

## THE PRODUCTION OF THE MICRO SILICA MONOLITHIC MATERIAL

Bahri ÖTEYAKA\*, Bülent YILMAZ\*\*, Ali UÇAR\*, İskender IŞIK\*\*, Ahmet AYDIN \*

\* Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği  
\*\* Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği  
byilmaz@dumlupinar.edu.tr

Geliş Tarihi: 01.05.2008 Kabul Tarihi: 25.02.2009

### ABSTRACT

In this study, the monolithic silica (micron size) is produced by the kaolin leaching method as alternative route to sol-gel method used in silica based aerogel production synthesis, as a porous materials has most important in industry. Kaolin was characterized by TG-DTA, XRD, FTIR and SEM. The results showed that kaolin was transformed to metakaolin at 800 °C. The type of acid, time and temperature during the production of the monolithic silica (micron size) are key factors associated with the reactive acids such as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl used in acid leaching method. Although, according to leaching efficiency, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> have better performance than HCl in terms of time and temperature, monolithic silica produced by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> has larger grain with high porosity than one produced by HCl, which indicates that HCl is better reactive than H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Key Words:** *Kaolin, monolithic material, metakaolin, leaching*

## MİKRO SİLİKA MONOLİTİK MALZEME ÜRETİMİ

### ÖZET

Bu çalışmada; Gözenekli malzeme olarak büyük bir endüstriyel öneme sahip, Silika bazlı aerogel üretiminde kullanılan sol-jel tekniğine alternatif olarak kaolenlerin asit liç'i ile mikro silika monolitik malzeme üretimi araştırılmıştır. Bu amaçla kaolenin özellikleri TG-DTA, XRD, FTIR ve SEM deneyleri ile incelenmiştir. Karakterizasyon sonuçlarına göre kaolen 800 °C sıcaklıkta metakaolen haline getirilmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl'in reaktif olarak kullanıldığı asit liçinde kullanılan asidin türüne bağlı olarak zaman ve sıcaklık mikro silika monolitik malzeme üretiminde etkili faktörler olarak belirlenmiştir. Liç verimine bağlı olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl'den zaman ve sıcaklık açısından daha iyi bir performans göstermesine rağmen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'den üretilen mikro silikalı malzemenin HCl den üretilene göre daha iri taneciklerden ve daha boşluklu yapılardan oluşması monolitik malzeme üretiminde HCl'nin daha uygun bir reaktif olabileceğini göstermektedir.

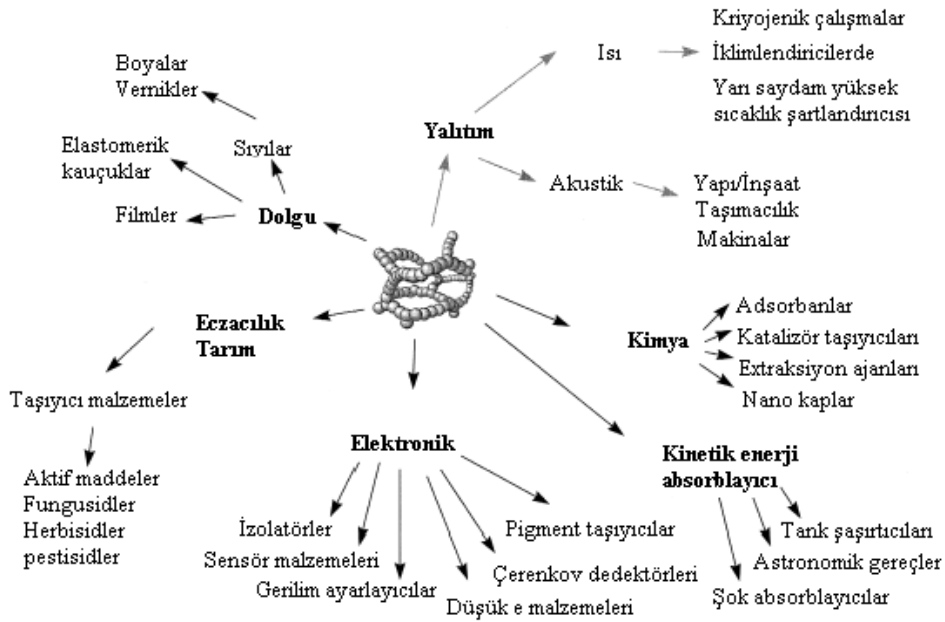
**Anahtar Kelimeler:** *Kaolen, monolitik malzeme, metakaolen, liç*

*Not: Bu çalışma Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerini Destekleme Başkanlığı tarafından desteklenen 2004-4 nolu proje olarak gerçekleştirilmiştir.*

### 1. GİRİŞ

Gözenekli malzemeler, çeşitli endüstrilerde geniş kullanım alanları nedeniyle üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı bir araştırma alanıdır. Bu malzemeler gerek üretim süreci gerekse kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle kapalı veya açık boşluklardan (por) oluşan maddelerdir ve gözenek boyutlarına göre mikro gözenekli (zeolit), mezo gözenekli (aerogel) ve makro gözenekli (opal) malzemeler olarak sınıflandırılırlar.

Gözenekli malzemelerin temel maddelerinden biri olan ve medeniyetin başlangıcından beri anahtar rol oynayan Silika (SiO<sub>2</sub>) yeryüzündeki magmatik ve metamorfik kayaçların çoğunlukla ana bileşenidir. Bugün silikadan doğadaki agat veya opal oluşumuna benzer bir metot olan sol-jel teknolojisi ile mikro gözenekli malzeme üretimi gerçekleştirilmektedir ve bu teknoloji ile üretilen aerogel endüstride oldukça geniş bir alanda kullanılmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1: Silika Aerojel ürünlerin uygulama alanları [1]

Aerojel üretiminde, oldukça pahalı bir başlangıç maddesi olan silikon alkoksitler,  $H_2SO_4$  gibi bir asitle reaksiyona sokularak önce yaş jel sonra bu jel kurutulularak aerojel üretilir [2-6]. Ancak pahalı hammaddelerle uzun ve zahmetli işlemler sol jel teknolojisinin mikro gözenekli malzeme üretimindeki ekonomikliğini sınırlandırmaktadır.

