy-2 kil minerali (Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, KAÇ-kil iyon değişim süresi=4saat).....	141
Çizelge 4.9. Katman açıcı çözelti OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; doymasız STx-1 kil minerali (Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, KAÇ-kil iyon değişim süresi=4 saat)	142
Çizelge 4.10. HB, STx-1 ve SWy-2 kil mineralleri ve değişik baz/metal oranına sahip alüminyum tabakalı killerin kimyasal bileşimi).....	148
Çizelge 4.11. Katman açıcı olgunlaştırma sıcaklığının ürün kalitesi üzerine etkisi (Yöntem A;OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, KAÇ-kil iyon değişim süresi=4 saat, KAÇ-kil iyon değişim sıcaklığı=25°C, başlangıç kil minerali: HY).....	162
Çizelge 4.12. Bir gram kil için kullanılan katman açıcı çözelti hacminin ürün kalitesi üzerine etkisi	

(Yöntem A; OH/A=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, KAÇ-kil iyon değişim süresi=4 saat, üç gün sodyum ve bir gün kalsiyum doyurmalı HY kil numunesi).....	171
Çizelge 4.13. Olgunlaştırma ve iyon değişim periyodunun tabakalı kil kalitesi üzerine etkisi (Yöntem A; OH/A=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 h, KAÇ-kil iyon değişim süresi=4 h, üç gün sodyum ve bir gün kalsiyum doyurmalı HY kil numunesi).....	174
Çizelge 4.14. Değişik yapı malzemeli ve ön doyurma süreli Al-tabakalı ürünlerin katmanlar arası uzaklık (d_{001}) ve BET yüzey alan değerleri (Yöntem B; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi= 5 gün, KAÇ-kil iyon değişim süresi=3 gün, KAÇ-kil iyon değişim sıcaklığı 50°C)	184
Çizelge 4.15. Değişik yapı malzemeli ve baz/metal oranlı katman açıcı çözelti ile üretilen tabakalı ürünlerin katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri (Yöntem B; Baz ve Metal Molaritesi = 0,4; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi= 5 gün, KAÇ-kil iyon değişim süresi=3 gün, KAÇ-kil iyon değişim sıcaklığı 50°C).....	188
Çizelge 4.16. Değişik yapı malzemeli ve Cr/Al oranlı ürünlerin katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri (Yöntem C)	199
Çizelge E.1 Montmorillonit kil mineralinin ASTM kartı	227

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.	Kristal yapı elemanları
	a) tek bir tetraeder ünitesi
	b) hekzagonal bir ağ oluşturan silisyum tetraeder tabakası (Grim, 1962) 7
Şekil 2.2.	Kristal yapı elemanları
	a) tek bir oktaeder ünitesi
	b) oktaeder ünitelerden oluşan bir tabaka (Grim, 1953) 7
Şekil 2.3.	Kaolinit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953) 18
Şekil 2.4.	Halloysit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953) 19
Şekil 2.5.	Montmorillonit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953) 21
Şekil 2.6.	Vermikülit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953) 22
Şekil 2.7.	Klorit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953)..... 24
Şekil 2.8.	Montmorillonit kil mineralinin hidrasyon özelliği (Bekkum et al., 1991) 27
Şekil 2.9.	Tabakalı kil üretiminde katman deformasyonunun etkisi 28
Şekil 2.10.	Keggin iyonunun şematik gösterimi (Clearfield, 1996) 32
Şekil 2.11.	Polimerik $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ katman açıcı ile kilin tabakalandırılmasının şematik gösterimi (Clearfield, 1996)..... 34

Şekil 2.12.	Havada kurutma (a) ve donduruculu kurutma (b) yöntemleri ile elde edilen tabakalı ürünlerin şematik gösterimi (Figueras, 1988).....	35
Şekil 4.1.	Tabakalı kil üretiminde kullanılan başlangıç kil minerallerinin X-ışını kırınım desenleri	80
Şekil 4.2.	Değişik doyurma şekli uygulanmış STx-1 ve HY kil mineralleri ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al= 2,0)	86
Şekil 4.3.	Değişik pH'lı kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali süspansiyonları kullanılarak üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al= 2,0).....	90
Şekil 4.4.	Doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HE kil minerali ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al= 2,0).....	95
Şekil 4.5.	Doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A).....	100
Şekil 4.6.	Doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HB kil minerali ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A).....	104
Şekil 4.7.	Doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış SWy-2 kil minerali ile üretilen ve değişik	

	sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A).....	108
Şekil 4.8.	Katman açıcıların yapı içerisinde dağılımı.....	105
Şekil 4.9.	Doyurmasız ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış STx-1 kil minerali ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)	113
Şekil 4.10.	Ön doyurma işlemi uygulanmamış değişik kil numuneleri ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)	114
Şekil 4.11.	Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)	126
Şekil 4.12.	Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile sodyum ön doyurma uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)	129
Şekil 4.13.	Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma uygulanmış HB kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)	134
Şekil 4.14.	Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile doyurma işlemi uygulanmamış HB kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A).....	136

Şekil 4.15.	Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile SWy-2 kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)	140
Şekil 4.16.	Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile STx-1 kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)	145
Şekil 4.17.	HB kil mineralinin sem görüntüsü	154
Şekil 4.18.	300°C sıcaklıkta kalsine edilen değişik baz/metal oranına sahip doyurmasız HB kil minerali ürünlerinin sem görüntüleri	156
Şekil 4.19.	300°C sıcaklıkta kalsine edilen değişik baz/metal oranına sahip kalsiyum ön doyurmalı HB kil minerali ürünlerinin sem görüntüleri	158
Şekil 4.20.	Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen baz/metal oranı 2,5 olan doyurmasız HB kil minerali ürünlerinin 5000 ve 10 000 büyütme SEM görüntüleri	161
Şekil 4.21.	Değişik olgunlaştırma sıcaklığına sahip katman açıcı çözeltiler ile sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al= 2,0)	165
Şekil 4.22.	Değişik olgunlaştırma sıcaklığına sahip katman açıcı çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al=2,0)	168

- Şekil 4.23. 300°C sıcaklıkta kalsine edilen değişik katman açıcı mmol sayısına sahip alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al=2,0) 173
- Şekil 4.24. Değişik olgunlaştırma ve iyon değişim periyoduna sahip Üç gün sodyum ve bir gün kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al= 2,0) 179
- Şekil 4.25. Değişik ön doyurma şekli uygulanmış HY ve STx-1 kil mineralleri ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, baz ve metal derişimi= 0,1 M, OH/Al=2,0) 181
- Şekil 4.26. Değişik ön doyurma şekli uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, baz ve metal derişimi= 0,4 M, OH/Al=2,0) 183
- Şekil 4.27. Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, baz ve metal derişimi=0,1 M)..... 185
- Şekil 4.28. Kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY, HB ve STx-1 kil mineralleri ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, OH/Al=2,0)..... 191
- Şekil 4.29. Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen

	ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, baz ve metal derişimi=0,4 M).....	193
Şekil 4.30.	Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış STx-1 minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, baz ve metal derişimi=0,4 M).....	196
Şekil 4.31.	300°C sıcaklıkta kalsine edilen kalsiyum ön doyurmalı HY ve HB kil mineralleri kullanılarak Bölüm 3.3.3'e göre üretilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri.....	197
Şekil 4.32.	Değişik Cr/Al oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen CrAl- tabakalı killerin X- ışını kırınım desenleri (Yöntem C).....	204
Şekil 4.33.	Kalsiyum ön doyurmalı HY ve HB kil mineralleri ile üretilen Cr/Al oranı 1,0 olan CrAl-tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem C)	206
Şekil E.1.	Kristal örgü düzlemlerine Bragg Eşitliğinin uygulanması	227

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
d ₀₀₁	Katmanlar arası uzaklık (Å)
Al	Alüminyum
Cr	Krom
CrAl	Kromalüminyum
HB	Hançılı beyaz bentonit
HE	Hançılı esmer bentonit
HY	Hançılı yeşil bentonit
KAÇ	Katman açıcı çözelti
KDK	Kasyon değişim kapasitesi (meq/100 g)
STx-1	Texas Ca-montmorillonit
SWy-2	Wyoming Na-montmorillonit
TPD	Sıcaklık programlı desorpsiyon
TPR	Sıcaklık programlı indirgeme
IR	İnfrared spektroskopi
HRTEM	High resolution transmission spectroscopy

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte endüstride atıkların temizlenmesi için gerekli adsorbent ihtiyacı ve katalitik reaksiyonlar için katı katalizör gereksinimi, yüksek iç yüzey alanına sahip olan gözenekli malzemelerin üretimine, sentezlenmesine ve doğal malzemelerdeki mevcut gözeneklerin iyileştirilmesine yönelik çalışmalara olan gereksinimi arttırmıştır. Bu gereksinim doğrultusunda malzeme bilimi, son yıllarda kontrollü gözenek yapısına sahip malzemelerin üretimi ve gözenek yapısının iyileştirilmesi ile ilgili çok yönlü çalışmalara ağırlık vermektedir.

Doğadaki önemli işlevleri yanında bilimsel araştırmalar ve endüstride çok kullanılan gözenekli malzemelerin gözenek yapıları istenilen yönde değiştirilerek kontrollü gözenek yapısına sahip ürünler elde etmek için geliştirilen yöntemlerden biri de “tabakalandırma yöntemi” dir, ve bu yöntem üzerine yapılan çalışmalara ilgi son yıllarda yoğunlaşmıştır. Kontrollü gözenek yapısına sahip tabakalı malzeme üretiminin temeli, yapıya büyük boyutlu molekül ve iyonların yerleştirilmesi ile inorganik katının doğal katmanlarının birbirinden uzak tutularak gözenek boyutlarının artırılması prensibine dayanmaktadır. Bu yöntem ile üretilen malzemelere tabakalı katılar (pillared layered solids, PLS) ismi verilir. Ancak üretim için kil minerali kullanılması halinde elde edilen malzeme “tabakalı kil” (pillared layered clay, PLC) olarak adlandırılır. Katmanlar arasına yerleştirilen bu molekül ve iyonlara katman açıcı eleman (pillar agent) denir. Bu yöntemle elde edilen ürünlerde kullanılan katman açıcı eleman yardımı ile gözenek boyutu kontrol altında tutularak istenilen boyutta gözenek yapısı elde edilebilir. Bu noktada tabakalı malzemeler kontrollü gözenek yapısına sahip mikro gözenekli katılardır. Genişleyen kafes yapısı ve yüksek katyon değişim kapasitesine sahip olma özelliklerinden dolayı montmorillonit tipi killer, üretim için alternatif yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Üretim için seçilen katının, katman

açıcı elemanın ve üretim şartlarının ürün kalitesi üzerinde önemli etkileri vardır. Üretim esnasında ayarlanabilen gözenek yapısına sahip malzeme üretimi için kullanılan kil mineralinin genişleyen kafes yapısı, şişme özelliği ve yüksek katyon yer değişim kapasitesine sahip olması gerekirken, seçilen katman açıcı elemanın uygulama alanlarına yönelik olarak sıcaklık artışına karşı kararlı yapısını koruyabilmesi ve istenilen gözenek yapısını sağlayabilecek uygun boyuta sahip olması gerekmektedir. Bu kriterler doğrultusunda seçilen kil minerali ve katman açıcı elemanı (pillar agent) içeren çözelti istenilen şartlarda muamele edildikten sonra elde edilen ürün yıkanır, kurutulur ve kalsine edilir. Yıkama işlemi katman açıcı elemanın kil katmanları arasına düzenli dağılımını sağlaması ve katman açıcı fazlalıklarının yapıdan uzaklaştırılması, kalsinasyon işlemi ise katmanlar arasına giren katman açıcıların oksit formuna dönüşerek yapıya bağlanmasını sağlaması ve dolayısıyla malzemenin yüksek sıcaklıklardaki dayanıklılığını artırması açısından önemlidir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Gözeneklilik ve Gözenek Boyutlarına Göre Sınıflandırma

Katılarda taşınım ve difüzyon mekanizması, gözenek dağılımına bağlıdır. Gözenek boyutlarının sınıflandırılması ilk olarak Dubinin (1967) tarafından yapılmıştır. IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry) tanımlarına uygulanan bu sınıflandırmada gözenekli katılar; ortalama gözenek boyutlarına göre:

Makro gözenekli	Gözenek çapı > 50 nm
Mezo gözenekli	2 nm < Gözenek çapı < 50 nm
Mikro gözenekli	Gözenek çapı < 2 nm

olarak isimlendirilir (Gregg ve Sing, 1982).

Bilindiği üzere, bir çok katıda gözenek boyutlarında bir dağılım vardır. Bu dağılım malzemenin uygulama alanlarına bazı çeşitlilikler ve sınırlamalar getirir. Katıların karışık gözenek yapısı, büyük (makro ve mezo) gözeneklerin bulunuşu reaksiyonların ve/veya adsorpsiyonun içersinde gerçekleştiği küçük gözeneklere kütle transferini sağlaması yönünden önem kazanmaktadır. Diğer taraftan düzgün gözenek dağılımı, katının moleküler elek özelliğine sahip olmasını sağlar. Düzgün gözenek boyutlarına sahip olan bu malzemeler saflaştırma işlemlerinde molekül boyutlarına karşı seçici davranacakları için bu tür işlemlerde adsorbent olarak kullanım alanlarını arttırır. Moleküler elek özelliklerinden dolayı tabakalı malzemeler, adsorbent olarak kullanım alanlarına ilave olarak üretim esnasında ayarlanabilen gözenek yapılarından dolayı da büyük moleküllu hidrokarbonların kırılmasında yüksek seçicilik göstermektedir. Endüstride bir çok kullanım alanına sahip olan zeolitler düzgün gözenek dağılımına sahiptirler. Ancak gözenek boyutlarının sınırlı olması (4 Å-13 Å), zeolitlerin büyük akışkan

moleküllü uygulamalarına sınırlama getirmektedir (Occelli and Tindwa, 1983; Bekkum et al., 1991).

2.2. Kil Mineralleri ve Genel Özellikleri

Kil mineralleri tarım, seramik, inşaat ve diğer kullanım alanlarındaki önemlerinden dolayı antik çağlardan beri incelenmektedir. Killerin ilk kullanımı 25 000 yıl öncesine dayanmaktadır. Kil şekilleri, çömlek ve seramikler Avrupa ve Asya'da ilk insanlar tarafından yapılmıştır. Bu gün ise kil önemli bir endüstriyel ham maddedir. Seramik, boya ve ilaç sanayiinde, kağıt, demir madeni ve metal endüstrilerinde, yağ ve hayvan besininde milyonlarca ton kil kullanılmaktadır. Killer ayrıca adsorbent, renk giderici, iyon değiştirici, destek maddesi ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Ziraatte ise kil mineralleri; toprakların organik ve inorganik gübre bileşimini, yapısını, bünyesini ve su tutmasını belirleyen önemli bir materyaldir (Bekkum et al., 1991; Rowell, 1994).

Yukarıda da belirtildiği gibi çok çeşitli kullanım alanına sahip olan killer değişik bilim dalı otoritelerine göre farklı şekilde tanımlanmaktadır. Jeologlara göre killer 2 mikrondan küçük tane boyutunu ifade etmek için kullanılırken, mühendislere göre, plastiklik ve şişme özelliğine, seramikçilere göre de ateşteki sertleşme özelliğine bağlı olarak tanımlanmaktadır. X-ışını kırınım analizlerinin gelişmesi ile birlikte killer kristalin materyallerin karışımından oluşmuş malzemeler olarak değerlendirilmiştir. Bu bilgilerin ışığı altında 1930'lu yıllarda kil minerali kavramı geliştirilmiştir. Bu kavram kısmen killerin aslında şimdi kil mineralleri diye adlandırılan ve küçük bir grup oluşturan minerallerin bir veya bir kaçının son derece küçük kristalin parçacıklardan oluştuğunu ifade etmektedir. Bu kil mineralleri hemen hemen bütün killerin asıl ögesidir ve onların özelliklerini geniş ölçüde tayin etmektedir.

2.2.1. Kil minerallerinin kimyasal ve mineralojik yapıları

Kil mineralleri silisyum, alüminyum, demir, magnezyum ve çok az miktarlarda başka metalik elementleri içeren kristalize olmuş hidroksi silikatlardır. Monoklin veya triklin şeklinde kristalize olurlar. Kil minerallerinin kimyasal analizleri de bu minerallerin esas itibarıyla SiO_2 , Al_2O_3 ve H_2O 'dan meydana geldiğini ve değişen az miktardaki Fe_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , TiO_2 'den bir veya birkaçını içerdiğini göstermektedir (Çizelge 2.1).

Kil mineralleri yaprakçıklar halinde oluştuklarından dolayı katlı silikatlar veya fillosilikatlar olarak ta adlandırılırlar. Silikat kil minerallerinin bileşimleri çok çeşitlidir. Kil minerallerinin oluşumunda mineral yapıda bir elementin yerini diğer başka bir elementin alması mümkündür. Bu tür değişimlere izomorfik yer değişim adı verilir. İzomorfik değişimler aynı yüklü pozitif iyonlar arasında meydana gelir. Bu yer değişiminde iyon büyüklüğü çoğunlukla yüke tercih edilir. İzomorfik değişimlere bağlı olarak kil minerallerinin kimyasal bileşimleri, özellikle yan maddeler, içerikleri aynı mineral tipinde bile geniş sınırlar içinde değişimler göstermektedir (Çizelge 2.1). Kimyasal bileşimdeki değişimler yapı formüllerinde de görülmektedir (Çizelge 2.2).

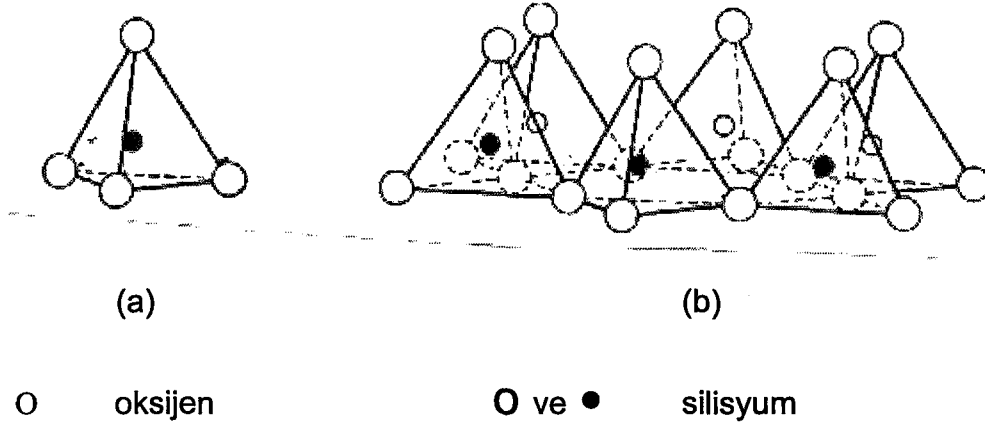
X-ışınları, polarizasyon ve elektron mikroskopu tekniklerinin killere uygulanması ile killerin çeşitli kristal yapılara sahip olduğu ortaya konmuştur. Kil minerallerinin kristal kafesi, sıkı bir şekilde paketlenmiş O ve OH iyonlarının tabakalarından ve bu tabakaların aralarında oksijene oranla küçük Si, Al, Fe ve Mg gibi merkezi katyonlardan oluşmuştur. Merkezi katyonlar O ve OH iyonlarının negatif yüklerini nötrleştirirler. Si gibi küçük iyonlara 4 oksijen iyonu, daha büyük olan Al, Fe ve Mg iyonlarına ise 6 oksijen ya da OH iyonu bağlanmıştır. Oksijen ve hidroksil iyonlarının birbirine bağlanması ile $(\text{SiAl})\text{O}_4$ formülünde bir tetraeder ve $(\text{Al, Mg, Fe})(\text{O, OH})_6$ formülünde bir oktaeder kristal yapı elemanı oluşur (Şekil 2.1.a-Şekil 2.2.a).

Çizelge 2.1. Bazı kil minerallerinin kimyasal bileşimlerinin (% ağırlık) değişim durumları (Newman, 1978)

Kil Mineralleri	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Kaolinitler	45-48	38-40	0-0.2	0-0,3	-	-	-	-
Smektitler	42-55	0-28	0-30	0-0,5	0-3	0-2,5	0-0,5	0-3
Illitler	50-56	18-31	2-5	0-0,8	0-2	1-4	4-7	0-1
Vermikilitler	33-37	7-18	3-12	0-0,6	0-2	20-28	0-2	0-0,4
Kloritler	22-35	12-24	0-15	-	0-2	12-34	0-1	0-1,0

Çizelge 2.2. Bazı kil minerallerinin ortalama yapı formülleri (x=değişebilir katyonlar ekivalan olarak; y=H₂O'ların değişken katılımı; diokt.=dioktaedrik, triokt.=trioktaedrik) (Özbek vd., 1995)

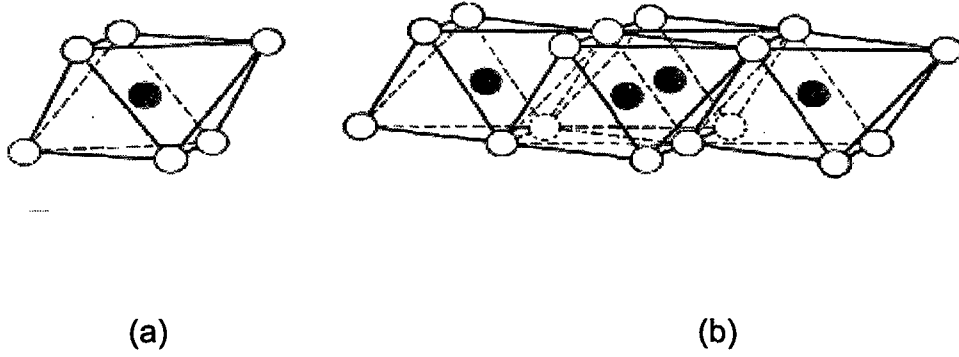
Kil mineralleri	Tabaka arasındaki maddeler	Oktaederin merkez katyonları	Tetraederin merkez katyonları	Anyonlar ve su
Kaolinit	X _{0,04}	(Al _{1,9} Fe ³⁺ _{0,04} Ti _{0,04})	(Si _{1,95} Al _{0,05})	O ₅ (OH) ₄
Halloysit	X _{0,04}	Al _{1,96}	(Si _{1,95} Al _{0,05})	O ₅ (OH) ₄ .H ₂ O
Illit (diokt.)	K _{0,64} X _{0,10}	(Al _{1,46} Fe ³⁺ _{0,21} Fe ²⁺ _{0,08} Mg _{0,28})	(Si _{3,55} Al _{0,45})	O ₁₀ (OH) ₂ .H ₂ O
Vermikilit (triokt.)	X _{0,71}	(Mg _{2,40} Fe ³⁺ _{0,34} Fe ²⁺ _{0,09} Al _{0,14})	(Si _{2,87} Al _{1,13})	O ₁₀ (OH) ₂ .yH ₂ O
Montmorillonit (triokt.)	X _{0,39}	(Al _{1,50} Fe ³⁺ _{0,12} Fe ²⁺ _{0,01} Mg _{0,38})	(Si _{3,9} Al _{0,06})	O ₁₀ (OH) ₂ .yH ₂ O
Klorit	Mg _{1,23} Fe ²⁺ _{0,63} Al _{1,09}	(Mg _{1,62} Fe ²⁺ _{0,90} Fe ³⁺ _{0,22} Al _{0,23})	(Si _{2,62} Al _{1,38})	O ₁₀ (OH) ₈
Paligorskit	X _{0,08}	(Mg _{1,35} Al _{0,46} Fe ³⁺ _{0,24} TiO _{0,33})	Si ₄	O ₁₀ (OH)(OH) ₂ .2H ₂ O



Şekil 2.1. Kristal yapı elemanları

(a) Tek bir tetraeder

(b) Hekzagonal bir ağ oluşturan silisyum tetraeder tabakası (Grim, 1953)



O hidroksil veya oksijen

• Alüminyum, magnezyum, vb

Şekil 2.2. Kristal yapı elemanları

(a) tek bir oktaeder ünitesi

(b) oktaeder ünitelerden oluşan bir tabaka (Grim, 1953)

Her bir tetraeder ünite de 4 oksijen ve oksijen atomlarından eşit uzaklıkta ve merkezde yer alan silisyum atomu bulunmaktadır. Tetraederler, tabanlarında yer alan üç oksijenlerini ortaklaşmak suretiyle hekzagonal bir ağ meydana getirirler (Şekil 2.1.b).

Her bir oktaeder ünite de altı oksijen veya altı hidroksil ve bu atomlardan eşit uzaklıkta ve merkezde alüminyum, demir veya magnezyum atomları bulunmaktadır (Şekil 2.2).

Oktaeder tabaka merkezindeki boşlukların üçte ikisi Al atomları ile doldurulduğunda $Al_2(OH)_6$ şeklinde ifade edilen jibsit yapısı, boşlukların tamamı Mg atomları tarafından doldurulduğunda ise $Mg_3(OH)_6$ şeklinde ifade edilen brusit yapısı meydana gelir. Normal olarak O-O aralığı 2,60 Å ve OH-OH aralığı ise yaklaşık 3 Å'dır. Ancak kil minerallerinin yapı elemanlarındaki OH-OH aralıkları 2,94 Å değerindedir. Bu nedenle oktahedral koordinasyonunda ortada kalan boşluğa ancak 0,61 Å çapında bir iyon yerleşebilmektedir. Kil minerallerinde bir oktaeder ünitenin kalınlığı 5,05 Å'dır.

Tetraeder katlarında bir tetraederin düzlem örgü içindeki üç tane O atomu Si-O-Si köprüleri ile başka tetraederlere bağlandığından bir O atomu aynı zamanda iki tetraedere ait olmaktadır. Dördüncü O atomu Si-O-Al-O köprüsü ile tetraederi oktaedere bağlamaktadır. Silisyum tetraeder levhalarında O-O aralığı 2,55 Å ve oksijenler arasındaki boşluğun büyüklüğü 0,55 Å çapında bir iyonun girebileceği kadardır. Kil minerallerinde bir tetraeder ünitenin kalınlığı 4,93 Å'dır. Kil minerallerinde tetraeder merkezlerinin hepsi atomlar (Si, Al) tarafından doldurulmaktadır. Bazı kil minerallerindeki oktaeder merkezlerinde ise atomlar (Al^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) her üç merkezden ikisi ya da biraz fazlasını doldurmakta ve geri kalan kısım boş kalmaktadır. Bütün oktaeder merkezleri atomlar tarafından doldurulan minerallere üç oktaederli (3/3) mineral denir. Her üç oktaeder merkezinden ikisi doldurulmuş minerallere de iki oktaederli

(2/3) mineral denir. Yaygın kil minerallerinde durum bu iki limit sınır arasında değişmektedir.

Kil minerallerinde tetraeder merkezleri Si^{4+} ile bütün oktaeder merkezleri de Al^{3+} ile doldurulmuş ise üniteler arasındaki elektriksel yük dengelidir. Katlar arasına başka bir katyon bağlanamaz. Kil minerallerinin oluşları esnasında izomorfi kurallarına uygun olarak tetraeder merkezlerindeki bir kısım Si^{4+} yerine daha küçük değerlikli Al^{3+} ve oktaeder merkezlerindeki Al^{3+} yerine de daha küçük değerlikli Mg^{2+} girerse üniteler arasında (elektron fazlalığı nedeniyle) negatif yük artışı meydana gelir. Bu takdirde ortamda bulunan katyonlardan negatif yüke eşdeğer bir kısmı üniteler arasına bağlanarak sistemin elektronötrallitesini sağlar. Yapıdaki bu tip iyonlara katlar arası iyonlar denir.

Kil minerallerinin oktaeder katlarında bazan pozitif yük fazlalığına da rastlanır. Bunun nedeni iki oktaederli minerallerde boş kalması gerekli oktaeder merkezlerinden bir kısmının atomlar tarafından doldurulması, ya da trioktaederli minerallerde görüldüğü gibi oktaeder merkezlerindeki Mg^{2+} ve Fe^{2+} yerine Al^{3+} girmesidir. Bu takdirde oktaeder katında meydana gelen pozitif yük artışı tetraeder katlarındaki negatif yükler ve ya üniteler arasına negatif yüklü iyonların bağlanmalarıyla nötralize edilir.

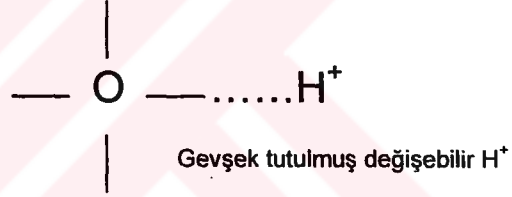
Bu yapı elemanlarının çeşitli kombinasyonları çeşitli killerin oluşmasına neden olmaktadır. Kil minerallerinin kristal örgülerinde kovalent bağlar yanında, elektro kovalent ve iyonik (ekstrovalent) bağlar da vardır. Kil minerallerinin yaprakçık şeklinde bulunmaları katlı kristal örgülerinden kaynaklanmaktadır. Yaprakçıkların çapı çoğunlukla 2 μm den küçüktür, kalınlığı ise 0,002-0,050 μm kadardır.

2.2.2. Kil minerallerinin elektrik yüklerinin kaynakları

2.2.2.1. Hidroksil grubunun açığa çıkması

Bütün silikat killlerinde kenarların kırılması nedeniyle hidroksil grupları açığa çıkar. Bu hidroksiller, alüminyum oktaederdeki alüminyum atomuna bağlıdır. Hidroksillerin hidrojenlerinin ayrışması sonucunda kolloidal yüzeyde oksijen tarafından taşınan negatif bir alan meydana gelir. Gevşek bir şekilde bağlı bulunan hidrojen, diğer metalik iyonlarla kolayca yer değiştirebilecek durumdadır. Bu durum aşağıda basit bir şekilde açıklanmaktadır.

Oksijenin bir valansı kristalin içindeki alüminyuma bağlı bulunmakta, diğeri açıkta kalmaktadır.



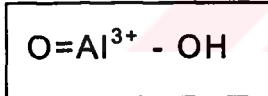
Negatif elektrik yüklü kristal yüzeyi

Bu gruplardan çok fazla miktarda bulunması, kil tanelerine büyük bir elektronegatiflik kazandırmaktadır. Bunun sonucu olarak bu taneler hidrojen iyonları ve bu hidrojenlerle yer değiştirmiş bulunan diğer katyonlarla çevrilidir. Bu olay iki katlı üniteye (1:1) sahip olan killerin adsorpsiyon kapasitelerini büyük ölçüde etkilemektedir. Üç katlı üniteye (2:1) sahip olan killerde ise, kırılan kristal kenarlarında açığa çıkan ve H^+ iyonları ayrılabilen OH^- köklerinin oldukça etkili olduğu bilinen bir gerçektir (iki katlı ve üç katlı ünite tanımları için Bölüm 2.3.2 ve 2.3.3'e bakınız).

2.2.2.2. İyonik yer değiştirme

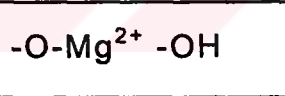
Kil kristalleri tarafından taşınan negatif yüklerin diğer bir kaynağı kristal yapı içerisinde, bir atomun yerine başka bir atomun geçmesi ile ortaya çıkar. Bu şekilde atomlar arasındaki bu yer değiştirme olayına izomorfi denir. İzomorfiye bağlı olarak kil minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Kil minerallerindeki kristal yapı içerisinde, bir iyonun yerini düşük değerlikli diğer bir iyonun alması ile artan negatif yükler oluşmaktadır. Örneğin 2:1 yapıli killerden montmorillonitlerde, alüminyum levhalarındaki bazı alüminyum iyonlarının yerini, magnezyum iyonları almıştır. Üç değerlikli alüminyumun yerine iki değerlikli magnezyumun geçmesi ile doyurulamayan bir negatif yük açıkta kalmaktadır. Bu durum aşağıdaki şekilde açıklanabilir.

Alüminyum tabakası
(iyon değişimi yok)



Fazla yük yok

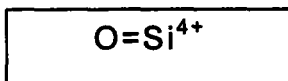
Alüminyum tabakası
(Alüminyumun yerini magnezyum almış)



Fazla 1 negatif yük

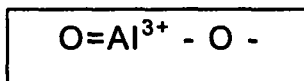
Aynı durum baydelit (beidellit) ve illit gibi kil minerallerinde de silis levhalarında silisyum atomları yerine Al atomlarının geçmesi halinde ortaya çıkar.

Silisyum tabakası
(iyon değişimi yok)



Fazla yük yok

Silisyum tabakası
(Si yerine Al geçmiş)



Fazla bir negatif yük

2:1 tipi kristal yapıya sahip kil minerallerinin adsorpsiyon yetenekleri çoğunlukla, yukarıda açıklanmış bulunan, iyonik yer değiştirme olayı ile kazanılmaktadır. Bütün silikat kil mineralleri iyonik yer değiştirme gösterirler. İyonlardan birinin yerini, değişik değerlikli diğer bir iyonun alması alüminyum ve silisyum tabakalarının her birinde veya her ikisinde birden meydana gelmiş olabilir. Montmorillonit tipi minerallerde iyonik yer değiştirmenin büyük bir kısmı alüminyum tabakasında meydana gelmektedir. Silisyum tabakasında da iyonik yer değiştirme olmaktadır. Ancak bunun miktarı çok azdır. Alüminyum ve magnezyum iyonlarına ek olarak demir, mangan ve diğer iyonlar da bazı minerallerin kristal yapılarına aynı şekilde girebilmektedir.

2.2.3. Katyon değişim kapasiteleri

Kil mineralleri oldukça esnektir ve suda genişleme özelliği gösterirler. İyon değiştirme, özellikle katyon değiştirme kapasiteleri yüksektir ve çeşitlerine göre değişir. Katyon değişim kapasitesi (KDK), mineralin değişim komplekslerindeki negatif elektriki yükleri nötralize eden, kolaylıkla değişebilir durumda bulunan katyonların toplam miktarını gösterir ve 100 gram kuru kilde miliekivalan olarak ifade edilir. Kil minerallerindeki negatif yükler:

- a) İzomorf yer değiştirmelerden,
- b) minerallerin kenarlarındaki ve dış yüzeylerindeki kırılmış bağlantılardan,
- c) yüzeydeki hidroksil gruplarının ayrışmasından oluşur.

Katyon değişimini etkileyen etmenlerin çokluğundan dolayı tek bir kapasite değerine sahip hiçbir kil mineral grubu yoktur, ancak her bir gruba ait bir kapasite aralığı vardır (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Bazı kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri (Grim, 1953)

Kil mineralleri	Katyon Değişim Kapasitesi, meq/100 g
Kaolinit	3-15
Halloysit	5-50
Montmorillonit	80-150
Vermikulit	100-150
Illit	10-40
Klorit	10-40

Kaolinit kil mineralinde izomorfik yer değişim fazla olmadığından katyon değişim kapasitesi düşüktür. Bu düşük kapasitenin bir kısmı dış yüzeylerdeki tetraederlerde Si^{4+} yerine Al^{3+} girmesiyle, bir kısımda değişken yüklerce sağlanır. Vermikulit ve montmorillonit kil minerallerindeki yüksek katyon değişim kapasitesinin nedeni ise, negatif kalıcı yüklerin fazla olmasındandır. Illit kil mineralinde ise kalıcı yükler montmorillonit kil mineralinden fazla olmasına rağmen katyon değişim kapasitesinin bu mineralin katyon değişim kapasitesinden düşük olması katlar arasının açılmamasından kaynaklanmaktadır. Aynı durum klorit kil minerali içinde geçerlidir. Genel olarak kil minerallerinin tanecik boyutlarının küçülmesiyle katyon değişim kapasitesinde artış olur. Bu durum, parçalanıp ufalanma sırasında yüzey alanlarının artması, katlar arasının açılması ve kırılma yüklerinin artması ile açıklanır.

2.2.4. Silikat killerin fiziksel özellikleri

Kil minerallerinin katyon ve anyon değiştirme özelliklerinin yanında, pratik ve teknik yönden önemli olan bazı özellikleri de vardır. Bu özellikler; plastiklik, kohezyon, çatlama, şişme, kümeleşme ve dağılma gibi önemli yüzey

olaylarıdır ve bunların miktar ve etkileri, killerin miktarları ve sahip oldukları iç yüzeylerin doğasına bağlıdır.

Plastiklik: Kil minerallerinin su alma, istenilen bir şekle dönüştürülebilen bir kitle oluşturma ve şekil değiştirmeye neden olan etmen ortadan kalktığı anda var olan şekli koruma özelliği olarak tanımlanmaktadır. Bu özellik, killerin levhalar halinde bulunmasından ve bu levhalar arasına suyun girmesinden kaynaklanmaktadır. Levhalar birbirleri üzerinde, bir cama dökülen suyun üzerine konulan cam lamelin kaymasına benzer bir şekilde kayarak hareket ederler. Fazla su tutma kapasitesi olan silikat killeri, fazla plastiklik gösterirler. Bu nedenle montmorillonit kil minerali, kaolinit kil mineraline oranla daha plastik bir kildir.

Çatlama ve kohezyon: Plastiklik ile ilgili karakteristiklerdendir. Kil jelinin içerdiği su miktarı azalırken çatlaklar meydana gelir ve yapısal şekiller oluşur. Kil kütlesini parçalara ayıran çatlamlar, parçacıkların kohezyonunu izler. Kil parçacıklarının bu eğilimi, parçacıkların arasında bulunan su moleküllerinin çıkması sonucunda parçacıkların karşılıklı çekilmelerinden doğar. Kuruyan kilin hacmi küçülür ve çatlaklar genişler. Kil mineralleri içinde çatlama özelliği yüksek olan kil montmorillonittir.

Şişme: Silikat killerinin önemli fiziksel özellikleri, kristal ünitelerinin arasına suyun girmesiyle şişme eğilimi göstermeleridir. Şişme özelliği kil mineralinin kristal yapısına bağlı olarak değişen bir özelliktir ve bu özellik daha çok genişleyen kristal yapıya sahip kil minerallerine özgüdür. Genişleyen kristal yapısından dolayı montmorillonit en fazla şişen kil mineralidir. Buna karşılık genişlemeyen kristal yapıya sahip olan kaolinit, hemen hemen şişmez, illit ise kaolinit ile montmorillonit arasında yer alır.

Kümeleşme: Süspansiyon halinde bulunan bir maddenin çökmesi durumunu ifade eden küme oluşumu killerin, önemli bir fiziksel özelliğidir. Bir

kil süspansiyonuna çökmeyi kolaylaştırıcı bir madde ilave edildiği zaman küme oluşumu gerçekleşir. Küçük kil parçacıkları hemen kümeler halinde birleşmeye başlar, birleştikçe ağırlıkları artar ve bulundukları kabın dibine çökerek üst taraftaki sıvının berraklaşmasını sağlarlar. Bu olaya meydana gelen kümelerin şekilleri dolayısıyla yumaklaşma adı da verilir.

Şişme, çatlama, kohezyon ve plastiklik özellikleri birbirleri ile yakından ilişkilidirler. Bu özellikler kilin karakteristik yapı tiplerinin doğmasına neden olmaktadır.

2.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil mineralleri yapı ve bileşimlerine göre sınıflandırılabilir. Sıkça kullanılan ilk sınıflandırma amorf ve kristalin kil mineralleri olmak üzere iki gruba ayrılarak yapılır (Çizelge 2.4). Kristalin kil mineralleri, hemen hemen bütün kil materyallerinin esas ögeleri olduklarından daha önemlidirler. Kristalin kil mineralleri de tetraeder ve oktaeder kristal ünitelerinin düzenlenme sırasına göre 4 gruba ayrılmaktadır (Grim, 1953; Brindley and Brown, 1961; Akalan, 1977; Velde, 1992; Rowell, 1994).

Çizelge 2.4. Yapılarına göre kil minerallerinin sınıflandırılması (Grim, 1953)

I. Amorf yapılı kil mineralleri

Allofan grubu mineraller

II. Kristalin yapıya sahip kil mineralleri

1. İki katlı üniteye sahip olanlar (1:1)

a- Kaolinit $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

b- Halloysit $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_{16}$

2. Üç katlı üniteye sahip olanlar (2:1)

a- Genişleyen yapılı (simektit)

a₁- Montmorillonit $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O}$

a₂- Vermikulit

b-Genişlemeyen yapılı

b₁- Illit $(\text{OH})_4\text{K}_y(\text{Al}_4\text{Fe}_4\text{Mg}_4\text{Mg}_6)(\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y)\text{O}_{20}$

3. Düzenli karışık katlı olanlar

Klorit

4. Zincir yapılı olanlar

a- Attapulgit

b- Sepiolit

c- Paligorskit

2.3.1. Allofan

Allofanlar sekonder alüminyum silikatlardır ve Si/Al mol oranı 0,5-1,0 arasındadır. Allofanlar içerisi boş kürecik şeklindedirler.

Allofan grubu kil mineralleri amorf doğadadırlar ve silisyum tetraederleri ile diğer metalik iyon tetraedrelerinin gelişigüzel ve simetrik olmayan bir şekilde dizilmeleri sonucu oluşmaktadırlar. Silisyum tetraedreleri, alüminyum oktaedreleri veya arasıra fosfat tetraedreleri gibi diğer üniteler tamamen gelişigüzel bir şekilde dizilmişlerdir.

Allofan grubu kil mineralleri üzerinde yapılan çalışmaların yetersiz olmasından dolayı, yapılarındaki farklılıklar bilinmemektedir.

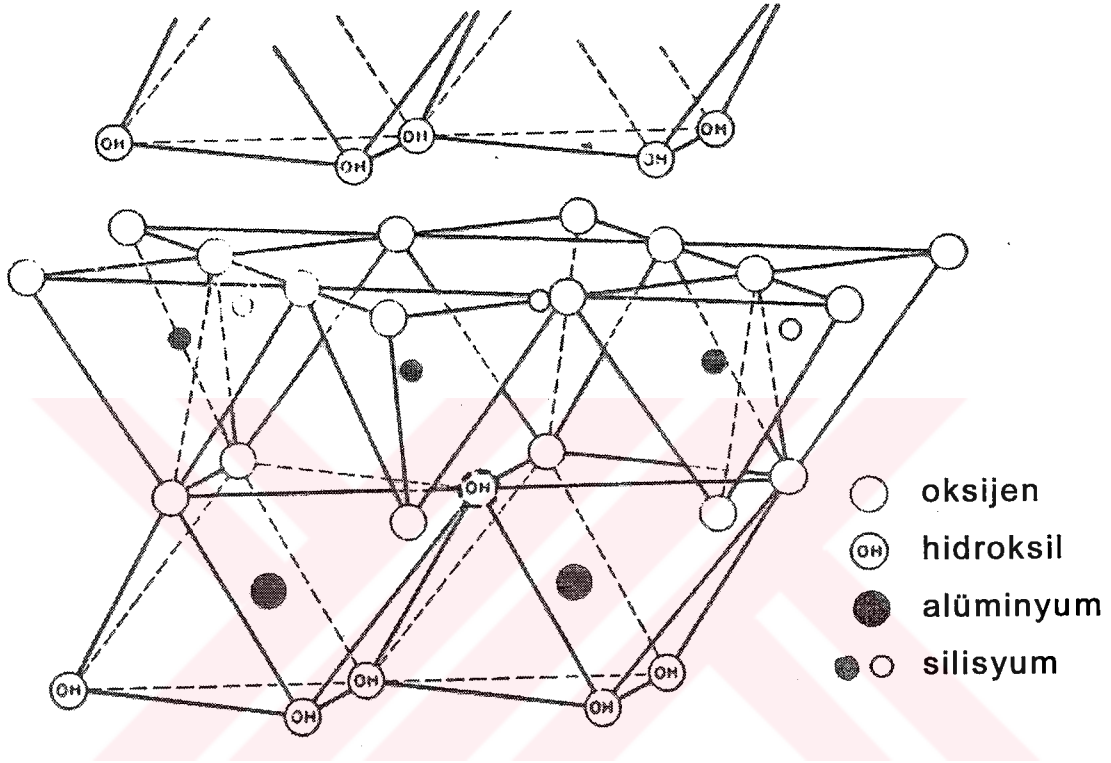
2.3.2. İki katlı kristal üniteye sahip kil mineralleri (1:1)

İki katlı kristal üniteye sahip olan kil mineralleri arasında en yaygın olanı kaolinit ve halloysit mineralleridir. Nakrit ve üç oktaederli serpantinlere $[Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8]$ nadiren rastlanır.

2.3.2.1. Kaolinit kil mineralleri

Kaolinit kili bir silisyum ve bir alüminyum tabakasının üst üste gelmesi ve oktaeder hidroksitleri ve tetraeder oksijenlerinden bir sıranın ortaklaşarak bağlanmaları ile oluşan 1:1'lik kristal ünitelerin üst üste dizilmesi ile tamamlanmaktadırlar (Şekil 2.3). Üstüste gelen üniteler birbirleri ile karşılıklı gelen hidroksil ve oksijenleri, hidrojen aracılığı ile oldukça sıkı bir şekilde bağlarlar. Bu nedenle kaolinitlerde dar ve nispeten sıkı olan üniteler arası esnek değildir. Üniteler arası boşluğa su ve iyonlar girememektedir.

Buna bağlı olarak etkili yüzey yalnızca dış yüzeylerden oluşmaktadır. Bundan dolayı da katyon adsorpsiyon güçleri oldukça düşüktür.

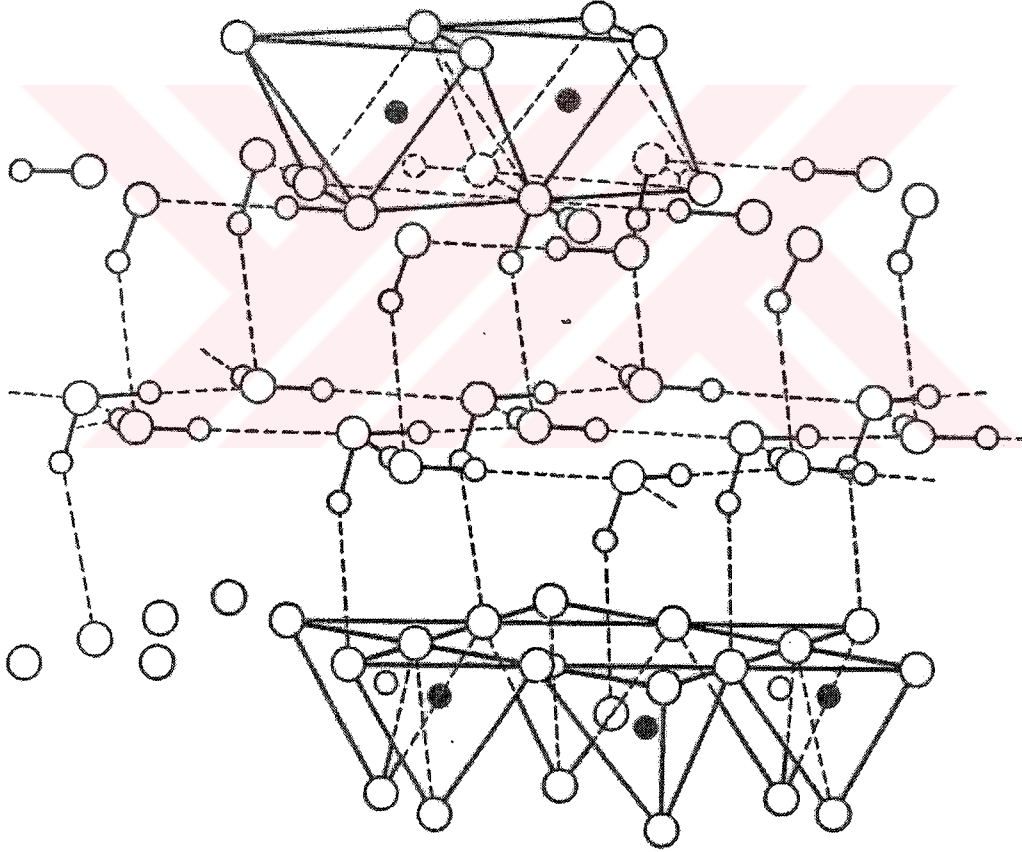


Şekil 2.3. Kaolinit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953)

Kaolinit killeri, sıkı yapılarından dolayı altıgen şekilli oldukça büyük kristaller oluştururlar. Ortalama büyüklükleri 0,2-2 mikron arasındadır. Kristal yapılarının özelliğinden dolayı plastiklik, kohezyon, adhezyon, şişme ve çatlama özellikleri diğer silikat killlerine oranla daha zayıftır. Teorik olarak bileşiminde % 46,54 SiO_2 , % 39,5 Al_2O_3 , % 13,96 H_2O içermektedir. Kristal ünitelerdeki atomik yükler denge halindedir. Yapı formülü $(\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$ olarak gösterilir. Bir kristal ünitenin kalınlığı 7,2 Å'dır. Kaolinit killeri porselen, çini ve seramik yapımında kullanıldıkları gibi kağıt endüstrisinde de dolgu ve kaplama materyali olarak kullanılmaktadırlar (Grim, 1953; Rowell, 1994) .

b) Halloysit kil mineralleri

Halloysit, kaolinit kil mineralinin katmanları arasına bir kat su molekülünün girmesi ile oluşur ve katmanlar arası uzaklık değeri 7,2 Å değerinden 10,1 Å değerine çıkar. Yapı formülü $(OH)_8Al_4Si_4O_{20} \cdot 4H_2O$ şeklindedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Halloysit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953)

2.3.3. Üç katlı kristal üniteye sahip kil mineralleri (2:1)

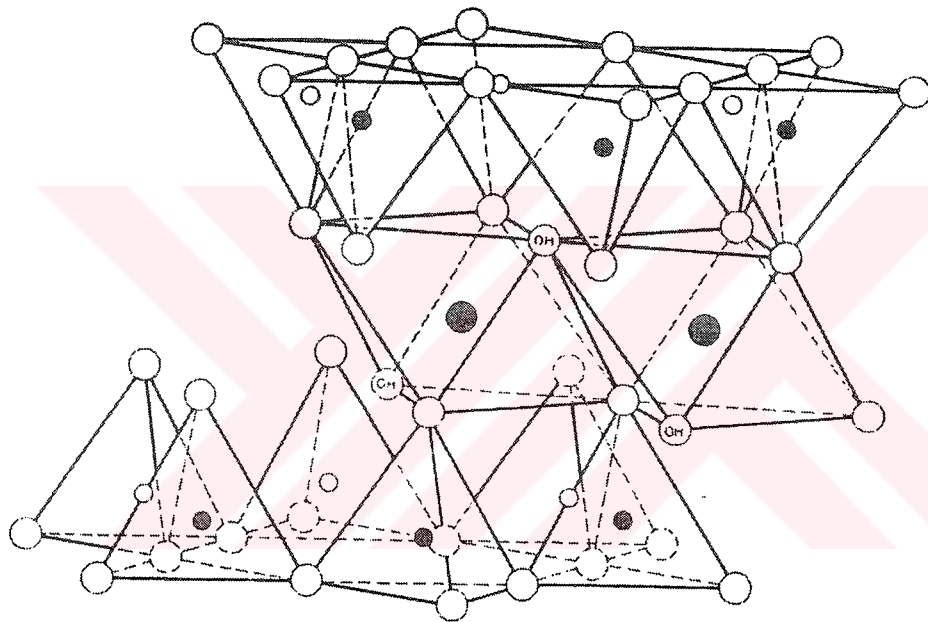
Üç katlı kristal üniteye sahip kil mineralleri, izomorf yerdeğişimin şekli ve kapsamı ile tabakalar arası iyonların durumuna göre birbirinden ayırt edilirler. Kimyasal bileşim, negatif yükün yüksekliği ve şişebilme derecesi birbirinden farklıdır.

2.3.3.1. Montmorillonit grubu mineraller

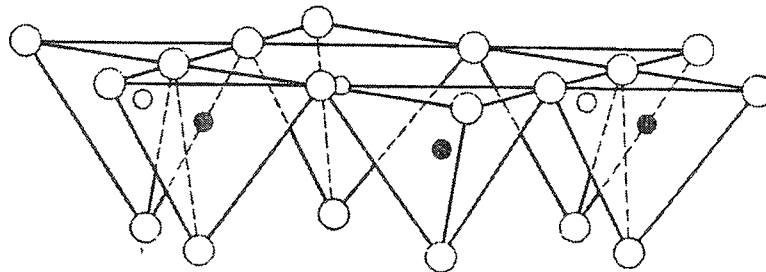
Montmorillonit grubu; montmorillonit, baydelit (beidellit), nontronit ve saponit kil minerallerini kapsar. Montmorillonit tipi kil mineralleri iki tetraeder silisyum tabakası arasına yerleşmiş bir oktaeder alüminyum tabakasının oluşturduğu 2:1 kristal ünitelerinin üst üste dizilmesi ve birbirleri ile gevşek O-O köprüleri ile bağlanması sonucu meydana gelmektedir (Şekil 2.5). Kristal üniteleri birbirine bağlayan O-O köprüleri çok zayıf olduğundan su molekülleri ve iyonlar bu aralıklara kolayca girebilmekte ve aralığın genişlemesine neden olmaktadır. Genişlemenin boyutu, tabaka yükü ve bağıl su buharı basıncından başka, tabakalar arası katyonların cinsine bağlıdır. Yapıda bulunan değişebilir katyonlar çoğunlukla doğal suyun yaygın katyonları olan Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ dır. İki tabaka arasındaki uzaklık montmorillonit tipi killerde 9,6 Å değerindedir. Tabakalar arasındaki değişebilir katyon Na^+ olduğunda katmanlar arasında yaklaşık 2,5 Å kalınlığında bir su tabakası bulunur ve katmanlar arası uzaklık değeri 12,5 Å civarındadır. Değişebilir katyon Ca^{2+} olduğunda montmorillonit iki tabaka su tutar ve katmanlar arası uzaklık 14,5-15,5 Å aralığında bir değere sahiptir. Kristal üniteler arasına suyun girmesi ile montmorillonitler şişer, su kili terkedince büzülür. Suyun üniteler arasında dağılması montmorillonite yüksek bir plastiklik özelliği kazandırır. Diğer taraftan montmorillonit tipi killer yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir (Bkz Çizelge 2.3) (Grim, 1953).

Montmorillonit tipi kil minerallerinin yüksek katyon yerdeğişim kapasitesi ve hidratasyon (şişme) özelliği tabakalı kil üretiminin temelini oluşturmaktadır.

Montmorillonit kil mineralleri ekonomik olarak önemli bir yeri olan bentonitlerin ana mineralleridir ve çok yönlü olarak kullanılmaktadırlar (adsorbent, yapıştırıcı, derin sondalarda temizleyici gibi) (Özbek vd.,1995).



Değişebilir katyonlar
 nH_2O



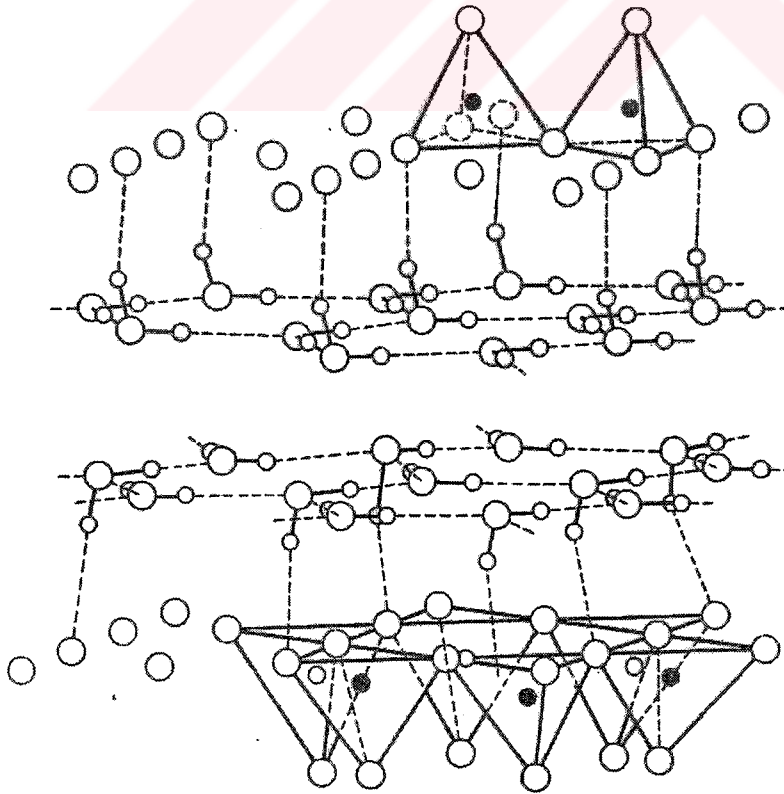
○ oksijen ⊕ hidroksil ● alüminyum, demir, magnezyum
○ ● silisyum

Şekil 2.5. Montmorillonit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953)

2.3.3.2. Vermikulit kil mineralleri

Vermikulit kil mineralleri (Şekil 2.6) yeşil kahve renkli, genişleyebilen üç tabakalı kil mineralleri olup, birbirinden 4,98 Å'luk iki sıra su molekülü ile ayrılmış olan trioktahedral mika ve talk katmanlarının üst üste dizilmesi ile oluşmuşlardır. Tabakalar arasındaki su molekülleri silikat tabakalarındaki oksijen iyonları gibi altılı halka şeklinde düzenlenmişlerdir ve hem kendi aralarında hem de silikat tabakasının oksijeni ile hidrojen köprüleri sayesinde bağlanmışlardır. H₂O altılı halkası içinde tabakalar arası katyonlar yerleşmiştir. Vermikulitler çoğunlukla biyotitten oluştuklarından, negatif tabaka yükleri tetraedrik alüminyumdan gelmektedir.

Vermikulitler ısıtıldıkları zaman hacimlerinin birkaç katı yapraklar halinde büyürler ve bu durumda izolasyon ve paketleme malzemesi olarak kullanılırlar (Rowell, 1994).



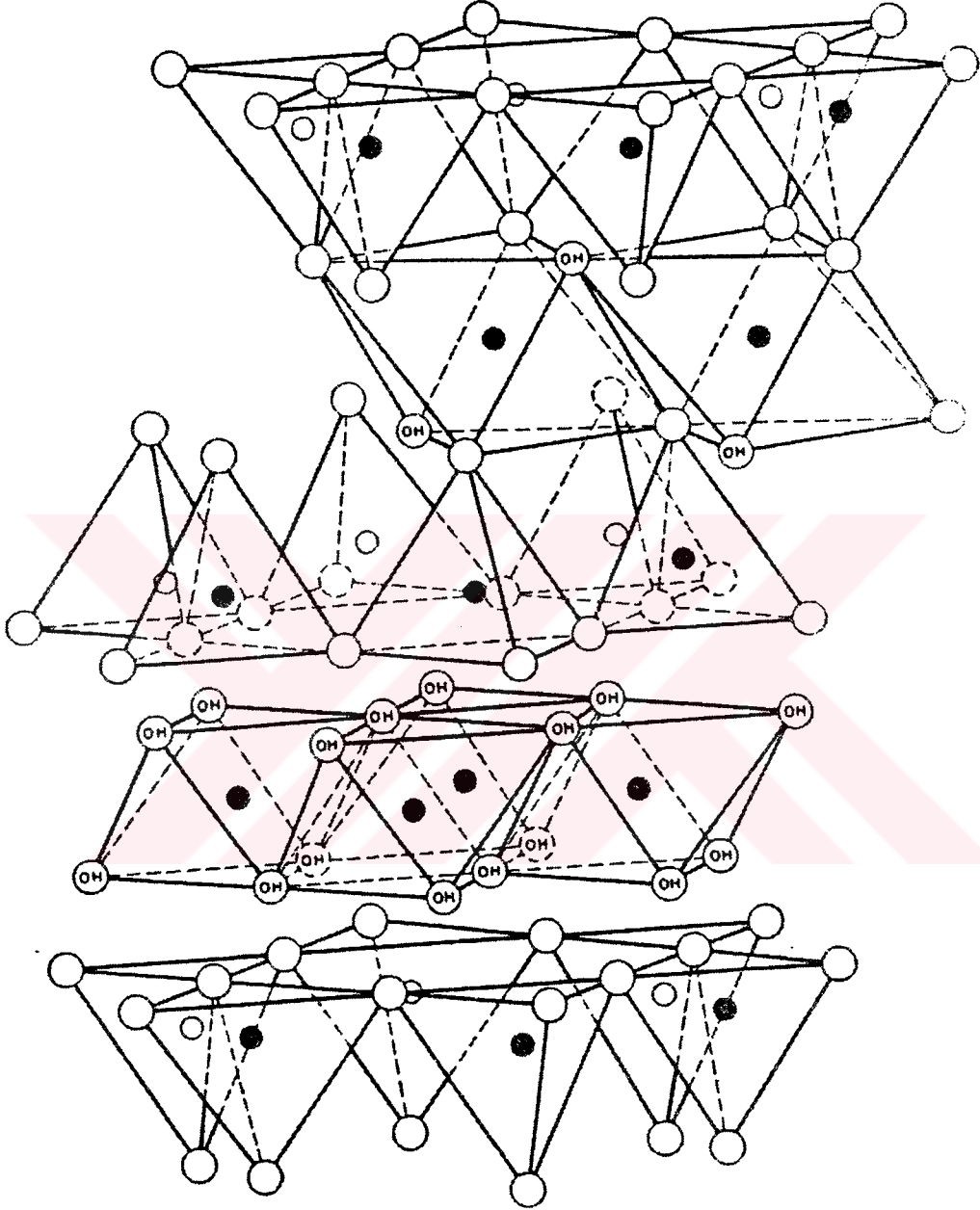
Şekil 2.6. Vermikulit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953)

2.3.3.3. İllit kil mineralleri

2:1'lik genişlemeyen kristal yapıya sahip, hidros mika tipi kil minerallerini temsil eden mineraldir. Kristal yapısının montmorillonitten farkı, Si atomlarının % 15'nin yerine Al atomlarının geçmesiyle ortaya çıkan negatif yükün K^+ atomları tarafından doyurulmasıdır. Üniteler arasına yerleşen K^+ atomlarının bağlayıcı etkisi nedeniyle illit minerallerinde kristal üniteleri arasındaki uzaklık sabit ve 10 Å değerindedir. Kristal üniteleri montmorillonit kil mineralinde olduğu gibi iki silisyum tetraeder tabakası arasına bir oktahedral tabakanın yerleşmesi ile oluşmuştur. Yapı formülü $(OH)_4 K_y(Al_4Fe_4Mg_4Mg_6)(Si_{8-y}Al_y)O_{20}$ şeklinde ifade edilir. Teorik olarak kimyasal bileşimi % 11,8 K_2O , % 45,2 SiO_2 , % 38,5 Al_2O_3 , % 4,5 H_2O 'dan oluşmaktadır (Grim, 1953).

2.3.4. Karışık katlı kil mineralleri

Karışık katlı mineraller arasında en yaygın olanı kloritlerdir. Klorit grubu minerallerin çoğu yeşil renklidir. Klorit mineralleri birbirini takip eden brüst benzeri ve mika benzeri minerallerin üst üste dizilmesinden meydana gelmişlerdir (Şekil 2.7). Primer kloritler daha çok metamorfitletler arasında klorit levhaları halinde meydana gelir. Suda açılma özelliği göstermezler, katmanlar arası uzaklık değeri 14 Å dur. Kloritlerde tetraeder katlarında Si^{4+} yerine kısmen Al^{3+} , üç oktaederli oktaeder katlarının çoğunda Mg^{2+} yerine kısmen Al^{3+} ve kısmende Fe^{3+} girmiştir. Bu nedenle tetraeder katları negatif, oktaeder katları pozitif yüklüdür. Katların toplam yükü negatiftir. Bu yükler pozitif yüklü Brüst $[Mg_3(OH)_6]$ yapısındaki bir katın katlar arasına girmesi ile giderilmiştir. Brüstte $OH/Mg < 2$ dir. İki brüst-benzeri ve iki mika benzeri levha bir kristal üniteyi oluşturur. Mika benzeri levhanın genel yapısı $(OH)_4 (SiAl)_8(MgFe)_6O_{20}$, brüst benzeri tabakanın genel yapısı $(MgAl)_6O_{20}$ şeklindedir (Grim, 1953; Akalan, 1977; Velde, 1992).



Şekil 2.7. Klorit kil mineralinin kristal yapısı (Grim, 1953)

2.4. Tabakalı Kil Üretimi

Smektit tipi killeri negatif tabaka yüklü bileşiklerdir. Yük dengesi Na^+ veya Ca^{2+} gibi tabakalar arasındaki katyonlarla sağlanır. Polar çözücülerde tabakalar şişer ve tabakalar arasındaki katyonlar değişebilir hale gelir. Smektit kiline ait olan bu özellik tabakalandırmanın esasını oluşturur ve tabakalı killeri, tabakalar arasındaki değişebilir katyonlarla hacimli katyonik türlerin iyon değişimi ile üretilir. Yüksek yüklü katyonlarla bu katyonların karşılıklı yer değişimi ile önemli iç mikro gözenek hacmine sahip malzemeler elde edilir. Araya yerleştirilen büyük katyonlar kurutma ve kalsinasyon esnasında yapı çökmesini önler. Kararlı bir yapı, hidroksit katman açıcıların kararlı oksitlere dönüşmesi ve dikkatli dehidratasyonla olur. Gözenek yapısı iyileştirilmiş bu sistemlerde, gözenek büyüklüğü, tabakalar arasına yerleştirilen katman açıcılar arasındaki uzaklık ve katman açıcıların boyutuyla belirlenir. Gözenek yapısı iyileştirilmiş killeri zeolitlerin gözenek dağılımına benzer gözenek dağılımı gösterirler. Bu nedenle zeolitleri tamamlayıcı yeni bir malzeme sınıfıdır (Occelli et al., 1983; Figueras, 1988; Doff et al., 1988; Bekkum et al., 1991; Clearfield et al., 1991; Yamanaka et al., 1992; Chen et al., 1995; Cheng et al., 1996; Sychev et al., 1997).

2.4.1. Üretim prensipleri

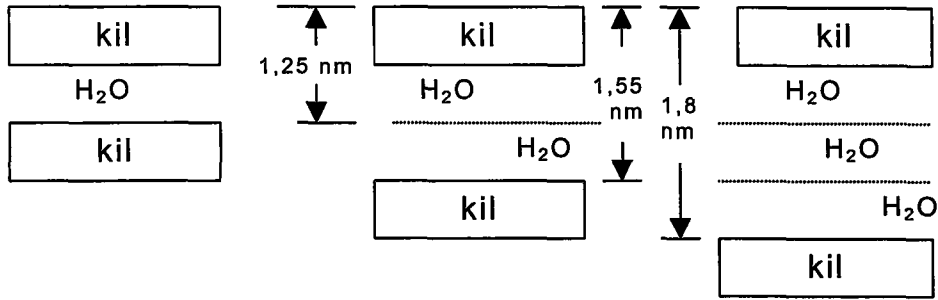
Tabakalı kil üretiminin temeli, silikat tabakaları arasına katman açıcının yerleştirilmesiyle yapıdaki gözenekliliğin iyileştirilmesi prensibine dayanır. 2:1'lik kristal üniteye sahip smektit kil minarellerindeki kristal ünitelerin birbirlerine bağlanan O-O köprüleri çok zayıf olduğundan kolaylıkla kırılmakta ve bu aralığa su molekülleri veya iyonlar girerek aralığın genişlemesine sebep olmaktadır. Bu yöntem ile istenilen gözenek boyutuna sahip tabakalı kil üretilirken seçilen katman açıcı aracılığı ile gözenek boyutu kontrol altında tutulur.

2.4.2. Kil mineralinin seçimi

Tabakalı kil üretimi için seçilen kil mineralinin, yapısına yabancı iyon veya molekülleri alabilmesi ve bunun sonucu olarak katmanlar arası uzaklığın artırılması için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir.

- Yapısında katyon değişimini gerçekleştirebilecek kadar yüksek bir katyon yer değişim kapasitesine sahip olması
- Genişleyen bir kafes yapısı
- Şişme özelliğinin olması
- Yapısında deformasyonun olmaması (katman sertliği)

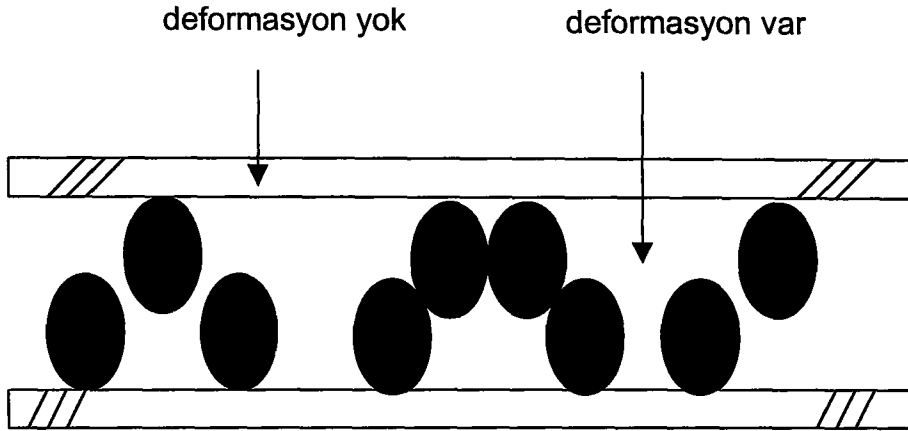
Tabakalar arası tabakalandırılmış killerin üretimi smektitlere özgü bir özellik olan şişme olayına dayanır. Şişme, bu yapılardaki paralel tabakaların birbirine elektrostatik güçlerle bağlı olmasından dolayı mümkündür ve tabakalar arasındaki polar türlerin direnciyle yapı genişleyebilir. Tabakalar arasındaki katyonların hidratasyonu ile oluşan şişme tersinir bir süreçtir ve hidratlaşan katyonun hacminin büyümesiyle kafes yapısı 001 yönünde genişler. Artan sıcaklıklardaki (300°C-400°C) dehidratasyonla sürecin tersinirliği nedeniyle kafes yapısı önceki değerine döner ve büzülür. Bu problem tabakalar arasına yerleştirilen büyük boyutlu ve ısıya dayanıklı katman açıcıların yerleştirilmesi ile giderilir.



Şekil 2.8. Montmorillonit kil mineralinin hidratasyon özelliği (Bekkum et al., 1991)

Montmorillonit tipi killer şişme özelliği, genişleyen kafes yapısı, yüksek iyon değişim kapasitesi ve katman sertliği özelliklerinden dolayı tabakalı kil üretiminde kullanılmaktadırlar. Üretim, seçilen mineralin yapısında mevcut olan Na^+ ve Ca^{2+} gibi küçük iyonların uygun şartlarda daha büyük boyutlu katman açıcı ile yer değiştirmesi prensibine dayanmaktadır. Bu iyon değişim işlemi sonucu istenilen gözenek yapısına sahip ürünün üretimi için başlangıç kil mineralinin katyon değişim kapasitesinin yeterli düzeyde yüksek olması gerekmektedir. Montmorillonit kil mineralinin katyon yerdeğişim kapasitesi 80-150 meq/100 g gibi yüksek bir değerdedir (Çizelge 2.3) (Grim, 1953).

Kilin şişme özelliği tersinir bir olaydır. Tabakalar arasına yerleştirilen büyük iyonlar yardımı ile tabakalar arası uzaklık artırılırken bu tersinirlik de azalma gösterir. Diğer taraftan sürekli gözenekliliğin sağlanması için katman açıcının yapıya sabitlenmesi üretim aşamalarından biridir. Isıl işlem yardımı ile katman açıcı yapıya bağlanarak sürekli gözeneklilik elde edilirken aynı zamanda malzemenin ısıl dayanıklı forma dönüşümü de sağlanmaktadır. Isıl işlem esnasında katman açıcıda bulunan yapı suları ve benzeri uçucu gurupların uzaklaşması ile katmanlar arası boşlukta bir miktar azalma gözlenir, buna ilave olarak katman açıcının eninde de bir daralma söz konusudur, dolayısıyla malzemenin mikro gözenekliliğinde iyileşme kaybolmaktadır. Kullanılan kil mineralinin katman sertliği, üretim ve ısıl işlem esnasında yapı (katman) deformasyonunu önler (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Tabakalı kil üretiminde katman deformasyonunun etkisi

2.4.3. Katman açıcı

Tabakalı kil üretiminde kilin doğal katmanları arasına yerleştirilen yabancı iyon veya moleküle katman açıcı eleman (pillar agent) denir. Prensipde katmanlar arasına girebilen pozitif yüklü her şey katman açıcı olarak kullanılabilir. Ancak katman açıcı eleman, malzemenin ısı dayanıklılığı ve istenilen gözenek yapısına ulaşabilmek için uygun boyuta sahip olması gibi kriterler göz önünde bulundurularak seçilmelidir. Tabakalı killer bir çok endüstriyel katalizörlerin temelini oluşturan zeolitleri tamamlayıcı oldukları için en az 0,8 nm boyutundan daha büyük olmalıdır. Tabakalı kil üretiminde kullanılan katman açıcılar aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Bekkum et al., 1991).

