

85008



**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANKARA YÖRESİ DIATOMİT HAMMADDESİNİN
SERAMİK SANAYİNE YÖNELİK KARAKTERİSTİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Metalurji Yük. Müh. Remzi GÖREN

**F.B.E. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

85008

Tez Savunma Tarihi : 16 Nisan 1999

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. H. Erman TULGAR (İ.T.Ü.)

Prof. Dr. T. Osman ÖZKAN (İ.Ü.)

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

İSTANBUL, 1999

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ.....	I
ÇİZELGE LİSTESİ.....	III
ÖNSÖZ	IV
ÖZET	VI
ABSTRACT.....	VII
1.GİRİŞ.....	1
2. DİATOMİTİN TANIMI, YAPISI VE ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1 Diatomitin Tanımı.....	3
2.2 Silika ve Silisli Malzemeler Arasındaki Yeri	3
2.3 Diatomit ve Oluşum Süreci.....	5
2.4 Diatom ve Yapısal Özellikleri	10
2.5 Diatomit Ürün Türleri	15
2.6 Çeşitli Adları ve Ticari Ürünleri	16
2.7 Diatomit Rezervleri.....	17
2.8 Karakteristik Özellikler.....	19
2.9 Uygulama Alanları.....	22
2.9.1 Filtrasyon elemanları olarak kullanımları.....	24
2.9.2 Dolgu malzemesi olarak kullanımları.....	25
2.9.3 Yalıtım uygulamaları	25
2.9.4 Diğer uygulama alanları.....	26
2.9.5 İleri teknoloji uygulamaları	28
3. DİATOMİTE İLİŞKİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ.....	29
3.1 Karakteristik Özelliklerin Tanımlanması.....	29
3.2 Örneklerin Temini ve Hazırlanması	29
3.2.1 Öğütme.....	30
3.2.2 Nem tayini.....	30
3.3 Karakteristik Özellikler.....	31
3.3.1 Kimyasal özellikler	31
3.3.1.1 Kompozisyon analizi	31
3.3.1.2 Kızdırma kaybı	32
3.3.2 Fiziksel özellikler.....	32
3.3.2.1 Parçacık şekli	32
3.3.2.2 Parçacık boyut analizleri.....	35
3.3.2.3 Parçacık yoğunlukları	36
3.3.2.3.1 Gerçek yoğunluk.....	36
3.3.2.3.2 Görünür (kaba) yoğunluk.....	36
3.3.2.4 pH.....	37

3.3.2.5 Zeta potansiyeli.....	37
3.3.2.6 Yüzey alanı	37
3.3.2.7 Gözeneklilik şekli, miktar ve boyutu.....	38
3.3.2.8 Renk	38
3.4 X-Işınları Analizi	38
3.4.1.Amorf katılar.....	39
3.4.2.Kristalin içerikler.....	40
3.4.3.Kalitatif analiz.....	41
4. DENEYSEL SÜREÇLER	42
4.1 Deneysel çalışmaların Sınıflandırılması	42
4.2 Deneysel çalışmaların amacı	42
4.2.1 Saflaştırma çalışmaların amacı	43
4.2.2 Isıl işleme çalışmaların amacı.....	43
4.2.3 Mikroskopik çalışmaların amacı.....	44
5. DİATOMİTİN SAFLAŞTIRILMASI; DENEYSEL ÇALIŞMALAR, ANALİZ VE DEĞERLENDİRMELER.....	45
5.1 Deneysel çalışmaların temelleri.....	45
5.2 Sürecin Asit Gereksinimi.....	46
5.3 Deneysel Çalışmalar	48
5.3.1 Soğuk asidik saflaştırma	48
5.3.2 Sıcak asidik saflaştırma	50
5.4 Saflaştırma çalışmalarının değerlendirilmesi.....	51
5.5 Saflaştırmanın İrdelenmesi	55
5.5.1 Sürecin temel mekanizmaları.....	56
5.5.2 Parçacıkların çözünme özellikleri.....	57
6. DİATOMİTİN ISIL İŞLENMESİ; ISIL ANALİZ VE DEĞERLENDİRMELER.....	60
6.1 Yapılan çalışmaların tanımlanması.....	60
6.2 Statik Isıl Süreçler.....	60
6.2.1 Renk değişimleri	60
6.2.2 Camsılaşma özellikleri.....	61
6.3 Dinamik Isıl Süreçler	65
6.3.1 TGA	65
6.3.2 DTA	69
6.3.2.1 Reaksiyon bölgelerinin ve reaksiyonların sınıflandırılması	69
6.3.2.2 Reaksiyonlara etki eden değişkenler.....	71
6.3.2.3 Reaksiyonların değerlendirilmesi	72
6.3.3 X- Işınları analizleri.....	74
7. MİKROSKOBİK GÖRÜNTÜ ANALİZLERİ.....	84
7.1 Optik Mikroskop Analizleri.....	84
7.2 SEM Analizleri	84

8. GÖZENEKLİ PARÇACIKLAR VE İLİŞKİN ÖZELLİKLERİN ANALİZİ.....	92
8.1 Gözenek ve Gözenekli Sistemler	92
8.2 Gözeneklilik Karakteristiklerin Analizleri.....	93
8.2.1 Analiz yöntemlerinin tanımlanması.....	94
8.2.1.1 Cıva porozimetri yöntemi	94
8.2.1.2 Özgül yüzey alanı	95
8.2.2 Cıva porozimetri yöntemi	96
8.2.2.1 Örnek tartışması	96
8.2.2.2 Saptanabilir gözenekler.....	98
8.2.2.3 Yöntemin değerlendirilmesi	99
9. GÖZENEK VE YÜZEY ALAN ANALİZLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	101
9.1 Örneklerin Tanıtılması.....	101
9.1.1 Saflaştırılmış diatomit örnekleri	101
9.1.2 Isıl işlenmiş diatomit örnekler	101
9.1.3 Sıkıştırılmış diatomit örnekler	101
9.2 Cıva Porozimetri Analizleri	102
9.2.1 Saflaştırılmış örneklerde gözeneklilik analizleri	102
9.2.2 Isıl işlenmiş örneklerde gözeneklilik analizleri	103
9.2.3 Sıkıştırılmış örneklerde gözeneklilik analizleri	104
9.3 Gözenek Boyutlarındaki Değişimin Değerlendirilmesi.....	110
9.3.1 Saflaştırılmış örneklerde gözenek değişimlerin değerlendirilmesi.....	110
9.3.2 Isıl işlenmiş örneklerde gözenek değişimlerin değerlendirilmesi.....	112
9.4 Yüzey Alanı Analizleri	114
9.4.1 Sıkıştırılmış örneklerde yüzey alanı	114
9.4.2 Isıl işlenmemiş örneklerde yüzey alanı.....	114
9.4.3 Isıl işlenmiş örneklerde yüzey alanı.....	115
9.4.3.1 Saflaştırılmamış örneklerde yüzey alanı.....	116
9.4.3.2 Saflaştırılmış örneklerde yüzey alanı.....	116
9.5 Yüzey Alanı Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	116
9.5.1 Saflaştırılmış örneklerde yüzey alanı.....	116
9.5.2 Isıl işlenmiş ham örneklerde yüzey alanı.....	117
9.5.3 Saflaştırılmış ve ısı işlenmiş örneklerde yüzey alanı.....	119
10. DEĞERLENDİRME, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	121
10.1 Genel Değerlendirme Ve Tartışmalar.....	121
10.1.1 Kompozisyon içeriğinin değerlendirilmesi.....	121
10.1.2 Saflaştırma süreçlerinin değerlendirilmesi	121
10.1.3 Isıl süreçlerin değerlendirilmesi.....	123
10.1.4. Gözenek ve yüzey alanın değerlendirilmesi	125
10.2 Öneriler	128
KAYNAKLAR	130
ÖZGEÇMİŞ	133

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Çeşitli diatom örnekleri	11
Şekil 2.2 Diatomların Model Yapısı	13
Şekil 2.3 Diatomların Alt Sınıfları.....	14
Şekil 3.1: Ankara yöresi diatomit parçacık şekilleri.....	34
Şekil 3.2 Parçacık boyutu ile dağılımlarının değişimi.....	36
Şekil 3.3 pH ile Zeta Potansiyeli değişimleri	37
Şekil 3.4 Amorf katıların x-ışınları difraksiyonları	40
Şekil 3.5 Ham diatomite ilişkin X-ışınları difraktogramı.....	41
Şekil 5.1 Çözünmesi gereken ve beklenen toplam safsızlıklardan çözünen %i	53
Şekil 6.1 Silikanın A ve B tipi ikili denge diyagramları.....	62
Şekil 6.2 $\text{SiO}_2 - \text{RO/R}_2\text{O}_3$ denge diyagramları.....	63
Şekil 6.3 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO/R}_2\text{O}$ üçlü denge diyagramları.....	64
Şekil 6.4 Sıcaklıkla ağırlık kayıpları (TGA).....	65
Şekil 6.5 Diatomit örneğe ilişkin TG/DT analizleri	70
Şekil 6.6 Endotermik Reaksiyon Bölgeleri.....	70
Şekil 6.7 Silikanın yapısal dönüşümleri	74
Şekil 6.8 Isıl işlenmemiş (ham) örneğin x-ışınları difraksiyon paternleri.....	80
Şekil 6.9 550°C'ta Isıl işlenmiş örneğin x-ışınları difraksiyon paternleri.....	81
Şekil 6.10 850°C'ta Isıl işlenmiş örneğin x-ışınları difraksiyon paternleri.....	82
Şekil 6.11 1100°C'ta Isıl işlenmiş örneğin x-ışınları difraksiyon paternleri.....	83
Şekil 7.1 Ham örnekte SEM görüntüleri	86
Şekil 7.2 CHL 1,0/1 saflaştırılmış örneğe ilişkin SEM görüntüleri.....	87
Şekil 7.3 KSL 3,5/1 saflaştırılmış örneğe ilişkin SEM görüntüleri.....	88
Şekil 7.4 CKL 5,0/5 saflaştırılmış örneğe ilişkin SEM görüntüleri.....	89
Şekil 7.5 950°C'ta 3 saat kalsine örneğe ilişkin SEM görüntüsü	90
Şekil 7.6 1100°C'ta 3 saat kalsine örneğe ilişkin SEM görüntüsü	91
Şekil 8.1 Sıkıştırma oranının yüzey alanı ve gözenek karakteristiğine etkileri	98
Şekil 8.2 toz ve tozlar arası gözeneklilik	100
Şekil 9.1 CHL 1,0/1 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	105
Şekil 9.2 CHL 1,0/5 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	105
Şekil 9.3 CHL 5,0/1 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	106
Şekil 9.4 CKL 3,5/3 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	106
Şekil 9.5 CKL 5,0/5 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	107
Şekil 9.6 KSL 3,0/1 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	107
Şekil 9.7 KSL 3,0/2 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	108

Şekil 9.8 KSL 3,0/3 saflaşırmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	108
Şekil 9.9 700°C kalsine örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim	109
Şekil 9.10 850°C kalsine örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	109
Şekil 9.11 950°C kalsine örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim.....	110
Şekil 9.12 Isıl işlenmemiş örneklerde yüzey alanı değişimleri	116
Şekil 9.13 Saflaştırılmış örneklerde yüzey alanının ısı süreçlerle değişimleri.....	118
Şekil 9.14 Saflaştırılmış ve ısı işlem görmüş örneklerde yüzey alanı değişimleri.....	120



Çizelge 2.1 %90'dan fazla silika içerebilen kayalar	6
Çizelge 2.2 Çeşitli diatomit ürün ve üreticileri	17
Çizelge 2.3 Dünya diatomit üretiminin bölge ve ülkeler arası dağılımı	18
Çizelge 2.4 Türkiye diatomitlerin rezervleri	18
Çizelge 2.5 Bazı yerli diatomit kimyasal kompozisyonları	20
Çizelge 2.6 Bazı yabancı diatomit kimyasal kompozisyonları	20
Çizelge 2.7 Ticari Diatomitlerde Kimyasal Kompozisyon	22
Çizelge 3.1 Diatomitin kuruma ağırlık kayıpları	30
Çizelge 3.2 Diatomitin karakteristik özellikleri	35
Çizelge 3.3 Parçacık boyut dağılımları	35
Çizelge 3.4 X-Işınları difraksiyon analizlerinde kullanılan pikler	40
Çizelge 3.5 X-Işınları kalitatif analiz sonuçları	41
Çizelge 5.1 Bazı inorganik bileşenlerin asidik çözeltiye çözünürlük özellikleri	47
Çizelge 5.2 Ham diatomitin çeşitli HCL konsantrasyonlarında oda sıc. çöz. değerleri	49
Çizelge 5.3 Kalsine diatomitin çeşitli HCL konsantrasyonlarında oda sıc. çöz. değerleri	50
Çizelge 5.4 Kalsine diatomitin 3 M HCL ile sıcak ortam çözünme değerleri	51
Çizelge 5.5 Ham ve kalsine diatomit örneğinden oda sıcaklığında safsızlıkların % çözünme miktarları	52
Çizelge 5.6 Çözelti ortamından Fe, Ca ve Mg'un titrasyonla elemental analiz değerleri	54
Çizelge 6.1 Statik ısıtma süreçlerinin toz ve cıva sızdırma özelliklerine etkileri	61
Çizelge 6.2 Ağırlık azalması ve ilişkin bölgeler	69
Çizelge 6.3 Kalsine edilmiş çeşitli diatomit örneklerde x-ışınları analizler	79
Çizelge 8.1 Basınçla cıvanın sızabilir por çapı	95
Çizelge 8.2 Sıkıştırma oranıyla gözenek ve yüzey alanına etkisi	98
Çizelge 9.1 Saflaştırılmış gözenek analizi örnekleri	102
Çizelge 9.2 Isıl işlenmiş gözenek analizi örnekleri	102
Çizelge 9.3 Saflaştırılmış toz örneklerinde cıva porozimetri genel sonuçları	103
Çizelge 9.4 Isıl işlenmiş toz örneklerinde cıva porozimetri genel sonuçları	103
Çizelge 9.5 Sıkıştırılmış toz örneklerine ilişkin cıva porozimetri sonuçları	104
Çizelge 9.6 Şekil 9.1 ve 9.2'ye ilişkin olarak saptanan gözenek miktarları	105
Çizelge 9.7 Şekil 9.3 ve 9.4'e ilişkin olarak saptanan gözenek miktarları	106
Çizelge 9.8 Şekil 9.5 ve 9.6'ya ilişkin olarak saptanan gözenek miktarları	107
Çizelge 9.9 Şekil 9.7 ve 9.8'e ilişkin olarak saptanan gözenek miktarları	108
Çizelge 9.10: Şekil 9.9 ve 9.10'a ilişkin olarak saptanan gözenek miktarları	109
Çizelge 9.11 Şekil 9.11'e ilişkin olarak saptanan gözenek miktarları	110
Çizelge 9.12 Saflaştırılmış Örneklerde Ortalama Toz Gözenek Değerleri	111
Çizelge 9.13 Isıl işlenmiş örneklerde ortalama toz gözenek değeri	112
Çizelge 9.14 Sıkıştırılmış örneklerde yüzey alanı değişimleri	114
Çizelge 9.15 Isıl işlenmemiş Örneklerde yüzey Alanı Değişimleri	114
Çizelge 9.16 Isıl işlenmiş ham örneklerde yüzey alanı değişimleri	115
Çizelge 9.17 Saflaştırılmış ve ısıtma işlem görmüş örneklerde yüzey alanı değişimleri	115
Çizelge 10.1 Parçacıkları 0,005 – 0,003µm gözeneklerine sızan cıva hacmi miktarı	127

ÖNSÖZ

Öncelikle, diatomitin kelime anlamından bahsetmek gereğini duyuyorum. Dilimize iyice yerleşmiş bazı kelime ve kavramların neden olduğu, bir ön çağrışım olsa gerek, birçokları diatomiti iki ayrı kelimedenden meydana gelmiş, di-atom şeklinde algılayıp iki-atomlu gibi bir anlam yükledikleri olmuştur.

Diatom, latince kökenli bir kelime olup, “diatous” kelimesinden türemiş, “ikiye ayrılma” anlamına gelmektedir. Diatom, sularda yaşayan bir mikroorganizmayı tanımlamaktadır ve tek hücreli, mikroskobik bir canlının adıdır. Diatomit, bu canlıların iskelet yapılarından oluşmuş, silika kökenli bir seramik hammaddesidir.

Diatomit, kil ve mineralleri sınıfından, geleneksel seramik hammaddeler arasında değerlendirilebilir. Ticari değer taşıyan diatomitlerde en az %75 silika bulunmakta, tür ve miktarları çok değişken olarak başta alumina olmak üzere çeşitli bir çok ilave kompozisyonlar içermektedir. Bu yüzden, gelenekse seramiklerle ileri seramikler arasında, geleneksel seramiklerin doğrudan, ileri seramiklerin dolaylı bir malzemesidir. Hammadde cinsinden değil de üretilen malzemeler cinsinden ele alındığında, her iki sınıfın önemli birer hammaddesidir.

Diatomitin kendine has eşsiz fiziksel özellikleri, yeni araştırmalar için çekici özellikler taşımaktadır. Yüksek yüzey alanları, yüksek gözeneklilik içerikleri ve diatom tür ve şekline bağlı olarak gözeneklerin düzenli bir geometride olması, yeni uygulama alanlarına olanak tanımaktadır. Yine, yüksek silika içerikleri, seramik sanayinin büyük bir bölümünü oluşturan silika bazlı ürünler için, potansiyel bir silika kaynağıdır.

Diatomitin, çalışmamız için tercih edilmesi, yukarıda bahsedilen özelliklerinin yanında öncelikli çeşitli karakteristiklerinden kaynaklanmaktadır.

1. Diatomit, karakteristik özellikleriyle, seramik sanayi için önemli bir hammadde potansiyeli taşımaktadır. Bu noktada, öncelikle bir seramik hammaddesidir.
2. Bol ve ucuz bir hammaddedir. MTA raporlarına göre Türkiye’de, 1988 verilerine göre tahminen 100 milyon tonu aşan diatomit rezervleri bulunmaktadır. Bu, bilimsel ve ticari açıdan, değerlendirilmesi gereken bir hammadde özelliği sağlamaktadır.
3. Diatomit ve özellikle yerli diatomitlere ilişkin olarak, birkaç akademisyenle sınırlı çok az sayıda bilimsel çalışmanın olması, diğer önemli bir nedeni oluşturmaktadır.
4. Aluminyumdan sonra dünyada en çok ikinci element silisyum ve silisyumun önemli bir bileşiği silika olup, silika seramik sanayinin ve özellikle cam sanayinin birincil ihtiyacını oluşturmaktadır.
5. Elbette en önemlisi diatomitin eşsiz fiziksel özellikleridir. Yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik miktarı, bunların en önemlileridir.

Öncelikle, Yüksek Lisans çalışmam’da olduğu gibi Doktora Tezim’de de danışmanlığımı yapan, kendisiyle çalışmaktan büyük bir zevk aldığım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU Hanımefendi’ye teşekkürü bir borç bilirim.

Yine, çalışmalarımda aktif olarak yardımlarda bulunan, Tübitak'ta çalışma fırsatı sağlayan değerli insan ve bilim adamı, ikinci danışmanım Sayın Doç. Dr. Tarık Baykara Bey'e,

Yardımlarından ve ilgilerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Sunullah ÖZBEK Bey'e,

Tübitak seramik bölümünün çok değerli birim şefleri; Sayın Yüksel PALACI Bey'e, Sayın Rüřtiye EşMECİ Hanım'a,

Özellikle X – Işınları analizlerindeki yardımlarından dolayı Sayın Esin GÜNAY Hanım'a ve Sayın Mehmet BERK Bey'e,

Yine Tübitak MAM'ın değerli personel ve araştırıcılarından Sayın S.S.TARAR Hanım'a, Sayın O. İNAN Hanım'a, Sayın A. GöKDAė ve Sayın C.PAK Bey'lere,

Teknisyen arkadaşlarım; Sayın M.Remzi ERSOY Bey'e, Sayın M.Yılmaz EMRE Bey'e, Sayın Hidayet BODUR Bey'e, Sayın Erbay KELEř Bey'e, Sayın Fesih BALLI Bey'e, Sayın Ömer GüNEř Bey'e ve Sayın Ergin KAYMAK Bey'e,

YTÜ'deki SEM analizleri sırasında yardımlarından dolayı hemşerim Sayın şevki şAHİN Bey'e,

Ayrıca, Sayın. Mahmut ÖZACAR ve Sayın Kubilay ÜLKÜ Bey'lere teşekkürleri ederim.

Ocak, 1999

Remzi GÖREN

ÖZET

Diatomit yüksek oranda silika içerebilen doğal bir kayaç olup, silika malzemeye ilişkin olarak özelliklerinden faydalanan önemli bir seramik hammaddesidir. Çalışmanın birinci bölümünde, seramik hammaddesine yönelik uygunluğunun saptanmasına yönelik uygulanan süreçler tanıtılmıştır. İkinci bölüm, diatomit hakkında genel bir bilgi ile başlamaktadır ve aynı bölümde yapısı ve özellikleri hakkında bilgiler verilmiştir. Seramik ürünlerin şekillendirilmesinde hammadde birinci dereceden önemlidir. Bu yüzden, üçüncü bölümde Ankara bölgesi diatomitinin kimyasal ve fiziksel özellikleri analiz edilmiştir. Bu bölümde, cıva sızma, BET ve x-ışınları analizleri de yapılmıştır.

Diatomit (Diatoma Toprağı) esas itibarıyla diatomlarca saklanan silika kabuk veya kavkı birikimini içermektedir. Diatomlar, mikroskobik, tek hücreli, Bacillariae sınıfından çiçeksiz bir bitkidir. Kabukları (veya iskeletleri) silika dışında bazen önemli oranda alumina içermektedir. Safsızlıklar olarak diğer su canlılarına ait fosiller, kum, kil, volkanik kül, metal tuzları, organik maddeler ve değişen oranlarda diğer malzemeleri içerir. Bu safsızlıklar diatomitin kimyasal özelliklerinin yanında eşsiz fiziksel özelliklerini de olumsuz etkilemektedir. Dördüncü bölümde liç süreci ile (saflaştırma süreci) diatomitteki safsızlıkların giderilmesi çalışmaları yapılmıştır.

Altıncı bölümde, ısı analiz ve süreçlerle minerolojik özellikler tanımlanmıştır. Sonraki bölüm, diatomit parçacık ve parçacıkların gözenek yapılarının incelenmesine yönelik SEM analizlerini içermiştir. Sekizinci bölümde, cıva sızma ve BET analizleri ve bu analizler için kullanılacak örnekler tartışılmıştır. Dokuzuncu bölümde, gözenek ve yüzey alanları değişimleri ve nedenleri tartışılmıştır. Son bölümde, deneysel süreç ve analizlere ilişkin süreç genel değerlendirmeler ve uygulama alanlarına yönelik öneriler yer almaktadır.

ANAHTAR KELİMELEER: Diatomit, saflaştırma, ısı süreç, TGA ve DTA analizleri, x-ışınları, gözenek ve yüzey alanı analizleri

ABSTRACT

In this study the first chapter started with the general knowledge about diatomite, and the same chapter went on with its structures and properties. In the manufacture of ceramic product raw materials are principle important. For this reason, the next section covers the investigation of characteristic chemical and physical properties of our raw material diatomite (in Ankara region). Also, mercury intrusion, BET and x-ray analysis were done.

Diatomite (diatomaceous earth) is a sedimentary rock and consists mainly of accumulated shells or frustules of hydrous silica secreted by diatoms, which are microscopic, one-celled, flowerless plants of the class Bacillariae. The frustules (or skeletons) are essentially amorphous hydrated or opaline silica but occasionally are partly composed of alumina. Impurities in the form of the other aquatic fossils, sand, clay, volcanic ash, metal salts, organic matter, and other material occur in varying quantities. Those impurities affect its unique chemical and biochemical properties. In the third chapter, the removal of those impurities from diatomite with leaching process were studied.

In the fifth chapter, mineralogical features were identified by thermal analysis and processes, and the next chapter consisted of SEM Analysis of particle and pore of diatomite. In the seventh chapter, the theory and sample of mercury intrusion and BET Analysis are discussed. In the eight chapter, the results from mercury intrusion and BET are discussed. The end chapter of this study, consisted of general conclusion and prospects.

KEY WORDS: Diatomite, purification, heat treatment, thermal gravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA), x-ray, pore and surface analysis

1. GİRİŞ

Silika, silisyum dioksidin tüm kristalin, amorf, sulu veya hidroksilli şekilleri için kullanılan ortak bir tanımlamadır. Silika yerine bazan ve özellikle bazı dillerde silisyum dioksit kullanılmakta olup, bu ifade silisyumun oksijenle yaptığı bileşiği tanımladığından sınırlı bir anlam taşımaktadır.

Silika, silisyum ve oksijenin en yaygın, en bilinen ikili bileşiğidir ve karasal bulunuşları açısından en büyük iki elementtir. Dünya kabuğunun yaklaşık %60'ını oluşturmaktadır. Doğal oluşukları ile silika, çeşitli polimorfları ve kompozisyonları ile, kristalin ve amorf şekillerde bulunuşları ile geniş bir tanım aralığına ve tür zenginliğine sahiptir. Bazan kristalin ve amorf halleri bir arada içerebilen doğal oluşukları ile de karşılaşılması mümkündür. Bu tanım ve zenginlikleri, çeşitli amaçlara yönelik olarak, kendisine özgü alternatifleri bulundurabilen ender bir malzemedir.

Piezoelektrik kristaller gibi çeşitli özel uygulamalarının yanısıra, silika; cam, seramik ve refrakter endüstrisinin temel bir malzemesi, yine çözünebilir silikatların, silisyum ve silisyum karbür, silisyum bazlı kimyasallar ve silikonlar gibi alaşımlarının önemli bir hammaddesidir. Silika; Si_3N_4 , SiALON gibi meşhur, ileri teknoloji ürünleri olarak seramik sanayinin önemli malzemeleri olduğu kadar, mühendislik malzemeleri olarak teknolojinin de önemli bir ihtiyacını karşılamaktadır.

Diatomitlerin hammadde olarak değerlendirildiği, çeşitli uygulama alanlarına yönelik bir kısım önemli çalışmalar yapılmıştır. İlgili çalışmaların büyük bir bölümü, diatomitin yapısı, özellikleri ve uygulama alanlarına ilişkin olup, 80'li yılların çok daha öncelerine dayanmaktadır. Diatomit, diatom mikroorganizmalarca şekillendirilen bir iskelet yapısıdır ve binlerce türleri bulunmaktadır. Tüm dünya sularında yaşayan ender canlılardan olup birikim kayaçları, oluştukları ortamdaki etkilenen özelliklere sahiptir. Bu yüzden yapılan minerolojik, kimyasal ve fiziksel yapıları, bir birikim kayacından diğerine önemli oranda değişmektedir.

Bu çalışmada, silika ailesinin önemli bir grubunu oluşturan diatomitlerin seramik sanayine yönelik bir hammadde olarak karakteristik özelliklerinin saptanarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Diatomitler, yüksek silika içeriklerinin yanında, silikanın tanımlanan yüksek seramik özelliklerine olumsuz etki eden çeşitli safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıkların, minerolojik yapısına, ergime noktası, yüzey alanı ve gözeneklilik gibi özelliklere ne derece etki ettiklerine ilişkin bazı incelemeler yapılmıştır.

Öncelikle kompozisyonda bulunan %25 oranındaki safsızlıkların giderilmesi amacıyla saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Diatomitin çok yüksek gözenek miktarı ve gözeneklerin düzenli bir dizilişte yer almasından kaynaklanan fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal özelliklerin, safsızlıkların varlığından olumsuz etkilendiklerinden hareketle bu süreç öncelikle uygulanmıştır.

Diatomitin minerolojik yapısının saptanması amacıyla x-ışınları ve TG/DTA ısı analizleri yapılmıştır. Analizler sonunda yapının tamamen veya çok yüksek oranda amorf olduğunun tesbiti yapılmıştır.

Ham ve saflaştırılmış örnekler ve bu örneklerin çeşitli sıcaklıklarda ısıtılmış örneklerinde yüzey alanı ve gözeneklilik karakteristiklerindeki değişimler incelenmiş, çeşitli değerlendirmeler yine bu çalışmanın ana konusunu oluşturmuştur.

2. DİATOMİTİN TANIMI, YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

2.1 Diatomitin Tanımı

Diatomit yüksek oranda silika içermesi nedeniyle bir silika malzemedir ve özellikle fiziksel yapıları ile diğer silika malzemelerinden farklı, kendine özgü özelliklere sahiptir. Diatomitin biri mineral olarak silika kayaları arasındaki yerini tanımlayan, diğeri bu minerallerin özel bir alt malzemesi olarak karakteristik yapıları göz önüne alınarak iki tanımı yapılabilir.

Diatomitin ana bileşeni opal yapısındadır ve x-ışınları ve/veya ısı analizlerden tanımlanır bir kristal yapı göstermeyen, silikanın amorf birikim kayacıdır. Birikimin kayacını oluşturan kütle kil, karbonat ve benzeri içeriklerle iyice pekişmiş, yoğun kütle yapısı yerine, bireysel diatom parçacıkların zayıf kuvvette birikintileriyle oluşmuş, mikro ve/veya kripto kristaline kuvarslar içerebilen bir silika malzemedir (Dietrich, 1979).

Diatomit silika mineralleri arasında özel bir yere sahiptir. Tüm dünya sularında yaşayabilen, bitkiler dünyasından (yosun), çiçeksiz, fotosentetik, tek hücreli, mikroskobik su canlısı olan ve hammadde tortul birikimini oluşturan parçacıkların diatom adı verilen mikroorganizmalarca şekillendirildiği bir silika malzemedir (Grayson, 1979). Diatomit, bu oluşum özelliği ile diatom canlıının iskelet yapısı ile şekillenmiş özel bir parçacık yapısına sahiptir. Ayrıca diatomit, organik bir canlı olan diatomların inorganik fosillerince şekillendiğinden, organik orjinli bir hammadde olarak ta tanımlanabilir.

2.2 Silika ve Silisli Malzemeler Arasındaki Yeri

Başlangıç oluşumları ile kayalar birincil kayalar olarak bilinmektedir. Pek çok mineral içermelerine ramen, felspatik, mika ve kuvarsitik bileşenlerce zengindirler. Jeolojik zamanların uzun süren periyotlarında, hava, su ve diğer kimyasal ve mekanik etkilerin altında çeşitli değişimlere uğramaktadırlar. Hipojenik ve epijenik başlıklar altında ayrı ayrı

ele alınan, fiziko-kimyasal etkilerle birincil kayaçların karakteristik özellik ve doğal yapılarında önemli değişimler meydana gelmektedir (Searle, 1960).

Hipojenik değişimler; toprak yüzeylerin altında ve genellikle ısı ve/veya kimyasal olayların etkileri ile meydana gelmektedirler. Epijenik değişimlere ilişkin reaksiyonlar yüzey oluşum ve olaylarını içermektedir. Bu sınıftaki değişimlere hava, su, buz ve iklim şartları gibi doğal olaylar neden olmaktadır. Birincil kayaçlar, hipojenik ve epijenik değişimlerle ince taneli birincil ve ikincil minerallerin bir karışımı şeklinde ayrışarak, ya doğal oluşum alanlarında yada taşınmak suretiyle başka alanlarda birikintileri şekillenmektedir. Yerinde kalan birikim kayaçları residual (yerinde tortullar), taşınıp bir başka yerde birikmiş kayaçlar sedimentar (ikincil, çökelti tortulları) olarak adlandırılmaktadır.

Epijenik değişimlere neden olan olaylar dört grupta toplanmıştır. Bunlar;

- a. Birincil kayaçlarda hava ve su buharı gibi doğal etkiler sonunda meydana gelen kompozisyon ve doğal yapı değişimleri,
- b. Göl, deniz, nehir ve okyanus gibi çeşitli suların etkileri sonucu meydana gelen değişimler,
- c. Buz ve kar gibi doğal olayların sonunda meydana gelen değişimleri ve
- d. Bitki ve hayvan bünyelerinde büyüme ve çürümeler sonunda meydana gelen değişimlerdir.

Diatomit veya diatoma toprağı, çökelti tortulları (sedimentar) türünde meydana gelmiş masif (kompakt kütle) birikimdir. Masif kütleler, birikim kütleleri ve birikimi oluşturan parçacıklara bağlı olarak katmanlı ve katmansız, hücreli, kapiler, lifsi, tabakalı gibi çeşitli özel sınıflara sahiptirler.

Diatoma toprağı, çekirdeğini bitki (benzer şekilde İnfusorya toprağı hayvan) fosil veya kabukların oluşturduğu gözenekli (hücreli) yapılı ana parçacıklarının çeşitli malzemelerle çevrelenmiş, tebeşir tozuna benzer zayıf kuvvette biraraya gelmiş bir birikim kayacıdır. Birikimi oluşturan parçacıkları sularda yaşayan ve suların çözünabilir silikası ile beslenen

diatom mikroorganizmalarınca şekillendirilen, organik maddelerin çürümelerinin ardından bulundukları suların tabanlarında biriken diatomit kayaçları, diatomların bulunduğu su ortamları ile adlandırılmaktadırlar. Deniz tabanlarında ve deniz sularının taşımaları ile oluşmuş diatomit birikim kayaçları Marine, nehir ve göl tabanlarında oluşmuş diatomit birikim kayaçları Lacustrine olarak adlandırılmışlardır.

2.3 Diatomit ve Oluşum Süreci

Diatomit, oluşumlarında tamamen amorf yapılı olmalarına ramen, uzun kayaç ömürleri ve ince diatom hücre duvarları nedeniyle muhtemelen, mikro ve/veya kriptokristalin kuvarslar gibi ince kristaller içerebilmektedirler. Çizelge 2.1’de de görüldüğü gibi diatomit, Opal-A (amorf opal) ana silika bileşeninde bir mineraldir ve diatom kırıntılarının gevşek birikimleri halindedir (Benda, 1993).