Mikro gözenekli malzeme üretiminde killerin alümina silikat yapısının asitlerle bozularak gözenek oluşturulması alternatif bir yol olabilir. Çünkü killere asitlerde çözünerek gözenek oluşturmada ve aynı zamanda alüminyum kaynağı olarak kullanılabilir [7-10]. Kil minerallerinden olan kaolenlerle yapılan çalışmalarda asitlerde çözünürlüğün asit tipi, konsantrasyonu, asit-kaolen oranı, sıcaklık ve işlem süresine bağlı olarak değiştiği raporlanmıştır [7-13]. Benzer şartlar altında yapılan deneyler, sülfürik asidin hidroklorik asitten daha fazla kaoliniti çözdüğünü göstermiştir. Ayrıca ısıl veya öğütme işlemleri ile amorflaştırılan kaolinitin asitlerle çözünürlüğü artmaktadır [7-10, 13], üstelik asit reaksiyonları sonucunda tetrahedral tabakalı silika orijinal yapısını korumaktadır [9-10].

Klasik bir cevher hazırlama metodu olan ve cevherin kimyasal reaktiflerle işlenmesi anlamına gelen “Liç prosesi”, kaolinit ve kuvars gibi endüstriyel hammaddelerin cam, kağıt ve seramik endüstrileri için istenen saflıkta üretilmesinde rol alan önemli bir kimyasal prosedir [14]. Bu proses, minerallerin organik ve inorganik asitlerle özütme işlemlerini kapsamaktadır [15]. Bu işlemlerde organik (oksalik, sitrik, askorbik) veya inorganik (hidroflorik, hidroklorik, sülfürik ve perklorik) asitler kullanılabilir. İnorganik asitlerin en önemli avantajı organik asitlere göre daha düşük maliyetli olmalarıdır [16]. Ancak, sülfürik ve hidroklorik asit gibi inorganik asitler, ürünün  $SO_4^{2-}$  ve  $Cl^-$  iyonları ile kirlenmesine neden olmakta ve bu durum liç işlemi sonrası ürünün iyi yıkanmasını gerektirmektedir.

Literatür sonuçlarından yola çıkılarak yapılan bu çalışmada kaolenin asitlerle liç işlemi ile mikro malzeme üretiminde alternatif olup olamayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla çalışmada kullanılan kaolenden ısıl proseslerle amorf kaolen (metakaolen) üretilerek, fiziksel, kimyasal, mineralojik, moleküler ve mikro yapısal olarak karakterizasyonu yapılacaktır. Kaolen liçinde ise asit’in tipi, işlem zamanı ve ortam sıcaklığı parametre olarak belirlenerek mikro malzeme üretimi için optimum parametreler tespit edilecektir.

## 2. MALZEME ve YÖNTEM

### 2.1. Malzeme

Bu çalışmada kullanılan kaolen 70 milyon ton toplam rezerve sahip Balıkesir ili (Türkiye) Sındırgı ilçesi Düvertepe bölgesinde bulunan kaolen sahalarından temin edilmiş ve deneylerde doğal (ham) ve ısıtılarak kullanılmıştır. Deneylerde kimyasal analiz saflığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck % 98) ve HCl (Merck, % 37) kullanılarak saf su ilavesi ile 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl çözeltileri hazırlanmıştır.

### 2.2. Yöntem

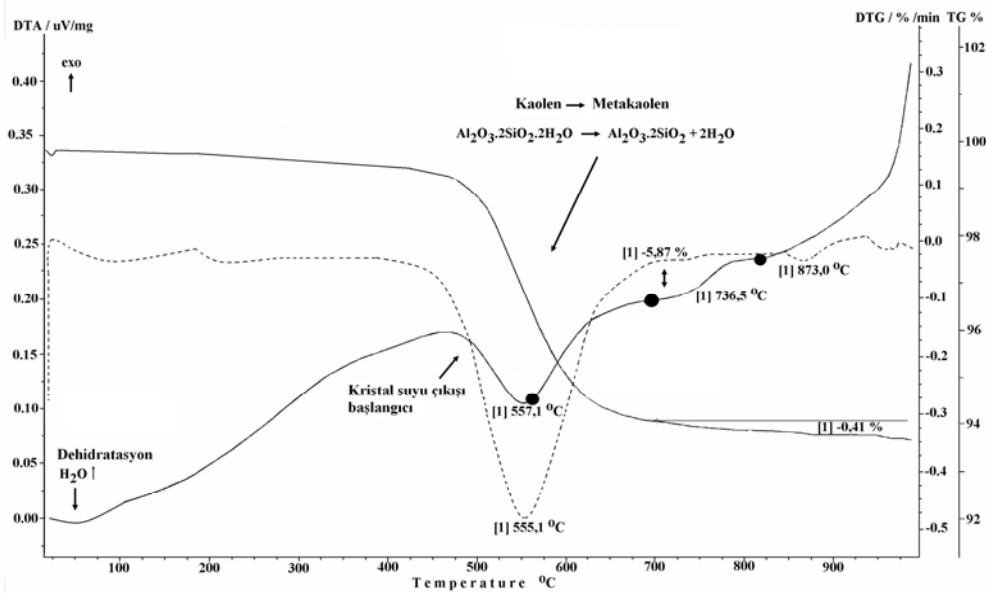
#### 2.2.1. Kaolenlerin karakterizasyonu ve ısıtma işlemleri

Kaolenlerin hazırlanması üç aşamada gerçekleşmiştir. Birinci aşamada kaolen, hava kurutmalı bir etüvde iki saat süreyle kurutulmuş daha sonra laboratuvar tipi bir bilyeli değirmende 30 dakika süre ile öğütülmüştür.

İkinci aşamada kaolenin ısıtma davranışlarını belirlemek için termal analizi yapılmıştır. Termal analiz deneyleri Netzch STA 409EP marka TG-DTA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler 20 °C/dk. ısıtma hızında platin kroze kullanılarak hava atmosferinde yapılmıştır (Şekil 2).

Kaolenin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak fiziksel özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla TG-DTA eğrisinden dehidroksilasyonun bittiği sıcaklık 560 °C, kütle değişiminin bittiği 700 °C ve metakaolenin oluştuğu 800 °C sıcaklıklar çalışma sıcaklığı olarak seçilmiştir.

Üçüncü aşamada termal analiz sonuçlarına göre kaolenin ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemleri Protherm marka PLF 150/S model proses kontrollü bir fırında 20 °C/dakika ısıtma hızında 560, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda 2 saat beklemek suretiyle hava atmosferinde yapılmıştır. Bu şekilde bir tanesi ham (doğal) diğerleri 3 farklı sıcaklıkta ısıtma işlemi üretilen 4 farklı kaolen örneği elde edilmiştir. Isıtma işlemi sonucu, granülleşmenin test sonuçlarına etkisini azaltmak amacıyla bütün örnekler laboratuvar tipi diskli bir değirmende ayrı ayrı 4 dakika daha öğütülerek örneklerin mineralojik analizleri, kimyasal, molekül yapısı, fiziksel ve mikro yapı testleri yapılmıştır.