1. Organik katman açıcılar: Alkil amonyum iyonlarının değişik alkil zincir uzunlukları ile çift halkalı amin katyonları ilk çalışılan açıcıdır. Organik katman açıcılarla tabakalandırılmış killer, kilin yük yoğunluğu ve molekülün zincir uzunluğuna bağlı levhalar arası hacme sahiptir. Bu tür

malzemeler şişme eğilimi göstererek organik çözücülerini adsorplarlar. Bu ürünlerin en büyük eksiklikleri ısı kararlılığının bulunmamasıdır.

2. Metal katyonu: Çok sayıda geçiş metali iyon kompleksi smektit yüzeyi tarafından adsorplanıp katmanlar arasında mikro gözeneklilik oluşturur. Ancak kompleks boyutunun 1,0 nm gibi küçük değerlerde olması nedeniyle bu tür malzemeler moleküler destek görevi yapmaktadır. Bu tür malzemelerin de en büyük eksiklikleri ısı kararlılığının bulunmamasıdır. Suyun elementlerine ayrışması gibi laboratuvar boyutta fotokimyasal katalizör olarak uygulamaları vardır.
3. Poliokzi katyonlar : Katyonlar titrasyon yöntemi ile çözelti içerisinde veya katyon yer değiştirme yöntemi ile kil mineralinin katmanları arası boşluğunda hazırlanır. Titrasyon yöntemi, katyonun tipini belirleme kolaylığı sağladığı için tercih edilmektedir. En çok kullanılan poliokzi katyonlar Al, Fe, Zr, Cr, Bi, Ti ve Si bileşikleridir.
4. Organo metalik katman açıcılar: Üretim organo metalik kompleksin katmanlar arası boşluğa adsorplanması ve burada kontrollü hidrolizidir. Bu yöntem ile elde edilen malzeme katalitik özelliklere sahiptir.
5. Metal bulutu katyonlar: $(\text{Mo}_8\text{Cl}_8)^{+4}$, $(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})^{+n}$ ve $(\text{Ta}_6\text{Cl}_{12})^{+n}$ gibi kompleksler kil yapısına iyon yer değişim mekanizması ile girmektedir. Bunlar yüzeyi hidrolize edecek ilave su molekülleri de içermektedir. Isıl işlem sonucu gerçekleşen oksidasyon ile Cl^- kompleksi oksit formuna dönüşmektedir.
6. Metal oksitleri: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 gibi oksit jelinin yapıya direk yerleştirilmesidir. Amaç pozitif yüklü ve kil mineraline iyon değişimi ile yerleşebilecek kararlı uygun boyutlarda katman açıcı elde etmektir.

Kontrollü gözenek yapısına sahip malzeme üretimi için en uygun katman açıcı metal polioksi katyonları ve tuzlarıdır. Fe, Al, Ti, Cr, Ni, Si, Mg, Zr bileşikleri en çok kullanılanlar arasındadır. Farklı katman açıcı elemanlar kullanılarak elde edilen ürünlerin katmanlar arası uzaklık değerleri Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Katman açıcı cinsine göre katmanlar arası uzaklığın değişimi

<u>Katman açıcı</u>	<u>d (Å)</u>	<u>Kaynak</u>
Al	8-21	Palinko et al., 1993; Zhao et al.,1997; Moreno et al., 1999
Fe	12-15	Zhao et al.,1997; Palinko et al., 1993
FeAl	15-19	Zhao et al.,1993; Lee et al., 1993
Zr	12-19	Baksh et al., 1991; Moreno et al., 1999
AlZr	20	Moreno et al., 1999
Si	19	Yamanaka et al., 1992
Ti	28	Yamanaka et al., 1992
Cr	21-26	Zhao et al.,1995; Sychev et al., 1997

2.4.4. Üretim mekanizması

Tabakalı killer, su ile şişirilen kil mineralinin doğal katmanları arasına büyük boyutlu katman açıcıların yerleştirilmesi ve ısı etkisiyle katman açıcının yapıya sabitlenmesi ile elde edilir.

Tabakalı kil üretiminin ilk aşaması katman açıcı çözeltinin hazırlanması ve kompleks oluşumu için olgunlaştırılmasıdır. Bu aşama çözeltideki anyonlarla, katman açıcı elemanın kompleks oluşturması, polimerizasyonu ve hidrolizi olduğundan çok önemlidir. Hidroliz düzeyi katman açıcı çözeltinin pH’sı, baz/metal (OH/M) oranı, olgunlaştırma süresi ve sıcaklığı gibi değişkenlerle kontrol edilmektedir.

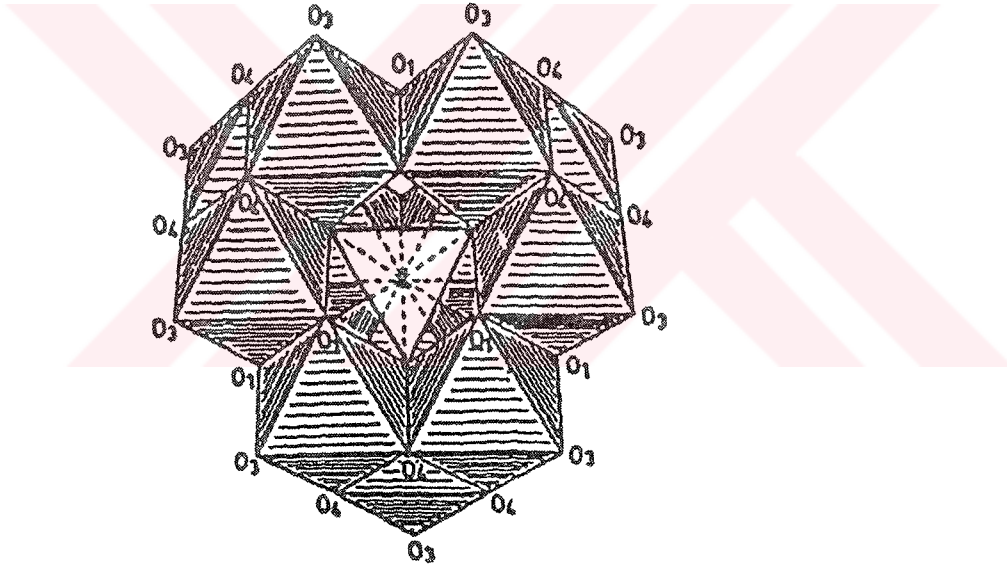
Alüminyum katman açıcı çözeltiyi hazırlamak için iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntem istenilen OH/Al oranını sağlayacak şekilde Al^{3+} çözeltisinin baz hidrolizidir. İkinci yöntem ise Chlorohydrol veya Locron L olarak tanımlanan ticari alüminyum chlorohydrate çözeltisi kullanmaktır. Bu çözeltiler kil süspansiyonuna ilave edilmeden önce seyreltilir ve olgunlaşması için belli bir süre bekletilir (Vercauteren et al., 1996).

Alüminyum tuzunun (genellikle $AlCl_3$) kontrollü hidrolizi ile elde edilen çözeltide polioksikasyonların oluşması gerekir. $AlCl_3$ tuzunun sulu çözeltisi asidik bir çözeltidir ve Al^{3+} katyonunun yüksek polarizasyon gücünden dolayı su molekülleri aşağıdaki tepkimeye göre ayrışır (Bekkum et al., 1991).



Bu çözeltinin NaOH ile kontrollü nötralizasyonu ile elde edilen çözelti, Keggin iyonu olarak adlandırılan ve $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ olarak tanımlanan alüminyumun polinükleer katyonlarını içerir. Keggin iyonunun yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Bu kompleks ^{27}Al NMR tekniği ile 62,5 ppm de karakteristik tetrahedral Al pikiyle kolaylıkla saptanabilmektedir. Bu değere 1,8-2,4 aralığında OH/Al oranı için maksimum derişimde ulaşılır. Doğru değer Al kaynağına, çözeltinin yaşına, sıcaklığına ve Al derişimine bağlıdır. Ayrıca Bottero et al., (1980) tarafından belirtildiği gibi alüminyum tuzunun kontrollü hidrolizi ile oluşan çözelti monomerik $[Al(OH)_x(H_2O)_6]^{(3-x)+}$ ve dimerik $[Al_2(OH)_x(H_2O)_{10-x}]^{(6-x)+}$ türleri de içermektedir. ^{27}Al MAS-NMR tekniği kullanılarak alüminyum klorürün baz hidrolizi ile oluşan katman açıcı elemanın Al_{13} polimeri olduğu Plee et al., (1985) tarafından gösterilmiştir (Figueras, 1988). ^{27}Al NMR tekniği deneysel şartların fonksiyonu olarak Al_{13} polimerik türlerin tayinini mümkün kılmaktadır.

Krom tabakalı killeri, krom katman açıcı çözelti hazırlama koşullarına bağlı olarak 16 Å - 27 Å aralığında değişen katmanlar arası uzaklığa sahip malzemelerdir. Krom katman açıcının polimerleşme hızının düşük olması nedeniyle ortam sıcaklığında hazırlanan katman açıcı çözeltilerle elde edilen ürünlerde katmanlar arası uzaklık değeri 16 Å civarında olmaktadır. Ancak polimerleşme hızı baz ilavesi ve yüksek sıcaklıklarda olgunlaştırma ile artırılır ve bu şekilde hazırlanan katman açıcı çözeltilerle 27 Å civarında katmanlar arası uzaklığa sahip ürünler elde edilir.

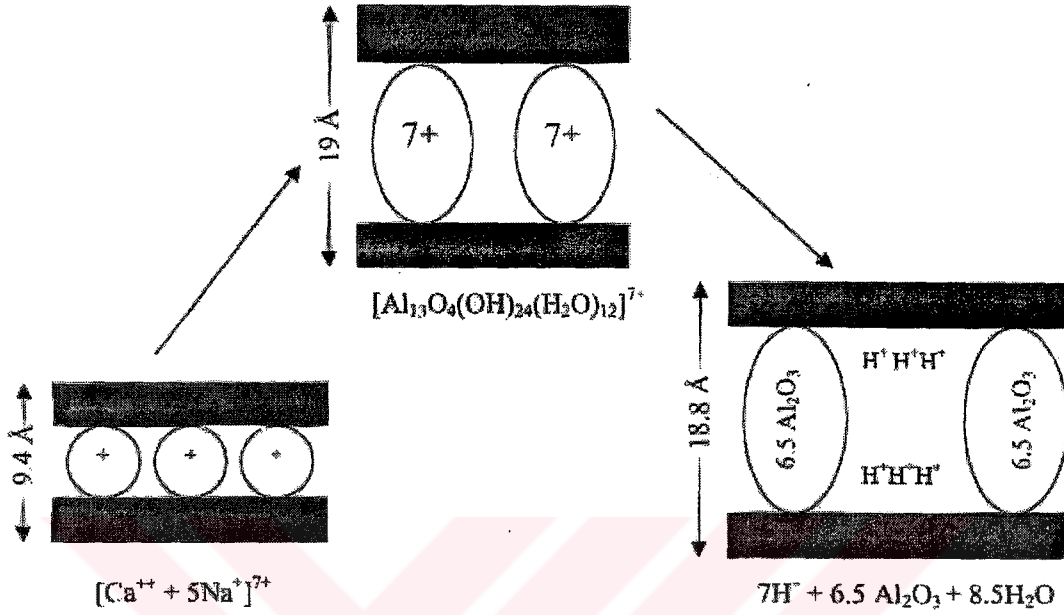


Şekil 2.10. Keggin iyonunun şematik gösterimi (Clearfield, 1996)

Tabakalanmayı başlatıcılar olan katman açıcı metal kompleksi ile kil tabakaları arasındaki Na^+ ve Ca^{2+} gibi küçük katyonların iyon değişim mekanizması ile yer değiştirmesi üretimin ikinci aşamasıdır. Tabakalar arasındaki katyonların tamamının değişimini sağlamak için gerekli katman açıcı çözelti miktarı kilin katyon değişim kapasitesine eşit veya daha yüksek olmaktadır. Keggin iyonundaki alüminyumun ortalama yükü 0,54 e'dir. Kili

nötralize etmek için gerekli alüminyum miktarı katyon değişim kapasitesinin yaklaşık 2 katıdır. Ancak bu değer iyi bir tabakalı kil elde etmek için yeterli değildir. Plee et al. (1987), OH/Al oranı 1,2-2,0 arası için kilin gramı başına en az 20 meq Al önermişlerdir. Stacey (1988), kil yüzeyindeki polimerik alüminyum miktarının çözeltideki alüminyum miktarı ile orantılı olduğunu vurgulamıştır (Bekkum et al., 1991). Proses polimerik alüminyum katman açıcı, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ için Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Kil tabakaları arasına yerleştirilen katman açıcı yardımıyla açılan mesafe "katmanlar arası uzaklık" (interlayer space) olarak tanımlanır. Kil katmanları arasına yerleştirilen katman açıcıların miktarı üretim için kullanılan kilin katyon değişim kapasitesine bağlıdır. Bu nedenle kilin katyon değişim kapasitesine bağlı olarak yapıya giren komşu katman açıcılar arasında boşluk oluşur ve bu boşluk "katman açıcılar arası uzaklık" (interpillar space) olarak tanımlanır.

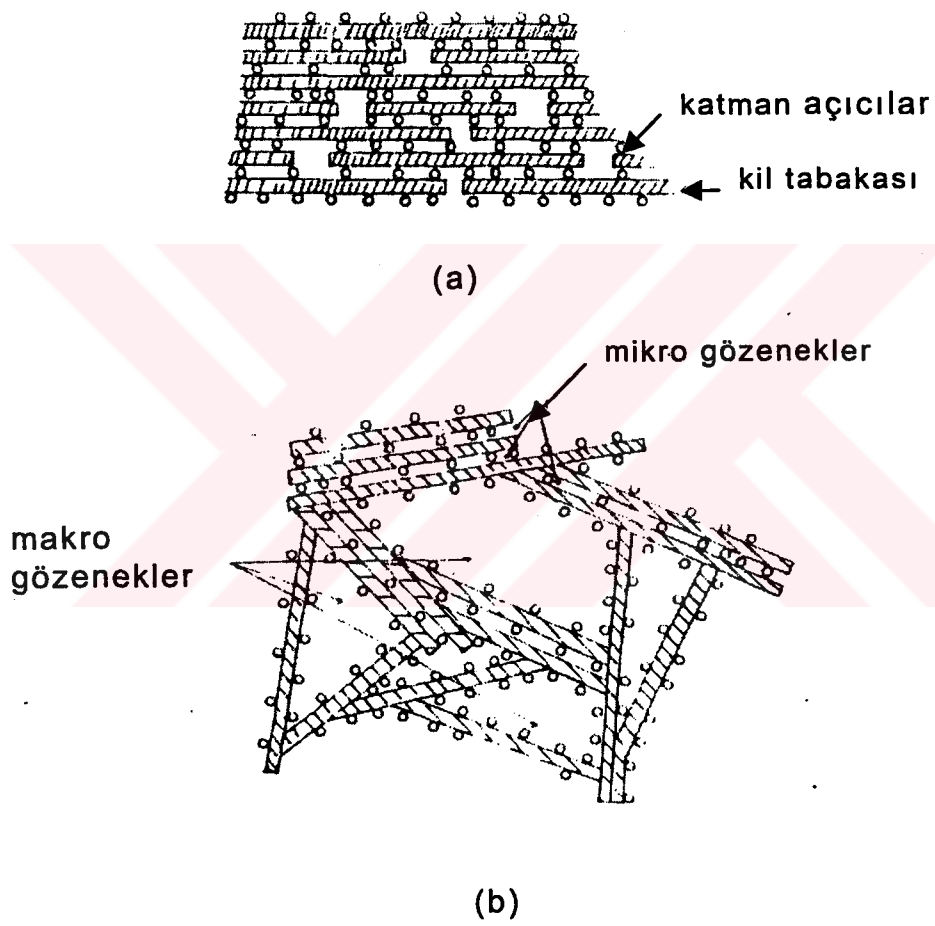
Bu iki aşamadan sonra elde edilen ürüne yıkama işlemi uygulanır. Yıkama işlemi katman açıcı metal kompleksinin ikinci hidroliz basamağıdır ve bu işlemle katman açıcı metal kompleksinin kil katmanları arasına homojen dağılımı sağlandığından daha düzenli temel yüzeyler meydana gelir. Ayrıca alüminyum katman açıcı ile tabakalandırılmış kilde yıkama işlemi olmadan tabakalanmanın gerçekleşmediği Molina et al., (1992) tarafından gözlenmiştir. Benzer gözlemler Turney (1992), Tsai ve Clearfield (1995) (Clearfield, 1996), Kaloidas et al. (1995) tarafından da yapılmıştır. Pozitif yüklü Keggin iyonunun kil parçacıklarının kenarları boyunca toplandığı ve tabakalar arası yüzey içine yıkama işlemi esnasında diffüzlendiği düşünülmektedir.



Şekil 2.11. Polimerik $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ katman açıcı ile kilin tabakalandırılmasının şematik gösterimi (Clearfield, 1996)

Tabakalı kil üretiminin en son aşaması kurutma ve kalsinasyon aşamasıdır. Kurutma işlemi gözenek boyutunu etkileyen faktörlerden biridir. Tabakalı ürünleri kurutmak için püskürtmeli kurutma, donduruculu kurutma ve havada kurutma yöntemleri kullanılır. Havada kurutma ile düzenli gözenek dağılımına sahip daha çok kristalin ürün elde edilirken, soğutuculu kurutma ile daha çok mezo olmak üzere makro gözenekleri de içeren düzensiz gözenek yapısına sahip ürün elde edilir (Şekil 2.12). Havada kurutma çok yavaş gerçekleşir ve parçacıklar yüz-yüze dizilir. Katman açıcılar arasındaki uzaklığın fonksiyonu olarak oluşan gözeneklerin sadece % 15'i mezo gözeneklerdir. Ancak donduruculu kurutma ile parçacıklar kenar-yüz veya kenar-kenar şeklinde dizildikleri için oluşan gözeneklerin büyük bir bölümü makro gözeneklerdir. Katmanlar arasına yerleştirilen katman açıcıların ısı etkisiyle yapıya sabitlenmesi aşamasından sonra, ısıl dayanıklı, kararlı yapıya sahip gözenekli malzeme üretimi tamamlanır. Alüminyum tabakalı killer için kalsinasyon sıcaklığı olarak genellikle 300°C-700°C sıcaklık aralığı kullanılır

(Tichit et al., 1988; Malla and Komarneni, 1993; Kaloidas et al., 1995; Vercauteren et al., 1996; Clearfield, 1996).



Şekil 2.12. Havada kurutma (a) ve donduruculu kurutma (b) yöntemleri ile elde edilen tabakalı ürünlerin şematik gösterimi (Figueras, 1988)

2.4.5. Tabakalı kilin yapısını etkileyen faktörler

Tabakalı kilin üretimi ve katman açıcının özellikleri bütün detayları ile belirlenmemiş olmasına rağmen ürün kalitesini etkileyen faktörler literatür çalışmalarından elde edilen bilgilere göre aşağıdaki şekillerde verilebilir.

- Kil mineralinin tipi, boyutları (safsızlık derecesi), ön hazırlama şekli ve kil süspansiyonunun derişimi
- Katman açıcının cinsi ve hazırlanış yöntemi
 - katman açıcı iyonun derişimi
 - pH değeri veya hidroliz derecesi (baz/metal oranı)
 - polioksi metal katyonu kullanılması durumunda metal katyonlarının oranı
 - polimerizasyon sıcaklığı
 - polimerizasyon derecesi (olgunlaşma derecesi)
- Kil minerali süspansiyonunun katman açıcı çözeltisi ile işlem şekli
 - (Kil minerali/katman açıcı) çözelti oranı (pH değeri)
 - İşlem sıcaklığı
 - İşlem süresi
- Ürünün kurutma şekli
 - Oda sıcaklığında veya etüvde
 - Püskürtmeli kurutma
 - Soğutuculu kurutma
 - Orta derece sıcaklıkta kurutma
 - Vakum altında kurutma

2.5. Kaynak Araştırması

Bir katının doğal katmanları arasına yabancı iyon veya molekül yerleştirerek yeni bir malzeme üretme kavramı ilk kez 1955 yılında Barrer ve Macleod tarafından smektit türü killeri üzerinde uygulanmıştır. Kil katmanları araya yerleştirilen tetraalkilamonyum iyonları ile ayrı tutularak geçici gözeneklilik elde edilmiştir.

Daha sonra 1970'li yıllarda organik reaktanlar kullanılarak tabakalı kil üretimi Barrer tarafından yeniden incelenmiş ve organik moleküllerin adsorpsiyonunda moleküler elek olarak kullanılmıştır. Katman açıcı olarak 1,4-diazobicyclo(2,2,2) octane kullanılarak montmorillonitten tabakalı kil üretilmiş ve bu ürünün karboksilik asitlerin esterleşmesinde iyi bir katalitik aktiviteye ve moleküler elek özelliklerine sahip olduğu bulunmuştur. Ancak bu sistemlerin ısı dayanıklılığının 300°C'den daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Çeşitli dayanıklı organik katyonlar ve metal malzemelerin katman açıcı olarak kullanımı Loeppert et al., (1979) tarafından çalışılmış, ancak bu sistemlerin 300°C sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda bozunduğu gözlenmiştir.

İnorganik katman açıcıların organik katman açıcılara göre daha dayanıklı olduğu Ocelli et al., (1979) tarafından belirlenmiştir.

Alüminyum ve zirkonyum katman açıcılar kullanılarak Al ve Zr tabakalı kil üretimi Yamanaka et al., (1979) tarafından çalışılmış ve alüminyum ve zirkonyum tabakalı killerin yapı kararlılığının 500°C'den daha büyük sıcaklıklara kadar devam ettiği saptanmıştır.

Sonraki çalışmalar; genellikle inorganik katman açıcılar kullanılarak üretilen tabakalı killerin gözenek yapısının iyileştirilmesi ve hidrokarbon katalizörü olarak kullanımını sağlamak için ısı dayanıklılığının artırılması yönünde

yoğunlaşmıştır. Alkol dehidratasyonu, hidrokarbon kraking katalizörü ve başka asit başlatıcı reaksiyonlar için ısıya dayanıklı olma özelliklerinden dolayı bu sistemlere ilgi devam etmektedir.

Brindley and Yamanaka (1979), hidroksi-krom polimerlerin oluşumu ve hidroksi-krom montmorillonitlerin hazırlanması ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Hidroksi-krom polimerik katyonları, krom nitrat çözeltilerine sodyum hidroksit çözeltilerinin eklenmesiyle 0,0 -2,0 OH/Cr arasında değişen oranlarda hazırlanmıştır. Hidroksi-krom montmorillonitler iyon değişim reaksiyonlarıyla elde edilmiş ve tabakalar arası hidroksi komplekslerin bileşimleri ürünlerin kimyasal analizlerinden türetilmiştir. Krom nitrat çözeltilerine sodyum hidroksit ilave edilmeden bile krom iyonlarının kil içinde kısmi hidrolizle yerdeğiştirdiği ve $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ yakın bir bileşime sahip olduğu gösterilmiştir. Nitrat çözeltisindeki OH/Cr oranı artarken Cr^{3+} iyonlarının sayısının artmasıyla kilde polimerik katyonlar oluşur ve OH/Cr oranı başlangıç çözeltisindekinden daha büyük bir orana ulaşır. Bu durum montmorillonitten sodyum iyonları tamamen uzaklaştıktan sonra tabakalar arası koşullarda Cr^{3+} iyonlarının hidrolizinin arttığını gösterir. Tabakalar arası malzemenin artan polimerizasyonu ile tabakalı montmorillonitlerin tabakalar arası uzaklık değeri yaklaşık 16,8 Å değerine yükselmiş ve ürünün kararlılığı 200°C sıcaklığa ulaşmıştır. Elde edilen ürünün 16,8 Å tabakalar arası uzaklık değerine karşılık gelen N_2 absorpsiyonu ile belirlenen yüzey alan değeri 280 m^2/g 'dır.

Katyonik oksialüminyum katman açıcılarla tabakalandırılmış montmorillonitin fizikokimyasal özellikleri ile ilgili bir çalışma Ocelli and Tindwa (1983) tarafından yapılmıştır. Sodyum montmorillonitin katmanları arasına iyon değişim yoluyla alüminyum klorohidroksit $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ yerleştirilerek kil katmanları birbirinden uzak tutularak sürekli gözenekliliğin sağlanması amaçlanmıştır. Elde ettikleri 200 m^2/g -300 m^2/g aralığında yüzey alana sahip ürünün Lewis ve Brönsted asit alanlarını içerdiklerini ve

mikrogözenekli yapının 540°C sıcaklığa kadar devam ettiğini gözlemişlerdir. Isı etkisiyle Brönsted asit alanlarının Lewis asit alanlarına dönüştüğünü saptamışlardır. Ancak gerçek kraking koşullarında Brönsted asit alanlarının Lewis asit alanlarına dönüşümü besleme koşulları ve reaktör sıcaklıkları kontrol altında tutulduğundan kapsamlı olmayabilmektedir. Ayrıca 540°C ve 760°C sıcaklıklar arasında sıcaklık artışına bağlı olarak yüzey alan değerinin azaldığını ve 760°C sıcaklıkta ise 55 m²/g değerine düştüğünü, buna bağlı olarakta yapının bozulduğunu göstermişlerdir.

Kromla tabakalandırılmış kil üretimi ve üretilen kilin 550°C sıcaklıkta sikloheksanın benzene dönüşümü için katalizör desteği olarak kullanılması ile ilgili bir çalışma Pinnavaia et al., (1985) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada baz/metal oranı 0,0-1,0 aralığında olan ürünlerde 16,0 Å-18,5 Å aralığında katmanlar arası uzaklık değerleri elde edilirken, baz/metal oranı 1,5-2,5 olan ürünlerde katmanlar arası uzaklık değerlerinin 23 Å -27,6 Å aralığına yükseldiği gözlenmiştir. Ayrıca baz/metal oranı yüksek olan ürünlerin ısı kararlılıklarının ve katalizör desteği olarak kullanıldıklarında da katalitik aktivitelerinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

HCl (hidroklorik asit) içerisinde TiCl₄'ün (titanyum klorür) kısmi hidrolizi ile oluşan polimerik titanyum katyonlarının katyon yer değişim mekanizması ile montmorillonitin katmanları arasına yerleştirilmesiyle Ti-tabakalı kil üretimi Sterte et al., (1986) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında 200 m²/g-350 m²/g aralığında yüzey alan değerine ve yaklaşık 0,2 cm³/g gözenek hacmine sahip, 700°C sıcaklığa kadar dayanıklı ürünler elde etmişlerdir. Ti çözeltisindeki HCl derişiminin artmasına bağlı olarak yüzey alan değeri artarken gözenek hacimlerinin azaldığını gözlemişlerdir. Buna karşın montmorillonitteki TiO₂'nin artmasına bağlı olarak Ti-tabakalı kil hazırlanırken ilave edilen Ti miktarının artması ile gözenek hacmi ve yüzey alan değerinin arttığı gözlenmiştir, 10 mmol Ti/g montmorillonit oranı elde edilinceye kadar. Bu orandan daha büyük oranlarda ilave edilen Ti miktarına

bağlı olarak yüzey alan değeri azalırken, gözenek hacmi değerinin sabit kaldığını gözlemişlerdir.

Plee et al., (1987) tetrahedral yer değiştirmelerin yer aldığı ve almadığı smektitlerin tabakalanması ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Bunun için montmorillonit ve baydelit kil numuneleri kullanılmış ve tabakalama, ilk olarak monomerik ve/veya dimerik alüminyum hidroksit türleriyle katyon yerdeğişim kapasitesinin doyurulması ve daha sonra Al_{13} -polihidroksipolimeri olarak adlandırılan polimerin yerleştirilmesi basamakları ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında, 18 Å katman aralığına sahip Al-tabakalı kil meydana getirmek için Kil+KAÇ karışımındaki katı madde konsantrasyonunun % 0,01 (w/w)'den daha büyük olması gerektiğini gözlemişlerdir. Tabakalı montmorillonit ve baydelit arasındaki en önemli fark, tetrahedral tabakadaki yer değiştirmelerin yer aldığı baydelitin tabakalar arası yüzeyinde katman açıcıların daha düzenli dağılımı olarak görülmektedir.

Suzuki et al., (1988) katman açıcı hidroksi alüminyumun katyonik oligomerleri ile Na-montmorillonitin katyon yerdeğiştirme kapasitesini değiştirerek istenen katman açıcı yoğunluğuna sahip tabakalı kil üretimi ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında, değişik miktarlarda $NiCl_2$ sulu çözeltisi (0,19 N) kullanarak Na-montmorillonitteki değişebilir katyonlarla iyon değişimi sağlanmış ve ısı etkisiyle katyon yerdeğiştirme kapasitesi kontrol altında tutulmuştur. Katyon değiştirme kapasitesi 0,54 meq/g'dan küçük olan kil ile üretilen ürünlerde tabakalar arası uzaklık 10 Å olarak belirlenmiştir. Bu değer, katman açıcı olarak kullanılan alüminyumun tamamının tabakalanmadığını gösterir. Yine aynı çalışmada katyon yerdeğiştirme kapasitesi 0,79 meq/g değerinden büyük olan kil ile üretilen üründe KDK'nın artmasıyla tabakalanan alüminyum miktarının arttığı, buna bağlı olarak tabakalar arası uzaklığın 18 Å değerine ulaştığını gözlemişlerdir. Tabakalamanın bir sonucu olarak spesifik yüzey alan katyon yerdeğiştirme kapasitesinin artmasına paralel olarak artar ve 300 m²/g maksimum değere ulaştıktan sonra düşer.

Katman açıcı olarak hidroksi-Fe(III) katyonları, hidroksi-alüminyum katyonları, hidroksi-Fe(III) ve Al katyonları karışımı, fenantrolin-Fe(II) katyonları ve trinükleer Fe(III) asetat katyonları içeren çözeltiler kullanılarak Na-montmorillonitten tabakalı kil üretimi Doff et al., (1988) tarafından gerçekleştirilmiştir. Fe-tabakalı kilin 21 Å olan tabakalar arası uzaklık değerinin etilen glikol ile 23 Å değerine kadar genişlediği gözlenmiştir. Ayrıca 500°C sıcaklıktaki kalsinasyon ile tabakalar arası uzaklık değerinin 19 Å değerine düştüğü ve etilen glikol ile genişlemediği belirlenmiştir. Çalışma tabakalı killerin yüksek sıcaklıkta alışılmış kil mineralinden daha yüksek manyetik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

Lee et al., (1989) katman açıcı olarak demir, alüminyum, demir ve alüminyumun farklı karışımlarını kullanarak doğal montmorillonitten yüksek yüzey alanlı tabakalı kil üretmişlerdir. Elde edilen ürünlerin yüzey alanlarının 20 m²/g'dan 250 m²/g'a, gözenek yapısının 6 Å değerinden 20 Å değerine kadar genişletilebileceğini saptamışlardır.

Edward et al., (1991) katman açıcı olarak Fe⁺³ tuzlarının baz-hidroliz çözeltilerini kullanarak Na-montmorillonitten Fe-tabakalı kil üretmişlerdir. Katman açıcı çözelti hazırlama koşullarına (hidroliz) bağlı olarak 18 Å–25 Å aralığında tabakalar arası uzaklığa sahip tabakalı ürünler elde etmişlerdir. Optimum hidroliz koşulları altında (baz/metal = 2 meq/mol, polimerleşme süresi = 147 saat) O₂₀(OH)₄ birim hücre başına 6.8 – 9.8 Fe⁺³ iyonları içeren tabakalı ürünler 25 Å–28 Å aralığında tabakalar arası uzaklıklar ve 270 m²/g - 350 m²/g aralığında BET yüzey alanları göstermişlerdir. Aynı çalışmada 300°C sıcaklıktaki kalsinasyonla tabakalar arası uzaklıkların 23 Å –27 Å değerlerine düştüğü gözlenmiştir.

Zhao et al., (1992) iki değişik yöntemle hazırladıkları hidroksi-SiAl (HSA) oligokatyonları içeren çözeltileri kullanarak montmorillonitten SiAl-tabakalı kil üretmişlerdir. 19 Å-26,5 Å aralığında katmanlar arası uzaklık ve maksimum

267 m²/g yüzey alan değerine sahip ürünler elde etmişlerdir. Elde ettikleri ürünlerin kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde, katman açıcı çözeltideki Si/Al oranının artmasına bağlı olarak kil katmanları arasına yerleştirilen HAS oligokatyonlardaki Si/Al oranının dereceli olarak arttığını gözlemişlerdir. Ayrıca yapıya giren silisyumun tabakalı killerin ısı dayanıklılığını arttırdığını saptamışlardır. Elde edilen ürünler karşılaştırıldığında, Si/Al-tabakalı ürünlerin Al-tabakalı ürünlere göre, daha yüksek derişimlerde güçlü asit alanlarına, özellikle Bronsted asit alanlarına ve tabakalı kil katalizörleri üzerinde 400°C sıcaklıkta pulse reaksiyon sisteminde gerçekleştirilen 1,2,4-trimetil benzenin alkilasyonunda daha yüksek seçiciliğe ve kümenin parçalanmasında daha yüksek parçalama aktivitesine sahip olduğunu gözlemişlerdir.

Bu çalışmanın değişik Si/Al oranına sahip tabakalı kil ürünlerinin XRD karakterizasyon çalışma sonuçları Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Değişik Si/Al oranı ve kalsinasyon sıcaklığının katman aralığı üzerine etkileri (Zhao et al., 1992)

Numune kodu	Si/Al	d ₀₀₁ , Å			
		120 °C	300°C	400°C	500°C
Al-PILC	0	18,2	18,8	18,4	17,8
GSiAl-PILC-0,2	0,2	23,5-19,0	23,8-18,5	23,6-18,9	18,3
GSiAl-PILC-0,5	0,5	26,0-18,4	24,8-18,1	24,7-18,0	17,9
GSiAl-PILC-1	1	26,1-19,0	25,7-18,9	25,1-18,5	17,7
GSiAl-PILC-2	2	26,5-18,1	26,5-18,1	25,7-18,0	17,5
SiAl-PILC-0,2	0,2	24,8-18,6	24,2-18,4	24,4-18,2	18,1
SiAl-PILC-0,25	0,25	25,1-18,8	25,4-18,1	24,9-18,1	17,9
SiAl-PILC-0,5	0,5	25,9-19,0	25,4-18,4	24,9-18,0	18,2
SiAl-PILC-1	1	26,4-18,8	26,0-18,6	25,4-18,6	18,3

Çizelgeden de görüldüğü gibi katmanlar arası uzaklık değeri Si/Al oranı arttıkça artmakta, buna karşılık sıcaklık artışı ile azalmaktadır.

Katman açıcılar arası uzaklığın önemi ilk olarak Yang and Baksh (1991) tarafından, Zr-tabakalı kilde vurgulanmıştır. İyon değişim basamağında yapıya giren katman açıcıların yoğunluğu kontrol altında tutularak katman açıcılar ve tabakalar arası uzaklığın kontrol edilebildiği gözlenmiştir.

Krajcovic et al., (1992) ürettikleri Al- ve Zr-tabakalı killerin 500°C sıcaklıkta kalsine edildikten sonra ki karakterizasyon çalışmalarında katmanlar arası boşlukta katman açıcı olarak Al kullanıldığında 8,1 Å, Zr kullanıldığında 10,6 Å artma olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yüzey alanları 100 m²/g kadar artmış ve 700°C sıcaklığa kadar kararlı oldukları belirlenmiştir.

Değişik metal kompleksleri (Zr, Al, Cr, Fe ve Ti) kullanılarak tabakalı kil üretimi Safar et al. (1991), Yang et al. (1992) ve Baksh et al. (1992) tarafından gerçekleştirilmiş ve her üç çalışmada da benzer davranışlar gözlenmiştir. Yang et al., elde edilen ürünlerin 250°C-450°C sıcaklık aralığında amonyakla azot oksitlerin seçici katalitik indirgemesindeki aktivitelerini araştırmışlardır. Ayrıca bu ürünlerin aktivitelerini ticari katalizörlerin aktiviteleri ile karşılaştırarak, tabakalı killerin aktivitelerinin ticari katalizörlerden daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Baksh et al., ürünlerin gaz ayrıştırma işlemi için uygunluğunu değişik destek (prop) moleküllerin adsorpsiyonu ile araştırmıştır. Teorik yöntem ile azot adsorpsiyonu verilerinin kullanılması ile hesaplanan gözenek boyutlarının, deneysel olarak destek molekülleri ile ölçülen değerlerle tutarlı olduğu görülmüştür. Ti-tabakalı kil 28,3 Å tabaka aralığı ve 258 m²/g BET yüzey alanı verirken Zr-tabakalı kil daha küçük tabaka aralığı (19,3 Å) ile 322 m²/g yüzey alanı vermektedir. Bu sonuçlar mikro gözenekliliğin katman açıcılar arası yanal uzunluğun bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir.

Zhao et al., (1993) hidroksi-FeAl oligokatyonları içeren katman açıcı çözeltileri 1) sulu sodyum karbonat (Na₂CO₃) ile FeCl₃ ve AlCl₃ karışım çözeltilerini işleme tabi tuttuktan sonra katman açıcının oluşumu için

çözeltileri bekleterek 2) önce hidroksi- Al_{13} oligokatyonları içeren çözeltileri hazırlayıp daha sonra katman açıcının oluşması için gerekli süre bekleterek ve daha sonrada bu çözeltiyi sulu FeCl_3 çözeltisiyle işleme tabi tutmak suretiyle iki şekilde hazırlamışlardır. Bu çözeltilerle Na-montmorillonitin iyon değişimi sonucu $19,8 \text{ \AA} - 15,6 \text{ \AA}$ aralığında d_{001} ve $230 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinde yüzey alana sahip tabakalı ürünler elde etmişlerdir. Elde edilen tabakalı killerde yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda katman açıcı yapısı, ürünün ısıl dayanıklılığı ve yüzey asiditesi belirlenmiş ve FeAl-tabakalı kilin ısıl dayanıklılığı, yüzey alanı ve katman açıcı yapısı üzerinde Fe/Al oranının oldukça fazla etkili olduğu gözlenmiştir. Fe/Al<0.5 olan FeAl-tabakalı kilde katman açıcı Keggin iyonu yapısındadır ve Al-tabakalı kile benzer davranış gösterir, ancak Fe/Al ≥ 0.5 olan FeAl-tabakalı kilde katman açıcı yapıları Fe-tabakalı kildekine benzer demir tripolimer türleri gibidir. Katmanlar arası uzaklık, yüzey alan ve ısıl dayanıklılık Fe/Al oranının artmasıyla azalır. Katman açıcılardaki Fe ve Al arasında oldukça güçlü bir interaksiyon vardır ve bu interaksiyon Fe/Al oranının azalmasıyla artar. FeAl-tabakalı kildeki Fe fazının indirgemesi Al ile Fe interaksiyonu ile azalır.

Montmorillonit kili ve krom asetatın reaksiyonu ile tabakalı killerin üretimi Lopez et al., (1993) tarafından gerçekleştirilmiştir. 625°C sıcaklığa kadar dayanıklı Cr-tabakalı killer amonyak kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Cr-tabakalı kil $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ mikrogözenek hacmi, $366 \text{ m}^2/\text{g} - 464 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişen yüzey alan ve $6 \text{ \AA}$ değerine kadar basal genişlemeler göstermiştir.

Zhao et al., (1993) La-Al katman açıcılar kullanarak LaAl-tabakalı killerin hazırlanması ve karakterizasyonu ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında katman aralığı $18 \text{ \AA} - 18,7 \text{ \AA}$ arasında değişen ürünler elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları sonucunda Al-tabakalı killerin ısıl kararlılığının ve kümenin kraking aktivitesinin lantanyum ilavesiyle arttığını gözlemişlerdir.

Değişik metal oksitleri (Al, Ti, Cr, Fe, Sn ve Zr) ile montmorillonitin tabakalandırılması ve Al-tabakalı montmorillonitin ısı davranışı Palinko et al., (1993) tarafından çalışılmıştır. Ürünlerin katman aralıkları Al-tabakalı kil için 18 Å, Ti-tabakalı kil için 16,4 Å, Cr-tabakalı kil için 15,2 Å, Fe-tabakalı kil için 14,5 Å, Sn-tabakalı kil için 14,5 Å ve Zr-tabakalı kil için 14,2 Å olarak belirlenmiştir. Ayrıca Al-tabakalı montmorillonitin ısı kararlılığının doğal montmorillonitten daha az olduğu gösterilmiştir.

Kil minerali olarak Na-montmorillonit ve katman açıcı çözelti olarak ise $AlCl_3$ 'ün baz hidrolizi kullanılarak farklı Al/kil oranlarına sahip tabakal killer Gil and Montes, (1994) tarafından elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin gözenek yapısının Al/kil oranı ile değiştiği, Al/kil oranının 30 mM ve 90 mM Al/g kil olduğu durumlarda Al/g kil oranı arttıkça mikro gözenekliliğin arttığı gözlenmiştir. Yüksek Al/kil değerleri (180 mM) için kil tabakaları arasına çok miktarda Al_2O_3 yerleştirilmiş, dolayısıyla geniş basal boşluklar elde edilmiştir. Ancak, mikro gözenek hacmi ve mikro gözenek alanında düşme kaydedilmiştir. Orijinal kil mineralinde 12 Å olan katman aralığının, 18,4 Å değerine kadar ulaştığını gözlemişlerdir.

Wang and Hsu, (1994) ticari hidroksialüminyum çözeltilerini ve alüminyum klorürün baz hidrolizi ile laboratuvar da hazırlanan hidroksi-alüminyum komplekslerini incelemişlerdir. Laboratuvar da hazırlanan ve OH/Al oranı 1,8'e eşit ve üzerinde olan OH-Al hidroliz çözeltilerinde Keggin yapısına sahip Al_{13} komplekslerinin etkin olduğunu göstermişlerdir.

Montmorillonitin tabakaları arasına Al^{3+} ve Cr^{3+} katman açıcı çözelti karışımlarının yerleştirilmesiyle değişik Cr/Al oranına sahip tabakalı kil üretimi yine Zhao et al., (1995) tarafından gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerde 24,9 Å –19,0 Å aralığında katmanlararası uzaklık ve 232 m²/g ve 283 m²/g aralığında yüzey alan değerleri gözlemişlerdir. Elde edilen tabakalı killerde yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda katman açıcı yapısı, ürünün

ısıl dayanıklılığı ve yüzey asiditesi belirlenmiş ve CrAl-tabakalı kilin ısıl dayanıklılığı, yüzey alanı ve katman açıcı yapısı üzerinde Cr/Al oranının oldukça fazla etkili olduğu gözlenmiştir. Cr/Al<1.0 olan CrAl-tabakalı kilde katman açıcı Keggin iyonu yapısındadır ve Al-tabakalı kile benzer davranış gösterir, ancak Cr/Al ≥1.0 olan Cr/Al-tabakalı kilde katman açıcı yapıları hidroksi-Cr-tabakalı kildekine benzer büyük polioksokrom kompleksleri gibidir. Katmanlar arası uzaklık, yüzey alan ve ısıl dayanıklılık Cr/Al oranının artmasıyla azalır. Katman açıcılardaki Cr ve Al arasında oldukça güçlü bir interaksiyon vardır ve bu interaksiyon Cr/Al oranının azalmasıyla artar. Cr(III)'ün indirgemesi Al ile Cr interaksiyonundan dolayı zordur.

Fe- ve Al-tabakalı kil üretimi Maes and Vansant, (1995) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında Fe-tabakalı kil için 0,28 cm³/g gözenek hacmi ile 140 m²/g BET yüzey alanı ve Al-tabakalı kil için 0,15 cm³/g gözenek hacmi ile 233 m²/g Langmuir yüzey alanı gözlemişlerdir. İlk ürün için ortalama gözenek boyutu 6 Å, ikinci ürün için ise 8 Å olarak belirlenmiştir.

Mokaya and Jones, (1995) derişik sülfürik asit ile aktive edilmiş Ca-montmorillonit ile Al-tabakalı kil üretimini çalışmışlardır. Ürünlerin 500°C sıcaklıkta kalsinasyon sonucu 19 Å mertebelerinde katman aralığı ve 315 m²/g - 374 m²/g aralığında yüzey alan değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Isıl kararlılığın ve uygun fizikokimyasal şartların sağlanabileceği ürünün eldesi için farklı asit/kil oranlarında çalışılmıştır. Asit ön aktivasyonu ile elde edilen ürünler bilinen yöntemler ile elde edilen ürünler ile karşılaştırılabilir olmasına karşın yüksek gözenek hacmi (0,30 cm³/g üzerinde), yüksek gözenek çapı ve yüzey asitliği değerlerine sahiptir. Katalizör olarak kullanımlarda iyi sonuçlar vermektedir. Ayrıca gözenekli malzemede katmanlar arası uzaklık artarken yüzey alanı ve mikro gözenek alanı değerlerinde azalma gözlenmektedir.

Katman açıcı olarak $[\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_7\text{OH}_2\text{H}_2\text{O}]^+\text{NO}_3^-$ kompleks çözeltisi kullanarak, sodyuma doyurulmuş ve asit ile aktivasyonu yapılmış kil numunelerinden Fe-tabakalı kil üretimi Mishra et al. (1996) tarafından gerçekleştirilmiştir. Her iki başlangıç malzemesi içinde 500°C sıcaklıkla 18 Å katman aralığı ve $275 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alan değerleri elde edilmiştir.

Cheng et al., (1996) amonyakla azot oksitin seçici katalitik indirgemesi (SCR) için demir oksit ve krom oksit katalizörleri ile birlikte katalizör desteği olarak yüksek yüzey alanlı, büyük gözenek hacimli ve büyük katmanlar arası uzaklıklı titanyum oksit tabakalı kil kullanarak yaptıkları çalışmalarında, Fe/Cr oranı 3 olan Fe-Cr/ TiO_2 -PILC'in en yüksek aktiviteyi gösterdiğini gözlemişlerdir. Ticari $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ katalizörleri ile karşılaştırdıklarında, H_2O - ve SO_2 - olmadığında Fe-Cr/ TiO_2 PILC'in katalitik aktivitelerinin ticari $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ katalizörlerinin aktivitelerinin yaklaşık iki katı, H_2O - ve SO_2 varlığında ise % 40'ından daha büyük olduğunu saptamışlardır. Amonyağın IR spektrumu çalışmalarında ise reaksiyon koşulları altında değişik Fe/Cr oranlı tabakalı kil yüzeyinde Brønsted asiditesinin Lewis asiditesinden daha büyük olduğunu ve Brønsted asiditesi ile SCR aktivitesi arasında direk bir korelasyon olduğunu göstermişlerdir. TiO_2 -tabakalı kilin katalizör desteği olarak kullanıldığında Fe-Cr katalizörlerinin aktivitesini arttırdığını belirtmişlerdir.

Toranzo et al., (1997) alüminyum klorür ve krom nitratın baz hidrolizi ile oluşan ve değişik $\text{Al}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ oranlarına sahip çözeltiler kullanarak saponit (Toledo, Spain) kil mineralinden tabakalı kil üretmişlerdir. Katman açıcı olarak krom oligomerleri kullanıldığında 19 Å katmanlar arası uzaklık ve 200°C sıcaklığa kadar dayanıklı tabakalı kil elde edilmiştir. Al oligomeri kullanılarak elde edilen ürünün 18 Å katmanlar arası uzaklık ve 600°C sıcaklığa kadar dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Krom tabakalı killerin ısı dayanıklılığının krom katman açıcıyı içeren çözeltilere alüminyum katman açıcı içeren çözeltiler ilave edilerek geliştirilebileceği gösterilmiştir. Alüminyum klorürün baz hidrolizi ile daima $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ polikasyonu oluşurken krom nitratın baz

hidrolizi ile trimer $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$, dimer $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ veya polimerize olmayan katyonlar oluşabileceğini belirtmişlerdir.

Casal et al., (1997) Vicálvaro (Madrid, Spain) depozitlerindeki saponit killerinin tabakalandırılması, katalitik özellikleri ve karakterizasyonu ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında katman açıcı olarak alüminyum katman açıcı kullanmışlardır. Doğal saponit 1-dodecene ile benzenin alkilasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldığında yüksek dönüşümler vermektedir. Alüminyum tabakalı saponitlerde katalitik performans artmakta. Bu malzeme ile mikro aktivite testi yapıldığında iyi dönüşümler ve özellikle tabakalı formlarında gasoline fraksiyonuna doğru yüksek seçicilik görülmektedir.

Guiu et al., (1997) tantalum ile tabakalandırılmış tabakalı montmorillonitin asidik ve katalitik özelliklerini belirlemek için bir çalışma yapmışlardır. Tantalum tabakalı kilin asiditesinin Na-montmorillonit veya tantalum dioksit ile karşılaştırılabilecek kadar çok arttığını belirtmişlerdir.

Montmorillonitin hidroksikrom polikasyonları ile tabakakalandırılması, krom-tabakalı kilin sülfidasyonu ve elde edilen tabakalı ürünlerin thiophene hidrodesülfürizasyonu için katalitik aktivitesinin belirlenmesi Sychev et al., (1997) tarafından çalışılmıştır. Krom-tabakalı kil 673 K sıcaklıkta H_2S - H_2 karışımı ile ısıtılarak tabi tutularak krom-sülfür tabakalı kil oluşturulmuştur. XRD, TGA, azot adsorpsiyon, SEM, EPM ve XRPS teknikleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bu metotlar uygulanan koşullar altında krom-tabakalı kilin ısıtılarak gözenek yapısı, krom oksidasyon durumu ve katman açıcıların dağılımının yoğun bir şekilde değişmediğini göstermiştir. Cr-tabakalı kilin 400°C sıcaklıkta katmanlar arası uzaklık değerinin 21,5 Å olduğunu belirlemişlerdir. Aynı sıcaklıkta 19,7 Å katmanlar arası uzaklık, 256 m²/g BET yüzey alan ve 0,082 cm³/g mikrogözenek hacmine sahip sülfür-tabakalı kil elde etmişlerdir. Sülfidasyon işleminin

tabakalı yapıyı önemli bir şekilde değiştirmediyi gözlemişlerdir. Bu katalizör varlığında thiophene hidrodiesülfürizasyonunun bütan ve bütenin oluşumuyla sonuçlandığını göstermişlerdir.

Al-, AlZr- ve Zr-tabakalı killerin montmorillonit ve saponit kil minerallerinden üretimi, karakterizasyonu ve heptanın hidrokonversiyonundaki katalitik aktivitesi Moreno et al., (1999) tarafından çalışılmıştır. Zr- ve AlZr-tabakalı smektitler XRD ve azot sorpsiyon ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir. Çalışmalarında asit içeriklerini belirledikleri ürünlerin katalitik aktivitelerini geliştirmek için heptanın hidrokonversiyonunda Pt katalizörü ile katalizör desteği olarak kullanımını araştırmışlardır. Zr- ve Al,Zr-tabakalı killer için elde ettikleri sonuçları Al-tabakalı killerin sonuçlarıyla karşılaştırmışlardır. Zr-tabakalı killerin ısı dayanıklılığının Al-tabakalı killerden daha az olduğunu, ancak AlZr-tabakalı killerin Al-tabakalı killere aynı davranışı gösterdiğini gözlemişlerdir. Zr-tabakalı montmorillonitin heptanın hidrokonversiyonunda Al-tabakalı montmorillonite göre daha doyurucu sonuçlar verdiğini buna karşın izomerizasyon aktivitesinin ise azaldığını gözlemişlerdir. Bu değişimler Zr-tabakalı saponitlerde daha az olarak belirlenmiştir.

Fe^{3+} - TiO_2 -tabakalı kil katalizörleri üzerinde amonyakla azot oksitin seçici katalitik indirgeme reaksiyonları Long et al., (1999) tarafından incelenmiştir. Saflaştırılmış montmorillonit kil minerali ve TiCl_4 'ün HCl ile hidrolizi sonucu oluşan katman açıcı çözeltiler kullanılarak hazırladıkları TiO_2 -tabakalı killerden iyon yerdeğişim mekanizması ile Fe^{3+} - TiO_2 -tabakalı kil üretimini gerçekleştirmişlerdir. Fe^{3+} - TiO_2 -tabakalı kil katalizörlerinin oksijen fazlalığında yüksek aktivite gösterdiklerini, SO_2 ilavesiyle 350°C sıcaklığın üzerinde aktivitenin arttığını H_2O ile azaldığını gözlemişlerdir. H_2O ve SO_2 varlığında bu katalizörlerin aktivitelerinin ticari $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ katalizörlerinin aktivitelerinin 2 katı olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca Fe-TiO_2 PILC katalizörlerinin ticari katalizörlerden daha yüksek $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ ürün seçiciliğine sahip olduğunu ve aynı reaksiyon koşulları altında SO_2 'nin SO_3 'e oksidasyon

aktivitesinin daha düşük olduğunu göstermişlerdir. Vanadyum katalizörleri ile karşılaştırıldığında Fe-TiO₂ PILC katalizörlerinin yüksek aktivite ve düşük N₂O seçiciliği göstermesi amonyağın oksidasyonundaki düşük aktiviteleri ile açıklanmaktadır. Fe-TiO₂-tabakalı kilin X-ışını kırınım desenlerinin TiO₂-tabakalı kilin X-ışını kırınım desenleriyle aynı olduğunu, demiroksitten dolayı bir pik görülmediğini gözlemişlerdir.

Mishaël et al., (1999) tabakalı killere tekdeğerlikli organik katyonların etkileşimlerini incelemişlerdir. Metilen mavisi (MB), kristal menekşe (CV) renkleri ve benziltrimetilamonyum, benziltriethylamonyum gibi benzil türevlerini içeren çeşitli organik katyonlar ve asit ile aktive edilmiş tabakalı kil arasındaki interaksyonlar (etkileşimler) adsorpsiyon ölçümleri ve X-ışını kırınım desenleriyle çalışılmıştır.

2.6. Genel Değerlendirme

Gelişen teknoloji ile birlikte endüstride atıkların temizlenmesi için gerekli adsorbent ihtiyacı ve katalitik reaksiyonlar için katı katalizör gereksinimi, yüksek iç yüzey alanına sahip gözenekli katılara olan ihtiyacı arttırmıştır. Bu nedenle son yıllarda malzeme bilimi gözenekli malzeme üretimine, sentezlenmesine ve doğal malzemelerdeki mevcut gözeneklerin uygulama alanlarına uygun olarak iyileştirilmesine yönelik çalışmalara ağırlık vermektedir. Killer elde edilmesi ve kullanımı kolay ve ekonomik olan doğal ürünlerdir. Düşük maliyet ve basit kimyasal işlemlerle sentez edilmelerinden dolayı yüksek yüzey alanlı ve gözenekli malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Kaolin, bentonit ve sepiolit gibi killer ülkemizin en önemli endüstriyel hammaddeleri arasında yer almakta ve bir çok alanda hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu kullanım alanlarına ilave olarak malzeme biliminin ışığı altında tabakalı kil üretimi için kil rezervlerinin uygunluğunun ve kil yatakları için alternatif kullanım alanının araştırılması önem kazanmaktadır.

Tabakalı kil üretimi konusunda yapılan çalışmalara baktığımızda, çalışmaların en çok alüminyum, demir, krom, titanyum ve zirkonyum gibi katman açıcılar ile montmorillonit tipi kil mineralleri kullanılarak üretilen ürünlerde yoğunlaştığı görülmüştür. Ayrıca tabakalı killerin katalitik özelliklerini geliştirmek için bu metallerin değişik oranlarda karıştırılması ile elde edilen katman açıcılar kullanılarak tabakalı kil üretimi çalışmalarının da önem kazandığı görülmüştür. Tabakalı kilin yüzey özellikleri kullanılan katman açıcı çözeltinin doğasına, kil çeşidine ve üretim şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle alüminyum ve kromalüminyum-tabakalı kil üretimi gerçekleştirilerek kil çeşidinin, katman açıcı çeşidi ve hazırlama yönteminin ve üretim şartlarının ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmeye çalışılmıştır.

Çalışmada kil çeşidinin ve üretim şartlarının ürün kalitesi üzerine etkileri ve sıcaklık artışı ile ürün yapısında meydana gelen değişiklikler Hançılı yöresinden sağlanan değişik bentonit mineralleri ile araştırılmıştır. Bu minerallerin üretime uygunluğunun karşılaştırılması için standart kil mineralleri ile de üretim gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada kullanılan Hançılı yöresi kil rezervleri 19 000 000 ton civarındadır (DPT, 1996). Çanbensan (Çankırı Bentonit Sanayii) tarafından işletilen bu yatağın üretim kapasitesi 20 000 ton/yıl şeklindedir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada endüstride, katalizör ve adsorbent olarak kullanımına ihtiyaç duyulan kontrollü gözenek yapısı ve reaksiyon sıcaklığında kararlı yapıya sahip tabakalı kil üretimi ve üretim şartlarının ürün kalitesi üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Literatür çalışmalarından, genişleyen kafes yapısı ve yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahip olma özelliklerinden dolayı montmorillonit kil mineralinin tabakalı kil üretimi için uygun olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak bu çalışmada, yapı malzemesi olarak Hançılı (Çankırı) yöresinden sağlanan montmorillonit içeriği yüksek olan bentonit kil numuneleri kullanılmıştır. Yatağın değişik yerlerinden alınan farklı fiziksel özelliklere ve kimyasal bileşime sahip olan bu numuneler görünümlerine göre Hançılı Yeşil (HY), Hançılı Esmer (HE) ve Hançılı Beyaz (HB) olarak adlandırılmıştır. Hançılı yöresi kil minerallerinin tabakalı kil üretimi için uygunluğunun karşılaştırılması için, ayrıca STx-1 (Ca-montmorillonit, Texas) ve SWy-2 (Na-montmorillonit, Wyoming) standart kil mineralleri ile de üretim ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmada katman açıcı olarak alüminyum ve kromalüminyum metal kompleksleri kullanılmıştır.

3.1. Kil Minerallerinin Ön Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmada kullanılan kil minerallerinin üretime uygunluğunu belirlemek için kimyasal analiz, katı yoğunluk, katyon değişim kapasitesi ve X-ışını kırınım desenlerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür.

Kil minerallerinin kimyasal analizleri, "Philips X' Cem Model, X-Ray Spektrometre" (XRS) yardımıyla yapılmıştır. Analiz için numuneler lityum borat füzyon tekniği kullanılarak çözülmüştür. Minerallerin kimyasal analizleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kil minerallerinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri

Metal Oksitler, % Ağırlık	STx-1	SWy-2	HY	HE	HB
SiO ₂	76,24	68,44	66,36	66,99	70,05
Al ₂ O ₃	17,05	20,52	18,22	17,82	17,59
Fe ₂ O ₃	0,94	4,24	6,06	5,38	4,08
MgO	3,62	2,69	2,73	2,79	3,24
CaO	1,78	1,49	1,78	2,12	1,58
Na ₂ O	0,20	1,74	2,79	2,82	2,08
K ₂ O	0,12	0,67	1,18	1,22	0,74
SO ₃	0,05	0,21	0,88	0,96	0,62
Katman aralığı, d ₍₀₀₁₎ (orjinal)	14,70	12,39	12,38	12,24	12,54
Katman aralığı, d ₍₀₀₁₎ (300°C)	9,37	10,03	9,88	10,17	9,87
Katı yoğunluk, g/cm ³ (300°C)	2,29	2,67	2,59	2,62	2,29
KDK, meq/100g	70	66	50	52	66
BET yüzey alan, m ² /g (300°C)	89,8	36,9	76,8	78,5	56,8

Minerallerin gözenekliliği hakkında bilgi edinmek için numuneler 300°C sıcaklıkta 1,5 saat kurutulduktan sonra katı yoğunlukları, helyum yer değiştirme prensibine göre çalışan “Micromeritics 1305 Model He-Hava Piknometresi” kullanılarak ölçülmüştür (Çizelge 3.1). Cihazın çalışma prensibi Ek 1’de verilmiştir. Numunelerin BET yüzey alan değerleri ise azot sorpsiyon prensibine göre “Quantochrome Monosorb Direct Surface Area Analyzer” cihazı yardımı ile belirlenmiştir. Yüzey alan ölçümleri, numuneler 300°C sıcaklıkta 1,5 saat kurutulduktan sonra yapılmıştır. BET yüzey alan ölçüm prensibi Ek 2’de verilmiştir. Kil minerallerinin katyon değişim kapasiteleri (KDK) sodyum doyurma yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Katyon değişim kapasitesi ölçüm tekniği Ek 3’de verilmektedir (Bain, 1992). Kil minerallerinin yapısı ve katmanlar arası uzaklığı hakkında bilgi edinmek için “Philips PW 3710 Model X-Ray Diffractometer” cihazı kullanılarak X-ışını kırınım desenleri

elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinin yorumlanması ile belirlenen katmanlar arası uzaklık (d_{001}) değerleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. X-ışını kırınım cihazının çalışma prensibi ve elde edilen kırınım desenlerinin yorumlanması ile ilgili bilgiler Ek 4'te verilmiştir.

3.2. Üretim İçin Kil Minerallerinin Hazırlanması

Kontrollü gözenek yapısına sahip malzeme üretiminin temeli, kil katmanları arasında bulunan Na^+ ve Ca^{2+} gibi küçük iyonların iyon değişim mekanizması ile daha büyük hacimli katman açıcı (pillar elemanı) iyonlarla yer değiştirmesi prensibine dayanmaktadır. Bu nedenle üretim için seçilen mineralin katyon değişim kapasitesinin, bu iyon değişim işlemi sonucunda istenilen gözenek yapısına sahip malzeme üretimini sağlayabilmesi açısından yeterli düzeyde yüksek olması gerekmektedir. Kil katmanları arasında bulunan iyonlarla yer değişimini sağlayarak yapıya girebilecek katman açıcı kompleks miktarını arttırmak ve/veya yapıya giren bu iyonların katmanlar arasında homojen dağılımını sağlamak için, üretim öncesi kil numunelerinin Na^+ ve Ca^{2+} katyonlarına doyurulması iyon değişimi miktarı açısından önemlidir. Bu nedenle çalışmaların bir bölümünde üretim öncesi kil numuneleri Na^+ ve Ca^{2+} katyonlarına doyurulmuştur. Doyurma işlemi için 1 M NaCl ve/veya 1 M CaCl_2 çözeltileri kullanılmıştır. Kil numuneleri, kil/çözelti (gram kil/mL çözelti)=1/11 oranında tutularak 24 saat ve 74 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak doyurma işlemi gerçekleştirilmiştir. Na^+ ve Ca^{2+} katyonlarına doyurulan numuneler santrifüjlenerek tuz çözeltisinden ayrıştırılmış, gümüş nitrat ile test edilerek klorür iyon fazlalıkları giderilinceye kadar yıkanmış ve sulu çözeltiden ayrılarak ortam sıcaklığında kurutulmuştur. Çözeltiden ayırma işlemi -4°C 'da Sanyo Mistal 2000 Model santrifüj yardımı ile yapılmıştır.

3.3. Alüminyum Tabakalı Kil Üretimi

Al-tabakalı kil üretimi için Bölüm 3.3.1 ve 3.3.2’de belirtilen üretim yöntemleri izlenmiştir. Alüminyum tabakalı kil üretiminde kullanılan yöntemlerin [Yöntem A (Malla and Komarneni, 1993) ve Yöntem B (Yang et al., 1992)] üretim parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan yöntemlerin üretim parametreleri

	Yöntem A	Yöntem B
AlCl ₃ ve NaOH derişimi	0,4 M	0,1 M
Titrasyon hızı	30 ml/saat	20 ml/saat
Olgunlaşma sıcaklığı	60°C	25°C
Olgunlaşma periyodu	18 saat	5 gün
KAÇ-kil titrasyon hızı	2,083 mL/dak	1,25 mL/dak
KAÇ-Kil iyon değişim sıcaklığı	25°C	50°C
KAÇ-kil iyon değişim süresi	4 saat	3 gün

3.3.1. Yöntem A

Bu yöntemin işlem basamakları Malla and Komarneni (1993) tarafından öngörülen üretim reçetesinden faydalanılarak belirlenmiştir. Yapı malzemesi olarak HY, HE, HB kil numuneleri ve standart STx-1 ve SWy-2 kil mineralleri ve katman açıcı olarak alüminyum kompleksi kullanılmıştır. Kil çeşidi, ön doyurma işlem şekli ve süresi, baz/metal oranı, katman açıcı olgunlaştırma sıcaklığı, katman açıcı mmol sayısı/g kil oranı ve kil süspansiyonu pH’sı gibi parametrelerin ürün kalitesi üzerine etkileri ve kalsinasyon sıcaklığı ile değişimleri incelenmiştir. Çalışmalarda deiyonize su kullanılmıştır.

Ürünler için Çizelge 3.3'te belirtilen kodlama sistemi kullanılmıştır. Kodlama sisteminde işlem tipi, kil çeşidi ve işlem parametresini belirleyecek şekilde bir kodlama verilmiştir.

Çizelge 3.3. Ürün kodlama sistemi

Kodlama	Açıklaması
HY	Hançılı Yeşil Bentonit
HE	Hançılı Esmer Bentonit
HB	Hançılı Beyaz Bentonit
SWy-2/SW	Wyoming Standart Na-montmorillonit
STx-1/ST	Teksas Standart Ca-montmorillonit
D	Doyurma işlemi
0	Ön doyurma iyon çeşidi, doyurmasız
Na	Ön doyurma iyon çeşidi, sodyum
Ca	Ön doyurma iyon çeşidi, kalsiyum
Na-Ca	Ön doyurma iyon çeşidi, sodyum-kalsiyum
Ca-Na	Ön doyurma iyon çeşidi, kalsiyum-sodyum
DS	Doyurma süresi (gün biriminde)
OS	Olgunlaştırma sıcaklığı (°C biriminde)
OP	Olgunlaştırma periyodu (saat biriminde)
B/M	Baz /metal oranı
pH	Kil süspansiyonu pH değeri
KMS	Katman açıcı mmol sayısı
IDP	İyon değişim periyodu (saat biriminde)
KAÇ	Katman açıcı çözelti

Kodlama sırası aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır.

İşlem tipi-kil çeşidi/işlem parametresi:

Örnek:

D-HY/Ca : Bir gün kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ürün

OS-NaHY/60 : Olgunlaştırma sıcaklığı 60°C olan katman açıcı çözelti ve bir gün sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ürün

- B/M-NaHY/2 : Baz/metal oranı 2 olan katman açıcı çözelti ve bir gün sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ürün
- OP-NaHY/18 : Olgunlaştırma periyodu 18 saat olan katman açıcı çözelti ve bir gün sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ürün

3.3.1.1. Katman açıcı çözeltinin hazırlanması

Yönteme göre;

- 0,4 M $AlCl_3$ çözeltisi hazırlamak için gerekli $AlCl_3.6H_2O$ miktarı su içerisinde çözündü (çözelti i),
- 0,4 M NaOH çözeltisi hazırlandı (çözelti ii),
- İstenilen OH/Al oranını sağlayacak şekilde çözelti 'ii' 0,5 ml/min akış hızında damla damla çözelti 'i' üzerine oda sıcaklığında ilave edildi,
- Elde edilen çözelti çalkalamalı su banyosunda belirlenen olgunlaştırma sıcaklığında 18 saat bekletilerek katman açıcı metal kompleksinin oluşumu sağlandı. Bu süreçteki pH değişimleri gözlemlendi.

OH/Al oranı: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; olgunlaştırma sıcaklığı: 30°C; 45°C; 60°C; 75°C olarak değiştirilerek katman açıcı çözeltisi hazırlanması tekrarlandı.

3.3.1.2. Katman açıcı çözelti ile kil süspansiyonu işlemi

Üretim öncesi doyurmasız ve sodyum veya kalsiyum iyonlarına doyurulmuş kil numuneleri kullanılarak hazırlanan % 2'lik kil süspansiyonlarının pH'sı HCl veya NaOH çözeltileri ile 9,10-11,10 arasında değişen değerlerde ayarlandı. Bölüm 3.3.1.1'de verilen yönteme göre hazırlanan alüminyum katman açıcı kompleksi içeren çözelti ortam sıcaklığına (25°C) soğutulduktan sonra 2,083 ml/min akış hızında katman açıcı mmol sayısı/g kil oranı 10 (25 mL katman

açıcı çözelti/g kil) olacak şekilde damla damla kil süspansiyonuna ilave edildi. Daha sonra kil katmanları arasındaki değişebilir katyonlarla katman açıcı metal kompleksin yer değişiminin sağlanması için 4 saat ortam sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak bekletildi. İyon değişim sürecindeki pH değişimleri gözlemlendi. İyon değişim süreci tamamlandıktan sonra ürünler, vakumlu süzme ile gümüş nitrat ile test edilerek klorür iyon fazlalıkları giderilinceye kadar yıkandı ve ortam sıcaklığında kurutuldu.

Elde edilen ürünler farklı sıcaklıklarda (300°C, 500°C, 700°C) kalsine edilerek katman açıcı kompleksin yapıya bağlanması sağlandı.

i. Ön doyurma süresinin alüminyum tabakalı kil kalitesi üzerine etkisi

Ön doyurma süresinin ürün kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla bir gün ve üç gün sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış Hançılı Yeşil ile doyurmasız ve üç gün sodyum ön doyurma uygulanmış Texas Ca-montmorillonit kil numuneleri kullanılarak, OH/Al oranı 2, olgunlaştırma sıcaklığı 60°C ve olgunlaştırma süresi 18 saat tutularak hazırlanan katman açıcı çözeltiler ile Al-tabakalı kil üretilmiştir. Değişik ön doyurma işlemi uygulanmış HY ve STx-1 kil mineralleri ile üretilen ürünlerin üretim şartları Çizelge 3.4'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.4. Değişik ön doyurma süreli kil mineralleri ile üretilen Al-tabakalı kil üretim şartları
 (Yöntem A; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, % 2'lik 9,10 pH'lı kil süspansiyonu)

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ iyon değişim işlemi başlangıç pH değeri (İşlem sıcaklığı=25°C)	Kil-KAÇ iyon değişimi sonunda ulaşılan pH değeri
DS-ST/0	4,36	4,13	4,27	4,24
DS-NaST/3	4,54	4,44	4,52	4,50

DS-NaHY/1	4,44	3,85	3,99	3,85
DS-NaHY/3	4,38	4,34	4,62	4,53

ii. Kil süspansiyonu pH'sının ürün kalitesi üzerine etkisi

Kil süspansiyonu pH'sının Al-tabakalı kil kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla üç gün sodyum ön doyurma ve bir gün kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile hazırlanan değişik pH'lı kil süspansiyonları kullanılarak üretim yapılmıştır. Baz/metal oranı 2, olgunlaştırma sıcaklığı 60°C, olgunlaştırma periyodu 18 saat tutularak hazırlanan katman açıcı çözeltiler kullanılmıştır. Üretim koşulları Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Değişik pH'lı kil süspansiyonu ile üretilen Al-tabakalı kil üretim şartları

(Yöntem A; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, % 2'lik HY kil süspansiyonu)

a) Sodyum doyurma (3 gün)

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil süspansiyonu pH değeri	Kil-KAÇişlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇişlemi son pH değeri
pH-NaHY/9,10	4,36	4,34	9,10	4,62	4,53
pH-NaHY/10,10	4,27	4,25	10,10	4,68	4,38
pH-NaHY/11,10	4,27	4,25	11,10	4,72	4,47

b) Kalsiyum doyurma (1 gün)

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil süspansiyonu pH değeri	Kil-KAÇişlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇişlemi son pH değeri
pH-CaHY/9,10	4,51	4,33	9,10	4,48	4,55
pH-CaHY/10,10	4,45	4,35	10,10	4,60	4,72
pH-CaHY/11,10	4,45	4,35	11,10	4,73	4,85

Bundan sonraki çalışmalarda kil süspansiyonu pH'sı 9,10 olarak sabit tutulmuştur.

iii. Kil çeşidi ve öndoyurma şeklinin alüminyum tabakalı kil kalitesi üzerine etkisi

Kil çeşidi ve öndoyurma şeklinin ürün kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla doyurmasız ve değişik ön doyurma işlemi uygulanmış Hançılı Yeşil, Hançılı Esmer, Hançılı Beyaz, Texas Ca-montmorillonit ve Wyoming Na-montmorillonit kil numunelerinden OH/Al oranı 2, olgunlaştırma sıcaklığı 60°C ve olgunlaştırma süresi 18 saat tutularak hazırlanan katman açıcı çözeltiler ile Al-tabakalı kil üretilmiştir. Değişik kil minarelleri ve değişik ön

dozurma tuzlarıyla dozurulan kil mineralleri ile üretilen ürünlerin üretim şartları Çizelge 3.6'da özetlenmiştir.