Doğal silikanın amorf türleri karakter olarak opalindir ve çeşitli dış etkilerle çözünmüş silikat minerallerinden oluşmaktadır. Silikanın sulu kriptokristalin veya kolloidal şekli olarak tanımlanmaktadırlar. Doğal olarak oluşmuş amorf silikanın, çok nadir bulunan bir şekli camsı silika Lechaterit’tir. Lechaterit, kuvars kum ve kayaçların meteorik darbelerle (yıldırım, şimşek gibi ışın darbeleriyle) oluşmuş sıvı silikalardan meydana gelmiştir. Çizelge 2.1’de çeşitli silika kaynakları, adları ve tanıttıcı özellikleri verilmiştir (Benda, 1993; WHO, 1987).

Amorf katılar tanımlı bir şekil ve iç yapıya sahip değildir. Pek çok seramik malzemeler (özellikle plastik killer) mikroskop altında amorfken, x-ışınları ve elektron difraksiyonlarında kristalin haldedirler. Diatomit için tanımlanan amorf yapı, benzer kabulden ve x-ışınları analizlerinde keskin ve tanımlanabilir piklerin görülmemesinden kaynaklanmaktadır. X-ışını analizlerinde genel görünüm olarak silika-jellere benzer, amorf katı karakteristiği göstermektedir. Bununla beraber, kısa mesafeli kristalin organizasyonlar elektron difraksiyonlarında görülmektedir (Searle, 1960).

Çizelge 2.1 %90'dan fazla silika içerebilen kayaçlar

Mineral adı	Ana bileşen silika minerali; mikroyapı	Özel, ticari ve bölgesel adları
Kuvarsit	Yeniden kristalli kuvars taneler	Kristalin kuvarsit, elmas kuvarsit, felskuvarsit
Kuvars arcnit	a. direk temas b. kalsedon, opal-CT c. karbonatlar d. killi ve ferrik oksit mineraller ile pekişmiş kuvars taneler	Kuvars kumtaşı Ortokuvarsit, ganister, silcrete, Kitkuvarsit
Diatomit	Opal-A, kırıntı kuvars; zayıf kuvvette diatom birikintileri	Kieselguhr (kizelgur)
Porcelanit	Opal-CT; çok ince gözenekli yoğun ve konkoidal (içbükey) kırılmalı sert kayaç	
Radyolarit	Opal-A, opal-CT, kalsedon; zayıf kuvvette birikim, kırılğan	Tripoli
Chert (çört)	Kalsedon, mikrokuvars; saçılı halde demir oksit, kil ve karbonat mineralleri içeren iç bükey kırılmalı gözeneksiz sert kayaç	Hornstein, Jasper, Novaculite
Geyserit	Opal-A _G , Opal-CT; kırılğan, gözenekli	

Opal-A: Amorf opal

Opal-A_G: jel yapılı amorf opal

Opal-CT: Kısmen kristalli (kristobalit oluşumlu) opal

Deniz ve göller, gelen akarsuların taşıdığı maddeler arasında karbonatlardan sonra ikinci sırada en çok silis içerir ve toplam silisin bir kısmı diatom gibi çeşitli su canlılarınca asimile edilirken, bir kısmı da doğrudan doğruya çevresel faktörler sonucu çökelmektedir. Kurak bölgelerde, şiddetli buharlaşma sonunda tuzlarla beraber silis te çökebilmektedir.

Silis birikintileri arasında önemli bir yeri olan Opal, daha ziyade diatome, radyolarya ve sünger spikülleri gibi organik kalıntıların eriyip yeniden çökmesinden oluşur. Opal $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bileşimi ile ifade edilir ve su içeriği %3-13 arasında değişir. Yalnız bu dayanıklı olmadığından, diyajenez sırasında, kripto kristalin ve lifli kalseduana dönüşür.

İlkel mikroorganizmalar olan diatomlar dünyamızın haliç, göl, gölet, çay, dere ve ark gibi küçük hacimli suları ile, nehir, deniz ve okyanus gibi, tatlı, tuzlu-tuzsuz tüm sularında yaşamışlardır ve bir kısmı hala yaşamaktadır. Gıdalanmak amacıyla seyreltik çözeltilerden (0,1 ppm veya 2 mmol/kg) silikayı özütlerler. Özütledikleri silikayı kabuk yada iskelet olarak tanımlanan hücre duvarlarının şekillenmesinde kullanırlar. Çok kısa ömürlerinin ardından diatomlar, yaşadıkları suların tabanlarına çöker ve organik maddelerinin parçalanmaları ile silisli kabukları (kavkı, iskelet, evcik) açığa çıkar (Grayson, 1979; Eureka; Dietrich, 1979).

Diatomların gıdalanmak amacıyla özütledikleri silika, suda çözünebilir silikadır ve silikanın suda çözünebilir şekli genellikle $\text{Si}(\text{OH})_4$ biçiminde formüle edilmektedir. Her ne kadar, yüksek basınçlarda, muhtemelen hidrojen bağı şeklinde her bir OH grubuna bir su molekülünün bağlandığı şeklinde göstergeler bulunuyorsa da, sulanma (hidratasyon) hali tam olarak bilinmemektedir. Bu nedenle Willey tarafından sulu molekülü $\text{Si}(\text{OH}:\text{OH}_2)_4$ şeklinde gösterilmiştir (İler, 1979).

Kristalin kuvarsın çözünürlüğü sadece 6-7 ppm iken, amorf silikanın çözünürlüğü bu değerden çok daha fazladır ve 100-140 ppm arasında değişmektedir. Çözünme değerleri yüksek sıcaklık ve basınçlarda daha da artmaktadır (Smale, 1973).

Elbette, amorf silikanın çözünebilmesi tersine bir süreç olarak, diatomit birikintilerinin de, çok uzun yılların sonunda çözünebilir olmasını gerektirebilir. Diatom hammadde de yeniden çözünen silika miktarı azdır ve çözünmeyi engellemede ve/veya azaltmada pek çok değişkenin etkili olduğu anlaşılmaktadır. Bu anlamda, silika iskeletlerin büyük bir çoğunlukla çözünmeksizin, diatomitin şekillenmesinde etkili olduğu öne sürülen pek çok çalışmalar yapılmıştır.

Wanneson, silika çözünürlüğünün pH'den çok yabancı iyonların varlığıyla ilişkili olduğunu işaret ederken, Natarov ve Betin çözünürlüğün NaCl veya Na₂SO₄ varlığında önemli derecede azaldığını, Wey ve Stiffert SO₄⁻ ve Ca²⁺ iyonlarının çözünürlüğe etki etmediğini fakat Al³⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının ise belirli pH değerlerinde silikayı çözünmez yaptığını savundukları belirtilmiştir (Smale, 1973)

Organik bileşiklerin çözünmeye etkileri konusunda farklı görüşler öne sürülmüştür. Bu noktada, organik bileşikler ya silika yüzeyini kuvvetli bir örtü (sorb) film ile kuşatıp çözünmeyi geciktirmektedir (Iler, 1979). Siever'e göre, atmosferik şartlarda 120-145 ppm konsantrasyon üretecek şekilde amorf silika çözünmektedir. Oysa, bu çözünme organik maddelerin varlığında önemli ölçüde 14-23 ppm'e düşmektedir (Namy, 1974).

Siever'in savunduğu görüş, diğer araştırmacıların çözünmeyi azaltan faktörler konusundaki görüşleriyle birleştirildiğinde, diatomların özütledikleri çözünmüş silikanın, diatomit yapısında uzun süreler çözünmeden nasıl kaldığı noktasında önemli bir yaklaşımı ortaya koymaktadırlar. Bu durumda, diatomitin yapısında hala organiklerin bulunduğu sonucuna da götürebilmektedir.

Diatomit tortulların şekillenmesi, diatom kolonilerin iskelet artıklarının önemli ölçüde birikmesine olanak tanıyacak uzun zaman ve uygun çevresel şartların varlığına bağlıdır. Bu şartların başlıcası gıdasalların temini ve diatom kolonilerin büyümesini sağlayan çözünmüş silikayı içerir. Suların tuzluluk derecesi, sıcaklık, su derinliği ve sakinliği gibi pek çok faktör diatomların ve dolayısı ile diatomitlerin bolluk ve türlerini etkilemektedir (Schroeder, 1968).

Diatomlar ilk defa kayaların oluştuğu sanılan zamanlara ait Cretaceous çağında (65-135 milyon yıl önce) çok büyük miktarlara ulaşmışlardır. Fakat bugün ticari amaçlı kullanılan yatakların çoğu Miocene çağına (7-26 milyon yıl önce) veya 35 milyon yıldan daha yakın zamanlara aittir. Günümüzde pek çok diatom türü deniz ve göllerde yaşamaktadır (Benda, 1993).

Diatomit rezervlerinin ekonomik olanları ideal şartların bulunmasından dolayı hızlı birikimin meydana geldiği taze tatlı su veya deniz yataklarında meydana gelmişlerdir (Atamer, 1998). Ticari değer taşıyan deniz birikintilerinin, körfez, lagün veya kuvvetli akıntılarla dağıtılmayan sakin suların tabanlarında şekillenmesi gerekmektedir. Tersine, okyanus akıntıları diatomların yakın mesafelere taşınmasında ve dolayısı ile sakin sulardaki konsantrasyonlarından farklılık göstermesine neden olurlar. Benzer şekilde, deprem, toprak kaymaları veya lav akıntılarının nehirlerde neden olduğu setlerce şekillenen göllerde büyük birikintileri depolanmıştır. Nevada da (Batı Tonapah) onlarca kilometre karelik alan bu tür oluşuklu diatomit birikintileri ile doludur. Tatlı su orjinli büyük birikintileri daha yenidir ve bu dönem milyon yıllardan en son yüz yıl öncesi arası tarihlerine rastlamaktadır (Grayson, 1979).

Diatomit birikintilerinin her kıtada, neredeyse her ülkede, geniş türölülükte ve umulmadık şartlar da bile varlığı bilinmektedir. Raporlara göre Amerikan eyaletlerinin yarısından çoğunda diatomit birikintileri bulunmaktadır. Bununla beraber birikintilerin pek çoğu yeterli büyüklükte ve ticari değer açısından yeterli saflıkta değildir (Grayson, 1979).

Diatomit birikintileri bazan sadece diatomlarca şekillenmişse de, genellikle toprak kil ve ince kum gibi diğer içerikleri beraberinde bulundurmaktadır (De Bussy, 1971). Lifli attapulgit ve/veya sepiyolit matriksleri içinde diatom parçacıklarına ait elde edilen görüntülerinin yanında (Pollard, 1973), Şay (shale), Kumtaşı (sandstone), veya Kireçtaşı (limestone) gibi yaygın tortullar, diatomit konsantrasyonunun alt ve üstünde bulunabilmektedir.

Binlerce yıl süren, deprem, erozyon ve lav akıntıları gibi toprak karışıklıkları ve suların çekilmesi veya toprakların yükselmesi gibi diğer doğal olaylar günümüz kuru toprak birikintilerinin oluşmasına neden olmuşlardır. Çoğu ticari birikintileri yüzey yada yüzeye yakın bölgelere ait topraklardır (Grayson, 1979).

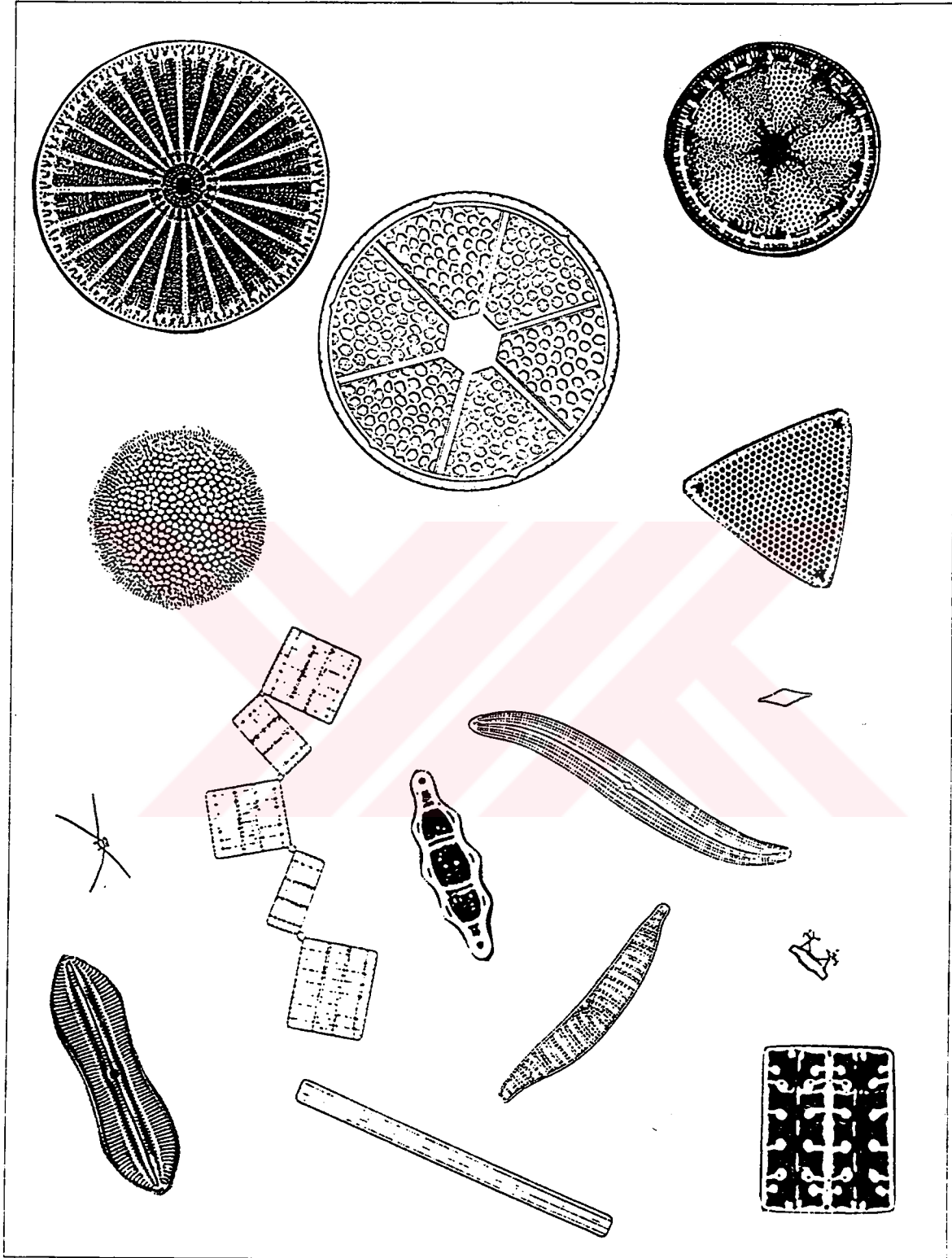
2.4 Diatom ve Yapısal Özellikleri

Diatomlar, canlılar dünyasının en büyük bileşenlerinden biridir. Tek hücreli, esmer su yosunları öbeği olan, tatlı ve tuzlu tüm dünya sularında hayat bulan diatomeler, deniz bitki dünyasının başlıca ögesini oluşturmaktadırlar. Okyanuslarda yaşayan canlı organizmaların yaklaşık %90'ını oluştururlar. Denizlerde sular içinde organik madde üreten ilk canlılardır ve okyanus gıda zincirinin tropik temelini oluştururlar. Diatom ve diğer fotosentetik canlılar, yılda yaklaşık 130.000 milyon ton organik karbon üretebilme özellikleriyle ekolojik dengede önemli rol oynarlar. Süreçlerinde CO₂ tükettiklerinden dünya atmosferi için önemli bir oksijen sağlayıcısıdır (Armitage, 1998).

Diatomlar ilk olarak 19. yüzyıl ortalarında Ernst Haeckel tarafından tanımlanmıştır. Yüzeyleri ayrıntılı ve karmaşık şekillerde; daire, kare, üçgen, oval, yıldız, dikdörtgen, ipliksi-çubuksu türleri ile büyüleyici olmalarının yanında, bazı türleri mikroskopların ayırma güçleri için referans ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Bazı diatom örnekleri Şekil 2.1'de verilmiştir (Armitage, 1998).

Diatom, bacillariophyteaea sınıfından bir alga dır. Diatom hücreleri diğer algal hücrelerden farklı kendine has ayırt edici karakteristiklere sahiptir. Diatomların bireysel hücreleri kavkı veya iskelet olarak adlandırılmaktadır. Hücre duvarları, biri diğerinden kısmen daha küçük biri diğerinin üzerine veya içine oturmuş kutuya benzer iki yarı kavkıdan şekillenmişlerdir. Bu yapısal özellikleri ile diğer algal gruplardan farklılık göstermektedir. Kavkı yada iskeletleri opalden oluşmaktadır ve her bir yarıyı bir arada tutan kuşak bir bant bulunur. Kavkı renkleri, içerdikleri pigmentlerden kaynaklanmaktadır. Diğer algeler gibi yeşil pigment klorofil içerir, fakat özellikle sarımsı ksantofiller gibi ilave pigmentlerin varlığı, bu organizmalara zengin bir renk kazandırır (Armitage 1988; Eureka, 1998; Benton, 1973).

Diatomlar, çoğunluğu oluşturacak miktarda yalnız ve serbest, ya da değişik uzunluklarda zikzaksı zincirler oluşturacak şekilde bağlı koloniler halinde, az bir kısmı da basit veya dallantılı peltemsi sapçıklarla yabancı cisimlerle avlanmış halde, çeşitli su ortamlarında



Şekil 2.1 Çeşitli diatom örnekleri

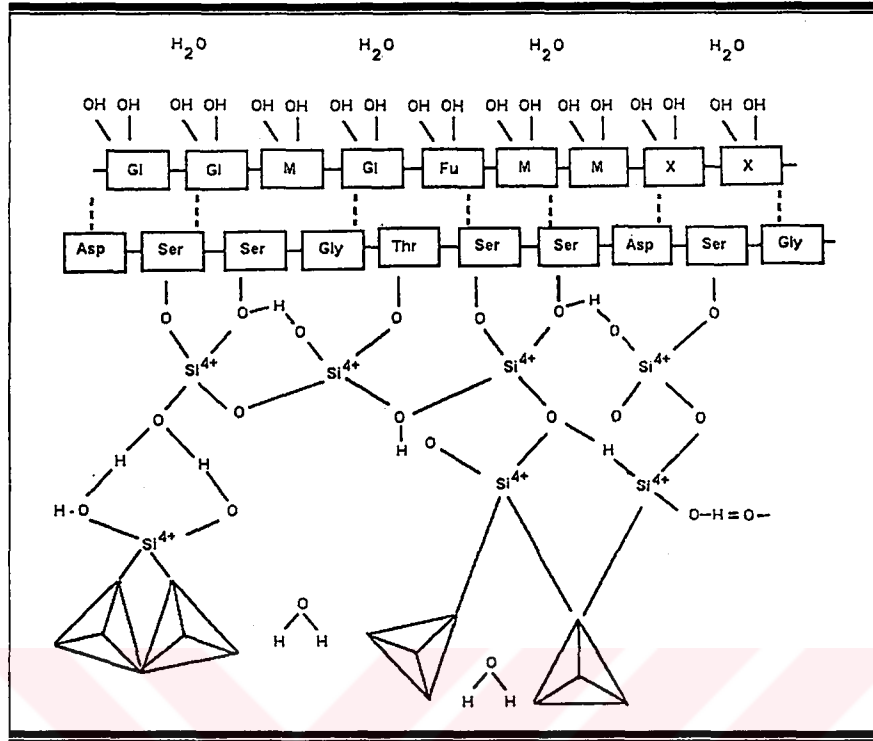
hayat bulmuşlardır. Bir kısım diatomlar, 14 $\mu\text{m}/\text{dak}$ gibi hızlarla aktif olarak hareket edebilme yeteneğine sahipken, hareket kabiliyetleri daha önceki bir izi takip etmesi durumunda daha da artmaktadır. Diatomların diğer kısmı ise hareketsiz ve akıntıların sürüklenme etkileri altındadır (Laskin, 1976; Eureka, 1998).

Hayat hikayeleri 60 milyon yıl öncesinden en son 100 yıl öncesi arası uzun bir tarihi kapsamaktadır. Günümüz sularında hala bulunuyor olmalarına ramen, bu miktar çok azdır . Fosil kayıtlarında binlerce farklı iskelet türleri bulunmaktadır. Bireysel diatom parçacıkların büyüklükleri geniş bir aralıkta değişmektedir. Çeşitli kaynaklarda 10.000'den fazla türlerinin bulunduğu ve 10-500 mikron boyutlarında oldukları belirtilmektedir. Bu haliyle, cm^3 hacmi doldurabilmek için 40000 civarında diatoma gereksinim duyulmaktadır (Armitage, 1998; Eureka, 1998; De Bussy, 1971; Grayson, 1979; Benda, 1993).

Tek hücreli mikroskobik diatomlara ilişkin model yapısı Şekil 2.2'de görülmektedir (Eureka, 1998). Hücre duvarları, organik madde tabakaları tarafından zarf içine alınmış, üst üste dizili tabakalı silisli bir çekirdek bileşenidir. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ile tanımlanan diatom silika iskeletin model yapısında, sıralı bir dizi tabakalar yer almaktadır.

Diatomların silika kavkısı Silikalemma olarak adlandırılan organik bir kılıf içinde birirmektedir. Bazı diatomlar *Nevicula Pelliculosa* gibi, silisli malzemeyi tamamen örten organik bir kılıfa sahipken, bazıları ise *Melosira Nummuloides* gibi, silika kavkının iç yüzeyi ile kısırılmış organik tabakalara sahiptir (Laskin, 1978).

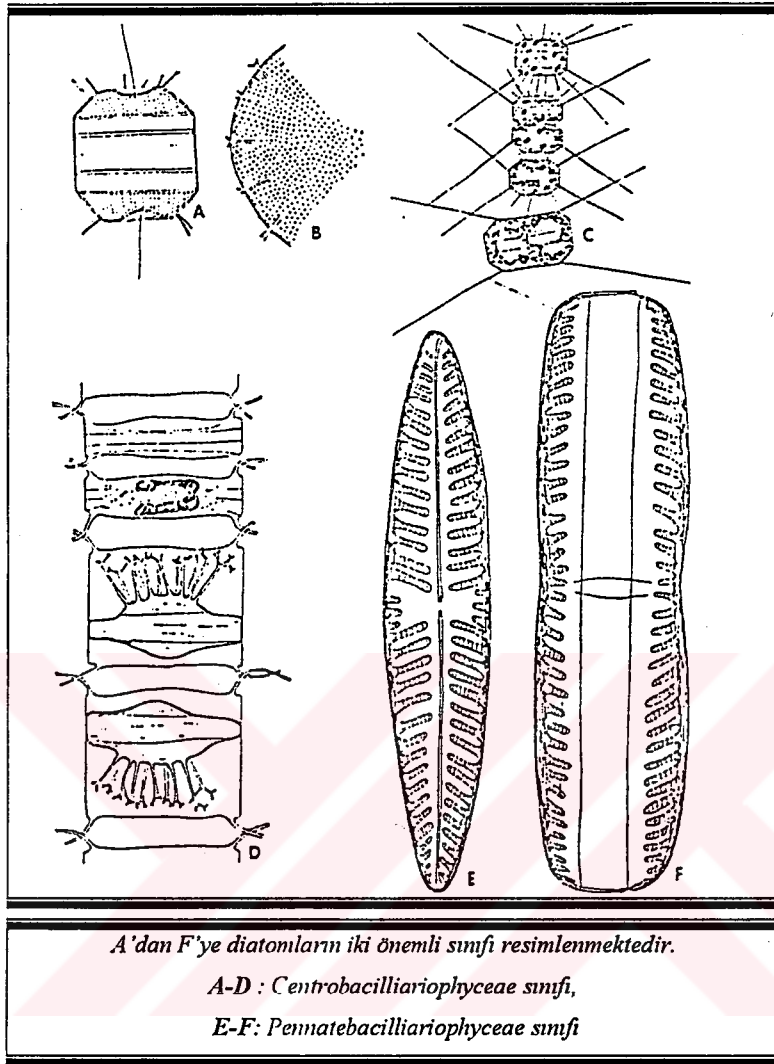
Bacillariophyta sınıfının iki büyük alt sınıfı bulunmaktadır. Sınıflandırmalar Opaline kavkı şekline ve kavkılardaki gözeneklilik ve gözeneklilik düzenliliklerine dayanmaktadır. Gözenek düzenliliğine dayalı iki alt grubu gösteren resimleme Şekil 2.3'te görülmektedir (Laskin, 1978).



1. su, H₂O, 2. OH, hidroksil, 3. X(xylose), M(mannose), Fu(fucose), Gl(glucose) içeren polisakkarit tabaka, 4. Lipidler, metal iyonları, diğer proteinler tabakası, 5. Gly(glycerine), Asp(aspartic acid), Thr (threonine), Ser(serine) içeren Si(OH)₄'ün polikondensasyonu için kalıp tabaka, 6. Silisli çekiredek, iskelet, kavka

Şekil 2.1 Diatomların Model Yapısı

Diatom latince "diatous" kelimesinden türemiş "ikiye ayrılma" anlamına gelmektedir (Calacal, 1980). Diatom hücre duvarları, kutuyla kapağının uyuşumu gibi benzer iki yarı silika hücre duvarın birbirine geçmesiyle meydana gelmiştir. Bölünerek her bir yarı hücre diğer yarısından Rus matruşka oyuncaklarını andıran biçiminde ayrılır. Sonraki bölünmeler, minimum bir boyut sınırına varana kadar devam ederek orijinal boyutta diatomlar şekillenir. Bölünme ile çoğalan diatomelerde, çoğalma hızı bir hayli yüksektir. Bir diatom, en uygun şartlarda ayda 10¹⁰ torun sahibi olabilmektedir (Grayson, 1979). Bu bölünmelerde sadece hücre boyutu küçülmeyip, şekli ve oranı da değişmektedir (Brock, 1975; Armitage, 1998).



Şekil 2.2 Diatomların Alt Sınıfları

Diatomların farklı tür ve şekilleri olmalarına ramen, bir bütün olarak ele alındığında olağanüstü üniform yapıya sahiptir. Kavkılar ince ve şeffaftır, genellikle çeşitli renklerde süslü yüzey görünümüne sahiptir. Diatom silika hammaddeyi oluşturan diatom fosil yapılarının görüntülenmesi birikinti şekline ve diatom yapılarına bağlıdır. Kil ve benzeri topraklarla kirletilmemiş, ince duvarlı kavkı yapıları parçalanmamış diatomit hammaddelerinde bireysel diatom kavkıların görüntü analizleri daha kolaydır. Benzer şekilde deniz türlerinin önemli bir özelliği olan daha iri kavkı gözenekliliği nedeniyle diğer ortam diatomlarından daha rahat seçilebilmektedir.

2.5 Diatomit Ürün Türleri

Diatomit ürünleri doğal, kalsine ve flaks-kalsine olmak üzere başlıca üç gruba ayrılmakta ve her bir grup ta kendi aralarında parçacık boyutu dağılımlarına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre yeniden sınıflanmaktadır. Ham diatomit üretimi için metotlar birbirinden küçük ölçülerde farklılıklar göstermektedir. Ürünlerin elde edilmesinde en önemli prensip diatom iskelet yapısının mekanik hasara uğramaması veya hasarın olabildiğince sınırlandırılmasıdır (Atamer, 1988).

Üretim alanlarındaki iklim şartlarına bağlı olarak, diatomit ham maddeler %35-65 arası değişebilen su (nem) içerebilir. Ters hava akışlı kurutma ile bu suların büyük çoğunluğu giderilebilir. Kurutmayı orta derecede ufalama ve eleme izler. Granülasyon ürünleri sıvılar için absorbanlar olarak kullanılabilir. Aynı şekilde granül ürünler evcil hayvan altlıkları olarak ta kullanılabilir. Başlangıç diatomit hammadde diatomiti yüksek saflıkta ve düşük organik içeriklerde ise, filtrasyon ajanı (yardımcı malzemeleri) ve katalist destekler olarak ta kullanılabilir. Orjinlerine bağlı olarak beyazdan sarıya veya gri-kahve rengine değişir renklere sahiptir ve genellikle %3'ün altında kristal içerikli amorf silika hammaddedir (Benda, 1993).

Diatomit rezervleri genel olarak kil, volkanik kül, kum ve organik kalıntılar içermektedir. Hammadde kalitesi açısından organik kalıntıların, çözünür tuzların, karbonat içeriklerinin en az miktarlarda olması ve birikim etkileri ile metamorfizmadan dolayı meydana gelen yapısal deformasyonların en az seviyede olması gerekmektedir (Atamer, 1998).

Diatomit hammaddenin kalitesi daha çok fiziksel yapısıyla ilgili olmakla beraber ticari ve teknolojik açıdan kompozisyonları önemli bir kriter oluşturmaktadır. Bu noktada, su ve organik madde içeriği, kalite açısından birincil derecede önemli bir parametre değildir. Bunlar kurutma ve kalsinasyon sırasında, diatomitin fiziksel yapısı bozulmaksızın rahatlıkla giderilebilmektedir. %5-10 molden fazla miktardaki ince taneli karbonatların varlığı $[CaCO_3, CaMg(CO_3)_2]$ ısıtma süreçleri sırasında kompleks ürünlere yol açtıklarından problemli olabilir. Yine, prit ve/veya markasit gibi yüksek demir içerikleri, kalsinasyon

sırasında diatomitin rengini Fe_2O_3 oksidasyonu nedeniyle kırmızımsı gri veya pembeğe dönüştürmektedir (Benda, 1993).

Organik maddeleri gidermek ve parçacık boyutunu değiştirmek için, kuru diatomit döner fırınlarda $800-1000^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında kalsine edilir. Kalsinasyon sırasında, diatom kabuklar ve kırıntıları sertleşir, sinterleme ile kısmen aglomere olur. Sinterleme derecesi süreç sıcaklığı ve bekleme sürelerinin değiştirilmesi ile kontrol edilebilir. Ufalama ve siklonlarda sınıflandırmaya tabi tutularak, ince ve orta diatomitlere sınıflandırılır. Kalsinasyon sonrası Fe_2O_3 olarak bulunan demir empüriteleri, ürünü pembe veya sarımsı ile koyu kahve arası renklendirirler (Benda, 1993)

Flaks-kalsinasyon sürecinde, kuru veya kalsine diatomit alkali flakslar ilavesi ile kalsine edilir. Flaks olarak genellikle sodyum karbonat kullanımı yaygın olmakla beraber soda külleri de kullanılmaktadır. İlavelerin oranları %1-6 arası değişmektedir. Süreçte, sodyum silikat cam eriyikleri ve demir içeriği de bağlı olduğundan, beyaz ürün oluşmaktadır. Alkali varlığında yüksek kalsinasyon sıcaklıkları amorf silikanın %65'in üzerine kristobalite kısmi bir dönüşüme, kristalin bir modifikasyona yol açar. Aktivasyon süreci olarak ta adlandırılan bu süreçle gözeneklilik ve özgül yüzey alanı kuvvetli şekilde azalır (Benda, 1993).

2.6 Çeşitli Adları ve Ticari Ürünleri

Diatomitin, Diatoma Toprağı (Diatomaceous Earth) ve Kizelgur (Kieselguhr) olarak eş anlamlı kullanımlarının yanında, kimi rezerv bölgelerinden kaynaklanan, kimi kompozisyonel benzerliklerinden hareketle çeşitli adlar kullanılmaktadır. Tripoli, İnfusorya Toprağı ve Moler bunlardan bazılarıdır. Kizelgur adı Hannover'de 1836'da çıkarılmasından beri kullanılmakta olup, bu ad daha çok Avrupa ve özellikle Almanya'da diatomitle eş anlamlı olarak kullanılmaktadır. (Scroeder, 1968).

Tripoli, Kuzey Afrikada bir yer adıdır ve bu bölgede çıkarılan silisli toprağa ilk zamanlar "terra tripolitanna" adı verilmiş, bu isimden tripolite veya tripoli olarak diatomit adlandırılmıştır. Eski kaynak kitaplarda diatomitle tripoli eş anlamlı kullanılmasına ramen,

günümüzde tripoli terimi inorganik orjinli çok ince taneli kuvars perlitler için kullanılmaktadır.(Benda, 1993)

Danimarka kıyılarında bulunan saf olmayan, düşük silisli bir diatomit sınıfı hammadde “molelerde” ve daha çok ticari ismiyle “moler”dir (De Bussy, 1971). Diatomit için tripoli gibi yanlış olduğu vurgulanan bir diğer silisli hammadde İnfusorya’dır. İnfusorya’nın yanlış olarak kullanıldığını savunanlar, infusoryanın su canlılarından olmadığı savından hareket etmektedirler (Schroeder, 1968)

Uygulama alanları ve orjinlerinden hareketle, benzer petrografik karakter veya kıyaslanabilir derecede fiziksel özelliklerde silisli topraklar olan, Bergmehl, Sausgschiefer ve Polierschiefer birikim ürünler gerçek anlamda diatomit değildirler. Diatomitin ticari olarak bulunan şekilleri, ürün ve üreticileri Çizelge 2.2’de verilmiştir (Benda, 1993).

Çizelge 2.2: Çeşitli diatomit ürün ve üreticileri

Ürün adı	Üretici firma adı	Ülke
Celatom	Eagle-Picher Minerals Inc.,	Reno, Amerika
Celite	Celite Corp.	Newyork, Amerika
Clarcel	Ceca SA	Paris, Fransa
Dicalite	Grefco Inc.	Torrance, Amerika
Fina/Optima	Meyer-Breloh	Munster, Almanya
Skamol	Skorrehage Molervaerk a/S	Mors, Danimarka
	Nylcobing	

2.7 Diatomit Rezervleri

Diatomit birikintilerine her kıta ve neredeyse tüm ülkelerde, geniş bir çeşitlilikte ve beklenmedik şartlarda bile rastlanmaktadır. Diatomitin ekonomik veya ekonomik olmayan, birikintileri cinsinden en çok rezervi Avrupa Kıtasında bulunmaktadır. Avrupa toplam dünya rezervinin %60’ını oluşturmaktadır. Amerika Kıtası %35’le ikinci büyük rezerve sahipken, Asya %2,5’luk rezervle üçüncü sırada yer almaktadır (Anon, 1987). Bununla beraber çok yaygın olarak bulunan birikintilerinin pek çoğu işletme açısından yeterli büyüklükte ve ekonomik değeri açısından yeterli saflıkta değildir. Dünya diatomit üretiminin 1950-1983 yılları arası çeşitli bölge veya ülkelere ilişkin dağılımı Çizelge 2.3’te verilmiştir (WHO, 1987).