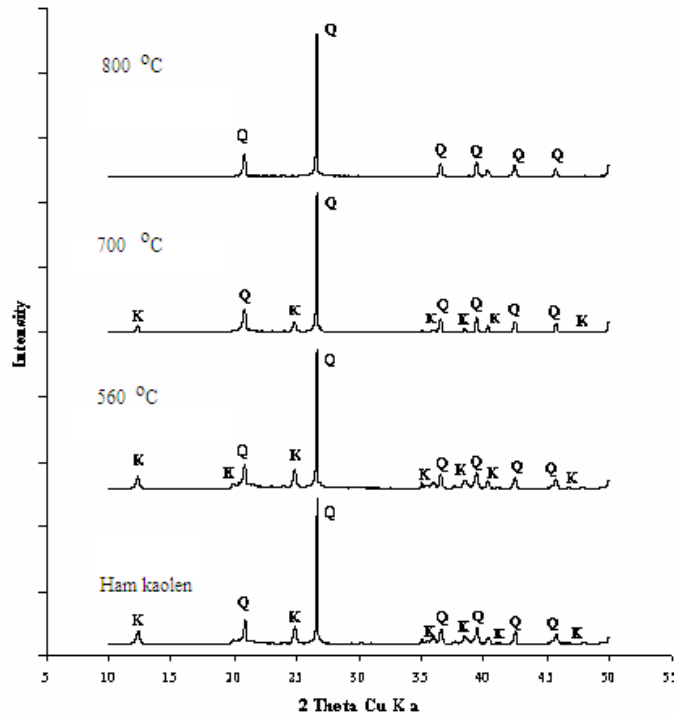
Şekil 2. Ham kaolenin Termal analizi (TG-DTA-DTG)

Kimyasal özellikler ARL marka 8680<sup>+</sup> model X ışınları spektrofotometresi (XRF) kullanılarak belirlenmiştir (Çizelge 1).

**Çizelge 1.** Ham ve ısıtılmış kaolenlerin kimyasal analizi (% kütle konsantrasyonu)

Bileşik	Ham kaolen	Isıtılmış kaolen		
		560 °C	700 °C	800 °C
SiO <sub>2</sub>	72,67	77,12	76,61	75,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,55	19,54	19,01	19,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,52	2,35	3,78	4,01
CaO	0,52	0,24	0,14	0,17
MgO	0,05	0,06	0,06	0,05
K <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,07	0,05	0,02
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,01	0,02
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	0,001	0,001	0,001
SO <sub>3</sub>	0,07	0,07	0,08	0,02
Cl <sup>-</sup>	0,02	0,03	0,03	0,01
L.O.I.	6,33	0,3	0,32	0,22

Mineralojik yapı, Rikagu Miniflex marka ZD13113 serisi XRD ile Cu K<sub>α</sub> (λ= 1,54 Å) ışınması kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3). Spektrumlar 2 theta açısı 10-50 arasında dakikada 1 derece tarama hızı ile elde edilmiştir. Örneklerin mineral bileşenleri Hanawalt metodu kullanılarak kalitatif olarak arama-eşleme yöntemi ile bulunmuştur.

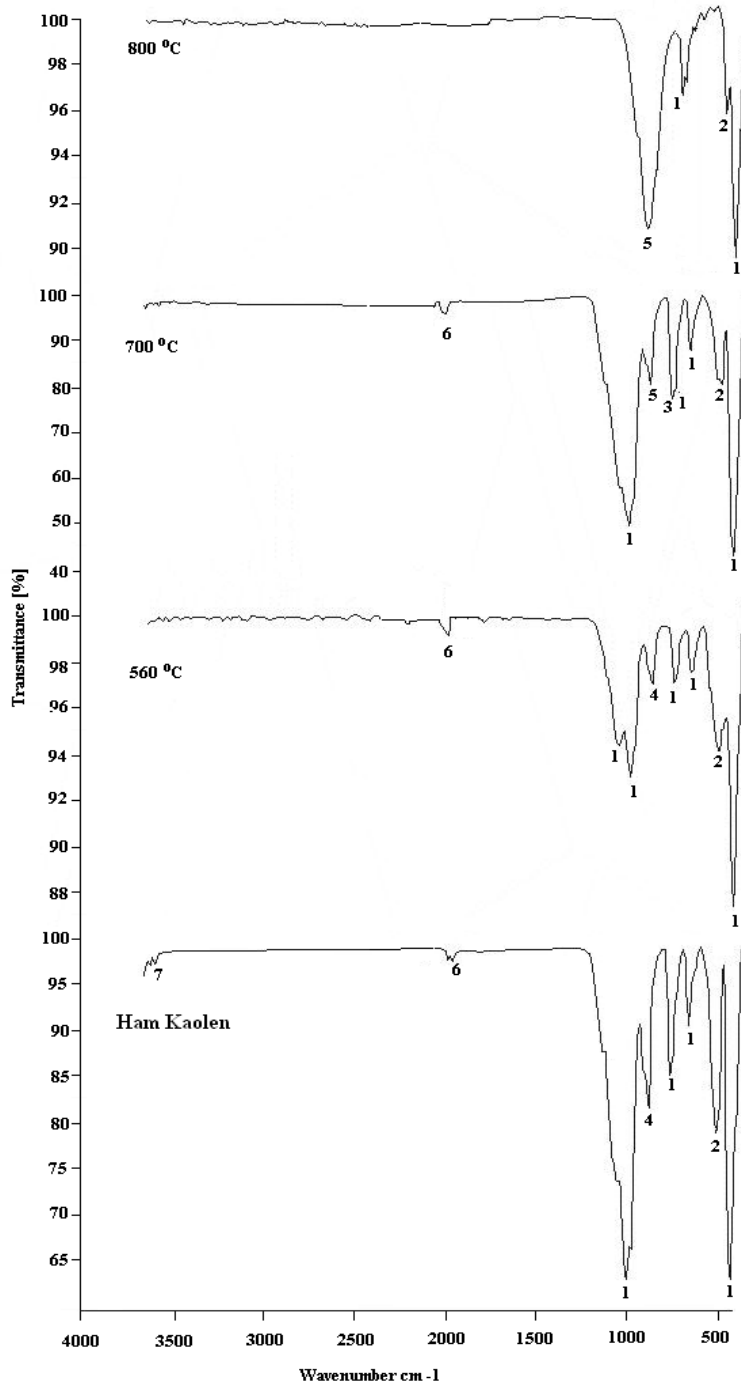


**Şekil 3.** Ham ve ısıtılmış kaolenlerin XRD analizi. Q: Kuvars (SiO<sub>2</sub>), K: Kaolinit (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>)