Çizelge 3.6. Değişik kil mineralleri ve ön dozurma şekli ile üretilen Al-tabakalı kil üretim şartları

(Yöntem A; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, % 2'lik 9,10 pH'lı kil süspansiyonu, ön dozurma süresi=1 gün)

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ iyon değişim başlangıç pH değeri (İşlem sıcaklığı = 25 °C)	Kil-KAÇ iyon değişimi sonunda ulaşılan pH değeri
D-HE	4,58	4,49	4,94	4,58
D-HE/Na	3,95	3,89	4,13	3,97
D-HE/Ca	4,10	3,99	4,19	3,94

D-HY	4,87	4,27	4,66	4,59
D-HY/Na	4,44	3,85	3,99	3,85
D-HY/Ca-Na	4,27	3,96	4,08	4,05
D-HY/Ca	4,12	3,78	4,06	3,90
D-HY/Na-Ca	4,22	4,00	4,12	4,02

D-HB	4,01	3,87	4,12	4,10
D-HB/Na	4,20	3,77	4,14	3,90
D-HB/Ca	4,14	4,06	4,07	4,15

D-SW	3,96	3,78	4,05	4,04
D-SW/Na	4,34	4,39	4,70	4,32
D-SW/Ca	4,11	3,83	4,17	4,05

D-ST	4,36	4,13	4,27	4,24
D-ST/Ca	4,45	4,36	4,52	4,43

iv. Katman açıcı çözelti OH/Al oranının Al-tabakalı ürün kalitesi üzerine etkileri.

Katman açıcı metal kompleksin, hidroliz düzeyini etkileyen parametrelerden biri olan katman açıcı çözelti OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla, HY, HB, STx-1 ve SWy-2 kil numuneleri ile OH/Al oranı 1,0-2,5 arasında değişen katman açıcı çözeltiler kullanılarak Al-tabakalı ürünler üretilmiştir. Katman açıcı olgunlaştırma süresi ve sıcaklığı, katman açıcı çözelti-kil iyon değişim süresi ve sıcaklığı, kil süspansiyonu pH'sı ve yüzdesi gibi üretim parametreleri sabit tutularak üretim yapılmıştır. Çizelge 3.7.a'da sodyuma doyurulmuş HY, Çizelge 3.7.b'de kalsiyuma doyurulmuş HY, Çizelge 3.7.c'de HB, Çizelge 3.7.d'de kalsiyuma doyurulmuş HB, Çizelge 3.7.e'de SWy-2 ve Çizelge 3.7.f'de ise STx-1 kil minareli ile değişik OH/Al oranlarında üretilen ürünlerin üretim şartları özetlenmiştir.

Çizelge 3.7. Değişik baz/metal oranlı Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, doyurma süresi=1gün, 9,10 pH'lı % 2'lik kil süspansiyonu)

a) Kalsiyum doyurmalı HY

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri
B/M-CaHY/1,0	3,63	3,93	4,02	3,71
B/M-CaHY/1,5	4,04	3,89	4,21	4,30
B/M- CaHY/2,0	4,12	3,78	4,06	3,90
B/M- CaHY/2,5	5,08	4,81	5,44	5,33

b) Sodyum doyurmalı HY

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri
B/M-NaHY/1,0	3,72	3,79	3,86	3,92
B/M-NaHY/1,5	4,03	3,98	4,29	4,26
B/M-NaHY/2,0	4,44	3,85	3,99	3,85
B/M-NaHY/2,5	5,47	5,13	5,43	5,15

c) Doyurmasız HB

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri
B/M-HB/1,0	3,57	3,62	3,80	3,63
B/M-HB /1,5	3,82	3,54	3,93	3,81
B/M-HB/2,0	4,01	3,87	4,12	4,10
B/M-HB/2,5	5,62	5,08	5,78	5,47

d) Kalsiyum doyurmalı HB

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri
B/M-CaHB/1,0	3,50	3,66	3,82	3,75
B/M-CaHB /1,5	3,78	3,75	4,02	3,94
B/M-CaHB /2,0	4,14	4,06	4,17	4,15
B/M-CaHB /2,5	5,62	5,08	5,73	5,31

e) Doyurmasız SWy-2

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri
B/M-SW/1,0	4,17	4,28	4,30	4,24
B/M-SW/1,5	4,29	3,99	4,58	4,55
B/M-SW/2,0	3,96	3,78	4,05	4,04
B/M-SW/2,5	5,43	5,06	6,09	5,81

f) Doyurmasız STx-1

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri
B/M-ST/1,0	3,58	3,62	3,85	3,70
B/M-ST/1,5	4,33	4,07	4,57	4,42
B/M-ST/2,0	4,36	4,13	4,17	4,24
B/M-ST/2,5	5,66	5,18	5,49	5,08

v. Katman açıcı olgunlaştırma sıcaklığının Al-tabakalı ürün kalitesi üzerine etkileri

Alüminyum metal kompleksin oluşumunu etkileyen parametrelerden biri olan katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklığının ürün kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla sodyum ve kalsiyum katyonlarına doyurulmuş HY kil numunesi ile katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklığı 30°C, 45°C, 60°C ve 75°C olarak değiştirilerek Al-tabakalı ürünler üretilmiştir. Üretim şartları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Değişik katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklıklı Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, doyurma süresi=1 gün)

a) Sodyum doyurma

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemleri başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemleri son pH değeri
OS-NaHY/30	4,45	4,39	4,66	4,59
OS-NaHY/45	4,51	4,44	4,67	4,66
OS-NaHY/60	4,44	3,85	3,99	3,85
OS-NaHY/75	4,50	4,33	4,59	4,49

b) Kalsiyum doyurma

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemleri başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemleri son pH değeri
OS-CaHY/30	4,56	4,50	4,53	4,43
OS-CaHY/45	4,51	4,44	4,63	4,65
OS-CaHY/60	4,12	3,78	4,06	3,90
OS- CaHY/75	4,53	4,36	4,71	4,55

vi. Katman açıcı çözelti olgunlaştırma ve iyon değişim periyodunun ürün kalitesi üzerine etkisi

Al-tabakalı kil kalitesi üzerine katman açıcı olgunlaştırma ve iyon değişim periyodunun etkisini belirlemek amacıyla üretilen ürünlerin üretim şartları Çizelge 3.9'da verilmiştir. Çalışmada sodyum veya kalsiyum katyonlarına doyurulan HY kil minerali kullanılarak, olgunlaştırma periyodu 18 saat, 24 saat, 40 saat ve iyon değişim periyodu 4 saat, 6 saat ve 24 saat olarak değiştirilerek çalışmalar yürütülmüştür. Üretim şartları Çizelge 3.9'da özetlenmiştir.

Çizelge 3.9. Değişik olgunlaştırma ve iyon değişim süreli Al-tabakalı kil üretim şartları
 (Yöntem A; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, sodyum doyurma süresi=3 gün, kalsiyum doyurma süresi=1 gün, 9,10 pH'lı % 2'lik HY kil süspansiyonu)

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ olgunlaştırma süresi, saat	KAÇ son pH değeri	pH değişimi	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	iyon değişim süresi (saat)	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri	pH değişimi
OP-NaHY/18	4,38	18	4,34	- 0,04	4,62	4	4,53	-0,09
OP-NaHY/40	4,60	40	4,44	- 0,16	4,70	4	4,64	-0,06

OP-CaHY/18	4,50	18	3,70	-0,80	4,51	24	4,45	-0,06
OP-CaHY/24	4,66	24	4,21	- 0,45	4,56	24	3,92	-0,64

IDP-NaHY/4	4,38	18	4,34	- 0,04	4,62	4	4,53	-0,09
IDP-NaHY/6*	4,60	18	4,42	- 0,18	4,59	6	4,57	-0,02

IDP-CaHY/4	4,12	18	3,78	- 0,34	4,06	4	3,90	-0,16
IDP-CaHY/24	4,50	18	3,70	-0,80	4,51	24	4,45	-0,06

* % 3'lük kil süspansiyonu

vii. Al-tabakalı ürünler de katman açıcı mmol sayısının önemi

Katman açıcı mmol sayısının ürün kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla 3 gün sodyum ve 1 gün kalsiyum ön doyurma uygulanmış Hançılı Yeşil kil numunesi ve Bölüm 3.3.1'de verilen yöntemle göre hazırlanan katman açıcı çözeltiler kullanılmıştır. Katman açıcı mmol sayısı 5-100 arasında değiştirilerek çalışmalar yürütülmüştür. Sodyum ön doyumalı ürünlerde 1 gram kil başına katman açıcı mmol sayısı 10, 40 ve 70 olarak tutulmuştur. Kalsiyum ön doyumalı ürünlerde ise katman açıcı mmol sayısı 5, 10, 40, 70 ve 100 mmol olarak hazırlanmıştır. Bu mmol sayıları için gerekli

katman açıcı çözelti miktarları ve ürünlerin üretim şartları Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Değişik katman açıcı mmol sayısına sahip Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, % 2'lik HY kil süspansiyonu)

Öndoyurma	Ürün kodu	KAÇ miktarı, mL/g kil	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri
1 gün kalsiyum	KMS-CaHY/5	12,5	4,50	3,70	4,40	4,33
	KMS-CaHY/10	25	4,12	3,78	4,06	3,90
	KMS-CaHY/40	100	4,48	3,68	4,63	4,60
	KMS-CaHY/70	175	4,34	4,31	4,39	4,37
	KMS-CaHY/100	250	4,54	4,28	4,47	4,44
3 gün sodyum	KMS-NaHY/10	25	4,38	4,34	4,62	4,53
	KMS-NaHY/40	100	4,53	4,41	4,58	4,37
	KMS-NaHY/70	175	4,50	4,31	4,53	4,48

3.3.2. Yöntem B

İşlem basamakları Yang et al., (1992) tarafından öngörülen üretim reçetesinden faydalanılarak Al-tabakalı kil üretimi yürütülmüştür. Kil çeşidi ve ön doyurma işlem şekli ve süresinin ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir.

3.3.2.1. Katman açıcı çözeltinin hazırlanması

Yönteme göre;

- 0,1 M $AlCl_3$ çözeltisi hazırlamak için gerekli $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ miktarı su içerisinde çözündü (çözelti i),

- 0,1 M NaOH çözeltisi hazırlandı (çözelti ii),
- OH/Al oranı 2 olacak şekilde çözelti 'ii' 20 ml/h akış hızında damla damla çözelti 'i' üzerine ilave edildi,
- Elde edilen çözelti 25°C sıcaklıktaki çalkalamalı su banyosunda 5 gün bekletilerek alüminyum metal kompleksin oluşumu sağlandı. Bu süreçteki pH değişimi gözlemlendi.

3.3.2.2. Katman açıcı çözelti ile kil süspansiyonu işlemi

Üretim öncesi kalsiyum ve sodyum iyonlarına doyurulmuş kil numuneleri kullanılarak hazırlanan % 2'lik kil süspansiyonlarının pH'sı HCl veya NaOH çözeltileri ile 9,10'a ayarlandı. Bölüm 3.3.2.1'de verilen yöntemle göre hazırlanan alüminyum metal kompleksi içeren katman açıcı çözelti 1,25 mL/dak akış hızında damla damla kil süspansiyonuna ilave edildi. Daha sonra kil katmanları arasındaki değişebilir katyonlarla alüminyum metal kompleksin yer değişiminin sağlanması için 3 gün 50°C sıcaklıkta çalkalamalı su banyosunda bekletildi. İyon değişim süresindeki pH değişimi gözlemlendi. İyon değişim süresi tamamlandıktan sonra ürün sıvı fazdan vakumlu süzme ile ayrıldı, gümüş nitrat ile test edilerek klorür iyonları giderilinceye kadar yıkandı ve ortam sıcaklığında kurutuldu.

Elde edilen ürünler farklı sıcaklıklarda (300°C, 500°C, 700°C) kalsine edilerek katman açıcının yapıya bağlanması sağlandı.

i. Kil çeşidi ve öndoyurma şeklinin Al-tabakalı kil kalitesi üzerine etkisi

Kil çeşidi ve öndoyurma süresi ve şeklinin Al-tabakalı ürün kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, Bölüm 3.3.2'de verilen yöntemle göre hazırlanan alüminyum metal kompleksini içeren katman açıcı çözeltiler kullanılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Üretim şartları Çizelge 3.11'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.11. Doyurmasız STx-1 ve değişik ön doyurma şekli uygulanan HY kil mineralleri ile üretilen Al-tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem B; OH/Al=2,0, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=5 gün, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=3 gün, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=50°C, 9,10 pH'lı % 2'lik kil süspansiyonu)

Ürün no	Ön doyurma tuzu	Baz ve metal derişimi	Doyurma süresi, gün	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇişlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇişlemi son pH değeri
D-HY/Na	Na	0,1	1	4,61	4,58	5,43	4,70
D-HY/Ca	Ca	0,1	1	4,73	4,68	5,21	4,70
D-ST/0	-	0,1	-	4,70	4,65	4,99	4,76
D-HY/Ca-Na	Ca-Na	0,4	3	4,55	4,34	4,60	4,31
D-HY/Na-Ca	Na-Ca	0,4	3	4,47	4,34	4,59	4,72
D-HY/Ca	Ca	0,4	3	4,45	4,40	4,65	4,22

ii. Katman açıcı çözelti OH/Al oranının Al-tabakalı ürün kalitesi üzerine etkileri (düşük metal ve baz derişimli)

Katman açıcı çözelti OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla bir gün sodyum öndoyurma işlemi uygulanmış HY bentonit numunesi ile OH/Al oranı 1,5-2,5 arasında değişen katman açıcı çözeltiler kullanılarak Al-tabakalı ürünler üretilmiştir. Katman açıcı olgunlaştırma süresi ve sıcaklığı, katman açıcı çözelti-kil iyon değişim süresi ve sıcaklığı, kil süspansiyonu pH'sı ve yüzdesi gibi üretim parametreleri sabit tutularak üretim yapılmıştır. Değişik OH/Al oranlarında üretilen ürünlerin üretim şartları Çizelge 3.12'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.12. Değişik baz/metal oranlı alüminyum tabakalı kil üretim şartları

(Yöntem B; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=5 gün, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=3 gün, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=50°C, 9,10 pH'lı sodyum öndoyurmalı % 2'lik HY kil süspansiyonu)

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri
B/M-NaHY/1,5	4,34	4,48	4,54	4,30
B/M-NaHY/2,0	4,48	4,65	4,81	4,38
B/M-NaHY/2,5	5,62	5,45	6,93	7,24

Ancak Yang et al., (1992) tarafından ön görülen 0,1 M baz ve metal derişimine sahip katman açıcı çözeltiler ile üretilen ürünlerde tabakalanmanın gerçekleşmemesi nedeniyle baz ve metal derişimi 0,4 M, KAÇ-kil süspansiyonu titrasyon hızı 1 ml/dak olarak değiştirilerek alüminyum tabakalı kil üretimi tekrarlanmıştır. Ayrıca iyon değişim süresi boyunca kilin çökmesini önlemek için çözeltiler yatay pozisyonda çalkalamalı su banyosuna yerleştirilmiştir. Kil çeşidi ve katman açıcı çözelti baz/metal oranı gibi parametrelerin ürün kalitesi üzerine etkileri ve kalsinasyon sıcaklığı ile değişimleri incelenmiştir.

iii. Katman açıcı çözelti OH/Al oranının Al-tabakalı ürün kalitesi üzerine etkileri (yüksek metal ve baz derişimli)

Katman açıcı metal kompleksin, hidroliz düzeyini etkileyen parametrelerden biri olan katman açıcı çözelti OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış, HY, HB ve STx-1 kil numuneleri ile OH/Al oranı 1,5-2,5 arasında değişen katman açıcı çözeltiler kullanılarak Al-tabakalı ürünler üretilmiştir. Katman açıcı olgunlaştırma süresi ve sıcaklığı, katman açıcı çözelti-kil iyon değişim süresi

ve sıcaklığı, kil süspansiyonu pH'sı ve yüzdesi gibi üretim parametreleri sabit tutularak yürütülen üretim şartları 3.13'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.13. Değişik yapı malzemeli ve katman açıcı çözeltisi baz/metal oranlı alüminyum tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem B; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=5 gün, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=3 gün, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=50°C, 9,10 pH'lı % 2'lik kil süspansiyonu, baz ve metal derişimi 0,4 M)

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işleminin başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işleminin son pH değeri
B/M-CaHY/2,0	4,25	3,80	4,89	4,72
B/M-CaHY/2,5	5,73	5,37	5,86	5,65
B/M-CaHB/2,0	4,25	3,80	4,78	4,57
B/M-CaST/1,5	4,00	3,76	3,68	3,77
B/M-CaST/2,0	4,25	3,80	4,13	3,92
B/M-CaST/2,5	5,73	5,37	5,73	5,53

3.3.3. Yöntem B'de verilen parametreler kullanılarak Yöntem A'ya göre alüminyum tabakalı kil üretimi

Yöntem B'de olduğu gibi baz ve metal derişimi 0,1 M, baz titrasyon hızı 20 mL/saat olarak hazırlanan katman açıcı çözelti Yöntem A'da olduğu gibi 60°C sıcaklıkta 18 saat bekletilerek alüminyum katman açıcının olgunlaşması sağlanır. Bu çözelti 1 mL/dak hızında 9,10 pH'lı % 2'lik kil süspansiyonuna ilave edilir. İyon değişim reaksiyonlarının gerçekleşmesi için 4 saat ortam sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak bekletilir. Daha sonra klorür iyon fazlalıkları giderilinceye kadar yıkanır ve ortam sıcaklığında kurutulur. Çalışmada yapı malzemesi olarak ön doyurmasız HB, ve 1 gün kalsiyum

öndoyurma işlemi uygulanmış HB ve HY bentonit numuneleri kullanılmıştır. Katman açıcı çözeltisi baz/metal oranı 2,0 ve 2,5 olarak hazırlanmıştır. Üretilen ürünlerin üretim şartları Çizelge 3.14'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.14. Değişik yapı malzemeli ve katman açıcı çözeltisi baz/metal oranlı alüminyum tabakalı kil üretim şartları
(Yöntem A-B; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, 9,10 pH'lı % 2'lik kil süspansiyonu)

Ürün kodu	KAÇ başlangıç pH değeri	KAÇ son pH değeri	Kil-KAÇ işlemi başlangıç pH değeri	Kil-KAÇ işlemi son pH değeri
B/M-CaHY/2,0	4,37	4,21	4,43	4,41
B/M-HB/2,5	5,82	5,53	7,16	7,69
B/M-CaHB/2,5	5,82	5,53	7,12	7,45

3.4. CrAl-tabakalı Kil Üretimi

Krom tabakalı killer siklo-hekzanın dehidrojenasyonunda, n-dekanın krakinginde, tiofenin hidrodesülfürizasyonunda ve o-ksilenin izomerizasyonunda yüksek aktivite ve seçicilik göstermektedir (Toranzo et al., 1997). Ayrıca krom tabakalı killer alüminyum tabakalı killerden daha güçlü Lewis asit alanları içermektedir. Ancak krom tabakalı killerin ısı kararlılığının düşük olması kullanımını sınırlamaktadır. Krom tabakalı killerin ısı dayanıklılığı alüminyum ilavesi ile artırılmaktadır. Bu nedenle çalışmanın bu bölümünde değişik Cr/Al oranına sahip CrAl-tabakalı kil üretimi gerçekleştirilmiştir. CrAl-tabakalı kil üretimi için Bölüm 3.4.1'de belirtilen işlem basamakları izlenmiştir.

3.4.1. Yöntem C

CrAl-tabakalı kil Zhao et al., (1995) tarafından öngörülen üretim reçetesinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapı malzemesi olarak kalsiyuma

doğurulmuş HY ve HB bentonit numuneleri, katman açıcı olarak CrAl metal kompleksi kullanılarak üretim yapılmıştır. Kil çeşidi ve Cr/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir.

3.4.2. Katman açıcı çözeltinin hazırlanması

Yönteme göre;

- 0,4 M $AlCl_3$ çözeltisi hazırlamak için gerekli $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ miktarı su içerisinde çözündü (çözelti i),
- 0,4 M NaOH çözeltisi hazırlandı (çözelti ii),
- OH/Al oranı 2,4 olacak şekilde çözelti 'ii' 0,5 ml/min akış hızında damla damla çözelti 'i' üzerine ilave edildi (çözelti iii),
- Elde edilen çözelti 14 gün 25°C sıcaklıkta bekletilerek alüminyum metal kompleksin oluşumu sağlandı (çözelti iv). Bu süreçteki pH değişimi gözlemlendi.
- 0,4 M $CrCl_3$ çözeltisi hazırlamak için gerekli $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ miktarı su içerisinde çözündü (çözelti v),
- 0,4 M Na_2CO_3 çözeltisi hazırlandı (çözelti vi),
- Çözelti "v"ün pH'sı çözelti "vi" ile 4,10'a ayarlandı (çözelti vii),
- İstenen Cr/Al oranını sağlayacak şekilde çözelti "vii" 1 ml/min hızında damla damla çözelti "iv" üzerine ilave edildi. Hidroksi-CrAl metal kompleksi çözeltisini meydana getirmek için 2 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı,
- Elde edilen çözelti 7 gün 25°C sıcaklıkta, kullanmadan önce de 120°C sıcaklıkta 4 saat bekletildi. Bu süreçteki pH değişimleri gözlemlendi.

3.4.3. Katman açıcı çözelti ile kil süspansiyonu işlemi

Üretim öncesi kalsiyum iyonlarına doyurulmuş kil numuneleri kullanılarak % 0,3'lük kil süspansiyonu hazırlandı. Hazırlanan bu kil süspansiyonunun pH'sı HCl veya NaOH çözeltileri ile 7,14'e ayarlandı. Maksimum şişmenin

sağlanması için 14 gün bekletildi. Bölüm 3.4.2'de verilen basamaklara göre hazırlanan krom-alüminyum metal kompleksini içeren katman açıcı çözelti 10 mmol (Al+Cr)/g kil olacak şekilde 1ml/min akış hızında damla damla kil süspansiyonuna ilave edildi. Daha sonra iyon değişim reaksiyonlarının gerçekleşmesi için 2 saat ortam sıcaklığında, 2 saat 70°C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılarak bekletildi. Elde edilen ürün reaksiyon basamağı tamamlandıktan sonra da 16 saat bekletildi ve sıvı fazdan vakumlu süzme ile ayrıldı, klorür iyonları giderilinceye kadar yıkandı ve ortam sıcaklığında kurutuldu.

Elde edilen ürünler farklı sıcaklıklarda (300°C, 500°C, 700°C) kalsine edilerek katman açıcının yapıya bağlanması sağlandı.

i. Cr/Al oranının CrAl-tabakalı kil kalitesi üzerine etkisi

Kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY ve HB kil mineralleri ve katman açıcı olarak Cr/Al oranı 0,2; 0,33 ve 1,0 olan çözeltiler kullanılarak üretim yapılmıştır. Üretim şartları Çizelge 3.15'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.15. Değişik yapı malzemeli ve Cr/Al oranlı CrAl-tabakalı kil üretim şartları (Yöntem C)

Ürün kodu	OH/Al=2,4 KAÇ İşlem sic.=25°C		Cr/Al KAÇ			Kil-KAÇ işlemi		
	başlangıç pH değeri	son değeri	başlangıç pH değeri İş. sic.=25°C	son değeri İş. sic.=25°C	pH değeri İş. sic.=120°C	başlangıç pH değeri İş. sic.=25°C	2 saat sonraki pH değeri İş. sic.=25°C	son değeri İş. sic.=70°C
Cr/Al-CaHY/0,20	4,59	4,60	4,11	4,20	3,69	4,93	4,49	4,42
Cr/Al-CaHY/0,33	4,55	4,70	4,22	4,20	3,67	4,68	4,33	4,30
Cr/Al-CaHY/1,0	4,45	4,47	3,82	3,91	3,30	4,27	4,15	4,14
Cr/Al-CaHB/1,0	4,45	4,47	3,82	3,91	3,30	3,47	3,86	4,00

3.5. Ürünlerin Karakterizasyonu

Yöntem A, Yöntem B ve Yöntem C'ye göre üretilen tabakalı killerin, X-ışını kırınım deseni ve BET yüzey alanını belirlemek üzere karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Ayrıca ürünlerin bir kısmının kimyasal analizi ve SEM (Scanning Electron Microscopy) analizleri de yapılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları için Bölüm 3.1'de belirtilen ölçüm teknikleri kullanılmıştır.

SEM (Scanning Electron Microscopy) analizleri JEOL JEM 1200.EX Model elektron mikroskobu yardımıyla yapılmıştır. Analizler için toz numuneler kullanılmıştır.

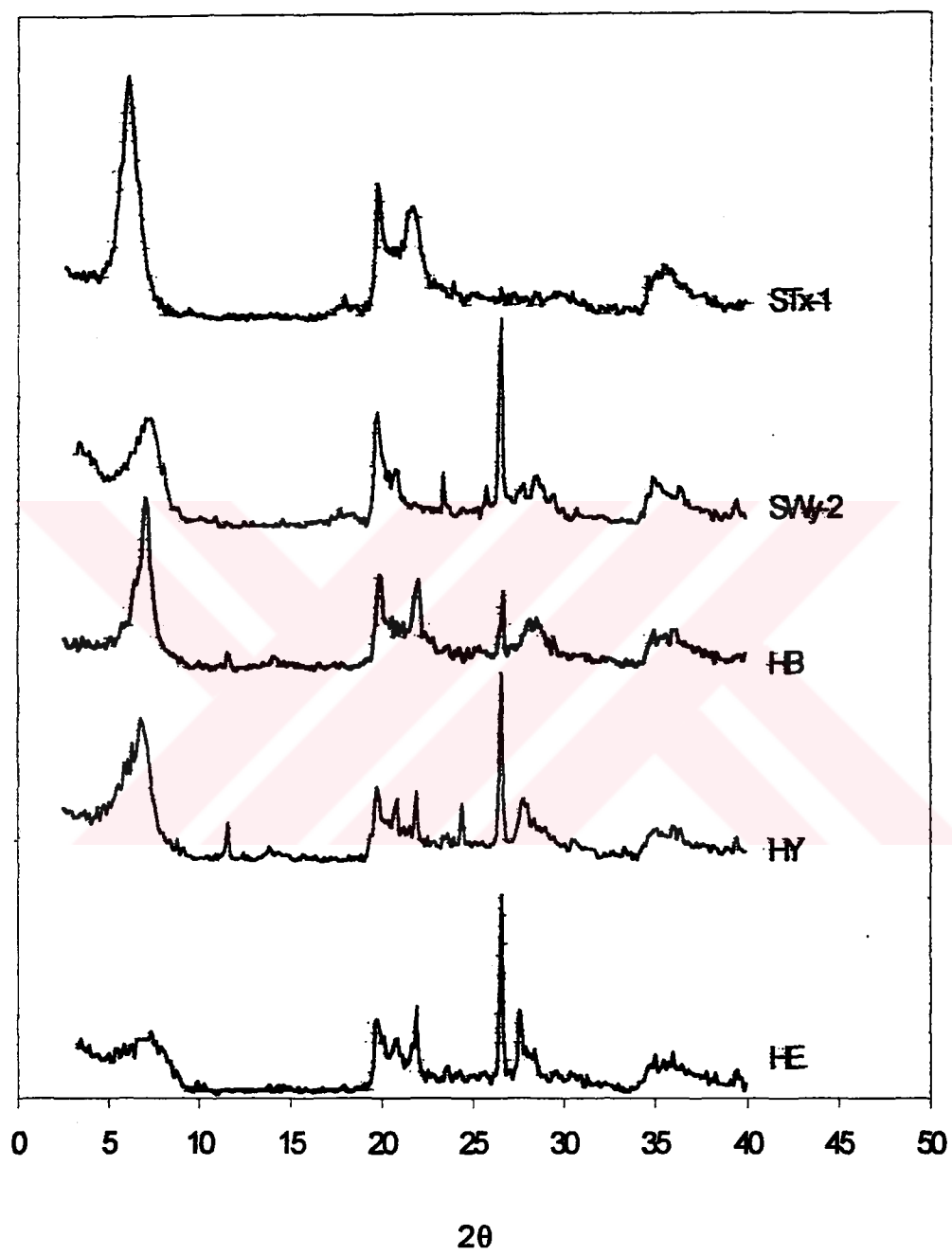
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Killer yüksek iyon değişim kapasitesi ve şişme özelliklerinden dolayı uzun yıllardan beri iyon değişimi, adsorpsiyon ve katalizör alanlarında bazı uygulamalar için kullanılmıştır. Ancak şişme olayının tersinir olması killerin katalitik uygulamalarına sınırlama getirmektedir. Bu nedenle son yıllarda tabakalandırma yöntemi ile üretilen ve "Tabakalı Killer" olarak adlandırılan, katalizör ve adsorbent olarak uygulama alanı bulan mikro gözenekli malzemeler önem kazanmışlardır. Smektit tipi killerin şişme özelliği, genişleyen kafes yapısı ve iyon değişim kapasitesinden yararlanılarak tabakalı killer geliştirilmişlerdir. Tabakalı killer, katman açıcıların çeşidine bağlı olarak değişik gözenek açıklığı elde edilebilen yeni bir malzeme sınıfıdır. Bu malzemeler büyük molekülleri dönüştürebilme ve adsorplayabilmelerinden dolayı da ilgi çekmektedir.

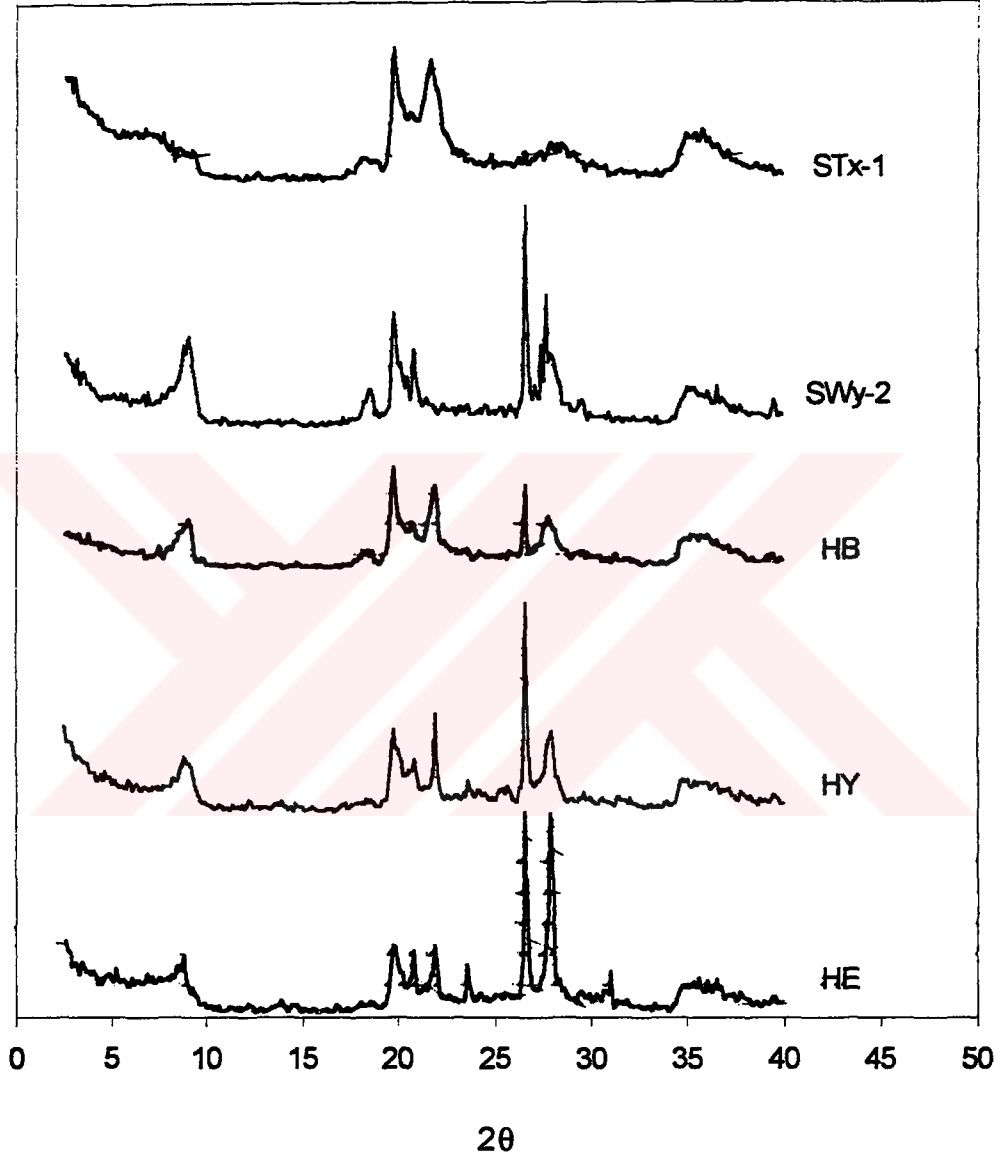
4.1. Kil Minerallerinin Ön Karakterizasyonu

Bu çalışmada Hançılı yöresinden sağlanan üç değişik kil minerali (Hançılı-Yeşil, Hançılı-Esmer, Hançılı Beyaz) ve bu yatakların üretime uygunluğunun karşılaştırılması için STx-1 (Texas Ca-montmorillonit) ve SWy-2 (Wyoming Na-montmorillonit) standart kil mineralleri kullanılmıştır. Bu kil çeşitlerinin kimyasal analizleri incelendiği zaman (Bkz. Çizelge 3.1) her üç kil mineralinin Al_2O_3 içeriğinin % 17'nin üzerinde ve birbirine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Smektit tipi kil minerallerinin Al_2O_3 bileşimleri % 28 değerine kadar ulaşabilmektedir (Bkz. Çizelge 2.2). Kil minerallerinin Al_2O_3 içeriği yüksek olduğu için refraktif davranışı (ısı etkilerine karşı dayanıklılığı) iyileşme göstermektedir. Al_2O_3 içeriğinin yüksek oluşu kil-katman açıcı çözeltisi işlemi esnasında sıcaklık etkisi ile yapıya katman açıcının girişine sınırlamalar getirebilir. Bu yüzden, çalışmada alüminyum tabakalı kil üretimi için, kil-KAÇ iyon değişiminin oda sıcaklığında ve 50°C sıcaklıkta yürütüldüğü iki yöntem kullanılmıştır (Bkz. Bölüm 3.3.1- Bölüm 3.3.2). Diğer taraftan CaO

miktarının HE (Hançılı esmer), HY (Hançılı yeşil) ve HB (Hançılı beyaz) numunelerinde sırasıyla % 2,12, % 1,78 ve % 1,58 olduğu görülmektedir. Standart kil numunelerinin CaO içeriği % 2'nin altındadır. Hançılı yöresi kil numunelerinin SiO₂ içerikleri SWy-2 standart kil minerali ile aynı mertebededir. Ancak bütün kil numunelerinin SiO₂ içeriklerinin smektit kil minerallerinin sahip olduğu SiO₂ içeriğinden (% 42-55) yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum kullanılan kil mineralindeki safsızlığı (kil dışı mineral) göstermektedir. Yapıda safsızlık olarak kuvars ve feldspat mineralleri bulunmaktadır (Şekil 4.1). HY, HE, HB ve SWy-2 kil numunelerinin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde kuvars mineralinin belirleyici pikinin ($2\theta=26,6^\circ$) yüksek şiddette olması, safsızlığın büyük kısmının kuvarstan kaynaklandığını göstermektedir. Montmorillonit kil mineralinin belirleyici piklerinden biri de $2\theta=26,6^\circ$ civarında yer almaktadır. Bu açıda gözlenen yüksek şiddetteki kırınım deseni kuvars ve montmorillonitten kaynaklanmaktadır. Ayrıca feldispatın belirgin pikleri yaklaşık $2\theta=21^\circ$ ve $2\theta=28^\circ$ dolaylarında yer almaktadır. Na-montmorillonit olan SWy-2 standart kil mineralinin Na₂O içeriği, Ca-montmorillonit olan STx-1 standart kil mineralinin Na₂O içeriğinin yaklaşık 9 katıdır. Hançılı yöresi kil numunelerinin Na₂O içerikleri % 2'nin üzerindedir. Hançılı yöresi kil minerallerinin Na₂O içerikleri standart kil numunelerinin sahip olduğu değerlerden daha yüksektir. HY, HE ve HB kil numunelerindeki Fe₂O₃ yüzdesi standart STx-1 kil mineralindeki değerin üzerindedir. HB ile SWy-2 standart kil mineralinin Fe₂O₃ içeriği aynı mertebededir. Kil minerallerinin demir içeriği arttıkça rengi beyazdan yeşile doğru değişmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.1. Tabakalı kil üretiminde kullanılan başlangıç kil minerallerinin X-ışını kırınım desenleri

a) Orjinal b) 300°C

Tabakalı kil üretiminde, iyon değişim basamağında yapıya alınabilecek katman açıcı miktarı, mineralin katyon değişim kapasitesi ile sınırlıdır. Bu nedenle üretim için kullanılacak killerin katyon yer değiştirme kapasitesinin, kil katmanları arasında bulunan Na^+ , Ca^{2+} ve benzeri küçük boyutlu katyonlarla katman açıcı elemanın yer değiştirmesini sağlayacak düzeyde olması gerekir. Kullanılan kil minerallerinin katyon yer değiştirme kapasitelerinin 50 meq/100 g değerinin üzerinde olduğu görülmektedir (Bkz. Çizelge 3.1, Ek 3). Diğer taraftan sodyum içeriğinin artışı yapıya çamurlaşma eğilimi verdiği için, katyon yerdeğişim değerlerinde azalmaya yol açtığı görülmektedir. En yüksek değer Ca-montmorillonit olan STx-1'de 70 meq/100 g olarak gözlenmektedir. Azalan Na_2O içeriği ile katyon yer değişim kapasitesinde artma gözlenmektedir. Bir başka deyişle artan $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ oranı ile katyon yer değişim kapasitesinde artış gözlenmektedir (Bkz. Çizelge 3.1).

Tabakalı kil üretimi için kullanılan kil minerallerinin katmanlar arası uzaklık değerinin sıcaklıkla değişimi Çizelge 4.1'de verilmiştir. Oda sıcaklığında, kil mineralinin yapısında bulunan nem nedeniyle katmanlar arası uzaklık değerleri yüksek olarak gözlenmiştir. Hançılı Beyaz (HB) ve Hançılı Yeşil (HY) kil mineralinin ısı davranışı Gökçay (1999) tarafından incelenmiştir. HB kil mineralinde 100°C - 150°C sıcaklığa kadar oluşan kütle kaybı HY kil mineralinden daha yüksek seviyelerde gözlenmiştir. Bu gözlem HB kil mineralinin katyon yer değişim kapasitesinin yüksek olmasına bağlı olarak yapıya alınan nem miktarının farklı olması ile açıklanabilir. HY kil mineralinin oda sıcaklığında 12,38 Å olarak gözlenen katmanlar arası uzaklık (d_{001}) değeri etilen glikol ile şişirme ile oluşturulan kafes yapısındaki genişlemeden dolayı 16,93 Å değerine yükselmiştir. Kil kanalları arasındaki uzaklık çok küçük olduğu için düşük sıcaklıkta kurutma ile yapıda bulunan nemin tamamı uzaklaştırılamamaktadır. Bu nedenle kil mineralinin kararlı yapısı hakkında bilgi edinmek için yüksek sıcaklıklardaki katmanlar arası uzaklık (d_{001}) değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir. Hançılı yeşil kil minerali için 300°C

sıcaklıkta kurutma ile katmanlar arası uzaklık (d_{001}) değeri 9,88 Å iken bu değerin 550°C sıcaklıkta kurutma ile 9,81 Å değerine düştüğü gözlenmiştir (Balcı vd., 1998; Gökçay, 1999). Kil numunelerinin, orjinal ve 300°C sıcaklıkta kurutulduktan sonraki katmanlar arası uzaklık değerleri incelendiğinde düşük sıcaklıklarda kil yaprakçıkları arasında bulunan suyun büyük bir kısmının 300°C sıcaklığa kadar yapıyı terketmesinin, katman aralığı değerinde azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bu azalma HY kil numunesi için 2,5 Å, HE kil minerali için 2,07 Å, HB kil numunesi için 2,67 Å, standart STx-1 kil minerali için 5,33 Å ve SWy-2 kil numunesi için 2,36 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1, Çizelge 4.1). Hançılı yöresi bentonit numunelerinin oda sıcaklığında katmanlar arası uzaklık değerleri yaklaşık 12 Å-13 Å değerleri arasındadır. Bu değerler kil katmanları arasında bir kat su molekülü bulunduğunu, dolayısıyla Hançılı yöresi bentonit numunelerinin sodyum montmorillonit olduğunu göstermektedir.

300°C sıcaklıkta kalsine edilen HY, HE, HB, STx-1 ve SWy-2 kil numuneleri için BET yüzey alan değerleri sırasıyla yaklaşık 77 m²/g, 79 m²/g, 57 m²/g, 90 m²/g ve 37 m²/g olarak gözlenmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. Kil minerallerinin katmanlar arası uzaklık (d_{001}) ve yüzey alan değerleri (Balcı vd., 1998)

KOD	Numune çeşidi	d_{001} , Å ortam sic.	d_{001} , Å 300°C	S_t , m ² /g 300°C
HY	Hançılı Yeşil Bentonit	12,38	9,88	76,8
HY _{EG}	HY (Etilen glikol ile şişirilmiş)	16,93	-	-
HE	Hançılı Esmer Bentonit	12,24	10,17	78,5
HB	Hançılı Beyaz Bentonit	12,54	9,87	56,8
SWy-2	Wyoming Na-montmorillonit	12,39	10,03	36,9
STx-1	Texas Ca-montmorillonit	14,70	9,37	89,8

4.2. Üretim Şartlarının Alüminyum Tabakalı Kil Kalitesi Üzerine Etkisi (Yöntem A)

Al-tabakalı kil üretimi Malla and Komarneni (1993) tarafından öngörülen yöntemin geliştirilmesi ile yürütülmüştür. Yapı malzemesi olarak HY, HE, HB, STx-1 ve SWy-2 başlangıç kil mineralleri ve katman açıcı olarak Bölüm 3.3.1'de açıklanan yöntemlere göre hazırlanan alüminyum metal kompleksi kullanılarak Al-tabakalı kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Ürün kalitesi üzerine kil çeşidi, ön doyurma şekli ve süresi, katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklığı, katman açıcı çözelti baz/metal (OH/Al) oranı, işlem pH değerleri gibi etmenlerin etkisini belirlemek için karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür (Çizelge 4.2–4.13).

4.2.1. Doyurma süresinin ürün kalitesi üzerine etkisi

Doyurma süresinin ürün kalitesi üzerine etkilerini incelemek için doyumatsız ve üç gün sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış standart STx-1 kil minerali ile bir ve üç gün sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılmıştır. OH/Al oranı 2, olgunlaştırma sıcaklığı 60°C ve olgunlaştırma süresi 18 saat tutularak hazırlanan katman açıcı çözeltiler ile üretilen ürünlerde doyurma süresinin ürün kalitesi üzerine olan etkilerini belirlemek için yapılan karakterizasyon çalışma sonuçları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

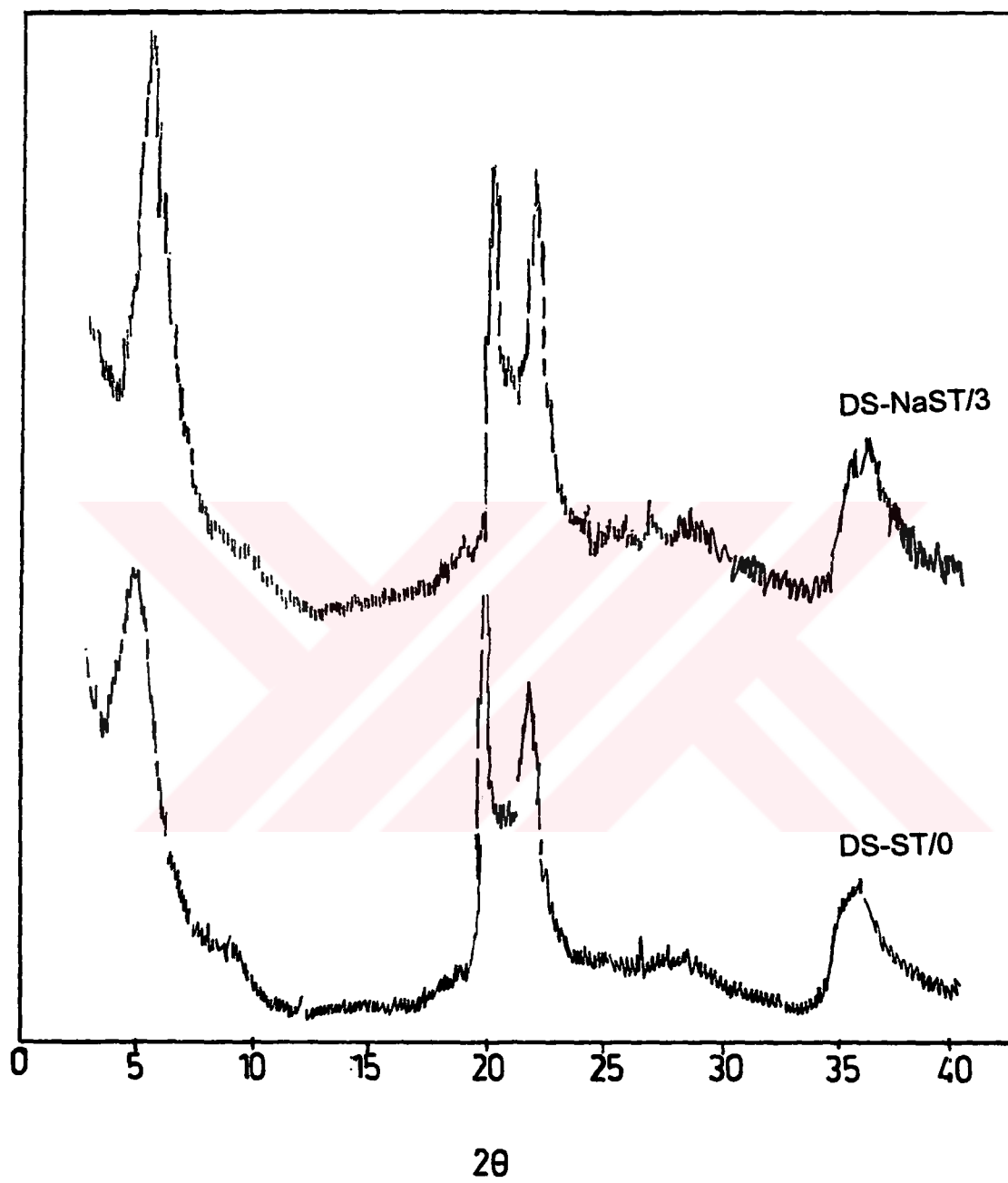
Çizelge 4.2. Ön doyurma süresinin ürün kalitesi üzerine etkisi

(Yöntem A; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı = 25°C)

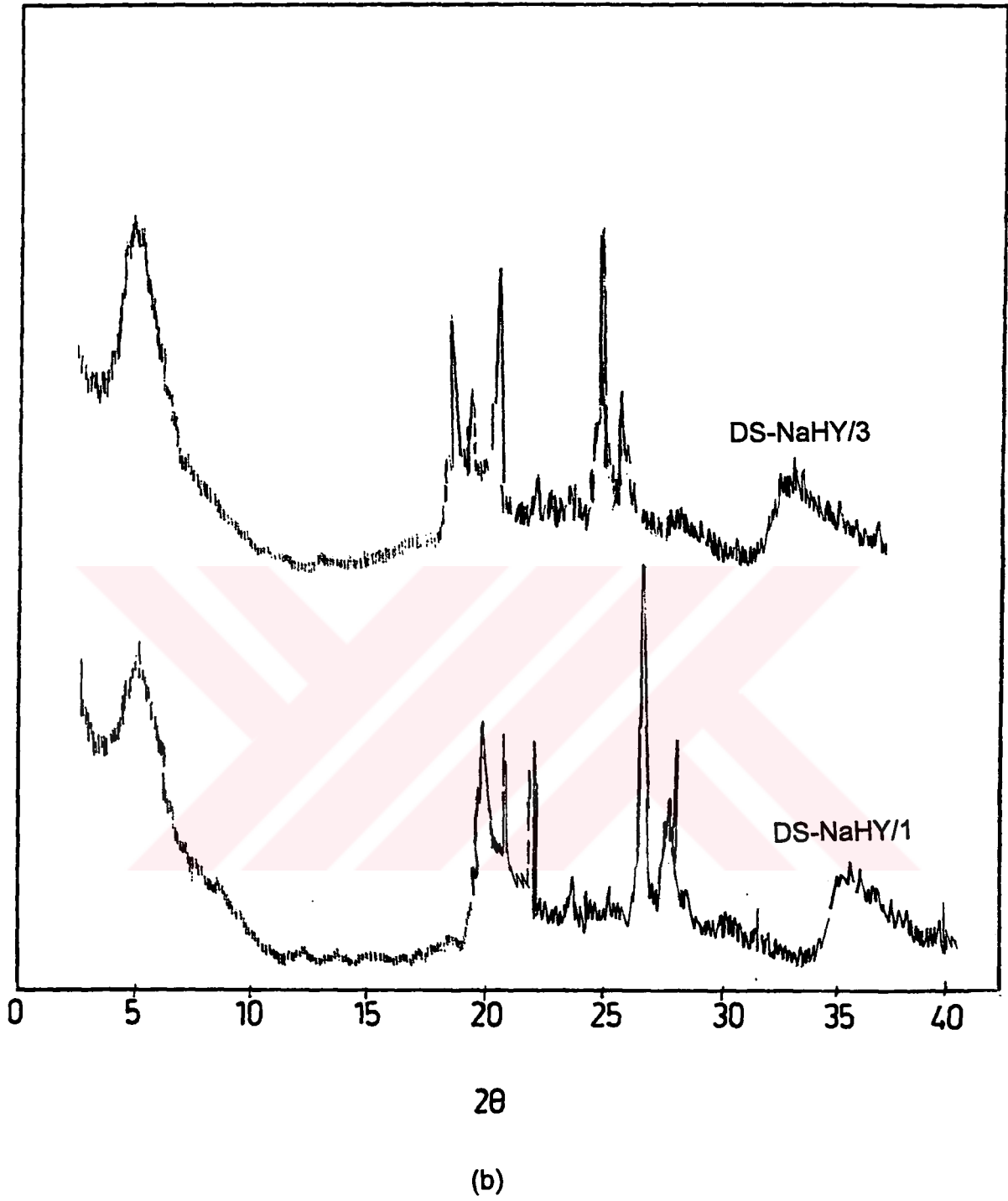
Ürün kodu	Doyurma süresi (gün)	d_{001} , Å (300°C)	BET, m ² /g (300°C)
DS-ST/0	-	18,30	312
DS-NaST/3	3	16,11	188
DS-NaHY/1	1	17,66	203
DS-NaHY/3	3	16,92	152

Ön doyurma süresinin artmasına bağlı olarak elde edilen ürünlerde katmanlar arası uzaklık (d_{001}) ve yüzey alan değerinin azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 4.2, Şekil 4.2). Ancak katmanlar arası uzaklık değerindeki azalmaya karşın pik şiddetinde artış meydana gelmiştir. Doyurma süresinin artması, katyon yer değişim kapasitesinin artışı ve dolayısıyla katman açıcıların yapı içerisinde düzenli dağılımına da yol açabilmektedir. Dolayısıyla katmanlar arası uzaklık değerinde doyurma süresi ile oluşan az miktarda da olsa azalma, katman açıcıların yapıdaki yerleşim şeklinden (istiflenmesinden) kaynaklanabilir. Diğer taraftan doyurma süresinin artması ile yapıya giren katman açıcı sayısının artmasına bağlı olarak katman açıcının kil katmanları arasına yerleşme sıklığından dolayı katman açıcılar arası uzaklık ve dolayısıyla yüzey alan değerinde de azalma meydana gelmektedir. Doyurma işlemi uygulanmamış standart Ca-montmorillonit kil minerali ile 18,30 Å katmanlar arası uzaklık ve 312 m²/g BET yüzey alan değerine sahip Al-tabakalı ürün (DS-ST/0) elde edilmiştir. Aynı kil minerali 3 gün sodyum tuzuna doyurulduktan sonra elde edilen üründe (DS-NaST/3) katmanlar arası uzaklık 16,11 Å ve BET yüzey alan 188 m²/g olarak gözlenmiştir.

Sodyum tuzuna 1 gün ve 3 gün doyurulan HY kil minerali ürünlerinde (DS-NaHY/1 ve DS-NaHY/3) katmanlar arası uzaklık değerleri sırasıyla 17,66 Å ve 16,92 Å olarak bulunmuştur. Doyurma süresinin artmasına bağlı olarak BET yüzey alan değeri 203 m²/g değerinden 152 m²/g değerine düşmüştür. Doyurma süresinin arttırılması ile ulaşılabilen düzenli gözenek dağılımlı yapının, malzemenin ısı dayanıklılığını da arttırması beklenen davranıştır. Bölüm 4.2.3'de değişik ön doymalı ürünlerin kalitesinin sıcaklık ile değişimi verilmektedir.



(a)



Şekil 4.2. Değişik doyurma şekli uygulanmış STx-1 ve HY kil mineralleri ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A; OH/Al=2,0)

a) STx-1

b) HY

4.2.2. Kil süspansiyonu pH'sının ürün kalitesi üzerine etkisi

pH azalması ile kil mineralinin yüzey asitliği ve aktif merkezlerinin sayısı artmaktadır (Altın, 1997). Dolayısıyla iyon değişim işlemi sırasında yapıya alınacak katman açıcı miktarının işlem pH'sı ile değişim göstermesi kaçınılmaz bir durumdur. Kil süspansiyonu pH'sının değiştirilmesi bu işlem basamağında asitlik değerini değiştirecektir. Kil süspansiyonu pH'sının azaltılması ile yapıya alınan katman açıcıların sayısı artırılırken bunların düzenli dağılımı da sağlanabilmektedir. Diğer taraftan yapıya çok fazla iyon girişi katman açıcılar arası uzaklığın istenilen gözenekliliğin altındaki durumlara düşmesine ve dolayısıyla yüzey alan değerinin de azalmasına neden olabilir.

İki farklı doyurma tuzu (sodyum, kalsiyum) ve doyurma süresi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak kil süspansiyonu pH'sının ürün kalitesi üzerine etkilerini belirlemek için Al-tabakalı kil üretilmiştir. Kil süspansiyonu pH değerleri 9,10; 10,10 ve 11,10'a ayarlandıktan sonra Bölüm 3.3.1'e göre hazırlanan ve üretim şartları Çizelge 3.5'de verilen katman açıcı çözeltiler kullanılarak tabakalı kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Kil süspansiyonu pH değerinin katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerleri üzerine etkisi Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. Kil süspansiyonu pH değişiminin katmanlar arası uzaklık değeri üzerine etkisi beklenmemektedir. Bununla beraber Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi üretim şartlarındaki farklılıklar (özellikle kalsiyum ön doyurmalı kil minerallerinde iyon değişim basamağında oluşan pH artışı) değişik boyutlu katman açıcıların oluşumuna yol açabilecektir. Katman açıcı üretim şartlarındaki farklılıklar ve kil süspansiyonu pH'sından dolayı ürünlerin katman aralığı değerlerinde az da olsa değişime yol açmıştır. Ancak kil süspansiyonu pH değerinin artırılması ile yapıya alınabilecek katman açıcı miktarı ve dağılımı değişebilir ve dolayısıyla yüzey alan değerinde değişme beklenebilmektedir. Fakat, üç gün sodyum ön doyurma uygulanmış HY kil minerali ürünlerinin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde (Şekil 4.3.a), kil süspansiyonu pH'ının artışına bağlı olarak 001 düzlemindeki

pik şiddetinin ve genişliğinin değişmediği görülmektedir. Pik şiddeti ve genişliğindeki aynılık çalışılan aralıkta kil süspansiyonu pH değişimi ile yapıya alınacak katman açıcı miktarı ve dağılımının da değişmediğini göstermektedir. Buna bağlı olarak BET yüzey alan değerinin beklenildiği gibi yaklaşık aynı olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.3).

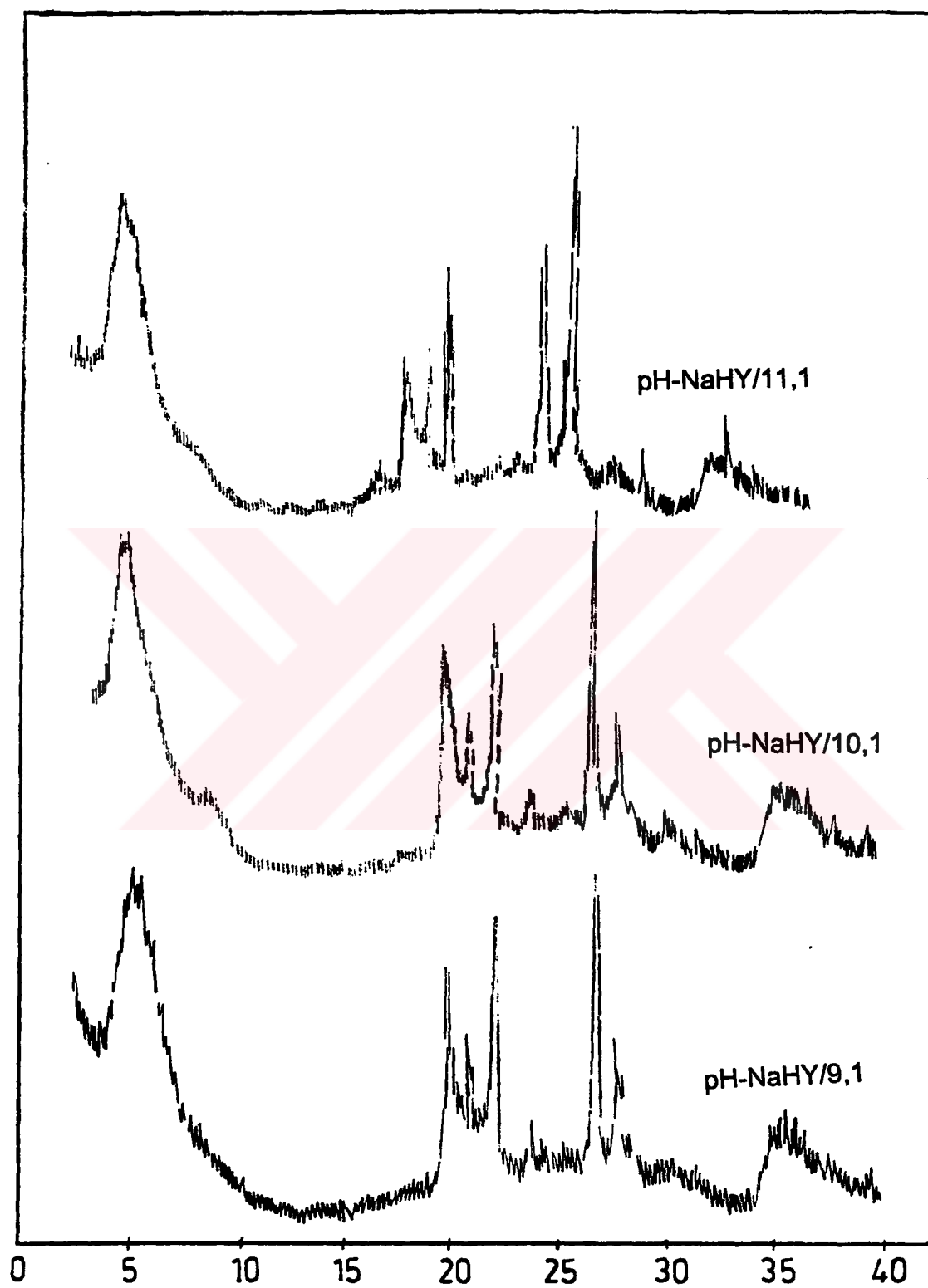
Kil süspansiyonu pH değişiminin bir gün kalsiyum ön doyurma uygulanmış HY kil minerali ürünlerinin katmanlar arası uzaklık değeri üzerine etkisi Şekil 4.3.b'de gösterilmiştir. Bu ürünlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde kil süspansiyonu pH değerinin katmanlar arası uzaklık değeri üzerine etkisinin çok olmadığı, ancak kil süspansiyonu pH değeri arttıkça 001 düzlemindeki pik şiddetinin değişmediği, pik genişliğinin ise arttığı görülmektedir. Katman açıcıların kil katmanları arasındaki düzenli olmayan dağılımının sonucu olarak pik genişliğinde meydana gelen artış yüzey alan değerlerinin azalması ile sonuçlanmıştır (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Kil süspansiyonu pH'sının Al-tabakalı kilin kalitesi üzerine etkisi (Yöntem A; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı = 25°C)

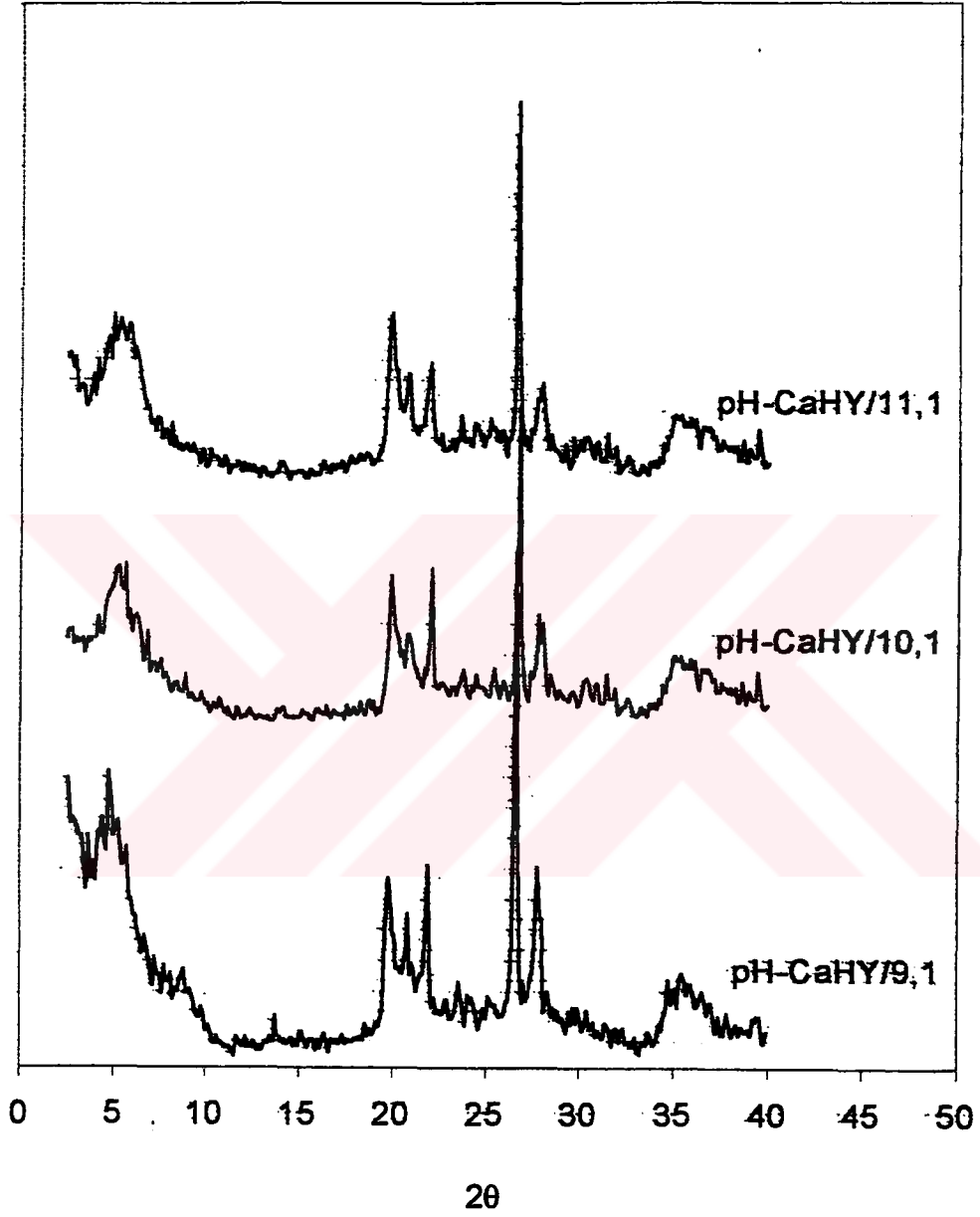
Ürün kodu	Doyurma süresi	Kil süspansiyonu u PH	d ₀₀₁ , Å (300°C)	BET, m ² /g (300°C)
pH-NaHY/9,10	3	9,10	16,92	152
pH-NaHY/10,10	3	10,10	17,21	166
pH-NaHY/11,10	3	11,10	16,92	162

pH-CaHY/9,10	1	9,10	17,98	214
pH-CaHY/10,10	1	10,10	17,55	170
pH-CaHY/11,10	1	11,10	16,96	144

Bu gözlemlere bağlı olarak bundan sonraki üretim aşamalarında kil süspansiyonu pH değeri 9,10 ve doyurma süresi bir gün olarak tutulmuştur.

 2θ

(a)



(b)

Şekil 4.3. Değişik pH'lı kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali çözeltileri kullanılarak üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al= 2,0)

4.2.3. Kil çeşidi ve ön doyurma tuzunun ürün kalitesi üzerine etkisi

Yapı malzemesi ve ön hazırlama şekli, tabakalı kilin kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Kil mineralinin yapısında bulunan yer değiştirebilir iyon miktarı yapıya girebilecek olan katman açıcı iyon miktarını sınırlamaktadır. Yapıda bulunan Na^+ ve Ca^{2+} gibi katyonlar mineralin üretim öncesi doyurulması ile arttırılarak yapıya alınabilecek katman açıcı miktarının arttırılması sağlanabilir. Ayrıca katman açıcıların yapıda düzenli dağılımı sağlanarak benzer boyutlarda gözeneklerin oluşması da sağlanabilir. Çalışmanın bu bölümünde kil çeşidi, ön doyurma tuzu ve şekli gibi üretim parametrelerinin tabakalı kil yapısı üzerine etkileri ve ürünlerin sıcaklık artışına karşı davranışları incelenmiştir. Karakterizasyon çalışma sonuçları Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.

Doyurmasız HE kil minerali ürünün 300°C sıcaklıkta 17,96 Å ve 157 m²/g olan d_{001} ve BET yüzey alan değerleri 500°C sıcaklıkta 17,55 Å ve 137 m²/g ve 700°C sıcaklıkta 16,92 Å ve 62 m²/g değerlerine düşmüştür. Sodyum ön doyurmalı HE kil minerali ürünü (D-HE/Na) için 300°C sıcaklıkta 17,21 Å ve 184 m²/g olan d_{001} ve BET yüzey alan değerleri 500°C sıcaklıkta 15,87 Å ve 103 m²/g değerlerine düşmüştür. 700°C kalsinasyon sıcaklığında d_{001} düzleminde pik gözlenmemesine rağmen bu sıcaklıkta BET yüzey alan değeri 89 m²/g olarak gözlenmiştir. Kalsiyum ön doyurmalı HE kil minerali ürünü (D-HE/Ca) için ise 300°C sıcaklıkta 17,66 Å ve 210 m²/g olan d_{001} ve BET yüzey alan değerlerinin, 500°C sıcaklıktaki kalsinasyon ile 16,50 Å ve 103 m²/g değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Katmanlar arası uzaklık değerindeki azalmaya paralel olarak kristal yapıda da meydana gelen önemli bozulma yüzey alan değerinde de yarı yarıya düşüş ile gözlenmiştir. Kalsiyum ön doyurmalı üründe sodyum ön doyurmalı üründe olduğu gibi 700°C kalsinasyon sıcaklığında d_{001} düzleminde pik gözlenmemiştir. 700°C sıcaklıkta 001 düzlemindeki kristal yapı bozulmuş, yüzey alan değeri de yapı malzemesi olarak kullanılan HE kil mineralinin yüzey alan değerine yakın bir değere (85 m²/g) düşmüştür (Çizelge 4.4, Şekil 4.4).