Çizelge 2.3: Dünya diatomit üretiminin bölge ve ülkeler arası dağılımı

Bölge veya Ülke	Üreticiler	Üretim (x.1000 ton)				
		1950	1960	1970	1980	1983
Avrupa	Danimarka, Fransa, İzlanda, Rusya (SSCB)	170	404	778	733	740
K. Amerika	Amerika (USA)	244	434	578	686	621
Asya	Kore	0,1	9	8	27	56
G. Amerika	Brezilya	0,1	3	11	31	21
Afrika	Cezayir	17	26	12	7	7
Avustralya		6	5,4	3	3,6	1,8

1986 tahmini verilerine göre, %35 diatomit rezervi ile ikinci sıradaki Amerika Kıtasında, dünya diatomit ürünlerinin 1/3 payı ile en büyük üretici ve tüketicisi Amerika'dır. Amerika ve Danimarka en büyük diatomit ihraç edicilerdir ve Amerika (USA) 1983 üretiminin %25'lik kısmını Avrupa, Kanada, Japonya ve Avustralya'ya ihraç etmiştir. Kanada ve Almanya ise en büyük ithal edicidirler (WHO, 1987). Amerikayı, Romanya, Fransa, Rusya (eski SSCB), Danimarka, İspanya ve Almanya izlemektedir. Türkiye'nin 1981'deki payı 11 bin ton iken 1985'te 3 bin tona gerilemiştir (Anon, 1987).

Ülkemizde rezerv araştırmaları MTA tarafından başlatılmıştır. MTA'nın hazırladığı envantere göre ülkemiz diatomit rezervleri bakımından oldukça zengin sayılmaktadır. MTA raporlarında yer alan diatomit yatak ve rezervlerine ilişkin veriler Çizelge 2.4'de verilmiştir (Atamer, 1988).

Çizelge 2.4 Türkiye diatomitlerin rezervleri

Yer	Rezerv (ton)
Kayseri-Hırka-Emmiler	17.000.000
Çankırı-Çerkes-Akhasan	3.500.000
Van-Muradiye	550.000
Çankırı-Orta	290.000
Afyon-İncehisar	60.000
Sivas-Koyulhisar	12.000
Erzurum-Tortum	50.000.000
Toplam	71.542.000

Şeker teknolojisinde kullanılması sebebi ile diatomit üretimine 1955 yıllarında ilgi duymaya başlayan Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. 1980'li yıllarda aktif diatomit fabrikası kurma arzusunu gerçekleştirerek Türkiye'nin ilk ve tek diatomit üreticisi olma durumuna gelmiştir (Atamer, 1988). (Bugün üretim yapılmamaktadır.)

Türkiye Şeker Fabrikaları, ayrıca Aydın-Karacasu rezervlerine ilave olarak Afyon-Tınaztepe, Aksaray, Çanakkale, Sivas, Kayseri, Konya, Ayvalık, Bingöl gibi yörelerde bulunan diatomit rezervlerinin ortaya çıkarılmasına yardımcı olmuştur. Ancak yapılan tüm rezerv ve nitelik tesbit çalışmalarına karşılık ülkemizin nicelik olarak diatomit rezerv potansiyelini ortaya koyacak kesin bir değer henüz elde edilememiştir. Fakat nitelik olarak çeşitli amaçlar için kullanılabilecek kaynaklarımızın olduğu ve toplam miktarın tahminen 100 milyon tonu aştığı söylenebilir. Tesbit edilen diatomit yataklarımız şu illerdedir: Afyon, Ankara, Aydın, Balıkesir, Bingöl, Çanakkale, Çankırı, Denizli, Eskişehir, Kayseri, Konya, Kütahya, Niğde, Sivas ve Van.

Çizelge 2.5'te MTA ve çeşitli araştırmacıların sonuçlarından hareketle elde edilen yerli bazı diatomit örneklerle ilişkin rezerv ve kimyasal kompozisyonlar ve Çizelge 2.6'da da yabancı kaynaklı diatomit rezerv, ürün ve kompozisyonları verilmiştir.

2.8 Karakteristik Özellikler

Diatomitin eşsiz fiziksel özellikleri, bireysel diatom iskeletlerin boyut, şekil ve yapıları ile, parçacıkların paketlenme karakteristiklerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle diatom bireysel fosillerin geniş şekil dağılımında olması, kompleks yüzeylerinin dış noktalarında parçacıklar arası temaslar nedeniyle, mikroskobik olarak mikron boyutlu gözeneklilikte paket diatomit malzemeler şekillenmektedir (Schroeder, 1968).

Diatomit, kimyasal olarak opal (veya opaline) ile benzer kimyasal formülle gösterilmektedir ve sulu opal olarak $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklinde verilmektedir. Bununla beraber, yüzeysel sularının yanında kimyasal bağlı suları, hidroksilleri içermesi nedeniyle $\text{SiO}_2 \cdot n\text{Si}(\text{OH})_4$ şeklinde gösterimin daha doğru olacağı kaydedilmektedir (Greenwood,

Çizelge 2. 5 Bazı yerli diatomit kimyasal kompozisyonları

Bileşen, %	Afyon (Atamer, 1988)	Denizli (Mete, 1987)	Ç.kale (Mete, 1987)	Aydın (Mete, 1987)	Kütahya (Mete, 1987)
SiO ₂	87,3	78,37	87,22	86,5	85,1
Al ₂ O ₃	3,23	5,21	2,71	2,22	3,94
Fe ₂ O ₃	1,95	1,84	1,15	1,35	1,33
CaO	1,09	1,25	0,72	0,11	0,9
MgO	0,45	0,75	0,55	1,31	0,39
Na ₂ O	0,47	1,01	0,42	0,19	0,53
K ₂ O	0,44	1,05	0,58	0,06	0,65
A. Kaybı	4,43	10,48	6,6	6,62	7,12

Çizelge 2.6a Bazı yabancı diatomit kimyasal kompozisyonları

Bileşen, %	1	2	3	6	4	5
SiO ₂	88,9	83,13	87,81	95,11	91,2	74
Al ₂ O ₃	3,0	4,6	4,51	0,85	3,2	11
Fe ₂ O ₃	1,69	2,0	1,49	0,27	0,7	7,0
MgO	0,56	0,64	0,17	0,21	0,4	2,0
CaO	0,53	2,5	1,15	0,08	0,2	1,0
Diğ.Oks	1,69	1,83	2,31		0,3	2,0
A.Kaybı	3,6	5,3	4,1	3,48	3,6	1,0

(1): Lampoc, ABD (Atamer, 1988) (2): Basalt, ABD (Atamer, 1988) (3): Sparks, ABD (Atamer, 1988) (4): Jalisco, Meksika (Atamer, 1988) (5): Danimarka "Moler" (Atamer, 1988) (6): Quinchy, ABD (Calacal, 1980)

Çizelge 2.6b Bazı yabancı diatomit kimyasal kompozisyonları

Bileşim, %	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	89	72,5	90,7	87,5	86,0	89,5	90,7	91,5	90,2
Al ₂ O ₃	3,5	7,1	3,9	4,3	2,8	4,1	3,9	1,6	2,8
Fe ₂ O ₃	0,9	5,0	1,4	2,9	4,7	1,6	2,1	0,7	2,5
CaO	1,1	1,2	0,5	1,9	0,6	0,5	1,0	4,4	0,7
(Na,K) ₂ O	0,8	1,4	0,9	0,8	0,7	3,6	3,5	1,9	0,9
A.Kaybı	2,0	4,7	0,5	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,4

(1): Amerikan filtre kizelgur, kuru. (2):Danish filtre kizelgur, kalsine, (3):Amerikan filtre kizelgur, kalsine, (4):French filtre kizelgur, kalsine, (5):German filtre kizelgur, kalsine, (6):Amerikan filtre kizelgur, flaks-kalsine. (7):French filtre kizelgur, flaks-kalsine, (8):Spanish filtre kizelgur, flaks-kalsine, çok ince, (9):German rejenerasyon filtre kizelgur, kalsine (Benda, 1993)

1973). Ana bileşenin silika olması, diatomiti kimyasal olarak inert ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençli olma özelliği kazandırmaktadır. Kuvvetli alkalilerden ve HF asitten etkilenir, fakat diğer asitlerden etkilenmediği kabul edilmektedir (Grayson, 1979). Bununla beraber, çok ince taneli karbonatların varlığı diatomitin bu özelliğini olumsuz etkilemektedir (Benda, 1993).

Diatomit iskelet esas itibarıyla amorf sulu veya opaline silika olmakla beraber, çoğu kez yüksek alumina içerikli kompozisyonlarına rastlanmaktadır. Silika ana bileşen ve alumina dışında, bileşimlerinde sünger, radyolarya, silikoflagella gibi diğer su mikroorganizmalarına ait fosiller, organik maddeler, kum, volkanik kül ve diğer metal tuzları gibi killerden bulaşmış safsızlıklar değişik oranlarda bulunabilmektedir. Diatomitin geniş safsızlık içerikleri nedeniyle diatoma toprağı olarak ta bilinmektedir. Diatomitin silika içeriği % 58-94 arası değişmektedir.

Yatak nemleri %65'in üzerine çıkabilse de, bu değer kuru bölge diatomitlerinde %15-25 arasında değişmektedir. Kimyasal kombine su içeriği %2-10 arasındadır (Grayson, 1979; Anon, 1987).

Saf diatomitin rengi beyaz veya beyaza oldukça yakındır. Fakat organik maddeler ve özellikle demir oksit gibi renk içeriklere bağlı olarak renk koyulaşmaktadır (Grayson, 1979). Bazı diatomit birikintilerinde demir oksidin kırmızımsı rengi, ham halde karbonsu maddelerle maskelenir ve malzemenin hafif grimsi renklenmesine yol açar. Yine yüksek karbonsu içerik, hammaddenin yeşile çalan renk almasına neden olabilir (Searle, 1960).

Diatomit kalitesi ve ticari değeri açısından toplam SiO_2 içeriğinden çok diatom iskeletlerin fiziksel yapıları önemlidir (Benda, 1993). Bununla beraber, diatomitin fiziksel yapısından kaynaklanan kalitesini daha çok belirli amaçlar için kullanıldıklarında ciddi önem taşımaktadır. Ticari değer taşıyan diatomitlerin sahip olduğu kompozisyon Çizelge 2.7'daki aralıklarda değişmektedir (De Bussy, 1971).

Çizelge 2.7 Ticari Diatomitlerde Kimyasal Kompozisyon

Bileşen	% Ağırlık
Silika (SiO ₂)	74-94
Alumina (Al ₂ O ₃)	2-10
Demir Oksit (Fe ₂ O ₃)	0,5-2
Kalsiyum Oksit (CaO)	0,1-2
Magnezyum Oksit (MgO)	0,1-2
Alkali Oksitler (K ₂ O, Na ₂ O)	0-3
Organik Madde	0-5
Su	3-8

Toz diatomitin görünür yoğunluğu 0,112 – 0,32 g/cm³ arası, gerçek özgül ağırlığın ise opaline silika ile aynı olup, 2,1 – 2,2 g/cm³ arası değiştiği belirtilmektedir (Grayson, 1979). Gerçek özgül ağırlığı gibi opalle aynı olan bir diğer özelliği refraktif indeksidir ve bu değeri 1,41-1,48 dir.

Diatomit izotropik bir malzemedir (Grayson, 1979). Mohs sertlik cetvelinde 4,5-6,5 arasında yer alır ve opalden daha az serttir (De Bussy, 1971).

Bazı ticari diatomitlerde gözeneklilik miktarı cm³ hacimde 3,5-4 milyon diatomla %95 gibi yüksek değerlere ulaşabilmektedir. İnce ve yüksek miktardaki gözenek malzemeye yüksek absorplayicilik ve düşük ısıl iletkenlik özelliği sağlamaktadır. Kendi ağırlığının yaklaşık 3-4 katı su emme kapasitelerine sahiptir. Isıl iletkenlikleri, gözeneklilik miktarındaki azalma ve safsızlık artışı ile artmaktadır (Grayson, 1979). Isıl iletkenliği 300°C’da 0,08, 800°C’da 0,10 ve 1200°C’da 0,11 kcal/m².°C.h dir (Atamer, 1988). Ergime noktası saflılık derecesine bağlıdır ve saf diatomit için ortalama 1590°C olup saf silikadan düşüktür (Benda, 1993).

2.9 Uygulama Alanları

Raporlarda MS 532’de Eski Roma krallarından Justinyen döneminde (Bizans) İstanbuldaki Ayasofya camisi inşaatında (St. Sophia Kilisesi) kubbelerinin hafif ağırlıklı tuğlalarında kullanıldığı kayıtlıdır. Diatomitin ilk endüstriyel uygulaması Nobel tarafından, 19 yy sonlarında dinamit yapımında kullanılan patlayıcı sıvı nitrogliserin absorbanı olarak

kullanılmıştır. Filtre yardımcıları olarak Slater tarafından atık suların temizliğinde kullanılmış, kullanımları ardından meydana gelen önemli gelişmelerle geleneksel filtrasyon uygulamalarından ileri teknoloji filtrasyon uygulamalarına genişlemiştir (Grayson, 1979).

Diatomitin geleneksel ve yaygın uygulama alanları filtrasyon elemanları, dolgu elemanları ve yalıtkan elemanları olmak üzere başlıca üç bölümde ele alınmaktadır. 1968'lerde tüketilen diatomitin yaklaşık yarısı filtre yardımcı malzemeler olarak kullanımını oluştururken (Schroeder, 1968), bu alandaki kullanımları 1990'dan sonra bir hayli artarak %65'lere ulaşmıştır. Dolgu elemanı olarak kullanımı ikinci önemli alanını oluşturmakta ve bu oran %25 dolayında değişmektedir (Benda, 1993).

Diatomiti arzulanan son ürün yapan karakteristikleri onun diatom iskelet yapısı ve kompozisyonundan kaynaklanmaktadır. Diatomit, düşük kaba (görünür) yoğunluk, düşük çözünabilir safsızlıklar, sıvılar için yüksek absorplama kapasitesi, yüksek yüzey alanı, düşük ısı iletkenlik, orta derecedeki aşındırıcılıkları, kimyasal inertlik ve yüksek silika içerikleri gibi özellikleri ile çok geniş uygulama alanlarına sahiptir.

Diatomitler kaliteleri açısından sınıflandırılmak yerine uygulama alanlarındaki özellikleriyle tanımlanmaları yaygındır. Evcil hayvanların altlıkları olarak kullanılan yüksek sıvı ve koku emen diatomit malzeme ile Danimarka'da inşaat yapı elemanı olarak kullanılan ve Moler özel adıyla bilinen diatomit malzeme arasındaki kalite farkı, adı geçen uygulama alanlarındaki etkinlikleriyleledir. Bu yüzden her bir diatomit ürünü malzeme, kendi uygulamaları alanları için birer kaliteyi tanımlamaktadır (Anon, 1987).

Diatomitin çeşitli ürünleri aşağıda sıralandığı gibi pek çok uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Atamer, 1988).

Filtre yardımcı malzemeleri (süzme)

Dolgu malzemesi

Yalıtım malzemesi (ısı, ses, elektrik)

Emici malzemeler (su, sıvı, koku)

Hafif aşındırıcı ve temizleyici malzemeler
 Taşıyıcılar
 Katalizör ve katalizör taşıyıcılar
 Hafif yapı malzemesi ve refrakter üretimi
 Silis kaynağı olarak bir çok kimyasal ürünün hazırlanması
 Kimyasal gübrelerde kalıplama önleyici malzemeler

2.9.1 Filtrasyon elemanları olarak kullanımları

Diatomit, filtrasyon yardımcı elemanlar olarak sıvılarda asılı haldeki katı parçacıkların ayrılmasında kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan diatomit tozları incedir. Filtrasyon yardımcı elemanı olarak dozajlama ve kek oluşturma şeklinde kullanılmaktadır. Filtrasyon elemanı olarak kullanılan diatomit kek, temiz bir sıvıda hazırlanan süspansiyonlarının uygun filtreden süzülerek hazırlanan kek tabakasıdır (Anon, 1987).

Filtrasyon amaçlı kullanımlarında filtre yardımcı elemanı diatomit malzemelerde bazı gereksinimlerin karşılanması gerekmektedir. En iyi derecede diatom fiziksel yapı, optimum parçacık boyut ve dağılımı, en düşük seviyede çözünür içerikler, yüksek gözeneklilik ve geçirgenlikli, düşük sıkıştırılabilirlikte ve çatlak oluşum eğilimi düşük filtre kek gibi gereksinimlerin karşılanması (Benda, 1993); gıda ve gıda dışı sanayilerinde, üretim dışı aktivitelerde (Schroeder, 1968) ve biyoteknoloji (Judd, 1990) alanlarındaki uygulamaları için önemli kriterlerdir.

Gıda sanayinde; ham şeker likörleri, organik yağlar, margarin, kazein ve meyve suları, gıda sanayi dışında; bira, viski, şarap, asit, antibiyotik, kimyasallar, metalurjik çözeltiler ve çözücüler, üretim dışı aktivitelerde; suların arıtılması ve kuru temizleme ajanlarında kirleticilerin giderilmesi ve biyoteknoloji alanında; enzim ve mikrop tutucular gibi alanlarda filtrasyon elemanı olarak kullanılmaktadır.

Bazı özel uygulamalarda filtre yardımcıları için diatomit, selüloz, karbon, fuller's earth ve ağaç hamuru ile hazırlanan karışımı, tabakalar halinde şekillendirilerek kullanılmaktadır.

İnce, orta ve kaba tozlardan hazırlanan geniş boyut dağılımlı tozlar genelde çok kirli sıvıların renk giderimi ve arıtımında kullanılmaktadır (Benda, 1993; Anon, 1987).

2.9.2 Dolgu malzemesi olarak kullanımları

Diatomiti fonksiyonel dolgu malzemesi olarak; (1) hafif ağırlıklı yapı malzemelerinde; (2) pahalı bileşenlerin önemli üretim faktörlerinden olduğu durumlarda ve (3) kek giderici, iyi emici, orta aşındırıcı gibi ilave özelliklerin arzulandığı durumlarda kullanım alanı bulmaktadır.

Diatomit, lastik, plastik, kauçuk, sentetik reçine, kağıt, ilaç, kozmetik, cila, kibrit, boya, aşındırıcılar, diş macunları gibi pek çok alanlarda dolgu elemanı ve yardımcıları olarak kullanılmaktadır. Örneğin polimerlerin reolojik özelliklerini modifiye etmede kullanılırken, bitumenin ısıl kararlılığını, silikon kauçuğun Shore A sertliğini artırmada kullanılan önemli bir takviye dolgu malzemesidir. Boyalarda pigment taşıyıcılar olarak görev yapar, boyanın kuruma hızını ve viskozitesini ayarlar, renk ve ışık gibi görüntü özellikleri ile dayanımı süresini/sağlamlığını artırır. Özellikle alt boyalarda, nem geçirgenliğini ve yapışma özelliğini artırır, kabarcık oluşumunu engeller (De Bussy, 1971). Polietilen film ve torbaların üretiminde sıcak çekme ve üfleme sırasında tabakalar arasına püskürtülen diatomit sahip olduğu pudramsı yapı sayesinde bloklaşma ve yapışmayı önleyen, bir polietilen antiblok malzemesi olarak kullanılır (Benda, 1993).

2.9.3 Yalıtım uygulamaları

Diatomit yüksek ısıl direnci (ergime sıcaklığı saf diatomitler için 1593°C, Benda, 1993) ve yüksek gözenekliliği nedeniyle önemli ısıl yalıtkan malzemelerdir. Genellikle 900°C'ın altındaki sıcaklıklarda düşük sıcaklık yalıtkan malzemeleri diatomit, asbest ve vermikulit gibi malzemelerden yapılmaktadır. Bununla beraber, saf diatomitler 1200°C'lara varan orta sıcaklık yalıtkanlar olarak kullanılabilir (De Bussy, 1971). Diatomitin ısıl yalıtkan malzemeleri olarak kullanıldığı örnek uygulamaları arasında buhar boruları, büyük fırınlar, buzdolapları ve soğutma odaları yer almaktadır. Diatomitin düşük yoğunluğu bu uygulama alanları için ayrıca bir avantajdır.

Diatomitin doğal ürünü, aşırı büzülmeler olmaksızın 870°C üzeri sıcaklıklar için ısı yalıtkan malzemeler olarak kullanılabilir. Bu tür uygulamalar çok yaygın olmamakla beraber, ilk zamanlarda ısıtma cihazlarının taban, tepe ve duvarlarında tuğlalar olarak kullanılmıştır. Diatomit yalıtkan tuğlalar çeşitli bağlayıcı ilavelerle arzulanan şekillerde üretilmektedir (Grayson, 1979).

Yalıtkan malzemeler olarak diatomit toz ve agrega şeklinde ya iki duvar arasına dolgu halinde, ya da yüksek sıcaklıklarda pişirilerek şekillendirilen tuğlalar halinde şekillendirilerek kullanılmaktadır. Danimarka Moler diatomit özellikle yalıtkan tuğlaların üretimi için uygun karakteristik özelliklere sahiptir. Moler diatomitin kil içeriği seramik bir bağlayıcı görevi görerek, tuğlalar halinde şekillendirmede yardımcı rol oynar (Benda, 1993; WHO, 1987).

2.9.4 Diğer uygulama alanları

Diatomit, yüksek gözeneklilikleri sayesinde tehlikeli çeşitli malzemelerin güvenli olarak saklanabilmesini sağlamak amacıyla iyi bir absorban malzemesidir. Bu amaçla çelik silindirler içinde, çözünmüş asetilen, petrol ether ve diğer kolay ateş alır sıvılarla benzer şekilde jelatinli patlayıcı yapımında kullanılan sıvı nitrogliserin diatoma toprağı ile saklanabilmektedir. Asetilen silindirler içinde sıkıştırılarak saklanmakta, fakat sıkıştırılan asetilenin patlama riskleri yüksektir. Silindirler aktif karbon diatomit karışımı ile doldurulup, havası alındıktan sonra aseton doldurulmaktadır. Yine benzer şekilde sülfürik asit ve fosforik asit gibi zararlı maddeler aynı şekilde diatomitle absorbe edilip daha kolay ve emniyette korunup taşınır, kuru toz haline getirilir.

Yüksek sıvı emme kapasitelerinden dolayı diatomitler, kedi ve köpek gibi evcil hayvan altlıkları/yatakları olarak kullanılmaktadır.

Gözenek karakteristiklerinden dolayı katalistler, eczacılık ürünleri, haşerat öldürücü ilaçlar ve gübreler gibi çeşitli aktif maddeler için destek malzemeler olarak kullanılırlar. Ayrıca

diatomit, akabilirliği sağlamak ve gıda maddelerinin, ateş söndürücü tozların ve tohumların pıhtılaşmasını önlemek amacıyla kullanılır (De Bussy, 1971; Benda, 1993).

Diatomitin yüksek silika içeriği ve yüzey alanı, kireçle bir araya getirildiklerinde, bu malzemeye kalsiyum silikat yalıtkan ve zeolite benzer kalsiyum silikat toz üretimi için iyi bir hammadde özelliği kazandırır (Vasconcelos, 1998).

Saf diatomit; silisyum tetra klorür, sodyum silikat, cam ve glazür gibi çeşitli silisyum bileşikleri için başlangıç malzeme olarak kullanılır (De Bussy, 1971).

Diatomitin sertlik derecesi ve mükemmel tanecik yapısı nedeniyle metalsel yüzeyleri çizmeyip tersine, düzeltme ve cilalama etkisi sağlamaktadır. Parlaticı amaçlı kullanılan bu pastalar magnezyum karbonat veya sodyum bi sülfat gibi kimyasallarla az miktarlarda suyun karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır (Bussy, 1971).

Havai fişeklerin ve kibrit uçlarının üretimi için katalist destekler olarak kullanılmaktadır. Bazı ülkelerde çimento ve kalsiyum silikat üretiminde silika kaynağı olarak kullanılır (Benda, 1993).

Çimento karışımlarında pozzolanik bir ilave olarak, karışımın işlenebilirliğini artırır, karmaşık şekillere daha kolay akmasını sağlar. Diatomit %80 amorf silika ve az miktarlarda safsızlık içerikleri ile mükemmel bir pozzolan olarak bilinmektedir. Raporlarda; diatomitte %80 amorf silika, kalsiyum silikat hidrat üretimi için kireç/çimento ile reaktiftir ve dahası safsızlıklar C_3A ve C_4AF gibi ilave çimentolu bileşenler sağlayarak daha erken mukavemet ve sağlamlık gibi daha uygun pozzolan özellikler kazandırdıkları belirtilmektedir. Diatomitin, pozzolanik etkileri ile ilgili önemli çalışmalar literatürde bir hayli yer almaktadır (Lim, 1991). Çimentodaki su fazlalığını giderip homojenliği sağlamada yararlanıldığı gibi, betona %3 kadar diatomit ilavesi basma dayanımını %20, çekme mukavemetini %10 oranında artırmaktadır (Atamer, 1988).

2.9.5 İleri teknolojik uygulamaları

Diatomit yüksek iç gözenekliliği, çok küçük gözenek boyutları ve saflık derecelerine bağlı olarak yeni gelişmelere açıktır. Gözenekliliği doğal yapılarından gelen bu malzemelerden bant dökümle gözenekli tabakalar, membran üretimi çalışmaları diğer malzeme ve yöntemle hazırlanan ürünlerle karşılaştırmalı olarak verilmektedir (Vasconcelos, 1997). Si_3N_4 viskerlerinin 1350°C 'ta $\text{N}_2\text{-NH}_3$ atmosferinde karbotermal indirgeme ile üretimi (Mazzoni, 1994), %6-12 alumina içeren diatomitlerden Zeolit A'nın hidrotermal sentezi gibi yeni gelişmelerden bahsetmek gerekmektedir (Ghosh, 1994).



3. DIATOMİTE İLİŞKİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİN BELİRLENMESİ

3.1 Karakteristik Özelliklerin Tanımlanması

Diatomitin bilinen, geleneksel ve en önemli kullanım alanı filtrasyona uygulamaları ile dolgu elemanı ve yalıtkan malzemeler olarak kullanımlarında etkin bazı karakteristik özelliklere sahiptir. Bazı uygulama alanlarında benzer malzemeler arasından tercih edilişleri her ne kadar çok yaygın bulunuş ve ekonomik oluşlarından kaynaklansa da, aslında kendine özgü fiziksel yapı ve özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Filtrasyon uygulamalarında olduğu gibi, yeni ve potansiyel uygulama alanlarında da diatomitin yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik karakteristikleri çok önemli özellikleridir. Diatomitin silika içeriklerinden kaynaklanan ilave kimyasal özellikleri geleneksel uygulama alanlarının sınırlarını genişletmektedir. Bu açıdan gerek bilinen yaygın uygulamalarında, gerek potansiyel uygulamalarda kullanılacak diatomit seramik hammadde toz malzemesinin hazırlık süreçlerinden olabildiğince etkilenmemiş veya en az hasarlı; başlangıç hammadde tozun fiziksel yapısını büyük oranda korumuş olması gerekmektedir.

Yüzey alanı ve gözeneklilik karakteristikleri, saflaştırma ve ısı analiz çalışmaları ilerleyen bölümlerde çalışmamızın detayları çerçevesinde ele alınmaktadır. Bu bölüm hammadde olarak ele aldığımız Ankara yöresi diatomitin, belirgin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile x – ışınları analizlerini içermektedir.

3.2 Örneklerin Temini ve Hazırlanması

Yapılan tüm analiz ve deneysel çalışmalarla; fiziksel ve kimyasal özelliklerin, parçacık yapısı ve ilgili karakteristik özelliklerin ve minerolojik yapısının saptanmaya çalışıldığı hammadde diatomit, Ankara yöresinden toz halde Yapımtaş A.Ş.'tan (Kazan/Ankara) temin edilmiştir. Karakteristik özelliklerinin analizinde, saflaştırma ve ısı analizlerinde

kullanılmak üzere, mevcut diatomit belirli bir örnek olması açısından bilyalı değirmenlerde öğütülerek yaklaşık 10 µm parçacık boyutlarına küçültülmüştür.

3.2.1 Öğütme

Öğütme, küresel alumina bilyalar kullanılarak kuru değirmen ortamında bilyalı değirmenlerle yapılmıştır. Örnek tozlarda öğütme öncesi yüksek nem içeriklerinden dolayı, öğütme sırasında bilya ve değirmen çeperlerine sıvanmalar olmasın diye, 115°C'ta 8 saate yakın bir ön kurutma yapılmıştır. Ağırlık cinsinden, toz/bilya oranı yaklaşık ½ olacak şekilde öğütme 1, 2 ve 4 saat sürdürülmüştür. Öğütülmüş örnekler, öğütme sürelerine bağlı olarak sırasıyla 1, 2 ve 4 biçiminde kodlanmıştır.

3.2.2 Nem tayini

Nem tayininde A ve B şeklinde tanımlanan iki örnek ele alınmıştır. Örnek A; öğütme işlemi uygulanmamış, firmadan alındığı şekliyle daha kaba diatomit hammadde tozunu, Örnek B ise; öğütülerek boyutu küçültülmüş, ince diatomit hammadde tozunu tanımlamaktadır. 10 ar gram olarak alınan her iki örnek, ½, 1, 2 ve 12 saat' lik kurutma süreleriyle 115°C sıcaklıkta bekletilmişlerdir. Sonuç değerler son ağırlık ve ağırlık kaybı yüzdesi cinsinden Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Diatomitin kuruma ağırlık kayıpları

Kurutma süresi, saat	Ağırlık kaybı % si	
	Örnek A	Örnek B
½	25,8	3,3
1	40,2	4,5
2	40,3	5,1
12	40,3	5,1

Çizelge 3.1'den de görüleceği gibi Örnek A için ağırlık kaybı miktarı yaklaşık %40 civarında iken Örnek B için bu değer %4,5-5 arasında değişmektedir. Örnek A; işletmede depolanmış ve taşınmaları sırasında kaybolan nemi (ve suyu) içerdiğinden, Çizelge 3.1'de verilen % ağırlık kaybı değerleri yatak nemini tanımlamamaktadır. Hammadde

karakteristik özelliklerinin analiz edilmeye çalışıldığı bu bölümde olduğu gibi, hammaddenin saflaştırılması ve diğer analiz çalışmalarında da Örnek B kullanılmıştır.

3.3 Karakteristik Özellikler

Diatomit hammaddeye ilişkin saptanmış karakteristik kimyasal ve fiziksel özellikler Çizelge 3.2’de verilmiştir. Özelliklerin saptanması ile ilgili yöntemler kısa tanımlarla aşağıda sıralanmıştır.

3.3.1 Kimyasal özellikler

3.3.1.1 Kompozisyon analizi

Ankara yöresinden temin edilen diatomitin kimyasal analizinde iki yöntem uygulanmıştır. Diatomitin ana bileşeni silika (SiO_2) klasik yaş kimyasal analiz tekniği ile saptanırken, kompozisyonundaki diğer bileşenler atomik absorpsiyon spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Silika’nın HCl asitte çözünmediğinden hareketle, asitte çözündürülen örnekten çöktürme ile gravimetrik olarak silika, sıvı çözeltiden atomik absorpsiyon spektroskopisi ile diğer bileşenler elemental olarak okunup, oksitleri cinsinden analiz edilmiştir.

Kimyasal analiz için bir platin krozedde yaklaşık 0,2 g örnek ağırlıkça 4 katı kadar lityum meta boratla eritiş yapılmıştır. 900-1000°C arası bir sıcaklıkta yaklaşık 5 dakikada kıvamlı erime görülmüştür. Örnek bu haliyle, hafif ısıda HCl asidik ortamla çözündürülmüştür. Elde edilen çözeltiden beyaz bant filtre ile silika kek süzölmüştür. 1000°C’te kalsine edilen bu saf silika kekten, başlangıç örneğin ağırlık miktarından kayıp olarak silika içeriği saptanmıştır.

Kompozisyonu oluşturan diğer bileşenler, çözeltinin asetilen hava karışımı ile yakılarak atomize edilen, her bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazında okunan değerleri ile saptanmıştır. Bu yöntemle Al, Fe, Na ve K elemental olarak analiz edilmiştir.

Kimyasal analizleri itibarıyla hammadde diatomitimiz, %74 silika ve %11 alumina içerikli Danimarka Moler diatomitine benzemektedir. Bununla beraber, diatomit için en olumsuz safsızlık olarak tanımlanan demir içeriği açısından, Moler diatomitten çok daha iyi kompozisyona sahiptir.

3.3.1.2 Kızdırma kaybı

Kızdırma kaybının saptanması amacıyla 115°C'ta 5 saat kurutulan örnekten 10 gram alınıp 1000°C'ta 2,5 saat kızdırılmıştır. Kızdırma kaybı, ağırlık miktarındaki % azalma cinsinden, %6,61 olarak tartılmıştır.

3.3.2 Fiziksel özellikler

Hammaddemize ilişkin saptadığımız fiziksel özellikler karakteristik özelliklerin yer aldığı Çizelge 3.3'te verilmiştir. Özelliklerin saptanmasında yararlanılan yöntem ve cihazlar, aşağıda sıralanmıştır.