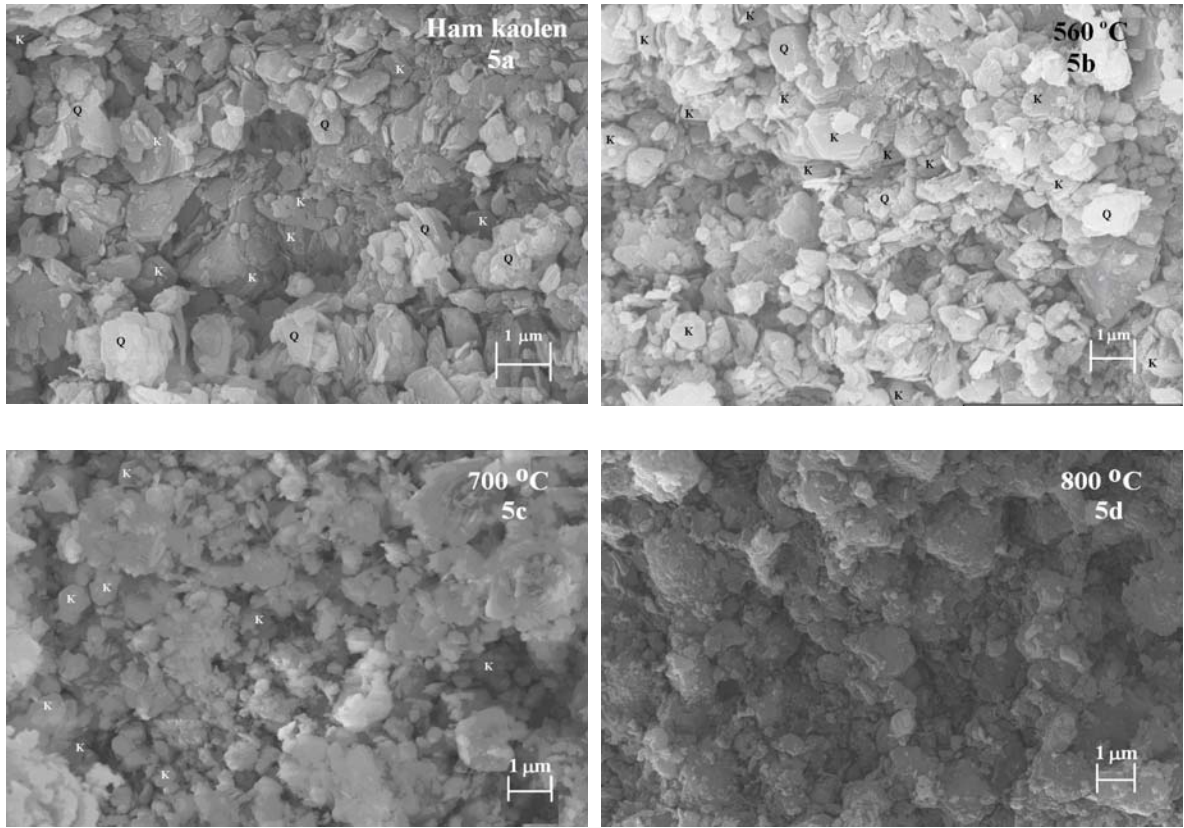
Yüzeylerin moleküler ve bağ yapısının belirlenmesi için kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri yapılmıştır. Bu analiz, Bruker marka Harrick MVP 2 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler KBr ile karıştırılarak toz halinde 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte ölçülmüştür (Şekil 4).

Yüzeylerin mikroyapısı Zeiss marka Supratm 50 Vp model değişken basınçlı analitik FESEM kullanılarak belirlenmiştir. (Şekil 5a-d)

Fiziksel özelliklerden özgül ağırlıklar, Air Comparison Picnometer Beckman marka 930 model cihaz, özgül yüzey alanı Tonindustrie Seger marka cihaz, % elek üstü değerleri ise Alpine Air Jet Sieves A marka 200 LS model cihazla 45, 90 ve 200 µm'lik elekler kullanılarak yapılmıştır (Çizelge 2).



**Şekil 4.** Ham ve ısıtılmış kaolenlerin FTIR analizi.  
1: Si-O, 2: Al-O-Si, 3: Si-O-Si, 4: Al-O-H, 5: Al-O-Al, 6: Si-H, 7: O-H



Şekil 5. a) Ham kaolen, b) 560 °C, c) 700 °C, d) 800 °C ısıtılmış kaolenin SEM fotoğrafı

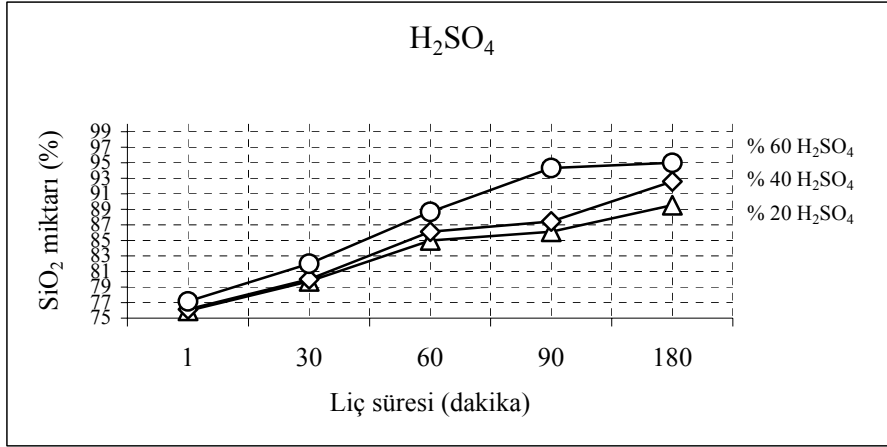
Çizelge 2. Ham ve ısıtılmış kaolenlerin fiziksel analizleri

Fiziksel Analizler		Ham kaolen	Isıtılmış kaolen		
			560 °C	700 °C	800 °C
Özgül ağırlık (gr/cm <sup>3</sup> )		2,60	2,62	2,58	2,57
Özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /gr)		10200	10840	9340	8100
Elekt üstü (%)	45 µm	56,9	23,2	30,8	32,1
	90 µm	27,4	7,4	16,2	22,1
	200 µm	16,1	0,4	2,0	2,1