Çizelge 4.4. Kalsinasyon sıcaklığının değişik yapı malzemeli ve ön doyurma işlemli Al-tabakalı ürünlerin kalitesi üzerine etkileri (Yöntem A; OH/Al=2,0; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C; KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, doyurma süresi=1 gün)

Ürün kodu	300°C		500°C		700°C	
	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g
D-HE/0	17,96	157	17,55	137	16,92	62
D-HE/Na	17,21	184	15,87	103	p.g	89
D-HE/Ca	17,66	210	16,50	103	p.g	85

D-HY/0	18,43	168	18,08	135	17,51	79
D-HY/Na	17,66	203	17,66	111	p.g	90
D-HY/Ca-Na	18,80	169	16,86	139	**	**
D-HY/Ca	17,98	213	16,78	139	16,78	125
D-HY/Na-Ca	18,63	192	16,09	167	**	**

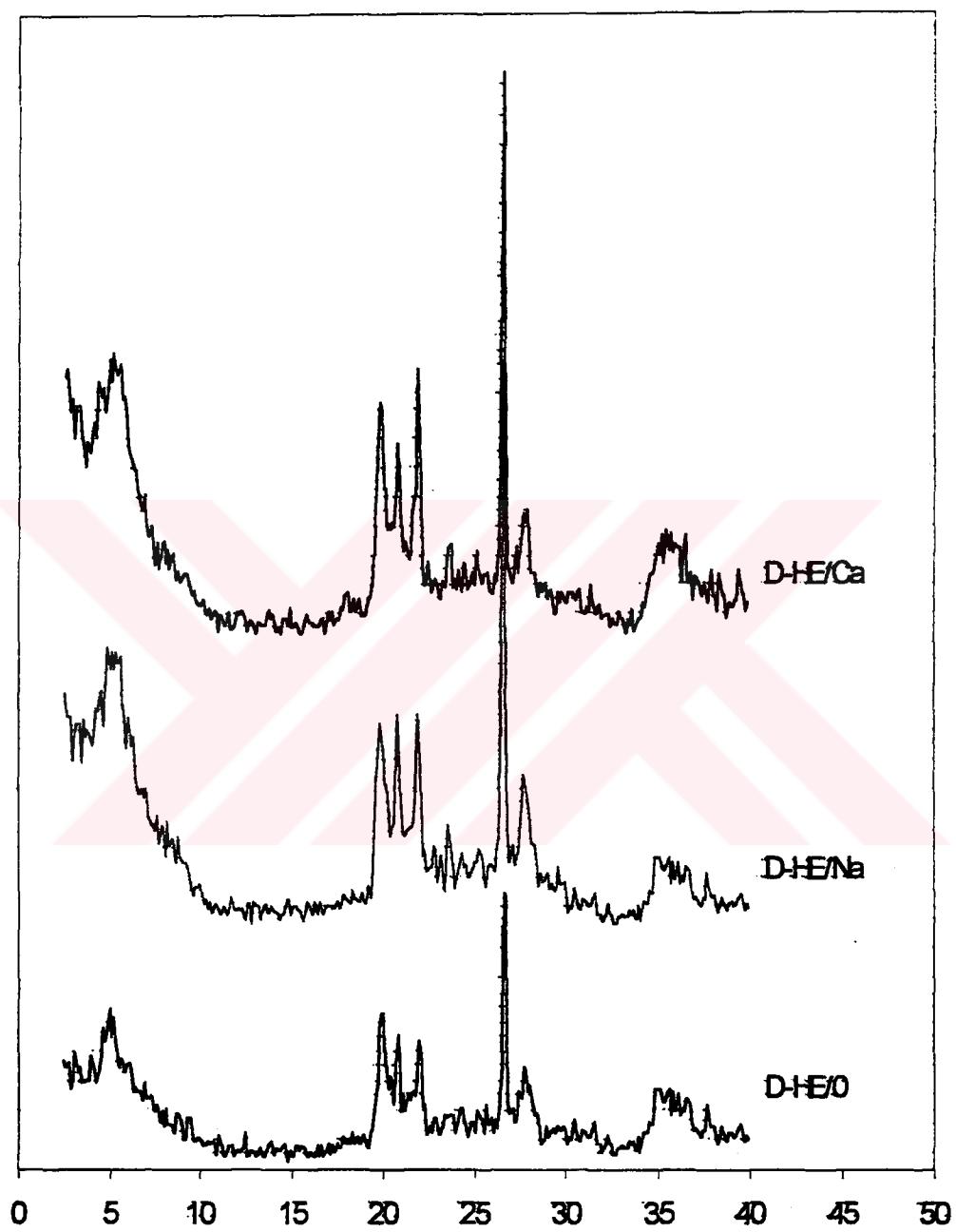
D-HB/0	18,46	202	17,50	**	**	
D-HB/Na	17,06	180	16,88	**	16,51	**
D-HB/Ca	18,30	227	18,13	191	17,21	**

D-SW/0	15,73	237	p.g	134	p.g	90
D-SW/Na	18,26	203	17,81	197	17,23	109
D-SW/Ca	18,13	244	18,08	**	17,07	**

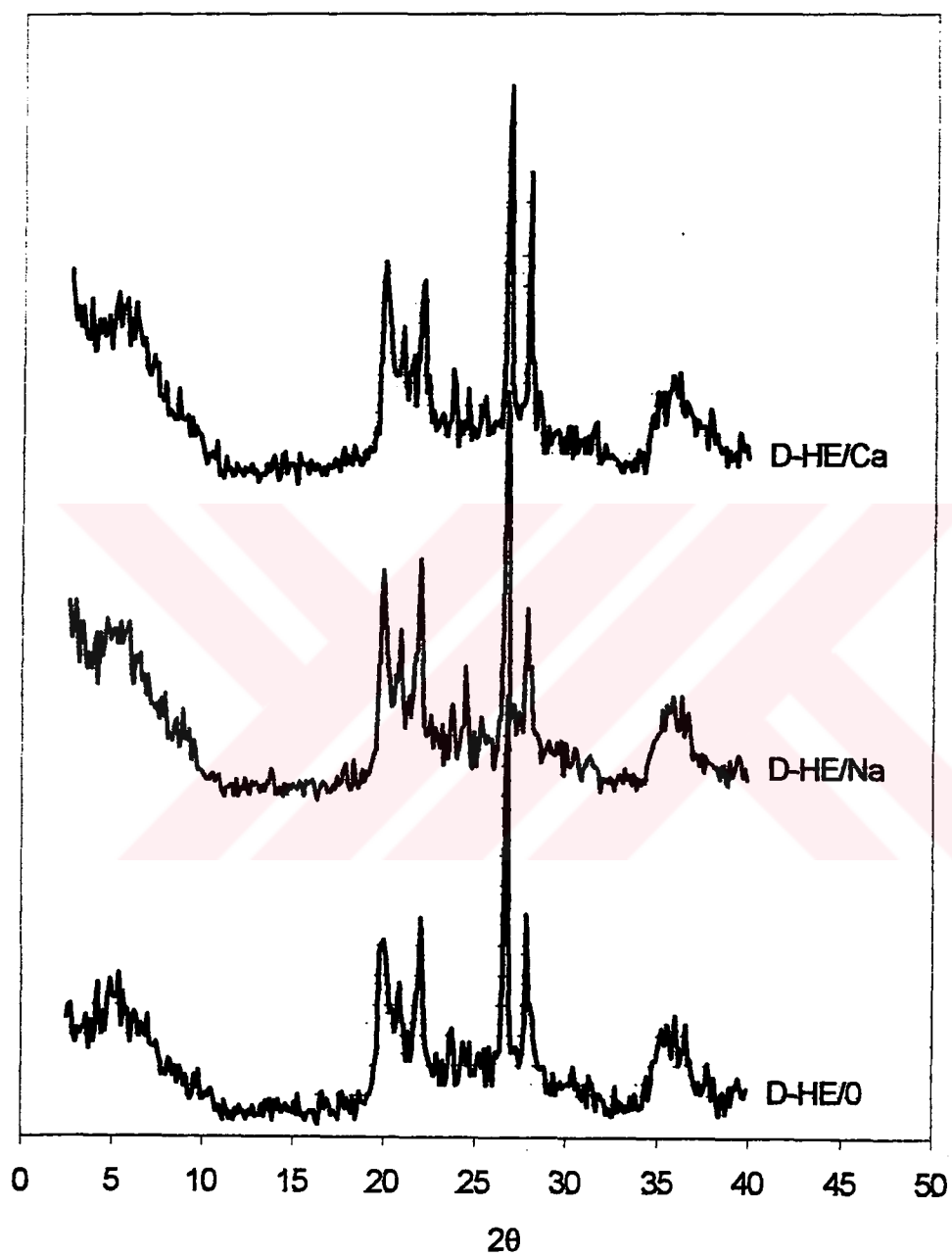
D-ST/0	18,30	312	17,66	198	17,66	156
D-ST/Ca	18,30	226	18,29	209	17,07	166

p.g ; pik gözlenmedi

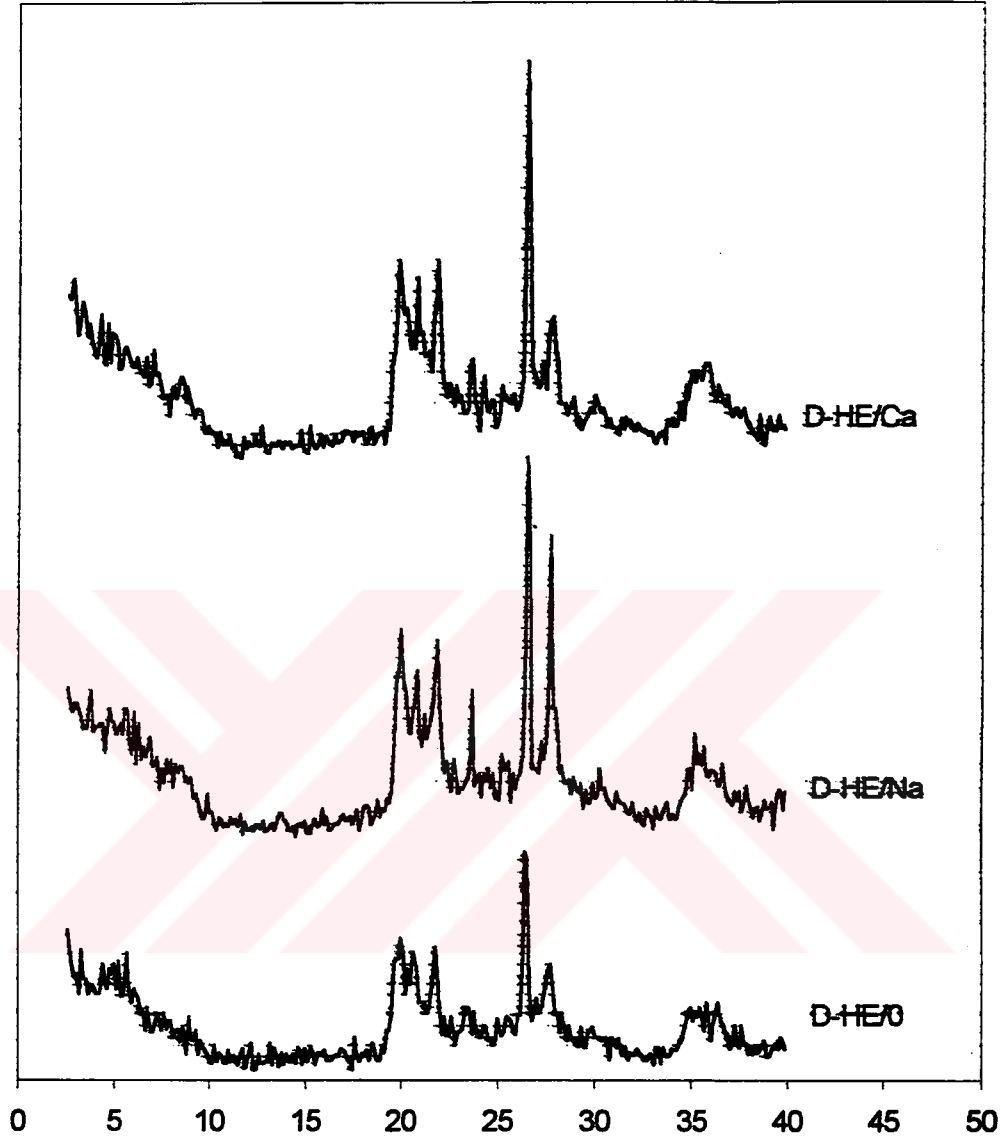
** ; deneysel çalışma yapılmadı

 2θ

(a)



(b)



2θ

(c)

Şekil 4.4 Doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HE kil minerali ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al= 2,0)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C

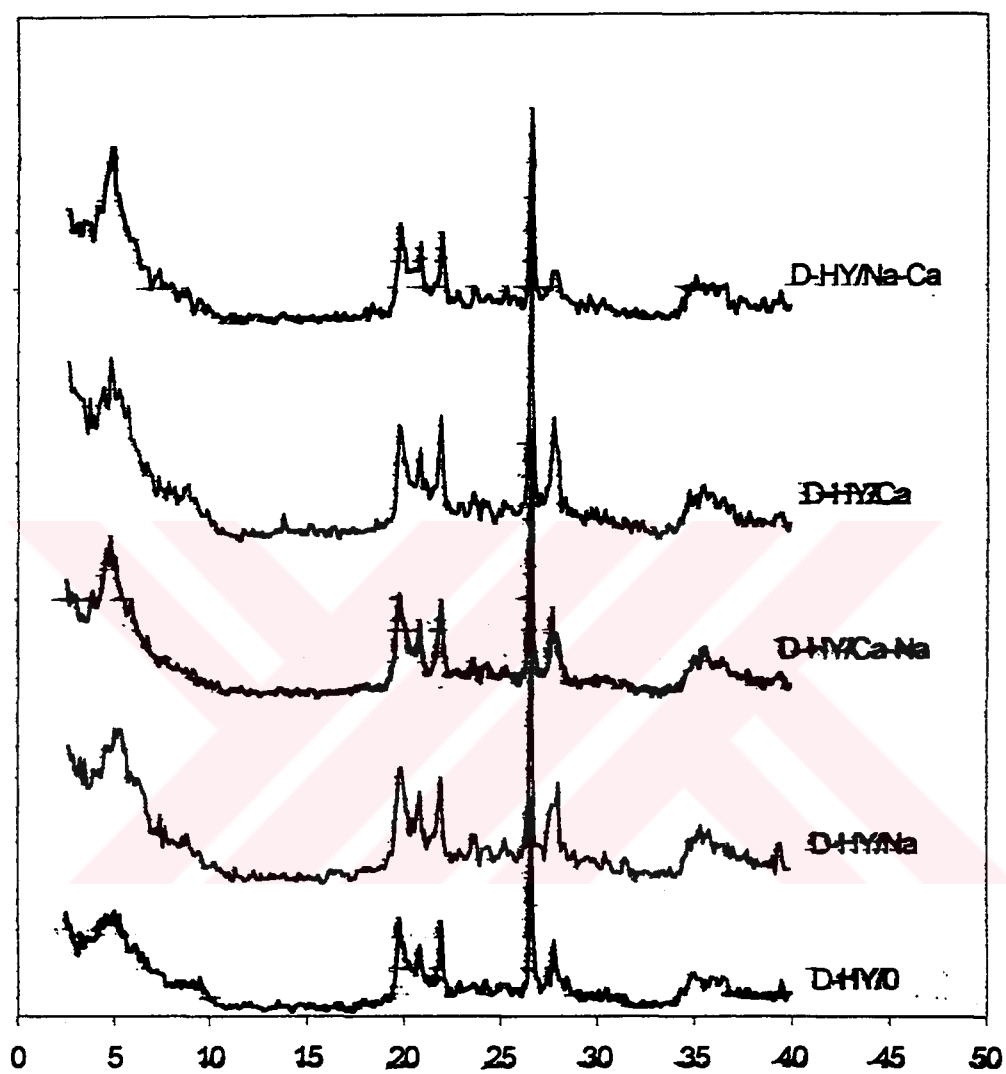
Değişik ön doyurma işlemli HY kil minerali kullanılarak elde edilen ürünlerin 300°C, 500°C ve 700°C sıcaklıklarda X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.5'te gösterilmiştir. HY kil minerali için 300°C sıcaklıkta yüzey alan ve katmanlar arası uzaklık değerleri sırasıyla 76,8 m²/g ve 9,88 Å iken ön doyurma işlemsiz Al-tabakalı kilin (D-HY/0) aynı sıcaklıkta gözlenen d₀₀₁ ve S_{BET} değerleri sırasıyla 18,43 Å ve 168 m²/g olarak saptanmıştır. Bir gün sodyum ve bir gün kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ürünlerinde (D-HY/Na ve D-HY/Ca) aynı sıcaklıkta sırasıyla 17,66 Å ve 17,98 Å katman aralıkları ile BET yüzey alan değerlerinin 203 m²/g ve 213 m²/g mertebelerine yükseldiği gözlenmiştir. Ca ve Ca-Na ikili iyon değişimi uygulanarak doyurulan kil mineralleri ürünlerinde daha yüksek yüzey alan değerleri ve X-ışını kırınım desenlerinde daha belirgin pikler gözlenmiştir (Çizelge 4.4, Şekil 4.5).

Doyurmasız HY kil minerali ürününün 300°C sıcaklıkta 18,43 Å olan katmanlar arası uzaklık değeri 500°C sıcaklıkta 18,08 Å ve 700°C sıcaklıkta 17,51 Å olarak gözlenmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık değerinde 1 Å'dan daha az bir azalma meydana gelmiştir. Ancak sıcaklık artışına bağlı olarak 300°C sıcaklıkta 168 m²/g BET yüzey alan değerinin 500°C ve 700°C sıcaklıktaki kalsinasyondan sonra sırasıyla 135 m²/g ve 79 m²/g mertebelerine düştüğü gözlenmiştir. Sodyuma doyurulmuş kilden elde edilen ürünün 500°C sıcaklıktaki kalsinasyondan sonra katmanlar arası uzaklık değerinde azalma gözlenmemiştir. Ancak pik şiddetinde ve yüzey alan değerinde 300°C sıcaklıktaki değere göre düşüş gözlenmiştir (Şekil 4.5.b).

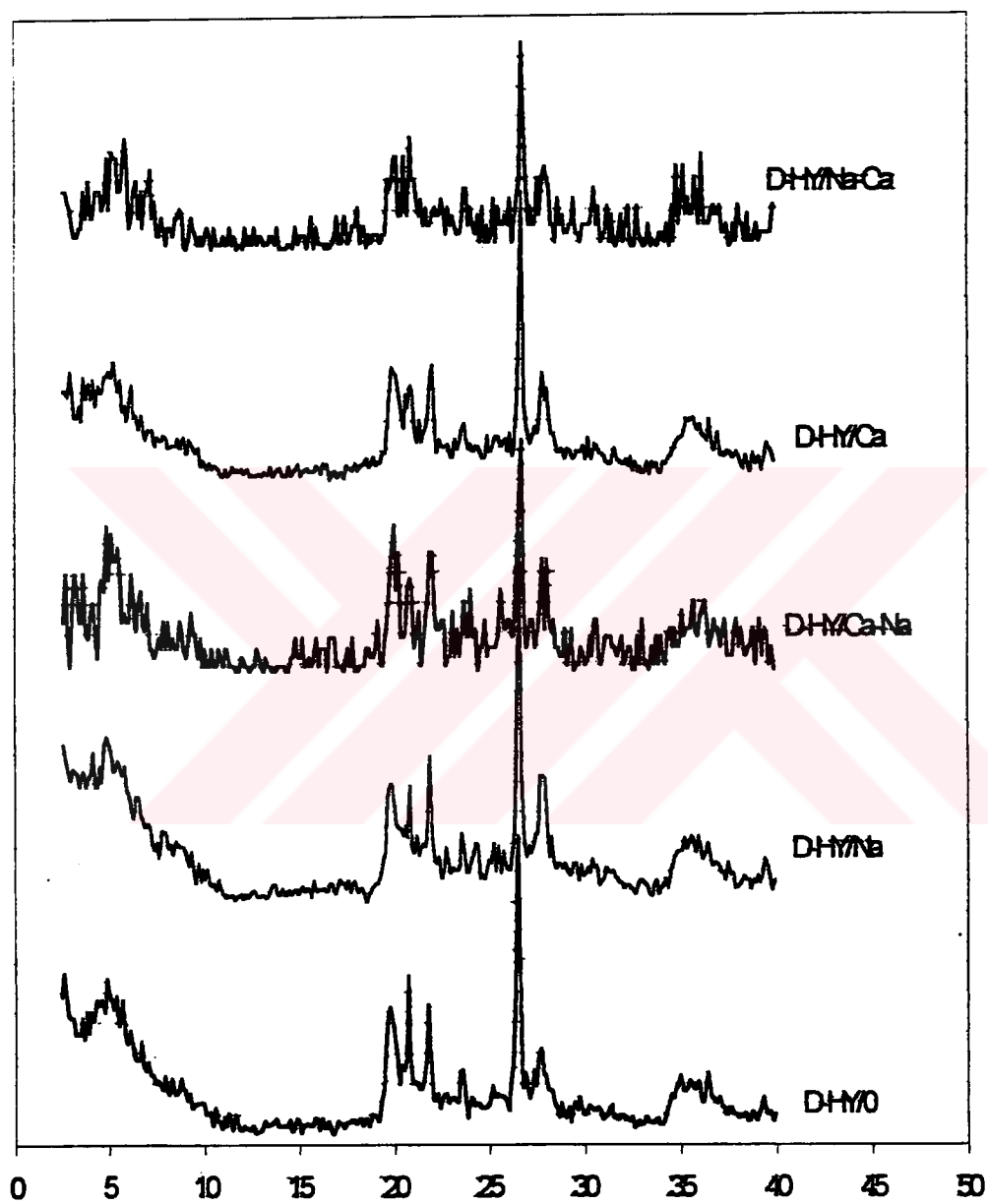
Sodyum doyurmada oluşan katman açıcıların düzensiz dağılımı katman açıcılar arası uzaklık değerlerinde değişime neden olmaktadır. Bu düzensiz dağılım özellikle mezo gözenek boyutuna yakın gözeneklerin elde edilmesine ve BET yüzey alan değerinin azalmasına neden olmaktadır. Kalsiyum ön doyurma katman açıcıların yapıda homojen dağılımına ve beraberinde ısı

etkisi ile oluşan katman bozulmasına da sınırlamalar oluşturmaktadır. Sodyum ön doyurma ile gözlenen 001 düzlemindeki bozulma yapıda bulunan katman açıcı yetersizliğinin sıcaklık artışı ile oluşan katman deformasyonunu sınırlayamadığını göstermektedir. Bu katman deformasyonu artan sıcaklıklarda yapıda yeterli miktarda bulunmayan katman açıcılarının bozulması ve dağılımının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Katman dağılımının değişmesinin sonucu olarak ta artan sıcaklıklarda yüzey alan değerlerinde % 55 civarında azalma meydana gelmiştir. 700°C sıcaklıktaki kalsinasyondan sonra 001 düzlemindeki kristal yapının bozulduğu gözlenmiştir (Şekil 4.5.c). Bu gözlem, artan sıcaklıklarda katman açıcı yapısında meydana gelen bozulmanın sonucu olarak kristal yapının da bozulduğunu göstermektedir.

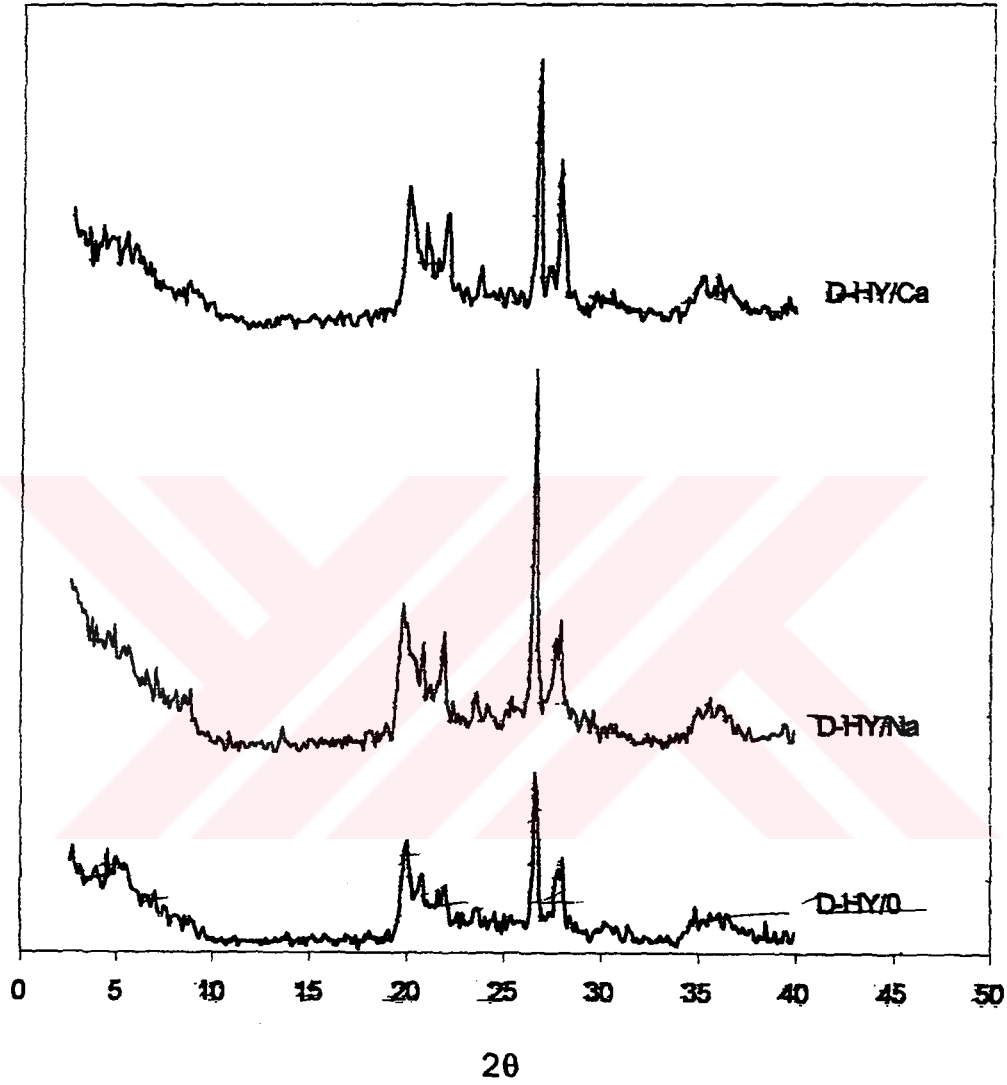
Kalsiyum ön doyurma aşaması uygulanmış HY kil numunesi ile üretilen Al-tabakalı kilin katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerleri kalsinasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak azalmıştır. 300°C sıcaklıkta 17,98 Å ve 213 m²/g olan katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerlerinin, 500°C sıcaklıkta 16,78 Å ve 139 m²/g değerlerine düştüğü gözlenmiştir. 700°C sıcaklıkta katmanlar arası uzaklık değeri 16,78 Å sabit değerde iken yüzey alan değeri 125 m²/g değerine düşmüştür. Katman açıcılar arası uzaklık değerindeki değişim katman açıcı kompleksten bazı grupların ısı etkisi ile uzaklaşması ve boyutunun küçülmesinden kaynaklanmaktadır. Bu da yüzey alan değerinin azalmasına neden olabilecek kadar büyük boyutlarda (mezo) gözeneklerin oluşmasına yol açmıştır (Çizelge 4.4, Şekil 4.5).

2 θ

(a)

 2θ

(b)



(c)

Şekil 4.5. Doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)

a) 300°C

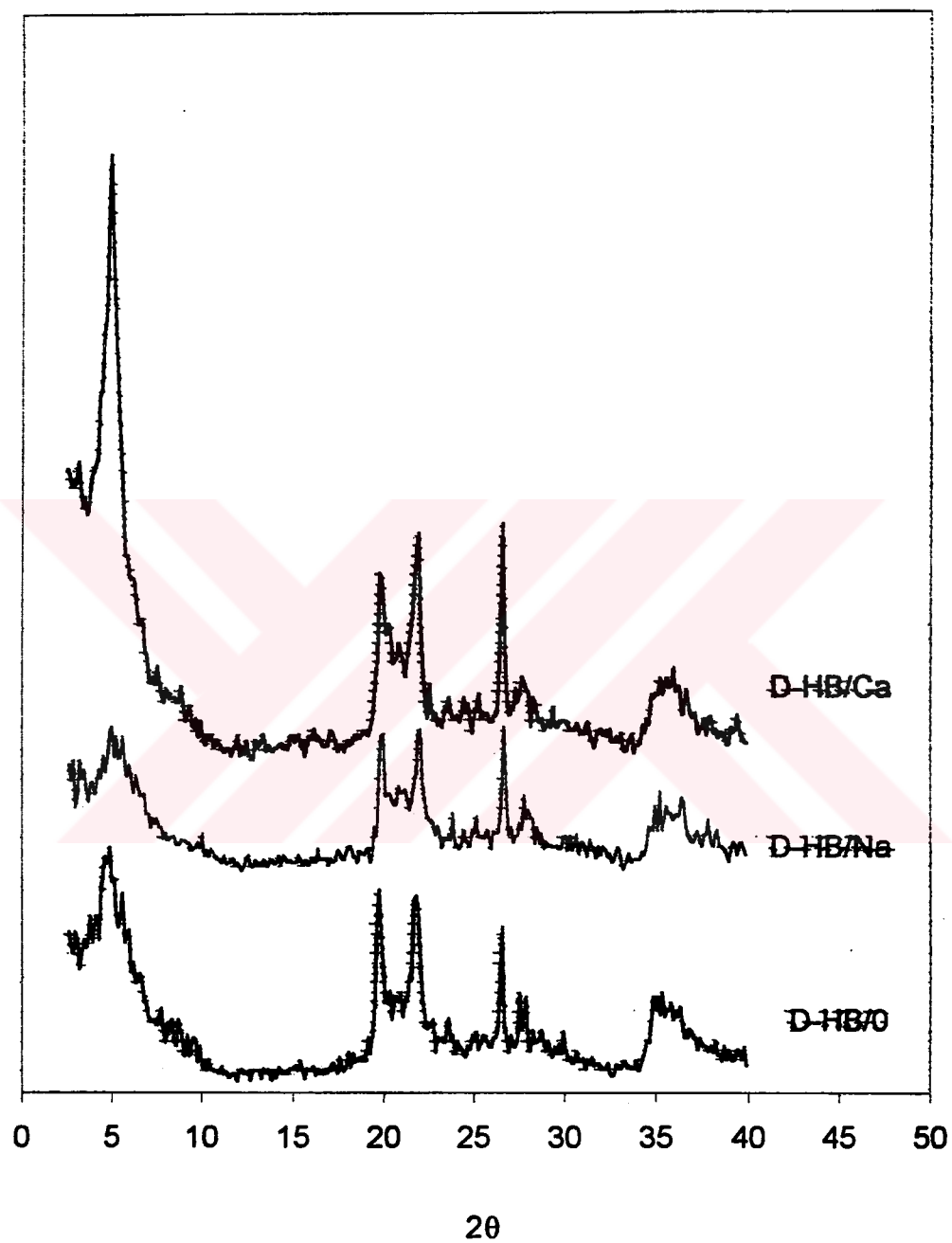
b) 500°C

c) 700°C

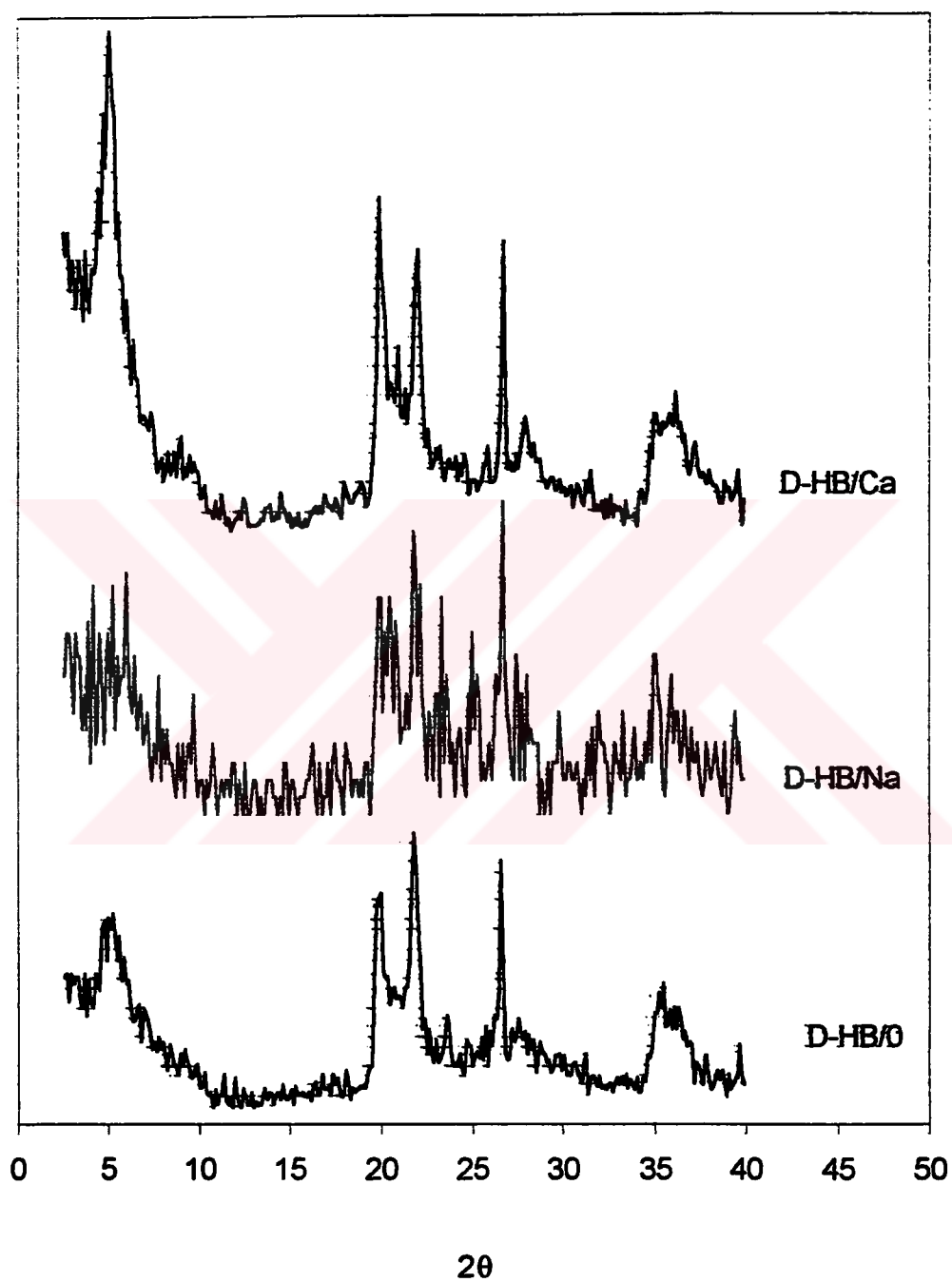
Doyurma işleminin ürün kalitesi üzerine etkileri HB kil minerali ile üretilen ürünlerde de incelenmiştir (Çizelge 4.4, Şekil 4.6). Ön doyurma işlemsiz Al-tabakalı kilin (D-HB/0) 300°C sıcaklıkta katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 18,46 Å ve 202 m²/g iken sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HB kil minerali ile üretilen tabakalı ürünlerde (D-HB/Na ve D-HB/Ca) ise bu değerler aynı sıcaklıkta sırasıyla 17,06 Å ve 180 m²/g ; 18,30 Å ve 227 m²/g mertebelerinde gözlenmiştir (Şekil 4.6.a). Kalsiyum ön doymalı üründe gözlenen yüksek X-ışını pik şiddeti, kalsiyum ön doymanın diğer kil minerallerinde de olduğu gibi yapı içerisinde çok sayıda tabakalı yapının oluşmasına yol açtığını göstermektedir. Doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doymalı HB kil minerali ürünlerinin kalitesi üzerine kalsinasyon sıcaklığının etkilerini incelediğimizde kalsinasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinin azaldığı görülmektedir. Doyurmasız HB kil minerali ürünün (D-HB/0) 300°C sıcaklıkta 18,46 Å olan d₀₀₁ değeri 500°C sıcaklıkta 17,50 Å değerine düşmüştür.

Aynı şekilde sodyum ön doymalı HB kil minerali ürünü (D-HB/Na) için 300°C sıcaklıkta 17,06 Å olan d₀₀₁ değeri 500°C ve 700°C sıcaklıklarda sırasıyla 16,88 Å ve 16,51 Å değerine düşmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık değerinde meydana gelen azalmaya rağmen pik şiddetinde belirgin bir azalma gözlenmemiştir (Şekil 4.6.b).

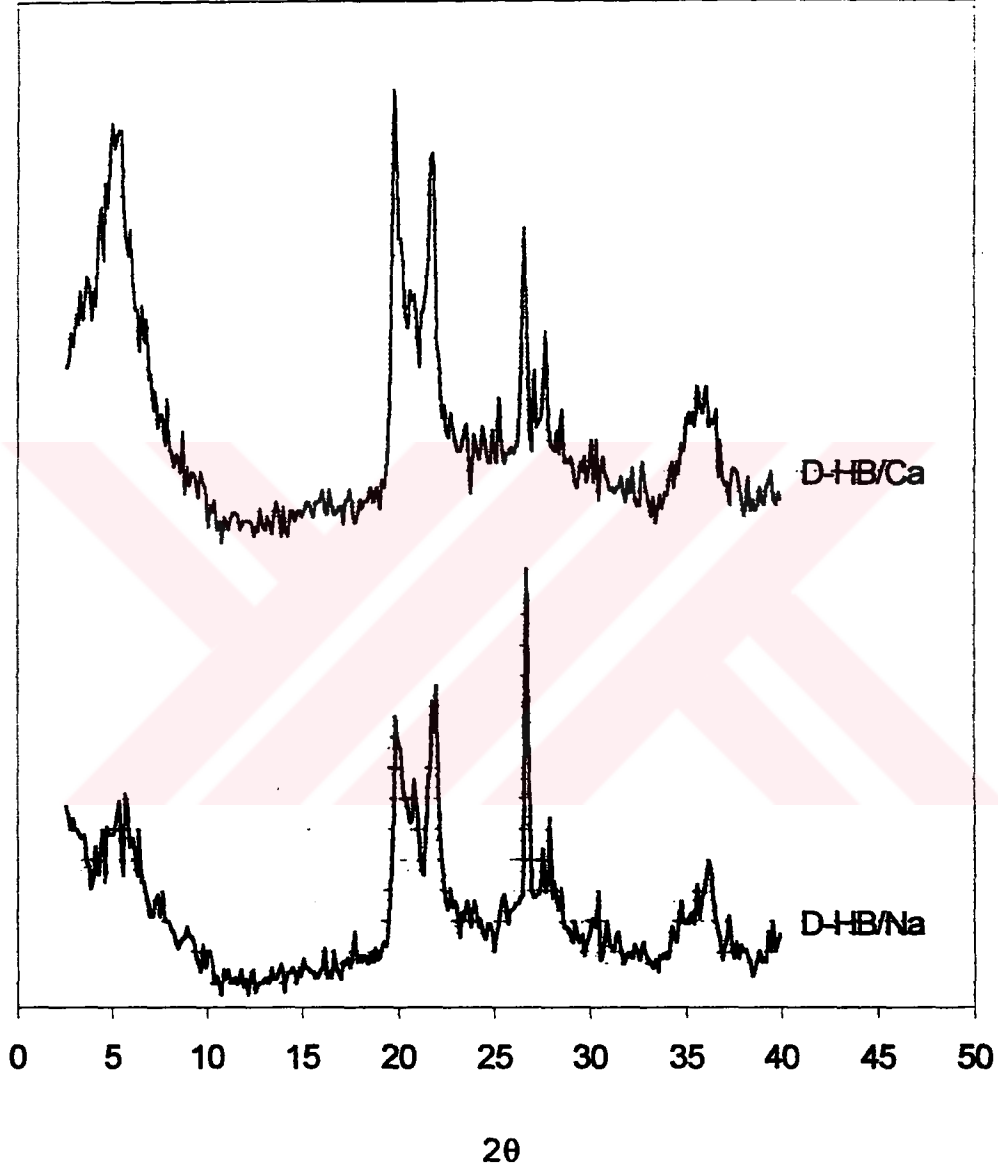
Kalsiyum ön doyma işlemi uygulanmış HB kil minerali ürünü (D-HB/Ca) için 300°C sıcaklıkta 18,30 Å olan d₀₀₁ ve 227 m²/g olan BET yüzey alan değerlerinin 500°C sıcaklıkta 18,13 Å ve 191 m²/g değerine düştüğü gözlenmiştir. 700°C sıcaklıkta yüksek X-ışını pik şiddeti ile 17,21 Å katmanlar arası uzaklık değeri elde edilmiştir (Şekil 4.6.c). Diğer bentonit minerallerinden elde edilen ürünlerle benzer davranış ile kalsiyum ön doyma tabakalı yapının artışına ve ısı dayanıklılığın artmasına neden olmuştur.



(a)



(b)

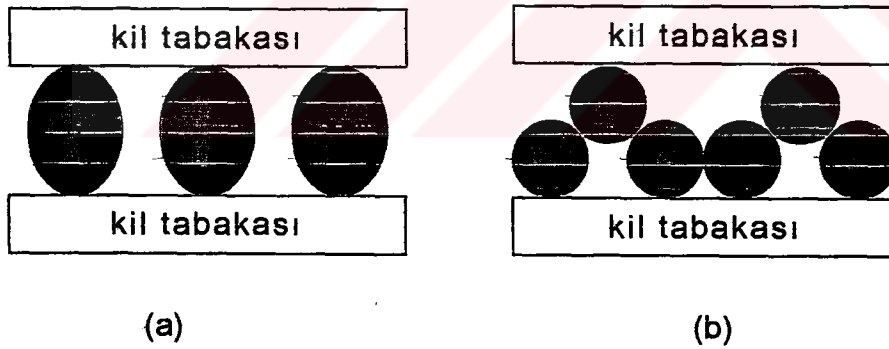


(c)

Şekil 4.6. Doymasız, sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HB kil minerali ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C

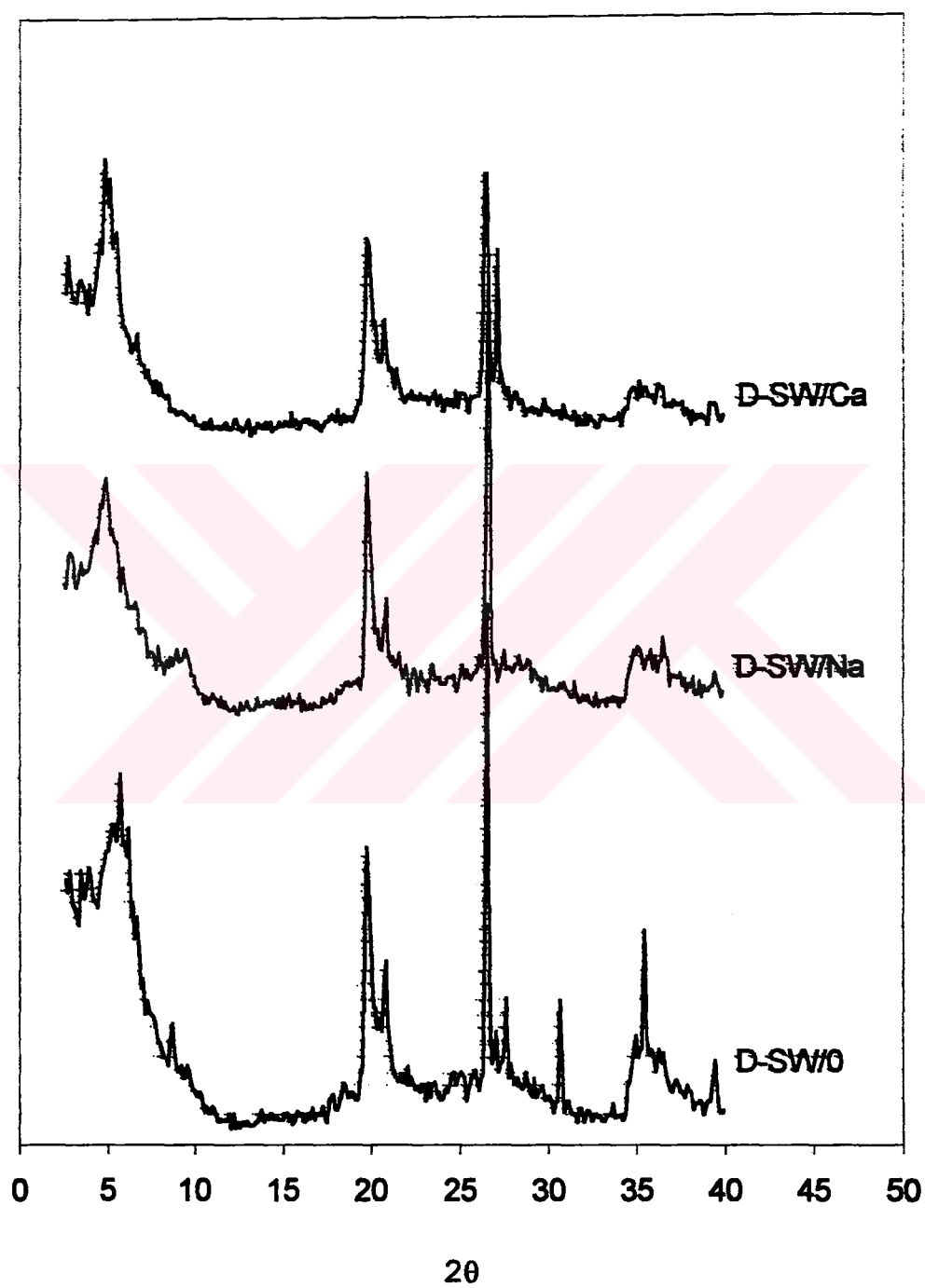
Standart Na-montmorillonit (SWy-2) kil minerali için 300°C sıcaklıkta yüzey alan ve katmanlar arası uzaklık değerleri sırasıyla 36,90 m²/g ve 10,03 Å iken doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış SWy-2 kil minerali ürünlerinde (D-SW/0, D-SW/Na ve D-SW/Ca) katmanlar arası uzaklık değerleri sırasıyla 15,73 Å, 18,26 Å ve 18,13 Å, yüzey alan değerleri ise 237 m²/g, 203 m²/g ve 244 m²/g mertebelerine yükselmiştir (Çizelge 4.4, Şekil 4.7). Doyurma işlemi ve doyurma tuzu ile standart kil minerali yapısına alınan katman açıcı miktarının ve katmanlar arasındaki dağılımının da etkilendiği görülmektedir. Yapıdaki dağılım katmanlar arasında katman açıcıların istiflenerek daha yüksek katmanlar arası uzaklık değeri verirken sodyum ön doyurma gözenek tıkanması veya mezo gözenek boyutunda gözeneklerin oluşmasına yol açtığı için de yüzey alan değeri azalmaktadır (Şekil 4.8).



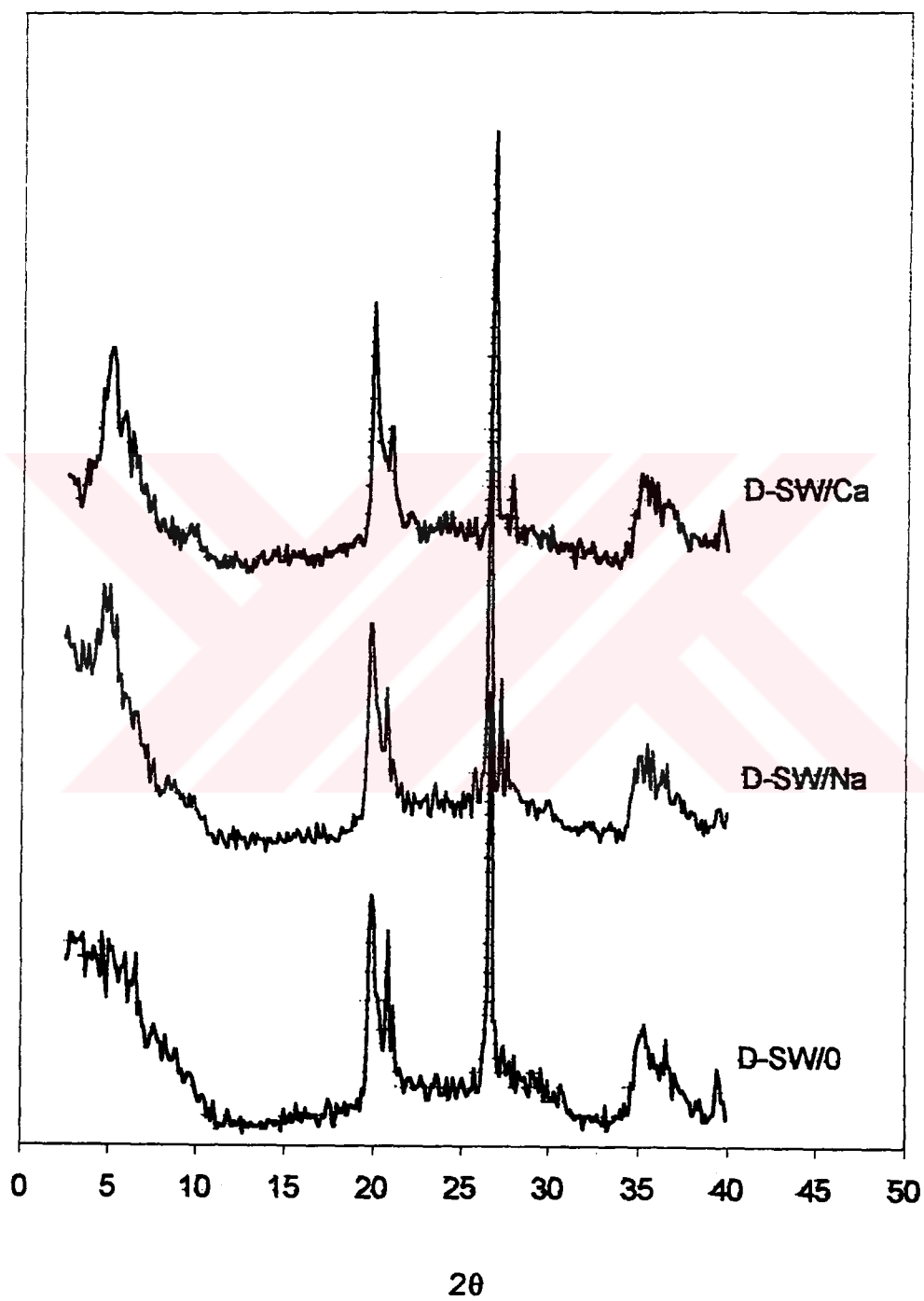
Şekil 4.8. Katman açıcıların yapı içerisinde dağılımı

a) Tek tabaka dağılımı b) İstif dağılımı

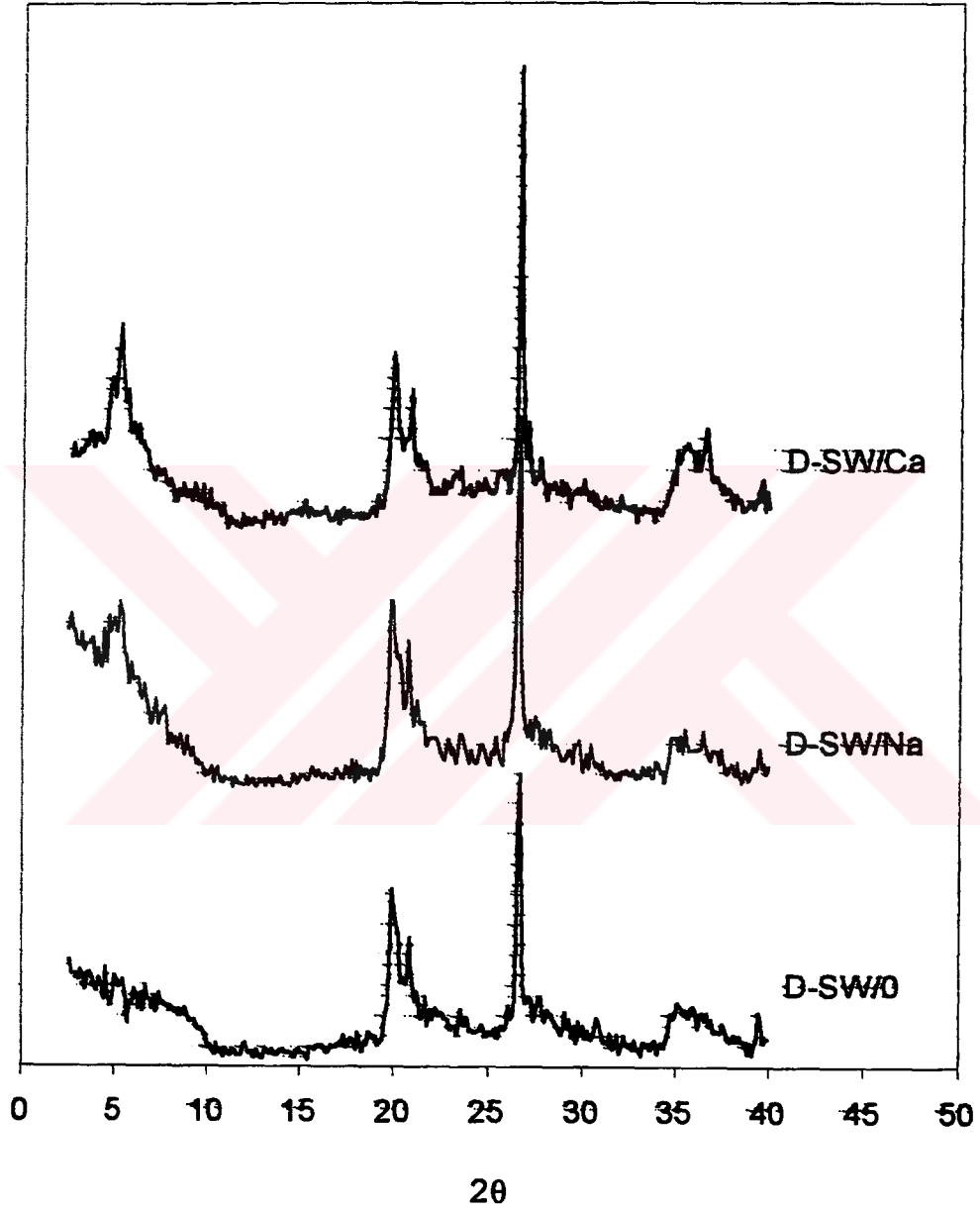
Standart Na-montmorillonit ile elde edilen üründe (D-SW/0) 300°C sıcaklıkta yüzey alan ve katmanlar arası uzaklık değerleri sırasıyla yaklaşık 237 m²/g ve 15,73 Å'dır. 500°C ve 700°C sıcaklıklardaki kalsinasyondan sonra 001 düzlemindeki kristal yapının bozulduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.4, Şekil 4.7). Ancak sodyum ve kalsiyum ön doyurma aşaması uygulanmış SWy-2 standart kil numunesi kullanılarak elde edilen Al-tabakalı ürünlerde (D-SW/Na ve



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.7 Doyurmasız, sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış SWy-2 kil minerali ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, $\text{OH}/\text{Al} = 2,0$)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C

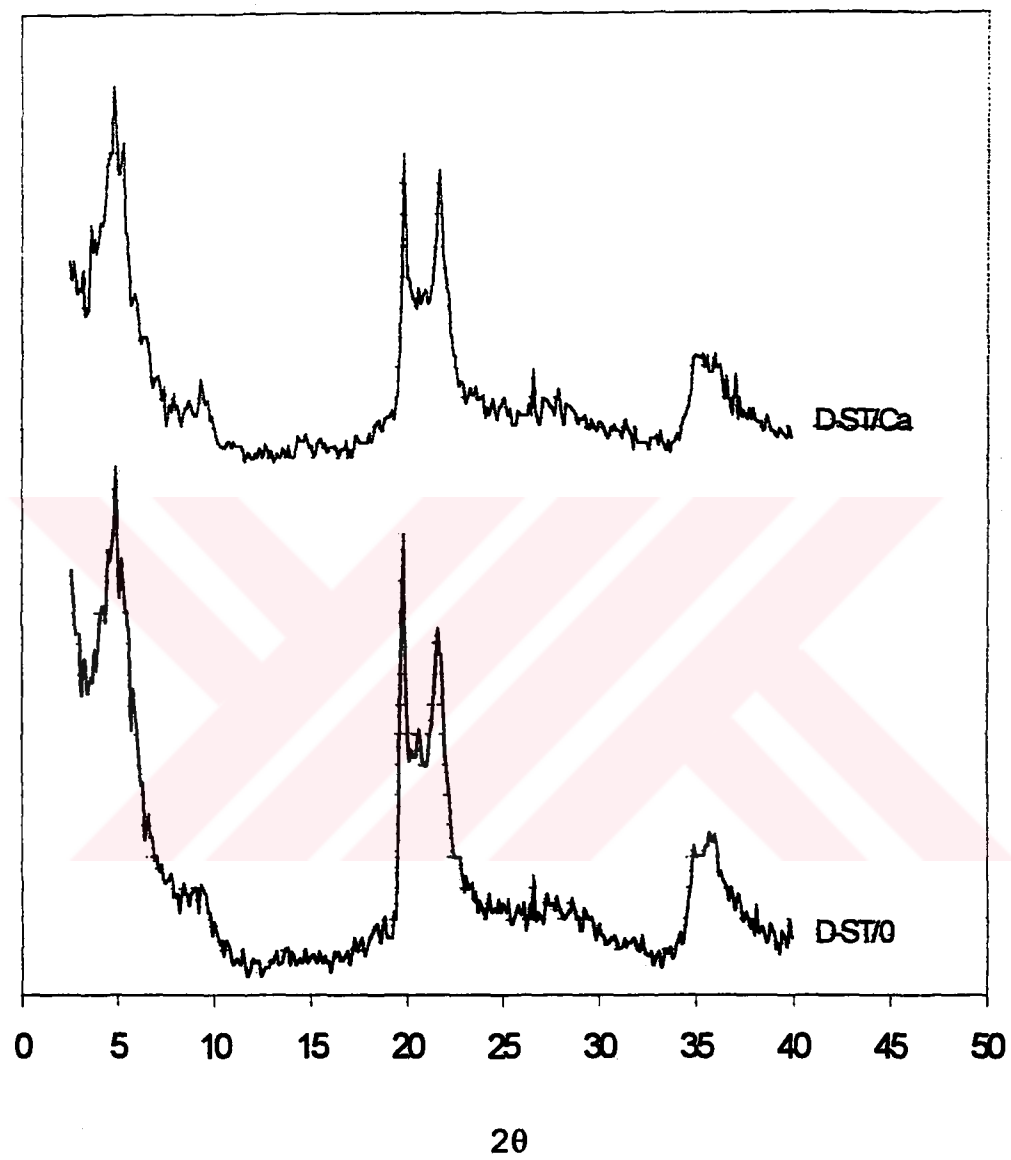
D-SW/Ca), doyurma işlemi uygulanmamış ürüne göre hem daha yüksek katmanlar arası uzaklık değeri elde edilmiş, hem de elde edilen ürünlerin 700°C sıcaklığa kadar kararlı olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.4, Şekil 4.7.c). Sodyum ön doymalı SWy-2 kil minerali ürünü D-SW/Na için 300°C sıcaklıkta yüzey alan ve katmanlar arası uzaklık değerleri sırasıyla 203 m²/g ve 18,26 Å'dır. 500°C ve 700°C sıcaklıklardaki kalsinasyondan sonra bu değerler sırasıyla 17,81 Å ve 197 m²/g; 17,23 Å ve 109 m²/g olarak gözlenmiştir. Kalsiyum ön doymalı SWy-2 kil minerali D-SW/Ca için 300°C, 500°C ve 700°C sıcaklıklardaki katmanlar arası uzaklık değerleri sırasıyla 18,13 Å, 18,08 Å ve 17,07 Å olarak gözlenmiştir. SWy-2 kil numunesi ile üretilen ürünlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde ön doyma işleminin ürün kalitesini arttırdığı, bunun sonucu olarak sıcaklık artışı ile 001 düzlemindeki kristal yapı bozulmasının önemli ölçüde sınırlandığı görülmektedir (Şekil 4.7).

Doyurmasız STx-1 kil minerali ürününün (D-ST/0) 300°C sıcaklıkta 18,30 Å olan katmanlar arası uzaklık değeri, 500°C ve 700°C sıcaklıkta 17,66 Å değerine düşmüştür. 300°C'da 312 m²/g olan BET yüzey alan değeri kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak azalmış ve 700°C sıcaklıkta 300°C sıcaklıktaki değerinin yarısına (156 m²/g) düşmüştür (Çizelge 4.4, Şekil 4.9). STx-1 kil minerali ile üretilen alüminyum tabakalı ürünün (D-ST/0) 700°C sıcaklığa kadar dayanıklı olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.9.c). Ancak bu ürünün X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde sıcaklık artışına bağlı olarak 001 düzlemindeki pik şiddetinin ön doyma işlemi uygulanmış ürünün (D-ST/Ca) pik şiddetinden düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.9.c). Bu durum ön doyma işleminin diğer kil minerallerinde de olduğu gibi katman açıcı elemanın kil katmanları arasında düzenli dağılımını sağlayarak ısı etkisi ile oluşabilecek katman deformasyonunu önlemesi ile açıklanabilir. Kalsiyum tuzuna doyurulan STx-1 kil minerali ile üretilen üründe (D-ST/Ca) kalsinasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık değerinde 1,24 Å'luk bir azalma meydana gelmiştir. 300°C sıcaklıkta

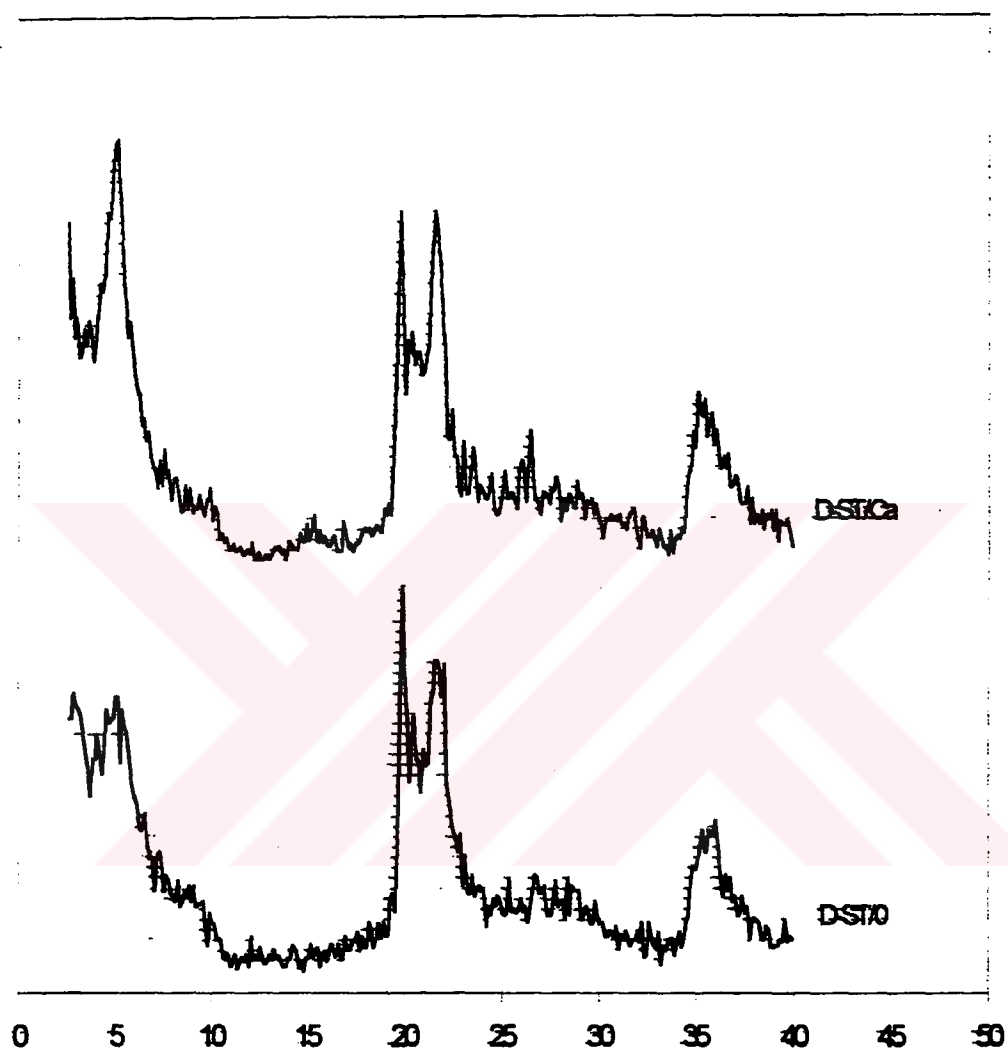
18,30 Å olan katmanlar arası uzaklık değeri, 500°C ve 700°C sıcaklıklarda sırasıyla 18,29 Å ve 17,06 Å değerine düşmüştür. Bu ürünlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde sıcaklık artışına bağlı olarak 001 düzlemindeki pik şiddetindeki değişimlerin de az olduğu görülmektedir (Şekil 4.9). Aynı etki sıcaklık artışına bağlı olarak yüzey alan değerlerinde meydana gelen değişmelerde de gözlenmiştir (Çizelge 4.4).

Doyurma işlemi genel olarak yapıda katman açıcı dağılımının mikro gözenek oluşturmaya yol açmaktadır. Dağılım aynı zamanda sıcaklık artışı ile meydana gelen katman deformasyonunu da önlemektedir.

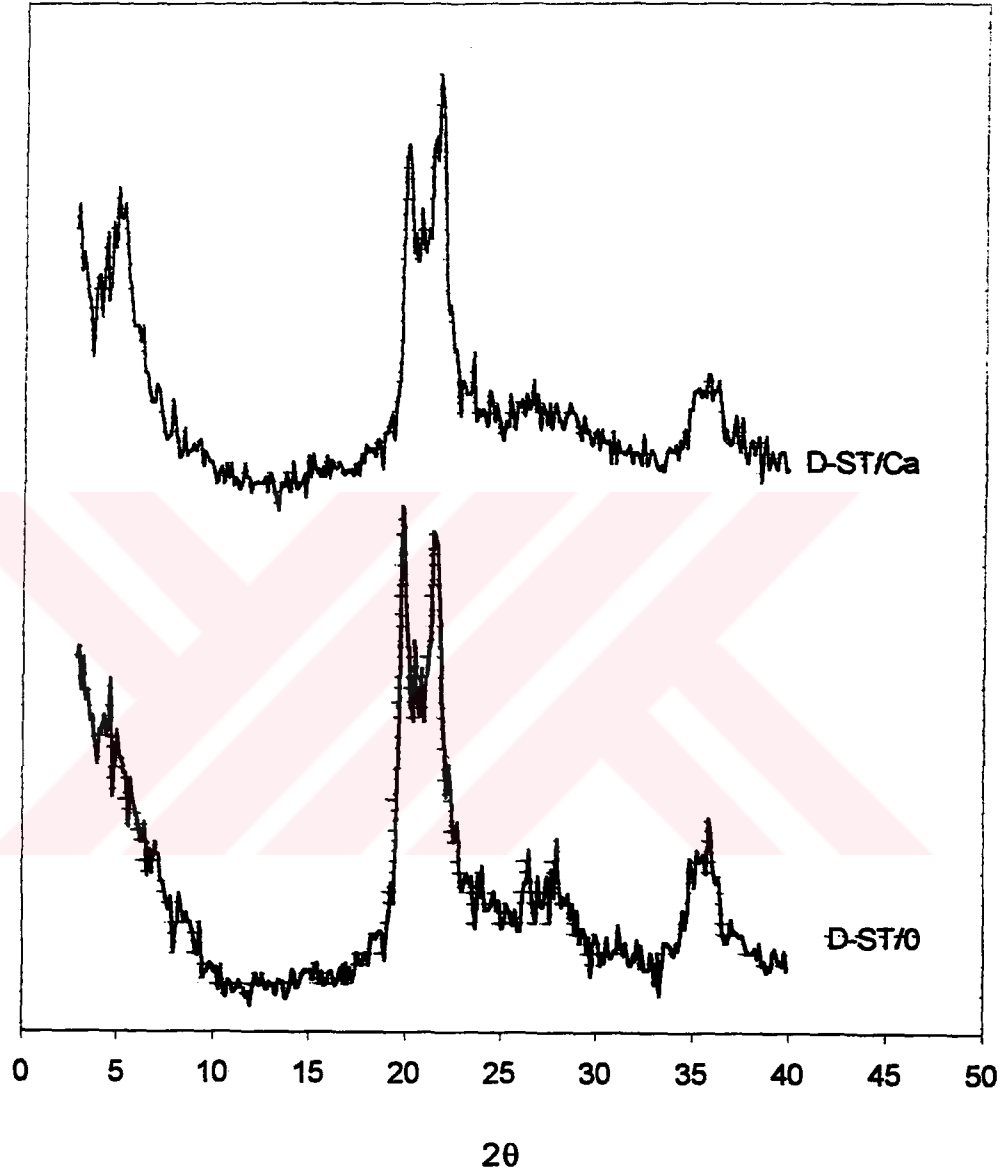
Doyurma işlemi uygulanmamış standart Ca-montmorillonit ile üretilen üründe (D-ST/0), doyurma işlemi uygulanmamış Hançılı yöresi bentonit numuneleri ile üretilen ürünlere göre (D-HE/0, D-HY/0 ve D-HB/0) daha yüksek BET yüzey alan değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.4). Bu ürünlerin 300°C sıcaklıkta X-ışını kırınım desenleri (Şekil 4.10) bir arada incelendiği zaman standart Ca-montmorillonit kil minerali ile üretilen Al-tabakalı ürünün 001 düzlemindeki pik şiddetinin Hançılı yöresi kil minerali ile üretilen ürünlerin pik şiddetinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Pik şiddetindeki artış, katman açıcı alüminyum kompleksin standart Ca-montmorillonit kil mineralinin katmanları arasına daha düzenli dağıldığını göstermektedir ve bu düzenli dağılıma bağlı olarak yüzey alan değeri de artmaktadır (Çizelge 4.4). Bu durumun STx-1 standart kil mineralinin sahip olduğu yüksek CaO içeriği ve yüksek katyon yer değişim kapasitesinden kaynaklandığı söylenebilir. Ancak doyurma işleminin katmanlar arası uzaklık değeri üzerine etkisi Hançılı yöresi ve standart Na-montmorillonit kil mineralleri ile üretilen ürünlerde farklı olmuştur. Hançılı yöresi kil minerali ile üretilen ürünlerde doyurma işlemi uygulanmadan daha yüksek katmanlar arası uzaklık değeri elde edilirken, standart SWy-2 kil minerali ile üretilen ürünlerde doyurma işlemine bağlı olarak daha yüksek katmanlar arası uzaklık değeri elde edilmiştir (Çizelge 4.4, Şekil 4.7). Doyurulmamış doğal kil mineralinde yapıda katman açıcıların düzensiz dağılımı sıcaklık etkisi ile oluşabilecek katman deformasyonunu



(a)

 2θ

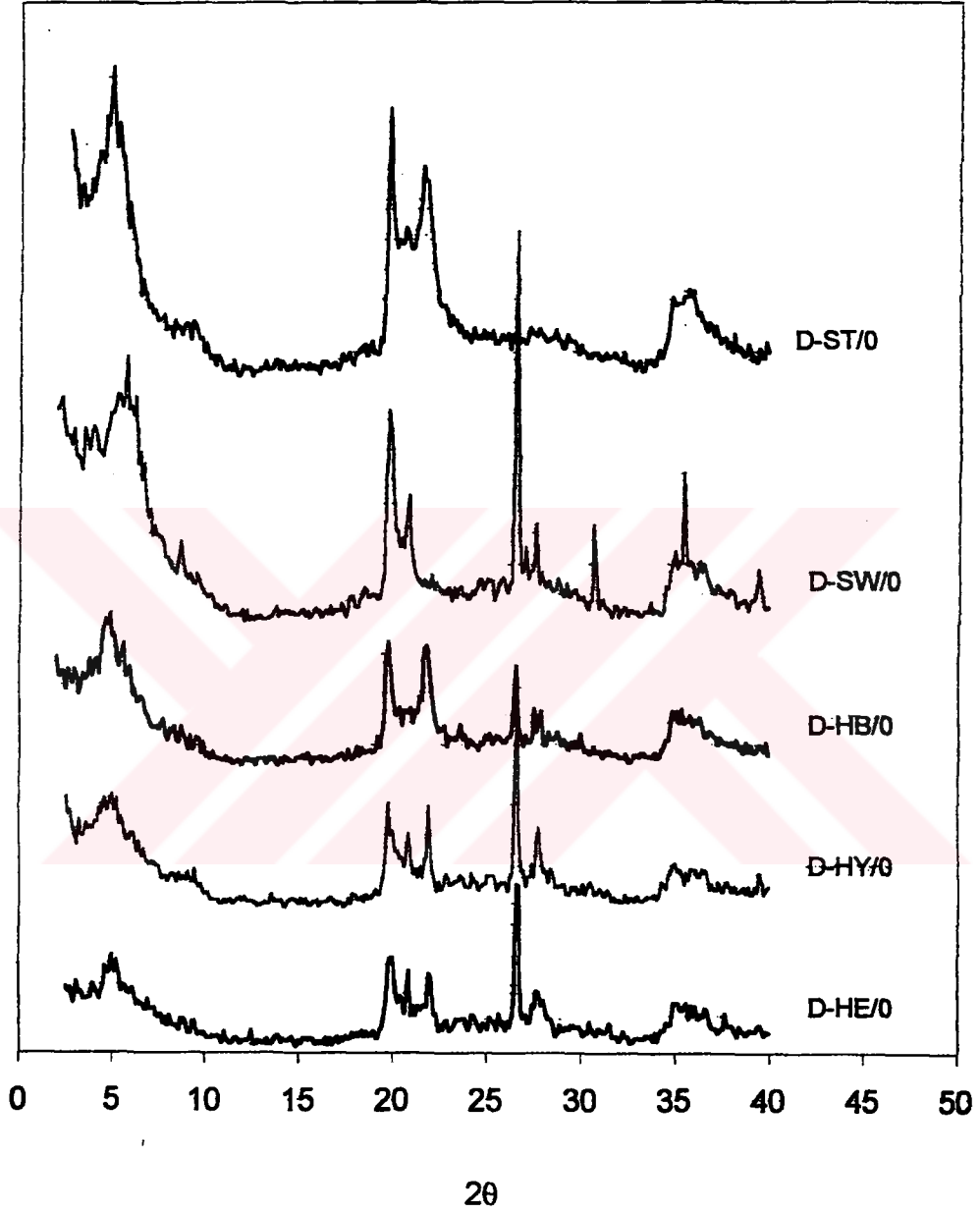
(b)



(c)

Şekil 4.9. Doyurmasız ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış STx-1 kil numunesi ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri

a) 300°C b) 500°C c) 700°C



Şekil 4.10 Ön doyurma işlemi uygulanmamış değişik kil numuneleri ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, $\text{OH/Al} = 2,0$)

önleyememektedir. Katman çökmesi d_{001} değerinin azalmasına yol açabilmektedir. Diğer taraftan sodyum ön doyurma uygulanmış standart Na-montmorillonit kil minerali ürünlerinde bu deformasyon önlenabilmektedir (Şekil 4.7). Bu davranışa ilave olarak standart SWy-2 kil mineralinin Na_2O içeriğinin (% 1,74) Hançılı yöresi kil minerallerinin Na_2O içeriğinden [HB (% 2,08), HY (% 2,79), HE (% 2,82)] küçük olması, doyurma işleminin standart kil mineralinde daha etkili olmasına yol açmıştır.

Aynı üretim koşullarında kalsiyum ön doyurma aşaması uygulanmış HE, HY ve HB kil kullanılması ile, katman açıcıların kil katmanları arasına homojen dağılımından dolayı daha yüksek BET yüzey alanlı ürünler [300°C sıcaklıkta, $210 \text{ m}^2/\text{g}$ (D-HE/Ca), $213 \text{ m}^2/\text{g}$ (D-HY/Ca) ve $227 \text{ m}^2/\text{g}$ (D-HB/Ca)] elde edilmiştir (Çizelge 4.4). Elde edilen ürünlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiği zaman, daha iyi bir kristal yapının göstergesi olan pik şiddetinin arttığı ve pik genişliğinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.4-Şekil 4.6).

Yine kalsiyum tuzuna doyurulan standart Ca-montmorillonit kil numunesi ile elde edilen tabakalı üründe, doyurma işleminin katmanlar arası uzaklık değeri üzerine etkisinin olmadığı, ancak yüzey alan değerinde azalmaya yol açtığı görülmüştür (Çizelge 4.4, Şekil 4.9).

Sodyum ön doyurmanın kil yapısında çamurlaşmaya neden olması, iyon yer değişim derecesini ve katman açıcıların tabakalar arasında düzenli dağılımını etkilemektedir. Sodyum ön doyurma ile ürünlerin mikro gözenekliliğinin sınırlandığı gözlenirken, kalsiyum ön doyurma işleminin bu sınırlamayı kaldırdığı gözlenmiştir. Dolayısıyla Na-ön doyurma ile elde edilen ürünler [300°C sıcaklıkta, D-HB/Na ($180 \text{ m}^2/\text{g}$), D-HE/Na ($184 \text{ m}^2/\text{g}$), D-HY/Na ($203 \text{ m}^2/\text{g}$)] Ca-ön doymalı ürünlerden [D-HB/Ca ($227 \text{ m}^2/\text{g}$), D-HY/Ca ($213 \text{ m}^2/\text{g}$) ve D-HE/Ca ($210 \text{ m}^2/\text{g}$)] daha küçük yüzey alan değerlerine sahiptirler. Aynı şekilde bir gün kalsiyum ön doymadan sonra bir günde sodyum ön doyma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen üründe (D-HY/Ca-Na)

169 m²/g BET yüzey alan değeri elde edilirken, aynı kil minerali önce sodyum sonra kalsiyum tuzuna doyurulduktan sonra kullanılarak elde edilen üründe (D-HY/Na-Ca) BET yüzey alan değeri 192 m²/g olarak elde edilmiştir. Na⁺-Ca²⁺ ikili iyon değişimi sağlanan HY kil minerali ürünü, sadece Ca²⁺ iyon değişimi sağlanan HY kil minerali ürününe benzer davranış göstermektedir. Benzer şekilde, Ca²⁺-Na⁺ ikili iyon değişimi sağlanan HY kil minerali ürünü de sadece Na⁺ iyon değişimi sağlanan HY kil minerali ürününe benzer davranış göstermektedir. Bu davranış yapıya yerleştirilen son iyon çeşidinin, yapıya alınan katman açıcıların dağılımını etkilediğini göstermektedir. Kalsiyum ön doyurma katman açıcı eleman ile kil katmanları arasındaki iyonların değişimini kolaylaştırmaktadır. Sonuçlar, standart kil mineralinden elde edilen ürünlerin verileri ile karşılaştırıldığında [300°C sıcaklıkta, D-ST/0 (312 m²/g), D-ST/Ca (226 m²/g), D-SW/0 (237 m²/g), D-SW/Na (203 m²/g), D-SW/Ca (244 m²/g)] Hançılı yöresi kil rezervlerinin üretim için uygun olacağı sonucuna varılmaktadır.