3.3.2.1 Parçacık şekli

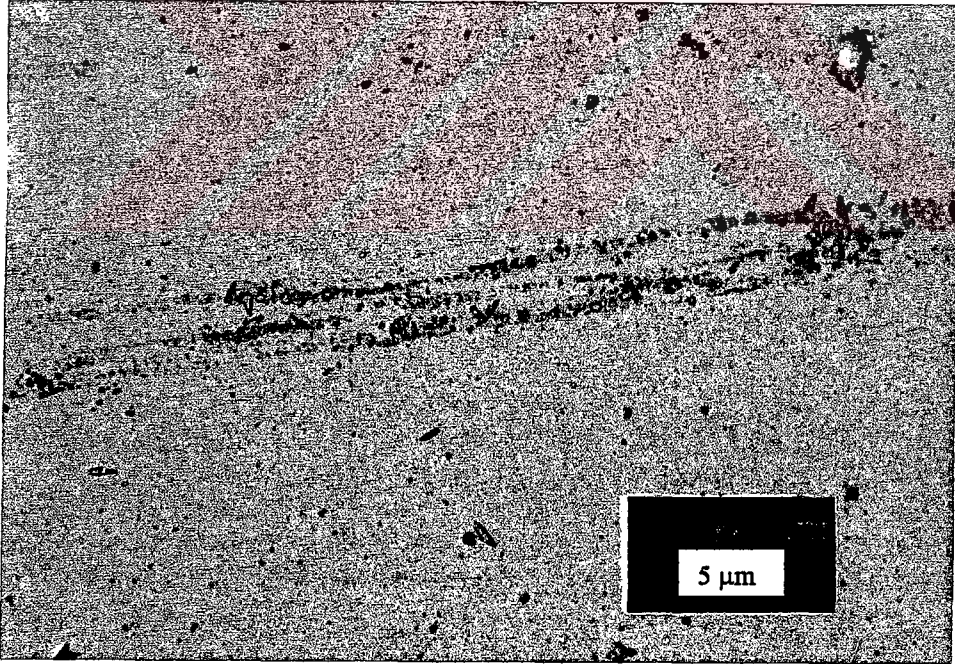
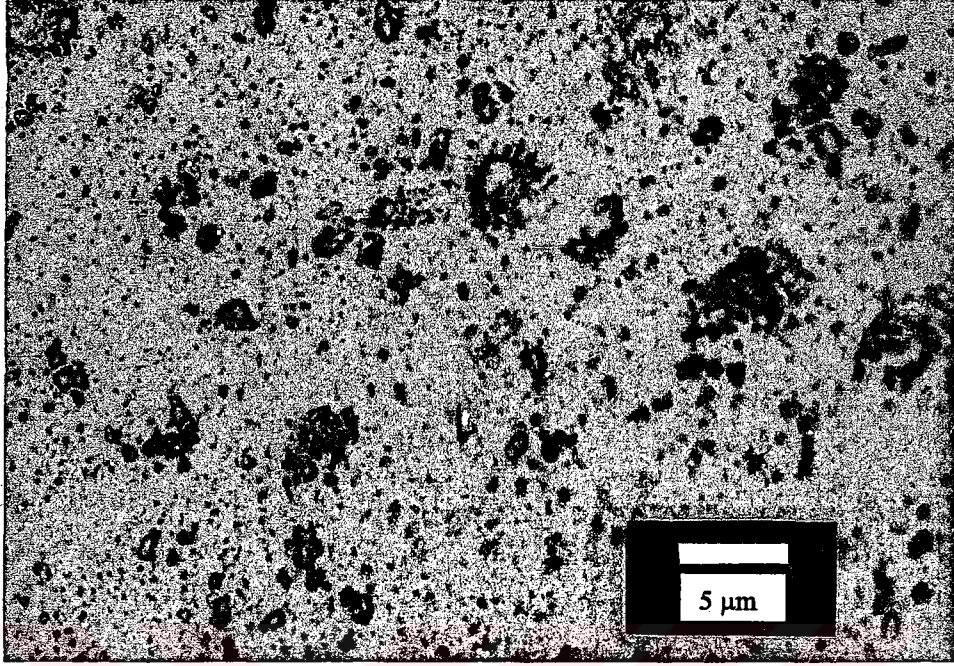
Diatomit hammaddeyi meydana getiren bireysel toz parçacıklarının görüntülenmesi, parçacık şekil ve boyutu hakkında resim analizlerinin yapılması amacıyla optik mikroskop kullanılmıştır. Diatomit toz örneklerle ait optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.1'de verilmiştir.

Diatomların tanımlanmış binlerce türleri; karmaşık ve ayrıntılı görünüşleri ile karemsi, daire tip, yıldız, üçgen gibi geometrileri ile ipliksi-çubuksu şekillerde pek çok örnekleri bulunmaktadır (Armitage 1998; Grayso, 1979). Bunun yanında, mikroskobik analizlerde elde edilen net görüntüler daha çok diatomların deniz sularında yaşayan türlerine aittir. Tatlı su diatom örneklerin yüzey görünüşlerinde, düzenli ince silika kavkı boşlukların görülmesi bir hayli zordur ve yüksek güçlü mikroskopları gerektirmektedir (Benton, 1973). Şekil 3.1'de, 2. Bölüm Şekil 2.1'de bazı örnekleri verilen diatomlara benzer diatomit bireysel parçacık görüntülerine rastlanamamıştır.

Diatomit hammadde masif kütle birikintilerini oluşturan kompozisyonda, diatom silika kavkılarının yanında ve diatom parçacıklarını birbirine bağlayan, parçacık yüzeylerinde film veya birikintiler halinde çevreleyen kil safsızlıkları, görüntü analizlerini olumsuz etkilemektedirler. . Bununla beraber, Şekil 3.1’de de görüldüğü gibi (alttaki resim) uzun çubuksu tipte (Pennalebacyllariphicea sınıfı) diatomların parçalanmış olmaları bir olasılıktır. 7. Bölüm Şekil 7.1’de verilen SEM görüntülerine bakıldığında, gözenek yapıları ve gözenek yapılarındaki düzenlilik rahatlıkla görülebilmektedir

Çizelge 3. 2 Diatomitin karakteristik özellikleri

Karakteristik özellik	Analiz	Analiz Yöntemi
SiO ₂	% 74,70	Klasik yaş kimyasal analiz (gravimetrik yöntem)
Al ₂ O ₃	% 14,55	Atomik absorpsiyon spektrofotometre
Fe ₂ O ₃	% 3,62	
CaO	% 1,55	
MgO	% 1,37	
Na ₂ O	% 0,72	
K ₂ O	% 2,44	
Nem kaybı	% 5,10	115° C, etüvde, 5 saat kurutma
Kızdırma kaybı	% 6,61	1000° C, 2,5 saat kızdırma
Parçacık boyut analizi	Ort. parç. boy. 10 µm	MasterSizerX
Parçacık yoğunlukları; Gerçek yoğunluk (1) Gerçek yoğunluk (2)	2,34 g/cm ³ 2,25 g/cm ³	Gaz(1) ve su(2) piknometreleri
Görünür yoğunluk	0,4 g/cm ³	cm ³ ’teki ağırlık
PH	7,6	1/10 nötr su içinde
Yüzey alanı	204 m ² /g	BET
Ortalama gözenek çapı	0,21µm	Cıva porozimetri
Renk	Kirli beyaz	Göz



Şekil 3.1: Ankara yöresi diatomiti parçacık şekilleri

3.3.2.2 Parçacık boyut analizleri

İngiliz, Malvern Instruments Şirketi tarafından 1.2a versiyonu ile üretilmiş MasterSizerX cihazı, tane boyut analizini örneklerin süspansiyonundan saptamaktadır. Bir He-Ne Lazer ışın kaynağından çıkan ışınlar, calgon ile süspansiyon haline getirilmiş diatomit örnek üzerine düşmekte ve saçılan ışığın şiddet ve difraksiyonundan hareketle toz boyutuna ilişkin karakteristikler; tane boyutu, daha küçük tanelerin yüzdesi ve her bir boyuttaki parçacıkların miktarı tablolar halinde aynı anda elde edilebilmektedir. Saçılan ışığın şiddeti parçacık boyutunun karesi ile doğru, difraksiyon açısı ise parçacık boyutu ile ters orantılıdır.

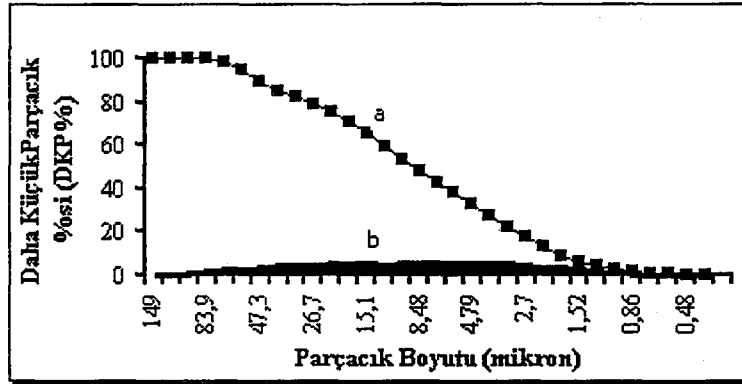
Çizelge 3.3'te 1, 2 ve 4 nolu öğütülmüş tozlardan elde edilen, mikron cinsinden $d(0,5)$ ortalama toz boyutu ile yine aynı birimde tozların %10 $d(0,1)$ ve %90 $d(0,9)$ 'unun bulunduğu parçacık boyutları verilmiştir.

Çizelge 3. 3: Parçacık boyut dağılımları

Örnek	$d(0,5)$, μm	$d(0,1)$, μm	$d(0,9)$, μm
1	13,16	2,56	55,98
2	10,20	2,30	50,18
4	11,21	2,34	54,21

Şekil 3.2'de ortalama $10,20\mu\text{m}$ boyutlu parçacıklardan oluşmuş 2 nolu örneğe ait parçacık boyut dağılımı verilmiştir. Şekil 3.2, örneği meydana getiren bireysel parçacıkların μm cinsinden her bir boyutunun, her bir boyut değerinden daha küçük parçacıkların %si (DKP %si, a eğrisi) ile bu boyut değerlerindeki parçacıkların hacim miktarındaki değişimini (b eğrisi) vermektedir.

Şekil 3.2'den, parçacık boyut dağılımının geniş bir aralıkta değiştiği rahatlıkla görülmektedir. Parçacıkların ortalama boyutu, her ne kadar yaklaşık $10\mu\text{m}$ verilmişse de, bu değer $101 - 0,2\mu\text{m}$ arası değerlerden hareketle hesaplanmıştır. Oysa, örnek içinde parçacıkların %98'inden fazlası $69\mu\text{m}$ 'nin altındadır.



Şekil 3.2: Parçacık boyutu ile dağılımlarının değişimi

3.3.2.3 Parçacık yoğunlukları

3.3.2.3.1 Gerçek yoğunluk

Gözenekli parçacıklara ait yoğunlukların tanımlanmasında gerçek yoğunluğa ilave olarak, bazan gerçek yoğunlukla eş anlamda görünür yoğunluk değeri kullanılmaktadır (Reed, 1988). Gözenekli katılarda görünür yoğunluk değeri, akışkan ortamda disperse edilen toz gözeneklerinin bu akışkanla doldurulması ile belirlenmektedir. Bu amaçla kullanılan dispersiyon ortamları sıvı (genelde su) ve gaz (genelde He) akışkan ortamlardır.

Örnek diatomitin parçacık yoğunluğunun belirlenmesinde, adını kullanılan akışkan ortamdan alan sıvı ve gaz piknometrelerden yararlanılmıştır. Sıvı (su) ve gaz (He) piknometrelerden sırasıyla 2,25 ve 2,34 g/cm³ değerleri elde edilmiştir.

3.3.2.3.2 Görünür (kaba) yoğunluk

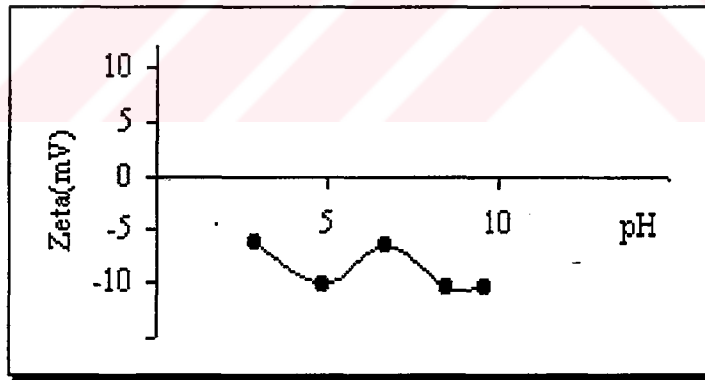
Görünür (kaba) yoğunluğun saptanması amacıyla örnek, 25 cm³'lük kap içine, küçük çaplı 1 cm olan huni (Hall Flowmeter'e uygun olarak) içinden akıtılarak taşırılmıştır. Kap yüzeyi masterlanarak tartılmıştır. Ağırlık ve hacminden hareketle örneğin kaba yoğunluğu yaklaşık olarak öğütülmemiş örnekte 0,38 ve öğütülen örnekte 0,4g/cm³ hesaplanmıştır.

3.3.2.4 pH

Örneğin pH değeri, 10 gram toz örneğin 100g destile suda (nötr pH değerinde) ultrasonik karıştırılarak yapılmış dispersiyonundan ölçülmüştür (Benda, 1993). Değer pH metreden 7,6 olarak ölçülmüştür.

3.3.2.5 Zeta Potansiyeli

Seramik malzemelerin hazırlanmasında hammaddelerin kolloidal davranışlarını etkileyen başlıca faktörlerden biri Zeta Potansiyelleridir. Zeta potansiyeli, disperse sistemlerin kararlılığını göstermektedir ve seramik ürünlerin slip dökümle hazırlanan örnekleri için önemli bir özelliği tanımlamaktadır. Mevcut diatomit hammaddeye ait çeşitli pH değerlerinde ölçülen Zeta Potansiyel değerleri Şekil 3.3'te verilmiştir. Örnek diatomit için Zeta Potansiyelinin sıfır olduğu pH değeri elde edilememiştir. Şekil 3.3'ten de görüleceği gibi sıfır yük noktasına (syn) en yakın pH değerleri 2-4 ve 6-7 arasındadır.



Şekil 3. 3: pH ile Zeta Potansiyeli değişimleri

3.3.2.6 Yüzey alanı

BET ile, Micromeritics Flowsorb II 2300 cihazında ham, öğütülmüş ve 115°C'ta kurutulmuş örneklerde yüzey alanları ölçülmüştür. Yüzey alan değerleri arasında önemli farklar görülmemiş ve değerler 202- 204 m²/g olarak ölçülmüştür.

3.3.2.7 Gözenek şekli, miktar ve boyutu

Örnek diatomitte bireysel parçacıkların gözenek yapıları ve boyutları 7 ve 9. bölümlerde detaylı olarak ele alınmıştır. Gözenek miktarının ve ortalama boyutunun saptanmasında Autopore II 9220 Micromeritics cıva porozimetre cihazından yararlanılmıştır. Bu amaçla yaklaşık 10µm inceliğinde öğütülmüş örnekten alınan 0,25 g gevşek ve 3 g tablet halinde 5 Mpa basınçla sıkıştırılmış iki örnek üzerinde gözeneklilik analizleri yapılmıştır.

Üst sınır basınç değeri olan 60.000 psia basınçları uygulanarak yapılan cıva sızdırma analizinden, gevşek toz örneği için gözeneklilik %'si yaklaşık 77 ve ortalama gözenek çapı 0,2183 µm olarak elde edilirken, parçacık toz gözenegi ortalama çapının 0,10 µm olduğu tahmini yapılmıştır. 5MPa'da sıkıştırılmış örneğin gözeneklilik miktarı gevşek toz örneğe çok yakın ve yaklaşık %71 olarak hesaplanmıştır. (Örneklere ilişkin gözeneklilik analizleri detaylı olarak 9 .bölümde ele alınmıştır.)

3.3.2.8 Renk

Renk tayini gözle yapılmıştır. Oda sıcaklığında, açık havada kirli beyaz renginde olduğu gözlenmiştir.

3.4 X-Işınlari Analizi

Minerallerin ayrıntılı olarak incelenmesinde kullanılan önemli tekniklerden birisi x-ışınları analizleridir. Bununla beraber, x-ışınları analizlerinin yeterli olmadığı durumlarda veya x-ışınları analizleriyle beraber TG/DTA ısı analizleri de uygulanmaktadır. Genel bir kural olarak; bir minerali x-ışınları ile tanımlamak ısı analizle tanımlamaktan (DTA) daha iyidir (Smykatz, 1974).

Örneklerin x-ışınları analizleri için Shimadzu x-ray diffractometer (XRD 6000) cihazı kullanılmıştır. Difraktometreden elde edilen x-ışınları difraktogramı Şekil 3.5'te verilmiştir. Difraktogramdan da görüleceği gibi ilk pik oluşumu yaklaşık , 2θ 20°de meydana gelmiştir.

Diatomit, ısı analiz ve x-ışınları analizlerinde tamamen amorf bir malzeme veya kristalin içerikleri çok az, büyük oranda amorf bir hammadde biçiminde tanımlanmaktadır. Yüksek oranda silika içermektedir ve çok uzun birikim kayaçları olmalarından dolayı, başlangıçta tamamen amorf yapıda oluşan silikanın bir kısmının mikro ve kriptokristalin kuvarslar olarak bulunabileceği ifade edilmiştir (Dietrich, 1979; Searle, 1960).

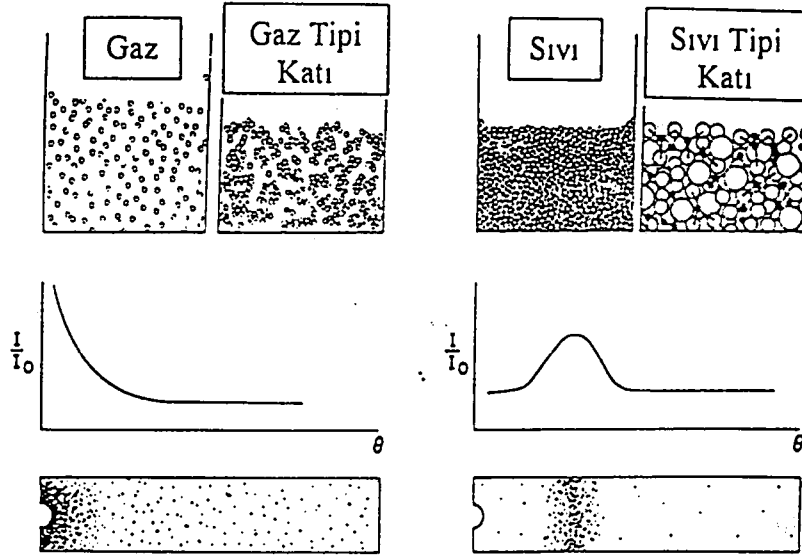
Diatomitin bu genel minerolojik tanımından hareket edilerek, Ankara yöresinden elde edilen ham diatomitin minerolojik yapısını belirlemek amacıyla yapılan x-ışınları analizlerinde öncelikle yapının amorf olacağı ve özellikle silika hammaddesi olması nedeniyle kristalin silika içeriklerinin bulunabileceği düşünülmüştür.

3.4.1. Amorf katılar

Kristalin malzemelerde meydana gelen keskin difraksiyon piklerinin tersine sıvılar, camlar, reçineler ve yönsüz polimerler genellikle bir veya birkaç geniş yayılmalı difraksiyon göstermektedirler. Amorf katıların difraksiyon etkilerinin en önemli birkaç örneği Şekil 3.4'te verilmiştir (Clark, 1963).

X-ışınları difraksiyonlarında genelde iki tip amorf katı tanımlanmaktadır. Bunlar Şekil 3.4'te görüldüğü gibi gaz ve sıvı tipte amorf katılardır. Gaz tipi amorf katılar; $\text{CuK}\alpha$ ile birkaç veya daha da az düşük açılı saçılma x-ışınları gösterirken, sıvı tip amorf katılar ise; yüksek difraksiyon açılarında bir veya birkaç geniş yayılmalı difraksiyon gösterirler. Gaz tipi amorf katılara silika jel, aktif karbon ve bitümlü kömür, sıvı tip amorf katılara antrasit, vitroz selenyum, kimyasal yolla yığılmış nikel örnekleri verilebilir (Clark, 1963). Bununla beraber, silika jel sıvı tip amorf katılar için de örnek gösterilmektedir (Searle, 1960).

Ankara yöresinden elde edilen ham örnek diatomit için yapılan x-ışınları analizlerine ait difraktogram Şekil 3.5'te verilmiştir. Şekil 3.5, Şekil 3.4'te görülen sıvı tip amorf katıların difraktogramlarına benzemektedir. Mevcut hammaddenin amorf yapısını tanımlamak amacıyla, Şekil 3.5'te amorf katıların difraktogramına uygun patern yapısı uyarlanmıştır.



Şekil 3.4: Amorf katıların x-ışını difraksiyonları

3.4.2. Kristalin içerikler

Hammadde diatomit örneğinin Şekil 3.5'te verilen x-ışınları difraktogramında 2θ $20,16^\circ$ ($4,40\text{\AA}$), $35,03^\circ$ ($2,56\text{\AA}$) açılarında ve büyük ihtimalle $61,77^\circ$ ($1,50\text{\AA}$) açılarında illit kristalleri saptanmıştır.

Hammaddenin bir silika kaynağı olması nedeniyle öncelikle silikaya ait kristalin piklerin varlığı araştırılmıştır. Silika kristalleri için x-ışınları analizlerinde kullanılan piklere ait 2θ değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4 X-Işınları difraksiyon analizlerinde kullanılan pikler

	hkl	2θ	$d(\text{\AA})$
Kuvars	101	26,65	3,34
	100	20,85	4,26
Kristobalit	101	21,85-22,0	4,06-4,04
	200	36,10	2,48
Tridimit	200	20,65	4,30

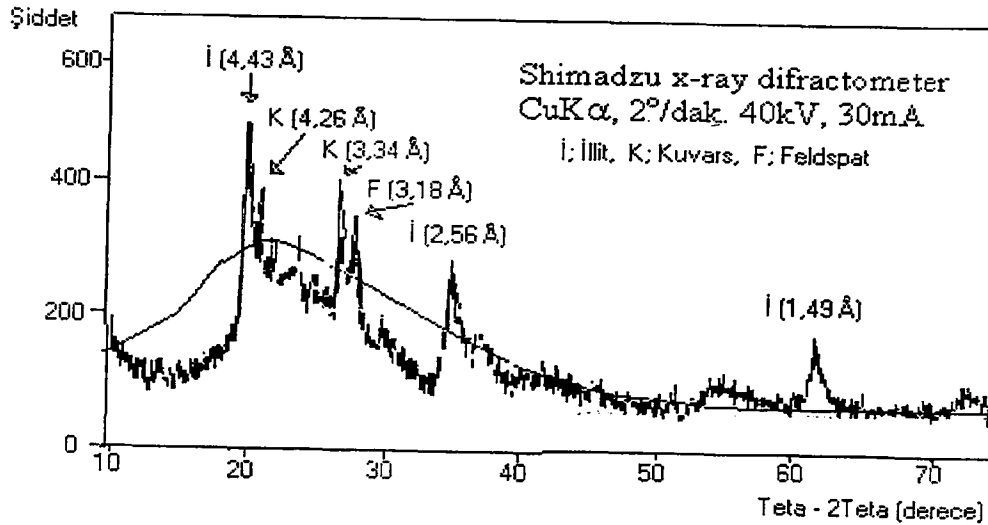
Şekil 3.5 pikleri ve Çizelge 3.4 değerleri ile kesin bir silika kristali saptanamamıştır. Bununla beraber, 2θ $20,85^\circ$ ($4,26\text{\AA}$) piki ile 2θ $20,16^\circ$ ($4,40\text{\AA}$) illit pikinin çakıştıkları ve (illit + kuvars) şeklinde difraktograma yansımış olabileceği tahmin edilmiştir. 2θ 28° de feldspat piki saptanmıştır.

3.4.3. Kalitatif analiz

X-ışınları ile ağır ve hafif element taraması yapılmıştır. LiF kristali kullanılarak kalitatif ağır ve EDDT kristali kullanılarak kalitatif hafif element taramaları yapılmış, sonuçlar Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 X-ışınları kalitatif analiz sonuçları

Analiz	Değerlendirme
Minerolojik Analiz	1. Patern amorf bir yapı sergilemektedir. 2. Az miktarda illit, $K_{0,7}Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ elde edilmiştir.
Ağır Elementler	Fe, Sr, Zr, Rb, Zn, Ni, Cu
Hafif Elementler	Si, Ca, Al, Ti, K



Şekil 3.5: Ham diatomite ilişkin X-ışınları difraktogramı

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Deneyisel Çalışmaların Sınıflandırılması

Diatomiti önemli bir hammadde yapan özelliklerinin başında kuşkusuz yüksek yüzey alanı ve yüksek parçacık içi gözeneklilik miktarı ile diatom tür ve şekline bağlı olarak parçacık gözenekliliğinin düzenli bir geometride olması gelmektedir.

Büyük ölçüde diatomların karakteristik yapılarından kaynaklanan yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik, yüksek silika içerikleri ile birlikte, diatomiti öncelikli hammadde yapmaktadır. Fakat, silikann yüksek ısı yalıtkanlık ve ergime sıcaklıkları, silika dışında mevcut kompozisyonların artmasıyla olumsuz yönde etkilenmektedir. Mevcut hammaddemiz, ticari değer taşıyan diatomitlere ilişkin kompozisyonlarla karşılaştırıldığında, silika içeriği sınır değerde yer almaktadır.

Öncelikli olarak yüzey alanı ve gözeneklilik karakteristiklerinin ve genelde diatomite ilişkin minerolojik bazı özelliklerinin belirli süreçlerle nasıl bir değişim gösterdiğine analiz etmek amacıyla, ilerleyen bölümlerde daha detaylı ele alınan aşağıdaki süreçler uygulanmıştır.

1. Diatomitin Saflaştırılması Çalışmaları
2. Diatomitin Isıl İşlenmesi Çalışmaları
3. Mikroskobik Görüntülenmesi Çalışmaları

4.2 Deneyisel Çalışmaların Amacı

4.2.1 Saflaştırma çalışmalarının amacı

Saflaştırma çalışmalarının birincil amacı, yüksek oranda safsızlık içeren diatomit örneğinden silika ve/veya silika-alumina asıllı malzemeler elde etmektir. Saflaştırma çalışmaları, hammaddede bulunan ve safsızlık olarak tanımladığımız silika dışı bileşenlerin giderilip veya

belirli sınırlara indirilerek saf veya çok yüksek saflık derecesinde silika içeriğine ulaşma işlemlerini kapsamaktadır. Burada saflaştırma terimi, “doğrudan liç” çalışmalarını tanımlamaktadır.

Liç yerine saflaştırma işlemleri tanımının yapılma nedeni, hammaddeden her hangi bir bileşeni elde etmek veya bazı bileşen veya bileşenleri direk gidermek gibi özel bir amacın olmamasından kaynaklanmaktadır. Saflaştırma işlemleri bu açıdan bakıldığında hammaddenin doğrudan HCL asidik çözeltilerinde doğrudan liçi ile meydana gelen kompozisyonel değişimlerin, silika içeriğini artırmaya yönelik belirli adımlarında, yüzey alanı ve gözeneklilik başta olmak üzere meydana gelen değişimlerin saptanmasına yönelik çalışmaları tanımlamaktadır.

4.2.2 Isıl işleme çalışmalarının amacı

Diatomitin ısıtılmasındaki amaç, hammaddede çeşitli ısıtılma işlemlerinin ardından minerolojik yapı ve karakteristik özelliklerinde meydana gelen değişimlerin analiz edilmesidir.

Diatomit veya diatoma toprağı; yüksek su ve hidroksillerin yanında, organik maddeler ve karbonatlar gibi çeşitli safsızlıklar içermektedir. Isıl uygulamalar sırasında bu içeriklerin buharlaşma, yanma ve parçalanma gibi çeşitli reaksiyonlara yol açması beklenmektedir. Reaksiyonların bir sonucu olarak, yine bünyeden uzaklaşan her bir bileşenin yapı içinde boşalttığı hacmin, parçacık yüzey alanı, gözenek ve ilgili karakteristiklerinde değişimlere yol açması beklenmektedir. Isıl süreç, bu tür değişimlerin ortaya çıkarılmasına yönelik kalsinasyon ve/veya sinterleme sürecini kapsamaktadır.

4.2.3 Mikroskobik çalışmaların amacı

Mikroskobik çalışmada amaç, parçacık şekli ve gözenek yapısına ait görüntüler alınarak, saflaştırma ve ısıt uygulamalar sonucu diatomit örnekte meydana gelen değişimlerin analiz edilmesidir. Diatomit örneğe ilişkin optik mikroskopla elde edilen parçacık resimleri 3. Bölüm Şekil 3.1’de ele alınmış ve aynı bölüm içinde değerlendirilmiştir. Gözenek karakteristikleri ile diatom fiziksel yapının çalışmalardan nasıl etkilendiklerine ilişkin SEM görüntü analizleri 7. Bölümde ele alınmıştır.



5. DİATOMİTİN SAFLAŞTIRILMA; DENEYSEL ÇALIŞMALAR, ANALİZ VE DEĞERLENDİRMELER

5.1 Deneysel Çalışmaların Temelleri

Diatomitin saflaştırılması, diatomitin silika kaynağı olarak çeşitli seramik sanayine yönelik uygun birer hammadde haline getirilmesi amacıyla bileşiminde bulunan safsızlıkların kısmen veya olabildiğince tümünden giderilmesi işlemlerini içermiştir. Silika ve/veya silika-alumina bazlı seramik ürünlerin elde edilmesi hedeflenerek, örnekler asidik ortamda çözeltiye alınmıştır. HCL ve H_2SO_4 asidik çözeltileri arasından HCL tercih edilmiştir.

Su ideal bir liç edicidir, fakat sayılı bazı mineraller için etkili bir çözücüdür. Doğal olarak oluşmuş karbonatlar, klorürler ve nitrürler gibi sodyum ve potasyum tuzları ile sülfatlar suda kolaylıkla çözünmektedir (Habashi, 1993). Örnek diatomitin asidik çözeltide saflaştırılmadan önce, çözünebilir safsızlıkların giderilmesi ve asidik çözeltiler için daha temiz başlangıç hammadde olması açısından saf suda çözündürme işlemleri yapılmıştır.

Örnek diatomitin saf suda yapılan çözündürme çalışmalarında (6, 12 ve 24 saat) önemli bir çözünme elde edilememiştir. Su liçinde önemli bir çözünme değerinin elde edilememesi ve ihmal edilebilir derecede düşük olması nedeniyle, aynı örnek için iki ayrı liç işlemine gereksinim duyulmadan direk HCL asidik çözeltilerinde kullanımı uygun görülmüştür.

Diatomit hammadde örneğin temel kompozisyonunu meydana getiren her bir bileşenin başta oksitleri olmak üzere, bazı bileşiklerinin asidik çözücülerde çözünürlüklerine dair özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Silika kimyasal olarak inertsdir ve Çizelge 5.1’de de görüldüğü gibi HF dışında, diğer asitlerden etkilenmediği kabul edilmektedir.

Diatomit örneğin bileşimini oluşturan silika dışındaki oksit bileşenlerinin az veya çok asidik ortamlarda çözünürlükleri bulunmaktadır. Alkali oksitler, çok az bazı bileşikler dışında, HCL asidik çözeltisinde rahatlıkla çözünmektedir. Yine demir, magnezyum ve kalsiyumun oksit ve ilgili bileşikler de bu çözücülerde çözünmektedir.

Alumina'nın asidik çözeltilerinde çözünmesi genellikle yavaştır. Çözünürlüklerinin artırılması için bazı gereksinimlerin ve uygun ortamların sağlanması gerekebilmektedir. Uygun çözeltileri katalist kullanımını veya uygun bir minerolojik kompozisyonun seçimini içermektedir (Deutschman, 1982).

Saf kimyasalların bireysel çözünürlükleri hakkında çoğu zaman yeterli bilgiler varken, minerallerin ve bileşenlerin minerallerden çözündürülmeleri için ön bilgiler çoğu kez yetersiz kalmaktadır.

Kireçtaşının (CaCO_3) H_2SO_4 ile reaksiyonunda CO_2 çıkışı nedeniyle köpük oluşumuna ilave olarak çözünmeyen CaSO_4 'ler oluşmaktadır. Yine aynı asidin demir oksit ile (Fe_2O_3) reaksiyonunda çözünebilir demir sülfat [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] oluşmaktadır. Bu durumda demir oksit sadece asit tüketmekle kalmamakta aynı zamanda Fe^{3+} ile liçi kirletmektedir. Liç ortamının kirletici demir iyonlarından temizlenmesi gerekebilmektedir (Habashi, 1993).