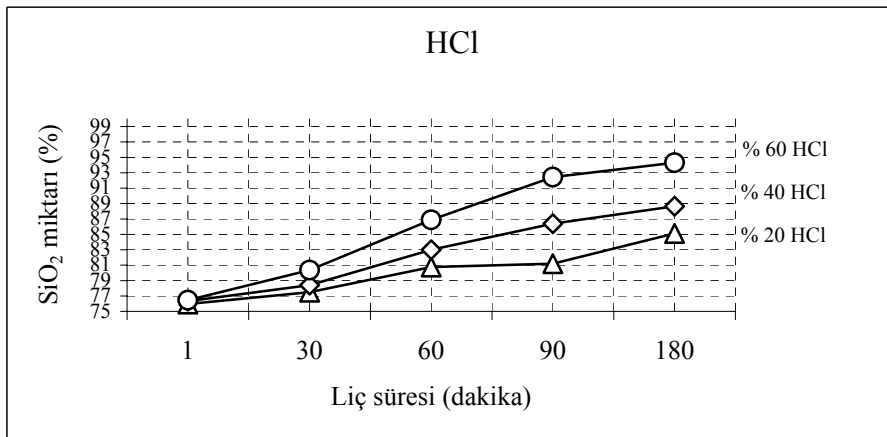
### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kaolenin ısıtılması ile üretilen metakaolenin asit liçi deneylerinin yapılmasında her deney için 800 °C da işlem görmüş kaolen (metakaolen), 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 M HCl ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bu deneylerde asit/katı madde oranının liç süresine ve sıcaklığına etkisinin incelenmesi amacıyla iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Her iki aşama deneyleri için 25 gr metakaolen numunesi alınarak üstüne ağırlıkça % 20, 40 ve 60 oranlarında asit içeren 250 mL liç çözeltisi ilave edilmiştir. Birinci aşamada asit ilave edilmiş numuneler 1, 30, 60, 90 ve 180 dakikalık sürelerle manyetik karıştırıcı ile karıştırmak sureti ile liç edilmiştir. İkinci aşamada ise asit ilave edilmiş numuneler, ortam sıcaklığı (22 °C), 60 ve 90 °C sıcaklık şartlarında manyetik karıştırıcı ile karıştırmak sureti ile liç yapılmıştır. Her iki aşamada yapılan deneyler sonucunda üretilen çözeltiler beyaz band filtre kağıdı ile filtre edilmiş ve her biri 5 kez saf su ile yıkandıktan sonra 105 °C da bir etüvde kurutulmuştur. Etüvden alınan kurutulmuş numunelerde % SiO<sub>2</sub> miktarını belirlemek için kimyasal (Şekil 6a-b ve 7a-b) ve fiziksel (özgül ağırlık ve özgül yüzey alanı) analizleri yapılmıştır (Çizelge 3). Yapılan kimyasal ve fiziksel analiz sonuçlarından kaolenin asit liçi işlemine sıcaklık ve zamanın etkisi net olarak görülmesi

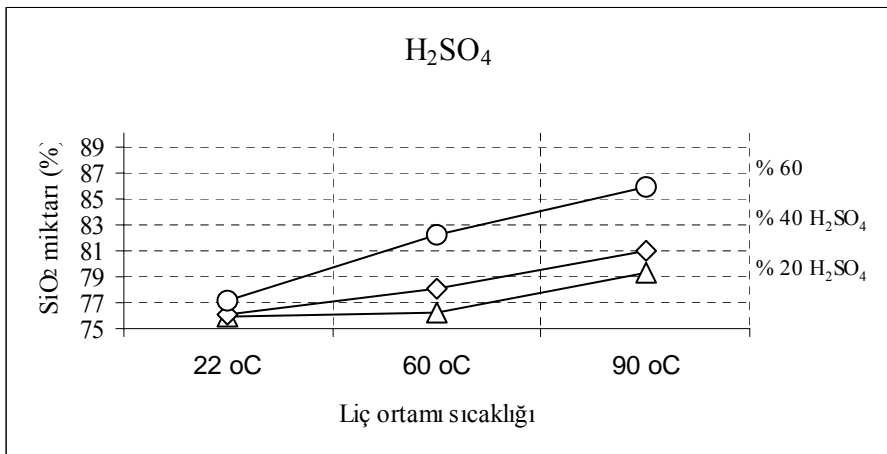
nedeniyle 90 °C sıcaklık ve % 60 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl oranında optimum liç süresi belirlenmesi çalışması yapılmıştır (Şekil 7c). Ayrıca optimizasyon deney sonuçlarından elde edilen her iki liç ürününe mikro yapı testleri yapılmıştır (Şekil 8a-b).



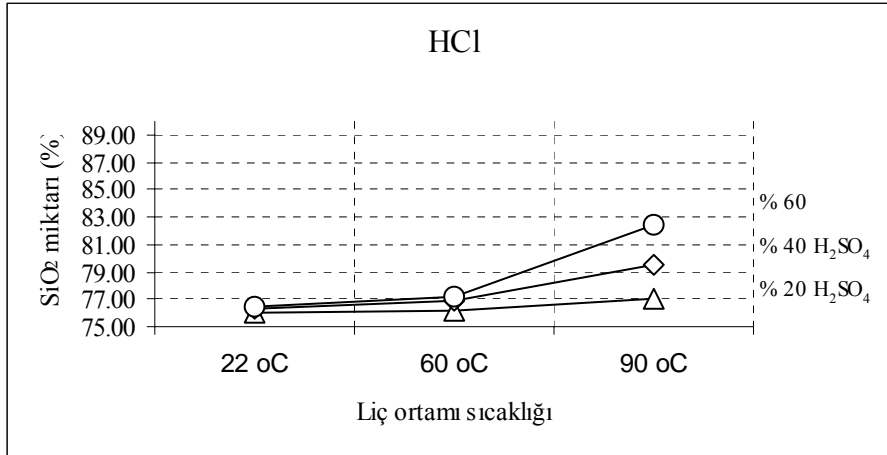
Şekil 6a. Liç zamanı ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına göre kalıntıdaki % SiO<sub>2</sub> miktarları



Şekil 6b. Liç zamanı ve HCl miktarına göre kalıntıdaki % SiO<sub>2</sub> miktarları