Kilin başlangıç katyonlarının elde edilen ürün kalitesi üzerine etkileri Zr ve Al tabakalı killerde araştırılmış ve başlangıç katyonların etkisinin Zr-tabakalı kilde açık bir şekilde görüldüğü belirtilmiştir. Aynı başlangıç kil minerali kullanılarak, sodyum formunda hazırlanan kilden elde edilen ürünün düşük sıcaklıklarda tabakalı yapısının bozulduğu ve ısı dayanıklılığının olmadığı gözlenmiştir. Buna rağmen kalsiyum formunda hazırlanan ürünün 500°C sıcaklıktaki kalsinasyondan sonra bile 001 düzlemindeki pik şiddetinin açık bir şekilde görüldüğü ve tabakalı yapıdaki mikro gözenekliliğin aynı kaldığı belirtilmiştir. Al-tabakalı killerin X-ışını kırınım desenlerine başlangıç katyonun etkisinin yansımadağı, ancak bu etkinin yüzey alan değerlerinde kendini gösterdiği bildirilmiştir. Bu durumun katman açıcılar arasındaki uzaklık değerlerinden etkilendiği ve yüksek pozitif yüklü başlangıç katyonu ile yüksek yüzey alan elde edildiği vurgulanmıştır (Figueras, 1988).

Tabakalı kil üretim süreci, kildeki orijinal katyonlar ile katman açıcı çözeltideki katyonlar arasındaki bir yarış olarak tanımlanabilir. Silikatlardaki katyon

değişim seçiciliği bu katyonların büyüklüğü ve yüküne bağlıdır. Yüksek yüklü katyonlar için seçicilik daha yüksektir ve değişim hızı hacimli türler için daha düşük olarak beklenir (Figueras, 1988). Bu nedenle tabakalı kil kalitesi üretim için yapı malzemesi olarak kullanılan kil mineralinin ve katman açıcı çözeltinin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Başka bir şekilde ifade edecek olursak kil çeşidinin tabakalı kilin kalitesini etkileyen parametrelerden biri olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak, ön doyurma tuzuna bağlı olarak ürün kalitesinde meydana gelen değişiklikler de, üretim için kullanılan kil mineralinin katmanları arasında bulunan katyonların dağılımından kaynaklanmaktadır. Katyon değiştiricideki küçük değerlikli değişebilir katyonların yerine çözeltideki yüksek değerlikli katyonlar düşük değerlikli katyonlara göre daha fazla bağlanabilmektedir. Bağlanma değerlik farkı oranında güçlü olmaktadır. Ancak bu çalışmada kalsiyum ön doyurma ile sodyum ön doyumaya göre daha yüksek BET yüzey alan değerlerine sahip tabakalı ürünler elde edilmiştir. Sodyumun çamurlaşma özelliğinin yapıya giren katman açıcıların miktarını ve dağılımını sınırlaması, kalsiyum katyonu ile bu sınırlamanın ortadan kalkması, kalsiyum başlangıç katyonu ile daha yüksek BET yüzey alan değeri elde edilmesine yol açmıştır.

Hançılı yöresi kil minerali ürünlerinde ön doyurma işlemi ile d_{001} değerlerinde azalma ve BET yüzey alan değerlerinde ise artma olduğu gözlenmiştir. Özellikle kalsiyum ön doyurma ile BET yüzey alan değerlerinin arttığı ve sıcaklık artışı ile katman deformasyonunun sınırlandığı görülmüştür. Standart SWy-2 kil minerali ürünlerinde ise ön doyurma işlemi ile d_{001} değerlerinde artma ve BET yüzey alan değerlerinde ise azalma görülmüştür. HY ve HE kil mineralleri kullanılarak üretilen Al-tabakalı ürünlerde benzer davranışlar gözlenmiştir. Ancak HY kil minerali ile üretilen ürünlerin HE kil minerali ile üretilen ürünlere göre daha yüksek d_{001} ve BET yüzey alan değerleri ve kalsiyum tuzu ile doyurulan Al-tabakalı kilin (D-HY/Ca) 700°C sıcaklığa kadar kararlı olması nedeniyle bundan sonraki üretim aşamalarında HY kil

numunesi kullanılmıştır. HY, HE ve HB kil mineralleri kullanılarak üretilen Al-tabakalı ürünlerin, standart kil mineralleri ile elde edilen ürünler ile tutarlı olduğu görülmüştür.

Bu araştırma sonuçları kil çeşidi ve başlangıç katyonunun tabakalı kilin kalitesini etkileyen parametreler olduğunu göstermiştir ve Occelli and Tindwa, (1983); Tichit et al., (1988); Zhao et al., (1993); Malla and Komarneni, (1993); Moreno et al., (1996, 1999) araştırmacıların alüminyum katman açıcı ile yaptıkları çalışmalarda elde ettikleri sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Figueras (1988), tabakalı kilerin sıcaklık artışına karşı yapısal özelliklerinde gösterdikleri davranışın ve kararlı yapının korunmasının katman açıcılar arasındaki ortalama uzaklıkla açıklanabileceğini ve bu uzaklığa bağlı olarak sinterleşmenin kolaylaşacağını, Newman (1987) ve Singh et al. (1994), alüminyum ve zirkonyum tabakalı kilerin ısı dayanıklılığının, yüksek sıcaklıklarda hidroksi katyonların dehidroksilasyonu sonucu metal oksitlerin oluşumu ile açıklanabileceğini bildirmiştir.

Bu çalışmada sıcaklık artışının yapısal özellikler üzerine etkileri ile ilgili olarak elde edilen bulgular da literatürde yapılan araştırma bulguları ile uyum içindedir. Katman açıcı elemanın kil katmanları arasına düzenli dağılımından dolayı ürünlerde tabakalı ve kararlı yapının 700°C sıcaklığa kadar devam ettiği bu ürünlerin X-ışını kırınım desenlerinde sıcaklık etkisi ile 001 düzlemindeki pik şiddetinin çok az değişmesi ile görülmektedir.

Doğal kil mineralinde yüksek sıcaklıklarda kararlı olan tabakanın, tabakalı killerde deforme olması katman açıcıların sinterleşmesine bağlıdır. Katman deformasyonu yapıya giren katman açıcıların yoğunluğu ve katmanlar arasındaki dağılımı ile kontrol edilebilir. Katman açıcıların katmanlar

arasındaki düzenli dağılımı sıcaklık artışı ile oluşabilecek katman deformasyonunu önleyebilmektedir. Ayrıca tabakalı killerin ısı dayanıklılığı kilin tetrahedral tabakası ile katman açıcılar arasında kovalent bağ oluşması ile de artmaktadır. Dioktehdral smektitlerde yapısal OH grupların uzaklaştırılması endotermik bir reaksiyondur ve montmorillonitler için 500°C-700°C sıcaklıkları arasında gerçekleşir. Ancak silikat tabakaları arasındaki hidroksitlerin veya oksitlerin kondenzasyonu ile yapısal OH grupları O^{2-} iyonuna dönüşürse silikat tabakasının kristal yapısı daha yüksek sıcaklıklarda ($\cong 800^\circ C$) dayanıklı olabilir. Tabakalı yapının çökmesi silikat tabakası ve katman açıcılar arasındaki total reaksiyon ve katman açıcıların sinterleşmesine bağlı olarak yorumlanabilir. Tabakalı killerde, montmorillonitin tetrahedral tabakası ve katman açıcılar arasında güçlü kovalent bağların oluşması için gerekli enerji yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyonla sağlanır (Bekkum et al. 1991, Han et al., 1999).

4.2.4. Katman açıcı çözeltideki baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine etkisi

a) Yüzey özellikleri

Bölüm 3.3'te belirtildiği gibi hidroliz düzeyini etkileyen parametrelerden biri olan baz/metal oranının, tabakalı ürünün katmanlar arası uzaklık (d_{001}) değerini etkilemesi beklenir. Kompleks oluşumunu ve tabakalı ürünün katmanlar arası uzaklık değerini etkilemesi nedeniyle 1,0-2,5 aralığında baz/metal oranına sahip katman açıcı çözeltiler kullanılarak kalsiyum ve sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY, doyurmasız ve kalsiyum ön doyurmalı HB, doyurmasız STx-1 ve SWy-2 kil mineralleri ile Al-tabakalı kil üretilmiştir. Baz/metal oranının ürün kalitesi ve ısı dayanıklılık üzerine etkilerini belirlemek için elde edilen ürünler 300°C, 500°C ve 700°C sıcaklıkta kalsine edilerek karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.5-Çizelge 4.10, Şekil 4.11-Şekil 4.16).

Baz/metal oranının kalsiyum ve sodyum ön doyurmalı HY minerali ile üretilen ürünler üzerine etkileri sırasıyla Çizelge 4.5-Çizelge 4.6'da ve X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Katman açıcı çözeltisi OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; kalsiyum ön doyurmalı HY kil minerali
(Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 h, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 h, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C)

Ürün kodu	300°C		500°C		700°C	
	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g
B/M-CaHY/1,0	16,24	126	p.g	95	**	83
B/M-CaHY/1,5	17,66	147	17,01	120	**	86
B/M-CaHY/2,0	17,98	213	16,78	139	16,78	125
B/M-CaHY/2,5	18,37	214	17,64	173	16,32	144

p.g ; pik gözlenmedi

** ; deneysel çalışma yapılmadı

1,0-2,5 aralığında OH/Al oranına sahip katman açıcı çözeltiler kullanılarak kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış başlangıç HY kil minerali ile üretilen ürünlerde, 300°C sıcaklıkta başlangıç HY mineralinin 9,88 Å olan katmanlar arası uzaklık değeri 16 Å değerinin üzerine çıkartılmış ve 18,37 Å en yüksek değerine OH/Al oranının 2,5 olduğu örnekte ulaşılmıştır (Çizelge 4.5, Şekil 4.11).

OH/Al oranı 1,5 ve 2,0 olan Al-tabakalı ürünlerde katmanlar arası uzaklık değerinde çok küçük bir artış elde edilmiştir. OH/Al oranı 1,0-2,0 aralığında olan tabakalı ürünlerde, katman aralığı değerindeki çok küçük artışlar, ortamda bulunan OH iyonları eksikliğinin neden olduğu düşük hidroliz derecesine bağlı olarak bu aralıkta katman açıcı kompleksin büyümesinin sınırlı olduğunu göstermektedir. OH/Al oranının 1,0 olduğu kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ürünlerde daha 500°C sıcaklıktaki kalsinasyondan sonra 001 düzlemindeki yapının bozulma eğilimi

gösterdiği gözlenmiştir. Katman açıcı alüminyum kompleksin oluşumu için hazırlanan OH/Al oranı 1,0 olan katman açıcı çözelti pH değişimi incelendiğinde (Bkz. Çizelge 3.7) KAÇ hazırlama basamağında çözeltinin pH değerinde artış gözlenmiştir. Bu artış katman açıcı elemanın hidroliz derecesini etkileyerek oluşumunu tamamlamasını engellemektedir. Kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen OH/Al oranının 1,5 olduğu üründe daha 500°C sıcaklıktaki kalsinasyondan sonra katman aralığı değerindeki çok küçük değişmeye rağmen pik genişliğinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.11). Düşük baz/metal oranlarında hazırlanan katman açıcı çözeltilerin pH değerleri, yüksek baz/metal oranlı katman açıcı çözeltilerin pH değerlerinden daha düşük olmaktadır. Düşük pH değerlerinde elde edilen katman açıcıların ısı etkilerine karşı kararlılığının da az olduğu gözlenmektedir. Bu katman açıcılar ile üretilen ürünlerde ısı etkisiyle katman açıcıların düzenli dağılımı bozulmakta ve bu durum katman deformasyonuna yol açmaktadır. Katmanlar arası uzaklık değerindeki azalma sodyum ön doyurma yapılmış üründe kalsiyum ön doyurma yapılmış üründen daha fazla olmaktadır. Kalsiyum ön doyumalı HY kil minerali ürünlerinde OH/Al oranının 1,0 değerinden 2,5 değerine yükseltilmesi yüzey alan değerinin 126 m²/g'dan 214 m²/g'a yükselmesi ile sonuçlanmıştır. Bu davranış OH/Al oranı arttıkça hidroliz derecesinin artması ile büyük ve kararlı yapıya sahip katman açıcıların oluştuğu ve yapı içerisinde düzenli dağılımın meydana geldiği şeklinde açıklanabilir. OH/Al oranı arttıkça, OH/Al oranının 2,0 olduğu durum dışında pik şiddetinde de artış görülmüştür (Şekil 4.11). OH/Al oranının 2 olduğu üründe pik şiddetinde artış görülmemesi yapı malzemesi olarak kullanılan HY kilinin sodyum veya kalsiyum tuzu ile doyurulmasından sonra yıkama sayısının yetersiz olmasından kaynaklanabileceği gibi üretim şartlarındaki pH değişimlerinden de kaynaklanabilmektedir (Bkz. Çizelge 3.7).

Ayrıca Bölüm 2.4.4'te belirtildiği gibi yıkama sayısı ürün kalitesini etkileyen parametrelerden biridir ve pozitif yüklü alüminyum katman açıcı eleman tabakalar arası yüzey içine yıkama işlemi ile yerleşmektedir. Bu nedenle iyon değişim aşamasından sonra kil yüzeyinde toplanan katman açıcıların kil

katmanları arasına düzenli bir şekilde yerleşmesini sağlamak ve yapıda bulunan tuz fazlalıklarını gidermek için yıkama işleminin yapılması gerekmektedir.

OH/Al oranı arttıkça katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerinin artmasına paralel olarak ısı dayanıklılık da artmaktadır. OH/Al oranı 2,5 olan üründe (B/M-CaHY/2,5) 300°C sıcaklıkta 18,37 Å katmanlar arası uzaklık ve 214 m²/g BET yüzey alan değeri elde edilmiştir. Katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri 500°C sıcaklıkta 17,64 Å ve 173 m²/g, 700°C sıcaklıkta ise katmanlar arası uzaklık belirgin X-ışını kırınım pik şiddeti ile 16,32 Å ve BET yüzey alan değeri 144 m²/g olarak saptanmıştır (Çizelge 4.5, Şekil 4.11.c).

Aynı şekilde başlangıç HY kil mineralinde 9,88 Å olan katmanlar arası uzaklık değeri sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış başlangıç kil minerali ürünlerinde OH/Al oranının 1,0 olması ile 300°C sıcaklıkta 15,73 Å değerine artmıştır. OH/Al oranının 2,5 değerine artmasına paralel olarak 19 Å mertebelerine yükselmiştir. Bununla beraber OH/Al oranın 1,0 değerinden 2,0 değerine artırılması yüzey alan değerinde yaklaşık iki kat artışa (111 m²/g'dan 203 m²/g'a) neden olmuştur. OH/Al oranı 1,5 ve 2,0 olan Al-tabakalı ürünlerde (B/M-NaHY/1,5, B/M-NaHY/2,0) benzer katmanlar arası uzaklık değeri elde edilmiştir. Aynı davranış kalsiyum ön doymalı ürünlerde de (B/M-CaHY/1,5 ve B/M-CaHY/2,0) gözlenmiştir. En yüksek katmanlar arası uzaklık değerine OH/Al oranının 2,5 olduğu üründe ulaşılmıştır. Bu ürünün (B/M-NaHY/2,5) BET yüzey alanı 191 m²/g olarak gözlenmiştir. OH/Al oranı arttıkça elde edilen ürünlerin d₀₀₁ değerlerinin artışına bağlı olarak sıcaklık artışına karşı yapı kararlılığının da arttığı gözlenmiştir (Çizelge 4.6, Şekil 4.12). Kalsiyum ön doymalı HY kil minerali ürününde olduğu gibi, sodyum ön doymalı HY kil minerali ile de en yüksek katmanlar arası uzaklık değerinin elde edildiği baz/metal oranı 2,5 olan alüminyum tabakalı ürünün (B/M-NaHY/2,5) yapı kararlılığının 700°C sıcaklığa kadar devam ettiği

saptanmıştır. Hidroliz derecesinin baz ilavesi ile arttırılması büyük boyutlu ve kararlı yapıya sahip katman açıcıların oluşmasına yol açmıştır (Şekil 4.12.a).

Çizelge 4.6. Katman açıcı çözelti OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; sodyum ön doyurmalı HY kil minerali (Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C)

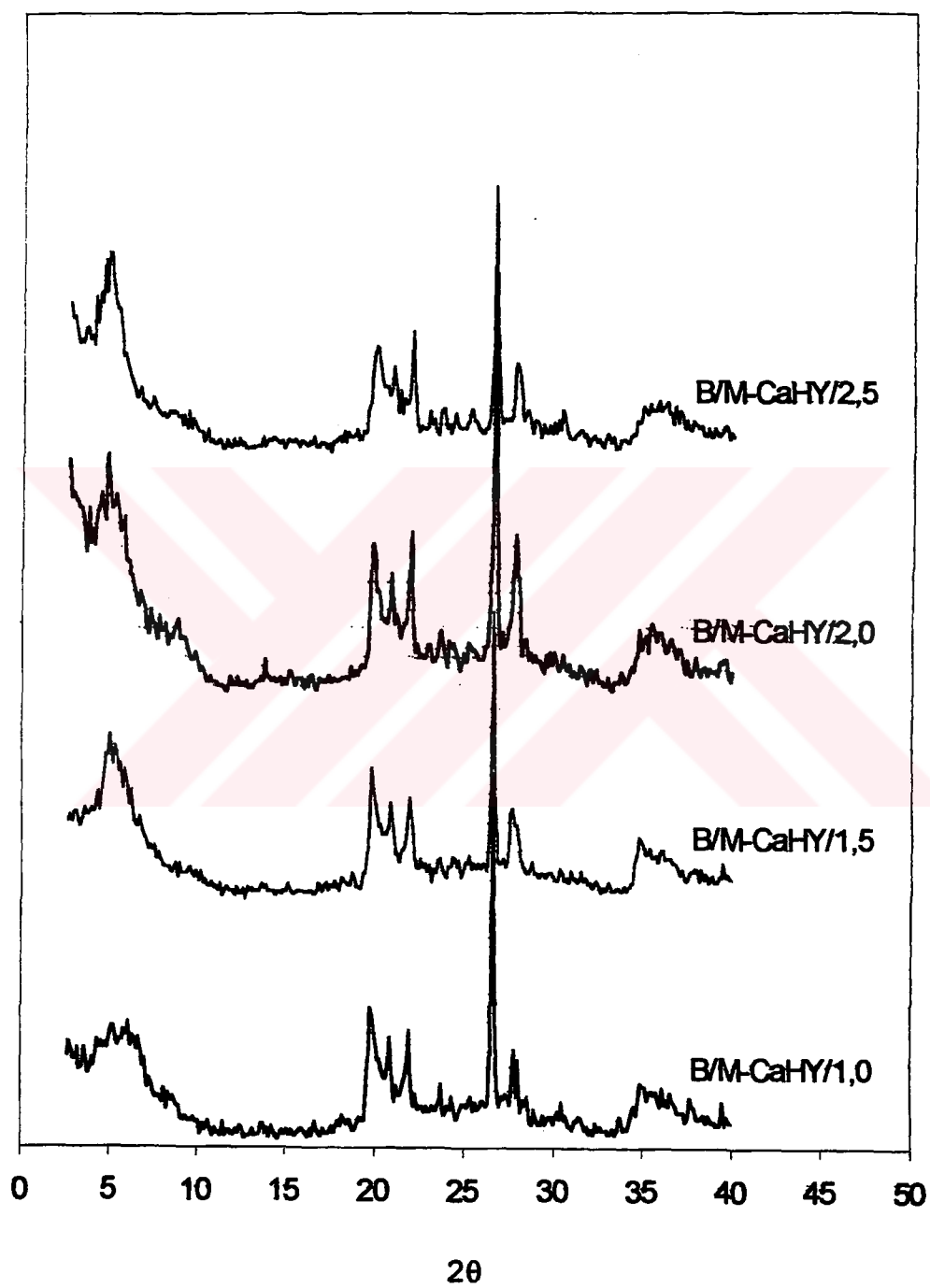
Ürün kodu	300°C		500°C		700°C	
	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g
B/M-NaHY/1,0	15,73	111	p.g	95	**	75
B/M-NaHY/1,5	17,66	136	14,83	126	**	86
B/M-NaHY/2,0	17,66	203	17,66	111	p.g	90
B/M-NaHY/2,5	19,00	191	17,25	178	16,48	164

p.g ; pik gözlenmedi

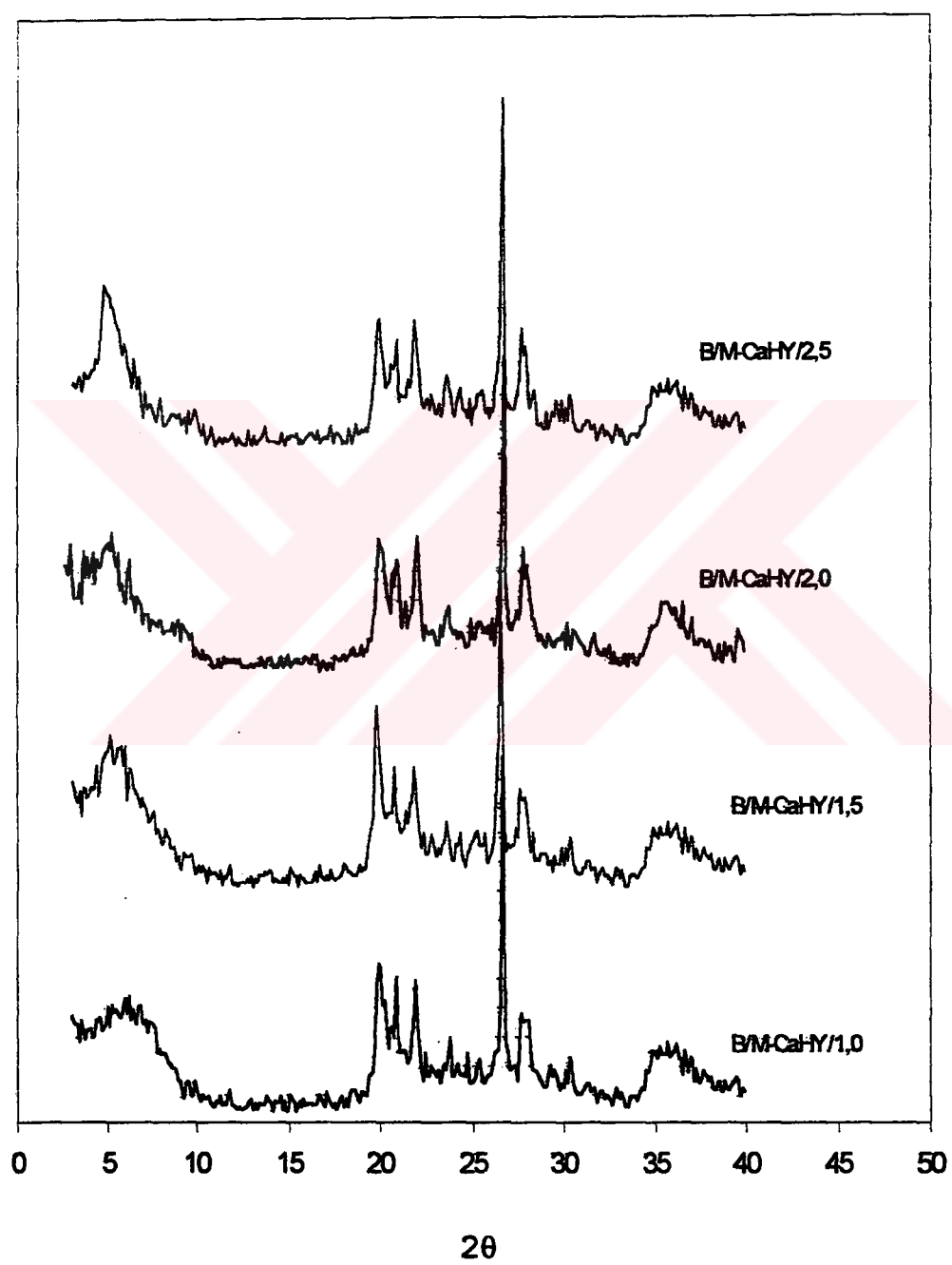
** ; deneysel çalışma yapılmadı

Sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış kil minerali ürünlerinde artan OH/Al oranına paralel olarak yüzey alan artışı kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış kil minerali ürünlerine göre daha az olmaktadır (Bkz. Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6). Bu durum daha öncede belirtildiği gibi sodyumun çamurlaşma eğiliminden dolayı iyon değişiminin etkilenmesi, yapıya az miktarda katman açıcının alınabilmesi ve yapıdaki düzenli dağılımın sınırlandırılmasından kaynaklanmaktadır.

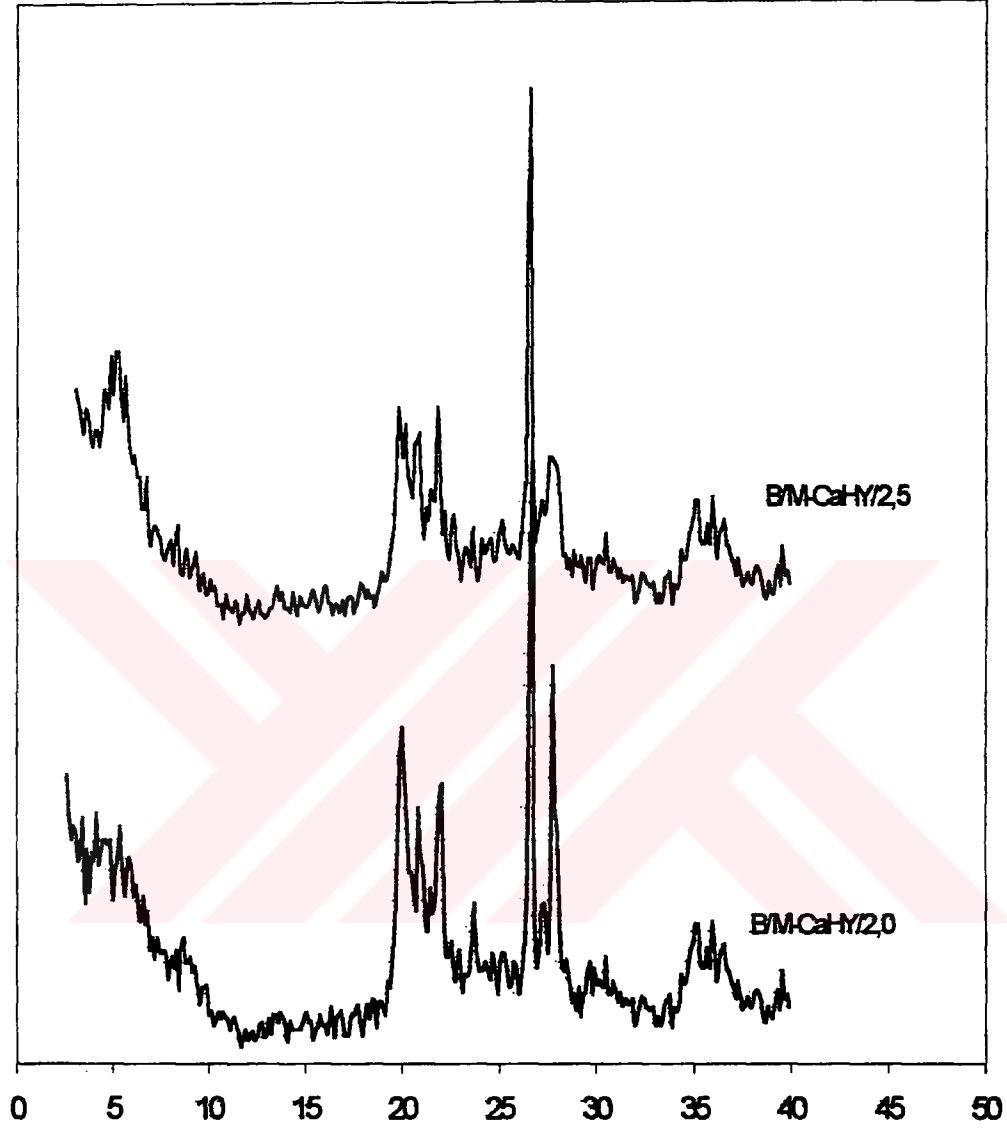
OH/Al oranı arttıkça katman açıcı eleman etrafında oluşan OH gruplarının artmasına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerleri artmaktadır. Buna rağmen sıcaklık arttıkça katman açıcı elemandaki OH gruplarının uzaklaşması ve katman açıcının oksit formuna dönüşmesi sonucu boyutunda meydana gelen azalmanın sonucu olarak katman açıcılar arası uzaklıkta oluşan artıştan dolayı gözenek boyutlarında meydana gelen büyümenin yüzey alan değerinin azalmasına yol açtığı söylenebilir.



(a)



(b)

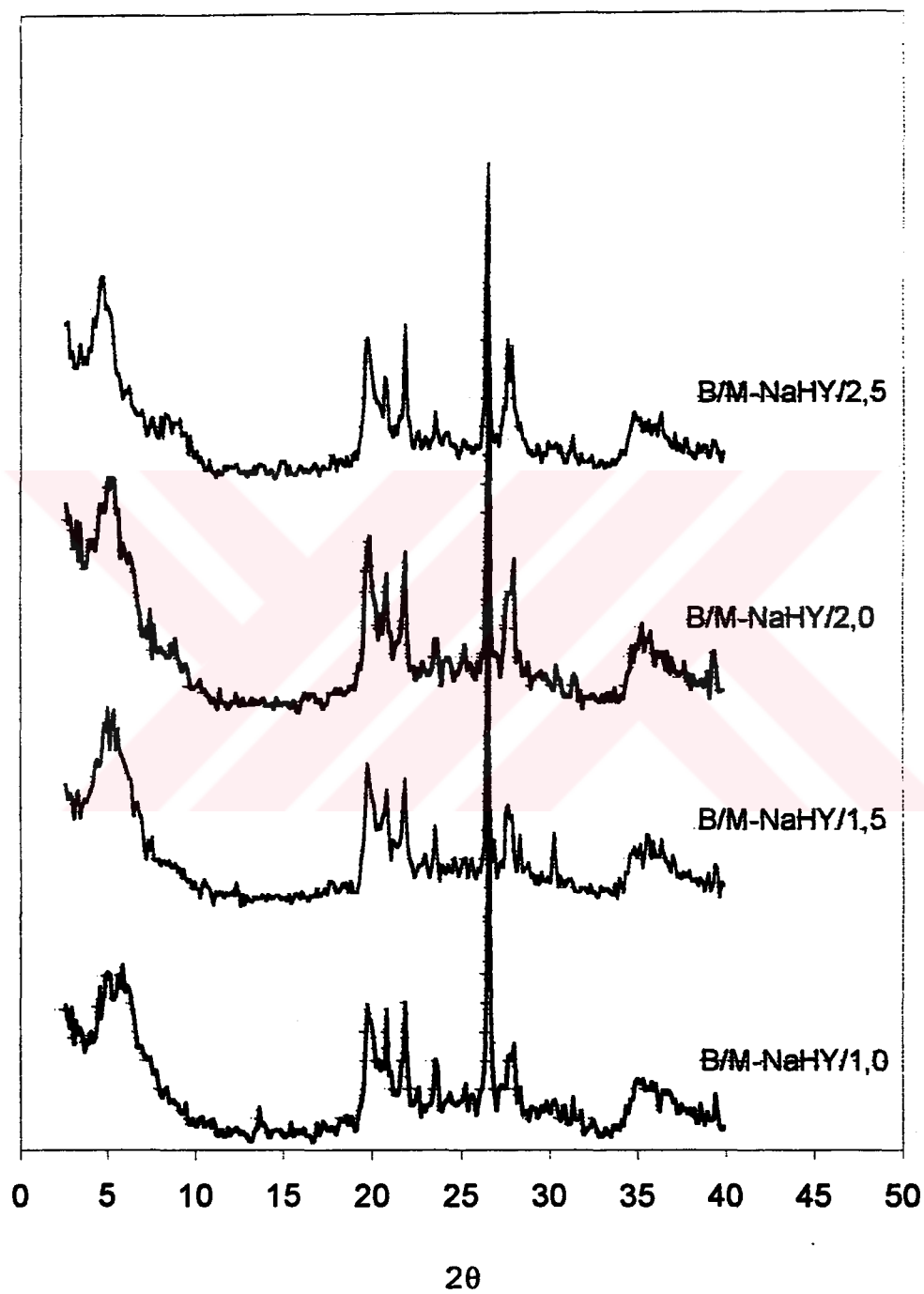


2θ

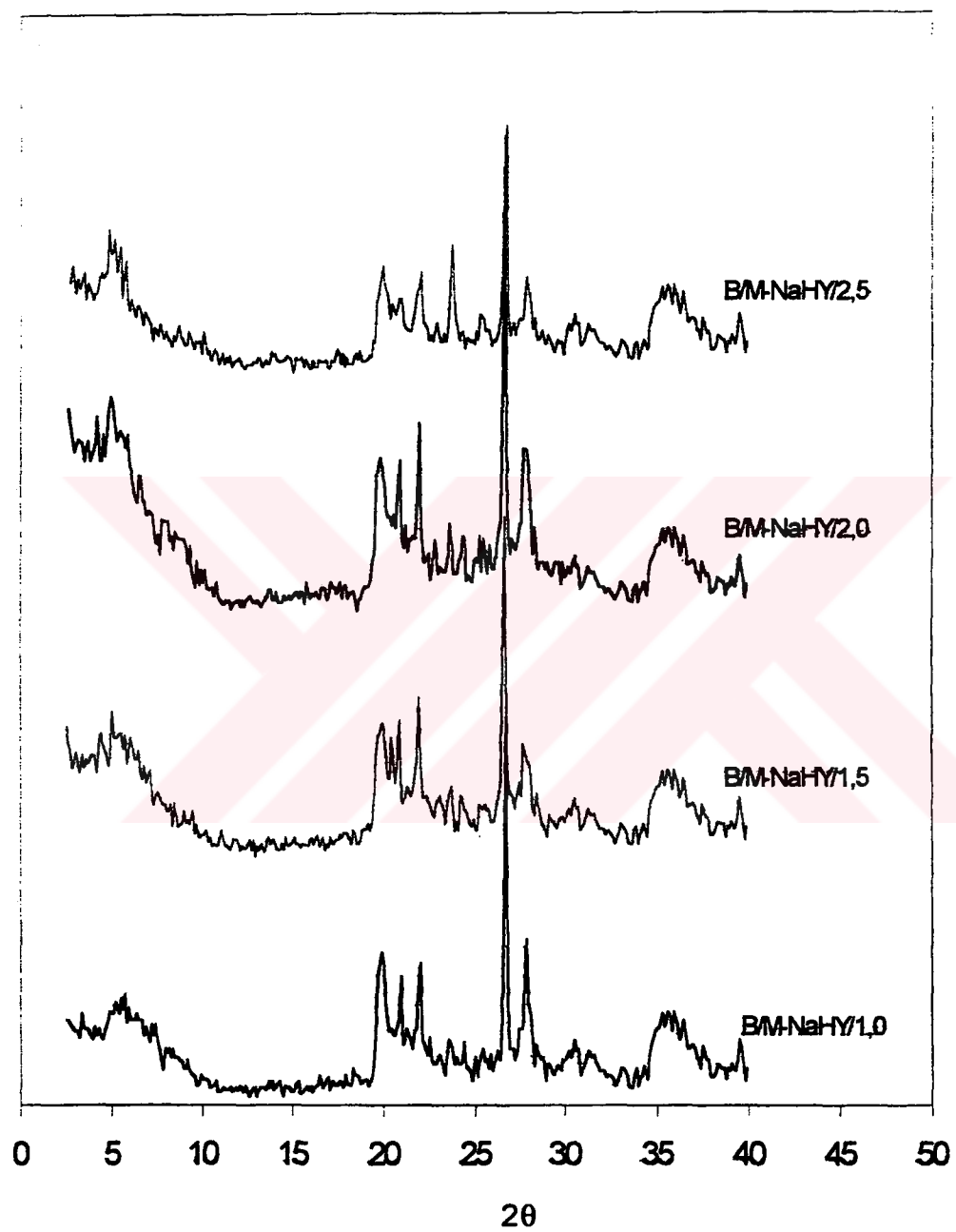
(c)

Şekil 4.11. Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)

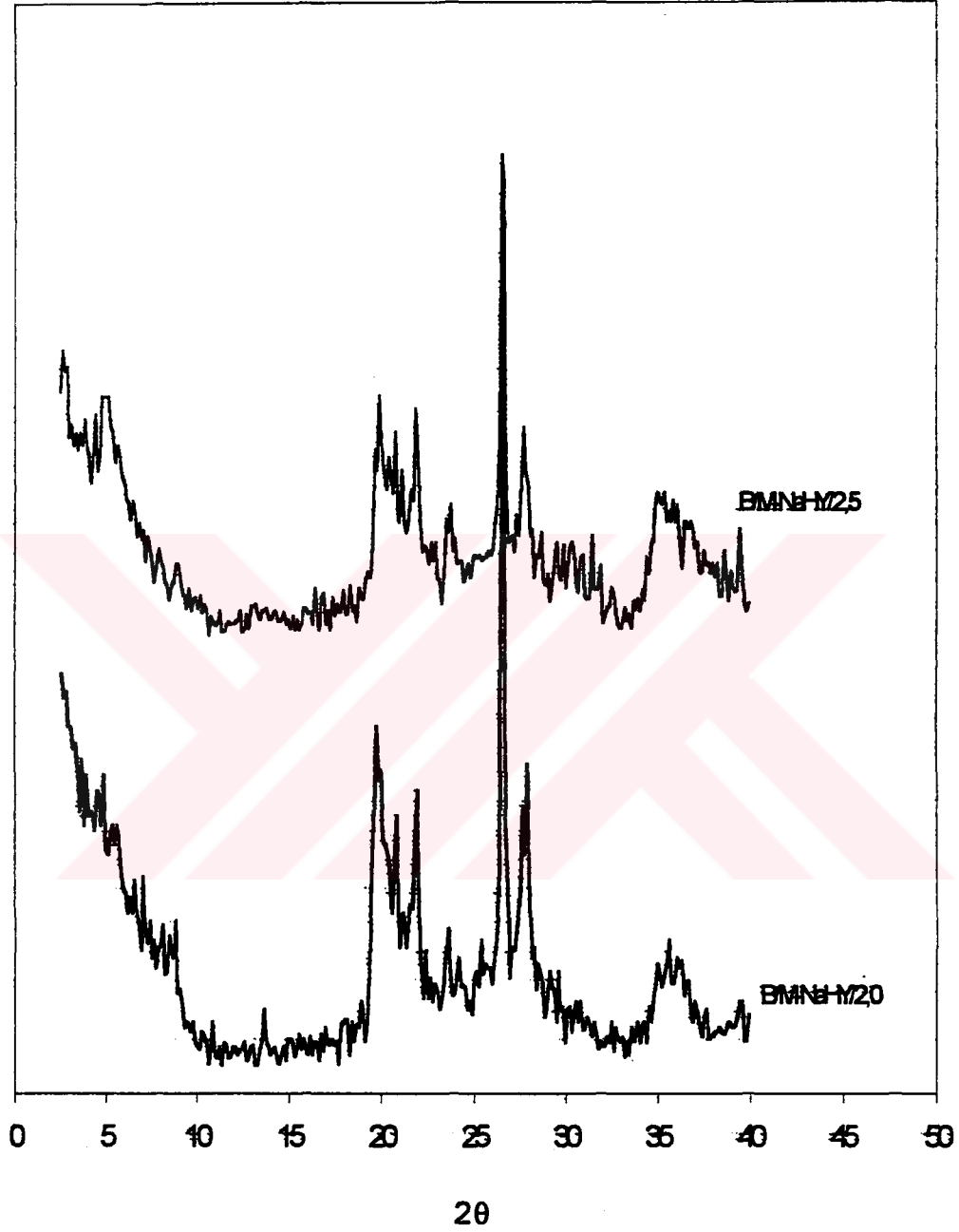
a) 300°C b) 500°C c) 700°C



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.12. Değişik baz/metal oranına sahip sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C

OH/Al oranının HB kil minerali ile üretilen ürünlerin kalitesi üzerine etkileri incelendiği zaman da, baz/metal oranındaki artışa bağlı olarak katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinin arttığı görülmektedir (Çizelge 4.7, Şekil 4.13). HB kil mineralinin 300°C sıcaklıkta 9,87 Å olan katmanlar arası uzaklık değerinin OH/Al oranı 1,0 olan üründe 17,06 Å değerine yükseldiği ve bu değer OH/Al oranının 2,5 olduğu üründe 18,98 Å mertebelerine kadar ulaştığı gözlenmiştir. OH/Al oranının 1,0 değerinden 2,5 değerine yükseltilmesi yüzey alan değerinin 164 m²/g'dan 259 m²/g değerine yükselmesi ile sonuçlanmıştır. OH/Al oranının artması ile ürünlerin ısı etkilerine karşı dayanıklılığında da artış gözlenmiştir. Düşük OH/Al oranına sahip ürünlerde sıcaklık artışı ile katman açıcıların düzenli dağılımı ve tabakalı yapı bozulmakta ve bunun sonucu olarak ta 001 düzlemindeki pik şiddeti azalmakta buna karşın pik genişliği artmaktadır. Bu değişimler beraberinde BET yüzey alan değerlerinin azalmasına da yol açmaktadır. Ancak artan OH/Al oranı ile katman açıcıların kil katmanları arasındaki miktarı ve dağılımı tabakalanmayı artırıcı yönde olmaktadır. Değişik OH/Al oranına sahip kalsiyum ön doyurmalı HB kil minerali ürünlerinin X-ışını kırınım desenlerini incelediğimizde (Şekil 4.13) baz/metal oranı 2,0 ve 2,5 olan ürünlerin (B/M-CaHB/2,0 ve B/M-CaHB/2,5) 001 düzlemindeki pik genişliğinin az ve şiddetin ise yüksek olduğu görülmektedir. Dar pik genişliği gözlenmesi kil katmanları arasındaki katman açıcıların benzer büyüklüğe sahip gözeneklerin oluşumuna yol açtığını göstermektedir. Katman açıcıların katmanlar arasındaki düzenli dağılımı sıcaklık artışı ile oluşabilecek katman deformasyonunu da en aza indirmektedir.

Katman açıcı çözeltisi baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine etkileri doyurmasız HB kil minerali ürünlerinde de incelenmiş ve kalsiyum ön doyurmalı HB kil minerali ürünlerine benzer davranışlar gözlenmiştir (Çizelge 4.7.b ve Şekil 4.14).

Çizelge 4.7. Katman açıcı çözeltisi OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; HB kil minerali
(Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C)

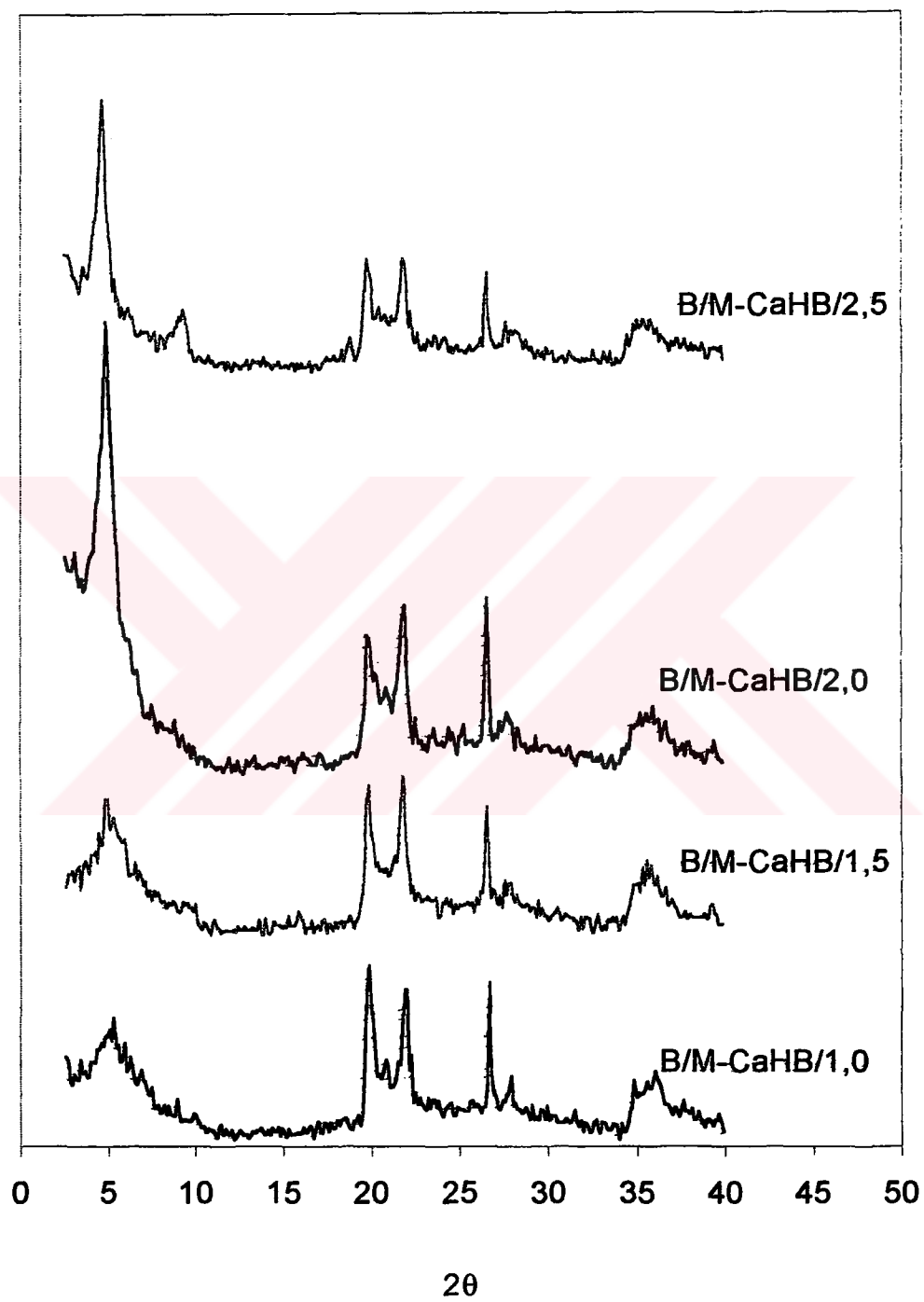
a) Kalsiyum doyurmalı

Ürün kodu	300°C		500°C		700°C	
	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g
B/M-CaHB/1,0	17,06	164	16,92	**	16,78	**
B/M-CaHB/1,5	17,66	178	17,21	**	15,56	**
B/M-CaHB/2,0	18,30	227	18,13	191	17,21	**
B/M-CaHB/2,5	18,98	259	17,92	231	16,94	169

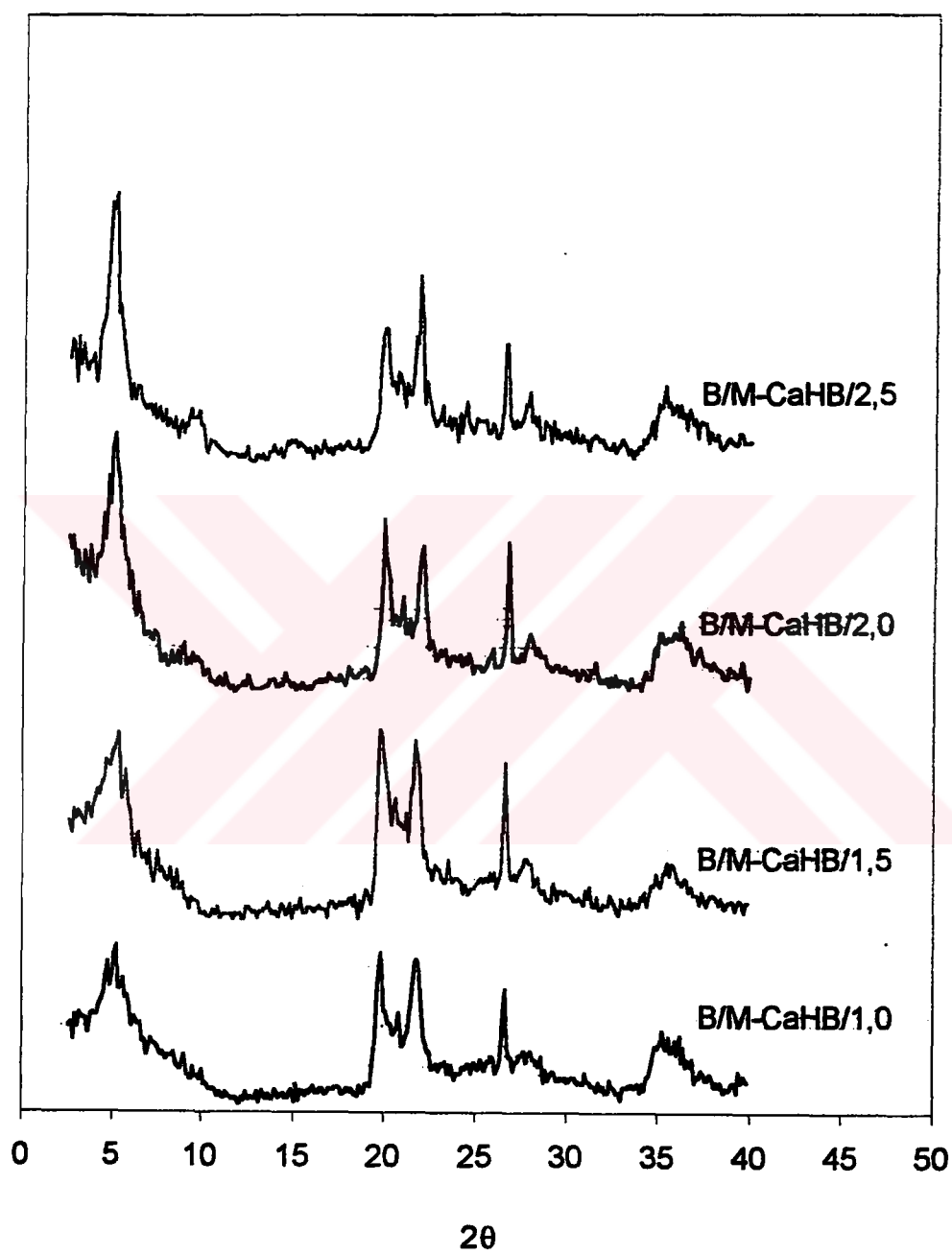
b) Doyurmasız

Ürün kodu	300°C		500°C		700°C	
	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g
B/M-HB/1,0	16,38	126	**	**	**	**
B/M-HB/1,5	15,86	130	**	**	**	**
B/M-HB/2,0	18,46	202	17,50	**	**	**
B/M-HB/2,5	18,98	230	17,79	196	16,85	146

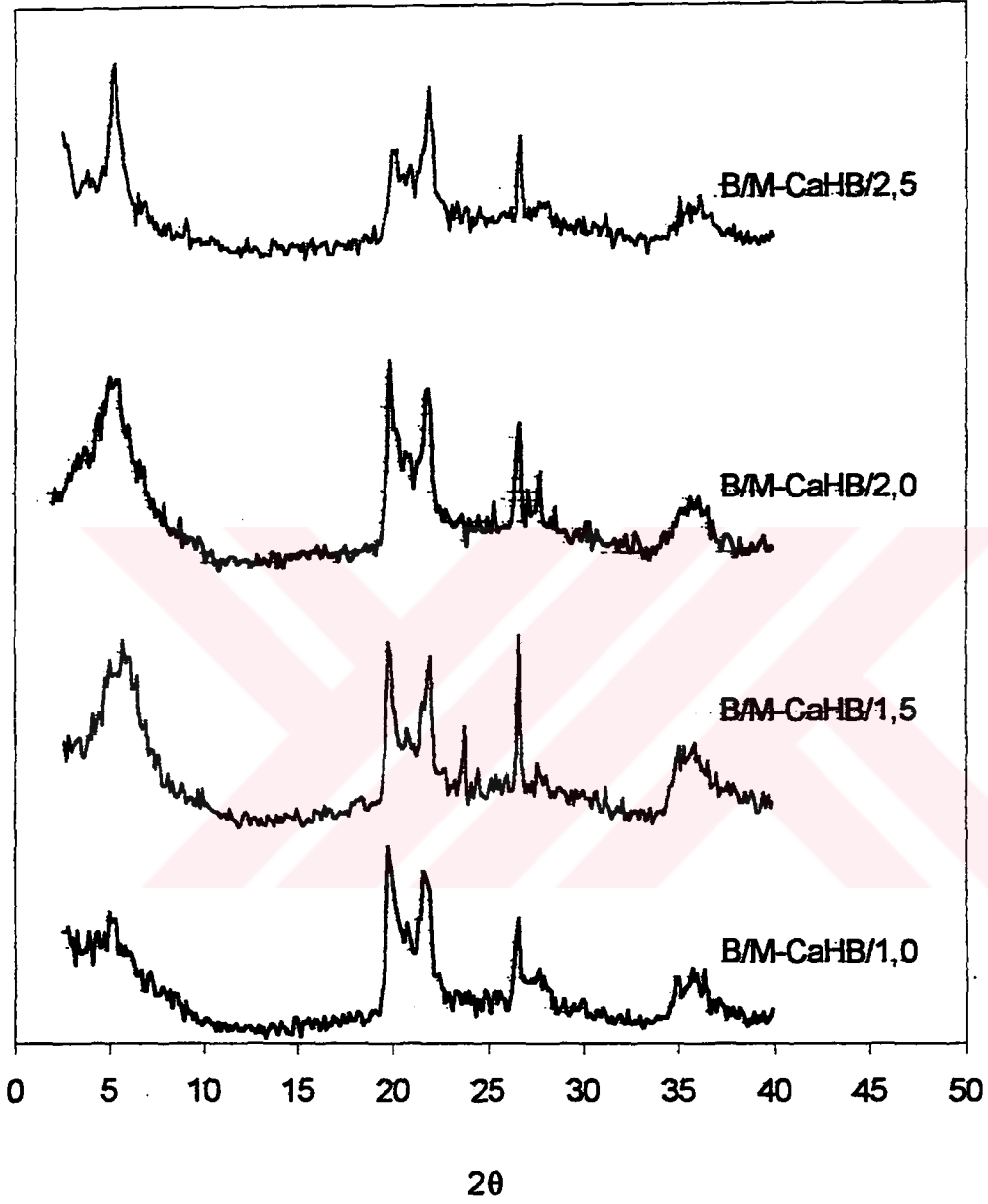
** ; deneysel çalışma yapılmadı



(a)



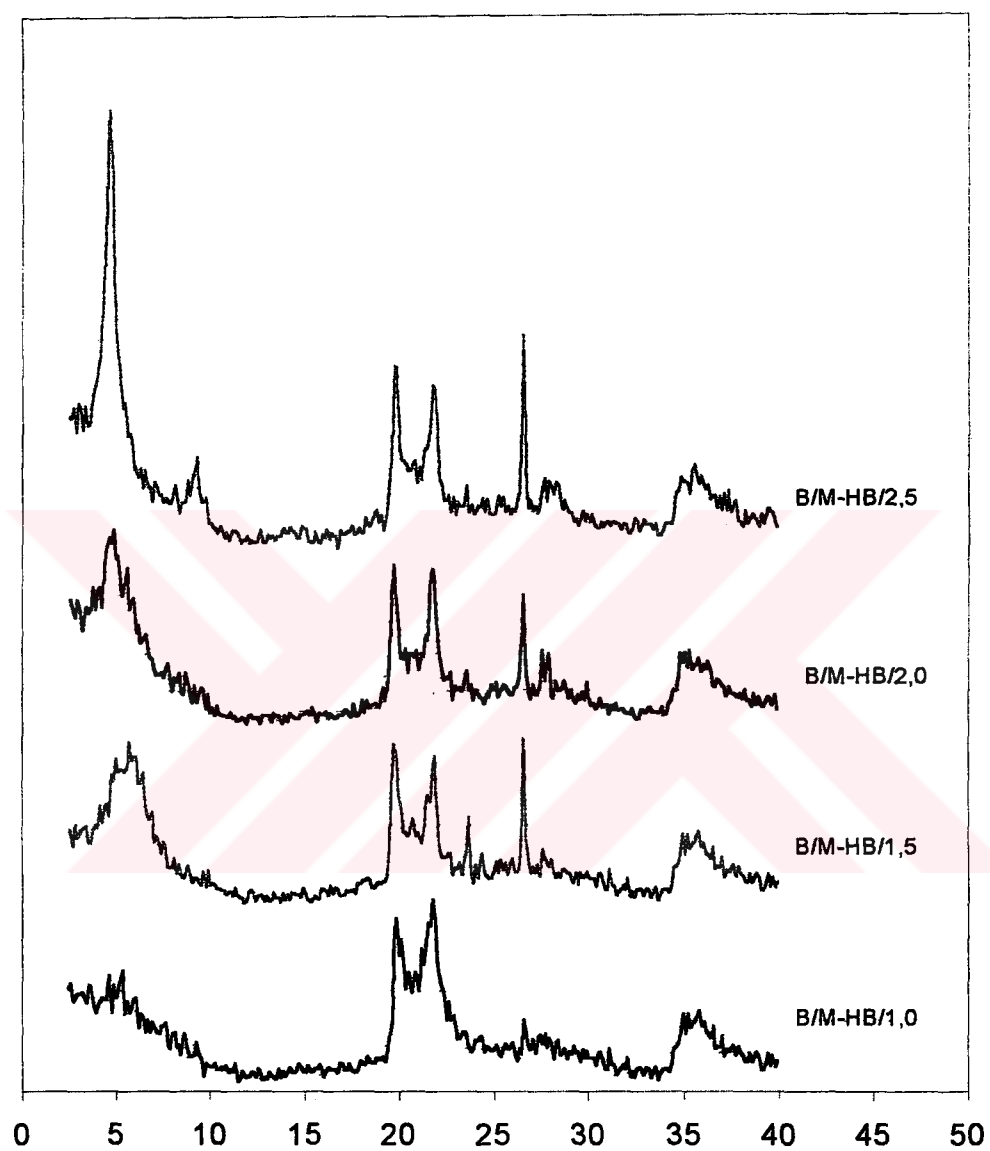
(b)



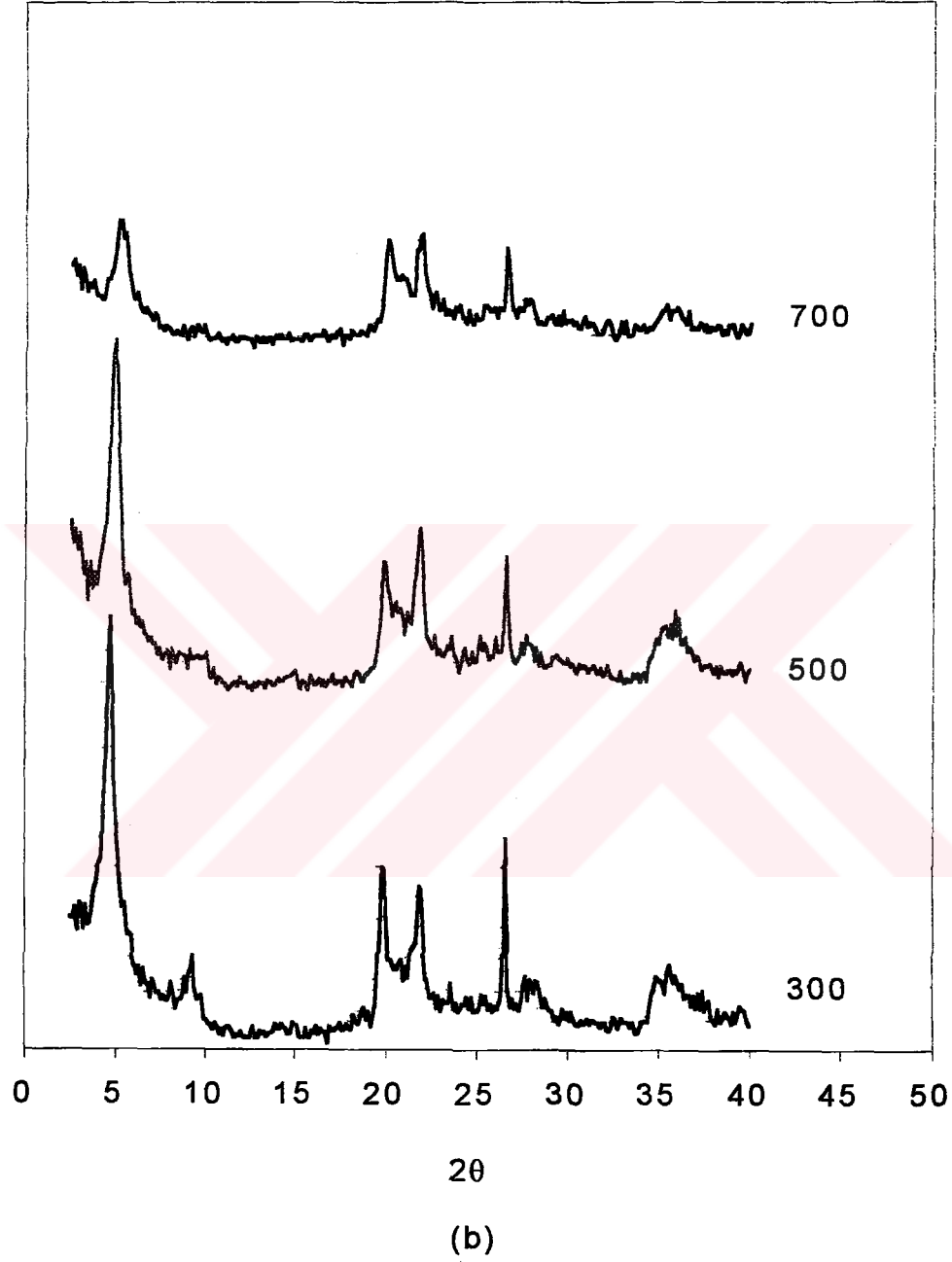
(c)

Şekil 4.13. Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HB kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C

 2θ

(a)



Şekil 4.14. Doyurmasız HB kil minerali ile üretilen değişik baz/ metal oranına sahip tabakalı ürünlerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)

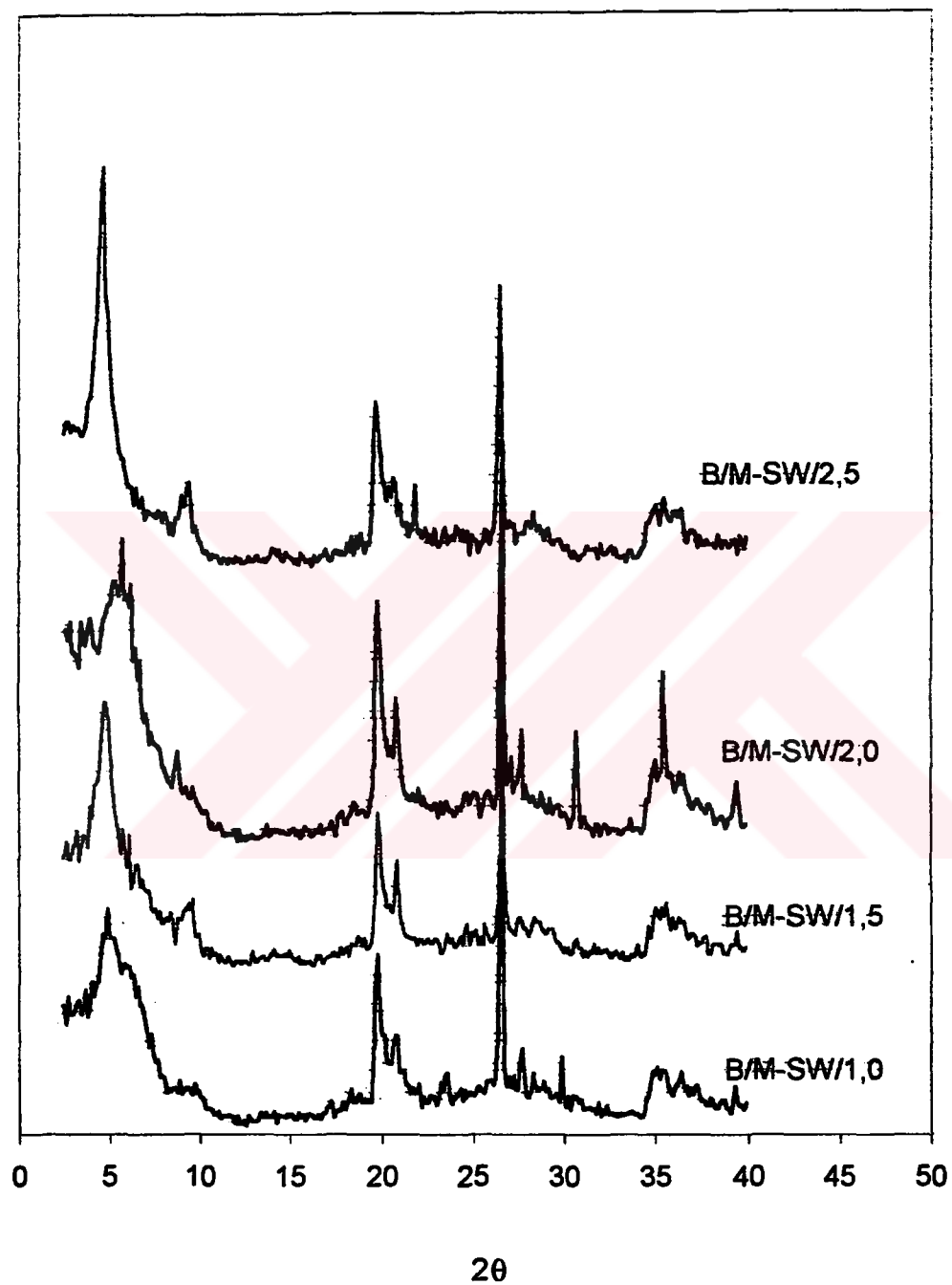
a) Kalsilasyon sıcaklığı 300°C, baz/metal oranı 2,5

b) Kalsilasyon sıcaklığı 300°C, 500°C, 700°C baz/metal oranı 2,5

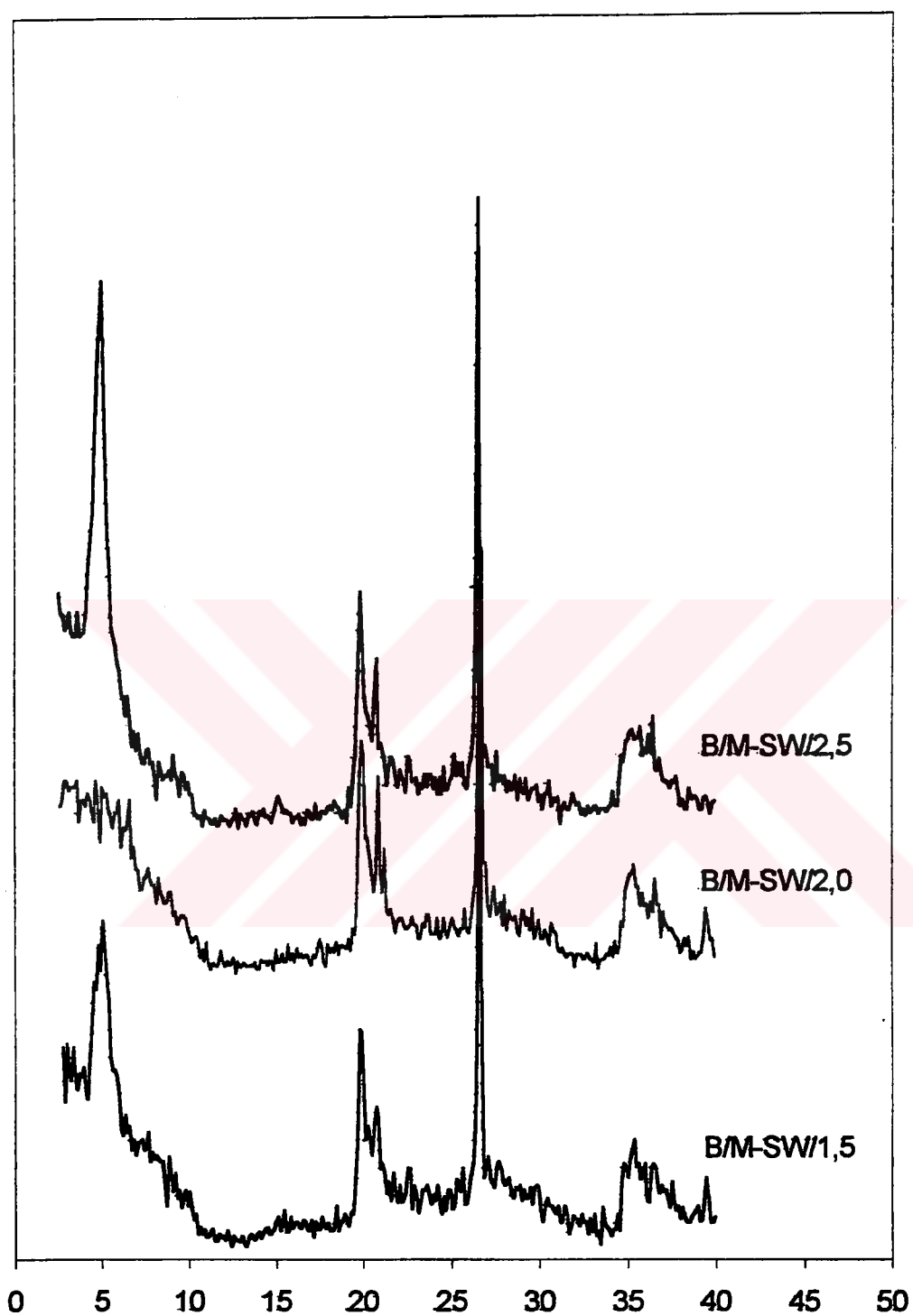
Kalsilasyon
+
Kalsinasyon

Katman açıcı çözeltisi baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine olan etkileri için yürütülen karakterizasyon çalışma sonuçları SWy-2 ve STx-1 başlangıç kil mineralleri için sırasıyla Çizelge 4.8, 4.9, Şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.