5.2 Asit Gereksinimi

Ekstraktif metalurjide sıklıkla rastlanan reaksiyonlardan biri cevherden minerallerin liçi olup, bu reaksiyonlar diatomitin HCL asidik çözeltilerinde safsızlıkların çözünmesi reaksiyonları olarak aşağıdaki gibi tanımlanmıştır. Hammaddemizde bulunan SiO_2 dışındaki oksitlerin tümünü çözüp çözeltiliye almak için gerekli toplam asit gereksinimi bu reaksiyon göz önüne alınarak hesaplanmıştır.

$$A_{(\text{HCL})} + bB_{(\text{diatomit})} = cC_{(\text{çözeltili})} + dD_{(\text{SiO}_2)}$$

Çizelge 5. 1: Bazı inorganik bileşenlerin asidik çözeltilerde çözünürlük özellikleri

Oksit	İlgili bileşenler	Çözünme özellikleri
SiO ₂ %74,70	Doğal Kristobalit; Kuvars, Tridimit, Opal (SiO ₂ .nH ₂ O)	Sadece HF'de çözünür, diğer asitlerde çözünmez
Al ₂ O ₃ %14,55	Doğ. boehmit ve diaspor (AlO(OH)) Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₂ Doğal Korundum γ - Al ₂ O ₃ Doğal Gibsit/Hidrargilit (Al ₂ O ₃ .3H ₂ O) Doğal Sillimanit,andalusit, cyanit (Al ₂ O ₃ .SiO ₂) Doğal Mullit (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	Sıcak asitte çözünür Asitte çok az çözünür asitte çok az çözünür asitte az çözünür sıcak asitte çözünür HF'de ayrışır; HCl'de çözünmez asitte (ve HF'de) çözünmez
Fe ₂ O ₃ %3,62	Doğal siderit (FeCO ₃) Fe ₂ O ₃ .H ₂ O, Fe(OH) ₂ Doğal Wüstit (FeO) Hematit (Fe ₂ O ₃) Doğal Magnetit (Fe ₃ O ₄) Fe ₂ O ₃ .nH ₂ O Doğal Fayalit (Fe ₂ SiO ₄)	asitte çözünür asitte çözünür asitte çözünür HCl'de çözünür konsantre asitte çözünür asitte çözünür asitte ayrışır
MgO %1,37	Doğal Magnezit (MgCO ₃) Doğal Artinit (MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .3H ₂ O) Doğal Hidromagnezit 3MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .3H ₂ O Doğal Lansfordit (MgCO ₃ .5H ₂ O) Doğal Brucite (Mg(OH) ₂) Doğal Periklas (MgO) MgO ₂ Doğal Forsterit (Mg ₂ SiO ₄), MgSiO ₄ Doğal Spinel (MgAl ₂ O ₄) MgSiO ₃	asitte çözünür asitte çözünür asitte çözünür HCl'de çözünür asitte çözünür asitte çözünür asitte çözünür asitte çözünür sıcak HCl'de ayrışır seyreltik HCl'de çok az çözünür asitte çözünmez
CaO %1,42	Doğal Arogonit ve kalsit (CaCO ₃) CaO.Fe ₂ O ₃ Ca(OH) ₂ Dolomit (CaCO ₃ .MgCO ₃) Doğal Diopsit (CaO.MgO.2SiO ₂) CaSiO ₃	asitte çözünür asitte çok az çözünür. asitte çözünür asitte çözünür HCl'de çözünmez HCL'de çözünür
K ₂ O %2,44	KOH, K ₂ CO ₃ , K ₂ O, K ₂ Si ₂ O ₃ , K ₂ Si ₄ O ₉ , H ₂ O	asitte çözünür
Na ₂ O %0,72	Doğal Jadeite (Na ₂ O. Al ₂ O ₃ .4SiO ₂) Doğal Nephelit (Na ₂ O. Al ₂ O ₃ .2SiO ₂) Na ₂ CO ₃ Washing soda (Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O) Na ₂ CO ₃ .7H ₂ O, Na ₂ CO ₃ .H ₂ O, NaOH Na ₂ O Cam Suyu (Na ₂ O. xSiO ₂) Na ₂ Si ₂ O ₅ , Na ₂ Si ₂ O ₃ , Na ₂ Si ₂ O ₃ .9H ₂ O	HCl'de ayrışır asit'te ayrışır asitte çözünür asitte çözünür asitte çözünür asitte çözünür asitte çözünür asitte çözünür

Ankara yöresinden elde edilen Diatomit hammadde, silika ana kompozisyonlu ve bir silika kaynağı olan dışında diatomit hammadde de silika kirleticileri anlamında kullandığımız safsızlıkların HCL asidik çözeltisinde doğrudan liç ile giderilebilmesi için gerekli asit miktarı 3 bölüm Çizelge 3.2’de verilen kimyasal analizlerdeki oksitlerin klorürler halinde çözeltiye alınması reaksiyonlarından saptanmıştır. 10 g hammaddeden, yaklaşık %25 oranındaki tüm safsızlıkların giderilebilmesi amacıyla hazırlanacak 100 ml Merck %37,5 HCL çözelti için en az 12,4 g asit gereklidir. Bu değer, $1,19 \text{ g/cm}^3$ olarak verilen asit yoğunluğundan hareketle 100 ml çözelti için 10,4 ml asit miktarına karşılık gelmektedir.

Saflaştırma çalışmaları sabit parçacık boyutu, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranında yapılmıştır. Saflaştırma çalışmalarını etkileyen önemli parametrelerden çözücü asit konsantrasyonları, çözünme süreleri ve çözücü ortam sıcaklıkları değiştirilerek saflaştırma çalışmaları analiz edilmiştir.

5.3 Deneysel Çalışmalar

5.3.1 Soğuk asidik saflaştırma

Diatomitin soğuk asidik saflaştırılmasında, hiçbir ön işlem görmemiş 115°C ’ta iki saat etüvde kurutulmuş (2 nolu) ham ve 700°C ’da 2 saat kalsine edilmiş iki farklı örnek kullanılmıştır. Saflaştırma çalışmalarını etkileyen pek çok değişken olmasına ramen, hammadde diatomitin çözündürülmesi işlemleri örnek ve çözündürme ortamı ile ilgili sınırlı değişkenlerle yapılmıştır. Çalışmalar boyunca asit konsantrasyonları ve zaman sürekli artırıldığı halde, karıştırma hızı çalışmalar boyunca 750 dev/dak. ile sabit tutulmuştur.

Çözündürme asit konsantrasyonu, başta örnek kompozisyonunda bulunan silika dışı oksitlerin giderilmesi için gerekli asit miktarının bir miktar altında tutulmuş ve 1M’la başlanılmıştır. Saflaştırma çalışmaları boyunca çözündürme süreleri 24 saatten 120 saate değişen uzun bir aralıkta sürdürülürken asit konsantrasyonlarında 2M’dan 6,5M’a 1,5M’lık artışlar yapılmıştır. Asit konsantrasyonları ve işlem zamanının sürekli artırılmasının başlıca iki nedeni vardır:

(i) Beklenen çözünme değerlerinin elde edilememesi ve (ii) her saflık çalışmamızın hedefleri arasında olmasından kaynaklanmaktadır. Diatomitin HCL asidik çözeltilerinde, çözünme kinetiği çalışma konumuzun dışında tutulmuştur.

Çözünen safsızlık miktarı çözeltiden süzülen keklerin tartılması suretiyle hesaplanmıştır. Süzme amacıyla 125 mm çapındaki siyah filtre kağıtları kullanılmış olup, saf su ile yıkanıp beyaz akış kanaati oluşana dek süzme işlemleri sürdürülmüştür. Tartımlar dört hassasiyetli terazilerde yapılmış ve iki değere yuvarlatılmıştır.

Örnek hammaddemiz %74,70 ($\pm 0,3$) silika ana kompozisyonuna sahiptir. İkinci sırada ve önemde %14,55 alumina içermektedir ve safsızlıkların yaklaşık %60'ını oluşturmaktadır. Oda sıcaklığında yapılan saflaştırma çalışmalarında, silika ve alüminanın çözünmediği kabul edilmiştir. Bu durumda safsızlıkların %40'ını oluşturan Fe, Ca, Mg, Na ve K oksit kompozisyonlarının çözünmesi beklenmektedir. Bu safsızlıkların diatomit bünyesinden tamamen çözünmesi, çözeltiden yaklaşık olarak 8,925 g filtre kekin tartılması anlamına gelmektedir. Tartılan filtre keklerden hareketle, ham ve kalsine diatomit örneklerin çeşitli asit konsantrasyonları ve çözünme sürelerinde elde edilen çözünme değerleri Çizelge 5.2 ve 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Ham diatomitin çeşitli HCL konsantrasyonlarında
oda sıcaklığı çözünme değerleri

Zaman, saat.	1M	2M	3,5M	5M
	%	%	%	%
24	6,3	6,8	8,0	9,3
48	6,9	7,2	8,4	10,4
72	7,4	7,4	8,6	10,9
96	7,4	7,9	9,1	11,6
120	8,1	9,1	9,6	12,7

Çizelge 5.3 Kalsine diatomitin çeşitli HCL konsantrasyonlarında oda sıcaklığı çözünme değerleri

Zaman, Saat.	1M	2M	3,5M	5M	6,5M
	%	%	%	%	%
24	6,7	7,1	8,6	10,3	11,54
72	7,9	8,3	9,7	11,2	
120	8,5	9,5	10,8	13,1	

Safsızlıkların tümünün çözünmesi için gerekli asit konsantrasyonundan daha az (1M) molarite ile üzerindeki molarite değerlerinde (2M) çözünmenin zamanla değişimi birbirine çok yakın ve Şekil 5.1’de görüleceği gibi paralellik göstermektedir. 2 Molar asit konsantrasyonundan 3,5 Molar’a ve buradan 5 Molar’a asit konsantrasyonundaki artışlarda çözünme miktarında ani bir yükselme görülmektedir. Çizelge 5.2 ve 5.3 ile Şekil 5.1 ve 5.2’den de görüleceği gibi asit konsantrasyonundaki artışın çözünmeye etkisi, işlem zamanının artışından daha yüksektir

5.3.2 Sıcak asidik saflaştırma

Diatomitin sıcak asit ortamdaki saflaştırma çalışmalarında, 700°C’da kalsine edilen örnekler kullanılmıştır. Diatomitin soğuk ortamdaki çözünürlük değerleri göz önüne alınarak 3M HCl çözeltisi hazırlanarak, kabarcık oluşumunun görüldüğü sıcaklıkta (100°C’a yakın) sıcak ortam saflaştırma çalışmaları yapılmıştır. Asit konsantrasyonu, saflaştırma verimindeki artışın en yüksek ve asit miktarının en düşük olduğu değer olması açısından tercih edilmiştir. Bu saflaştırma çalışmalarında, aluminanın da çözünmesi beklenmektedir ve bu durumda %25,3’lük çözünme kaybı, hammaddenin safsızlıklarından tamamen arındırıldığı anlamına gelmektedir. Sıcak asidik saflaştırma değerleri Çizelge 5.4’te verilmiştir. Bu tablodan 3M HCL çözücü asidik ortam sayesinde yaklaşık 50 saatin sonunda, alumina dahil tüm safsızlıkların çözüldüğü sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.4 Kalsine diatomitin 3 M HCL ile sıcak ortam çözünme değerleri

Süre, Saat	% Çözünme	Safsızlık Çözünme %'si
24	22,8	90,1
48	25,1	99,21
72	26,0*	100*

(*). Bu değer bir miktar silikanın da çözündüğünü göstermektedir.

5.4 Saflaştırma Çalışmalarının Değerlendirilmesi

Ankara yöresinden elde edilen ham diatomit örnek ile 700°C'ta kalsine edilen örneklerin, oda sıcaklığı çözünme değerleri arasında önemli farklar görülmüştür. Ham örneğin soğuk ortam şartlarında saflaştırılması çalışmalarında elde edilen çözünme değerlerinden hareketle (Çizelge 5.2), safsızlıkların %25'lik tümünden ve alumina dışındaki %11'lik kısmından çözünen miktarları Çizelge 5.5 a, b ve c'de % değerler olarak verilmiştir.

Saflaştırma çalışmalarında asit konsantrasyonu ve işlem sürelerine ilişkin olarak Çizelge 5.5 a, b ve c' de verilen değerler, çözünme miktarıyla ilgili bilgileri içermektedir. Ham diatomit örneğin 1 M'dan 5 M'a ve 24 saatten 120 saate değişen saflaştırılma çalışmalarından %25,2 – 50,8 oranında safsızlık giderilmiştir (Çizelge 5.5 a). Aluminanın bu şartlarda çözünmemesi ile, yaklaşık %11'lik diğer safsızlıklar ancak 5 M asit konsantrasyonunda ve 72 saatin üzerindeki saflaştırılma süresinde çözünebilmiştir (Çizelge 5.5 b). Kalsine diatomitle yapılan çalışmalarda bu son değer 3,5 M asit konsantrasyonu ile 120 saat sonunda ve 5 M'da daha kısa sürelerde elde edilmiştir (Çizelge 5.5 c). Bu tablolara ilişkin veriler, Şekil 5.1 a, b ve c'de grafiğe aktarılmıştır.

Çözünme değerlerine ait Çizelge 5.5 ve ilgili şekillerden, diatomitin soğuk ortam şartlarında saflaştırılması çalışmalarında, safsızlıkların giderilme verimi ya da hızı beklenenin altındadır. Çizelgelerdeki değerlerin, çözeltinin süzülen filtre kekinden tartılarak elde edilmesi, tartım hatalarını da içermektedir. Bununla beraber, tüm saflaştırma çalışmalarının aynı şartlarda ve

aynı yolla elde edilmesi, çözünme değerlerine ilişkin Çizelge 5.5 ve Şekil 5.1'in doğruluk derecesini artırmaktadır. En azından çözünme hızının asit konsantrasyonu ve süreyle nasıl bir değişim gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 5.5a Ham diatomit örnekte oda sıcaklığında tüm safsızlıklarından % çözünen miktarları

Süre, sa.	1M	2M	3,5M	5M
24	25,2	27,2	32,0	37,2
48	27,6	28,8	33,6	41,6
72	29,6	29,6	34,4	43,6
96	30,0	31,6	36,4	46,4
120	32,4	36,4	38,4	50,8

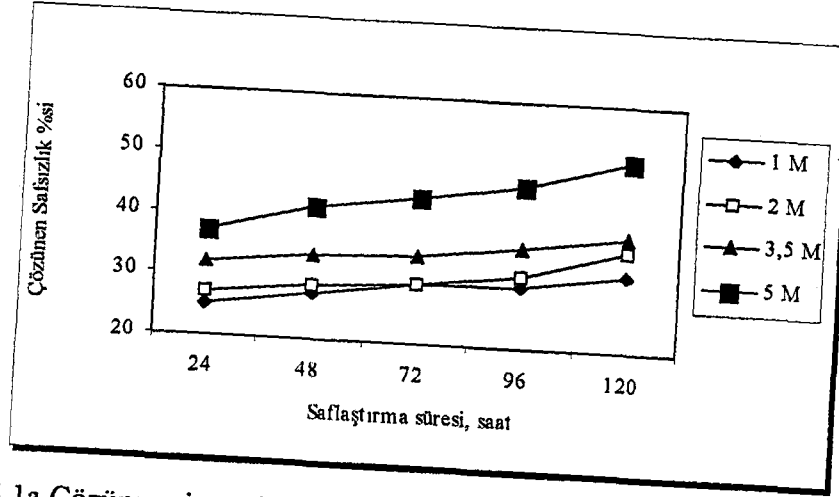
Çizelge 5.5b Ham diatomit örnekte oda sıcaklığında çözünebilir safsızlıklarından (alumina hariç) % çözünen miktarları

Süre, sa	1M	2M	3,5M	5M
24	57,2	61,8	72,7	84,5
48	62,7	65,0	76,4	94,5
72	67,3	67,3	78,2	99,1
96	68	71,8	73,6	100*
120	73,6	82,7	87,3	100*

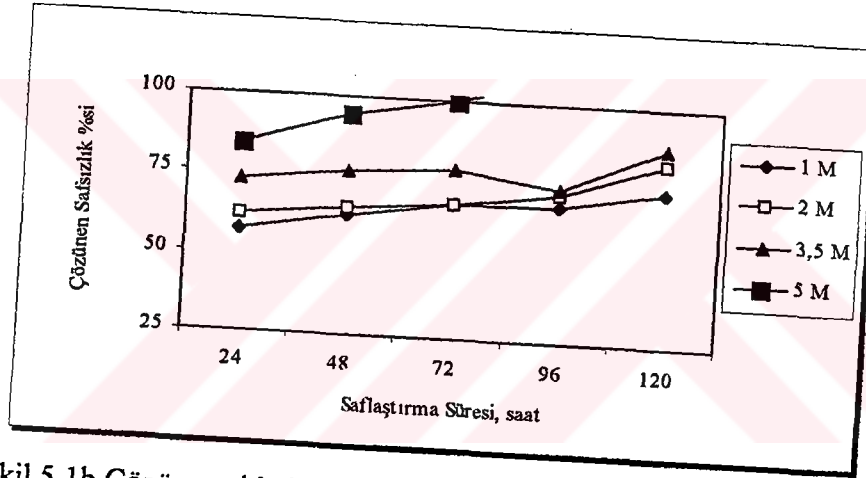
Çizelge 5.5c Kalsine diatomit örnekte oda sıcaklığında çözünebilir safsızlıklarından (alumina hariç) % çözünen miktarları

Süre, sa	1M	2M	3,5M	5M	6,5M
24	62	66	80	96	100*
72	73	77	90	100*	
120	79	88	100*	100*	

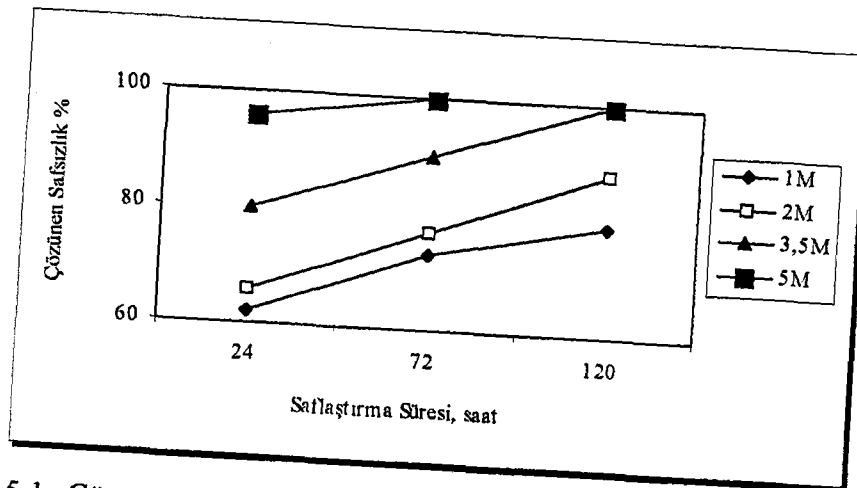
*. Bu asit konsantrasyonu ve sürelerinde kısmen alumina da çözünmüştür.



Şekil 5.1a Çözünmesi gereken toplam safsızlıklardan çözünen % (Ham örnek)



Şekil 5.1b Çözünmesi beklenen safsızlıklardan çözünen % (Ham örnek)



Şekil 5.1c Çözünmesi beklenen safsızlıklarından çözünen % (Kalsine örnek)

Çözünmenin oksitler cinsinden dağılımını değerlendirmek ve/veya çözünmenin filtre kekten elde edilen değerleri ile çözeltilerden hareketle elde edilen değerlerini karşılaştırmak amacıyla Çizelge 5.6a ve b'de 1 ve 2 M HCl çözeltilerinden titrasyon ile bazı elemental analizler yapılmış ve oksitleri cinsinden karşılıkları çıkarılmıştır. Analizler Al_2O_3 'ün çözünmediği ve alkalilerin tamamen çözüldüğü kabul edilerek Fe, Ca ve Mg için yapılmıştır.

Çizelge 5.6a Çözelti ortamından Fe, Ca ve Mg'un titrasyonla elemental analiz değerleri

	1 M HCl			2 M HCl		
	24 sa.	72 sa.	120 sa.	24 sa.	72 sa.	120 sa.
Çözünen katı %si	6,7	7,9	8,5	7,1	8,3	9,6
Fe	0,638	0,700	0,736	0,750	0,854	1,030
Ca	0,711	0,786	0,823	0,765	0,808	0,898
Mg	0,308	0,243	0,432	0,423	0,454	0,557

Çizelge 5.6b Çizelge 5.6a'da verilen elemental değerlerin oksitleri cinsinden değerleri

	1 M HCl			2 M HCl		
	24 sa.	72 sa.	120 sa.	24 sa.	72 sa.	120 sa.
Çözünen katı %si	6,7	7,9	8,5	7,1	8,3	9,6
Fe_2O_3	0,91	0,99	1,05	1,07	1,22	1,47
CaO	0,99	1,10	1,15	1,07	1,13	1,26
MgO	0,51	0,52	0,72	0,71	0,76	0,93

Çözünmelerin oksit cinsinden hazırlanan Çizelge 5.6b'ye bakıldığında, 2M HCl çözeltisinde 10 g kalsine örneğin 120 saat süren saflaştırılmasında CaO'in %78'i, MgO'in %65'i çözünürken, Fe_2O_3 'ün büyük bir bölümü çözünmemiştir; %59 oranında Fe_2O_3 çözünmeden filtre kekta silika ile tartılmıştır.

Bölüme ait çizelge ve şekillere bakıldığında, özellikle ham diatomitin ve oda sıcaklığı olarak adlandırılan soğuk ortam asidik saflaştırma sürecindeki çözünme kinetiği, çözücü asit konsantrasyonu ve işlem zamanı gereken miktarlarının bir hayli üzerine sürekli artırıldığı

halde oldukça yavaştır. Bu kinetik değerler göstermektedir ki; saflaştırma sürecinde, çözünmeyi etkileyen pek çok parametre rol oynamaktadır. Saflaştırma ile ilgili verilerin irdelenmesine geçmeden önce, elde edilen veriler genel olarak şu şekilde değerlendirilebilir.

1. Soğuk asit ortamdaki saflaştırma çalışmaları ile diatomit kompozisyonundan silika ve alumina dışındaki tüm oksitlerin çözünmesi beklenmektedir. Çözünmeler;
 - a. Ham diatomit örnek için beklenen çözünme Çizelge 5.5b'ye ve ilgili şekilden de görüleceği gibi 5M asit konsantrasyonunda ve 96 saat işlem süreleri ile elde edilmiştir.
 - b. Aynı çözünme beklentisi Kalsine diatomit örnek için Çizelge 5.5c'ye ve ilgili şekilden görüleceği gibi 3,5M konsantrasyonunda 120 saat sonunda elde edilmiştir.
2. Çizelge 5.6b'ye bakıldığında, soğuk asit ortamında, ham diatomitlere ilişkin bir başka sonuç göze çarpmaktadır. Diatomit kompozisyonunda Fe_2O_3 , CaO ve MgO 'in toplam içeriği %6,41 kadardır. 2M HCL konsantrasyonunda 120 saat sonunda bu safsızlıkların %60'ı giderilmiştir. Oysa bu şartlar altında çözünme %9,1'dir. Ham örneğin x-ışınları analiziyle yapılan kalitatif element taramasından (3. Bölüm Çizelge 3.6) kompozisyon, verilen kimyasal analize ilave bileşenler içermektedir. Bununla beraber, yine de alkali oksitlerin tamamen çözündüğü varsayılsa bile, silika ve/veya aluminadan az bir miktar çözündüğü ortaya çıkmaktadır.
3. Sıcak asidik ortamda çözünme, soğuk asitte olduğunun tersine, çok kısa sürede gerçekleşmiştir

5.5 Saflaştırma Çalışmalarının İrdelenmesi

Tüm veriler ve elde edilen sonuçlar, saflaştırma sürecine ilişkin mekanizma ve bu mekanizmayı direk ya da dolaylı olarak etkileyen parametrelerin göz önüne alınmasını gerektirmektedir. Demir oksitin çok seyreltik HCl asitlerinde bile çözündükleri göz önüne

alındığında (Searle, 1960), Çizelge 5.6a'da görüldüğü gibi çözünmeyen demir oksitlerinin varlığı, saflaştırma sürecinin giriftliğini çok net ortaya koymaktadır.

Çözücünün, ortam safsızlıklarıyla etkili şekilde reaksiyona girip çözebilmesi, öncelikle ve özellikle çözücünün parçacık yüzeyine erimi (adsorpsiyonu) derecesiyle oldukça ilgilidir. Bu muhtemelen ham örnek ile kalsine örnek arasındaki çözünürlük farkının önemli nedenleri arasındadır. Kalsine örnekte organikler ve suların büyük bir bölümü giderilmektedir. Yüzeyde iyi derecede sorp filmi oluşturan organikler, asidin yüzeye adsorpsiyonunu olumsuz etkilemektedir. Bunun doğal bir sonucu olarak, reaksiyon etkinliği azalmaktadır.

Çözünme ile ilgili elde edilen sonuçlara direk etkili olduğu düşünülen iki önemli parametre bulunmaktadır. Bunlar; çözünmenin temel mekanizması ve çözünen parçacıkların karakteristik yapılarıdır. Öncelikle saflaştırma çalışmaları ile ilgili olarak, çözünme reaksiyonlarına ilişkin temel mekanizmaların göz önüne alınması gerekmektedir.

5.5.1 Saflaştırmanın temel mekanizmaları

Saflaştırma çalışmalarının temelinde, hammaddeden (mineralden) istenen bileşen veya bileşenlerin çözeltiye alınması söz konusudur. Bu süreçlerde çözücü ortam (akışkan, HCL) ve bu çözücü ortamda çözünebilir katılar (diatomit safsızlık oksitleri) bulunmaktadır. Reaksiyonlar, heterojen reaksiyonlar şeklinde ve pek çok heterojen reaksiyonlarda olduğu gibi aşağıdaki adımların bir bütünü olarak meydana gelmektedir (Sohn, 1979).

1. Çözücünün (akışkan) akışı yönünde çözücü sürekliliğinin sağlanması
2. Çözücünün arayüzeye sızması
3. Ara yüzeyde reaksiyon
 - a. Çözücünün parçacık yüzeyine iyice erimi (adsorpsiyonu)
 - b. Uygun reaksiyon
 - c. Oluşan ürünlerin yüzeyden kopması (desorpsiyonu)
4. Ara yüzeylerden ürünün difüzyonu

5. Akışkanın akışı yönünden ürünlerin uzaklaşması

Liç işlemi gibi, çeşitli adımlardan oluşan heterojen reaksiyonlarda, çözünme hızını en düşük reaksiyonun hızı belirlemektedir. Sıcaklık, basınç, çözücü tür ve konsantrasyonu, karıştırma hızı ve katı parçacığın karakteristikleri; boyutu ve şekli gibi özellikleri çözünme kinetiğini önemli ölçüde etkilemektedir.

5.5.2 Parçacıkların çözünme özellikleri

Özellikle soğuk asidik saflaştırma sürecinde görüldüğü gibi, yeterli asit miktarı ve zamanı olmasına ramen, çözünme kinetiği bir hayli düşük ve zamana yayılmış durumdadır. Bu noktada, değiştirilen süreç parametrelerinden önce, sürecin değişmezi olan katı toz parçacıkların yüksek iç gözeneklere sahip olmasının, çözünme kinetiği açısından etkinliklerinin bilinmesi gerekmektedir.

Katı parçacığın gözenekli olması iki noktada çok önemlidir. Sürecin bir avantajı olarak, çözücü ile temas halindeki potansiyel yüzeyler artmaktadır. Buna karşın, çözünme sürecinde gözeneklilik difüzyonu önemli bir parametre haline gelmektedir. Bu bir olumsuzluktur ve gözeneklerin boyutsal olarak küçük, zikzaksı ve karmaşık (tortuz) olmaları difüzyona direnci artıracığından, reaktan ve ürün taşınımları zorlaşmaktadır(Sohn, 1979).

Toz peletlerin akışkan bir ortamda, çeşitli gazlarla indirgenmesi süreçlerindeki gibi, çözünme davranışları çözünme hızını belirlemede önemli bir kriter oluşturmaktadır. Gözenek difüzyonu kimyasal reaksiyonlardan hızlı ise, akışkan reaktan örneğin her yerinde uniform olur ve reaksiyon uniform olarak cereyan eder. Aksine kimyasal reaksiyon daha hızlı ise; reaksiyonlar, reaksiyona girmeyen ve reaksiyona girmiş zonlar arasında, dar bir bölgede sıkışıp kalacaktır (Wadsworth, 1979).

Gözenekli parçacıkların çözünmesinde makroskobik yüzey ile mikroskobik iç yüzeylerdeki (gözenek içleri) reaksiyonların toplamı, toplam çözünme miktarında etkili bir mekanizmadır.

Akışkan gözenek boyunca, reaktan katıyla reaksiyona gireceğinden, ürünün taşınması reaksiyon hızı açısından önemli olmaktadır. Taşınımların zaman alıcı ve yavaş olması, toplam çözünme hızını belirleyen en önemli reaksiyon hızı durumundadır (Rosenqvist, 1974).

Birden çok bileşen içeren minerallerde bazı bileşenler çözünüp sıvı faza geçerken, bazıları çözünmeyip, ana mineral yüzeyinde bir ürün katmanı oluşturacak şekilde katı parçadan ayrılmayabilir. Minerallerin çözündürülmesinde bu ürün katmanı önemli bir rol oynamaktadır. Çözücünün ürün katmanını aşıp çözünebilir bileşenlere ulaşması, yani difüzyonla ürün katmanını aşması, tersine çözünen ürünlerin çözücü ile yer değiştirmesi için yine bu ürün katmanını aşması gerekmektedir.

Parçacıkların çok ince (küçük) boyutlu ve karmaşık gözeneklilikte olmasının yanında geniş boyut dağılımında olması diğer önemli çözünme parametresini oluşturmaktadır. Parçacıkların çok küçük olması, çözücünün temas yüzeyini artıracığından çözünme verimini olumlu yönde etkilemektedir. Bununla beraber, geniş boyut dağılımı, örnek içinde parçacıklar arası homojen olmayan kimyasal içeriklere neden olmaktadır. Daha iri parçacıkların yüzeylerinde, çözünmeyi engelleyen veya zorlaştıran bileşenlerin varlığı, kompozisyon içeriklerinin dereceli çözünmesinde önemli rol oynamaktadır.

Çözünme ile ilgili verilerin hazırlanmasında safsızlıklar oksitler olarak ele alınmıştır. Oysa Çizelge 5.1’de görüldüğü gibi doğal diopsit (CaO.MgO.2SiO_2) ve doğal spinel’in (MgAl_2O_4) HCL asitte çözünürlüklerinin olmadığı görülmektedir. Yine, killerde demir ve bazan alüminyum oksitlerinin bir çok durumlarda ayrık parçacıklar halinde değil de, diğer mineral tanelerini çevreleyen koloidal bir film olarak bulunabilir olması, çözünürlük için önemli durum arz etmektedir. Nitekim limonit ve siderit, (i) kil veya kum tanelerini örten bir örtü film veya (ii) örnek içinde saçılı halde gelişigüzel yumrular ve küçük kristaller halinde bulunabilirler (Searle, 1960). Burada dikkat çeken nokta, adeta çözünmeyen bileşenlere çözünebilir bileşenlerin maskelenmesi durumudur. Sıcak asidik çözünmede, safsızlıkların yüksek derecede çözünmesi, öncelikle alüminanın çözünmesi ve alüminanın engellediği bir kısım safsızlıkların çözünme olanağının ortaya çıkarmaktadır.

Süreçlerin genel olarak ele alınmasında, reaksiyonların gelişme hızlarının sonuç ürünlere etkilerinin büyüklüğünden bahsetmek gerekir. Heterojen reaksiyonlarda sürecin toplam reaksiyon hızını en düşük reaksiyon hızları belirlemektedir. Minerallerin çözündürülmesi ile ilgili temeller diatomitlere indirgenerek şu şekilde özelleştirilebilir.

1. Kompozisyon oksitlerinin büyük bir bölümü HCL ile hızlı reaksiyon özelliklerine sahiptir. Dolayısı ile reaksiyonlar soğuk asit ortamında kompozisyonda bulunan silika ve alumina (alumina büyük oranda çözünmez) gibi çözünmeyen bölgeler arasında, sıkışıp kalmaktadır.
2. Diatomit analiz süreçleri bölümünde ele alındığı gibi, yüksek iç gözenekliliğe ve çeşitli gözenek şekillere sahiptir. Asit, tortuz ve karmaşık, mikroskobik gözenekler boyunca katıyla reaksiyona gireceğinden, oluşan ürünlerin taşınması zorlaşacaktır. Bu durum, yukarıda 1.maddede tanımlanan olumsuzluğu daha da artıracaktır.
3. Mineralden ürünlerin bu taşınım zorluklara ilave olarak, çözünmeyen ve ana mineral yüzeyinde (silika) ürün katmanı (alumina gibi) şekillenmesi difüzyonu karşılıklı zorlaştıracaktır. Bazı doğal oksit ve sülfür minerallerinin liç işlemlerinde, reaksiyon hızı ürün katmanındaki bu difüzyon olayları ile sınırlıdır.
4. Sıcak asidik çözünmede, safsızlıkların çözünme verimi daha yüksektir. Aluminanın ve soğuk asidik çözeltide çözünürlüğü düşük olan doğal bileşenlerin çözünmesi, soğuk HCL asidik çözeltisinde çözünmeyen bileşenlerce maskelenen (engellenen) safsızlıkları açığa çıkardığından, sıcak HCL asidik çözeltilerinde çözünme verimi yükselmiştir.
5. Örnek içinde HCL asidik çözeltisinde, özellikle yüksek asit konsantrasyonlarında, bazı bileşenlerin çok kolay ve öncelikli çözünmeleri, çözeltinin kirlenmesine yol açmaktadır. Bu durum asidin çözme verimini önemli oranda azaltacağından, reaksiyon hızlarını önemli oranda azaltıp geciktirebilmektedir.

6. DİATOMİTİN ISIL İŞLENMESİ; ANALİZ VE DEĞERLENDİRMELER

6.1 Yapılan Çalışmaların Tanımlanması

Ankara yöresinden temin edilen diatomitin ham ve saflaştırılmış çeşitli örneklerinde statik ve dinamik bir dizi ısı çalışmalar yapılmış ve örneklerde meydana gelen yapısal ve karakteristik bazı özelliklerindeki değişimler ele alınmıştır.

Silika, alumina, alkali taşıyan mineraller, demir, kalsiyum, magnezyum, baryum, titanyum gibi elementlerin bileşikleri, diğer elementleri içeren alumino-silikat kompleksler, karbonsu maddeler, nem ve kolloidal su gibi bileşenler kil yapısının ana bileşenlerini oluşturmaktadır. Diatomit bir silika hammaddedir ve kimyasal analizlerinde tanımlanan çeşitli örneklerinde az veya çok kalsiyum ve magnezyum karbonatları, sodyum ve potasyum alkalileri, demirli bileşikler, karbonsu maddeler ve çeşitli su içerikleri yer almaktadır.

Ankara yöresinden temin edilen ve çalışma konusu olarak ele alınan diatomitte mevcut içeriklerin ve minerolojik yapılarının tanımlanması açısından bu bölümde bir dizi ısı analizler yapılmıştır. Uygulanan ısı işlemler sırasında bünyede meydana gelen ağırlık kayıpları, ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar ile çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilen ham örneklerde x – ışınları analizleri yapılarak hammadde hakkında değerlendirmeler yapılmıştır.