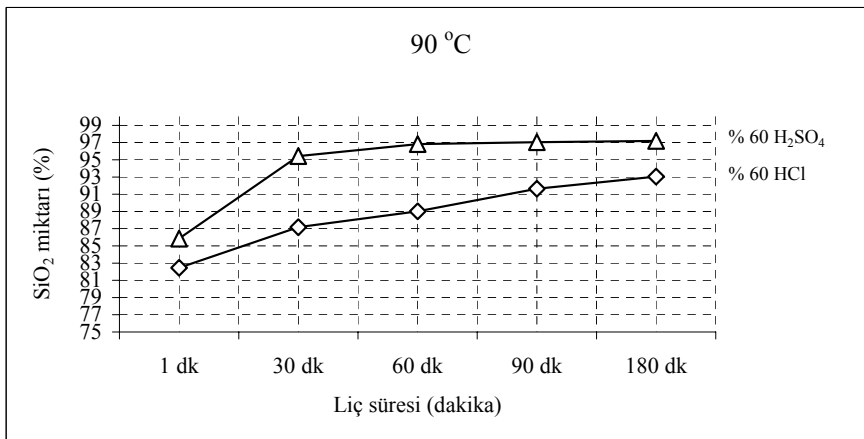
Şekil 7a. Liç sıcaklığı ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına göre kalıntıdaki % SiO<sub>2</sub> miktarları



Şekil 7b. Liç sıcaklığı ve HCl miktarına göre kalıttaki % SiO<sub>2</sub> miktarları

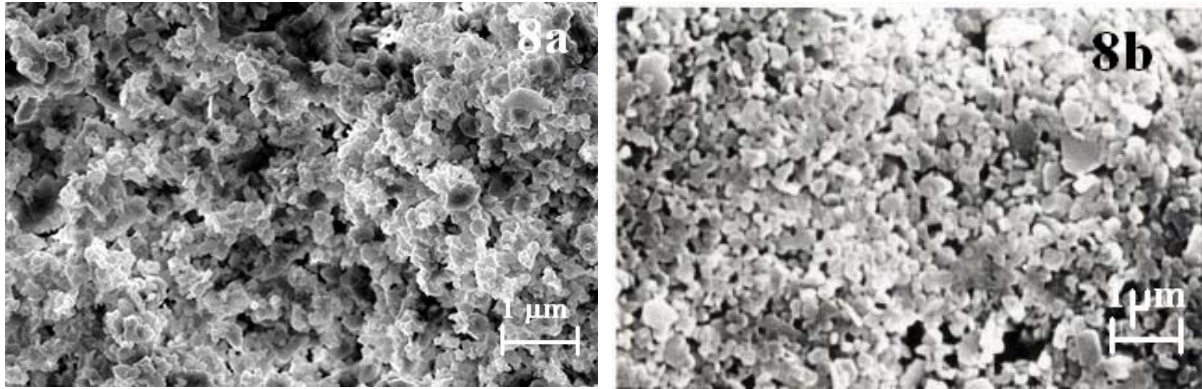
Çizelge 3. Metakaolenin asit liçlerinden sonra fiziksel analizleri

Liç asitleri	Fiziksel analizler	Asit miktarı (%)			
		0%	20%	40%	60%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Özgül ağırlık (gr/cm <sup>3</sup> )	2,57	2,40	2,21	2,14
	Özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /gr)	8100	9500	10200	13150
HCl	Özgül ağırlık (gr/cm <sup>3</sup> )	2,57	2,56	2,35	2,28
	Özgül yüzey alanı (cm <sup>2</sup> /gr)	8100	8223	9200	9842



Şekil 7c. 90°C sıcaklıkta zamana göre kalıttaki % SiO<sub>2</sub> miktarları





Şekil 8. a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> b) HCl ile 90 °C sıcaklıkta 180 dakika liç edilmiş metakaolenin SEM fotoğrafı

#### 4. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

##### 4.1. Termal analizler (STA)

Kil minerallerinin ısı etkisi altındaki davranışları; yapılarına, kristal boyutlarına ve kristalleşme derecelerine bağlıdır. Kaolenin TG-DTA analizi sonucunda sıcaklık değişimi ile ağırlık değişimleri ve reaksiyonları tespit edilmiştir (Şekil 2). TG eğrisinin değerlerinden ham kaolen 100 °C civarında % 0,7 serbest suyunu kaybetmiştir. Sıcaklığın yükselmesi sonucunda kristal yapısına bağlı olarak gerçekleşen endotermik reaksiyonlar 550 °C civarında % 5,6 kristal suyunu kaybetmesine neden olmuştur. Bu sıcaklıkta saf kaolen % 13,76 ağırlık kaybı vermektedir. ancak kullanılan kaolenin kristal suyu kaybı % 5,6 dır. Bu durum kristal suya karşılık gelen kısmının kaolinit mineralinden diğer kısmının ise serbest kuvarstan oluştuğunu göstermektedir. DTA eğrilerinden kaolinit içindeki kristal suyunun (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O) higroskopik suyun buharlaşması ile birlikte kristal yapısındaki değişimle metakaolen oluşumu endotermik pikler olarak görülmektedir. Metakaolen yapısından tekrar kristallenmeye dönüşüm ise ekzotermik pik olarak görülmektedir. Bu durum Şekil 3'deki XRD analizleri ile uyum içindedir.

##### 4.2. Kimyasal analizler(XRF)

Ham kaoliniti oluşturan ana bileşikler olan SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ün % miktarları sırasıyla 72,67 ve 18,55 dir. Kimyasal analiz sonucuna göre yapıda SiO<sub>2</sub> miktarı oldukça yüksek olmasına rağmen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları stokiyometrik olarak daha düşüktür. Şekil 2'de görülen X ışınları patternlerinden kaolenin ana mineral olarak kaolinit ve kuvars içerdiği görülmüştür. Ayrıca ısı işlem ile K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O ve SO<sub>3</sub> miktarları azalırken diğer oksit bileşenlerin dehidroksilasyona bağlı olarak artmıştır.

##### 4.3. Mineralojik analizler(XRD)

XRD sonuçlarından ham kaolen örneğinin başlangıçta kuvars ve kaolinit minerallerinden oluştuğu görülmektedir (Şekil 3). 560 ve 700 °C'lar da yine aynı mineraller görülürken 800 °C da yapıda herhangi bir kaolenit yapısı görülmemektedir. Bu sıcaklıkta, kaolenit amorf metakaolen'e dönüşürken başlangıçta kristal formda bulunan SiO<sub>2</sub>'nin yapısını koruduğu görülmektedir.