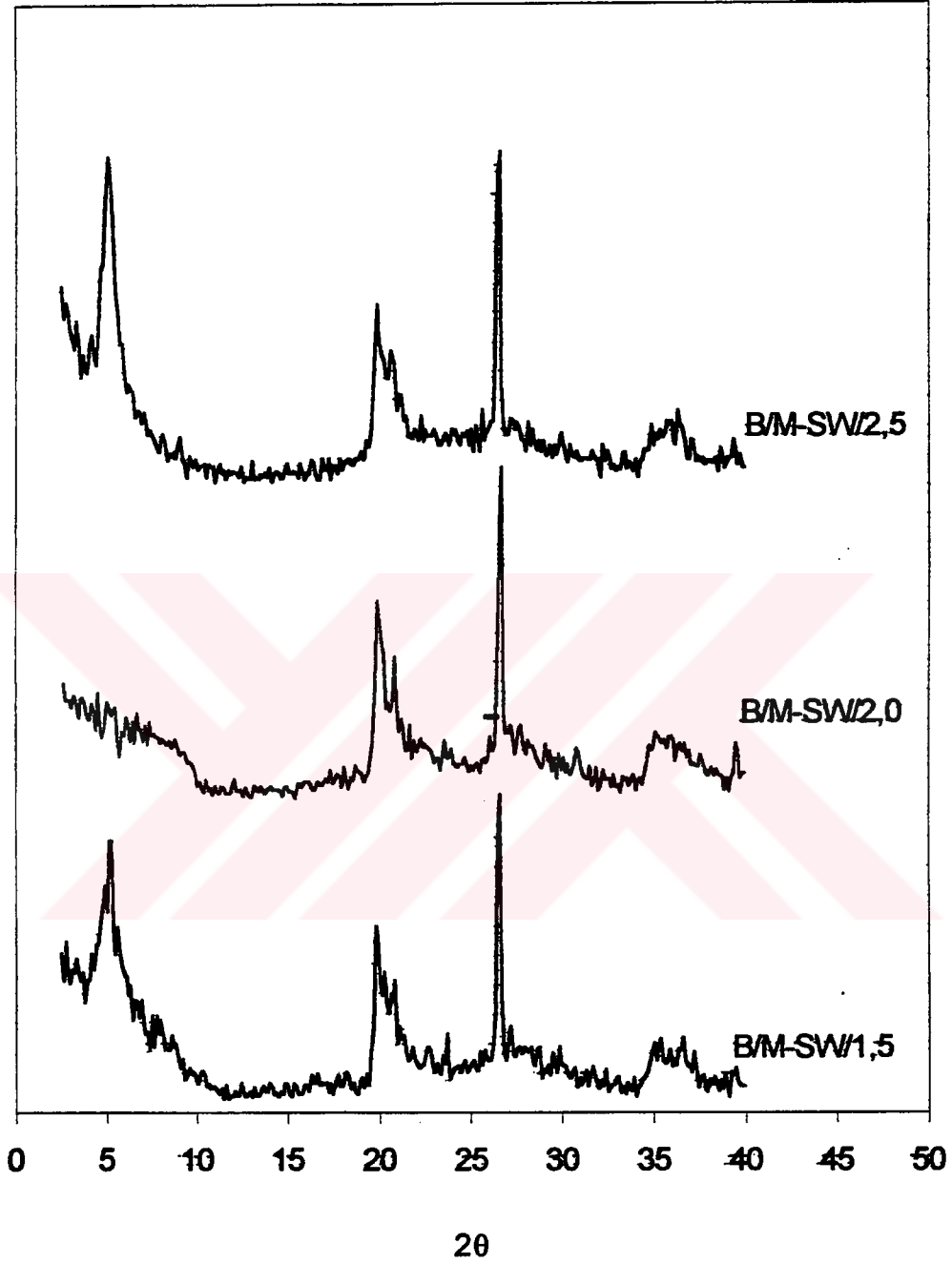
1,0-2,5 aralığında OH/Al oranına sahip katman açıcı çözelti kullanılarak SWy-2 standart kil minerali ile üretilen ürünlerde, başlangıç SWy-2 mineralinin 10,03 Å olan katmanlar arası uzaklık değeri 17 Å değerinin üzerine çıkartılmış ve 19,34 Å en yüksek değerine OH/Al oranının 2,5 olduğu örnekte ulaşılmıştır (Çizelge 4.8). OH/Al oranının artmasına paralel olarak OH/Al oranının 2,0 olması durumunun dışında katmanlar arası uzaklık değerinde artış gözlenmiştir. OH/Al oranının 2,0 olduğu üründe katmanlar arası uzaklık değerindeki azalmanın üretim şartlarındaki pH değişimlerinin istenilen yönde ve düzeyde olmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Çizelge 4.8, Şekil 4.15). Katman açıcı çözelti pH'sı katman açıcı elemanın hidroliz düzeyini etkileyen değişkenlerden biridir. OH/Al oranı katman açıcı elemanın oluşumunu ve tabakalı kilin katmanlar arası uzaklığını etkilemesi nedeniyle önem taşımaktadır. Baz/metal oranının artması katmanlar arası uzaklık değerlerindeki artışa paralel olarak yüzey alan değerlerinin de artmasına yol açmıştır. Baz/metal oranı 1,0 olan SWy-2 kil minerali ürününde BET yüzey alan değeri 135 m²/g olarak gözlenmiştir. Bu oranın 1,0 değerinden 2,5 değerine yükseltilmesi ile yüzey alan değerinde % 100'e varan bir artış gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının 300°C'dan 700°C yükseltilmesi ile 288 m²/g olan BET yüzey alan değeri % 47 civarında bir azalma ile 154 m²/g mertebelerine düşmüştür (Çizelge 4.8).



(a)

 2θ

(b)



(c)

Şekil 4.15. Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile SWy-2 kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C

Çizelge 4.8. Katman açıcı çözeltisi OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; doyurmasız SWy-2 kil minerali
(Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 h, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 h, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C)

Ürün kodu	300°C		500°C		700°C	
	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g
B/M-SW/1,0	17,66	135	**	124	**	84
B/M-SW/1,5	18,63	182	17,83	143	16,93	**
B/M-SW/2,0	15,73	237	p.g	134	p.g	90
B/M-SW/2,5	19,34	288	17,96	270	17,31	154

** ; deneysel çalışma yapılmadı

p.g ; pik gözlenmedi

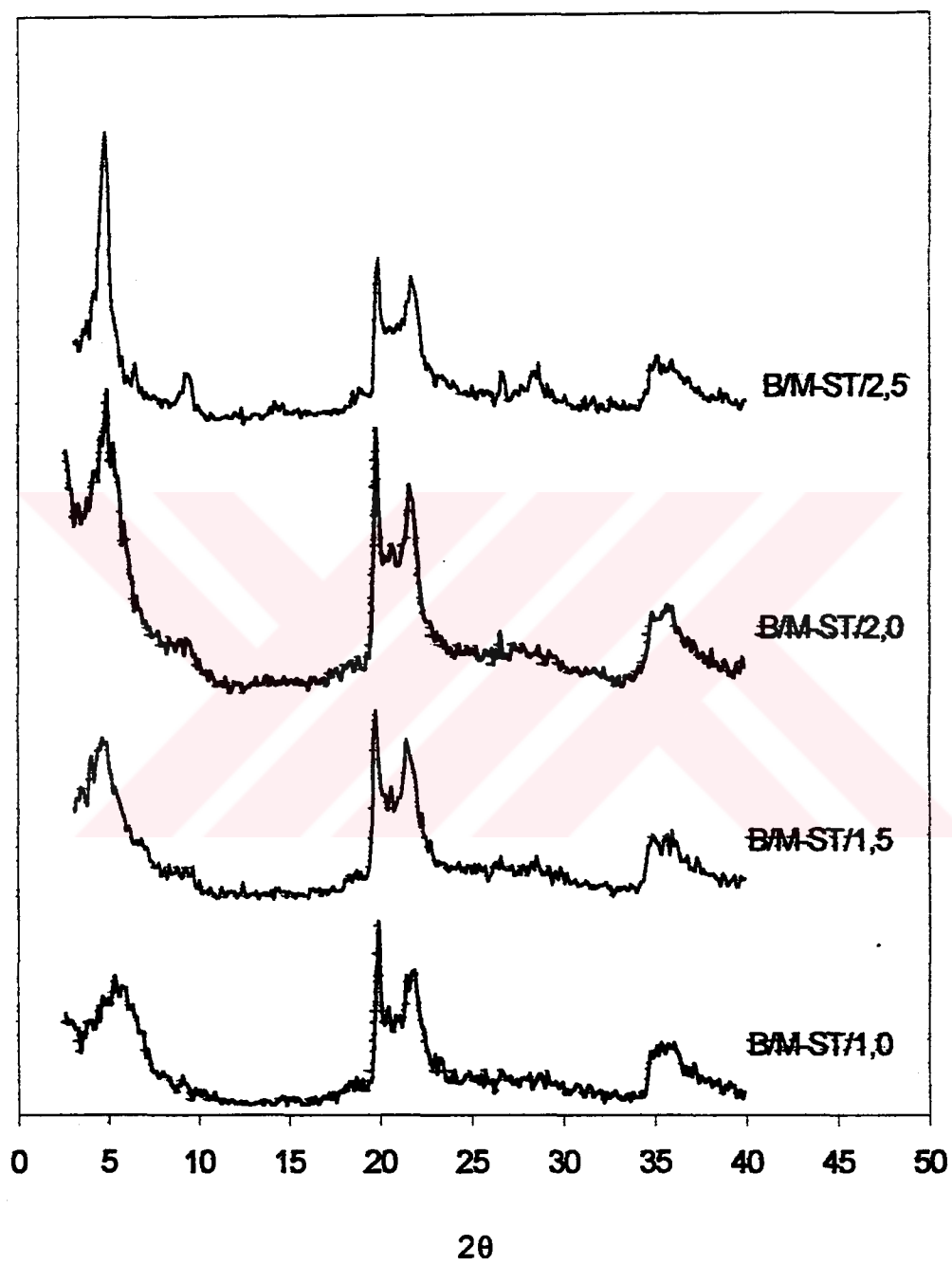
Standart Ca-montmorillonit (STx-1) mineralinin 300°C sıcaklıkta 9,37 Å olan d₀₀₁ değeri OH/Al oranının 1,0 ve 1,5 olduğu ürünlerde 16,11 Å ve 19,34 Å mertebelerine yükselmiştir. OH/Al oranı 2 olan üründe ise katmanlar arası uzaklık değeri 18,30 Å mertebelerine düşmüş ve OH/Al oranı 2,5 olan üründe tekrar yükselerek 18,63 değerine ulaşmıştır (Çizelge 4.9, Şekil 4.16). Baz/metal (OH/Al) oranı 1,5 ve 2,0 olan STx-1 kil minerali ürünlerinin üretim şartları incelendiğinde (Bkz. Çizelge 3.6.f), OH/Al oranı 1,5 olan ürünün gerek katman açıcı elemanın olgunlaştırma periyodundaki, gerekse kil-katman açıcı eleman iyon değişim periyodundaki pH değişimlerinin diğer ürüne göre daha çok azalan yönde olması bu üründe katman açıcı oluşum ve iyon değişim mekanizmasının diğer ürünlerden farklı olduğunu göstermektedir. Üretim şartlarındaki bu farklılık katmanlar arası uzaklık değerinin aynı OH/Al oranına sahip diğer kil minerali ürünlerinden daha büyük olmasını sağlamıştır. OH/Al oranının artması katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinin artmasına paralel olarak ısı dayanıklılığın da artmasına yol açmıştır. OH/Al oranının artması katman açıcı elemanın hidroliz derecesini etkileyerek daha büyük boyutlu katman açıcı oluşumunu sağlamıştır. Katman açıcı elemanın boyutunun büyümesi beraberinde kararlı yapının meydana gelmesine yol açmıştır.

Standart STx-1 kil numunesinin 89,8 m²/g olan BET yüzey alanı, katman açıcı çözeltisindeki OH/Al oranının, 1,0'den 2,5'e değiştirilmesiyle sırasıyla 143 m²/g ve 338 m²/g değerine ulaşmıştır. Baz/metal oranının 2,5 olduğu üründe 300°C sıcaklıkta en yüksek değer olan 338 m²/g BET yüzey alan değeri 700°C sıcaklıkta 202 m²/g değerine düşmüştür. Sıcaklık artışına bağlı olarak elde edilen bu katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerleri malzemenin kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıklarda yüzey alan ve katmanlar arası uzaklık değerlerinde meydana gelen azalma sıcaklık etkisiyle katman açıcıdan bazı grupların uzaklaşması ve oksit formuna dönüşmesi ve kil katmanları ile katman açıcı eleman arasında kovalent bağ oluşmasına bağlı olarak da açıklanabilir. Ayrıca katman açıcıların kil katmanları arasında yeterli ve düzenli dağılımı katman deformasyonunu önleyerek ısı dayanıklılığı artırmaktadır.

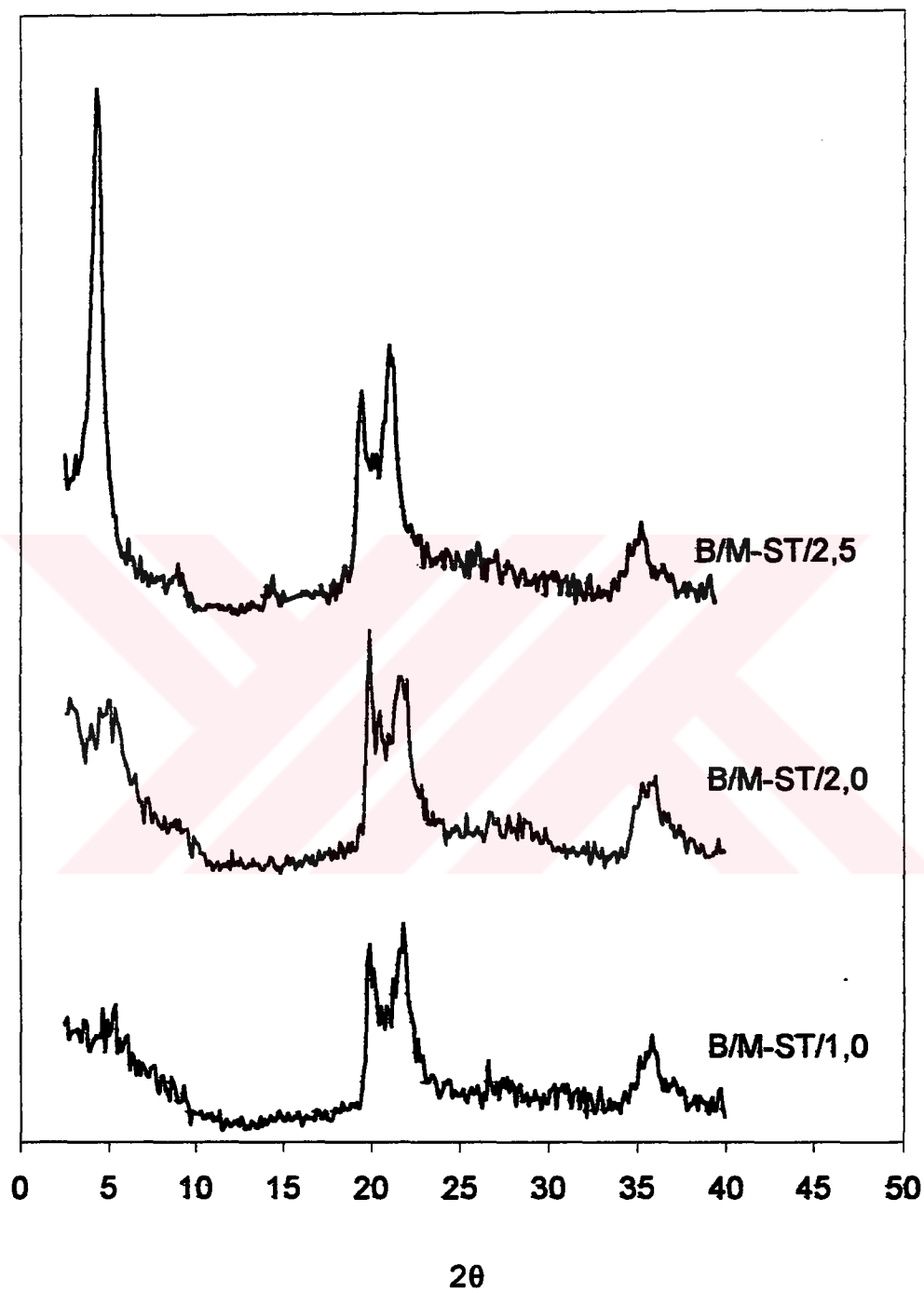
Standart kil mineralleri (STx-1 ve SWy-2) ile üretilen ürünlerde Hançılı yöresi kil mineralleri ile üretilen ürünlerde olduğu gibi baz/metal oranının artmasına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerlerinin arttığı, yüksek baz/metal (2,5) oranına sahip ürünlerin kararlılığının 700°C sıcaklığa kadar devam ettiği görülmüştür (Çizelge 4.8-Çizelge 4.9, Şekil 4.15-Şekil 4.16).

Çizelge 4.9. Katman açıcı çözeltisi OH/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi; doyurmasız STx-1 kil minerali
(Yöntem A; KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 h, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 h, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C)

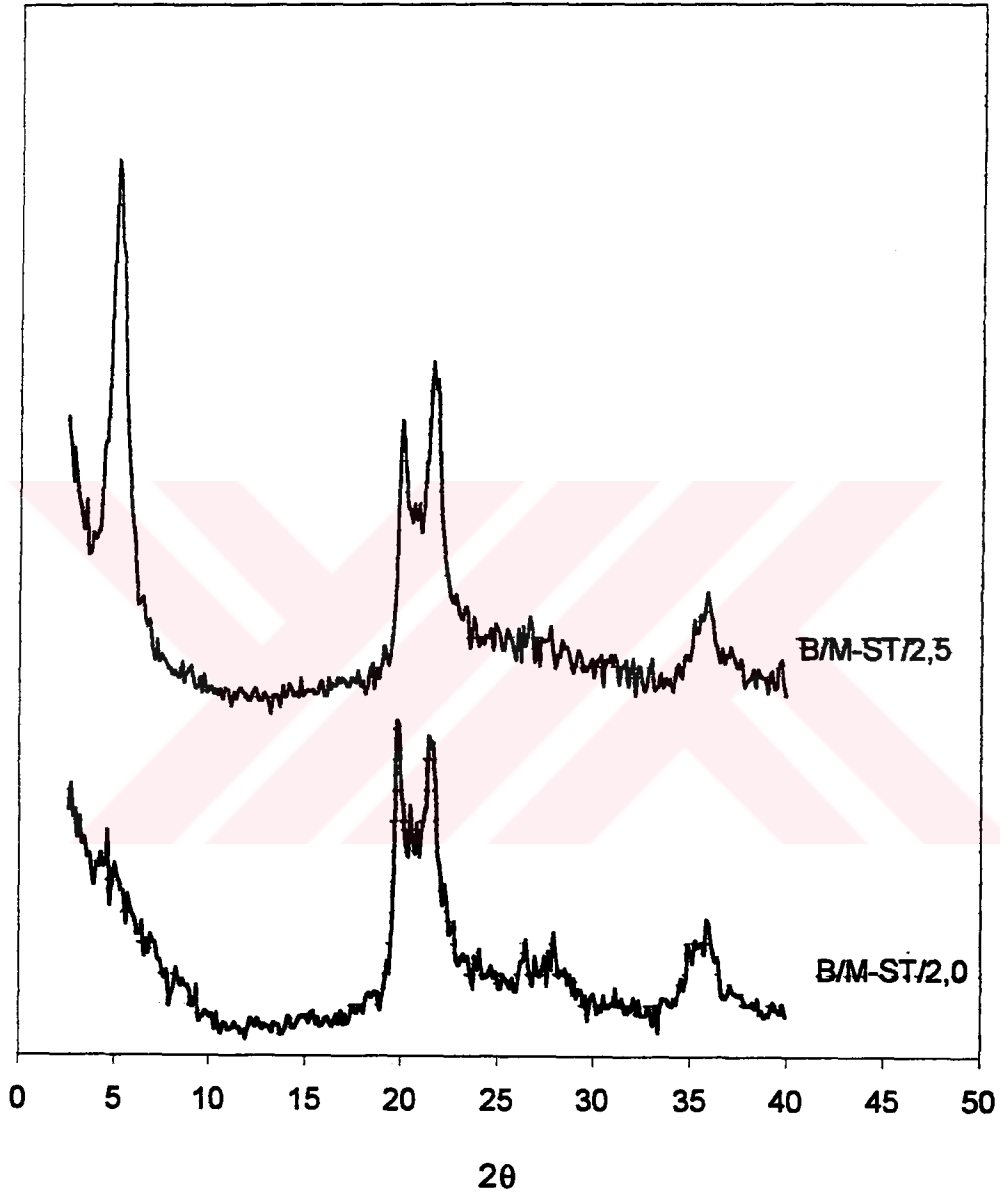
Ürün kodu	300°C		500°C		700°C	
	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g
B/M-ST/1,0	16,11	143	15,86	132	**	120
B/M-ST/1,5	19,34	220	**	158	**	**
B/M-ST/2,0	18,30	312	17,66	198	17,66	156
B/M-ST/2,5	18,63	338	18,02	258	17,36	202



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.16. Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile STx-1 kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem-A)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C

b) Kimyasal özellikler

Katman açıcı çözeltisi baz/metal oranının tabakalı kilin kimyasal özellikleri üzerine etkileri 1,0-2,5 aralığında baz/metal oranına sahip HB kil minerali ürünleri ile baz/metal oranı 2,5 olan SWy-2 ve STx-1 kil minerali ürünlerinde incelenmiştir. Sonuçlar kuru baz da, ağırlık yüzdesi, mol sayısı, mol yüzdesi ve SiO₂ mol sayısı ham minerallerdeki değer olarak sabit tutularak düzeltilmiş mol sayısı olarak Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Hançılı beyaz bentonit numunesinin % 70,05 olan SiO₂ içeriğinin baz/metal oranı 1,0 olan üründe % 65,82 değerine düştüğü ve bu değer OH/Al oranının 2,5 olduğu üründe % 58,94 mertebelerine kadar azaldığı görülmüştür. Baz/metal oranının artmasına bağlı olarak elde edilen ürünlerde Al₂O₃ içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum Bölüm 4.2.4.a'da belirtildiği gibi artan OH/Al oranı ile hidroliz düzeyinin arttığı ve oluşan katman açıcı komplekste alüminyum miktarının arttığı sonucunu desteklemektedir. HB başlangıç kil mineralinde % 17,59 olan Al₂O₃ içeriği baz/metal oranının 2,5 olduğu üründe % 29,02 değerine yükselmiştir. Tabakalı kil üretimi katman açıcı eleman ile kil katmanları arasındaki Na⁺ ve Ca²⁺ gibi katyonların iyon yer değişim mekanizması ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Elde edilen kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde HB kil mineralinin % 1,58 olan CaO içeriğinin baz/metal oranı arttıkça 0,00 seviyelerine azalması bu ürünler için katman açıcı eleman ile yer değiştiren katyonun kalsiyum katyonu olduğunu göstermektedir. Özellikle kalsiyum ön doyurmalı ürünlerde daha yüksek X-ışını pik şiddetleri ve yüksek BET yüzey alan değerleri ile katman açıcının düzenli dağılımının sağlanabildiği ürünlerin elde edildiği gözlenmiştir (Bkz. Bölüm 4.2.3). Bu davranış Ca²⁺ iyonunun katman açıcı ile kolay yer değişim gösterdiği durumunu da desteklemektedir. Ürünlerde kalsiyumun neredeyse tamamının uzaklaştığı gözlenirken, Na₂O mol sayısında artan OH/Al oranı ile bir miktar artış meydana gelmiştir. Ürünlerde meydana gelen Na₂O mol sayısındaki artış, katman açıcı çözeltisi oluşum aşamasında OH/Al oranının NaOH çözeltisi yardımı ile değiştirilmesine bağlı olarak NaOH iyon

10
ayrılmasına
neden olur.

ayrışması ile açığa çıkan Na^+ iyonlarının çözelti içerisinde kaldığı ve katman açıcı çözeltisi-kil çözeltisi işlem basamağında kil yapısı tarafından alınması ile açıklanabilir. Baz/metal oranının 1,0 ve 1,5 olarak ayarlandığı ürünlerde Na_2O mol sayısı 0,042 olarak aynı değerde gözlenirken, baz/metal oranının artışı ile yapıya alınan miktarda tekrar bir artış gözlenmiştir. Bu durum baz/metal oranının artışı ile artan hidroliz derecesine bağlı olarak katman açıcı çözeltisi içerisinde açığa çıkan Na^+ iyonlarındaki artış ve halen doyurulmamış kil yapısından kaynaklanmaktadır. Baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine etkileri doyurma işlemi uygulanmamış kil mineralleri ile yürütülmüştür. Bu ürünlerin karakterizasyon çalışma sonuçları ve X-ışını kırınım desenleri Bölüm 4.2.4'de verilmiştir (Bkz. Çizelge 4.7.b ve Şekil 4.14.a). Dolayısıyla iyon değişim basamağında az miktarda da olsa yapıya sodyum iyonlarının alındığı varsayılabilir.

Ayrıca SiO_2 mol sayısı ham minerallerdeki değer olarak sabit tutularak hazırlanan çizelge (Çizelge 4.10.d) incelendiği zaman Na_2O mol sayısında meydana gelen artışta çözeltide bulunan Na^+ iyonunun yapı tarafından alınması varsayımını desteklemektedir. Hançılı beyaz kil minerali ile elde edilen ve varılan sonuçlar ile uyumlu davranış standart kil minerallerinden elde edilen ürünlerde de gözlenmiştir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. HB, STx-1 ve SWy-2 kil mineralleri ve değişik baz/metal oranına sahip alüminyum tabakalı killerin kimyasal özellikleri

a) (%) Ağırlık

Metal Oksitler	Kil kodu	Ürün kodu				Kil kodu	Ürün kodu	Kil kodu	Ürün kodu
		B/M-HB/1,0	B/M-HB/1,5	B/M-HB/2,0	B/M-HB/2,5				
	HB					STx-1	B/M-ST/2,5	SWy-2	B/M-SW/2,5
SiO ₂	70,05	65,82	65,01	63,75	58,94	76,24	69,07	68,44	60,91
Al ₂ O ₃	17,59	23,83	24,33	24,64	29,02	17,05	24,57	20,52	30,64
Fe ₂ O ₃	4,08	4,11	4,33	4,59	4,54	0,94	0,84	4,24	3,29
MgO	3,24	2,83	2,89	3,09	3,23	3,62	2,92	2,69	2,27
CaO	1,58	0,01	0,04	0,00	0,00	1,78	0,00	1,49	0,06
Na ₂ O	2,08	2,62	2,61	3,03	3,19	0,20	2,46	1,74	2,27
K ₂ O	0,74	0,72	0,74	0,84	0,83	0,12	0,14	0,67	0,56
SO ₃	0,62	0,05	0,04	0,05	0,26	0,05	0,00	0,21	0,00

b) mol sayısı

Metal oksitler	Kil kodu	Ürün kodu				Kil kodu	Ürün kodu	Kil kodu	Ürün kodu
		B/M-HB/1,0	B/M-HB/1,5	B/M-HB/2,0	B/M-HB/2,5				
SiO ₂	HB	1,097	1,084	1,063	0,982	1,271	B/M-ST/2,5	SWy-2	B/M-SW/2,5
Al ₂ O ₃	1,168	0,234	0,239	0,242	0,285	0,167	1,151	1,141	1,015
Fe ₂ O ₃	0,173	0,026	0,027	0,029	0,028	0,006	0,241	0,201	0,300
MgO	0,026	0,071	0,072	0,077	0,081	0,091	0,005	0,027	0,021
CaO	0,081	0,000	0,001	0,000	0,000	0,032	0,073	0,067	0,057
Na ₂ O	0,028	0,042	0,042	0,049	0,051	0,003	0,000	0,027	0,001
K ₂ O	0,034	0,008	0,008	0,009	0,009	0,001	0,040	0,028	0,037
SO ₃	0,008	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002	0,007	0,006
	0,008	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,000	0,003	0,000

c) mol yüzdesi

Metal oksitler	Kil kodu	Ürün kodu				Kil kodu	Ürün kodu	Kil kodu	Ürün kodu
		B/M-HB/1,0	B/M-HB/1,5	B/M-HB/2,0	B/M-HB/2,5				
SiO ₂	0,765	0,742	0,736	0,833	0,683	0,809	0,761	0,760	0,706
Al ₂ O ₃	0,113	0,158	0,162	0,038	0,198	0,106	0,159	0,134	0,209
Fe ₂ O ₃	0,017	0,018	0,018	0,023	0,019	0,004	0,004	0,018	0,014
MgO	0,053	0,048	0,049	0,060	0,056	0,058	0,048	0,045	0,039
CaO	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000	0,018	0,001
Na ₂ O	0,022	0,029	0,029	0,038	0,035	0,002	0,026	0,019	0,026
K ₂ O	0,005	0,005	0,005	0,007	0,006	0,001	0,001	0,005	0,004
SO ₃	0,005	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,002	0,000

d) başlangıç minerallerindeki SiO₂ mol sayısına göre düzeltilmiş mol sayısı

Metal oksitler	Ürün kodu					
	B/M-HB/1,0	B/M-HB/1,5	B/M-HB/2,0	B/M-HB/2,5	B/M-ST/2,5	B/M-ŞW/2,5
SiO ₂	1,168	1,168	1,168	1,168	1,271	1,141
Al ₂ O ₃	0,249	0,257	0,266	0,338	0,266	0,338
Fe ₂ O ₃	0,027	0,029	0,032	0,034	0,006	0,023
MgO	0,075	0,078	0,085	0,096	0,081	0,064
CaO	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
Na ₂ O	0,045	0,045	0,054	0,061	0,044	0,041
K ₂ O	0,008	0,009	0,010	0,010	0,002	0,007
SO ₃	0,001	0,001	0,001	0,004	0,000	0,000

c) SEM görüntüleri

SEM (Scanning Electron Microscopy, Taramalı Elektron Mikroskobu) kil minerallerinin şekli ve yüzey yapısı hakkında bilgi edinmek için gerekli bir tekniktir.

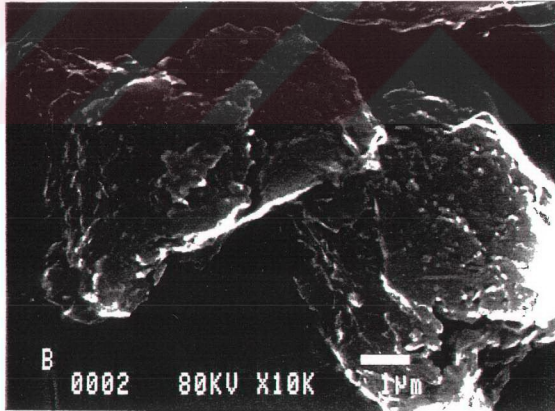
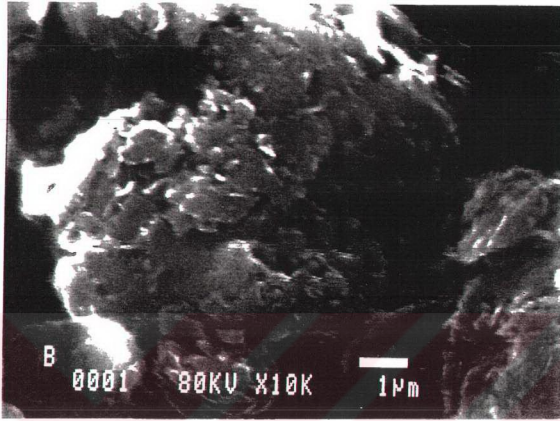
SEM görüntüleri baz/metal oranı 1,0-2,5 aralığında değişen katman açıcı çözeltiler ile doyurmasız ve kalsiyum ön doyurmalı HB kil minerali kullanılarak üretilen ürünlerde alınmıştır.

Yapı malzemesi olarak kullanılan HB kil mineralinin SEM görüntüsü Şekil 4.17'de verilmiştir. HB kil mineralinin SEM görüntüleri incelendiğinde parçacıkların birbiri ile oldukça sıkı bir şekilde paketlenmiş olduğu görülmektedir. Bu nedenle montmorillonitlerde oluşması beklenen meşe yaprağı veya bal peteği yapısı tam olarak gelişmemiştir. Ancak SEM görüntüsü orijinal örnek kullanılarak alındığı için kısmen gözenekli bir yapıda görülmektedir.

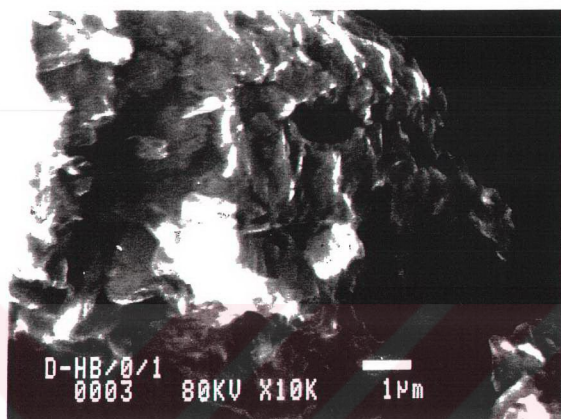
Baz/metal oranı 1,0; 1,5; 2,0 ve 2,5 olan ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen doyurmasız ve kalsiyum doyurmalı HB kil minerali ürünlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir. SEM görüntülerini incelediğimizde artan baz/metal oranı ile gözenek yapısında iyileşme gözlenmiştir. Orijinal kil örneğinde sıkı paketlenmiş yapının özellikle baz/metal oranı 2,0 ve 2,5 olan ürünlerde açıldığı görülmüştür. Baz/metal oranı 2,5 olan doyurmasız ve doyurmalı HB kil minerali ürünleri karşılaştırıldığında doyurma işlemi ile benzer boyutlarda gözeneklerin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.18.d ve Şekil 4.19.d). Başlangıç kil mineralinde görülen sıkı paketlenmiş yapının doyurmasız üründe (Şekil 4.18.d) kısmen korunduğu görülmüştür. Baz/metal oranı 2,5 olan ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen doyurmasız HB kil minerali ürününün SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.20) kalsinasyon sıcaklığının 300°C'dan 500°C'a yükseltilmesi ile gözenek boyut dağılımının değiştiği ve 300°C sıcaklıkta gözlenen gözeneklerden daha büyük gözeneklerin

oluştugu gör÷lmektedir. Bu gözlem kalsinasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak BET yüzey alan değerlerinde meydana gelen azalma ile de desteklenmektedir (Bkz. Çizelge 4.7.b). Aynı ürünün 700°C sıcaklıkta kalsine edildikten sonra alınan SEM görüntüleri incelendiğinde iş yapının kapandığı gör÷lmektedir (Şekil 4.20.c).

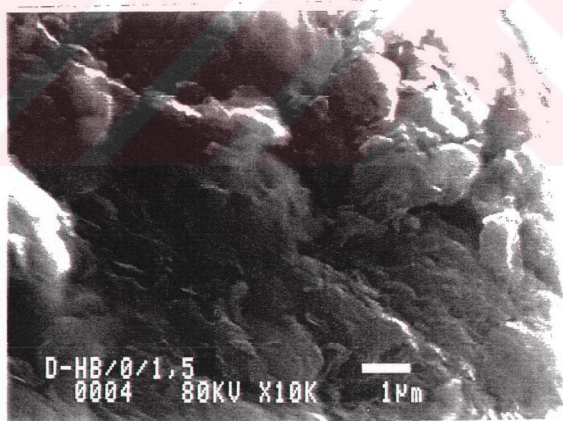




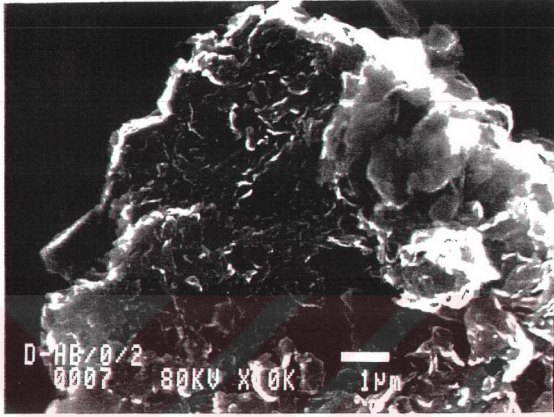
Şekil 4.17. HB kil mineralinin SEM görüntüsü



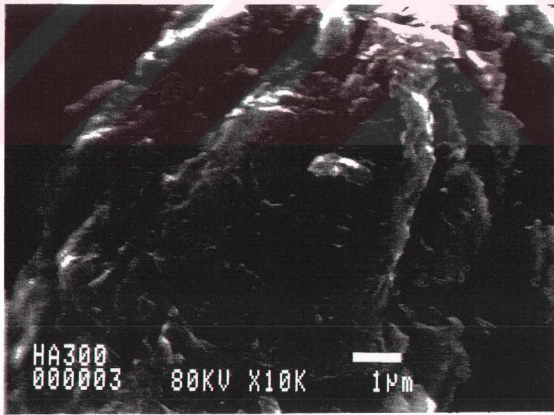
(a)



(b)



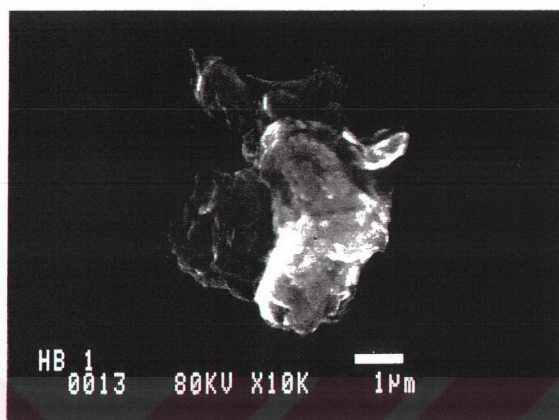
(c)



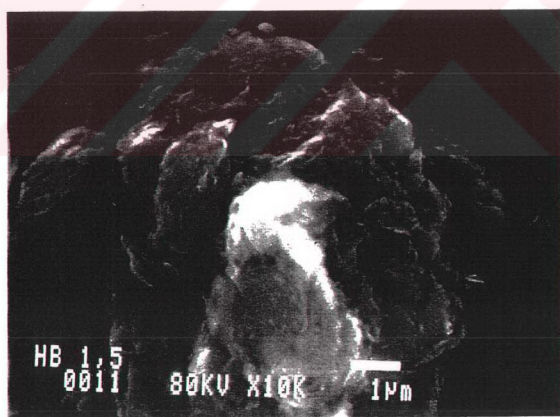
(d)

Şekil 4.18. 300°C sıcaklıkta kalsine edilen değişik baz/metal oranına sahip doymasız HB kil minerali ürünlerinin SEM görüntüleri

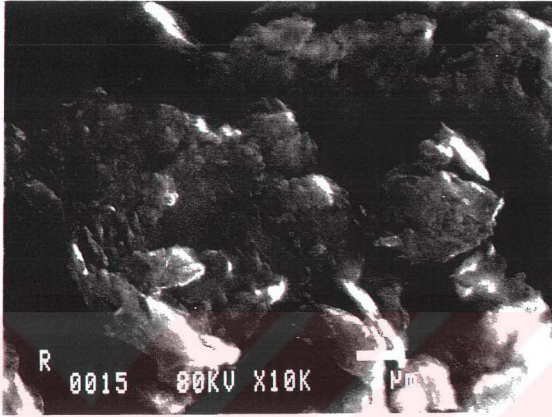
- a) $\text{OH}/\text{Al}=1,0$ b) $\text{OH}/\text{Al}=1,5$
c) $\text{OH}/\text{Al}=2,0$ d) $\text{OH}/\text{Al}=2,5$



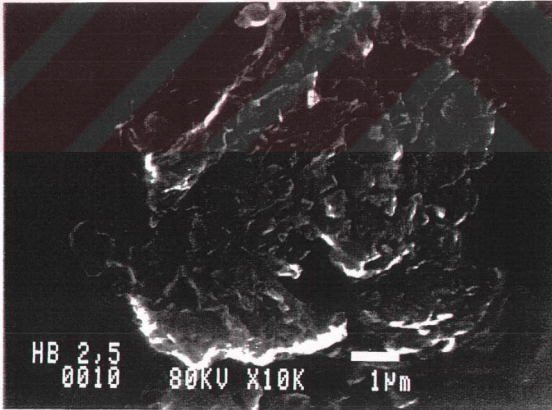
(a)



(b)



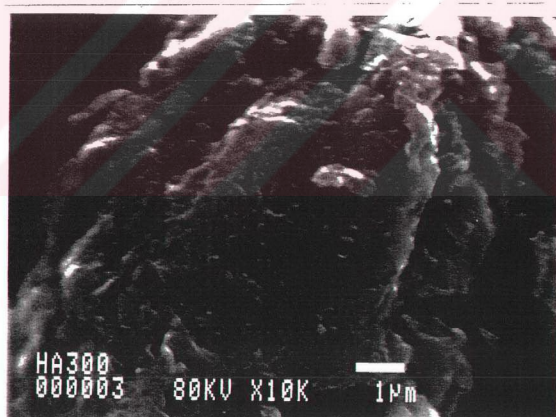
(c)



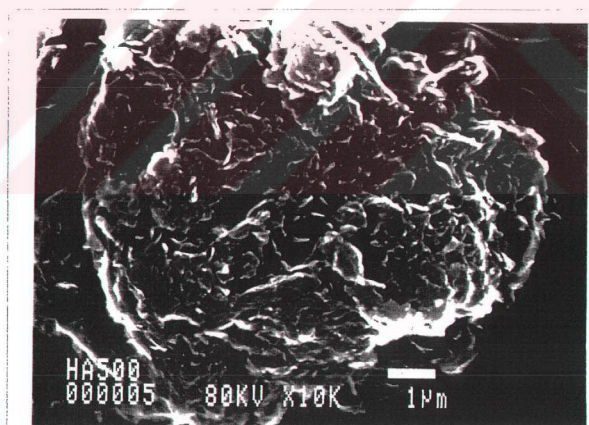
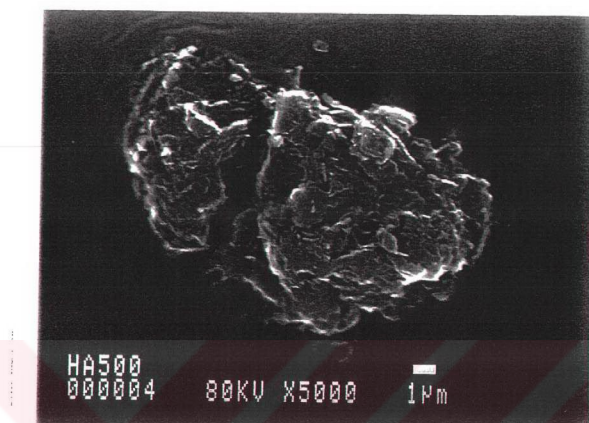
(d)

Şekil 4.19. 300°C sıcaklıkta kalsine edilen değişik baz/metal oranına sahip kalsiyum ön doyurmalı HB kil minerali ürünlerinin SEM görüntüleri

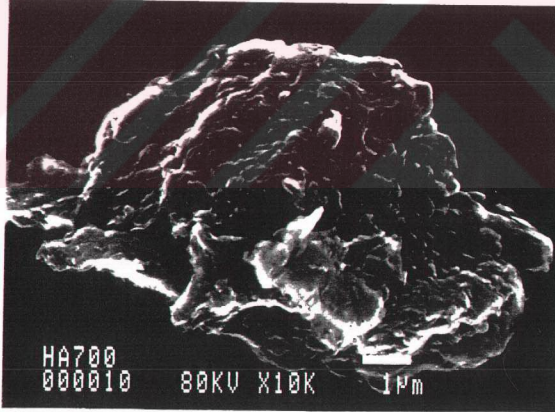
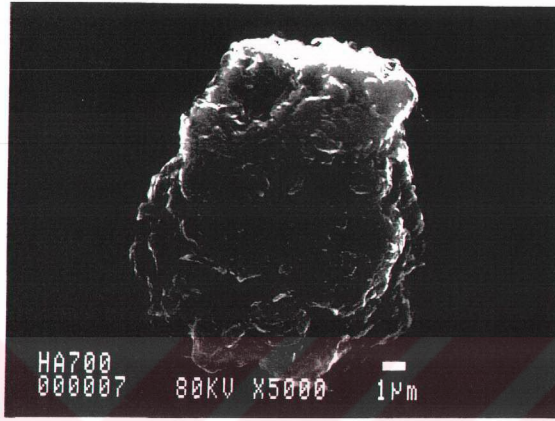
a) OH/Al=1,0	b) OH/Al=1,5
c) OH/Al=2,0	d) OH/Al=2,5



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.20. Değişik sıcaklıklarda kalsine edilen baz/metal oranı 2,5 olan doyumazsız HB kil minerali ürünlerinin 5000 ve 10 000 büyütmeli SEM görüntüleri
a) 300°C b) 500°C c) 700°C

4.2.5. Katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklığının ürün kalitesi üzerine etkisi

Malla and Komarneni (1993) tarafından öngörülen yöntemle göre sodyum ve kalsiyum tuzuna doyurulan HY kil minerali ve değişik olgunlaştırma sıcaklığında hazırlanan katman açıcı çözeltiler kullanılarak üretim yapılmıştır. Katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklığının sodyum ve kalsiyum ön doyurmalı HY kil minerali ürünlerinin katmanlar arası uzaklık değeri üzerine etkisi sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilen X-ışını kırınım desenleriyle gösterilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinin yorumlanmasıyla elde edilen katmanlar arası uzaklık değerleri ve yüzey alan ölçüm sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Katmanlar arası uzaklık değeri katman açıcı çözelti hazırlama şeklinin önemli bir fonksiyonu olduğundan dolayı, katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklığının ürün kalitesi üzerine etkileri yalnızca bir mineral çeşidi ile yürütülmüştür.

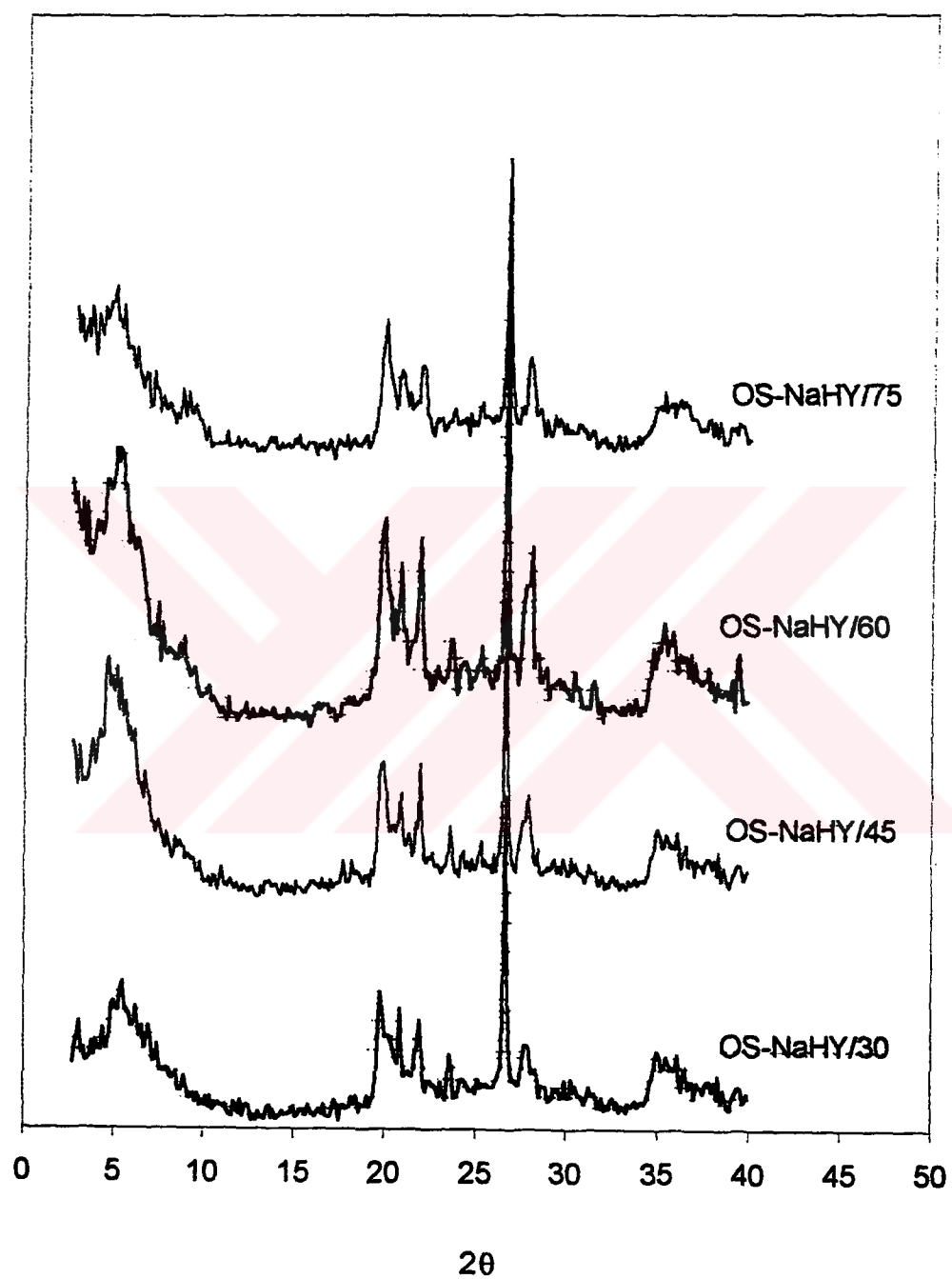
Çizelge 4.11. KAÇ olgunlaştırma sıcaklığının ürün kalitesi üzerine etkisi
(Yöntem A; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, 9,10 pH'lı % 2'lik HY kil süspansiyonu)

Ön doyurma	Ürün kodu	300°C		500°C		700°C	
		d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g
Sodyum	OS-HY/Na/30	15,34	151	**	118	p.g	111
	OS-HY/Na/45	17,51	164	**	122	p.g	113
	OS-HY/Na/60	17,66	203	17,66	111	p.g	90
	OS-HY/Na/75	17,97	186	17,04	161	p.g	125

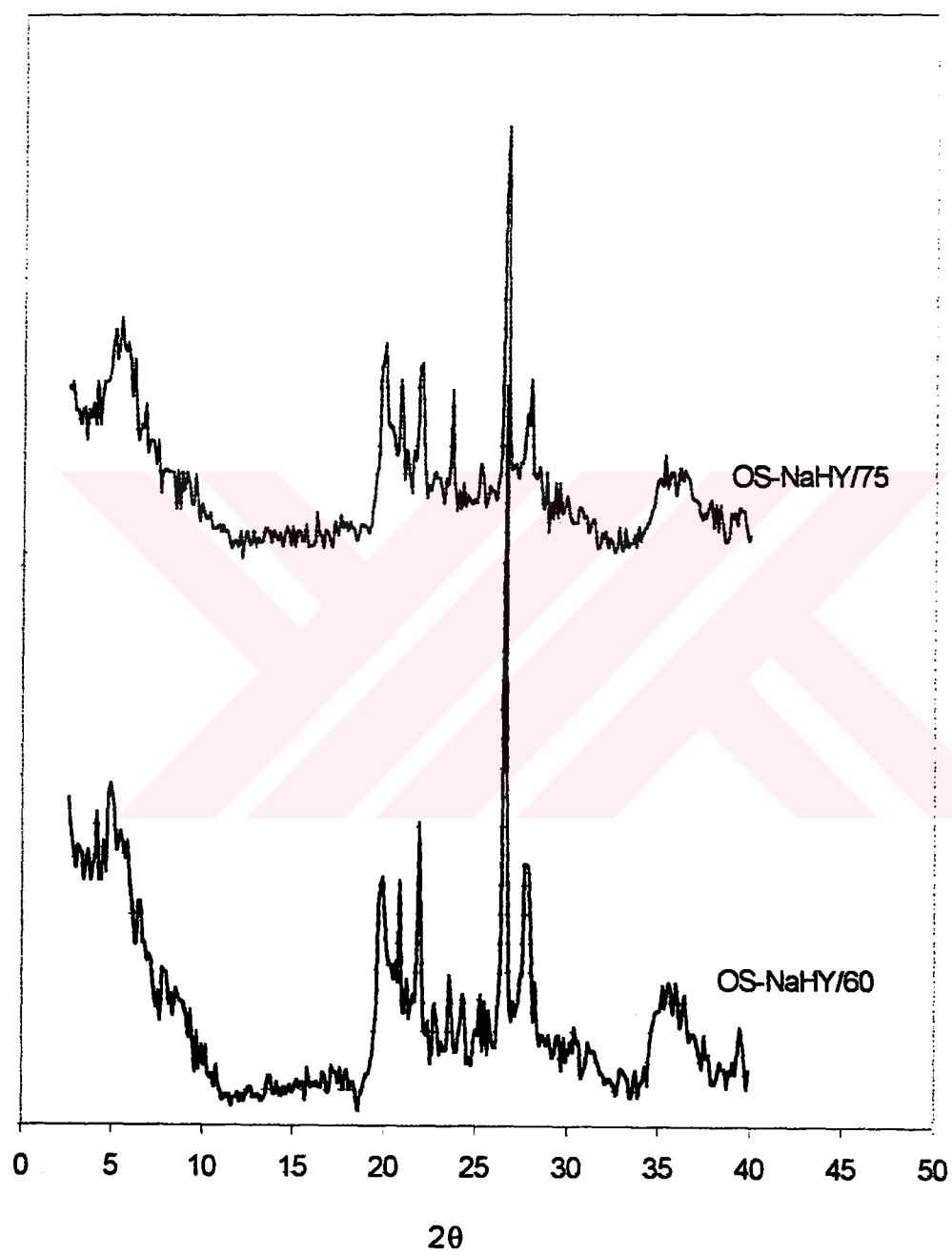
Kalsiyum	OS-HY/Ca/30	16,38	161	*	122	p.g	116
	OS-HY/Ca/45	17,65	172	p.g	111	p.g	114
	OS-HY/Ca/60	17,98	213	16,78	139	16,78	125
	OS-HY/Ca/75	18,14	187	17,36	168	16,94	135

** ; deneysel çalışma yapılmadı

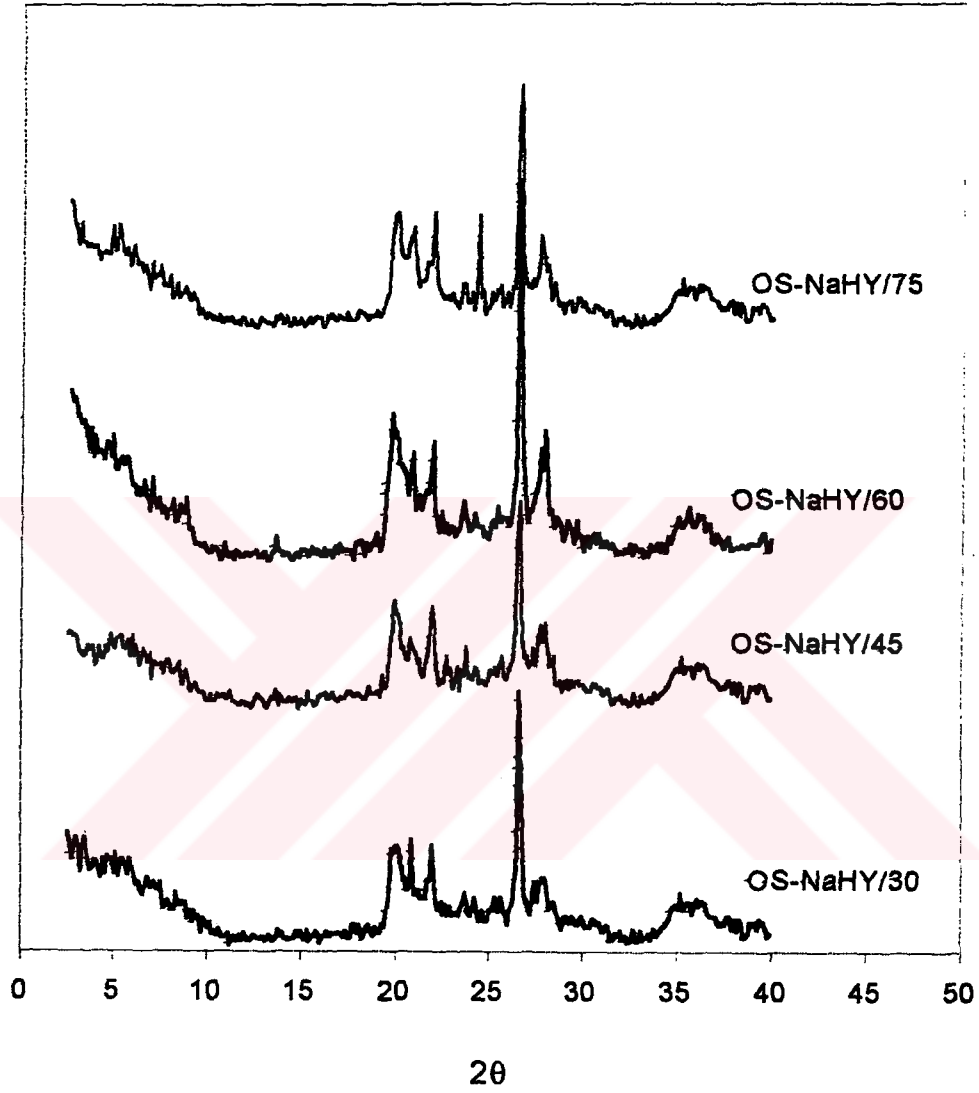
p.g ; pik gözlenmedi



(a)



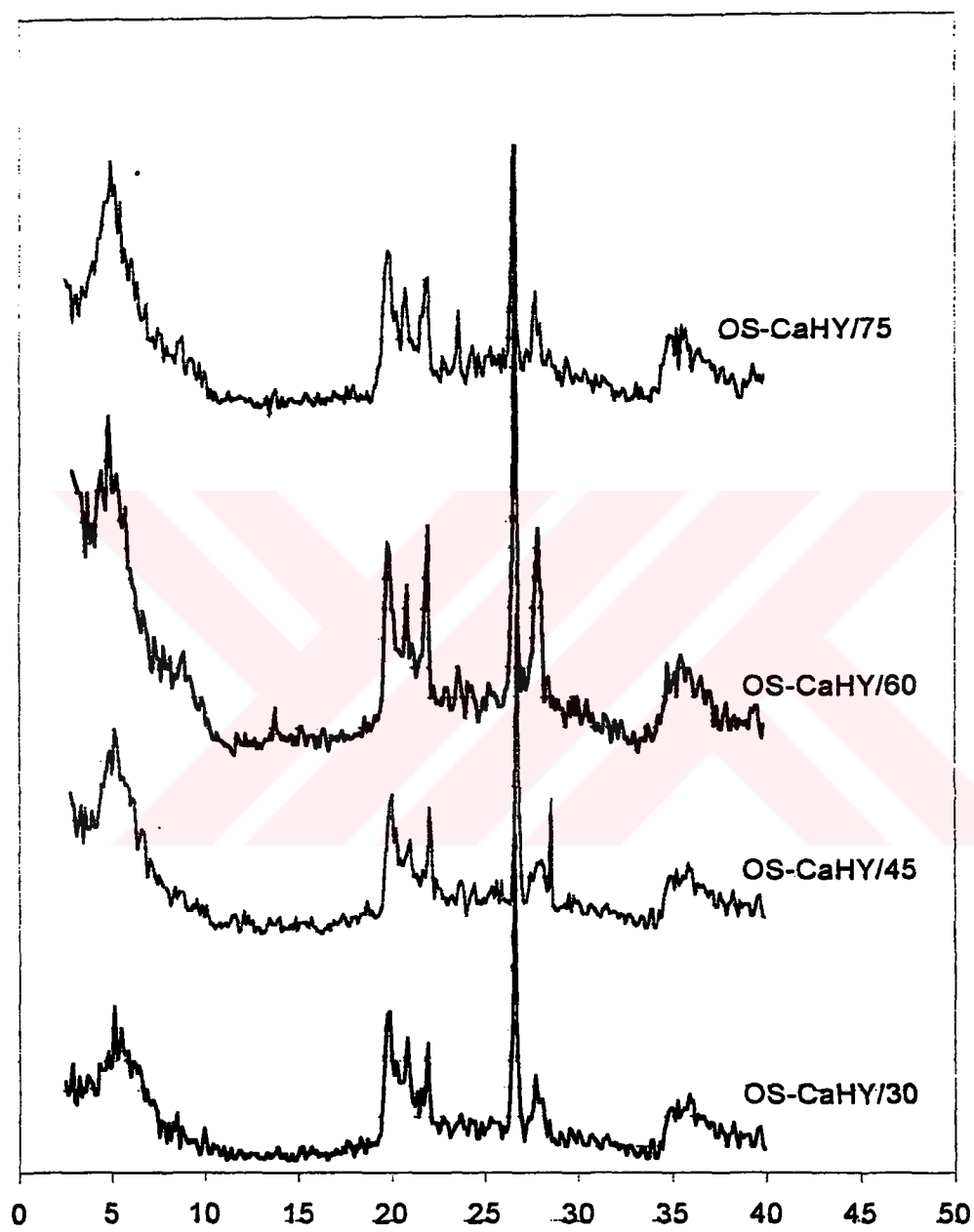
(b)



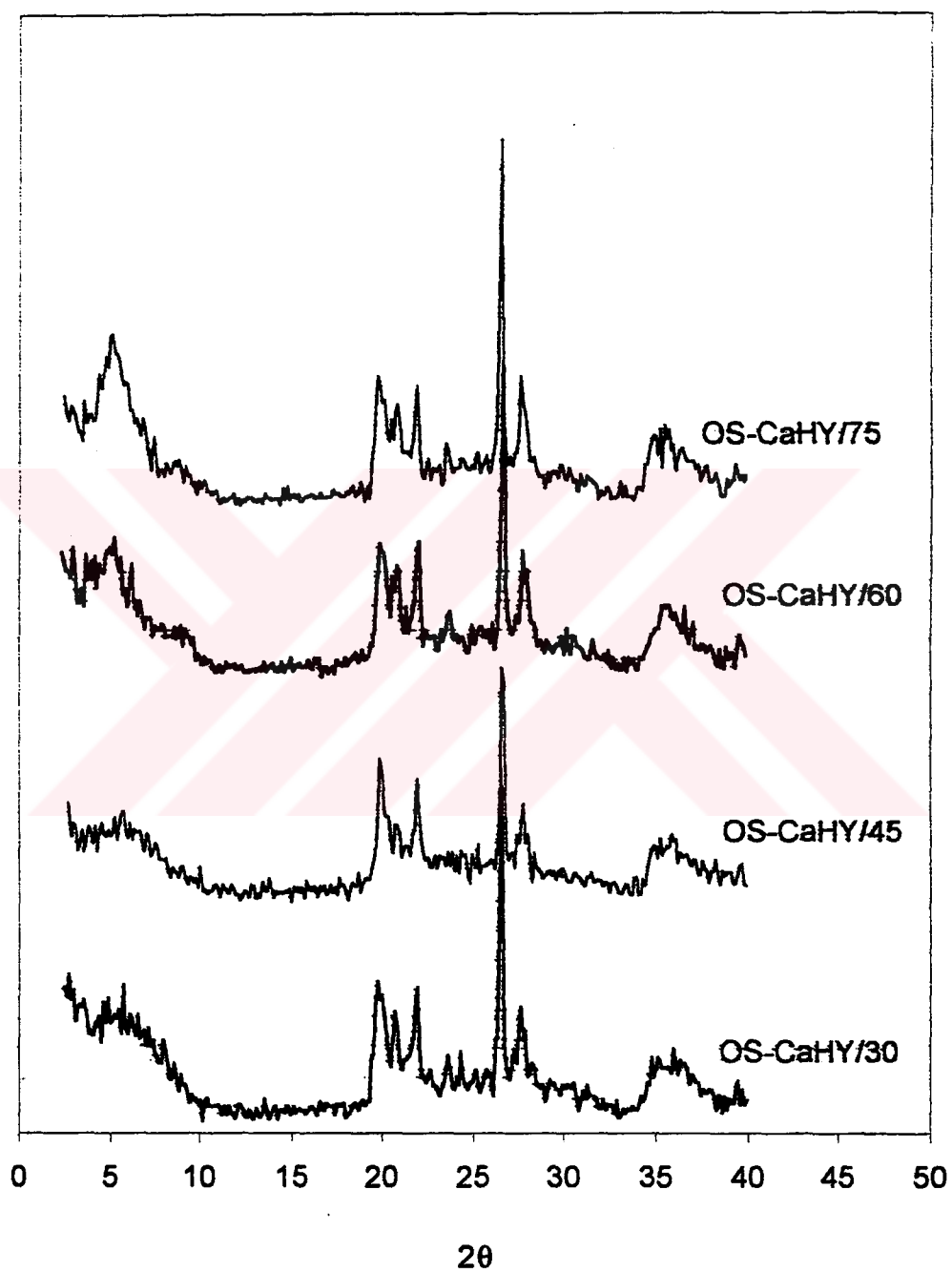
(c)

Şekil 4.21. Değişik olgunlaştırma sıcaklığına sahip katman açıcı çözeltiler ile sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al=2,0)

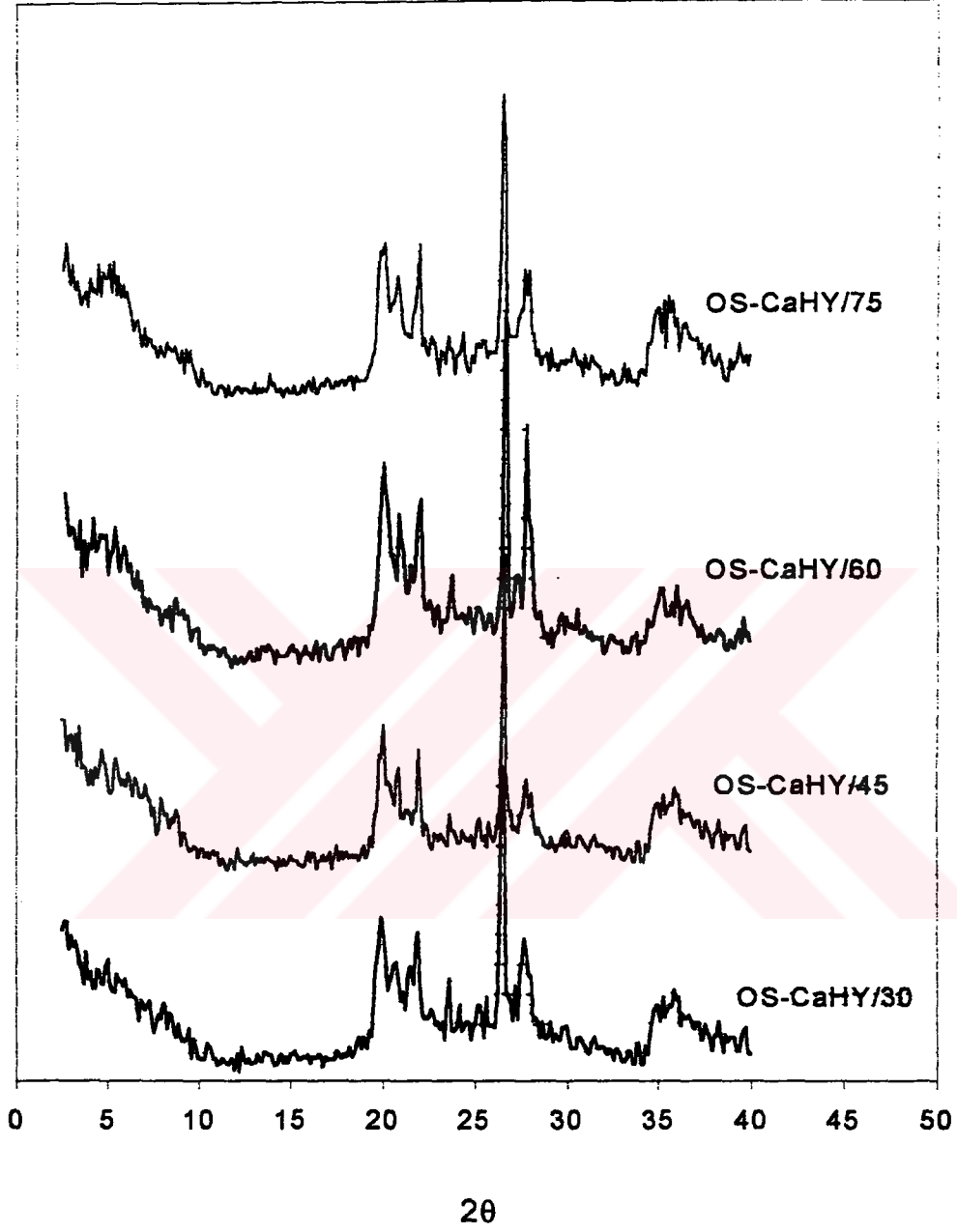
a) 300°C b) 500°C c) 700°C

 2θ

(a)



(b)



(c)

Şekil 4.22. Değişik olgunlaştırma sıcaklığına sahip katman açıcı çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al=2,0)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C

30°C, 45°C, 60°C ve 75°C olgunlaştırma sıcaklığına sahip katman açıcı çözeltiler kullanılarak elde edilen ürünlerin katmanlar arası uzaklık değerleri sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır (Çizelge 4.11). Bu durum sıcaklık artışının katman açıcı elemanın hidroliz derecesini etkileyerek farklı büyüklükte kompleks oluşumuna yol açmasıyla açıklanabilir. Diğer taraftan yüzey alan değerleri sıcaklık artışına paralel olarak 60°C sıcaklığa kadar artmakta, 60°C sıcaklıktan sonra azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (30°C ve 45°C) hazırlanan katman açıcı çözeltilerle üretilen Al-tabakalı ürünlerin sıcaklık artışına bağlı olarak yapı kararlılığı azalmaktadır. 30°C ve 45°C sıcaklıkta olgunlaştırılan katman açıcı çözeltilerle üretilen OS-CaHY/30 ve OS-CaHY/45 kodlu ürünlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, kalsinasyon sıcaklığının artışına bağlı olarak 001 düzlemindeki piklerin genişlediği görülmektedir (Şekil 4.22). Yine bu ürünlerin üretim koşulları incelendiğinde (Bkz. Çizelge 3.8) düşük sıcaklıklarda (30°C ve 45°C) hazırlanan katman açıcı çözelti pH değerlerinin olgunlaşma ve iyon değişim periyodu boyunca değişimleri, yüksek sıcaklıklarda (60°C ve 75°C) hazırlanan katman açıcı çözeltilerin bu süreçlerdeki pH değişimlerinden daha az olmaktadır. Olgunlaştırma periyodunda pH değerindeki değişimlerin az olması katman açıcıların oluşumunun tamamlanmadığını göstermektedir. Bu durum ısı etkisiyle katman açıcıların bozulması ve dağılımının değişmesine ve dolayısıyla katman deformasyonuna neden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda hazırlanan katman açıcı çözeltilerle üretilen ürünlerin ısı dayanıklılıkları da düşük sıcaklıkta hazırlanan katman açıcı çözeltilerle üretilen ürünlere göre daha fazladır. Ayrıca ısı dayanıklılık kalsiyum ön doyurma işlemi ile de artmaktadır (Çizelge 4.11). Katman açıcı olgunlaştırma sıcaklığı 75°C olan katman açıcı çözeltiler ile sodyum ve kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen tabakalı ürünlerin 300°C sıcaklıkta katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerleri sırasıyla 17,97 Å ve 186 m²/g, 18,14 Å ve 187 m²/g olarak belirlenmiştir. Sodyum ön doymalı ürünlerin 500°C sıcaklığa kadar dayanıklı olduğu, buna karşın kalsiyum ön doymasının 700°C sıcaklığa kadar tabakalı yapının korunmasını sağladığı gözlenmiştir. Kalsiyum ön

doymalı ürünün 300°C sıcaklıkta 187 m²/g olan yüzey alan değeri 700°C sıcaklıkta 135 m²/g değerine düşmüştür. Aynı ürünün 300°C sıcaklıkta 18,14 Å olan katmanlar arası uzaklık değeri 700°C sıcaklıkta 1,2 Å azalarak 16,94 Å değerine düşmüştür.

4.2.6. Al-tabakalı ürünlerde katman açıcı mmol sayısının önemi

Malla and Komarneni (1993) tarafından öngörülen yöntemle göre 3 gün sodyum ve bir gün kalsiyum tuzuna doyurulan HY kil minerali ile değişik hacimde katman açıcı çözeltiler kullanılarak üretim yapılmıştır. Üç gün sodyum ön doyurma uygulanmış HY kil minerali ürünlerinde 1 gram kil başına katman açıcı mmol sayısı 10, 40 ve 70 olacak şekilde katman açıcı çözelti hacimleri sırasıyla 25 mL, 100 mL ve 175 mL olarak değiştirilmiştir. Kalsiyum ön doymalı HY kil minerali ürünlerinde ise bu oran 5, 10, 40, 70 ve 100 olarak tutulmuş ve bu oranları sağlayacak KAÇ miktarları kullanılmıştır. Katman açıcı çözelti miktarının Al-tabakalı ürünlerin kalitesi üzerine etkileri Çizelge 4.12 ve Şekil 4.23'de verilen X-ışını kırınım desenleriyle gösterilmiştir.

Üç gün sodyum ve bir gün kalsiyum ön doyurma uygulanmış HY kil minerali ürünlerinde katman açıcı elemanın mmol sayısı arttıkça yüzey alan değerlerinin azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 4.12). Yüzey alan değerlerindeki azalma X-ışını kırınım desenlerinde 001 düzlemindeki pik şiddetinin azalması ve geniş pik genişliği ile desteklenmektedir. Katman açıcı elemanın mmol sayısı arttıkça yüzey alan değerlerinde meydana gelen azalma katman açıcı elemanın miktarının da katyonların dağılımı üzerinde bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Katman açıcı elemanın miktarının artmasına bağlı olarak meydana gelen yüzey alandaki azalma, makro katyon ve diğer katyonlar arasındaki yarışın azalması, bu azalma sonucunda da katman açıcıların dağılımının daha düzensiz olması ile açıklanabilir. Katman açıcıların düzensiz dağılımı tabakalı yapının da

bozulmasına ve X-ışını kırınım desenlerinde 001 düzlemindeki pik genişliğinin artmasına yol açmıştır (Şekil 4.23).