6.2 Statik Isıl Süreçler

6.2.1 Renk değişimleri

Örnek diatomitin açık güneşli havada gözle belirlenen kirli beyaz renginin, çeşitli ısı süreçlerin ardından pembeden başlayıp koyu kahve renge değişen renk dönüşümleri uğradığı görülmüştür. Renk dönüşümlerinde ilk farklılaşım 400°C'ta belirmeye başlamış ve bu sıcaklıkta 3 saatlik kalsinasyonda açık pembe renk gözlenmiştir. 950°C'a kadar açıktan koyuya pembe değişimleri görülürken, bu sıcaklıktan sonra kahverengi dönüşümü

meydana gelmiştir. 950°C'a kadar kalsinasyonlarda, renk değişimlerine bekleme sürelerinin etkisi oldukça azdır ve ham örnek 1100°C'ta 7 saatlik sinterlemenin ardından koyu kahve hale gelmektedir.

Diatomit örneğin kirli beyaz rengi, büyük oranda organik maddelerden kaynaklanmaktadır. Organik maddelerin 400°C'ın üzerinde giderilmeye başlanması, killerin kalsinasyonunda önemli renk vericiler olarak organik maddelerce maskelenen demirli içeriklerin açığa çıkmasına neden olmaktadır. Demir oksitlerin renkleri kırmızı veya sarımsı pembe'dir. Örnek diatomitin 400°C'tan sonra başlayan açıktan koyuya kahverenk dönüşümleri büyük oranda demir oksitlerden kaynaklanmaktadır. Benzer şekilde kırmızı renk veren bir diğer mineral kalsiyum mineralidir (Searle, 1960).

6.2.2 Camsılaşma özellikleri

Ham madde ve çeşitli oranlarda saflaştırılmış örnekler statik ısıl süreçlerle belirli sıcaklıklarda birer saat bekletilerek; örnek kütleyi oluşturan bireysel parçacıkların gevşek toz özelliklerindeki değişimler görülmeye çalışılmış, yine örnekte camsılaşma ve renk dönüşümleri göz önüne alınarak çeşitli değişimler analiz edilmeye çalışılmıştır. Seçilen örnek ve ısıl çalışmalarda örneklerde meydana gelen değişimler Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Statik ısıl süreçlerin toz ve camsılaşma özelliklerine etkileri

Örnekler	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C
Ham	1, a	4, b	4-5, b-c	7, c
CHL 3,5/3	1, a	2, a	3, c	6, c
CKL 2,0/3	1, a	2, a	4-5, c	6, c
CKL 5,0/1	1, a	1, a	3, a-b	6, a-b
SKL 3,0/1	1, d	1, d	1, d	3, d
SKL 3,0/2	1, d	1, d	1, d	3, d

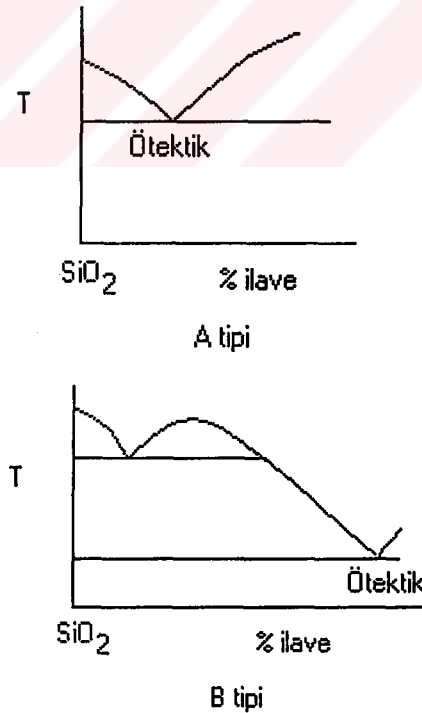
Örnek Kodları: H,K; Ham ve Kalsine Örnekleri, C, S; Soğuk ve Sıcak Asit Ortamı, L; Liçi ifade etmektedir. Rakamlar Molar/Gün olarak saflaştırma asit konsantrasyonu ve süreç zamanıdır.

Sıcaklık Kolon Kodları: 1; Toz halde, 2; Tozlaşabilir yunuşak aglomerat, 3; Tozlaşabilir sert aglomerat, 4; Çamursu görüntülü, parlak, kütleli halde, 5; Kısmen camsı görünümü, kütleli halde, 6; Camsı kütle, 7; Ergimiş Hal.

Harfler: a; Açık kahve renkli, b; Kahve renkli, c; Koyu kahve renkli, d; Beyaz

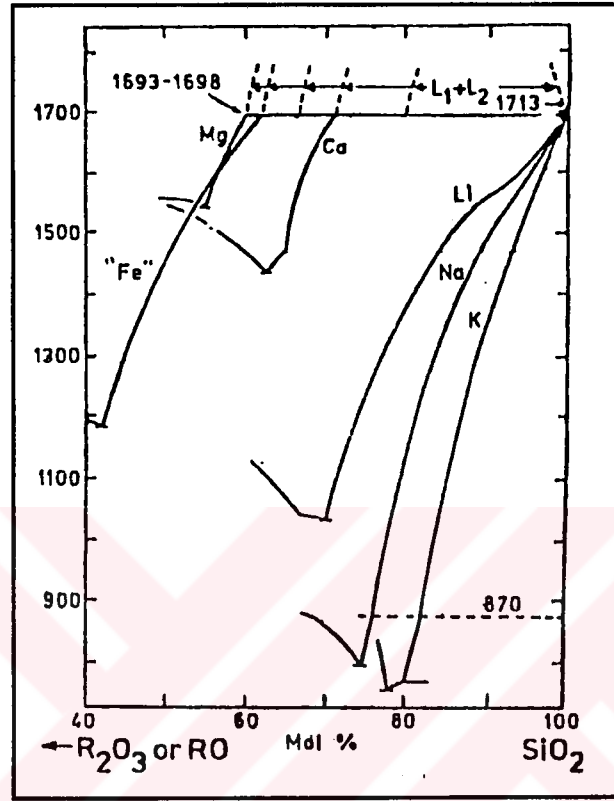
Silika esaslı ikili sistemler en genel anlamda A ve B tipi olarak sınıflandırılabilirler. A tipi ikili sistemler ergime sıcaklığında keskin bir azalmaya yol açan ötektik fazlar oluşturur. Bu tip sistemlerde ergime sıcaklığındaki düşüğe Na_2O , K_2O ve TiO_2 'ye ilave olarak Al_2O_3 önemli derecede etkili olmaktadır. Alumina silikanın ötektik sıcaklığını önemli oranda düşürmektedir. Silikanın yaklaşık %6,8 Al_2O_3 içeren kompozisyonunda ötektik sıcaklığı 1600°C sıcaklıklara kadar düşmektedir. Şekil 6.1a'da görüldüğü gibi, silika kompozisyonundaki A tipi safsızlıkların az miktardaki içerikleri, yüksek sıcaklık davranışlarında çok kötü bir etkiye sahip akışkan bir sıvı oluşumuna yol açmaktadır.

Silika esaslı ikili sistemlerin B tipinde CaO , MgO ve FeO gibi ilaveler Şekil 6.1b'de görüldüğü gibi iki sıvı bölgenin oluşmasına neden olmaktadır. Bu ilaveler silikanın ötektik sıcaklıklarını daha yüksek içeriklere doğru kaydırırlar. B tipi ikili sistemlerde safsızlıkların ergime sırasında neden oldukları viskoz sıvı daha az tehlikelidir. Bu etkinlik derecesi yüksek kalitede alumina silikat refrakter üretiminde CaO ile çalışmanın önemini göstermektedir.



Şekil 6.1: Silikanın A ve B tipi ikili denge diyagramları

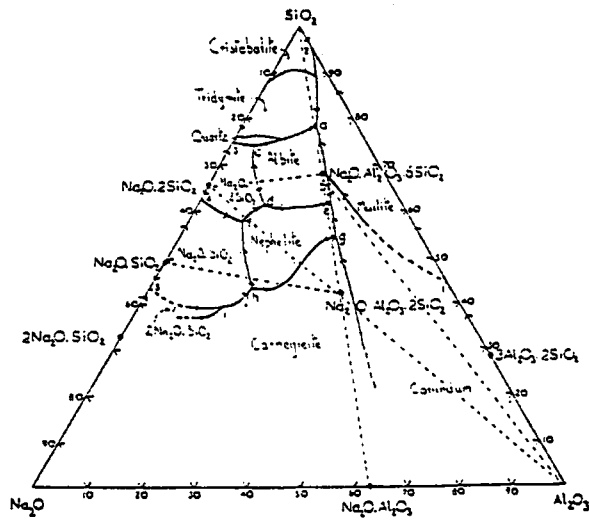
Şekil 6.2’de, örnek diatomit kompozisyonunda yer alan safsızlıkların neden olduğu silika ötektik sıcaklığındaki düşüşe etkileri görülmektedir. Şekil 6.2’de, silika ötektik sıcaklığını en etkin ölçüde düşüren safsızlığın K_2O olduğu görülmektedir.



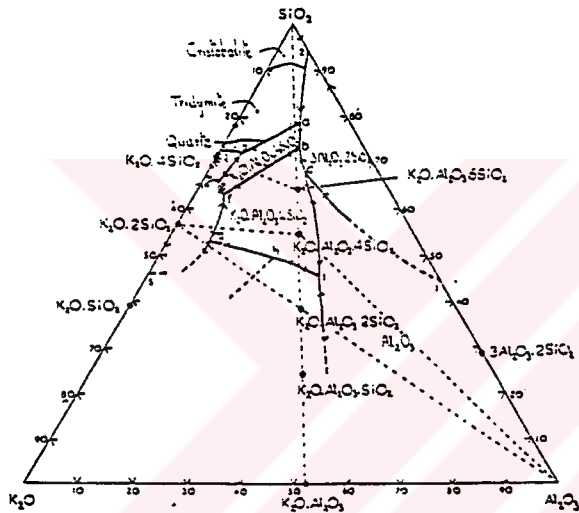
Şekil 6.2: SiO_2 – RO/R_2O_3 denge diyagramları

Silika hammaddesi olan diatomitte, %15 oranında bulunan alumina önemli bir safsızlıktır. Silika-alumina ikili sisteminde $1713^{\circ}C$ 'ta ergime sıcaklığına sahip silika yaklaşık %7 alumina içeriği ile $1600^{\circ}C$ 'larda ötektik oluşturmaktadır. Yaklaşık %25 oranında toplam safsızlık içeren diatomit örneğin $1250^{\circ}C$ 'ta başlayıp $1300^{\circ}C$ 'ta tamamen ergimesi, bu safsızlıkların bir bütün olarak etkinliğini göstermektedir.

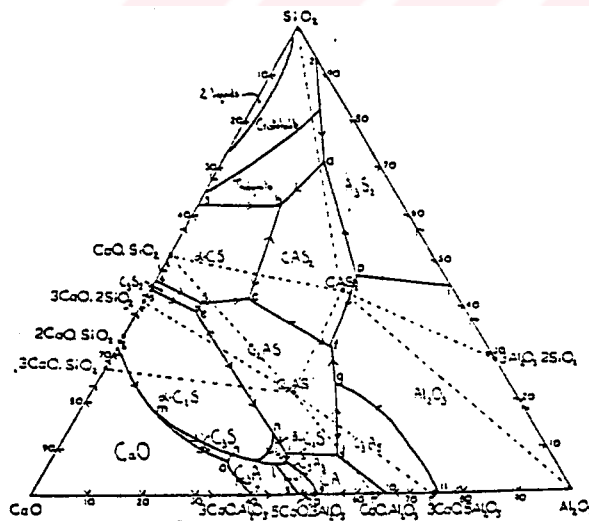
Ankara yöresinden elde edilen örnek hammadde kompozisyonunda, yaklaşık %10 oranındaki kompozisyon Ca, Mg, Fe ve alkali oksitlerinden (Na, K) oluşmaktadır. Şekil 6.3'te, silika-alumina ikili diyagramları CaO , Na_2O ve K_2O ile üçlü diyagramlar halinde verilmiştir.



İKİLİ NOKTALAR	ÜÇLÜ NOKTALAR
1. 1810°C P	a. 1050°C E
2. 1545°C E	b. 1140°C P
3. 789°C E	c. 740°C P
4. 837°C E	d. 732°C E
5. 1022°C E	e. 1063°C E
	f. 760°C E
	g. 1270°C P
	h. 915°C P
	i. 955°C P
E-ÖTEKTİK	P-PERİTEKTİK



İKİLİ NOKTALAR	ÜÇLÜ NOKTALAR
1. 1810°C P	a. 985°C E
2. 1545°C E	b. 1140°C P
3. 769°C E	c. 1315°C P
4. 742°C E	d. 710°C E
5. 780°C E?	e. 695°C E
	f. 810°C E
	g. 905°C E
	i. 1540°C P
	k. 1553°C E
E-ÖTEKTİK	P-PERİTEKTİK



İKİLİ NOKTALAR	ÜÇLÜ NOKTALAR
1. 1800°C P	a. 1345°C P
2. 1545°C E	b. 1170°C E
3. 1436°C E	c. 1265°C E
4. 1455°C E	d. 310°C E
5. 1475°C E	e. 1335°C P
6. 2065°C E	f. 1380°C E
7. 1535°C P	g. 1475°C P
8. 1395°C E	h. 1450°C E
9. 1400°C E	i. 1360°C P
10. 1590°C E	k. 1335°C E
11. 1700°C E	l. 1335°C P
	m. 1900°C P
	n. 1470°C P
	o. 1512°C E
E-ÖTEKTİK	P-PERİTEKTİK

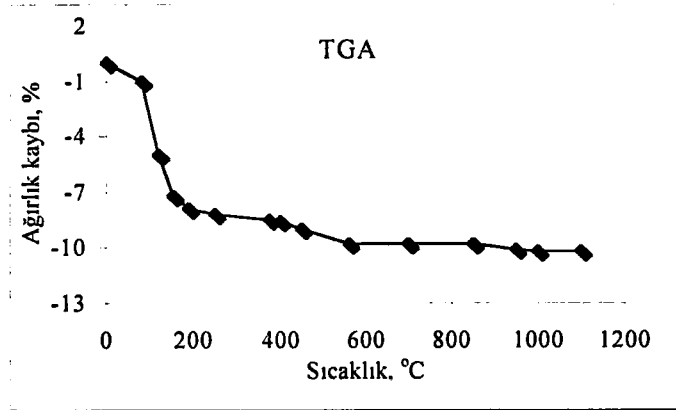
Şekil 6.3: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO/R}_2\text{O}$ üçlü denge diyagramları

6.3 Dinamik Isıl Süreçler

6.3.1 TGA

Ankara yöresinden elde edilen diatomit örneklerinde ağırlık kaybının sıcaklıkla değişimini veren eğriler TG/DTA analizleriyle verilmiştir. Örnekte meydana gelen sıcaklıkla ağırlıktaki değişimleri Şekil 6.4'te görülmektedir. Örnekte en büyük ve önemli ağırlık kaybı 50 – 215°C sıcaklıkları arasında (toplam ağırlık kaybının % 77'si) meydana gelmiş 400°C'ın altında %10 dolayında bir ağırlık azalması gerçekleşmiştir. Benzer örneklerin (biyojenik silikalar) 7°C/dak. ısıtma hızları ile 850°C'a kadar yapılan TGA analizlerinde; sünger spiküllerinde %7,5 (çoğu 400°C'ın altında), kültür diatomlarında %11,4 (çoğu 600°C'ın altında), tortul diatomlarında %11,4 (çoğu 600°C'ın altında) ve radyolaryalarda %10 (çoğu 200-500°C sıcaklıkları arasında) toplam ağırlık kayıplarının saptandığı kaydedilmiştir (Greenwood, 1973).

Şekil 6.4'te hammadde diatomite ilişkin TGA eğrisi, örneğin 10°C/dak ile 1200°C'a kadar ısıtılması ile elde edilmiştir. Şekil 6.4'ten, ağırlık kaybındaki büyük bir bölümünün suların buharlaşıp uçması ile meydana geldiği anlaşılmaktadır. İler, koloidal silika jelde 900°C'ta bile %0,6 su rapor ederken, diatomit örneğimize benzer kompozisyon içeren volkanik camlarda (%77-78 SiO₂, %12-13 Al₂O₃ ve FeO, CaO, Na₂O ve K₂O gibi) yapılan yapısal su tayini çalışmasında 500°C'ın üzerinde su kaybının devam ettiği sonucuna varılmıştır (İler, 1979).



Şekil 6.4: Sıcaklıkla ağırlık kayıpları (TGA)

Örnekte, suların buharlaşması ile meydana gelen ağırlık kaybına ilave olarak organiklerin uçması ve karbonatların parçalanmasından kaynaklanan kayıplar söz konusudur. Organik maddelerin toprak ve tortul kayaçların yapısından uçurulması 650°C'ı bulan sıcaklıkları gerektirebilmektedir. Bu tür organik maddelerin yanması DTA eğrisinde 400-650 °C arası oldukça kuvvetli ekzotermik saptamalara yol açmaktadır (Smykatz, 1971; Mete, 1987).

En genel anlamda bir örnekte meydana gelecek toplam ağırlık kaybı;

- i. Çeşitli suların uzaklaşmasından,
- ii. Karbonlu maddelerin ve karbonatların parçalanmasıyla oluşan gazlardan,
- iii. Pirit ve sülfat gibi sülfür bileşiklerinden SO_x'lerin oluşmasından ve
- iv. Malzemede bulunabilir diğer gaz ve buharlaşabilir maddelerden kaynaklanmaktadır(Searle, 1960).

Bu noktadan hareketle karbonatların parçalanması ve oluşan katı-gaz ürünü nedeniyle örnekte meydana gelen ağırlık azalması miktarı için bazı ön tahminlerin yapılması gerekmektedir. Örnekte karbonatları halinde bulunabilir en önemli oksitler Fe₂O₃, CaO ve MgO'tir. Bu örnek bileşenleri;

- a. Tamamen veya kısmen oksit halde bulunabilir,
- b. Her biri ayrı karbonatları halinde (siderit, kalsit ve magnezit gibi) bulunabilir,
- c. Karbonat karışımları halinde (ankerit, dolomit) bulunabilirler (Smith, 1971).

Her bir bulunuş şeklinin ağırlık kaybına katkıları değişmektedir. Tamamen oksitler halinde bulunmaları durumunda ağırlık kaybına katkıları olmazken, her birinin tamamen karbonatları halinde bulunmaları durumunda (siderit, kalsit, magnezit) ağırlık kaybına katkıları %3-4 dolayındadır. 600°C'tan sonra örnekte meydana gelen toplam ağırlık kaybı oldukça azdır ve bu durum örnekte karbonat içeriğinin de dolayısıyla oldukça az olduğunu göstermektedir. TGA eğrisinden de görüldüğü gibi 890°C'tan sonra ağırlık kaybı meydana gelmemektedir.

Minerallerin minerolojik yapılarının saptanmasında TG/DTA (ısı analiz) ve x-ışını analizleri önemli yer tutmaktadır. DTA analizlerinde, örnek bünyesinde bulunan bileşenlerin belirli sıcaklıklarda ısı alan veya veren reaksiyonlarından hareketle bazı tahminler yapılabilmektedir. Saf maddelerin sıcaklık davranışları önceden bilinmelerine ramen, mineral kompozisyonlarında bulunuş şekilleri, sıcaklıklardaki bu belirgin özelliklerinde önemli değişimlere neden olmaktadır. Diatomit gibi yüksek gözeneklilikte bir toz örneğinde bağlı suların ve karbonatların parçalanması ani ve şiddetli olmayıp kademeli ve kütle içinde ısı denginin oluşması ile mümkündür.

Şekil 6.4'ten de rahatlıkla görüleceği gibi, Ankara yöresinden elde edilen hammadde diatomitte en önemli ağırlık kaybı nedeni suların uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Kil yapılarında suların bilinen pek çok çeşitleri bulunmaktadır. Bunlar; Kombine su, kristalleşme suyu veya hidroksil (OH), kırık bağ suları, kolloidal su, absorbe (emilmiş) ve adsorbe (yüzeye yapışık) su ile serbest sulardır. Kombine suyun alışımlı şekli hidroksil gruplarıdır ve sıklıkla bileşen suyu ve bazan kristalleşme suyu olarak ta tanımlanmaktadır. Kristal kafesin tanımlı bir parçasıdır ve minerallerin ayrışma sıcaklıklarıyla karşılaştırılabilir derecede bir hayli yüksek sıcaklıklarda sistemden uzaklaştırılabilmektedir.

Higroskopik su (nem) miktarı killerin yüzey alanına bağlıdır. Absorbe su, montmorillonit gibi belirli kil minerallerinde yer değiştirebilir özelliklere sahip katyonlarla birlikte bulunur. Kırık bağ suyu, kristal kenarlarında meydana gelen doymamış valanslarla bağlı sudur ve bazan kolloidal su ile aynı anlamda kullanılır. Nem, kolloidal su ve higroskopik suların bünyeden uzaklaşmaları, bazan uzun zamanlar gerektirir, genelde 120°C'ın altında gerçekleşmektedir (Searle, 1960)

Zeolitik su, zeolit grubu minerallerinde varlığı nedeniyle bu ismi alır. Isıtıldıklarında 40-800°C sıcaklıklarında maddeyi terk ederler. Mineral şebekesinin belirli bir yerinde bulunmayıp, grift ara boşluklarında yer alır. Bu tür su, diğer bir deyişle katı eriyik halinde bulunur. Askı halinde su, sulu jel maddelerde (opal gibi) çok zayıf kuvvetlerle bağlı, yüzeysel dağılık fazlar halinde bulunur. Bu su, gerçekte emilmiş sudur, varlığı maddenin

yapısına bağılı değildir. Kapilar boşluk suyu, çoğunlukla 100°C ısıtılarda kolayca terk eden boşluk sularıdır.

Diatomit sulu amorf silikadır ve sulu yapıları opaline silika ve silika jellere benzetilmiştir. Silika jellere yönelik yapılan pek çok çalışma, diatomitler için temel oluşturmuştur.

1. Fiziksel yüzey suları 115°C'ta sabit ağırlık tartımlara ulaşıldığında giderilmiştir.
2. 115°C'da giderilemeyen su, silika yüzeyinde hidroksiller tabakası halinde bulunmaktadır.
3. 115°C–600°C kayıp su, yüzey hidroksillerinden kaynaklanmaktadır (Calacal, 1980).

Amorf silikada silisyum atomları tam bir geometrik düzende yer almadığından, silisyum atomlarına tutulu hidroksil grupları (silanol, SiOH) da birbiriyle eşit uzaklıkta değildirler. Bu adsorpsiyon/desorpsiyon ve kimyasal reaksiyonlar gibi pek çok olaylarda homojenliğin sağlanamaması doğaldır (İler, 1979).

Dzis'ko, Vishnevskaya ve Chesalova tarafından gözenek çapı 10, 20 ve 27 Angström olan jellerde bir seri su giderme üzerinde çalışılmış, kalan su miktarları ölçülmüştür. Su giderme (dehidratasyon) sıcaklığı arttıkça doğal olarak yüzey suyu (%H₂O) ve hidroksil OH (nm⁻²) miktarında azalmalar gözlemişlerdir. Asıl önemli sonuç, ortalama gözenek çapı arttıkça yüzey suları ve OH miktarındaki azalmalardır. Yüzey hidroksilleri birbiri ile hidrojen bağıdır ve yüksek sıcaklıklarda daha kolay giderilirler. Hidrojen bitişiğindeki oksijen atomlarınca paylaşıldığından bu tip ayrışma daha yüksek enerji gerektirmektedir.

Pozitif eğrilere sahip küçük parçacıklar ile negatif eğri yarı çaplarına sahip gözenekli parçacıklarda, hidroksil giderimi çalışmalarında ortaya çıkan, yada rapor edilen sonuçlara göre; pozitif eğri yüzeylerinde (daha küçük parçacıklarda) daha az hidrojen bağı içerdiklerinden hidroksiller çok daha kolay giderilirler. Oysa, küçük gözenek iç yüzeylerinde daha fazla hidrojen bağı içeriği söz konusu olduğundan, bu bölgelerdeki hidroksillerin giderimi daha zordur (İler, 1979).

Bakyrzhiev, hidroksil gruplarında yüzey eğrilerinin etkilerini açıklarken, Dzis'ko ve arkadaşlarına zıt bir kanıya varmıştır. Bakyrzhiev'e göre; su giderimi, daha dar gözeneklerde daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmektedir (Iler, 1979).

Tüm bu çalışma ve ulaşılan sonuçlar göstermektedir ki; su giderimi, parçacık ve gözenek boyutu gibi parçacıkların fiziksel büyüklükleri ile, hidroksil ve yüzey sularının yüzeylere kimyasal bağlanım miktar ve şekline bağlı olarak değişmektedir. TGA kayıpları göz önüne alınarak, kayıpların dağılım yüzdeleri üzerinde aşağıdaki gibi bir sınıflandırmaya gitmek mümkün görünmektedir. Buna göre ağırlık kayıplarını Çizelge 6.2'deki gibi sınıflandırmak mümkündür.

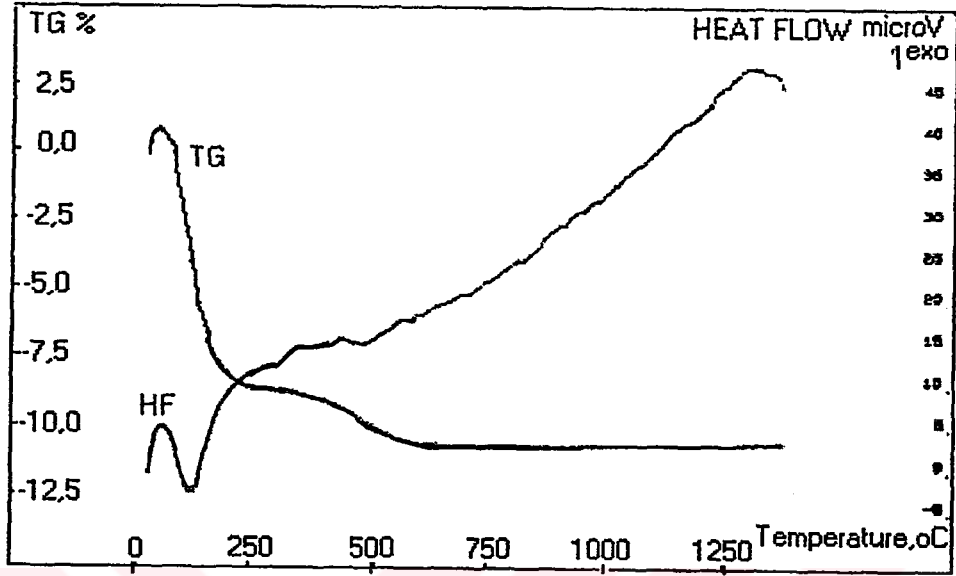
Çizelge 6.2: Ağırlık azalması ve ilişkin bölgeler

Bölge	Sıcaklık °C	Ağırlık kaybı, %	Ağırlık kaybı nedeni ve miktarı
1	60 – 216	9,1	Kuruma ve yüzeysel suların buharlaşması.
2	216 – 443	1,03	Gözenek suları ile bir kısım yapısal suların (kombine su, hidroksil) buharlaşması ve organiklerin yanması
3	443– 568	1,29	
4	568– 886 (823– 886)	0,31 (0,15)	Yapısal suların buharlaşması ve toplam karbonat parçalanması (magnezitin parçalanması)

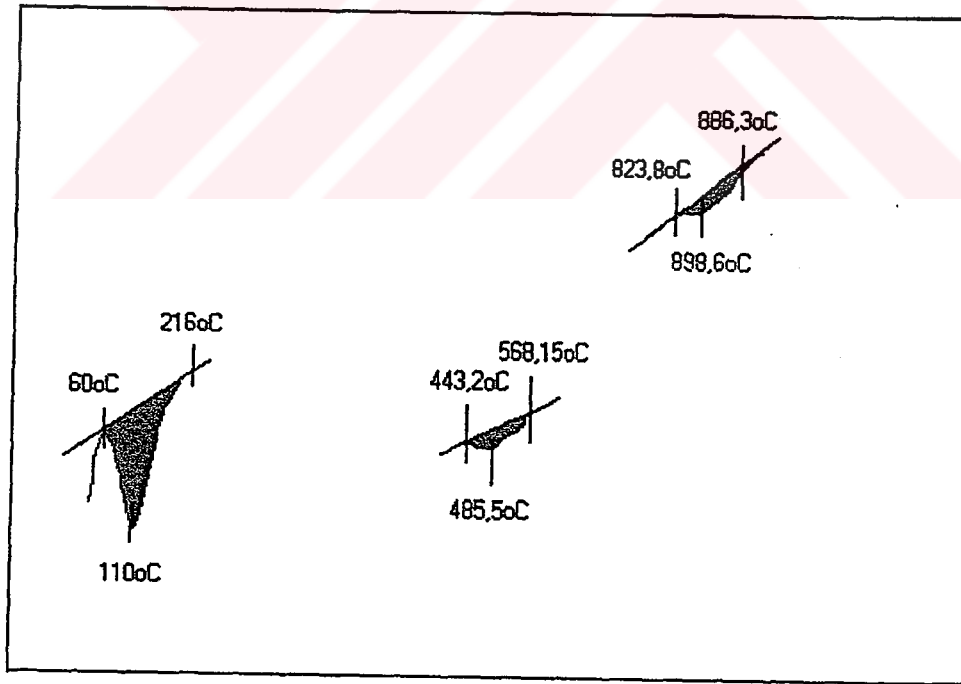
6.3.2 DTA

6.3.2.1 Reaksiyon bölgelerinin ve reaksiyonların sınıflandırılması

Şekil 6.5'te TG ve DT analizleri birlikte verilmiştir. DTA eğrisinde ağırlık azalmalarına ilişkin olarak eşleştirilebilir birkaç pik bölgeleri göze çarpmaktadır. Yaklaşık 800°C'in üzerinde önemli bir ağırlık kaybı görülmemekte ve TGA eğrisindeki bu doğrusal bölgeden yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça DTA eğrilerinde tanımlanabilir saptamalara rastlanmamaktadır.



Şekil 6.5: Diatomit örneğe ilişkin TG/DT analizleri



Şekil 6.6: Endotermik reaksiyon bölgeleri

DTA eğrilerinde biri çok küçük olmak üzere dört adet endotermik reaksiyon bölgesi görülmektedir (Şekil 6.6). En şiddetli endotermik reaksiyon bölgesine ait tepe piki 110°C 'ta meydana gelmiştir. Bölgeye ait reaksiyon yaklaşık 60°C sıcaklıklarda başlayıp 216°C 'a kadar sürmüştür. Örneğin ağırlık kaybındaki %77'lik en büyük bölümü bu bölgede gerçekleşmiştir ve ağırlığının yaklaşık %9'u bu reaksiyonlarla harcanmıştır.

$216-568^{\circ}\text{C}$ arasında toplam ağırlık kaybı %2,32 civarındadır. Bu bölge yapısal suların ve organiklerin yanmasını içine almaktadır. TGA eğrisinde ağırlık kaybına ilişkin sapma önemli derecede büyük olmasına ramen, DTA eğrisinde bu ağırlık kaybını gösteren pik (pikler), ağırlık kaybındaki saptamalarla karşılaştırıldığında oldukça küçüktür.

Organik maddelerin $400-650^{\circ}\text{C}$ arasında oldukça kuvvetli ekzotermik saptamalara yol açabileceği belirtilmektedir (Smykatz, 1971). Saptamalarındaki büyüklüğü etkileyen faktör, reaksiyonların oluşum şiddetini ve hızını belirleyen, reaksiyona giren maddelerin miktarıdır. Büyük olasılıkla $216-568^{\circ}\text{C}$ arası görülen endotermik reaksiyonlara ait pikler, organik maddelerle beraber yapısal suların bünyeden uzaklaştığı reaksiyonlarla çakışmaktadır. Bu geniş sıcaklık bölgesinde endotermik yönde sapma muhtemelen yapısal suların miktar olarak organiklerden çok olmasından ve/veya yapısal suların buharlaştırılması için gerekli ısı miktarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bu açıdan bakıldığında organik madde miktarı %1 civarında tahmin edilmiştir.

Örnek diatomitte TGA ile saptanan toplam ağırlık kaybı %11,7 civarındadır. Kayıpların %97'lik, neredeyse tamamı, 570°C 'a kadar meydana gelmektedir ve %0,3 kaybın daha olduğu $570-825^{\circ}\text{C}$ arası sıcaklıktan sonra, her hangi saptanabilir kayıp olmamaktadır. $825-885^{\circ}\text{C}$ arasında çok küçük bir endotermik bölge daha görülmekte ve bu bölgede meydana gelen reaksiyon sonucu, örnekte yaklaşık %0,2'lik ağırlık kaybı oluşmaktadır.

6.3.2.2 Reaksiyonlara etki eden değişkenler

Örnek bünyelerinde fiziksel ve kimyasal reaksiyonlara etki eden pek çok değişken bulunmaktadır. Sıcaklık, sıcaklık artış hızı, sıcaklık uygulama süreleri, örnek yoğunlukları, ısıl iletkenlikleri önemli faktörleri oluşturmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar, iki malzeme

arasında temas noktalarında başlamakta, dolayısı ile başlangıç reaksiyonları ve reaksiyonun gelişme hızları tozların paketlenme yoğunluğu ile önemli oranda değişim göstermektedir.

OH^- ve karbonatlar içeren kil minerallerin parçalanma sıcaklıkları, parçacık çapların 1 mikrondan küçük olmaları durumunda sadece örneğin tane boyutuna bağlıdır. Yine bir maddenin ısı iletkenliği tane boyut dağılımına bağlıdır ve yüksek paketli örneklerin yüksek ısı iletimleri örnek içindeki ısı dağılımı azalttığından DT Analizde, örnek ve örnek tutucu arasında daha hızlı bir sıcaklık dengesi sağlamaktadır. Bunun anlamı, DTA eğrisi sıfır (baz) hattına daha hızlı dönecek ve sonuç pik daha az yoğunluktaki örneklerle karşılaştırıldığında daha keskin olacaktır. Bu etki 600°C 'ın altında daha belirgindir ve bu sıcaklığın üzerinde ısı radyasyonla yayılmaktadır (Smykatz, 1974).