##### 4.4. Yüzeylerin moleküler ve bağ yapısı (FTIR)

FTIR spektroskopisi, kaolenin molekül-mineral yapıları ile kendi aralarındaki benzerlikleri ve farklılıkları belirlemek için kullanılmıştır. FTIR analizi (Şekil 4) ile elde edilen spektrumlardan Si-O bağları (458, 470, 472, 473, 690, 692, 695, 1032, 1034, 1039 cm<sup>-1</sup>) Al-O-Si bağları (520, 521, 540, 551 cm<sup>-1</sup>) Si-O-Si bağları (780, 797,

799  $\text{cm}^{-1}$ ) Al-O-H bağları (915, 916  $\text{cm}^{-1}$ ) Al-O-Al bağları (1102  $\text{cm}^{-1}$ ) Si-H bağları (1960, 1968, 1970  $\text{cm}^{-1}$ ) OH bağları (3619, 3620, 3690, 3693  $\text{cm}^{-1}$ ) titreşim değerlerinde görülmüştür. Ham, 560 ve 700 °C kadar kuvars ve kaolinit'in tipik pikleri görülmektedir. 800 °C sıcaklıkta ise Si-H ve O-H bağlarının kaybolması ve Si-O, Al-O-Si, Si-O-Si bağları ile birlikte Al-O-Al bağlarının görülmesi kaolenin metakaolene dönüştüğünü göstermektedir. FTIR sonuçları XRD sonuçlarını desteklemektedir.

#### 4.5. Mikroyapı analizleri (SEM)

Mikro yapıyı belirlemek için yapılan SEM çalışmalarından elde edilen sonuçlar diğer test sonuçları ile uyumludur. Ham kaolen, kuvars ve kaolinit minerallerinden oluşmaktadır (Şekil 5a). Kaolinit 3  $\mu\text{m}$  çapında ve altı köşeli plakalar (plate) şeklindedir. Kaolenin içeriğindeki farklı kristal yapılar ve kaolinit plaketlerinin yüzey alanları kaolenin yüzey alanını artırmaktadır (Çizelge 2). Bu yüzeyler aynı zamanda su moleküllerini de absorblamaktadır (Şekil 4).

Kaolen içindeki mineraller 560 °C sıcaklıkta doğal halindeki minerolojik ve kristal yapısını korumaktadır (Şekil 5b). Ancak yapıya bağlı olarak bulunan su molekülleri endotermik reaksiyonla (Şekil 2) bünyeden uzaklaşmıştır. Bu sıcaklıkta kaolinit taneciklerinin küçülmesi yüzey alanlarının artmasına neden olmuştur (Çizelge 2).

700 °C da yapıdaki kristaller birbirlerine daha fazla yaklaşmıştır yani aglomera olmuştur. Bu durum kaolenin büzülmesini göstermektedir ayrıca tanecik yüzeylerinde bozulmalar oluşmuştur (Şekil 5c). Bu sıcaklıkta taneciklerin aglomerasyonu yüzey alanını azaltmaktadır (Çizelge 2). Aynı zamanda sıcaklığa bağlı olarak bünyedeki su atıldıkça özgül ağırlık değerleri de azalmaktadır. DTA (Şekil 2) sonuçlarına göre bu sıcaklıkta suyun çıkışı tamamlanmıştır ancak FTIR analizine göre yapıda hala Si-H ve O-H moleküllerinin varlığı (Şekil 4) suyun tamamen uzaklaşmadığını göstermektedir. Bu durum XRD analizinde bu sıcaklıktaki kaolinit piklerinin varlığı ile uyum göstermektedir (Şekil 3)

800 °C sıcaklıkta kaolen yüzeyleri tamamen şekilsiz (amorf) bir hale dönüşmüştür ve yapıda kuvars kristalleri görülmemektedir (Şekil 5d), Fakat XRD analizinde bu sıcaklıkta kuvars patternleri bulunmaktadır. Bu durumda kaolinit amorflaşırken kuvars yüzeylerini kaplamaktadır ve iç kısımlarda ise kuvars kristal formunu korumaktadır (Şekil 3). Bu durum metakaolenleşme reaksiyonlarının kaolenit kökenli olduğunu ve yüzeylerde başladığını göstermektedir. Ayrıca amorf yapının gelişimi ile birlikte tanecikler birbirleri üzerinde kaynaşmaları, özgül ağırlık ve özgül yüzey azalırken tanecik boyutlarını artırmaktadır (Çizelge 2).

#### 4.6. Fiziksel analizler

Ham ve ısıtılmış kaolenlerin partikül boyutları sıcaklığa bağlı olarak değişmiştir. (Çizelge 2) Ham kaolenin % elek üstü değerleri bünyesindeki nem içeriğine bağlı olarak oldukça yüksektir. 560 °C da ısıtılmış kaolenin incelik değerleri, ham kaolenin yarısı kadardır. Bunun nedeni ısıtılmış kaolenin yapıdan su moleküllerinin ayrılması nedeniyle öğütülme etkinliğinin artmasından kaynaklanmaktadır. 700 ve 800 °C sıcaklıklarda elek üstü değerleri tekrar artmaktadır. Bu artışın nedeni ise kaolenin sıcaklığa bağlı olarak yapısal özelliklerinin değişmesiyle granülleşmesidir.

Kaolenin ısıtılması özgül yüzey alanı değerlerinin azaltmaktadır (Çizelge 2). Ham kaolen örneğinin yüzey alanı 10200  $\text{cm}^2/\text{g}$  iken yapıya fiziksel olarak bağlı su moleküllerinin ayrılması sonucunda 560 °C da 10800  $\text{cm}^2/\text{g}$  değerine yükselmiştir. Kaolenin ısıtılması sıcaklığı arttıkça yüzey alanı azalmaktadır. Bunun nedeni kaolen, kristal halde düzgün bir yapıya sahipken ısıtılması ile bu yapının bozulması sonucunda düzensiz bir yapı oluştuğunu göstermektedir. Aynı zamanda özgül yüzey alanı sonuçları ile partikül boyut analizi ve sonuçları birbiriyle paralellik göstermektedir. Ancak yüzey alanı azalırken özgül ağırlığında azalması yapıda boşlukların arttığını göstermektedir.