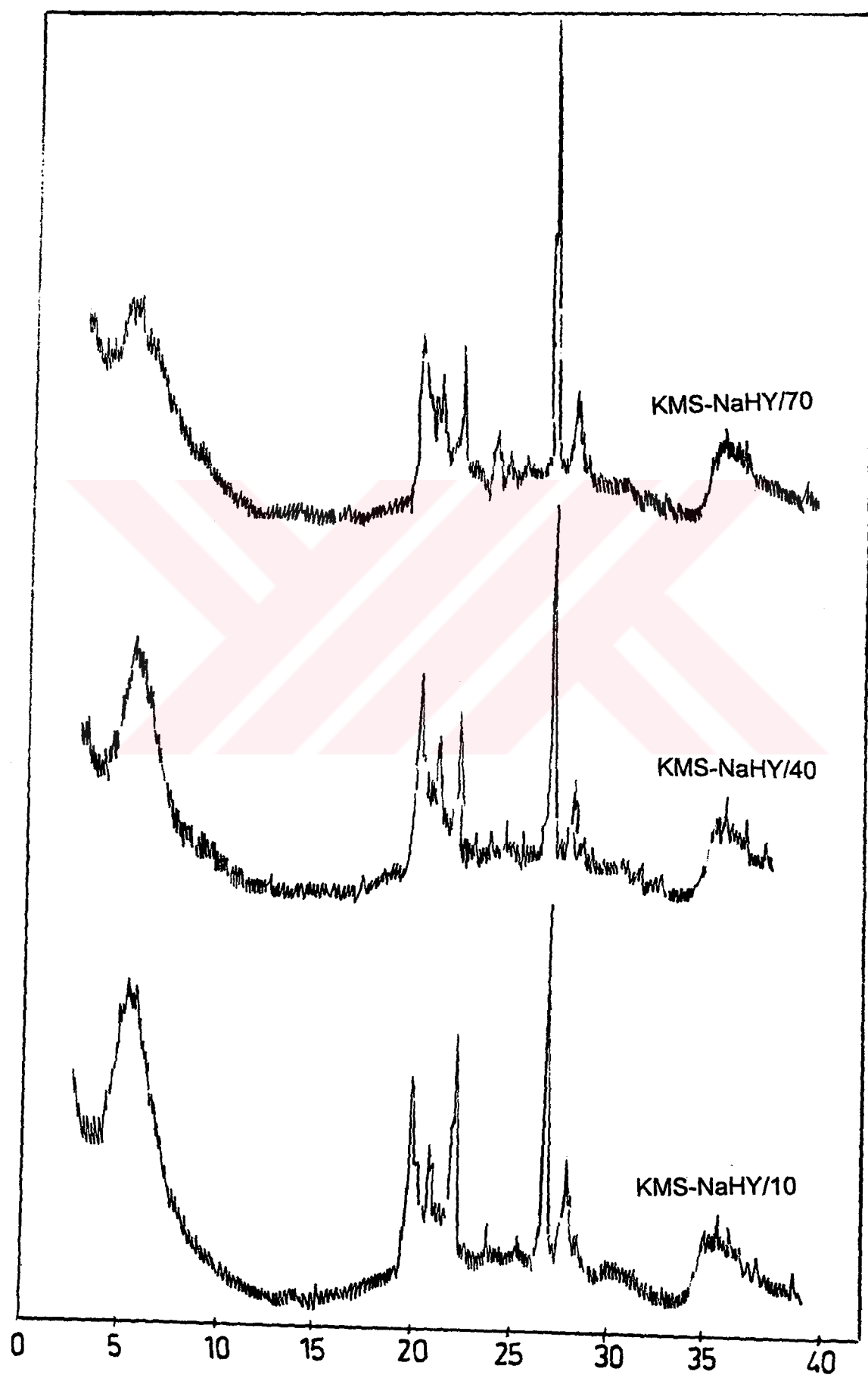
Çizelge 4.12. Bir gram kil için kullanılan katman açıcı mmol sayısının ürün kalitesi üzerine etkisi
(Yöntem A; OH/A=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, KAÇ olgunlaştırma süresi=18 saat, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=4 saat, üç gün sodyum ve bir gün kalsiyum doyurmalı HY kil numunesi)

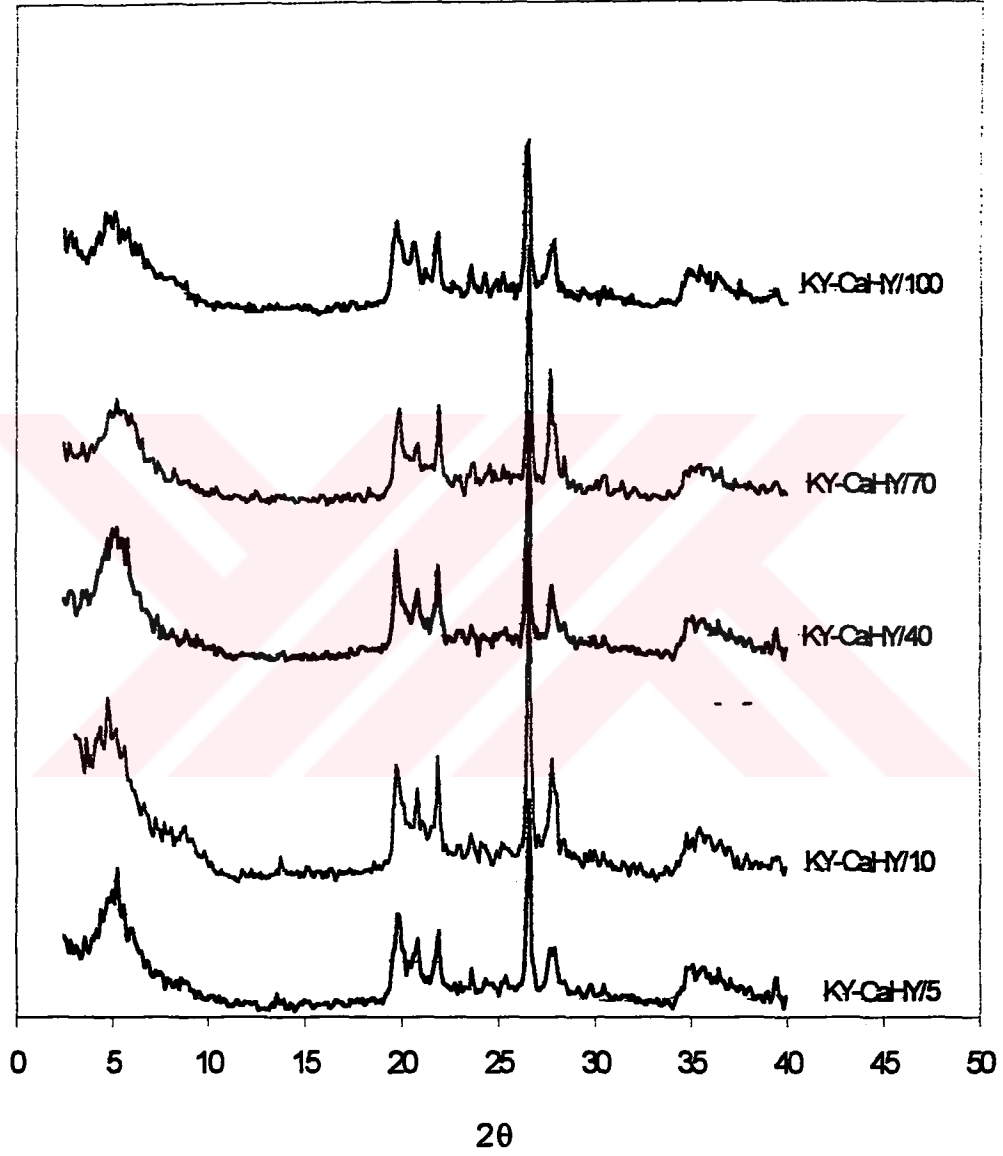
Ürün kodu	KAÇ hacmi, mL / g kil	300°C	
		d_{001} , Å	BET, m ² /g
KY-NaHY/10	25	16,92	152
KY-NaHY/40	100	16,63	139
KY-NaHY/70	175	16,78	127
KY-CaHY/5	12,5	16,87	159
KY-CaHY/10	25	17,98	213
KY-CaHY/40	100	17,50	174
KY-CaHY/70	175	16,11	135
KY-CaHY/100	250	16,92	130

Tabakalı kilin ısı dayanıklılığı üzerine klorohidroksit çözeltisinin derişiminin etkisi Vaughan et al. (1981) tarafından incelenmiş ve klorohidroksit çözeltisinin seyreltilmesinin tabakalı kilin ısı dayanıklılığı üzerine yararlı bir etkisi olduğu gözlenmiştir (Figueras, 1988). Bu çalışmada da yüksek katman açıcı miktarı ile düzensiz gözenek dağılımlı yapıya sahip ürünlerin oluştuğu söylenebilir.

4.2.7. Olgunlaştırma ve iyon değişim periyodunun ürün kalitesi üzerine etkisi

Tabakalı kilin kalitesi, üretim için kullanılan katman açıcının özelliklerine ve üretim şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Katman açıcı çözeltinin hazırlanması ve olgunlaştırılması üretimin ilk aşamasını, katman açıcı eleman ile kil tabakaları arasındaki katyonların yer değiştirmesi ise ikinci





(b)

Şekil 4.23. 300°C sıcaklıkta kalsine edilen değişik katman açıcı mmol sayısına sahip Al-tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri
a)Üç gün sodyum ön doyurma
b)Bir gün kalsiyum ön doyurma

aşamayı oluşturmaktadır. Bu nedenle katman açıcı çözelti olgunlaştırma periyodu ve iyon değişim periyodunun ürün kalitesi üzerine etkileri değişik olgunlaştırma ve iyon değişim periyoduna sahip tabakalı killeri üretilerek incelenmiştir. Yapı malzemesi olarak 3 gün sodyum ve bir gün kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları Çizelge 4.13'de özetlenmiştir. 300°C sıcaklıktaki X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.23'de verilmiştir.

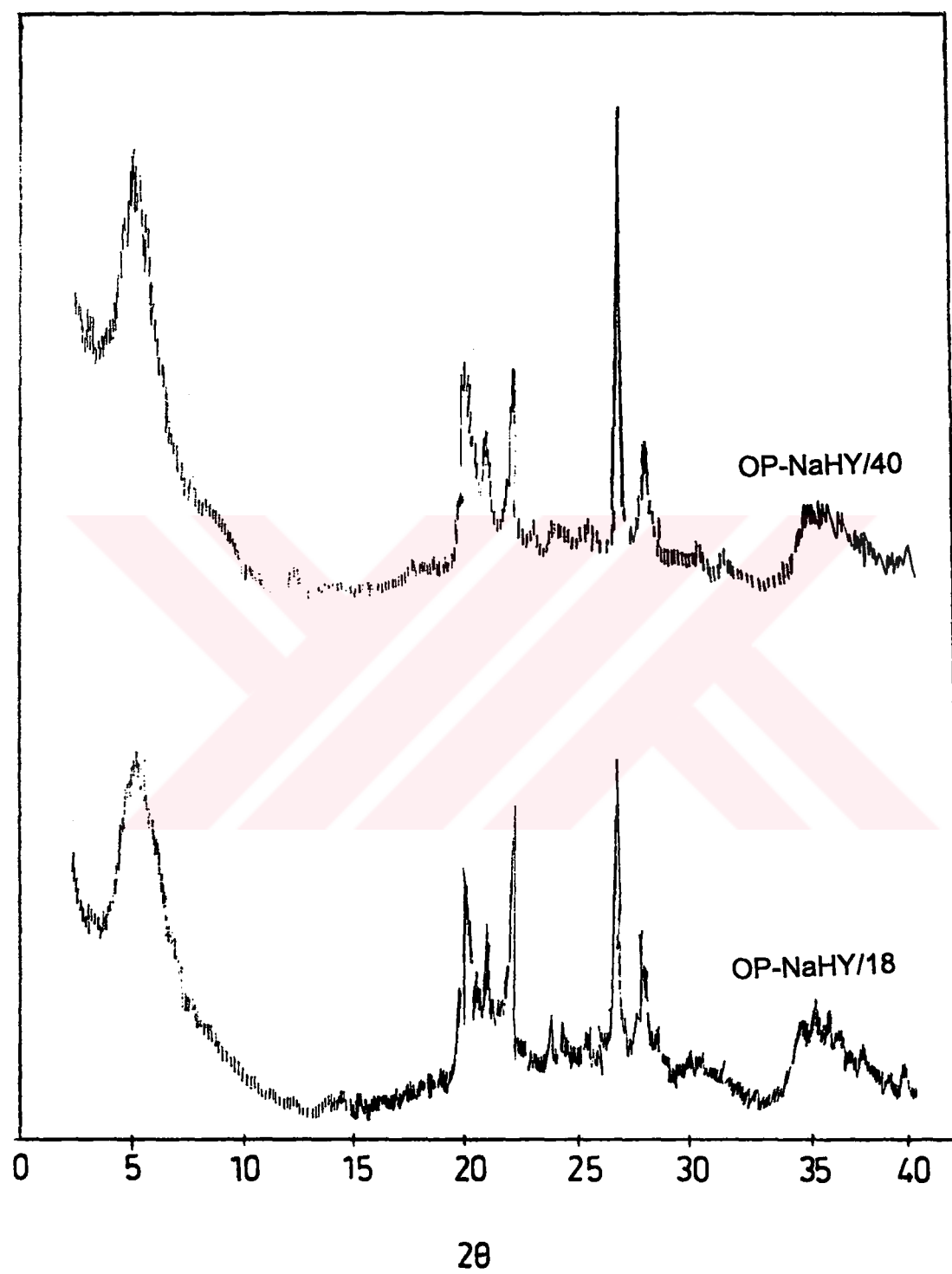
Çizelge 4.13. Olgunlaştırma ve iyon değişim periyodunun tabakalı kil kalitesi üzerine etkisi
(Yöntem A; OH/A=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=60°C, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı=25°C, üç gün sodyum ve bir gün kalsiyum doyurmalı HY kil numunesi)

Ürün kodu	Olgunlaştırma periyodu saat	İyon değişim periyodu saat	300°C	
			d ₀₀₁ Å	BET m ² /g
OP-NaHY/18	18	4	16,92	152
OP-NaHY/40	40	4	17,63	175
OP-CaHY/18	18	4	17,98	213
OP-CaHY/24	24	24	18,30	157
IDP-NaHY/4	18	4	16,92	152
IDP-NaHY/6*	18	6	17,35	154
IDP-CaHY/4	18	4	17,98	213
IDP-CaHY/24	18	24	16,25	148

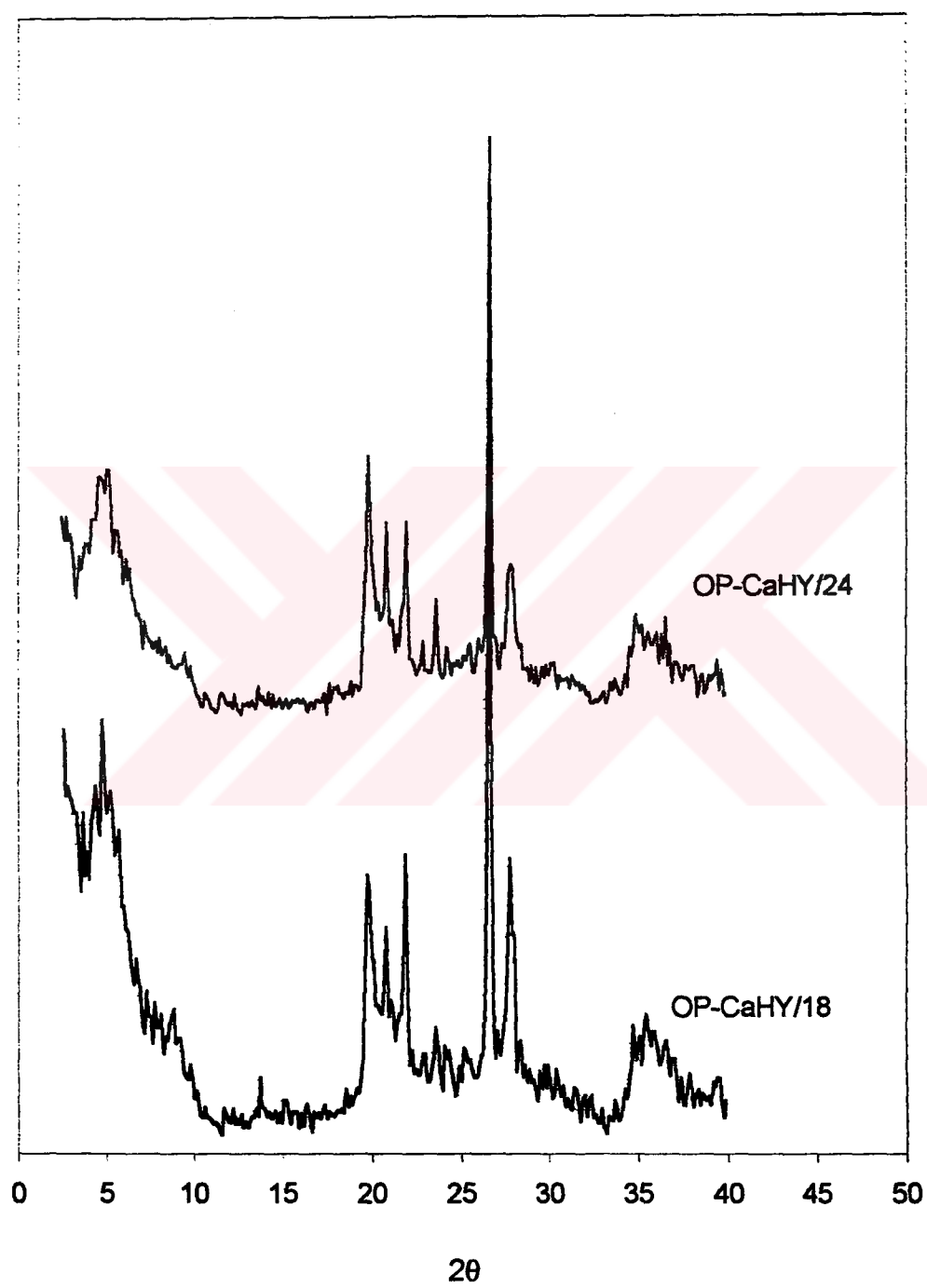
* ; % 3'lük kil süspansiyonu

Katman açıcı çözelti olgunlaştırma periyodu 18 saat ve 40 saat olan üç gün sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ürünlerinde (OP-NaHY/18 ve OP-NaHY/40) katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerleri sırasıyla 16,92 Å ve 152 m²/g; 17,63 Å ve 175 m²/g olarak belirlenmiştir. Katman açıcı olgunlaştırma periyodunun artmasına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinde az da olsa bir

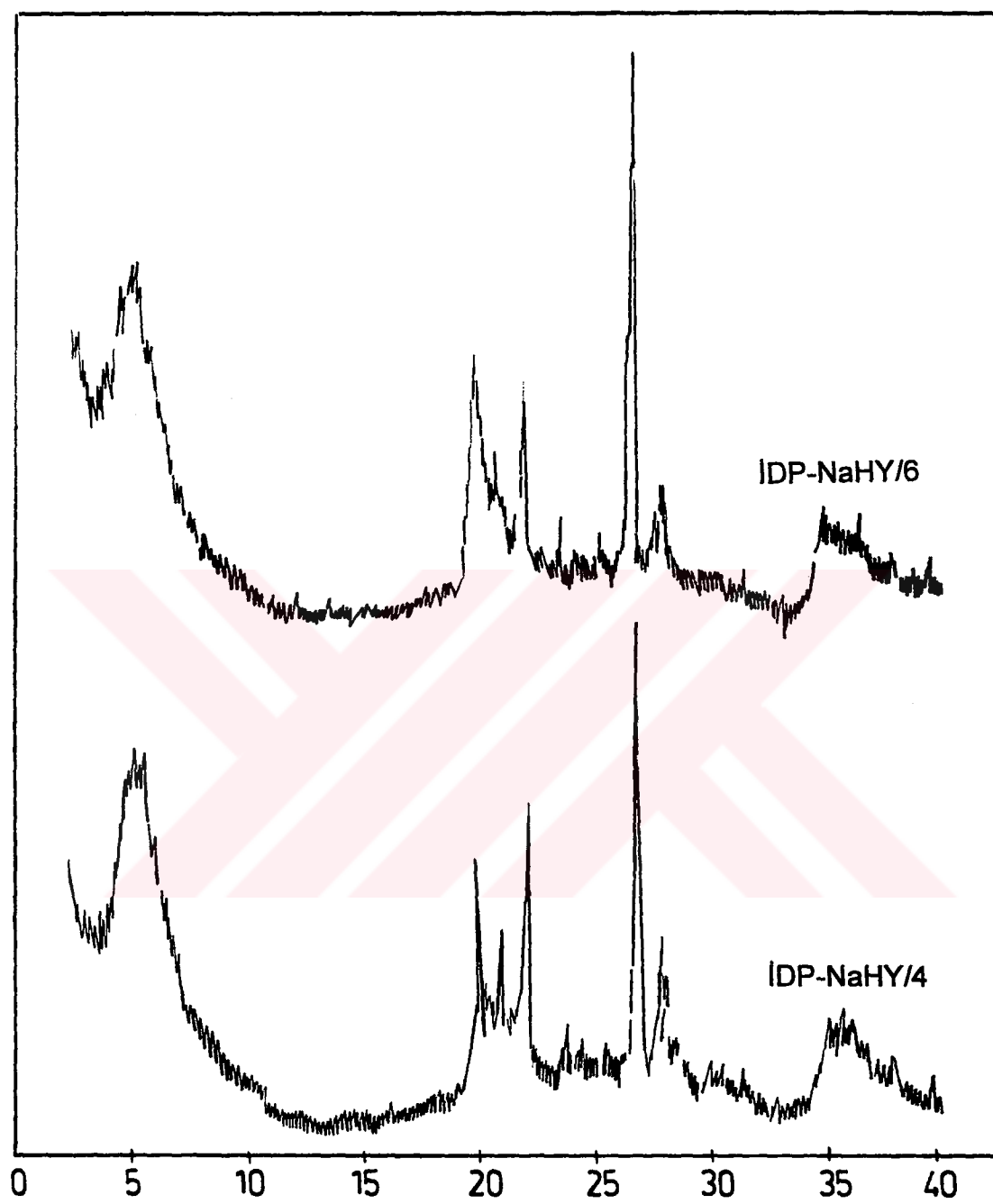
miktar artma gözlenmiştir. Bu artış olgunlaştırma periyodunun artmasına bağlı olarak katman açıcı elemanın hidroliz derecesinin artarak boyutunda meydana gelen artıştan kaynaklanabileceği gibi üretim şartlarından da kaynaklanabilmektedir. Çünkü KAÇ olgunlaştırma periyodu katman açıcı elemanın hidroliz derecesi üzerinde bir etkiye sahiptir ve hidroliz derecesi düşük olan katman açıcılar için düşük sıcaklıklarda yüksek olgunlaşma periyodu gerekmektedir. Ancak alüminyum katman açıcı için seçilen olgunlaştırma sıcaklığında 18 saatlik olgunlaşma periyodunun yeterli olduğu elde edilen ürünlerin katmanlar arası uzaklık değerlerinden görülmektedir. Başka bir şekilde ifade edecek olursak olgunlaştırma periyodunun 18 saatten 40 saate arttırılması ile aynı mertebelerde katmanlar arası uzaklık değerine sahip ürünler elde edilmiştir. Bu ürünlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde (Şekil 4.24.a) katman açıcı olgunlaştırma periyodu 18 saat ve 40 saat olan ürünlerin (OP-NaHY/18 ve OP-NaHY/40) pik şiddetlerinin eşit olduğu ancak pik genişliğinin olgunlaştırma periyodu büyük olan üründe daha dar olduğu görülmektedir. Bu durum yüksek olgunlaştırma periyoduna sahip üründe katman açıcıların kil katmanları arasındaki dağılımının diğer ürüne göre daha düzenli olduğunu göstermektedir. Bir gün kalsiyum ön doyurma uygulanmış HY kil minerali ürünlerinde olgunlaşma periyodunun 18 saatten 24 saate arttırılması ile katmanlar arası uzaklık 17,98 Å değerinden 18,30 Å değerine yükselmiştir. Bu ürünlerin (OP-CaHY/18, OP-CaHY/24) X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde (Şekil 4.24.b) katman açıcı çözelti olgunlaşma periyoduyla birlikte iyon değişim periyodunun da arttırılması ile 001 düzlemindeki pik şiddetinin az da olsa arttığı görülmüştür. Ancak katmanlar arası uzaklıktaki artışa rağmen yüzey alan değerinin KAÇ olgunlaştırma ve Kil-KAÇ iyon değişim periyodunun artmasına bağlı olarak azalması katman açıcı elemanın katmanlar arasındaki dağılımının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Üç gün sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ürünlerinde iyon değişim periyodunun 4 saatten 6 saate arttırılmasının katmanlar arası uzaklık değeri üzerinde azda olsa artan yönde bir etkisi olduğu gözlenirken, BET yüzey alan değeri üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür. Kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY



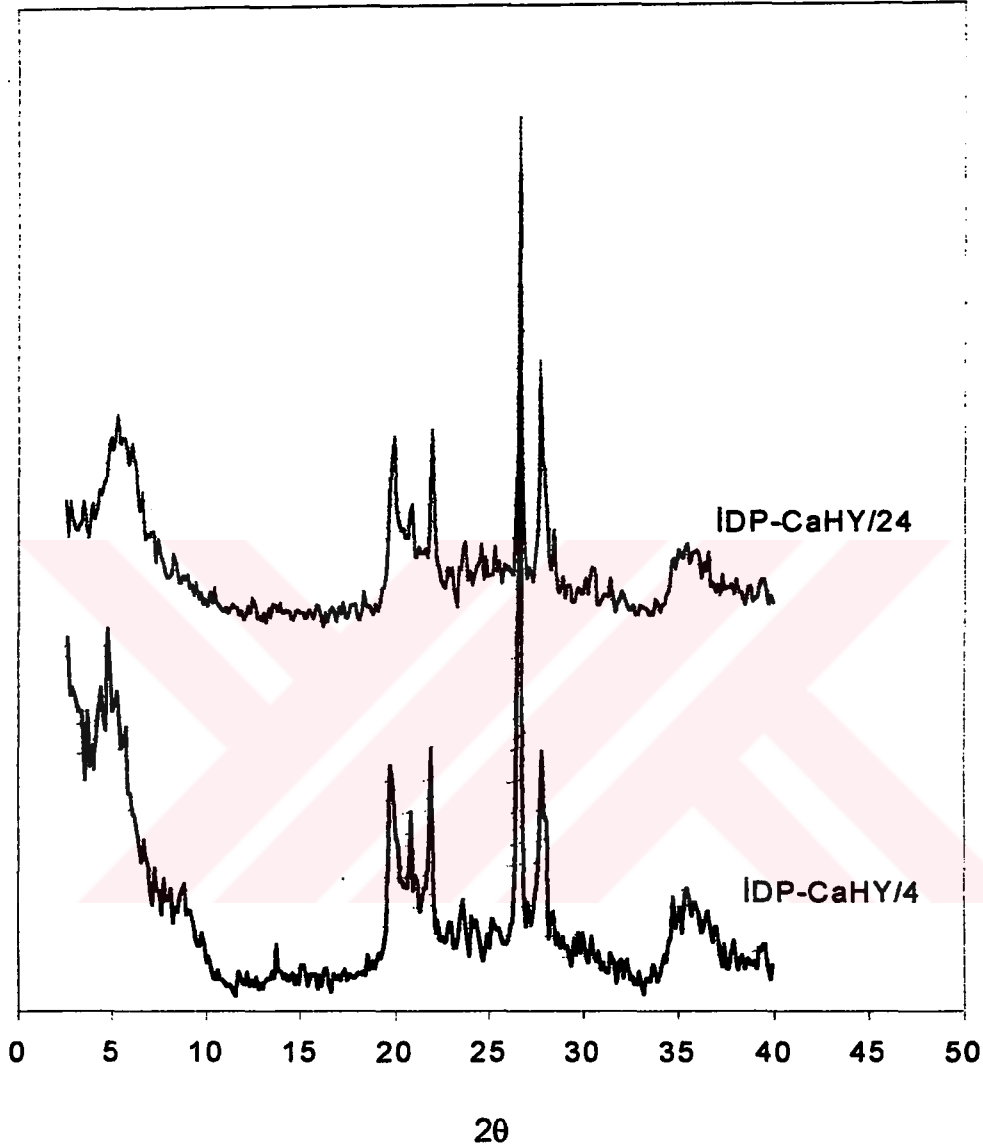
(a)



(b)

2 θ

(c)



(d)

Şekil. 4.24. Değişik olgunlaştırma ve iyon değişim periyoduna sahip üç gün sodyum bir gün kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem A, OH/Al= 2,0)

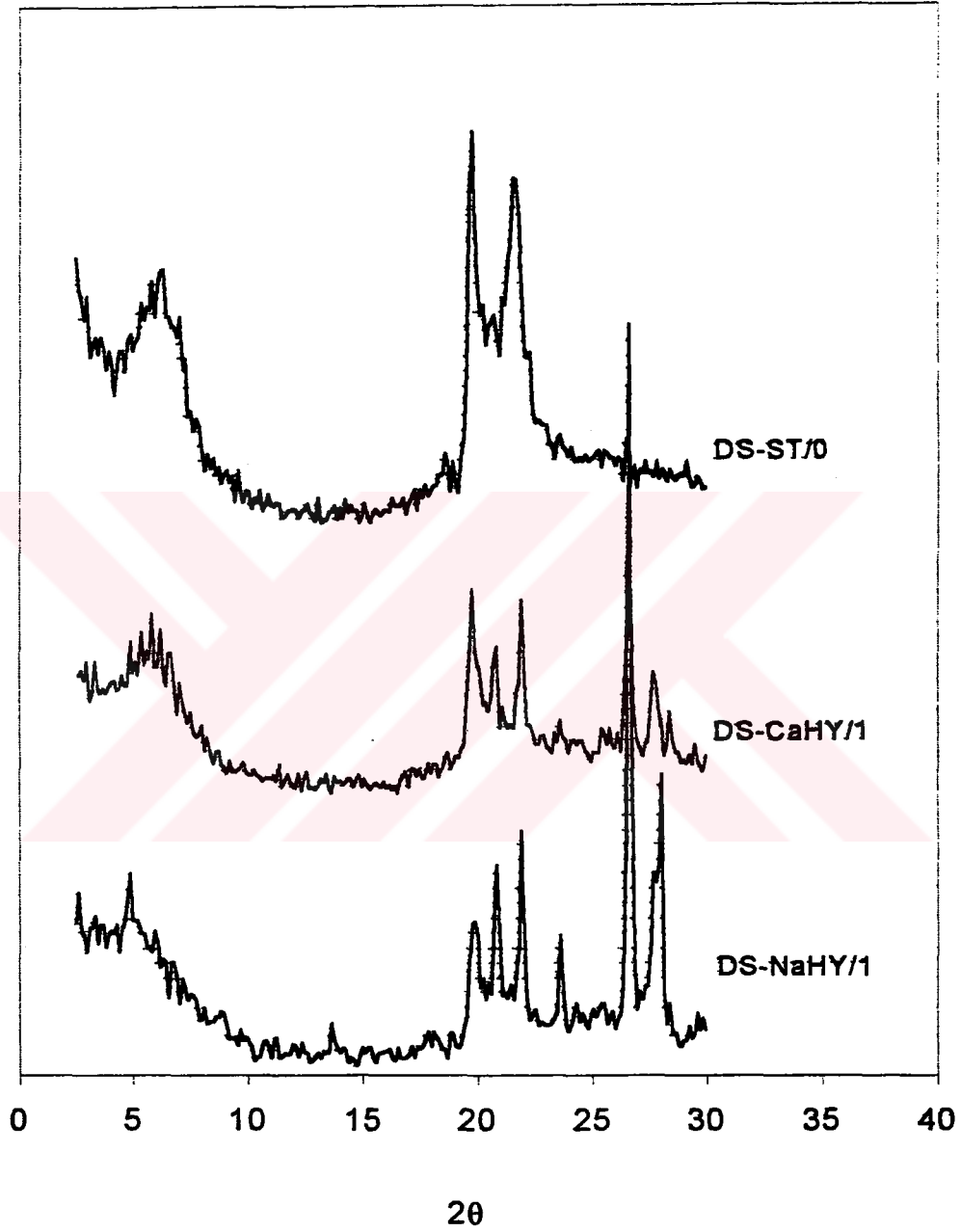
- a) Üç gün sodyum ön doyumalı HY, OP= 18 saat, 40 saat
- b) Bir gün kalsiyum ön doyumalı HY, OP= 18 saat, 24 saat
- c) Üç gün sodyum ön doyumalı HY, İDP= 4 saat, 6 saat
- d) Bir gün kalsiyum ön doyumalı HY, İDP= 4 saat, 24 saat

kil minerali ürünlerinde ise iyon değişim periyodunun 4 saatten 24 saate arttırılmasının katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri üzerine etkisinin azalan yönde olduğu görülmüştür. Bu etki iyon değişim periyodunun arttırılması ile yapıya giren katman açıcı sayısının artmasından ve dağılımının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bu ürünlerin (IDP-CaHY/4 ve IDP-CaHY/24) X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde (Şekil 4.24.d) yüksek iyon değişim periyoduna sahip olan ürünün (IDP-CaHY/24) 001 düzlemindeki pikinin geniş olduğu görülmektedir. Bu davranış elde edilen gözenekliliğin değişik boyutlarda olmasından da kaynaklanabilir.

4.3. Üretim Şartlarının Ürün Kalitesi Üzerine Etkisi (Yöntem B)

4.3.1. Kil çeşidi ve doyurma süresinin ürün kalitesi üzerine etkisi (düşük metal ve baz derişimli)

Yang et al., (1992) tarafından öngörülen yöntem kullanılarak üretilen Al-tabakalı ürünlerde ön doyurma işlemi uygulamasının ürün kalitesi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Sodyum veya kalsiyum tuzuna bir gün doyurulan HY ve doyurma işlemi uygulanmamış standart Ca-montmorillonit (STx-1) kil minerali ile üretilen ürünlerde alüminyum klorür ve sodyum hidroksit çözeltileri 0,1 mol/L olarak hazırlanmıştır. Bir gün sodyum ön doymalı HY kil numunesi ile üretilen üründe (DS-NaHY/1) 001 düzleminde düşük şiddetli pik gözlenmiş ve katmanlar arası uzaklık değeri belirlenmemiştir. Bir gün kalsiyum ön doymalı HY kil numunesi ve standart Ca-montmorillonit ile elde edilen ürünlerde (DS-CaHY/1 ve DS-ST/0) katmanlar arası uzaklık değerleri sırasıyla 14,88 Å ve 13,83 Å olarak gözlenmiştir (Çizelge 4.14). Yöntem B'ye göre üretilen bu ürünlerin X-ışını kırınım desenleri (Şekil 4.25) incelendiğinde 001 düzlemindeki piklerin genişlediği görülmektedir. Bu davranış düzenli kristal yapıya ulaşamadığını ve değişik boyutlu katman aralıklı yapının oluşumuna yol açıldığını göstermektedir.

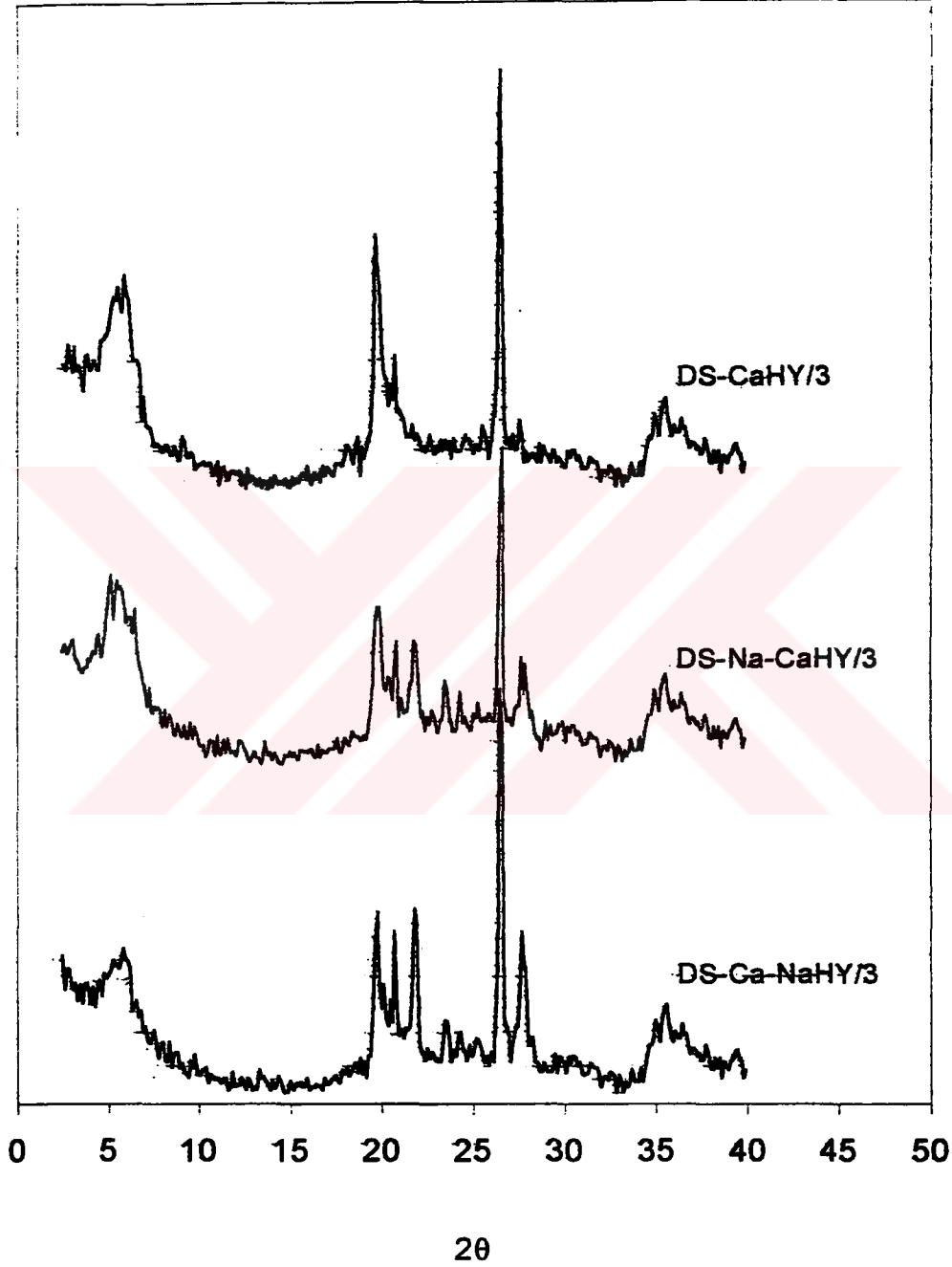


Şekil 4.25. Değişik ön doyurma şekli uygulanmış HY ve STx-1 kil mineralleri ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, baz ve metal derişimi= 0,1 M, OH/Al=2,0)

4.3.2. Doyurma tuzu ve şeklinin ürün kalitesi üzerine etkisi (yüksek metal ve baz derişimli)

Doyurma tuzu ve şeklinin ürün kalitesi üzerine etkilerini belirlemek için Yöntem B'ye göre üretilen ürünlerde katman açıcı çözeltideki baz ve metal derişimi 0,4 mol/L olarak alınmıştır. Üç gün Na-Ca, Ca-Na ve Ca ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ile elde edilen ürünlerde (DS-Ca-NaHY/3, DS-Na-CaHY/3 ve DS-CaHY/3) katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri 300°C sıcaklıkta sırasıyla 15,43 Å ve 101 m²/g; 15,85 Å ve 140 m²/g; 15,85 Å ve 152 m²/g olarak belirlenmiştir. Bu ürünlerin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, üç gün kalsiyum sonra sodyum doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ürünün 001 düzlemindeki pik şiddetinin, üç gün sodyum sonra kalsiyum ve üç gün sadece kalsiyum doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali ürünlerinin pik şiddetinden daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.26). Yöntem A'ya göre üretilen ürünlerde de görülen bu davranış sodyum son doyrmanın yapıda çamurlaşmaya neden olmasına bağlı olarak yapıya alınan katman açıcı miktarının ve düzgün tabakalı yapı oluşumunun sınırlanmasından kaynaklanmaktadır.

Yüksek metal ve baz derişimlerinde hazırlanan çözelti ile üretilen ürünlerde katmanlar arası uzaklık değerlerinin, düşük metal ve baz derişimlerine sahip ürünlere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Metal ve baz derişimi yüksek olan doyurma tuzu ve şeklinin beklenildiği gibi katmanlar arası uzaklık değeri üzerine belirgin etkisinin olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 4.14).



Şekil 4.26. Değişik ön doyurma şekli uygulanmış HY kil minerali ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, baz ve metal derişimi=0,4, OH/Al=2,0)

Çizelge 4.14. Metal ve baz derişiminin doyurmasız STx-1 ve değişik ön doyurma tuzu ve şekline sahip HY kil mineralleri ile üretilen Al-tabakalı ürünlerin kalitesi üzerine etkisi
(Yöntem B; OH/Al=2, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi= 5 gün, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=3 gün, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı 50°C)

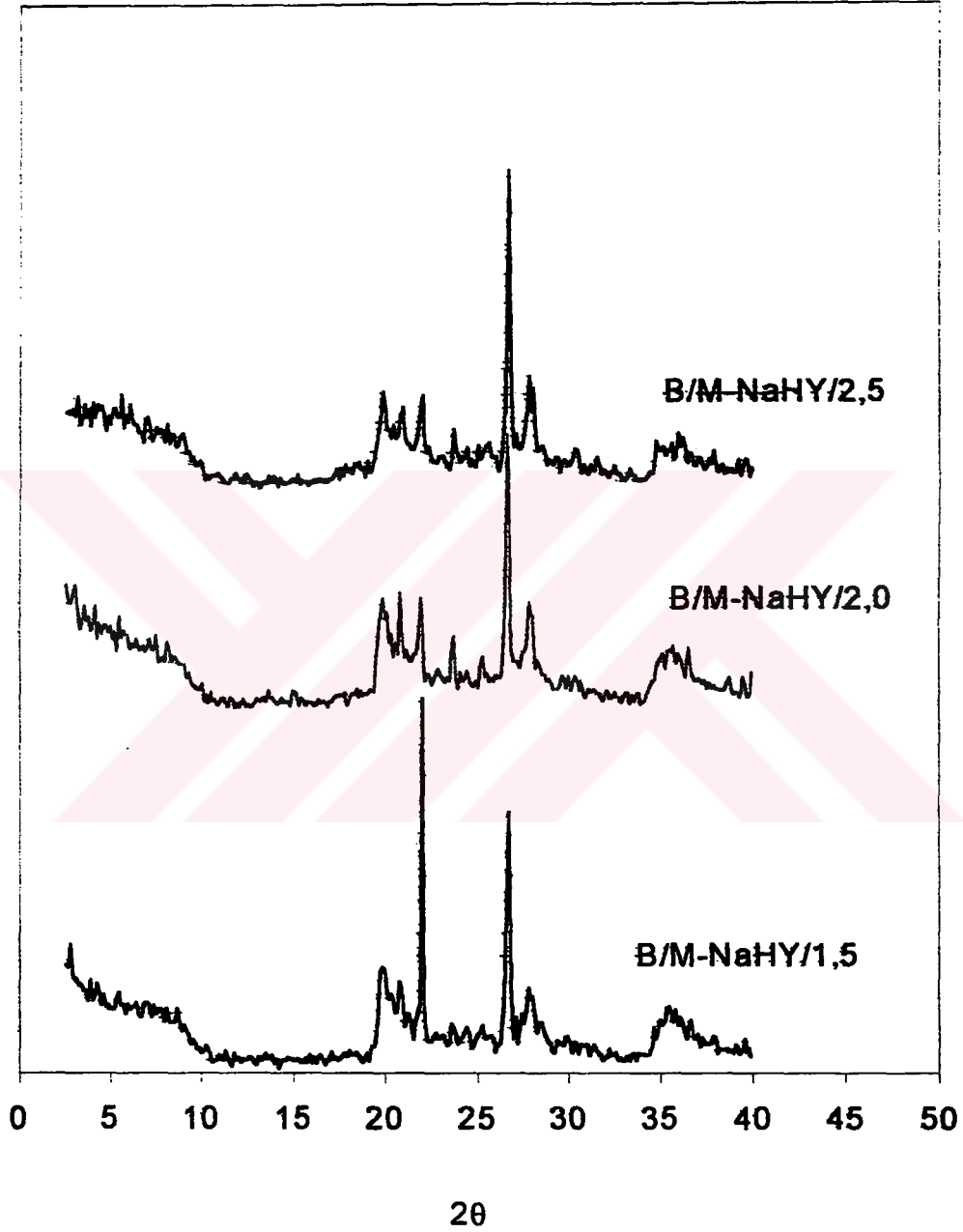
Ürün kodu	Baz ve metal derişimi (mol/L)	300 °C	
		d_{001} , Å	BET, m ² /g
DS-NaHY/1	0,1	p.g	**
DS-CaHY/1	0,1	14,88	**
DS-ST/0	0,1	13,83	**
DS-Ca-NaHY/3	0,4	15,43	101
DS-Na-CaHY/3	0,4	15,85	140
DS-CaHY/3	0,4	15,85	152

p.g ; pik gözlenmedi

** ; deneysel çalışma yapılmadı

4.3.3. Katman açıcı çözeltideki baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine etkisi (düşük metal ve baz derişimli)

Bölüm 4.2.4'te belirtildiği gibi baz/metal oranı katman açıcı elemanın hidroliz düzeyini etkileyen parametrelerden biridir ve tabakalı ürünün katmanlar arası uzaklık (d_{001}) değerini etkiler. Kompleks oluşumunu ve tabakalı ürünün katmanlar arası uzaklık değerini etkilemesi nedeniyle 1,5-2,5 aralığında baz/metal oranına sahip katman açıcı çözeltiler kullanılarak Yang et al., (1992) tarafından öngörülen yöntemle göre Al-tabakalı kil üretilmiştir. Elde edilen ürünlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.27'de gösterilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinde de görüldüğü gibi düşük metal ve baz derişimine sahip çözeltiler ile hazırlanan katman açıcı çözeltiler ile üretilen ürünlerde 001 düzleminde pik gözlenmemesi katman açıcı kompleks oluşumunun tamamlanamadığı ve ürünlerde tabakalanmaya ulaşılamadığını göstermektedir. Bu gözlem alüminyum katman açıcı için düşük metal ve baz derişiminin uygun olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.27. Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile sodyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, baz ve metal derişimi=0,1 M)

4.3.4. Katman açıcı çözeltideki baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine etkisi (yüksek metal ve baz derişimli)

Yüksek metal ve baz derişimine sahip çözeltiiler ile baz/metal oranı 1,5-2,5 arasında değıştirilerek hazırlanan katman açıcı çözeltiiler kullanılarak kalsiyum ön doyurma işlemleri uygulanmış HY, HB ve STx-1 kil mineralleri ile Yang et al. (1992) tarafından ön görülen yöntemin Bölüm 3.3.2.ii'de belirtildiğı gibi olgunlaştırılması ile alüminyum tabakalı kil üretilmiştir. Kil çeşidi ve baz/metal oranının ürün kalitesi üzerine etkilerini incelemek için karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. OH/Al oranı 2,0 olan katman açıcı çözeltiiler ile kalsiyum ön doymalı HY, HB ve STx-1 kil minerali kullanılarak üretilen ürünlerde katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 18,80 Å ve 118 m²/g; 18,80 Å ve 186 m²/g; 18, 13 Å ve 186 m²/g olarak gözlenmiştir. Bu ürünlerin 300°C, 500°C ve 700°C sıcaklıklardaki X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.28'de verilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden de görüleceğı gibi sıcaklık artışına bağı olarak 001 düzlemindeki piklerin şiddetinde çok az bir değışme meydana gelmiştir. Bu davranışa paralel olarak kalsiyum ön doymalı HY ve HB kil minerali ürünlerinde (B/M-CaHY/2,0 ve B/M-CaHB/2,0) kalsinasyon sıcaklığının 300°C'dan 500°C'a arttırılması ile BET yüzey alan değerleri yaklaşık aynı kalmıştır. Kalsiyum ön doyurma işlemleri uygulanmış HY kil minerali ürünlerinde baz/metal oranının 2,0 değerinden 2,5 değerine yükseltilmesi katmanlar arası uzaklık değerinin 18,80 Å'dan 18,63 Å'a azalmasına yol açmıştır. Bu ürünlerde katmanlar arası uzaklık değerindeki azalmaya paralel olarak BET yüzey alan değerlerinde de azalma gözlenmiştir (Çizelge 4.15, Şekil 4.29). Baz/metal oranının kalsiyum ön doyurma işlemleri uygulanmış STx-1 kil minerali ürünlerinin katmanlar arası uzaklık değeri üzerine etkisi incelendiğinde baz/metal oranı ile katmanlar arası uzaklık değerinin değışmediğı görülmüştür. Ancak artan baz/metal oranı ile yüzey alan değerlerinin azaldığı, sıcaklık artışı ile yapı kararlılığının korunmadığı gözlenmiştir (Çizelge 4.15, Şekil 4.30). Baz/metal oranı 2,5 olan kalsiyum ön doymalı HY ve STx-1 kil minerali ürünlerinde (B/M-CaHY/2,5 ve

B/M-CaST/2,5) 300°C sıcaklıkta sırasıyla 91 m²/g ve 94 m²/g mertebelerinde BET yüzey alan değerleri gözlenmiştir. Bu ürünlerin sıcaklık artışı ile yapı kararlılığının korunmadığı 500°C sıcaklıktaki X-ışını kırınım desenlerinde 001 düzlemindeki pik şiddetlerinin hissedilir ölçüde azalması ile gözlenmiştir (Şekil 4.29-Şekil 4.30).

Yöntem B ile üretilen ürünlerde baz/metal oranının katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri üzerine etkisinin kil çeşidine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Baz/metal oranı 2,0 olan HY ve HB kil minerali ürünlerinde aynı mertebelerde katmanlar arası uzaklık değerleri (18,80 Å) elde edilirken STx-1 kil minerali ürününde biraz daha düşük mertebelerde katmanlar arası uzaklık değeri (18,13 Å) elde edilmiştir. Baz/metal oranı 2,0 olan HB ve STx-1 kil minerali ürünlerinde benzer BET yüzey alan değerleri elde edilirken aynı üretim şartlarında HY kil minerali ile daha düşük BET yüzey alanlı ürün elde edilmiştir. HB ve STx-1 kil minerallerinin K.Y.K. değerleri birbirine yakın olduğu için bu ürünlerde benzer davranış gözlenmiştir. HY kil minerali daha küçük K.Y.K değerine sahip olduğu için de oluşan gözeneklerde katman açıcılar arası uzaklığın mezo boyutlarda olması BET yüzey alan değerinin azalmasına yol açmıştır. STx-1 kil minerali ürünlerinde baz/metal oranının 1,5 değerinden 2,5 değerine arttırılmasının katmanlar arası uzaklık değerleri üzerine etkisinin olmadığı, ancak artan baz/metal oranı ile BET yüzey alan değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak Yöntem A ile üretilen ürünlerde olduğu gibi katmanlar arası uzaklık değerlerinin azaldığı, ancak BET yüzey alan değerlerinin aynı mertebelerde kaldığı görülmüştür (Çizelge 4.14).

Yöntem B ile üretilen ve 300°C sıcaklıkta kalsine edilen ürünlerde üretim şartlarına bağlı olarak yaklaşık 17 Å -19 Å mertebelerinde katmanlar arası uzaklık değerleri elde edilmiştir. Bu ürünlerin yüzey alan değerleri 91 m²/g ile 213 m²/g aralığında gözlenmiştir. Ancak Yang et al. (1992) tarafından alüminyum katman açıcı ile tabakalandırılan ve baz/metal oranı 2,0 olan

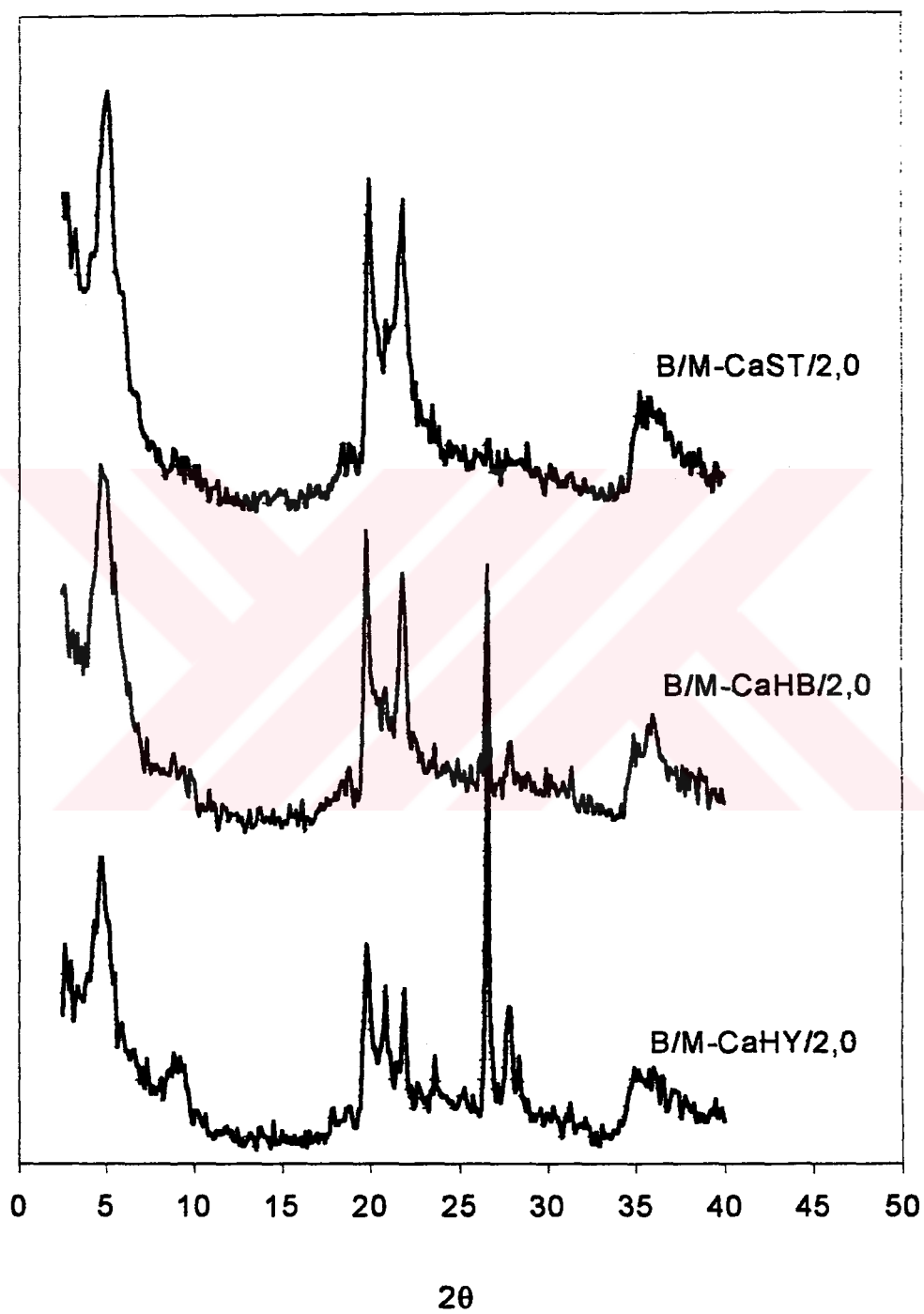
tabakalı ürün için 350°C sıcaklıkta katmanlar arası uzaklık ve yüzey alan değerlerinin sırasıyla 27,5 Å ve 245 m²/g mertebelerinde olduğu bildirilmiştir.

Çizelge 4.15. Baz/metal oranının değişik yapı malzemeli Al-tabakalı kil kalitesi üzerine etkisi
(Yöntem B; Baz ve metal derişimi=0,4 mol/L, KAÇ olgunlaştırma sıcaklığı=25°C, KAÇ olgunlaştırma süresi= 5 gün, Kil-KAÇ iyon değişim süresi=3 gün, Kil-KAÇ iyon değişim sıcaklığı 50°C)

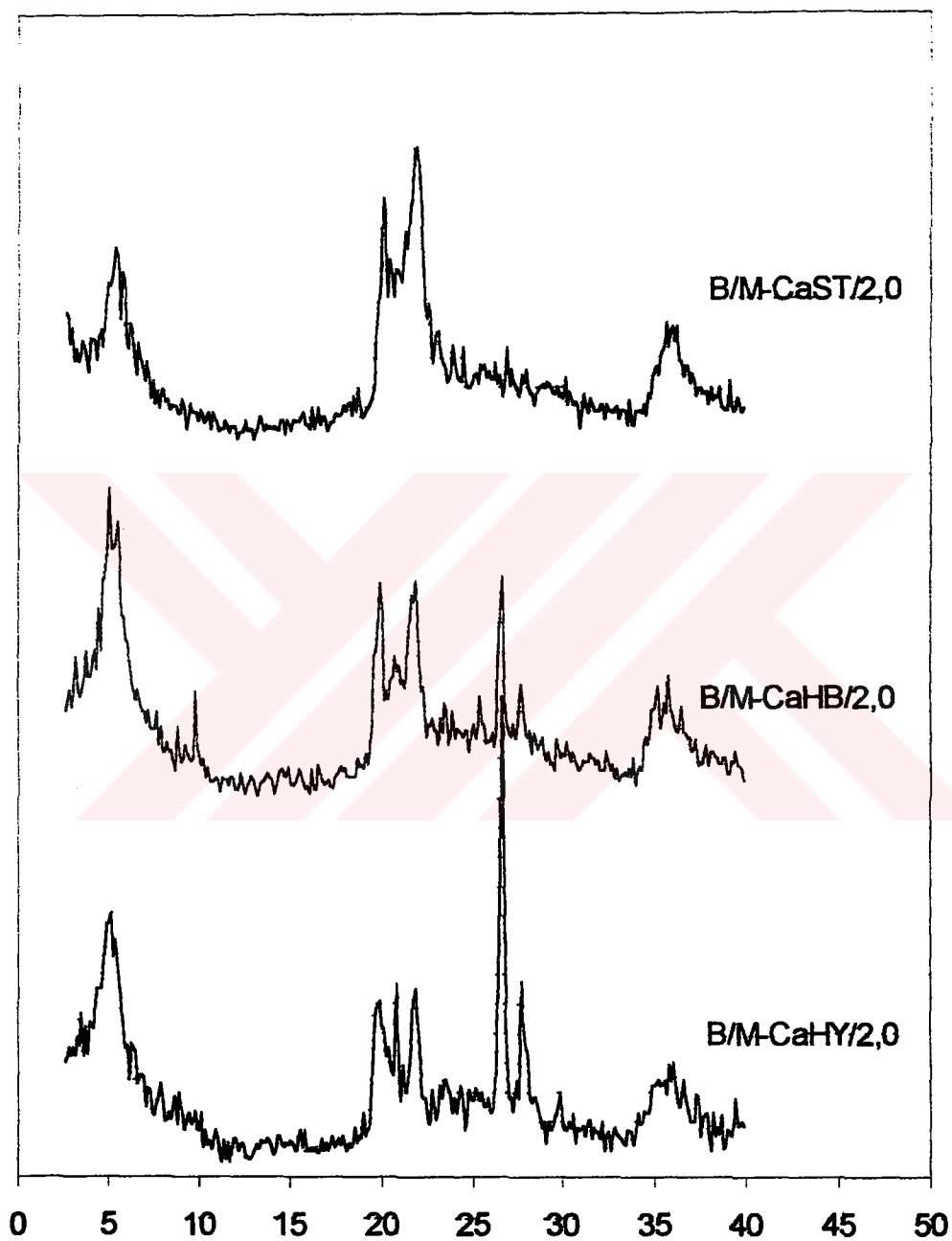
Ürün kodu	300 °C		500°C		700°C
	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å
B/M-HY/Ca/2,0	18,80	118	17,81	113	16,75
B/M-HY/Ca/2,5	18,63	91	17,36	**	**
B/M-HB/Ca/2,0	18,80	186	17,51	180	16,25
B/M-ST/Ca/1,5	17,97	213	16,65	**	15,32
B/M-ST/Ca/2,0	18,13	186	17,36	**	16,27
B/M-ST/Ca/2,5	17,97	94	17,67	**	**

4.3.5. Üretim şartlarının ürün kalitesi üzerine etkileri (Yöntem B'de verilen parametreler kullanılarak Yöntem A'ya göre üretilen ürünlerde)

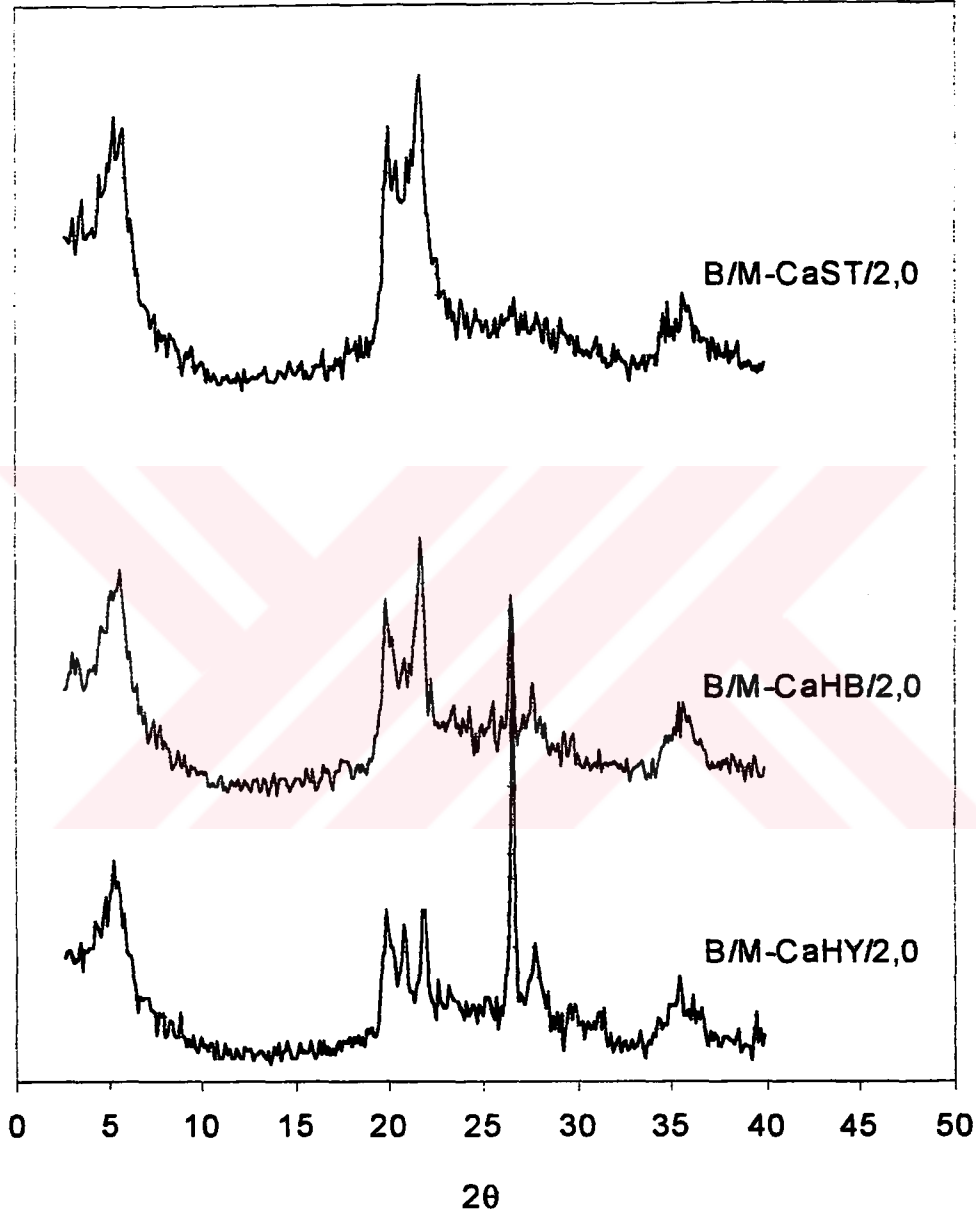
Baz ve metal derişimi ve baz titrasyon hızı yöntem B'de olduğu gibi 0,1 M ve 20 mL/saat tutularak hazırlanan çözeltiler ile Yöntem A'da uygulanan olgunlaştırma ve iyon değişim sıcaklıkları ve süreleri uygulanarak alüminyum tabakalı kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim için doyummasız ve kalsiyum doyurmalı HB kil minerali ile kalsiyum ön doyurmalı HY kil minerali kullanılmıştır. Üretilen ürünlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.31'de verilmiştir. Bu yöntem ile üretilen ürünler (B/M-CaHY/2,0, B/M-HB/2,5 ve



(a)

 2θ

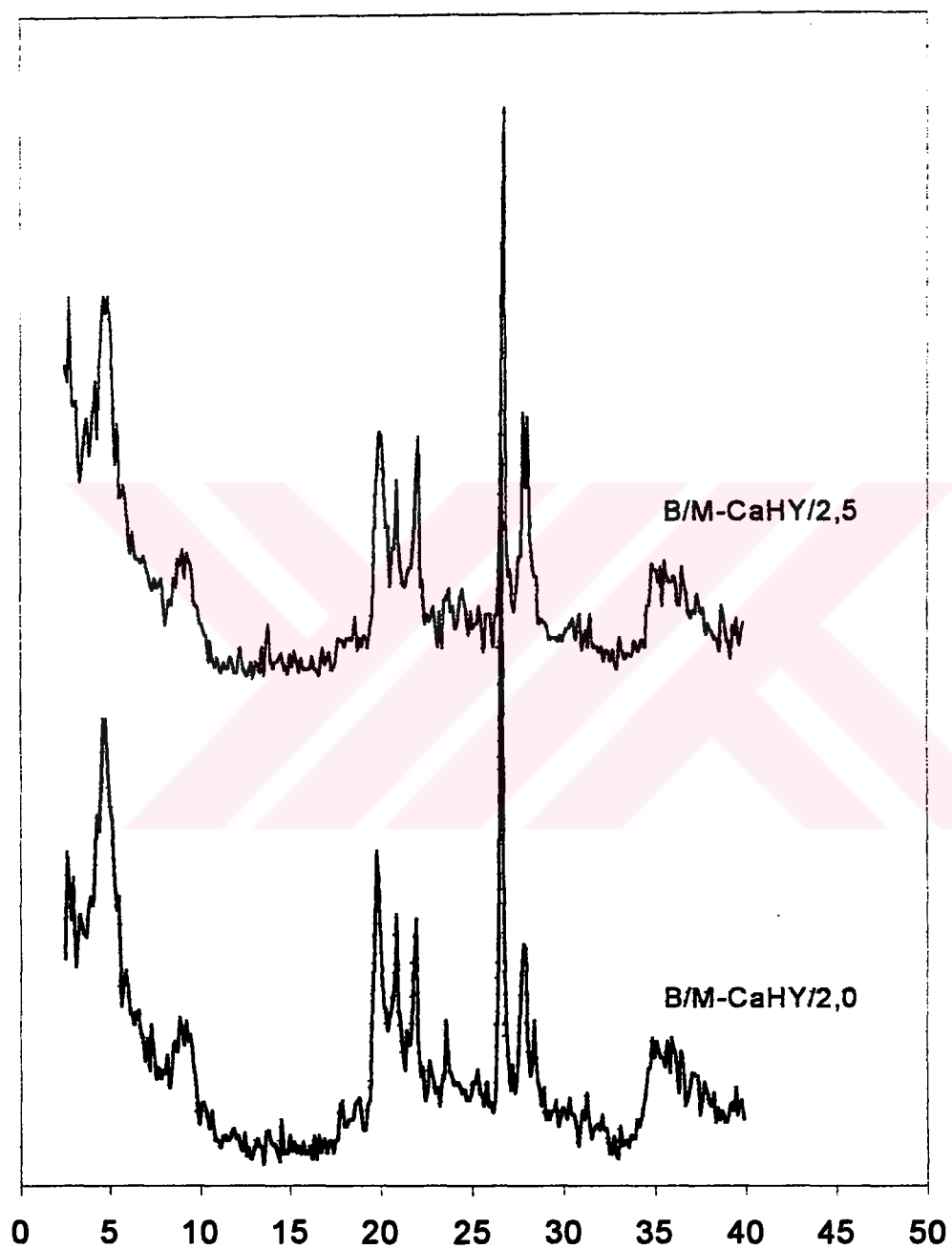
(b)



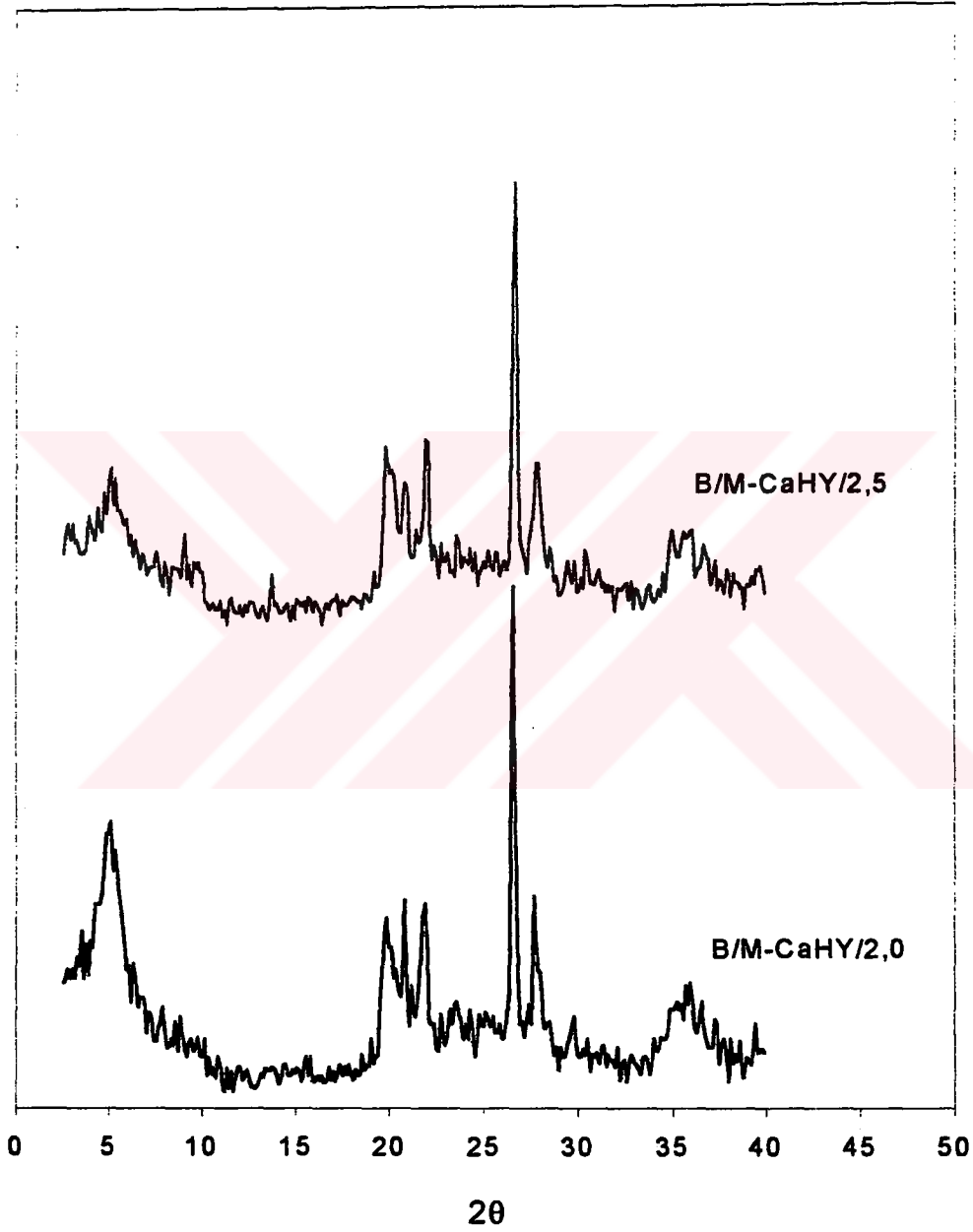
(c)

Şekil 4.28. Kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY, HB ve STx-1 kil mineralleri ile üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B, OH/Al= 2,0)

a) 300°C b) 500°C c) 300°C

 2θ

(a)