DTA eğrilerinin dolayısıyla ölçümlerin hassaslığı genelde yapısal dönüşümlerden daha çok suların uzaklaşması ve parçalanma reaksiyonlarında yüksektir. Kuvarsın yüksek-düşük dönüşümleri 100 mg örnekte sadece 10 mg kuvars içermesi durumunda gözlenebilirken, 100 mg miktardaki örneğin aynı DTA eğrilerinde, 0,3 mg gypsum, 0,3 mg karbonat minerali ve 3 mg kil mineralinde, suların giderilmesi veya parçalanma reaksiyonları rahatlıkla yansımaktadır. Yine organik maddelerin yanma reaksiyonları, DTA eğrilerinde kuvvetli yanma piki göstermektedir (Smykatz, 1974).

6.3.2.3 Reaksiyonların değerlendirilmesi

Saf maddeler için sıcaklıkla oluşan reaksiyonları önceden belirleyebilmek neredeyse mümkündür, fakat diatomit gibi, kil ve daha pek çok minerallerin, geniş kompozisyon içermeleri nedeniyle, oluşabilir reaksiyonları önceden tahmin etmek zordur ve bu zorluk bazan reaksiyonların çakışması, gecikmesi ve hatta oluşmaması gibi olumsuzlukları nedeniyle daha karmaşık hal almaktadır. $1000-1050^\circ\text{C}$ arası beklenen α -tridimit kristallenmenin diatoma toprağın ısı dönüşümünde asla görülmediği, yerine bir ara kristallenme olarak kuvarsın açığa çıktığı kaydedilmektedir (Eitel, 1965).

Nem, serbest su ve yüzeysel sular 120°C 'a kadar sistemden, endotermik piklerle uzaklaşırlar. Kombine suların uzaklaşması çok yüksek sıcaklıkları gerektirmektedir. İllit mineralinde, hidroksillerin buharlaştırılmasına ilişkin pikler görülmesi 517°C 'dan 750°C 'a kadar geniş bir aralığı kapsamaktadır. Yine Attapulgit'te, 380°C 'ı bulan yüzeysel suların giderilmesi, kombine sular için 850°C 'ları bulmaktadır. Vermiculit mineralinde, kombine sular için en az 500°C sıcaklık gerekirken, bu sıcaklık değeri 850°C 'a kadar çıkabilmektedir (Smykatz, 1974)

Attapulgit ve Vermiculitin, bazı kaynaklarda diatomite benzerliklerinden bahsedilmektedir. Buna ilave olarak, diatomitte mevcut mikron altı saptanabilir boyutta gözeneklerden başka, çok daha küçük gözeneklerin varlığı göz önüne alındığında, suların uçurulması zor ve beklenen sıcaklıkların çok daha üzerinde gerçekleşmesi doğaldır.

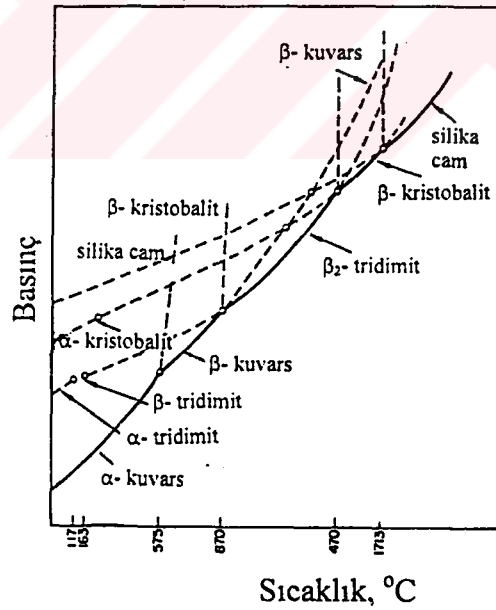
Minerallerde, kristal yapıları bozan, safsızlık olarak bünyede bulunan içerikler piklerin açığa çıkmasını engelleyebilmektedirler. Allophane 985°C 'ta çok şiddetli ekzotermik pik göstermektedir (Searle, 1960). Mineralde Fe içeriği arttıkça $930-1100^{\circ}\text{C}$ aralığında görülen spinel oluşumuna ait ekzotermik pikin şiddeti azalır ve hatta Fe/Al oranı 0,3'ün üzerine çıktığında, artık pik görülmez (Smykatz, 1974).

Yaklaşık 885°C 'ın üzerindeki sıcaklıklarda, gerek TGA gerekse DTA eğrilerinde sapmalar görülmemektedir. 823°C sıcaklığa kadar ağırlık kaybı %11,4 dolayındadır ve örnekte 1250°C sıcaklıklarına kadar meydana gelen toplam kayıp %11,7 dolayındadır. Demir, magnezyum ve kalsiyum tamamen karbonatları halinde bulunduklarında, parçalanmaları ile oluşacak ağırlık kaybı yaklaşık %3-5 dolayındadır. Bu basit durum ve TG/DT Analizleri, Fe, Mg ve Ca'un daha çok oksitleri cinsinden bulunduklarını göstermektedir. $823 - 886^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında %0,15 ağırlık kaybı ortaya çıkmaktadır ve bu endotermik pik DTA eğrisinde çok küçük sapma ile görülmektedir. Bu bölgedeki endotermik reaksiyon büyük olasılıkla magnezitten kaynaklanmaktadır ve dolayısıyla örnekte karbonat olarak az miktarda magnezit bulunmaktadır.

6.3.3 X- Işınları analizleri

Ankara yöresi diatomit hammaddenin ısıtılma işlemiyle ham örnek x- ışınları analizleri 3. Bölümde ele alınmıştır. Yapılan bu analizde hammadde diatomit x-ışınları olarak amorf yapı sergilemiştir. Örnek %75 dolayında silika, kalan kompozisyon olarak ta başta alumina olmak üzere çeşitli safsızlıklar içermektedir.

Bünyesinde yabancı oksitler olsun veya olmasın silika belirli sıcaklık veya sıcaklık aralığında bazı yapısal dönüşümler göstermektedir. Yapısal dönüşümler camsılaşma veya kuvars, tridimit ve kristobalit kristalleri şeklinde gerçekleşmektedir. Kristalin silika malzemenin klasik faz denge çalışmalarına göre atmosferik basınçta kararlı olan üç ana şekli bulunmaktadır. Fenner'e göre kuvars 870°C'a kadar kararlıdır. Tridimit ve Kristobalit'in kararlı oldukları sıcaklık aralıkları sırasıyla, 870°C - 1470°C ve 1470°C - 1710°C dır (Benda, 1993). Şekil 6.7'de silika minerallerinin buhar basıncı (kararlılık) ilişkileri verilmiştir (Rochow, 1975).



Şekil 6.7: Silikanın yapısal dönüşümleri

Tam yapısal dönüşümler için ısı gereksiniminin yanında malzeme kompozisyonu da önemlidir. Bu önem özellikle hammadde diatomit kompozisyonunda olduğu gibi çeşitli tür

ve miktarlarda safsızlık içeren malzemelerde daha belirgin ve etkindir. Örnek diatomitte, uygulanan ısı enerjisinin bir kısmı suların buharlaşmasına, karbonatların parçalanmasına harcanırken, ancak bir kısmı yapısal dönüşüm amaçlı kullanılabilir. Bazen yapısal dönüşümler için safsızlık içerikleri etkili olurken, bazı dönüşümler için belirli safsızlıklar gerekebilir. Hiçbir safsızlık içermeyen silika malzemedeki tridimit şekillenmemekte ve buna dayanarak bazı modern metinlerde saf SiO_2 'nin sadece kuvars ve kristobalit şekillerinin bulunduğu belirtilmektedir.

Dönüşüm için gerekli ısı enerjisinin bir kısmının farklı reaksiyonlar için harcanmasına rağmen, diatomitin yüksek oranda oksit safsızlıkları içermesi, kristalin dönüşümü sıcaklıklarını önemli derecede etkilemektedir. Doğal olarak, diatomit örneğe ilişkin x-ışınları çalışmalarında 850°C 'a kadar örneklerinde kuvars ve 1100°C örneğinde tridimit kararlı fazların görülmesi beklenmektedir. Oysa, 1100°C 'ta üç saat kalsine edilen örnekte kristalin kristobalit görülmesine rağmen silikanın tridimit dönüşümü görülmemiştir.

Silika dönüşümlerine önemli etkileri olan iki faktörden bahsedilmektedir (Calacal, 1980). Bunlar;

1. Örnek içinde çevre cam sertliğinin neden olduğu fiziksel etki, ve
2. Yapı içinde az miktarda safsızlığın katı çözelti halinde neden olduğu kimyasal etki.

Hammadde örneğimizin ham (ısıtılmamış), 550°C , 850°C ve 1100°C 'ta (3 saat) ısıtılmış örneklerinden elde edilen x-ışınları analizlerine ait Çizelge 6.3 ve difraktogramlar Şekil 6.8, 6.9, 6.10 ve 6.11 bölüm sonunda sırayla verilmiştir.

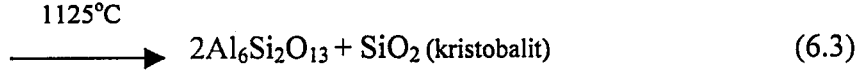
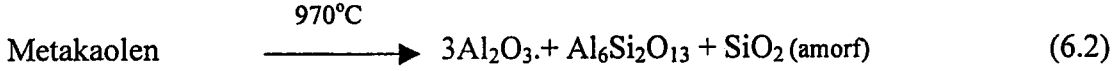
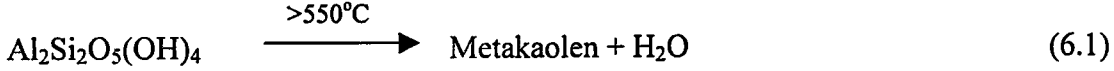
Ham ve ısıtılmış örneklerin x-ışınları analizinde göze çarpan önemli bir özellik, 3. Bölüm Şekil 3.5'te uyarlanan amorf yapıya ait difraksiyon paterninin tüm x-ışınları difraktogramlarına uyarlanabilmesi, diğer bir anlatımla tüm x-ışını difraktogramlarının amorf özellik göstermeleridir. Bununla beraber, bu ortak özellik Şekil 6.8 ile Şekil 6.9'da benzerlik kadar açık değildir ve 1100°C 'deki yapı çok büyük oranda kristalindir.

Ham örneğin x-ışını difraktogramında illit, kuvars ve feldspat kristalleri saptanmıştır. Yapı genel olarak amorf ve kristalin içerikler azdır. Bu durumda Ankara yöresinden elde edilen örnek diatomit kompozisyonundaki silikanın bir kısmı serbest iken diğer kısmı illit ve feldspat yapısında bağlıdır. Kompozisyonda çok az miktardaki Na_2O 'ın sodyum feldspat bünyesinde, benzer şekilde K_2O 'ın de illit bünyesinde olduğu düşünülmüştür. Yaklaşık olarak, feldspat ve illit bünyesinde, silikanın %30'u ve alüminanın da %70'i bulunmaktadır.

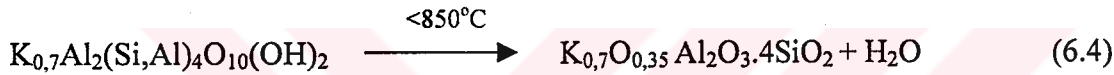
Şekil 6.10'da verilen 850°C 3 saat ısıtılmış örneğe ait x-ışınları difraksiyon paterninde ham ve 550°C ısıtılmış örneklerle karşılaştırıldığında önemli bir fark görülmektedir. Şekil 6.10'da ham ve 550°C 'ta görülen illit kristalleri görülmemektedir. Bununla beraber yapı genel olarak amorfliğini korumaktadır. Fakat burada tartışılabilir durum amorf yapının ham örneğe ait mi yoksa bu sıcaklıkta örnek bünyesinde meydana gelen ve özellikle illitin parçalanma reaksiyonlarından mı kaynaklandığıdır. İllitin kaolinit killerine benzer şekilde parçalanarak amorf yapının oluşmasına yol açmış olması önemli bir olasılıktır. Bu açıdan bakıldığında, örneğin TGA eğrisinde herhangi bir sapma olmadığı halde, DTA eğrisi eğimindeki sürekli artış, parçalanma reaksiyonlarının devam ettiğinin önemli bir işareti sayılabilir.

Kaolinit kilinde kombine sular 500°C 'ın üzerinde giderilmekte ve bu sıcaklıklarda metakaolinit şekillenmektedir. Metakaolinit amorf yapıdadır ve bünyesinde artık hidroksiller içermektedir. Hidroksillerin tamamen (500°C 'ın üzerinde artık hidroksillerle beraber) giderilmesi 970°C sıcaklıkları gerektirmektedir. Bu sıcaklıkta metakaolen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (kübik) kusurlu spineli, zayıf kristalli mullit ve amorf silika şekillerinde ayrışmaktadır (Lee, 1994).

Mullit ve spinel birlikte meydana gelmektedir ve ilk oluşan mullit alüminaca zengindir, fakat yüksek sıcaklıklarda silika kazanımları ile $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ kompozisyonuna yaklaşmaktadır. 1125°C ileri ısıtmalarda, spinel faz bazı amorf silika ile mullite dönüşür ve son denge ürün kristobalit şekillenir.



Örnek diatomitte İllit $\text{K}_{0,7}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ile formüle edilmektedir. 550°C örneğinde x-ışınları difraksiyonunda görülen illit kristali, hidroksil varlığının devam ettiğini göstermektedir. TG/DTA eğrilerinden (Şekil 6.5) hidroksillerin 770°C 'ın altında tamamen (veya büyük çoğunluğunun) uzaklaştığı anlaşılmaktadır. 850°C örneğe ait verilen Şekil 6.10 x-ışınları difraktogramında illitin bulunmaması, kaolinite benzer ayrışmaların başladığı reaksiyon sıcaklıklarını vermektedir. Ayrışma reaksiyonunun;



şeklinde olduğu tahmin edilmektedir.

Şekil 6.10'da, ham ve 550°C ısıtılmış örneğin x-ışınları analizlerinden farklı olarak kristobalitin 2θ $21,85$ - $22,0^\circ\text{C}$ açılarında çok düşük şiddetlerde kristobalit izleri görülmektedir. Kimyasal analizde saptanan alüminanın büyük oranı feldspat ve illit yapısında bulunmaktadır. Alumina, Şekil 6.11'de verilen 1100°C örneğine ait x-ışınları difraktogramında feldspat ve hercynite (FeAl_2O_4) spinel pikleri halinde yer almaktadır.

İllitin parçalanması sürecinde, 1100°C 'a kadar K_2O , MgO ve Fe_2O_3 'ün önemli bir kısmı örnek bünyesinden ayrılarak, sıvı faz oluşumuna neden olmaktadır. Silikanın bu faz içinde çözünürlüğünün sınırlı olması nedeniyle, kristobalit oluşumu görülmektedir. Tridimit oluşumunda etkili alkali oksitlerin feldspat ve ayrılan bünye içinde yer alması nedeniyle, bu sıcaklık aralığında kararlı olan tridimit oluşumu meydana gelmemiştir. Örnek Şekil 6.3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ denge diyagramından da görüleceği gibi, tridimit oluşumu için yeterli miktarda CaO içermemektedir. Demir oksidin alumina ile spinel oluşturarak kristallenmesi benzer nedenlerden kaynaklanmaktadır.

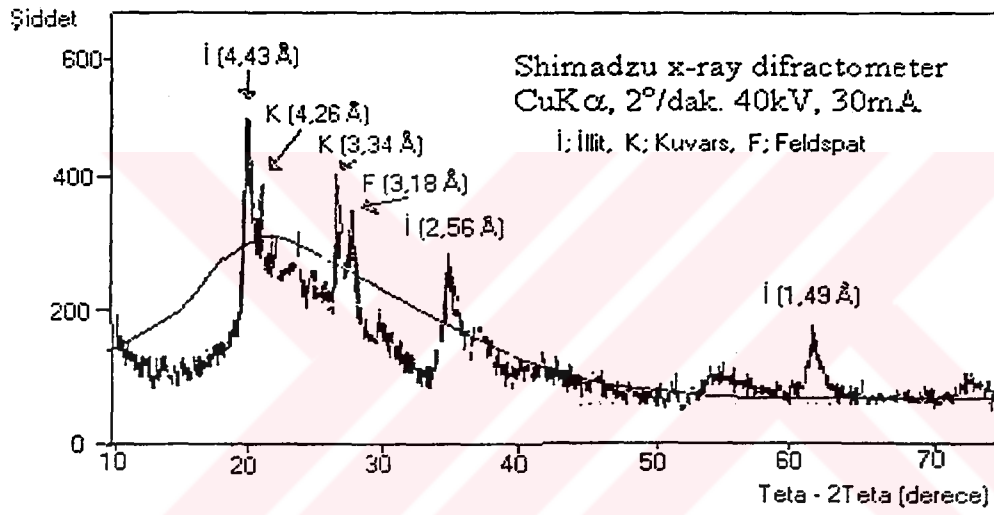
Silikanın önemli dönüşümlerinden tridimit, sadece silika yapının az miktarda yabancı oksitlerin katı çözeltileri ile bozulması durumunda kararlı olmaktadır. Diatoma toprağının kristobalite ısı dönüşümünde, her ne kadar Fenner diyagramına göre 1000-1050°C'ta tahmin edilse de α -tridimit asla görülmemektedir. Yerine bir ara kristallenme olarak kuvars açığa çıkmaktadır (Eitel, 1966).

İllitin parçalanması sonucu oluşan yapı, $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ yapısıdır. 1100°C sinter diatomit örneğine ait x-ışınları difraktogramında görülen kristobalit yapı göz önüne alındığında, yapının Şekil 6.3'teki $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü diyagramda $K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$ (veya $K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$)- $Al_2O_3-SiO_2$ üçgeninde, %1-2 oranında K_2O ve bir miktar alumina varlığı ile (2 ile belirtilen bölge) kristobalit bölgesi yer almaktadır. Tridimit oluşumu için gerekli K_2O miktarı daha fazladır.

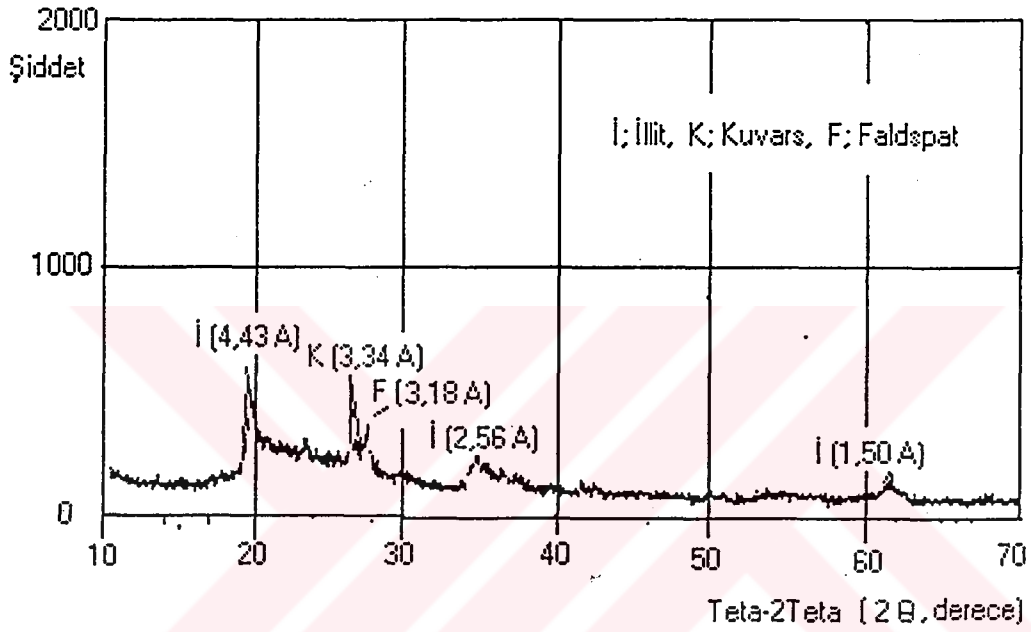


Çizelge 6.3 Kalsine edilmiş çeşitli diatomit örneklerde x-ışınları analizler

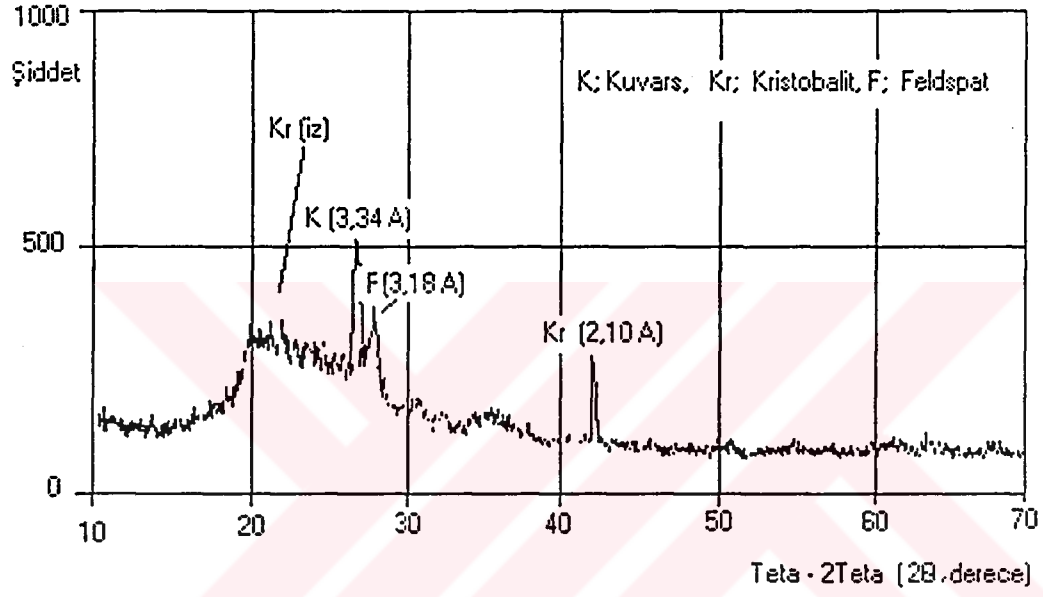
Örnek	X-Işınları yapısı	Kristalin içerikler
Ham	Amorf	İllit (kuvars ve feldspat)
550°C 3 saat	Amorf	İllit (kuvars ve feldspat)
850°C 3 saat	Amorf	Yok, amorf
1100°C 3 saat	Kristalin	Kristobalit (β -SiO ₂), hercynite (FeAl ₂ O ₄), kuvars



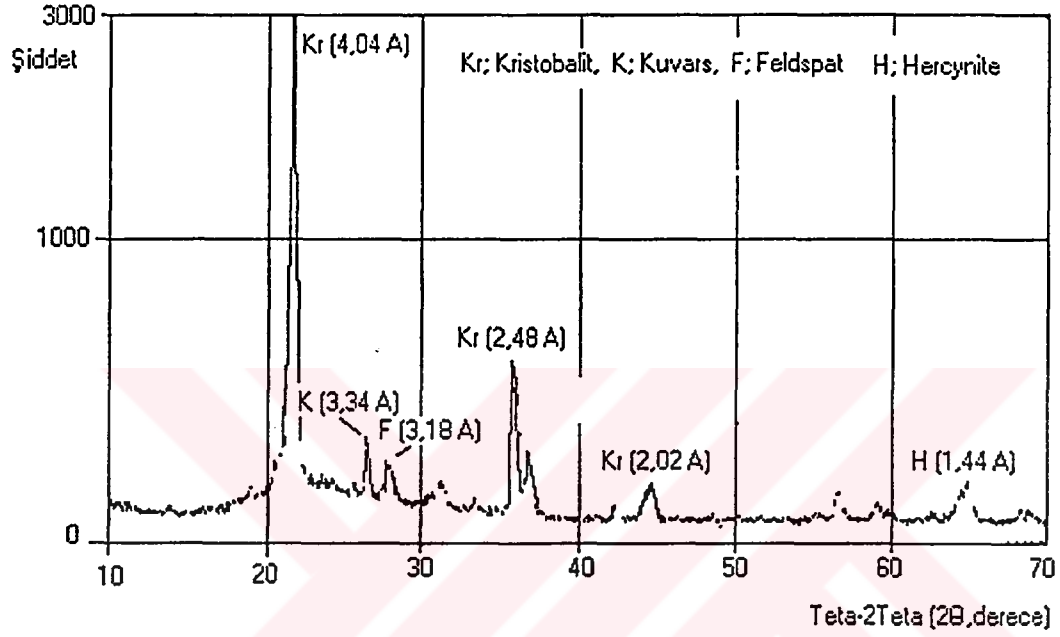
Şekil 6.8: Isıl işlenmemiş (ham) örneğin x-ışınları difraksiyon paternleri



Şekil 6.9: 550°C'ta ısıtılmış örneğin x-ışınları difraksiyon paternleri



Şekil 6.10: 850°C'ta Isıl işlenmiş örneğin x-ışınları difraksiyon paternleri



Şekil 6.11: 1100°C'ta ısıtılmış örneğin x-ışınları difraksiyon paternleri

7. MİKROSKOBİK GÖRÜNTÜ ANALİZLERİ

7.1 Optik Mikroskop Analizleri

Optik mikroskopla görüntü analizleri, diatomit örnek birikintisini oluşturan bireysel diatomların (parçacıklar) tanımlanması amacıyla yapılmıştır. Ham ve saflaştırılmış çeşitli örneklerden çok geniş bir alan ve miktarlarında görüntüler alınmıştır. Bu amaçla X3000 büyütme yapabilen güçlü mikroskoplardan yararlanılmıştır.

Diatomit birikimini oluşturan diatom parçacıkları yüksek gözenekli yapılara sahiptir. Bu tür parçacıkların optik mikroskopla görüntü analizlerinde zorluklarla karşılaşmaktadır. Elde edilen görüntülerin kullanılan görüntü alma yöntemi kadar parçacıkların fiziksel karakteristikleriyle de ilgisi vardır. Işığı üstten veren ve görüntünün yansıyan ışıktan hareketle elde edildiği mikroskoplar yerine, alttan ışık verilen biyolojik mikroskopların kullanılması daha uygundur.

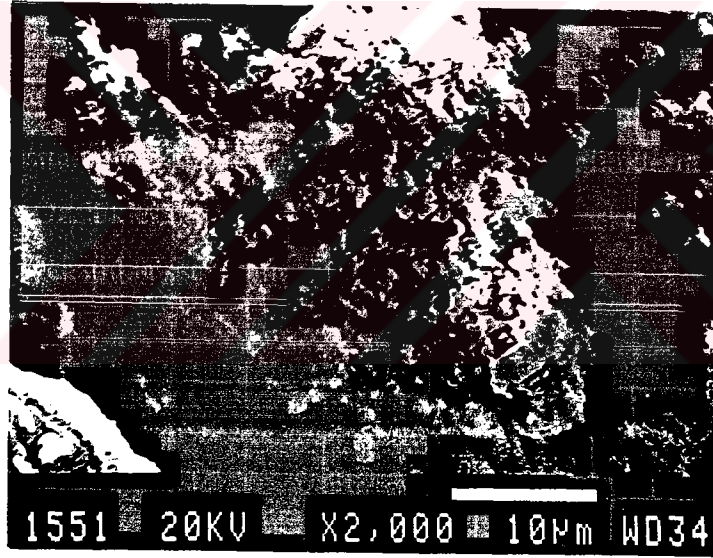
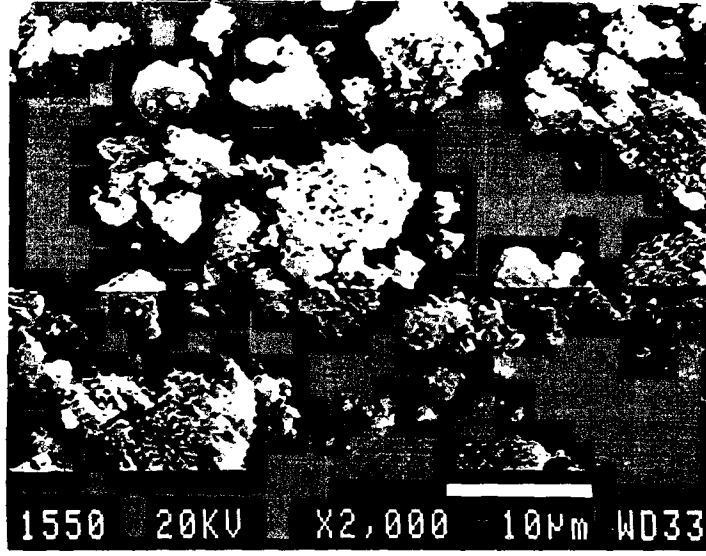
Optik mikroskop analiz çalışmalarında X1000'den daha yüksek büyütme değerlerine çıkıldığında görüntü netliği kaybolmaktadır. Bununla beraber, 3. Bölümde verilen parçacık görüntülerinden hareketle diatomit tanımı yapmak yerine veya bu görüntülerin SEM analizleri ile desteklenerek yapılması daha doğrudur. Şekil 7.1 a ve b'de SEM ile yapılan örnekler incelemelerinde, diatomit parçacıkları için tanımlanan düzenli yapılarını görmek mümkündür.

7.2 SEM Analizleri

SEM Analizleri için ele alınan ham, saflaştırılmış ve ısıtılmış tüm örnekler altın kaplanmıştır. Örneklerde gözenek yapıları çok net ve rahatlıkla görülmesine ramen, X15000 ve özellikle daha yüksek büyütmelerinde, netlik ortadan kalkmaktadır. Ham örnekte yapılan SEM analizlerine ilişkin resimler Şekil 7.1a ve b'de görülmektedir.

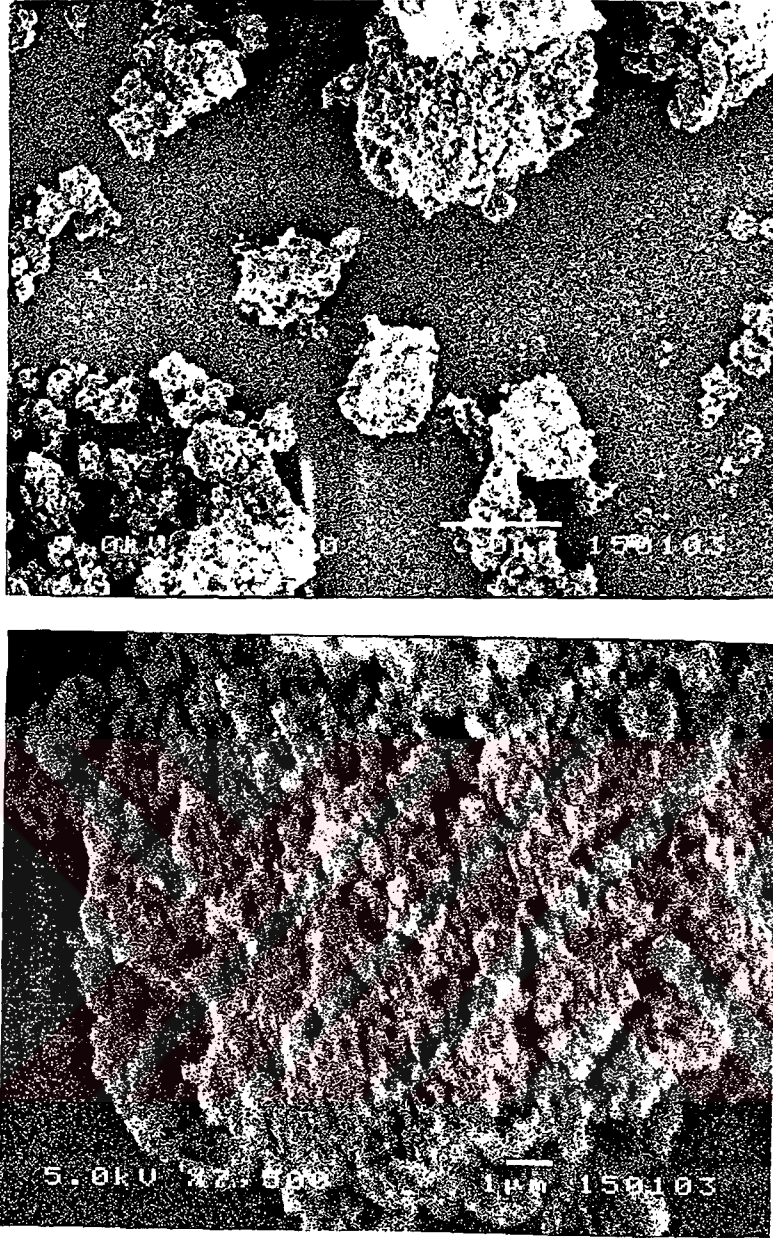
Çeşitli saflık derecelerinde hazırlanmış örneklerde SEM resimleri, Şekil 7.2, Şekil 7.3 ve Şekil 7.4'te verilmiştir. Şekillerde a ve b (a üst resim), b a'nın aynı parçacık üzerinde daha yüksek büyütmelerdeki resimlerini göstermektedir. Çeşitli saflaştırma derecelerinde alınan görüntülerden gözenek yapılarına ilişkin fark görülememiştir. Önemli bir durum, cıva porozimetri analizlerinde, gözeneklerin silindirik kabul edilmesine dair gözeneklerin bu kabullere uygun olmasıdır. Gözenekler ve gözeneklerin boyutsal dağılımları bu resimlerden rahatlıkla gözlenebilmektedir. Büyütme değerlerinin en yüksekinde (X15000), yaklaşık olarak 0,05µm çapındaki gözeneklerin seçilmesi mümkündür.

SEM Analizlerinin diğer bir kısmı, ısıtılmış örneklerde yapılmıştır. Bu örneklerle ilişkin resimler Şekil 7.5 ve Şekil 7.6'da verilmiştir. Resimler üçer saat kalsine edilmiş, sırasıyla 950 ve 1100°C örneklerine aittir. Bu analizde amaç; yüksek sıcaklık uygulamalarında, diatomit fiziksel yapısında ne tür değişikliklere yol açtığını gözlemektir. 950 ve 1100°C örneklerine ait SEM resimlerine bakıldığında, tanelerin büyüdüğü ve yoğunlaşmış yapının (1100°C'ta) ortaya çıktığı görülmektedir.