#### 4.7. Metakaolenin asit liç'i deneyleri

Asit liç'i deneylerinde kullanılan aside göre zaman ve sıcaklık şartlarının liç verimine etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda her iki asidinde etkili olduğu görülmüştür. Ancak % 60  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ortam sıcaklığında 90

dakikadan sonra etkisi yavaşlarken aynı konsantrasyonda HCl ise etkisini devam ettirmektedir (Şekil 6a-b). Bunun nedeni ortamda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarına bağlı olarak hem özgül ağırlığın düşmesi hem de özgül yüzey alanının artmasıdır (Çizelge 3). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diğer aside oranla kaolene daha fazla diffüze olarak kaolen taneciklerinin içini oyararak (erozyon) özgül ağırlığı düşürürken aynı zamanda tanecik yüzeylerini aşındırarak (korozyon) özgül yüzey alanını artırmaktadır. Her iki asidin artan oranlarında ortamının sıcaklığının artışı ile (Şekil 7a-b) birlikte ortamda ölçülen %SiO<sub>2</sub> miktarlarına göre liç reaksiyonlarını hızlandırmaktadır. Bu durum her iki asidinde kaolene endotermik reaksiyon verdiğini göstermektedir. Her iki asidin kaolen liçinde optimum etkili sıcaklık ve zamanı belirlemek için yapılan deneylerde % 60 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ün ilk 30 dakika içinde etkili iken % 60 HCl in diğerine göre iki kat daha fazla süreye gereksinim duyduğu belirlenmiştir. Bu durum hem sıcaklık hemde zaman açısından H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün daha etkili olduğunu göstermektedir. Ancak bu deneyin sonucunda elde edilen ürünlerin mikro yapı incelemesinden % 60 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 90 °C sıcaklıkta 180 dakika işlem görmüş numunenin mikro yapısında 0,5 µm çapında boşluklarla birlikte 0,2 µm çapında üzüm salkımları gibi heterojen silika granülleri oluşurken HCl ile işlem görmüş numunede ise birbirinden bağımsız 0,1 µm çapında şekilsiz tanecikler, tanecikler etrafında homojen olarak dağılmış ve diğerine göre daha küçük boşluklar oluşturmuştur (Şekil 8a-b).

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bulunan deneysel sonuçlara göre

- Kaolen ısı etkisi ile 560, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda yapısal değişime uğramaktadır. Kaolinit yapısı amorflaşırken silika yapısı kristal formunu korumaktadır.
- Kaolen sıcaklıkla kristal yapısı bozularak amorflaşırken tanecikleri yoğunlaşmaktadır. Bu durum tanecikleri granüleştirirken taneciklerin özgül yüzey alanı ve özgül ağırlığını düşürmektedir.
- Kaolende metakaolenleşme sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşmektedir, Kaolinit'in yapısı amorflaşırken kuvars kristal özelliklerini korumaktadır. Metakaolenleşme reaksiyonları kaolinit kökenlidir ve tanecik yüzeylerinde gerçekleşmektedir.
- Kaolenlerin asitlerle liç işleminde kullanılan asidin türüne bağlı olarak zaman ve sıcaklık etkili faktörlerdir.

Kaolenlerin mikro silika monolitik malzeme üretiminde kullanılması amacıyla yapılan bu çalışmada aynı konsantrasyon ve sıcaklık koşullarında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün HCl'den daha etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca liç zamanı olarak düşünüldüğünde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diğer asitten daha iyi bir performans göstermiştir. Ancak metakaolenin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç işlemi sonucunda üretilen mikro silikalı malzemenin diğer asitten üretilene göre daha iri taneciklerden ve daha boşluklu yapılardan oluşması mikro silikalı monolitik malzeme üretiminde HCl'in daha uygun bir asit olabileceğini göstermektedir.

## KAYNAKÇA

- [1] Schmidt, M., Schwertfeger., F., "Applications For Silica Aerogel Products". Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 225, pp. 364-368, 1998.
- [2] Tsai, M. S., "The Study Of Formation Colloidal Silica Via Sodium Silicate" Materials Science and Engineering., Vol. 106, pp. 52-55, 2004.
- [3] Douglas, M., Smith, A., Boes, M., and U., "Aerogel-Based Thermal Insulation" Journal of non-crystalline solids, Vol. 225, pp. 254-262, 1998.
- [4] Kuchta, L., "About The Synthesis And Thermal Stability Of SiO<sub>2</sub>-Aerogel", Journal of thermal analysis, Vol. 46, pp. 515, 1996.
- [5] Rettelbach, Th., Säuberlich, J., Korder, S., Fricke, J., "Thermal Conductivity Of Silica Aerogel Powders At Temperatures From 10 To 275K", Journal of non-crystalline solids, Vol.186, pp. 278, 1995.

- 
- [6] Deng, Z., Wang, J., Wu, A., Shen, J., Zhou, B., “High Strength SiO<sub>2</sub> Aerogel İnsulation”, Journal of non-crystalline solids, Vol. 225, pp. 101, 1998.
- [7] Grim, R.E., Clay Mineralogy, McGraw–Hill, London, 1953.
- [8] Okada, K., Shimai, A., Takei, T., Hayashi, S., Yasumori, A., MacKenzie, K.J.D., “Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method” Microporous. Mesoporous Materials, Vol. 21, pp 289, 1998.
- [9] Temuujin, J., Burmaa, G., Amgalan, J., Okada, K., Jadambaa, Ts., MacKenzie, K.J.D., J. “Preparation of Porous Silica from Mechanically Activated Kaolinite” Porous Materials, Vol. 8, pp 233, 2001.
- [10] Temuujin, J., Okada, K., MacKenzie, K.J.D., Ts. Jadambaa, Characterization of porous silica prepared from mechanically amorphized kaolinite by selective leaching Powder Technology , Vol. 121, pp 259, 2001.
- [11] Gregg, S.J., Hill, K.F., Parker, T.W., “Grinding of kaolinite”. J. Applied Chemistry, Vol. 4, pp 666, 1954.
- [12] Juhász, Z., Mechano-chemical activation of kaolin minerals. Acta Miner. Petrogr., Vol. 24, pp. 121, 1980.
- [13] Aglietti, E.F., Porto Lopez, J.M., Pereira, E., Int. J. Miner. Processing, Vol. 16, pp 125, 1986.
- [14] Vegliò, F., Recinella, M., Massacci, P., and Toro, L., “Scening Tests, in the Study of Iron Oxide Leaching by Sucrose in Sulphuric Acid Solution, Using Statistical Methods”, Hydrometallurgy, Vol. 35, pp. 293-311, 1994.
- [15] Panias, D., Taxiarchou, M., Douni, I., Paspaliaris, I., and Kontopoulos, A., “Thermodynamic Analysis of the Reactions of Iron Oxides: Dissolution in Oxalic Acid”, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 35, pp. 363-373, 1996.
- [16] Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., and Kontopoulos, A.,; “Dissolution of Hematite in Acidic Oxalate Solutions”, Hydrometallurgy, Vol. 44, pp. 287-299, 1997.