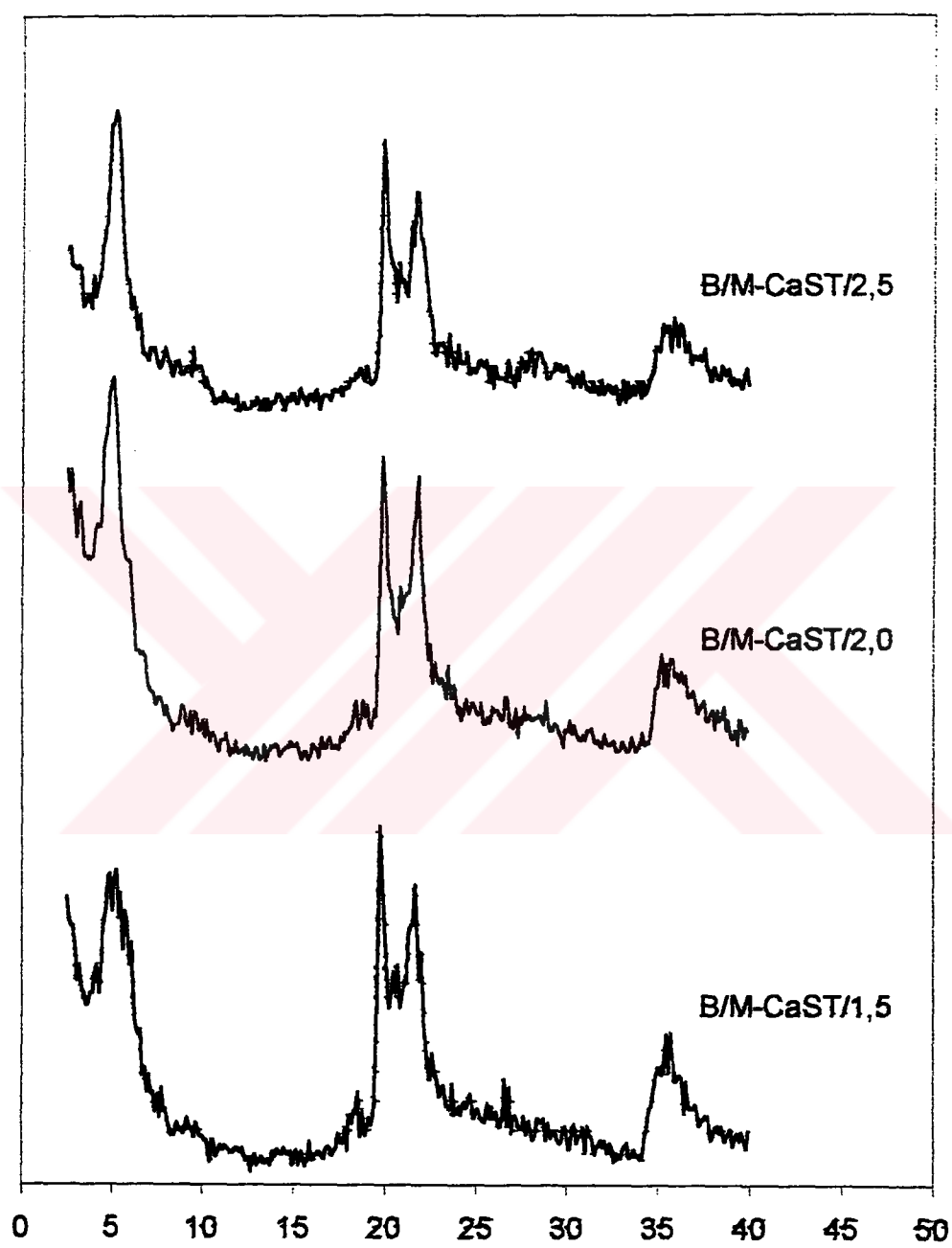


(b)

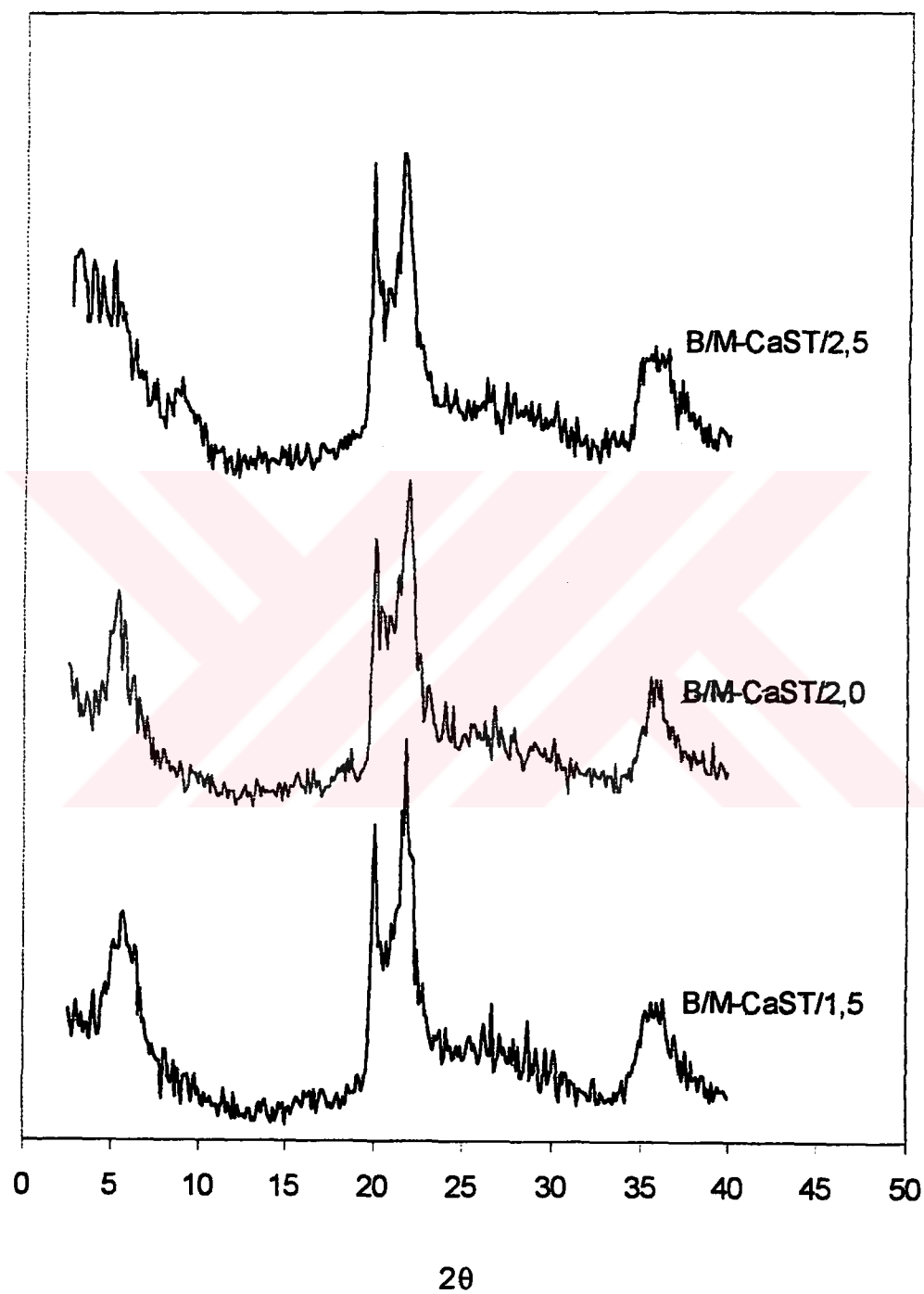
Şekil 4.29. Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B)

a) 300°C

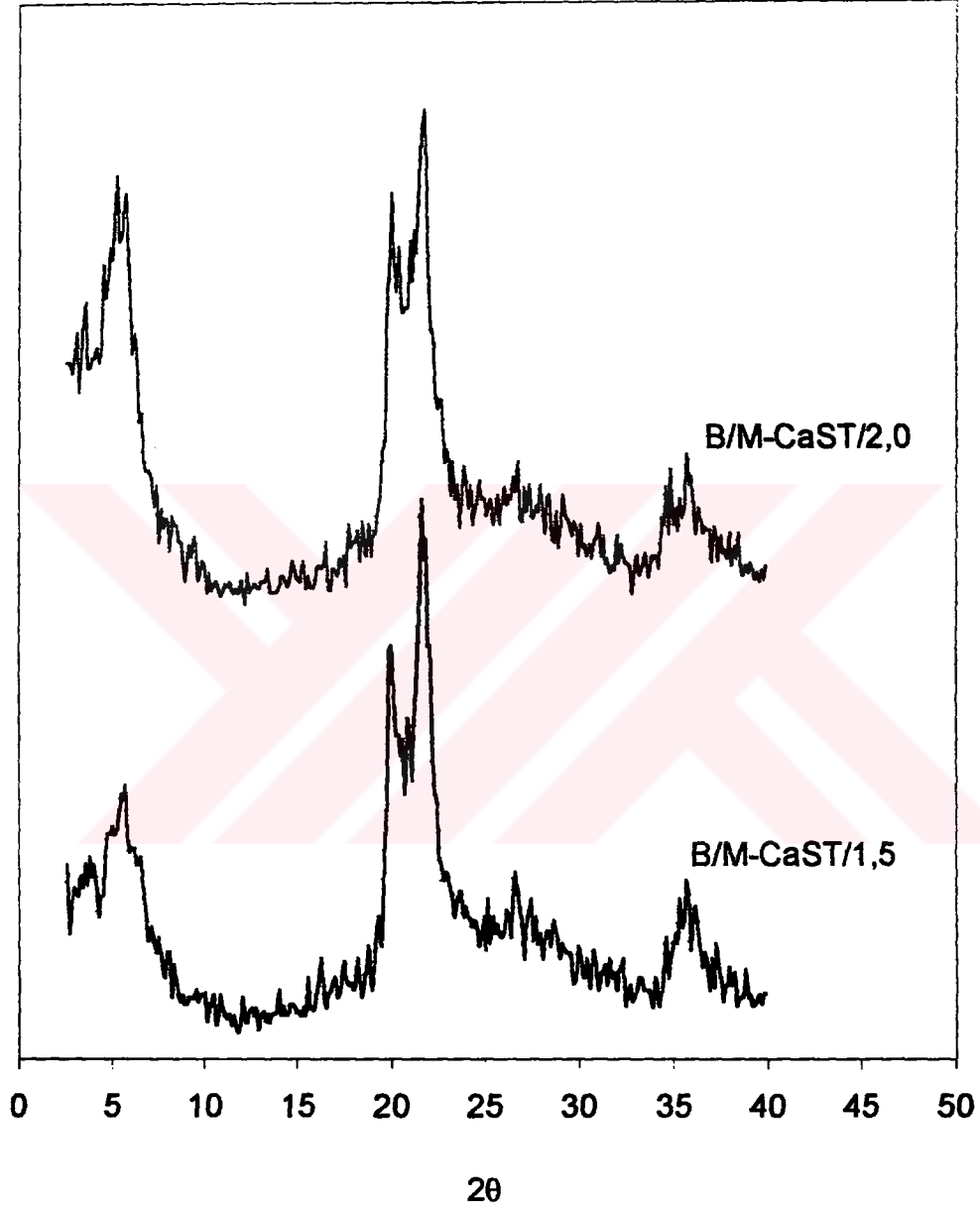
b) 500°C

 2θ

(a)



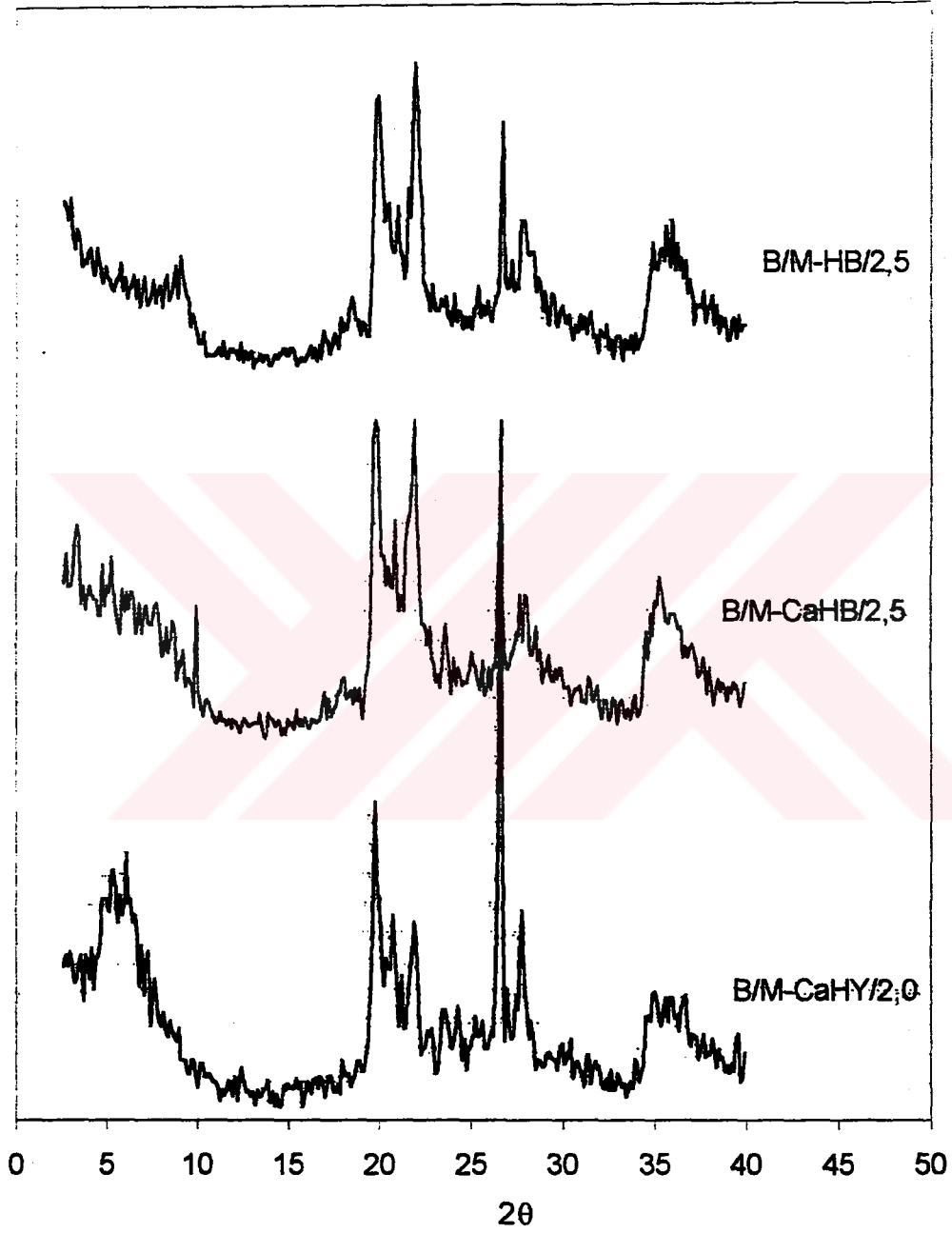
(b)



(c)

Şekil 4.30. Değişik baz/metal oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış STx-1 kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem B)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C



Şekil 4.31. 300°C sıcaklıkta kalsine edilen kalsiyum ön doyurmalı HY ve HB kil mineralleri kullanılarak Bölüm 3.3.3'e göre üretilen alüminyum tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri

B/M-CaHB/2,5) için katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 14,37 Å ve 135 m²/g, pik gözlenmedi ve 55 m²/g, 9,82 ve 57 m²/g olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlar, üretim şartlarının tabakalı kil kalitesini etkileyen parametreler olduğunu gösterdiği gibi alüminyum katman açıcı kompleksin oluşumu için 0,1 mol/L metal ve baz derişiminin yeterli olmadığını göstermiştir.

4.4. Üretim Şartlarının Ürün Kalitesi Üzerine Etkisi (Yöntem C)

Tabakalı killer seçici katalizör, katalizör desteği, ayırma elemanı ve adsorbent olarak kullanılan yeni mikro gözenekli katılardır. Alüminyum, demir, krom, titanyum gibi metal oksitlerle tabakalandırılmış killer yüksek yüzey alan ve doğalarından kaynaklanan katalitik aktivitelerinden dolayı ilgi çekmektedirler. Tabakalı killerin mikro gözenek yapısı, ısı etkilerine karşı dayanıklılığı ve doğal katalitik aktivitesi katman açıcıların doğası ve çeşitlerine bağlı olarak değişmektedir. Doğasından kaynaklanan katalitik aktivite ve molekül elek özelliği nedeniyle ilgi çeken ve bir çok uygulamalar için katalizör olarak kullanılan tabakalı killerin zeolitlerle karşılaştırılabilir katalitik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak bu malzemelerin ısı etkilerine karşı dayanıklılığı yeteri kadar gelişmemiştir. Bu problem karışık katman açıcıların kullanılması ile önlenebilmektedir. Krom tabakalı killer, krom katman açıcıyı içeren çözeltinin hazırlanma koşullarına bağlı olarak 16 Å-27 Å arasında değişen katmanlar arası uzaklık değerine sahiptirler. Ancak krom tabakalı killerin ısı etkilerine karşı kararlılıklarının az olması kullanımlarına sınırlama getirmektedir. Bu nedenle krom katman açıcıyı içeren çözeltiler ile alüminyum katman açıcıyı içeren çözeltilerin değişik oranlarda karıştırılması ile oluşan CrAl katman açıcı çözeltiler ile değişik Cr/Al oranına sahip tabakalı kil üretimi önem kazanmıştır. Krom iyonları doğasından gelen bir katalitik aktiviteye sahiptir ve endüstriyel katalizörlerde önemli bir rol oynamaktadır. CrAl-tabakalı killerin ısıl dayanıklılığı, yüzey asiditesi ve katalitik rolü Cr/Al oranına ve hazırlanma koşullarına bağlı

olarak değişmektedir (Lopez et al., 1993; Zhao et al., 1995; Sychev et al., 1997; Han et al., 1999).

Bu bölümde Zhao et al. (1995) tarafından ön görülen üretim reçetesinden yararlanılarak değişik Cr/Al oranına sahip CrAl-tabakalı kil üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim için kalsiyum ön doyurmalı HY ve HB kil numuneleri kullanılmıştır.

4.4.1. Kil çeşidi ve Cr/Al oranının ürün kalitesi üzerine etkisi

Zhao et al., (1995) tarafından öngörülen yöntem kullanılarak üretilen CrAl-tabakalı ürünlerde kil çeşidi ve Cr/Al oranının ürün kalitesi üzerine olan etkileri incelenerek, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Değişik yapı malzemeli ve Cr/Al oranlı ürünlerin katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri (Yöntem C)

Ürün kodu	300°C		500°C		700°C
	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å	BET m ² /g	d ₀₀₁ Å
Cr/Al-HY/Ca/0,2	17,97	204	17,51	178	17,07
Cr/Al-CaHY/0,33	18,00	189	17,21	170	p.g
Cr/Al-CaHY/1,0	17,26	112	**	**	**
Cr/Al-HB/Ca/1,0	17,16	220	p.g	199	**

p.g ; pik gözlenmedi

** ; deneysel çalışma yapılmadı

Kalsiyum ön doyurma uygulanmış HY kil minerali ile Cr/Al oranı 0,20; 0,33 ve 1,0 olan CrAl katman açıcı çözeltiler kullanılarak üretilen ürünlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.32'de gösterilmiştir.

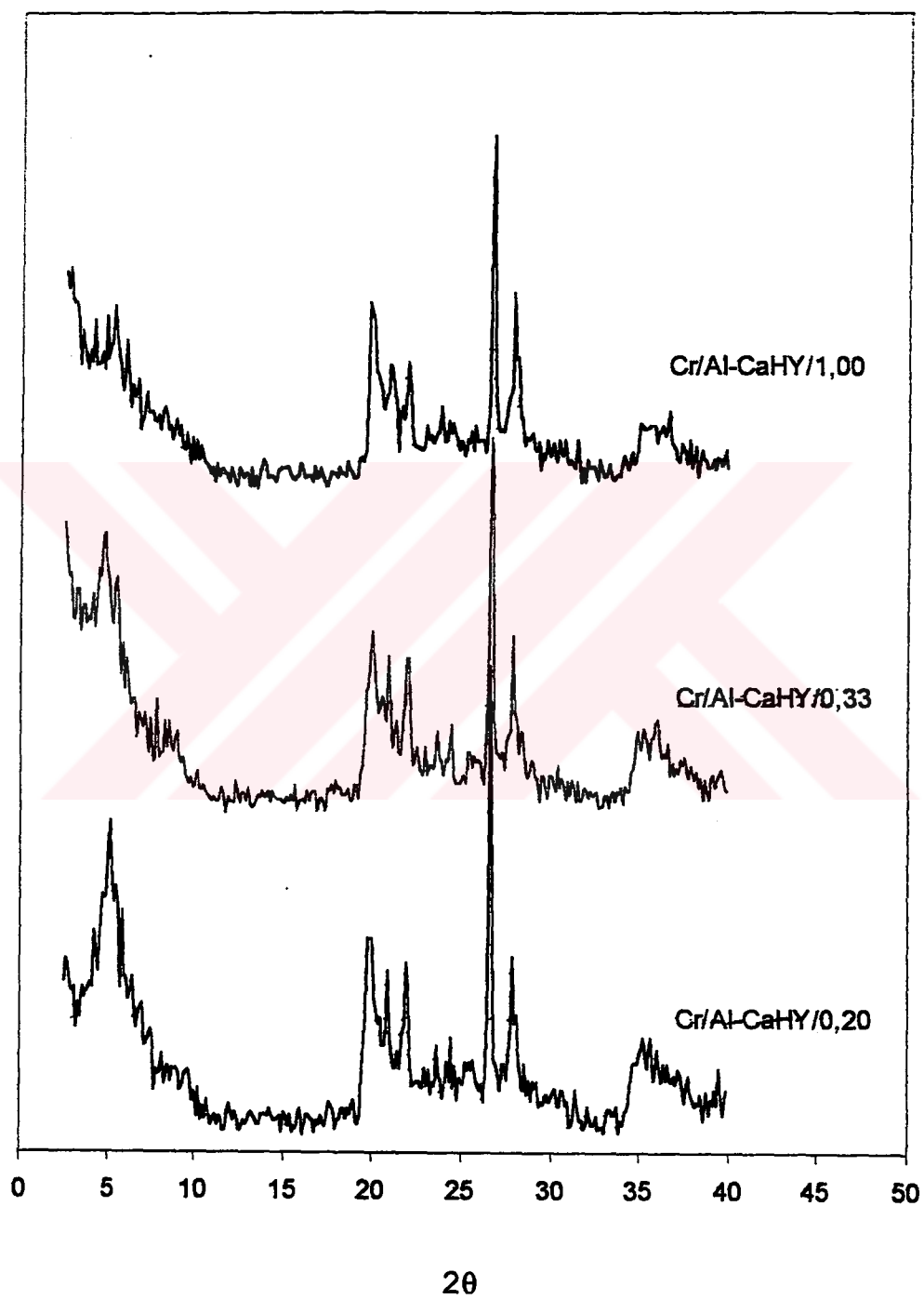
Cr/Al oranı 0,2; 0,33 ve 1,0 olan CrAl-tabakalı kil ürünlerinde (Cr/Al-CaHY/0,2; Cr/Al-CaHY/0,33 ve Cr/Al-CaHY/1,0) katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 17,97 Å ve 204 m²/g, 18,0 Å ve

189 m²/g, 17,26 Å ve 112 m²/g mertebelerinde gözlenmiştir (Çizelge 4.16). Cr/Al oranının artmasına bağlı olarak katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerlerinde genel olarak azalma meydana gelmiştir. Bu ürünlerin X-ışını kırınım desenleri (Şekil 4.32) incelendiğinde Cr/Al oranı arttıkça pik şiddetinde de azalma görülmektedir. Krom tabakalı killerin X-ışını kırınım desenlerinin kalitesinin zayıf olduğu Clearfield et al., (1996) tarafından bildirilmiştir. Krom tabakalı killerin amonyak ile kalsine edildiğinde 625°C sıcaklığa kadar dayanıklı olduğu Lopez et al., (1993) tarafından belirtilmiştir. Cr/Al oranı 1,0 olan kalsiyum ön doyurmalı HY ve HB kil minerali ürünlerinde (Cr/Al-CaHY/1,0 ve Cr/Al-CaHB/1,0) katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 17,26 Å ve 112 m²/g, 17,16 Å ve 220 m²/g olarak gözlenmiştir (Çizelge 4.16 ve Şekil 4.33.a). Aynı üretim koşullarında üretilmesine rağmen BET yüzey alan değerlerindeki farklılık yapı malzemesi olarak kullanılan kil minerallerinin K.Y.K. değerlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu ürünlerin 300°C sıcaklıktaki X-ışını kırınım desenleri (Şekil 4.33.a) incelendiği zaman yüzey alan değerlerinde görülen farklılığın pik şiddetlerine de yansıdığı ve kalsiyum ön doyurmalı HB kil minerali ürünün 001 düzlemindeki pik şiddetinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı Cr/Al oranına sahip CrAl-tabakalı ürünlerin farklı yüzey alan değerlerine sahip olması daha öncede belirtildiği gibi tabakalı kil üretiminde kil çeşidinin tabakalı kilin kalitesini etkileyen parametrelerden biri olduğunu doğrulamaktadır. Cr/Al oranı 1,0 olan kalsiyum ön doyurmalı HB kil minerali ürününde 500°C sıcaklıktan sonra 001 düzlemindeki pik şiddetinde azalma ve genişleme görülmüştür. Ancak sıcaklık artışına bağlı olarak BET yüzey alan değerinde % 10'luk bir azalma meydana gelmiştir. Sıcaklık artışı ile BET yüzey alan değerinde azalmanın çok az olmasına rağmen X-ışını kırınım desenlerinde 001 düzlemindeki pik şiddetinin azalması krom tabakalı killerin X-ışını kırınım desen kalitesinin zayıf olmasına bağlı olarak açıklanabilir.

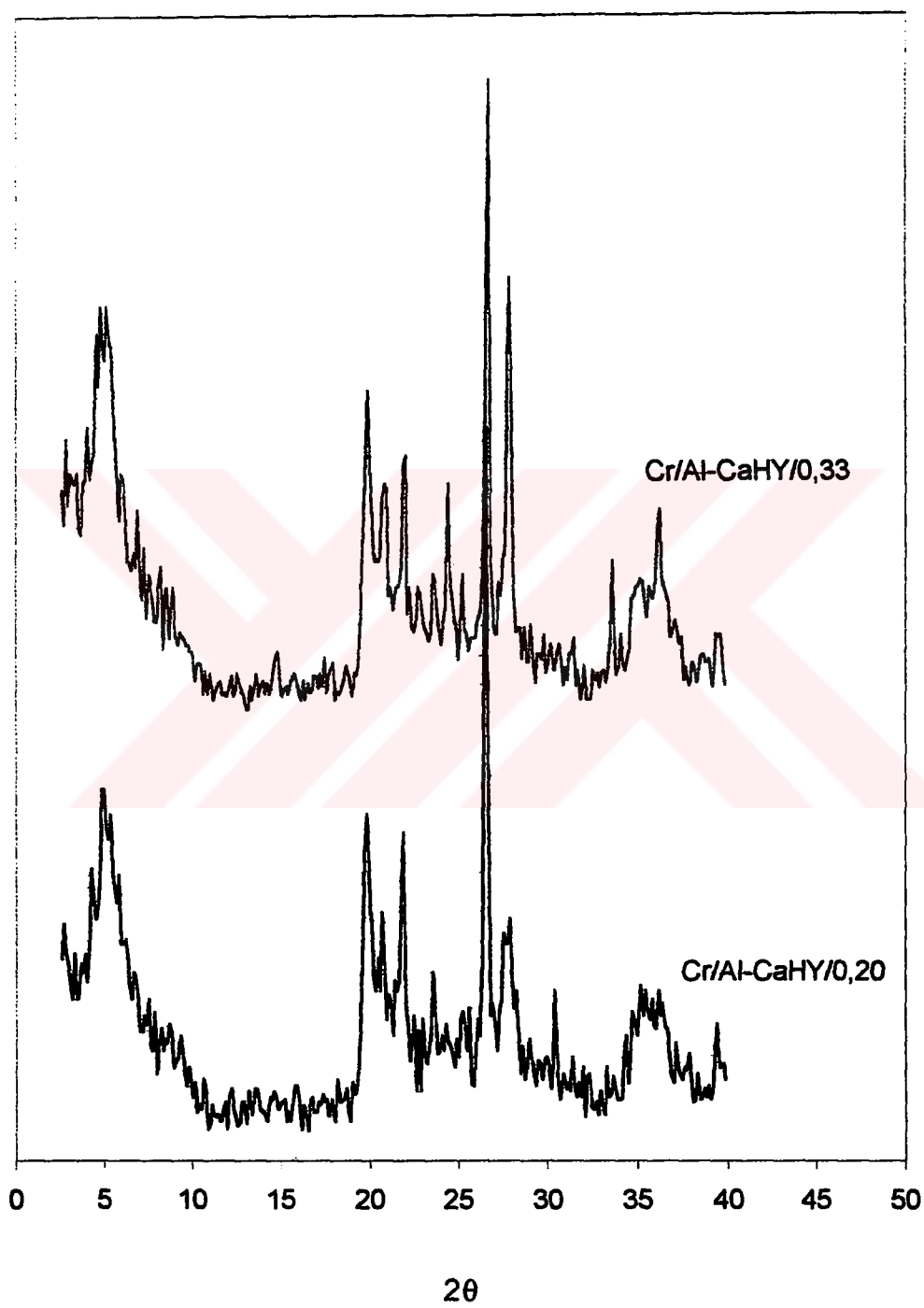
Bu araştırmada CrAl-tabakalı kil ürünleri için elde edilen sonuçlar Zhao et al. (1995) tarafından aynı yöntem ile üretilen ve aynı Cr/Al oranına sahip

krom-alüminyum-tabakalı kil ürünleri için elde edilen sonuçlar ile uyum içindedir. Zhao ve arkadaşları Cr/Al oranı 0,2 olan CrAl-tabakalı kil için 120°C, 300°C ve 500°C sıcaklıklarda sırasıyla 19,1 Å, 18,7 Å ve 18,3 Å mertebelerinde katmanlar arası uzaklık değerleri ile 120°C sıcaklıkta 271 m²/g BET yüzey alan değeri elde etmişlerdir. Bu çalışmada ise aynı Cr/Al oranına sahip CrAl-tabakalı kil için 300°C ve 500°C sıcaklıklarda katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerleri sırasıyla 17,97 Å ve 204 m²/g, 17,51 Å ve 178 m²/g mertebelerinde gözlenmiştir.

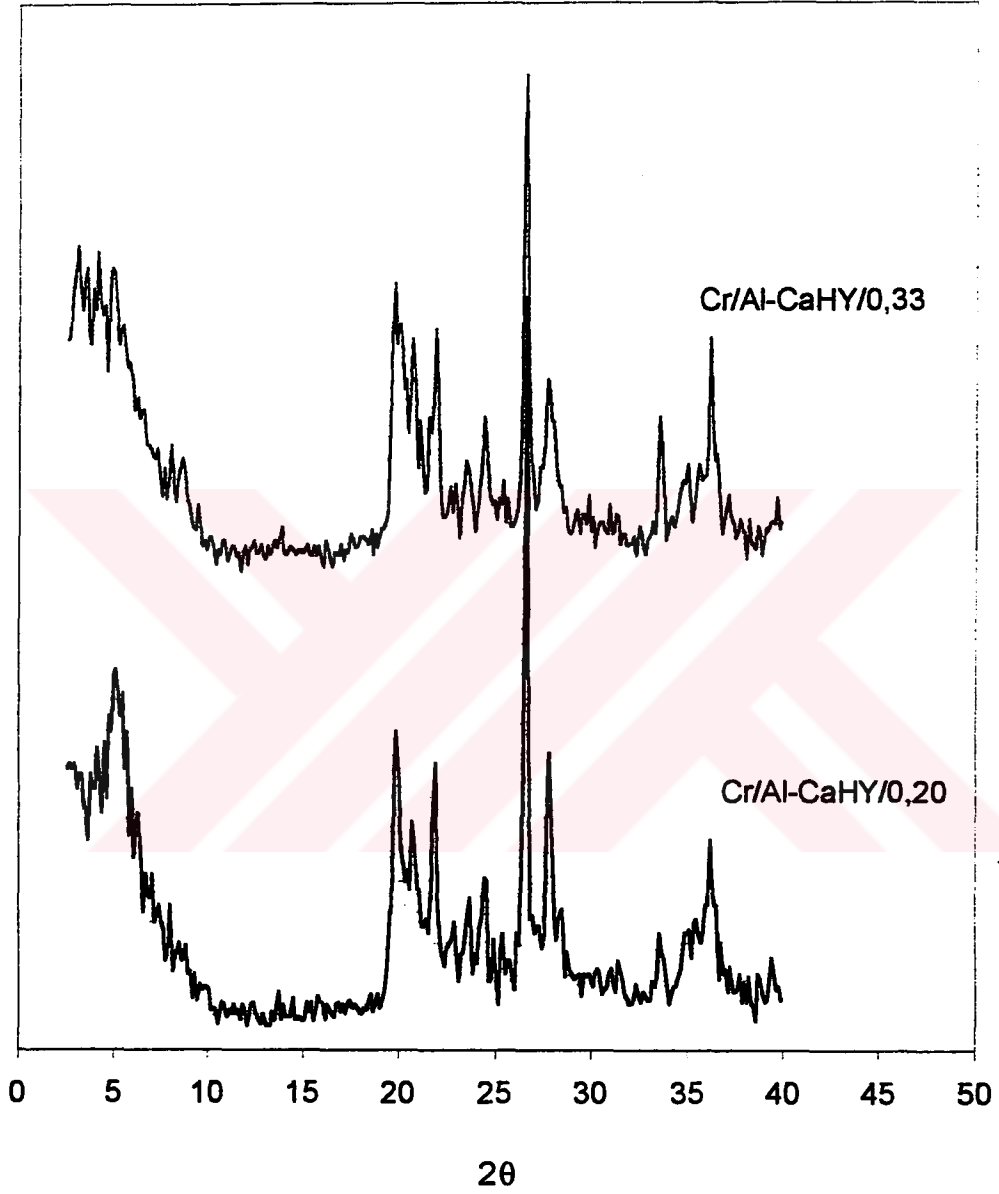
CrAl-tabakalı killeri için elde edilen sonuçlar, Al-tabakalı killeri için elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında katman açıcı hazırlanması aşamasında krom içeriğinin azalması (Cr/Al<1,0) ile elde edilen çözeltilerle üretilen CrAl-tabakalı killerin Al-tabakalı killere benzer davranış gösterdiği görülmektedir.



(a)



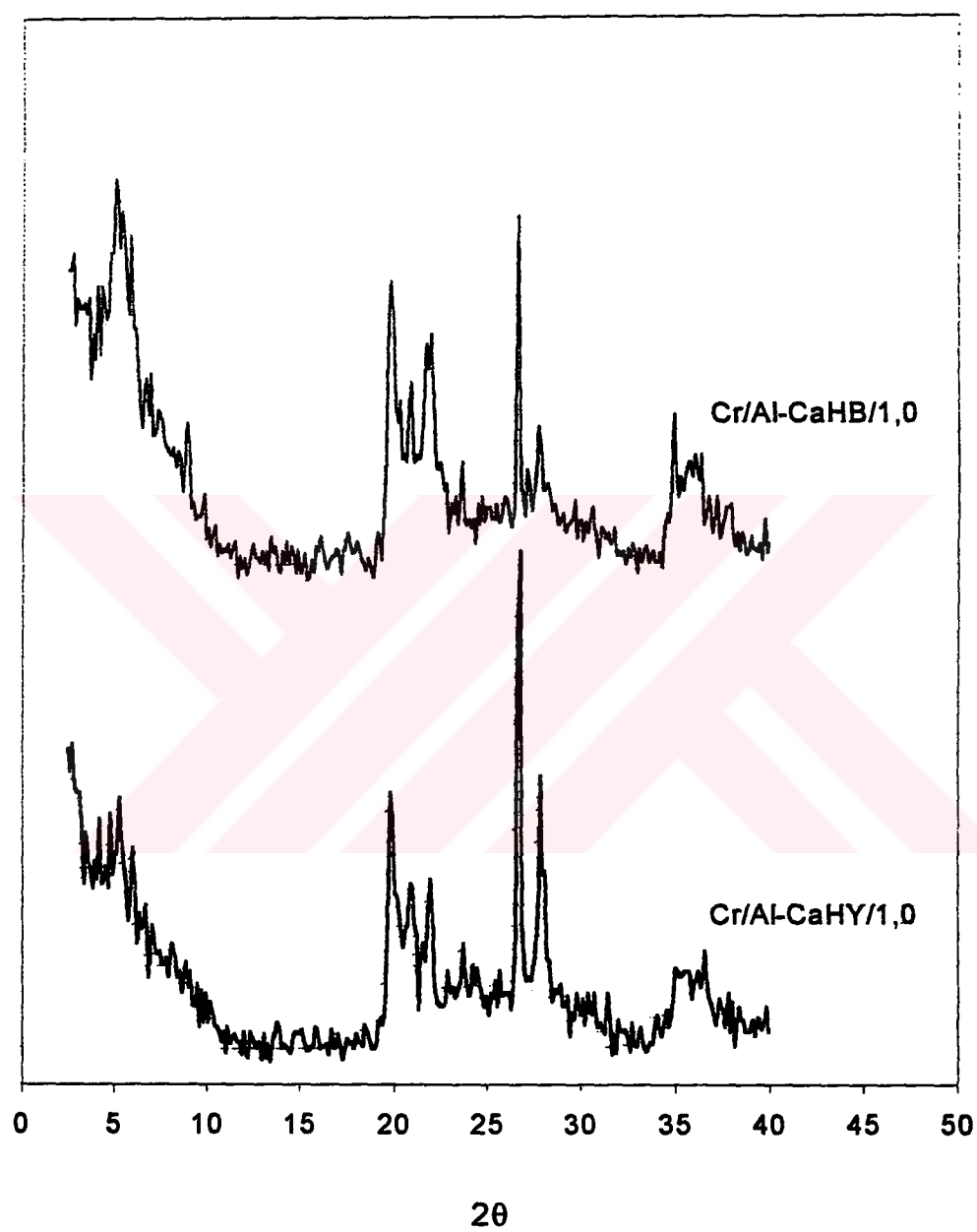
(b)



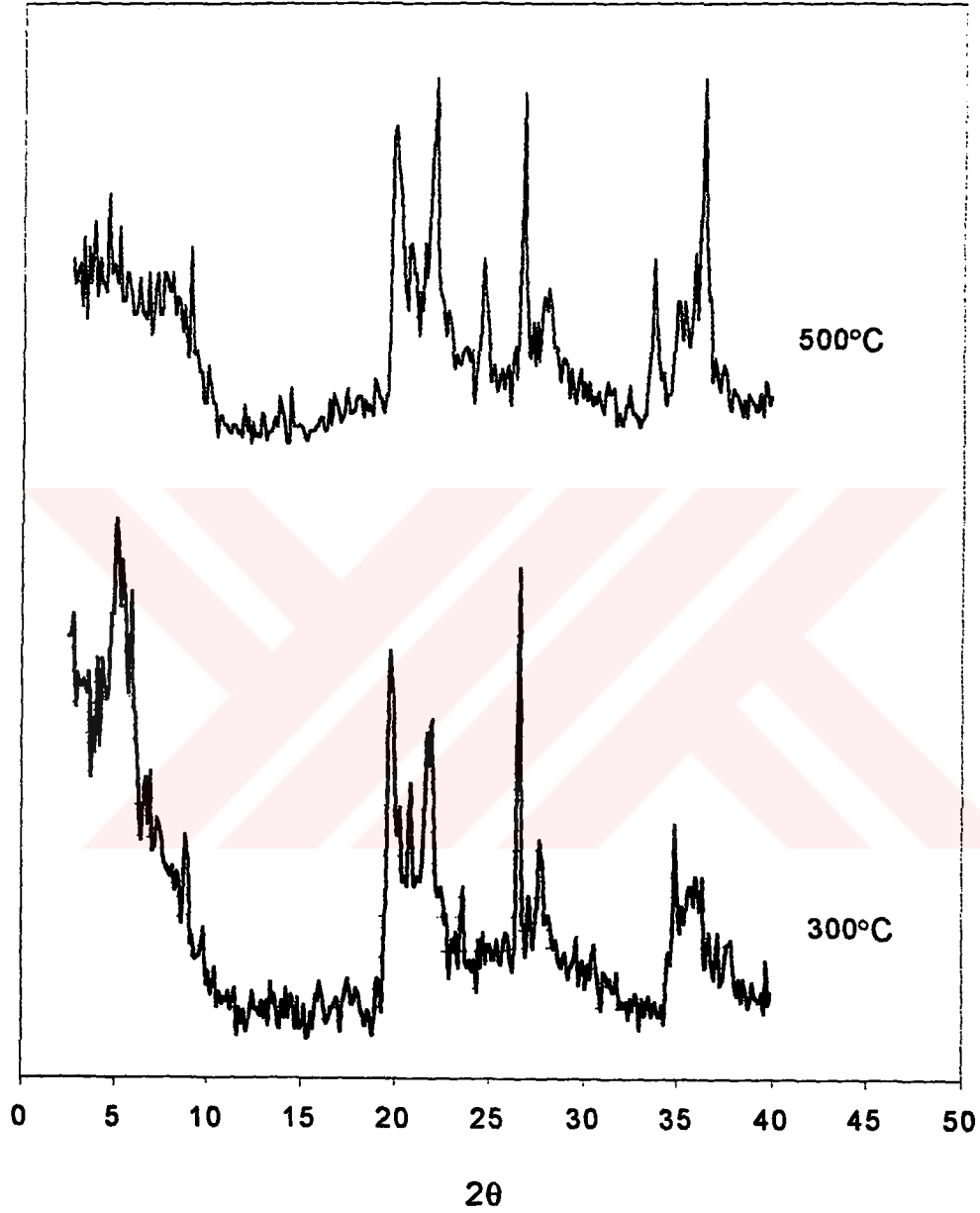
(c)

Şekil 4.32.' Değişik Cr/Al oranına sahip çözeltiler ile kalsiyum ön doyurma işlemi uygulanmış HY kil minerali kullanılarak üretilen ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen CrAl- tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem C)

a) 300°C b) 500°C c) 700°C



(a)



(b)

Şekil 4.33. Kalsiyum ön doyurmalı HY ve HB kil mineralleri kullanılarak Cr/Al oranı 1,0 olan CrAl-tabakalı killerin X-ışını kırınım desenleri (Yöntem C)

a) 300°C (Cr/Al-CaHY/1,0; Cr/Al-CaHB/1,0)

b) 300°C, 500°C (Cr/Al-CaHB/1,0)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Alüminyum ve krom-alüminyum katman açıcı metal kompleksleri kullanılarak Hançılı yöresi ve standart kil mineralleri ile tabakalı kil üretiminin gerçekleştirildiği bu çalışmada Hançılı yöresi bentonit minerallerinin tabakalı kil üretimi için uygun olduğu belirlenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Yapıya giren katman açıcı miktarının, yapı malzemesi, mineralin katyon yer değişim kapasitesi ve ön doyurma ile değişim gösterdiği gözlenmiştir.

Ön doyurmanın, katman deformasyonunu sınırladığı, katman açıcı elemanın yapıda düzenli dağılımını sağlamasından dolayı sıcaklık artışına karşı yapı kararlılığının korunmasına yol açtığı gözlenmiştir.

Ön doyurma süresinin arttırılması katmanlar arası uzaklık değerinin az miktarda, BET yüzey alan değerlerinin de önemli miktarda azalmasına yol açmıştır.

Kalsiyum ön doyurma işlemi ile katman açıcı elemanın kil katmanları arasında homojen dağılımı sağlanarak, yüksek yüzey alanlı ve ısı etkilerine karşı dayanıklı ürünler elde edilmiştir.

Sodyum ön doyurmanın kil yapısında çamurlaşmaya neden olması, iyon yer değişim derecesini ve katman açıcıların tabakalar arasında homojen dağılımını etkilemektedir. Sodyum ön doyurma ile ürünlerin mikro gözenekliliğinin sınırlandığı, kalsiyum ön doyurma işleminin bu sınırlamayı kaldırdığı gözlenmiştir.

Standart kil minerali ürünlerinde ön doyurma katman açıcının yapıya çok fazla miktarda alınmasına dolayısıyla katman açıcılar arası uzaklığın azalmasına yol açabildiği için BET yüzey alan değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Doyurma işlemi ile yapı kararlılığının korunduğu gözlenmiştir.

Al-tabakalı ürünlerin BET yüzey alan ve katmanlar arası uzaklık değerlerinin katman açıcı hazırlama ve katman açıcı-kil çözeltisi işlem şekli ile değiştiği gözlenmiştir.

Katman açıcı çözelti olgunlaştırma sıcaklığının artışı, katman açıcı kompleksin boyutunun artmasına, dolayısıyla katmanlar arası uzaklık değerinin artmasına yol açmıştır.

Baz/metal (OH/Al) oranının artışı ile katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerlerinde artış gözlenmiştir. Hidroliz derecesinin baz ilavesi ile arttırılması büyük boyutlu ve kararlı yapıya sahip katman açıcıların oluşmasına yol açmıştır. Kararlı yapıya sahip katman açıcı elde edilmesi ve bunların yapıda homojen dağılımının sağlanması ile yapı kararlılığının yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon ile de korunduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak Hançılı yöresi kil mineralleri ile yüksek sıcaklıkta kısa süreli olgunlaştırma süresine sahip katman açıcı çözeltiler üretim şartlarına bağlı olarak 15 Å-19 Å arasında değişen katmanlar arası uzaklık ve 259 m²/g mertebelerine ulaşan BET yüzey alan değerlerine sahip ve 700°C sıcaklığa kadar dayanıklı tabakalı ürünler vermiştir.

CrAl-tabakalı ürünlerde, Al/Cr oranının artması ile katmanlar arası uzaklık ve BET yüzey alan değerlerinde artış gözlenmiştir. CrAl-tabakalı ürünlerde, Al/Cr oranının artması ile ürünün sıcaklık etkilerine karşı dayanıklılığının da arttığı belirlenmiştir.

Bu araştırmanın sonuçlarına dayalı olarak ürün kalitesinin daha da iyileştirilmesi için aşağıdaki önerilerimiz yapılmıştır.

Tabakalı kil üretimi için yapı malzemesi olarak kullanılacak kil mineralinin iyice tanımlanarak uygun ön saflaştırma işlemlerinin yapılması önerilebilir.

Ön doyurma işlemi için sodyum ve kalsiyumun farklı bileşikleri kullanılabilir.

Elde edilen ürünlerin ısı kararlılığını arttırmak veya katalitik özelliklerini geliştirmek için değişik katman açıcılar kullanılarak üretim yapılabilir.

Katman açıcı olarak kullanılan çözeltinin kimyasını belirlemeye yönelik NMR veya spektroskopik yöntemler kullanılabilir.

Üretim şartlarına bağlı olarak değişik yüzey özelliklerine sahip ürünlerin gözenek dağılımı P/P_0 küçük değerlerinden 1,0'e yaklaşan değerler arasında adsorpsiyon deneyleri yürütülerek belirlenebilir. Ayrıca toplam gözeneklilik hakkında bilgi edinmek için civa porozimetresi deneyleri yapılabilir.

Elde edilen ürünlerdeki parçacıkların ve yığınların şekli ve boyutları hakkında bilgi sağlamak için HRTEM analizleri yapılabilir.

Üretilen ürünlerin TPD, TPR, IR analizleri yapılarak yüzey özellikleri belirlenebilir.

Alüminyum ve krom-alüminyum katman açıcılar ile üretilen tabakalı ürünlerin adsorbent ve katalizör olarak kullanımına yönelik çalışmalar yapılarak bu alanlardaki kullanılabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Akalan, İ., (1977), Toprak Bilgisi, **Ankara Üniversitesi Basımevi**, Ankara
- Altın, O., (1977), Removal of Heavy Metals in Wet Soil Matrics, Ph. D. Thesis, O.D.T.Ü.
- Bain, D.C. and Smith, B.F.L., (1992), Chemical Analysis, **Clay Mineralogy: Spesstroscopic and Chemical Determinative Methods**, Ed: Wilson, M.J., Chapman & Hall.
- Baksh, M.S.A. and Yang, R.T., 1991, Chromatographic separations by pillared clay, **Separation Science and Technology**, 26 (10&11), 1377-1399.
- Baksh, S.M., Kikkinides, E.S., Yang, R.T., 1992, Characterisation by physisorption of a new class microporous adsorbents: pillared clays, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 31, 2181-2189.
- Balcı, S., Gökçay, E., Akıncı, F., 1998, Değişik Metal Kompleksleri Kullanılarak Gözenek Yapısı İyileştirilmiş Kil Üretimi, Tübitak Raporu
- Bandosz, T. J., Jagiello, J. and Schwarz, J. A., 1997, Effect of mineral host on surface acidity of hydroxy-Cr intercalated clays, **Clays and Clay Minerals**, 45 (1), 110-113.
- Bekkum, H., Van Flarigen, E.M., Jansen, J.C., 1991, Introduction to Zeolite Science and Practice Studies In Surface Science And Catalysis, Elseveir, Newyork, Tokyo.
- Brindley, G. W. And Yamanaka, S., 1979, A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers, **American Minerologist**, 64, 830-835.
- Brindley, G.W. and Brown, G., 1980, Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-Ray Identification, **Minerology Society**, London.
- Brown, G., 1961, The X-Ray Identification and Crystals Structures of Clay Minerals, **Miner. Soc.**, London.

- Casal, B., Merino, J., Hitzky, E.R., Gutierrez, E. and Alvarez, A., 1997, Characterization, pillaring and catalytic properties of saponite from Vicálvaro, Madrid, Spain, **Clay Minerals**, 32, 41-54.
- Chen, J.P., Hausladen, M.C. and Yang, R.T., 1995, Delaminated Fe₂O₃-pillared clay: Its preparation, characterization and activities for selective catalytic reduction of NO by NH₃, **Journal of Catalysis**, 151, 135-146.
- Cheng, L.S., Yang, R.T. and Chen, N., 1996, Iron oxide and chromia supported on titania-pillared clay for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia, **Journal of catalysis**, 164, 70-81.
- Clearfield, A., 1996, Preparation of pillared clays and their catalytic properties, Chemistry Department Texas A&M university College Station.
- Clearfield, A., Kuchenmeister, M., Wang, J., Wade, K., 1991, New porous materials from layered compounds, studies in surface science and catalysis, **Zeolite Chemistry and Catalysis**, ed: Jacobs, P. A., Jaeger, N.I., Kubelkova, K., Wichterlova, B., Elsevier Science, Amsterdam, 69, 485-497.
- Doff, D. H., Gangas, N. H. J., Allan, J. E. M. And Coey, J. M. D., 1988, Preparation and characterization of iron oxide pillared montmorillonite, **Clay Minerals**, 23, 367-377.
- DPT, 1996, VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Cilt-2, Diğer Endüstri Mineralleri, Ankara
- Edward, G. Rightor, Tzou, M.S. and Pinnavaia, T.J., 1991, Iron oxide pillared clay with large gallery height synthesis properties as a Fischer-Tropsch catalyst, **Journal Of Catalysis**, 130, 29-40.
- Figueras, F., 1988, Pillared clays as catalysts, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 30 (3), 457-499.
- Gökçay, E., 1999, Kontrollü gözenek yapısına sahip tabakalı kil üretimi, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Greg, J. And Sing K.S.W., 1982, Adsorption surface area and porosity, **Academic Press**, London, Newyork.
- Grim, E.R., 1953, Clay Minerology, **Mc Graw-Hill Book Comp.**, Newyork,
- Guiu, G. and Grange, P., 1997, Tantalum pillared montmorillonite, II. Acidic and catalytic properties, **Journal of Catalysis**, 168, 463-470.
- Han, Y. S., Yamanaka, S., Choy, J. H., 1999, Acidic and hydrophobic clays pillared with mixed metal oxide nano-sols, **Journal of Solid State Chemistry**, 144, 45-52.
- Helmy, A.K., Ferreiro, E.A. and de Buseti, S.G., 1994, Cation exchange capacity and condition of zero charge of hydroxy-Al montmorillonite, **Clays and Clay Minerals**, 42 (4), 444-450.
- Hsu, P. H., 1997, Effect of temperature on the degradation of Al_{13} complex, **Clays and Clay Minerals**, 45 (2), 286-289.
- Kaloidas, V., Koufopoulos, C.A., Gangas, N.H., Papayannakos, N.G., 1995, Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level, **Microporous Materials**, 5, 97-106.
- Lee, W.Y., Raythatha, R.H. and Tatarchuk, B.J., 1989, Pillared-clay catalysts containing mixed-metal complexes, I. Preparation and characterization, **Journal Of Catalysis**, 115, 159-179.
- Li, L., Liu, X., Ge, Y., Xu, R., Rocha, J. And Klinowski, J., 1993, Structural studies of pillared saponite, **J. Phys. Chem.**, 97, 10389-10393.
- Logan, M. B., Howe, R. F., 1992, Carbonyl complexes in pillared clays, **Journal of Molecular Catalysis**, 74, 285-292.
- Long, R.Q. and Yang, R.T., 1999, Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Fe^{3+} -exchanged TiO_2 -pillared clay catalysts, **Journal of catalysis**, 186, 254-268.

- Lopez, A.J., Rodriguez, J.M., Pastor, P.O., Torres, P.M. and Castellon, E.R., 1993, Pillared clays prepared from the reaction of chromium acetate with montmorillonite, **Clays and Clay Minerals**, 41(3), 328-334.
- Lou, G. and Huang, P.M., 1993, Silication of hydroxy-Al interlayers in smectite, **Clays and Clay Minerals**, 41(1), 38-44.
- Malla, P.B. and Komarneni, S., 1993, Properties and characterization of Al_2O_3 and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ pillared saponite, **Clays and Clay Minerals**, 41(4), 472-483.
- Mishael, Y.G., Rytwo, G., Nir, S., Crespin, M., Bergaya, F.A. and Damme, H.V., 1999, Interactions of monovalent organic cations with pillared clays, **Journal of Colloid and Interface Science**, 209, 123-128.
- Moreno, S., Kou, R.S. and Poncelet, G., 1996, Hydroconversion of heptane over Pt/Al-pillared montmorillonites and saponites, **Journal of Catalysis**, 162, 198-208.
- Moreno, S., Kou, S., Molina, R. and Poncelet, G., 1999, Al-, AlZr- and Zr-pillared montmorillonites and saponites: Preparation, characterization and catalytic activity in heptane hydroconversion, **Journal of catalysis**, 182, 174-185.
- Newman, A.C.D. (Ed.), 1978, Chemistry of Clays and Clay Minerals, **Min. Soc.**, London
- Newman, A.C.D. (Ed.), 1987, Chemistry of Clays and Clay Minerals, Monograph 6, **Mineralogical Society**, Longman, London
- Occelli, M.L. and Tindwa, R.M., 1983, Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars, **Clays and Clay Minerals**, 31 (1), 22-28.
- Occelli, M.L., Stencel, J.M. And Suib, S.L., 1991, Spectroscopic characterization of some iron-containing pillared clays, **Journal of Molecular Catalysis**, 64, 221-236.
- Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M., Kaptan, H., 1995, Toprak Bilimi, Ç.Ü. Ziraat

Fakültesi Genel Yayını, 73, Adana

- Palinko, I., Kiricsi, I., Tasi, Gy. And Varga, K., 1993, Thermal behaviour of montmorillonite pillared with different metal oxides, **Journal Of Thermal Analysis**, 39, 197-205.
- Palinko, I., Molnar, A., Nagy, B. J., Bertrand, J. C., Lazar, K., 1997, Mixed-metal pillared layer clays and their pillaring precursors, **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, 93 (8), 1591-1599.
- Pinnavaia, J. T., Landau, S. D., Tzou, M. S. and Johnson, D. I., 1985, Layer cross-linking in pillared clays, **J. Am. Chem. Soc.**, 107, 7222-7224.
- Pinnavaia, J. T., Tzou, M. S. And Landau, S. D., 1985, New chromia pillared clay catalysts, **J. Am. Chem. Soc.**, 107, 4783-4785.
- Plee, D., Gatineau, L. and Fripiat, J. J., 1987, Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution, **Clays and Clay Minerals**, 35 (2), 81-88.
- Sterte, j., 1986, Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite, **Clays and Clay Minerals**, 34 (6), 658-664.
- Stünzi, H. And Marty, W., 1983, Early stages of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution. 1. Characterization of tetrameric species, **Inorg. Chem.**, 22, 2145-2150.
- Suzuki, K., Horio, M. And Mori, T., 1988, Preparation of alumina -pillared montmorillonite with desired pillar population, **Mat. Res. Bull.**, 23, 1711-1718.
- Sychev, M., de Beer, V.H.J., Kodentsov, A., van Oers, E. M. and van Santent, R.A., 1997, Chromia- and chromium sulfide-pillared clays: Preparation, characterization and catalytic activity for thiophene hydrodesulfurization, **Journal of catalysis**, 168, 245-254.
- Vercauteren, S., Luyten, J., Leysen, R., Vansat E.F., 1996, Synthesis and characterization of pillared clay membrane, **Journal of Membrane Science**, 119, 161-168.

- Vicente, M.A., Suarez, M., Bañares-Muñoz, M.A. and Pozas, J.M.M., 1998, Reduction of Fe(III) in a high-iron saponite. Pillaring of the reduced samples with Al₁₃ oligomers, **Clay Minerals**, 33, 213-220.
- Yang, R.T., Chen, J.P., Kikkinides, E.S. and Cheng, L.S., 1992, Pillared clays as superior catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 31, 1440-1445.
- Zhao, D., Wang, G., Yang, Y., Guo, X., Wang, Q. and Ren, J., 1993, Preparation and characterization of hydroxy-FeAl pillared clays, **Clays and Clay Minerals**, 41 (3), 317-327.
- Zhao, D., Yang, Y. and Guo X., 1995, Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared clays, **Zeolites**, 15, 58-66.
- Zhao, D., Yang, Y. and Guo, X., 1992, Preparation and characterization of hydroxysilicoaluminum pillared clays, **Inorganic Chemistry**, 31 (23), 29, 4727-4732.
- Zhao, D., Yang, Y., Guo, X., 1993, Preparation and characterization of lanthanum-doped pillared clays, **Mat. Res. Bull.**, 28, 939-949.
- Zheng, L., Hao, Y., Tao, L. and Zhang, Y., 1992, MAS n.m.r. and i.r. studies of pillared clays, **Zeolites**, 12, 374-379.
- Zubkov, S. A., Kustov, L. M., Kazansky, V. B., Fetter, G., Tichit, D. and Figueras, F., 1994, Study of the nature of acid sites of montmorillonites pillared with aluminium and oligosilsesquioxane complex cations. I. Brönsted acidity, **Clays and Clay Minerals**, 42 (4), 421-427.

A large, stylized pink 'X' graphic that serves as a background for the word 'EKLER'. The 'X' is composed of several parallel diagonal lines, creating a sense of depth and movement.

EKLER

EK-1

He-HAVA PİKNOMETRESİ İLE KATI YOĞUNLUK TAYİNİ

Çalışmada kullanılan kil numunelerinin katı yoğunlukları helyum yer değiştirme prensibine göre çalışan "1305 Model Micromeritics He-Hava Piknometresi" kullanılarak belirlenmiştir. Katı yoğunluk ölçümleri için numuneler 300°C sıcaklıkta 1,5 saat kalsine edilmiştir. Ölçüm sonuçlarından yararlanılarak numunelerin katı hacmi aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V_{numune} = V_{hücre} - \frac{V_{artır}}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)}$$

$$V_{hücre} = \frac{V_{kal} \times P_1^* - P_2^*}{P_1^* - P_2^*} - \frac{P_2^*}{P_2^0} \times (P_1^0 - P_2^0)$$

$$V_{artış} = V_{hücre} \frac{P_1^0 - P_2^0}{P_2^0}$$

Burada;

$V_{hücre}$: Numune kabının hacmi

V_{kal} : Kalibrasyon için kullanılan bilyenin hacmi (2,4250 cm³)

V_{numune} : Numunenin hacmi (gözenek hacmi hariç)

P_1 : Numune ölçümü yapıldığındaki gazın giriş basıncı (psia)

P_2 : Numune ölçümü yapıldığındaki gazın çıkış basıncı (psia)

P_1^0 : Numune kabı boş iken gazın giriş basıncı (psia)

P_2^0 : Numune kabı boş iken gazın çıkış basıncı (psia)

P_1^* : Numune kabında kalibrasyon yapılan bilye varken gazın giriş basıncı (psia)

P_2^* : Numune kabında kalibrasyon yapılan bilye varken gazın çıkış basıncı (psia)

Ölçüm sonuçları kullanılarak katı hacmi belirlendikten sonra, katı yoğunluk

$$\rho_{numune} = \frac{m_{numune}}{V_{numune}}$$

eşitliğinden yararlanılarak g/cm^3 olarak hesaplanır.

EK-2

BET YÜZEY ALAN ÖLÇÜM YÖNTEMİ

Çalışmada kullanılan kil numunelerinin ve ürünlerin yüzey alan ölçümleri "Quantachrome Monosorb Direct Surface Area Analyzer" cihazı yardımıyla yapılmıştır. Numuneler analiz edilmeden önce değişik sıcaklıklarda 1,5 saat kalsine edilmiştir. Ölçüm için % 30 azot ve % 70 helyum içeren gaz karışımı kullanılmıştır. Azot tutulan gaz, helyum ise inert bir gaz olarak tutulan gazı taşıyıcı özelliği gösterir. Katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilmiştir. Kısaca BET Standart Yöntemi olarak bilinen bu yöntemin fiziksel temeli, katı yüzeyi üzerinde gaz adsorpsiyonudur. Modifiye edilmiş BET eşitliğinden faydalanılarak tek noktada yüzey alan belirlenir. Brunauer, Emmett ve Teller'in geliştirdiği izoterm, çok tabakalı tutunma için BET eşitliği olarak bilinir (Gregg and Sing, 1982) ve

$$\frac{1}{W\left(\frac{P}{P_0} - 1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \left(\frac{C-1}{W_m C}\right) \frac{P}{P_0}$$

şeklinde ifade edilir.

Burada;

Alan
P : Gaz karışımında bulunan, tutulan gazın kısmi basıncı

P₀ : Soğutma banyosu (sıvı azot) sıcaklığında tutulan gazın doymuş buhar denge basıncı

W : Verilen $\frac{P}{P_0}$ basıncında gazın ağırlığı

W_m : Tek tabaka tutunma için gerekli gaz ağırlığı

C :Tutulan gaz- tutan katı (adsorbate-adsorbent) arasındaki karşılıklı etkileşim enerjisinin fonksiyonu olan bir sabittir.

$(\frac{P}{P_0}-1)$ 'e karşı P/P_0 grafiğe geçirildiğinde eğimi $\frac{C-1}{W_m C}$ ve kayması $\frac{1}{W_m C}$ olan düz bir doğru elde edilir. Gözenekli malzemeler için C'nin sonsuza gittiği varsayılarak

$$\frac{1}{W(\frac{P}{P_0}-1)} = \frac{C-1}{WC} \frac{P}{P_0}$$

şeklinde ifade edilen bir denklem elde edilir.

$\frac{1}{W_m C}$ 'nin ihmal edildiği göz önünde bulundurularak yukarıdaki eşitlik

$$W_m = W(1 - \frac{P}{P_0})$$

şekline dönüşür. Bu eşitlikteki W yerine İdeal gaz denkleminde yararlanılarak ;

$$W = \frac{P_a V M}{R T_a}$$

İfadesi yazılır ve

$$W = \frac{P_a V M}{R T_a} (1 - \frac{P}{P_0})$$

şeklinde yeniden ifade edilir.

Burada;

- P_a : Ortam basıncı
 V : Gaz hacmi
 M : Gazın molekül ağırlığı
 R : İdeal gaz sabiti
 T_a : Ortam sıcaklığı

dır.

Bir tek tabakanın tutulması için gerekli olan yüzey alanı (S_t) aşağıdaki eşitlik ile verilebilir (Gregg et al., 1982)

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M}$$

Burada;

- S_t : Bir tek tabaka veya toplam numune yüzeyinde tutulan gazın yüzey alanı
 N : Avagadro sayısı
 A_{cs} : Tutulan gazın alanı

Tutulan gaz azot gazı olduğundan 295 K ve 1 atmosfer ortam basıncında azot için

$$A_{cs} = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ dir.}$$

S_t eşitliği bilinen değerler yerine koyularak

$$S_t = 4,03 \times V \times \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$$

şeklinde yeniden ifade edilir. $\frac{P}{P_0} = 0,3$ alınarak S_t eşitliği

$$S_t = 2,84 \times V$$

şeklinde sadeleştirilir.

S_t eşitliği tutulan her bir cm^3 gaz başına numunede $2,84 \text{ m}^2$ alan düştüğünü gösterir. Cihazın okuduğu yüzey alan değeri numune ağırlığına bölünerek

$$S_t = \frac{S_t}{m_{\text{numune}}}$$

numunenin yüzey alanı m^2/g olarak hesaplanır.

EK-3**KATYON YER DEĞİŞİM KAPASİTESİ TAYİNİ
(SODYUM İLE DOYURMA YÖNTEMİ)**

Bu yöntemin esası, toprağın değişim komplekslerindeki negatif yüklerin sodyum asetat (NaOAc) çözeltisindeki Na ile doyurulmasından ve çözelti fazlasının yıkanıp giderilmesinden sonra adsorbe edilmiş sodyum miktarını, nötr 1 N amonyum asetat (NH_4OAc) çözeltisindeki NH_4 ile yer değiştirerek belirlemektir. Sodyum miktarı Elvi 655 Model alev fotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

Kasyon yer değişim kapasitesinin sodyum doyurma yöntemi ile belirlenmesi aşağıdaki işlem basamakları ile gerçekleştirilmiştir.

- Sodyum asetat çözeltisi, 1N, pH=8,2: Analitik saflıkta 136 g sodyum asetat 1000 mL ölçü balonunda 850 mL saf suda çözünür. Çözeltinin pH'sı asetik asit (CH_3COOH) veya sodyum hidroksit çözeltileri ile 8,2'ye ayarlanır. Ölçü balonu saf su ile derecesine tamamlanır.
- Etil alkol, % 95'lik
- Amonyum asetat (NH_4OAc) çözeltisi, 1,0 N, pH=7,0: Analitik saflıkta 57 mL asetik asit içinde su bulunan 1000 mL'lik ölçü balonuna aktarılır ve üzerine 68 mL derişik amonyum hidroksit (NH_4OH) ilave edilir. Oda sıcaklığına soğuduktan sonra çözeltinin pH'ı asetik asit ve amonyum hidroksit çözeltisi kullanılarak 7,0'ye ayarlanır. Ölçü balonu saf su ile derecesine tamamlanır.
- Standart sodyum çözeltisi (500 ppm): Kurutulmuş ve desikatörde soğutulmuş analitik saflıkta 1,271 g NaCl 1000 mL'lik ölçü balonunda bir miktar 1 N NH_4OAc çözeltisinde çözünür. Aynı çözelti ile ölçü balonu derecesine tamamlanır.

- 105°C'de 1 gün kurutulan kil numunesinden 1 g tartılarak santrifuj tüpüne aktarılır.
-  zerine pH'ı 8,2 olan 1 N sodyum asetat  z ltisinden 33 ml ilave edilir ve 5 dakika çalkalanır ve 5 dakika 1000 rpm'de (devir/dakika) santrifüj edilir. Üst sıvı dışarı dökülür. Bu işlem dört kez yinelenir.
- Ortamdaki tuz fazlalıklarını gidermek için numune % 95'lik etil alkol  z ltisi ile yıkanır. Sodyum asetat  z ltisi ile doyrulan kil numunesi üzerine 33 ml % 95'lik etil alkol ilave edilir, çalkalanır ve berrak bir  z lti elde edilinceye kadar santrifüj edilir. Yıkama işlemi üst sıvının elektiriksel iletkenliği 40  mh/cm'den az oluncaya kadar yinelenir.
- Kil tarafından tutulan sodyum, 33 ml'lik kısımlar halinde 1 N amonyum asetat (pH= 7,0) ile 3 kez çalkalanır ve santrifüj edilir, üst sıvı bir balon jodede biriktirmek suretiyle geri alınır. Aynı  z lti ile 100 ml'ye tamamlanır.
-  z ltideki sodyum alev fotometresi ile tayin edilir.
- Belirlenen sodyum miktarı kullanılarak katyon yer değişim kapasitesi

$$K.Y.K. = \frac{C_{Na} \times 10}{m_{numune}}$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır ve meq/100 g kil şeklinde ifade edilir.

C_{Na} : Kalibrasyon eđrisinden belirlenen meq/L olarak sodyum miktarı

X-IŞINI KIRINIM DESENLERİ VE KATMANLAR ARASI UZAKLIĞIN BELİRLENMESİ

Bu yöntemde X-ışınlarının minerallerin kristal örgülerindeki kırınımdan yararlanılır. Kil minerallerinin X-Işını Kırınım Cihazı kullanılarak elde edilen kırınım desenlerinin yorumlanması, bu minerallerin 001 yansımalarına göre yapılmaktadır. Bu yansımalar, en iyi şekilde yönlendirilmiş hazırlamalardan elde edilen kırınım desenlerinde gözlenebildiği için X-Işını Kırınım analizi için yönlendirilmiş numuneler kullanılmıştır. Analiz için değişik sıcaklıklarda 1,5 saat kalsine edilen toz numunelerden bir miktar alınarak oluklu lamalar üzerine konulur. Bir başka lamla toz numunenin yüzeyi düzgün olacak biçimde oluğu doldurması sağlanır ve düzeltme lamı numune üzerinden birkaç kez geçirilerek numune yönlendirilir. Bu şekilde hazırlanan numunelerin üzerine monokromatik X ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansıması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır (Şekil-E.1).

Yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Bragg eşitliği)}$$

şeklinde ifade edilen bir bağıntı vardır (Brown, 1961).

Burada:

λ = kullanılan x ışınının dalga boyu (Å),

d = katmanlar arası uzaklık (Å),

θ = yansıma açısı

dır.

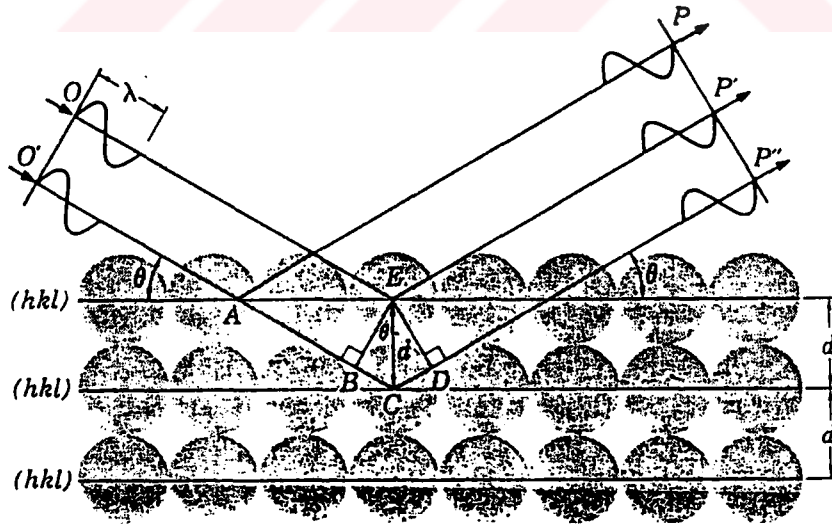
Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı olduğu için, kristal örgü “ d değerler serisi” ile karakterize edilir. Montmorillonit kil minarelinin $d_{(001)}$ serisi (ASTM kartı) Çizelge E.1’de verilmektedir.



Çizelge E.1. Montmorillonit kil mineralinin ASTM kartı

13-259

$\text{Na}_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide		13.6	100				
Montmorillonite-14A		4.47	18				
		3.34	10				
		3.23	10				
Rnd. CuKα λ 1.5418 Filter Ni d-sp		2.92	8				
Cut off Int. Diffractometer I/I _{cor.}		2.59	5	{			
Ref. Molloy, Kerr, <i>Am. Mineral.</i> , 46 583 (1961)		2.49					
Sys.	S.G.						
a	b	c	A	C			
α	β	γ	Z	mp			
Ref.							
D _x	D _m 2.50	SS/FOM					
α 1.545(6)	n _D 1.57(7)	ε _D 1.57(7)	Sign - 2V	Small			
Ref. Ibid.							
Color White, yellow or green O assigned because unindexed. Specimen from Polkville mine, Polkville, Mississippi, USA. Chemical analysis (wt. %): Al ₂ O ₃ 50.95, Al ₂ O ₃ 16.54, Fe ₂ O ₃ 1.36, FeO 0.26, MgO 4.65, CaO 2.26, Na ₂ O 0.17, K ₂ O 0.47, H ₂ O 23.29. Smectite group, dioctahedral subgroup.							



Şekil E.1. Kristal örgü düzlemlerine Bragg Eşitliği'nin uygulanması

ÖZGEÇMİŞ

Fatma TOMUL, 1962 yılında Muş'ta doğdu. İlk ve orta öğrenimini Muş'ta tamamladıktan sonra 1982 yılında Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi ve 1986 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans programına kaydoldu. Yüksek lisans programını 1991 yılında tamamladıktan sonra 1992 yılında doktora programına başladı. Halen Köy Hizmetleri Ankara Araştırma Enstitüsünde görev yapmaktadır.