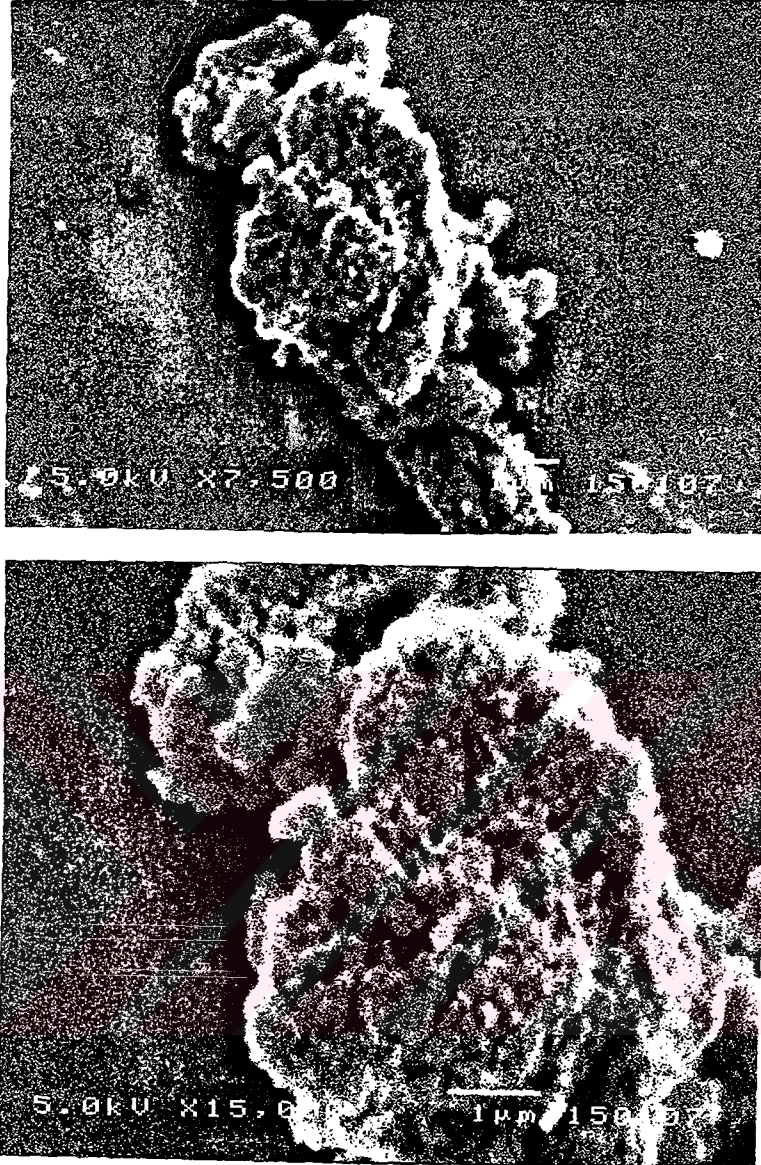
Şekil 7.1a.b: Ham örnekte SEM görüntüleri

X2000 büyütmelelerde alınan görüntülerden, diatom parçacıklarında gözenekler görülmektedir. Resimlerden, diatomların gözeneklilik düzenliliklerine ilişkin özellikleri görülebilmektedir. Özellikle alttaki şekilde gözenekler balık iskeleti veya araba lastiğine benzer düzenlilikte rahatlıkla seçilebilmektedir.

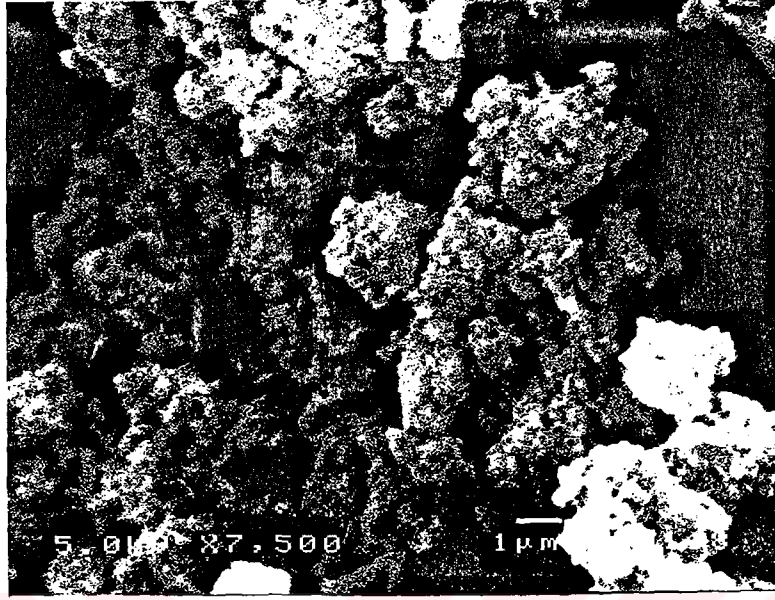


Şekil 7.2: CHL 1,0/1 saflaştırılmış örneğe ilişkin SEM görüntüleri

Özellikle üstteki resmin sol alt köşesinde, tanımlanan diatom yapı ve gözeneklilikleri seçilebilmektedir (X2500). Alttaki resim aynı örneğin büyütülmüş halidir (X7500) ve irili ufaklı gözenek yapıları görülmektedir.

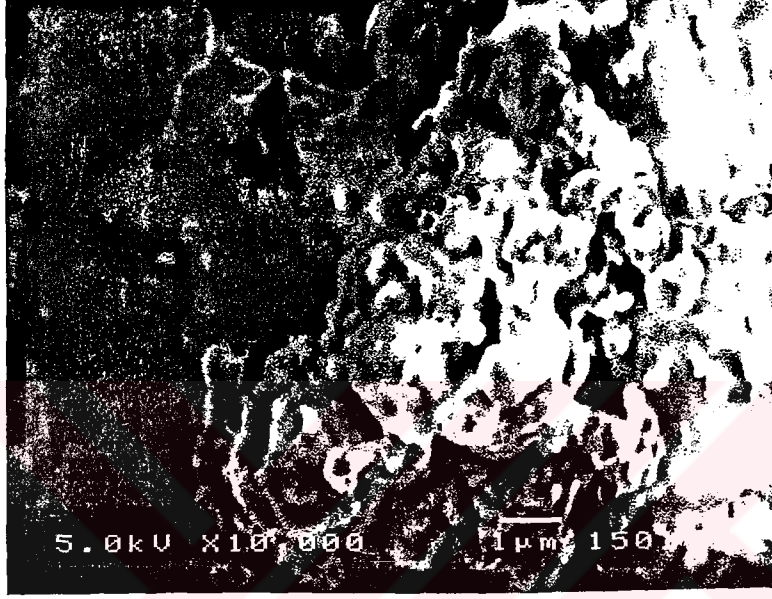


Şekil 7.3: KSL 3,5/1 saflaştırılmış örneğe ilişkin SEM görüntüleri



Şekil 7.4: CKL 5,0/5 saflaştırılmış örneğe ilişkin SEM görüntüleri

Safsızlıkların yaklaşık %50'si giderilmiş diatomit örneğine ait bu SEM görüntüsünden 0,1µm civarındaki gözenek boyutlarını görmek mümkündür. Bununla beraber, cıva porozimetri ile saptanan 0,003µm çapındaki gözenekler büyütme değerlerinde kaybolan netlik nedeniyle görülememektedir.



Şekil 7.5: 950°C'ta 3 saat kalsine örneğe ilişkin SEM görüntüsü (X10000)

Resimde, gözeneklerin birleşmesi, büyümesi ve gözenek yüzeylerinin düzleşmesi fark edilmektedir. Toz parçacıkları bu sıcaklıkta sert agregatlar oluşturmaktadır. Diatomit parçacık fiziksel yapı bozulmadan kalabilmiş, fakat aynı büyütme değerlerinde diğer örneklere bakıldığında gözeneklerin irileştiği görülmektedir. Gözenek yüzeylerin iç ve dış bükeylerinde düzleşmiş yapılar, yoğunlaşma izleri taşımaktadır.



Şekil 7.6: 1100°C'ta 3 saat kalsine örneğe ilişkin SEM görüntüsü (X5000)

1100°C'ta 3 saat kalsine edilmiş örneğin SEM görüntüsünde yoğunlaşma yapıları görülmektedir. Şekilde ayrıca, diatomit parçacıkların diatom fiziksel yapılarının bozulduğu açıkça görülebilmektedir. Gözenekli yapı yerini yoğun yapıya bırakmıştır.

8. GÖZENEKLİ PARÇACIKLAR VE İLİŞKİN ÖZELLİKLERİN ANALİZİ

8.1 Gözenek ve Gözenekli Sistemler

Gözenek, por teriminin karşılığı olarak kullanılmıştır. Gözeneklere ilişkin karakteristikler olan boyut, boyut dağılımı, şekli ve miktarının saptanması öncelikle gözenek tanımı yapmayı gerektirmektedir. En genel haliyle gözenek, seramik ve toz metalurjisi malzemelerde, sıkıştırılmış veya gevşek başlangıç ve/veya sinter ürünlerinde, hareketli veya hapsedilmiş (hareketsiz) hava ile ara yüzeylere sahip tüm katı hacimleri tanımlamaktadır. Gözenek miktar ve boyutu parçacık şekli, boyutu, boyut dağılımı ve sıkıştırılma oranı ile doğrudan ilgilidir.

Gözeneksiz, küresel, tek boyutlu tozlardan oluşturulmuş toz sisteminde gözeneklilik miktarı parçacık boyutundan bağımsızdır ve belirli sınır değerleri arasında kalmaktadır. Çatlak, çizik, kusur, oyuk gibi irili ufaklı gözeneklere sahip doğal mineral tozlarla, belirli süreçlerle elde edilen gözenekli tozlardan oluşturulan sistemlerde gözeneklilik kavramının daha farklı ele alınması gerekmektedir. Bu tür tozların geniş boyut dağılımını içeren sıkıştırılmış örneklerinde görülen yüksek gözeneklilik, tozlar arası gözeneklilik tanımını anlamsız kılmaktadır.

Seramik sanayinde, özellikle ileri seramik malzemelerinde yüksek yoğunluklu malzemeler arzulanmakta ve bu amaçla pek çok süreç tanımlanmaktadır. Gözenekli sistemler, tersine özel amaçlara yönelik uygulamaları kapsamaktadır ve çeşitli uygulama alanlarına yönelik belirli büyüklüklü gözeneklere sahip ürünler şekillendirilmektedir. Gözenekli sistemlerin bilinen ve meşhur olan yüksek emme gücü ve yalıtım gibi özellikleri, seramik malzemeler gibi çok önemli özelliklere sahip malzemelerle beraber, daha üstün özellikler kazanmaktadır. Sıcak metal ve gaz filtreleri, kimyasal süreçler için membranlar, ısı yalıtkanlar ve sensörler gözenekli katıların önemli seramik ürünleridir.

Alumina, silisyum karbür, alumina silikat, mullit, kordiyerit, sepiyolit, zeolit, diatomit ve benzer diğer kompozisyon esaslı gözenekli katılar filtre, bal peteği ve membranlar

şeklinde üretilmektedir. Havalandırma, nükleer enerji santralleri, toz tutucular, akustik absorberler, ısı yalıtıcılar, kimyasal madde tesislerinde özellikle rafinasyon ve dönüşüm süreçlerinde, otomotiv sanayinde katalist taşıyıcılar ve ısıl eşanjörler gibi uygulama alanlarında gözenekli katıların kullanımları bir hayli yaygındır.

8.2 Gözeneklilik Karakteristiklerin Analizleri

Diatomit toz parçacıklarına ilişkin şekil, boyut ve boyut dağılımı gibi mikroskobik görüntü ve boyut analizi özellikleri 3 Bölümde ele alınmıştır. Bu bölümde, gözenek ve gözeneklere bağlı olarak değişen karakteristik özelliklerden gözenek boyutu, boyut dağılımı ve yüzey alanı ele alınmıştır. Parçacıkların gözenekliği ile ilgili karakteristiklerin belirlenmesi amacıyla SEM görüntü analizleri, BET (yüzey alanı) analizleri ile cıva porozimetri analizleri kullanılmıştır.

Gözeneklerin yaklaşık boyut değeri, resim analizleri ile elde edilebilmektedir. Bununla beraber, iki boyutlu resimler sayesinde gözenek boyut dağılımı ve miktarının belirlenmesi zor bir problemdir. Bu yüzden mikroskobik olarak saptanan gözenek boyutu verilerinin, cıva porozimetri ve BET analizleri kullanılarak daha anlamlı hale getirilmesi gerekmektedir.

Gözenek boyutu ve dağılımının belirlenmesi amacıyla kullanılan yöntemlerinden en yaygın olanı cıva porozimetre yöntemidir. Aynı amaçla BET analizlerinin kullanımı, cıva porozimetre yönteminin yetersiz kaldığı (0,003 mikrondan küçük) çok daha küçük gözeneklerin belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Diatomit hammaddemizden çeşitli süreçlerle elde edilen örneklerinde gözenek ve ilişkin olan özellikleri cıva porozimetri yöntemi kullanılarak, yüzey alanı özellikleri ise BET yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir.

8.2.1 Analiz yöntemlerinin tanıtılması

8.2.1.1 Cıva porozimetri yöntemi

Cıva, oksit seramik yüzeylerini ıslatmamaktadır ve yöntemin temeli, cıvanın bu özelliğinden hareketle gözeneklere zorla sızdırılan cıva miktarını saptamaya dayanmaktadır. Yöntem belirli ve sürekli artan basınç uygulamalarıyla cıvayı daha küçük gözeneklere sızdırarak, sızan cıva hacmi ile gözenek boyutu arasında ilişkiler kurmaktadır.

Cıva porozimetri yöntemine dayalı ilk deneysel veriler Henderson, Ridgeway ve Ross tarafından yayınlanmış olmasına rağmen, teknik ilk kez Washburn tarafından önerilmiştir (Howard, 1991; Allen, 1970). Washburn, aşağıda tanımladığı eşitliği, Young ve Laplace tarafından geliştirilmiş olan kapiler etki ile sıvının alçalıp yükselmesi bağıntısından geliştirmiştir.

$$P = \frac{-4\gamma}{D} \cos\theta \quad (8.1)$$

Burada P; D çapındaki gözeneğe cıvanın sızmasını sağlayacak basıncı, θ ; cıva ile gözenekli malzeme arasındaki temas açısını ve γ ise; cıva yüzey gerilimini tanımlamaktadır. Cıvanın yüzey gerilimi γ_{Hg} 485dyn/cm olarak verilmekte ve teorik hesaplamalarda silika malzemeye temas açısı olarak 130° civarında kabul edilmektedir. Bu değerler, eşlikte yerlerine konulduğunda ;

$$P = \frac{175}{D} \quad (8.2)$$

şeklinde basit hale gelmektedir.

Tartılmış az miktardaki örnek numune (gevşek veya sıkıştırılmış), dereceli kapılar bir cam tüp stem'den oluşan penetrometrenin, örnek için dizayn edilmiş boşluğuna yerleştirildikten sonra, cıva dolum cihazına alınır. Havası alındıktan sonra, penetrometre cıva ile örnek

tamamen kaplanıncaya kadar doldurulur. Sistem bu haliyle analize hazırdır. Cihazın sınır basınç değerine kadar, artırılan basınçlarla gözenek boyut miktar ve dağılımının basınçla değişimleri, şekil ve çizelgeler halinde elde edilir.

Ticari amaçlı kullanılan porozimetrelerde tipik sınır basınç değerleri 5, 30 ve 60 ksi'dir. Çeşitli basınç değerlerinde elde edilebilecek gözenek çaplarına bazı örneklemeler Çizelge 8.1'de verilmiştir. 60.000 psi ile çalışılabilir bir cıva porozimetri cihazında, yaklaşık olarak 0,003 μm çapında gözenekler saptanabilmektedir.

Çizelge 8.1 Basınçla cıvanın sızabilir por çapı

P, psia	D, μm
5000	0,035
15000	0,012
30000	0,006
45000	0,004
60000	0,003
600000	0,0003

Porozimetri ölçümlerinde, sonucu en önemli derecede etkileyen hata cıva ile gözenekli katı arasındaki temas açısı değerinin tam olarak tesbit edilememesinden kaynaklanmaktadır. Cıvanın sıkıştırılabilirliği, mürekkep boyası şişesine benzer gözeneklerin varlığı, cıvanın yüzey gerilimi değerinin atmosfer, sıcaklık ve saflığı ile değişebilir olmasına rağmen sabit bir değer olarak alınması, örnek ya da porozimetri cihazında havanın varlığı, cıvanın bazı metallerle amalgamatlar oluşturması gibi bazı olumsuzluklar, ölçüm hatalarına değişen oranlarda yansımaktadır. Önemli hatalardan biri de, analiz yönteminde, gözeneklerin silindirik kabul edilmesidir.

8.2.1.2 Özgül yüzey alanı

Özgül yüzey alanı, malzemenin birim kütle veya hacmindeki parçacıkların yüzey alanıdır. Yaygın şekilde bir gazın parçacık yüzeylerine fiziksel adsorpsiyonu (BET) veya metilen mavisi gibi bir boyanın kimyasal adsorpsiyonu (MBI) ile saptanmaktadır (Reed, 1988).

BET (The Brunauer – Emmet – Teller) ile özgül yüzey alanı ölçüm yöntemi; tek bir tabaka halinde, bir toz yüzeyine adsorbe olan gaz miktarının saptanması temeline dayanmaktadır. BET metodu ile yüzey alanının saptanması için, toz yüzeyine tek bir tabaka halinde adsorbe olmuş gaz miktarının bilinmesi gerekmektedir. Yaygın biçimde kullanılan azotun bir molü yaklaşık olarak $4,38 \text{ m}^2$ alana adsorbe olabilmektedir. Yüzey alan ölçümlerinde genelde Azot kullanımı yaygın olmakla beraber Kripton gazının kullanılmasıyla elde edilen yüzey alanı azot'a göre daha yüksektir. Azot gazını kullanan BET metodunda, 0,06 ile 0,0014 μm arası çaplardaki gözenek hacim ve boyut dağılımı elde edilebilmektedir (Calacal, 1980).

8.2.2 Civa porozimetri yöntemi

8.2.2.1 Örnek tartışması

Sıkışık toz cisimler ile gevşek toz sistemlerinde, cıva porozimetri gözeneklilik analizlerinde önemli farklar bulunmaktadır. Bu farklar tamamen sıkışık tozların sıkışma oranı ile gevşek tozların gevşeklik derecesi arasındaki fark arttıkça daha belirginleşmektedir. Sıkışık sistemlerden hazırlanan örneklerde gözeneklilik analizlerinin iki önemli yönü ve uygulaması göze çarpmaktadır. Sıkışık sistemlerde gözeneklilik analizleri, (i) sıkışma derecesinin ve bağlı değişkenlerinin saptanması (yoğunluk ve paketlenme yüzdeleri gibi) (Reed, 1988) ve (ii) sinterleme sürecinde ulaşılan yoğunluk değerlerinin ve süreç kalitesinin saptanmasına yönelik bir dizi değerlendirme, modelleme ya da karşılaştırma (Calacal, 1980) amaçlı analizleri içermektedir.

Sıkışık sistemlerin şekillendirilmesinde, parçacıkların bireysel şekilleri ve sistem içindeki boyutsal dağılımları sürecin önemli faktörlerini oluşturmaktadır. Özellikle sinterleme süreçlerinde, sürecin değerlendirilmesi amacıyla; (i) tek boyutlu, gözeneksiz ve küreseldir ve/veya (ii) homojen gözenek içeren tozlar kullanılmaktadır. Tersine, geniş boyut dağılımı içeren toz sistemlerinde, gözenekliliğin sinterleme süreciyle değişiminin analizi pek çok gözenek karakteristiklerinin tanımını içerdiğinden, sistemin kontrolü zor ve önemli kabul yada ihmalleri gerektirecektir.

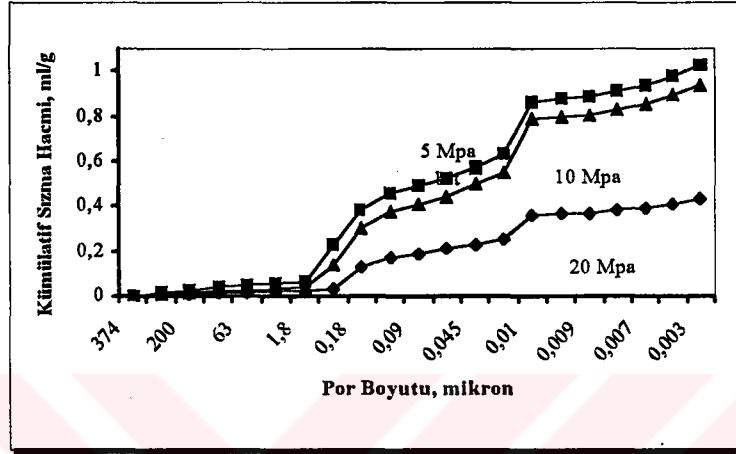
İleri seramik süreçlerin çoğunda, sinterleme süreçlerinin temel hedefi yüksek yoğunluklu malzemelerin şekillenmesidir. Sürecin başarısı için başlangıçta sıkıştırılan toz sisteminin yoğun olması arzulanır. Teorik olarak, belirli ve geniş boyut dağılımında tozlardan %90'ın üzerinde yoğunlukta malzemelerin sıkıştırılabilmesi mümkün olmasına ramen, pratik anlamda sinterleme süreçleriyle bile bu teorik yoğunluğa ulaşmak zor ve bazan mümkün olmamaktadır.

Bir parçacık sisteminden oluşan katıda, yüksek yoğunluk parçacıkların geniş boyut dağılımından oluşmasının yanında, karmaşık şekillerden oluşması durumunda, ulaşılan sıkıştırma yoğunluğu daha yüksektir. Bu tür sistemlerde, sıkışan tozlar arasında mesafe oldukça kısadır ve tozlar arası boşlukların saptanması zorlaşmaktadır. Bu tür tozların çeşitli sıkıştırma oranları ile sıkıştırılan tozlarında yapılan BET (yüzey alanı) ölçümlerinde birbirine yakın değerler elde edilirken, cıva porozimetri ile yapılan gözeneklilik analizlerinde önemli fark bulunmaktadır. Diatomitler gibi yüksek oranda iç gözeneklere sahip bireysel tozların oluşturduğu sıkışık toz sistemlerinde, toz sisteminin artan sıkışma değerlerinde tozlar arası gözenek değerleri anlamsız hale gelmekte ve parçacıkların bireysel gözenekleri daha önemli olmaktadır.

Çizelge 8.2 ve Şekil 8.1'de Ankara yöresinden elde edilen diatomitin gevşek ve çeşitli basınçlarda sıkıştırılmış örneklerinde yapılan yüzey alanı ve gözeneklilik analizi sonuçları verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarından yüzey alanında önemli bir fark görülmezken, gözenek miktarı ve gözeneklere sızan toplam cıva hacminde önemli değişim görülmüştür. Özellikle 20 Mpa'da sıkıştırılan örnekte bu fark çok açıktır. Bu durum tozların gözenekliliği ile tozlar arası gözenekliliğin ayırt edilmesi zorluğunu ve dahası bir kısım saptanabilir küçük gözeneklerin tıkanma risklerini de taşımaktadır.

Çizelge 8.2 Sıkıştırma oranıyla gözenek ve yüzey alanına etkisi

Örnekler; Mpa	Porozite %	Yüzey Alanı, BET, m ² /g
10	71,30	189,35
15	69,00	186,72
20	51,00	195,42



Şekil 8.1 Sıkıştırma oranının yüzey alanı ve gözenek karakteristiğine etkileri

8.2.2.2 Saptanabilir gözenekler

Cıva porozimetre ile yapılan gözenek boyutu analizlerinde iki gözenek değeri ele alınmaktadır.

1. Parçacıklar arası boşluklar; iri gözenekler, ve
2. Parçacıkların bireysel gözenekliliği; ince/küçük gözenekler.

Bu iki gözenek türü arasında, boyut anlamında genelde keskin bir sınır oluşmaktadır. Şekil 8.1'de görüldüğü gibi, gözenek boyutu ile bu gözeneklere sızan cıva hacmi arasındaki ilişkiyi gösteren eğrilerde ani bir basamak oluşumu bu iki gözenek boyutunu birbirinden ayırmaktadır. Bununla beraber, yüksek sıkıştırılmış örneklerde (20 Mpa ve üstünde) bu belirginlik ortadan kalkmakta ve gözenekler arasında sınıflandırma zorlaşmaktadır.

Çalışmamızda, özellikle toz gözenekliliği üzerinde durmamızdan dolayı, diatomit parçacık gözenekliliğinin süreçlerle değişiminin saptanmasına yönelik olarak gevşek tozlar kullanılmıştır. Gevşek tozlarla çalışmamızın başlıca nedenleri; (1) sıkıştırma ile örneklerin hazırlanmasında zaman kaybı, (2) sıkıştırılmış örneklerde saptanabilir genel ve bölgesel küçük gözeneklerin tıkanma riskleri ile (3) Parçacıklar arası gözeneklilikle parçacık iç gözenekliliği arasında mantıklı bir kabulün yapılabilir olmasıdır (Şekil 8.2). Tüm bu tanım ve kabuller, gevşek tozlarla cıva porozimetri analizi yapmayı çekici kılmaktadır.

- i. Parçacık ve parçacık sisteminde saptanabilir oluşturan tüm gözeneklerin açığa çıkarılabilmesi
- ii. Tozlar arası boşluklar ile parçacık içi gözenek çapları arasında büyük farklardan dolayı, ayrı ayrı değerlendirilebilir olmaları (Ashurst, 1990),
- iii. Parçacıkların paketlenabilirliği hakkında ve/veya yoğunlukları hakkında (görünür yoğunluk) bilgilerin elde edilebilir olması (Reed, 1988).

8.2.2.3 Yöntemin değerlendirilmesi

Cıva porozimetri yöntemi, sonuçları Washburn eşitliğine göre değerlendirmekte ve bu yöntemde gözenekler silindirik kabul edilmektedir. Analiz edilecek toz örneğinde, cıva n adet silindirik gözeneği doldurmaktadır. Çapı D ve uzunluğu I olan bir silindirin alanı (A) ile hacmi (V) arasında bilinen ilişki aşağıdaki gibidir.

$$V = \frac{\pi}{4} D^2 I \quad (8.3)$$

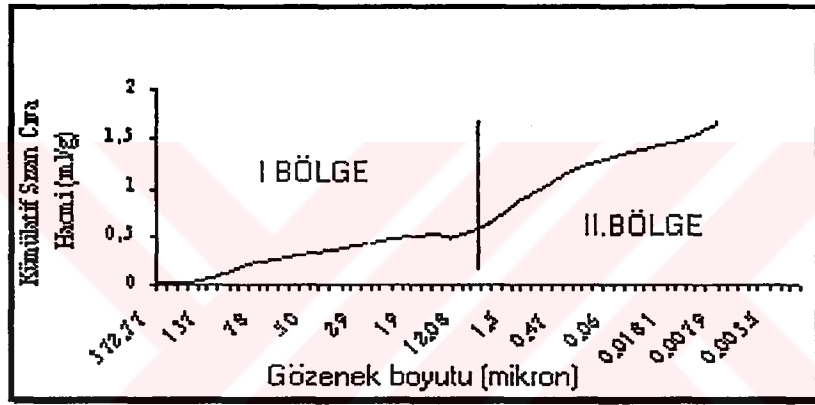
$$A = \pi D I \quad (8.4)$$

Örnekte her biri $l_1, l_2, l_3, \dots, l_n$ ve $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$ uzunluk ve çaplarında n adet gözenek göz önüne alındığında, cıvanın artan basınçla sızacağı toplam gözenek hacmi ve alanı aşağıda verildiği gibidir.

$$V_T = \frac{\pi}{4} (D_1^2 l_1 + D_2^2 l_2 + D_3^2 l_3 + \dots) = \frac{\pi}{4} \sum D_i^2 l_i \quad (8.5)$$

$$A_T = \pi (D_1 I_1 + D_2 I_2 + D_3 I_3 + \dots) = \pi \sum D_i I_i \quad (8.6)$$

Gevşek toz örneğine sızan toplam cıvanın gözeneklere dağılımı, cıva porozimetri analizlerinde gözenek boyutu ile sızan cıvanın doldurduğu alan ve hacim değişimini veren eğrilerden hareketle hesaplamak mümkündür. Porozimetri cihazından alınan Şekil 8.2 eğrisinde görüldüğü gibi uygulanan basınçla cıva önce parçacıklar arası iri boşlukları ve ardından eğride yukarıya basamak oluşturarak daha yüksek basınçlarda parçacıkların ince gözeneklerini doldurur. Eğrilerde bu değişim birinci ve ikinci bölge şeklinde ele alınarak önemli bazı değerlendirmeler yapmak mümkündür (Reed, 1988).



Şekil 8.2 Toz ve tozlar arası gözeneklilik

Birinci bölgeye ait cıva porozimetri verileri ile (1) tozların paketlenme yüzdesi ve buna ilişkin olarak yoğunluk değerinin tahmini ve (2) tozlar arası ortalama mesafe; ikinci bölgeye ait veriler ile; (1) parçacık içi ortalama gözenek boyutu, (2) gözenek boyutu dağılımı ve (3) ortalama gözeneklilik yüzdeleri saptanabilmektedir.

Cıvanın örnek içine sızan tüm hacmi, örnekteki toplam gözenek hacmine ($V_T = V_{I.Bölge} + V_{II.Bölge}$) ve alanına ($A_T = A_{I.Bölge} + A_{II.Bölge}$) eşit olduğundan, bu iki bağıntının oranı ile; I. Bölge için parçacıklar arası ortalama uzaklık, II. Bölge için ise ortalama parçacık (içi) gözenegi çapını veren bağıntılar aşağıdaki gibi türetilmiştir.

$$D = \frac{4V}{A} \quad (8.7)$$

9. GÖZENEK VE YÜZEY ALAN ANALİZLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

9.1 Örneklerin Tanıtılması

Ham, saflaştırılmış ve ısıtılmış çeşitli diatomit örnekler cıva porozimetri ölçümleri ile gözenek ve gözeneklilik karakteristikleri, BET ölçümleri ile yüzey alanları analiz edilmiştir. Gözenek ve yüzey alanı analizlerinin değerlendirildiği örnekler üç başlıkta toplanmıştır.

9.1.1 Saflaştırılmış diatomit örnekleri

Saflaştırılmış diatomit örnekler, ham ve kalsine diatomit hammaddelerinden soğuk ve sıcak HCL asidik çözeltilerinde çözündürülmüş örneklerdir. Çizelge 9.1’de bu örnekler ve saflık derecelerine ait tanıtıcı bilgiler verilmiştir. (Çizelge 9.1’de kodlanan örnekler 6. Bölüm Çizelge 6.1’de tanıtılmıştır)

9.1.2 Isıtılmış diatomit örnekler

Isıtılmış diatomit örnekler, ham diatomit örneklerin belirli sıcaklıklarda birer saat ısıtılmaları ile hazırlanmış örneklerdir. Çizelge 9.2’de örneklere ilişkin tanıtıcı bilgiler verilmiştir.

9.1.3 Sıkıştırılmış diatomit örnekler

Sıkıştırılmış diatomit örnekler, ham diatomitin üçer gramının 10, 15 ve 20 MPa basınçlarla (5-6 sn) sıkıştırılmış örneklerinden hazırlanmıştır.

Örneklerde elde edilen cıva porozimetri verileri; diatomit örneğin (i) belirli miktardaki gevşek toz kütlesi cinsinden ve (ii) bireysel tozlarına ilişkin olarak parçacıklar cinsinden değerlendirilmiştir. Bu amaçla, 8. Bölüm’de tartışılan ve tanımlanan cıva porozimetri yönteminden elde edilen gözenek çapı ve gözenekleri dolduran cıva hacmi eğrilerinden, eğriler iki ayrı bölge halinde göz önüne alınarak sonuçlara gidilmiştir.

Çizelge 9.1 Saflaştırılmış gözenek analizi örnekleri

Örnekler	Giderilen safsızlık %si
CHL 1,0/1	25,2
CHL 1,0/5	32,4
CHL 5,0/1	37,2
CKL 3,5/3	40
CKL 5,0/5	52
KSL 3,0/1	90,1
KSL 3,0/2	99,21
KSL 3,0/3	>100

Çizelge 9.2 Isıl işlenmiş gözenek analizi örnekleri

Isıl işleme sıcaklıkları, °C	Ağırlık kaybı %si
700	9,5
850	9,6
950	10,7

9.2 Cıva Porozimetri Analizleri

9.2.1 Saflaştırılmış örneklerde gözeneklilik analizleri

Saflaştırılmış dokuz örneğe ilişkin, cıva porozimetri yöntemi ile örneğin belirli ağırlığındaki gevşek toz kütesinden elde edilen gözenek (ve boşluk) çapları (D) ile gözeneklere dolan toplam kümülatif cıva hacmi (V) değişimleri, Şekil 9.1-9.8'de verilmiştir. Çizelge 9.3'te, örneklere sızan toplam cıvanın; tozlar arası boşluklara (I. Bölgeye) ve toz gözeneklerine (II. Bölgeye) sızan hacmi ve alanları cinsinden değişimler verilmiştir.

Çizelge 9.3 Saflaştırılmış toz örneklerinde cıva porozimetri genel sonuçları

Örnek	Örnek kütleyle sızan cıvanın doldurduğu;			
	Toplam hacim, ml/g	Tozlar arası hacim, ml/g	Toplam alan, m ² /g	Tozlar arası alan, m ² /g
CHL 1,0/1	1,3945	0,6195	25,557	0,090
CHL 1,0/5	1,7211	0,5958	134,210	0,091
CHL 5,0/1	1,6928	0,4368	211,453	0,083
CKL 3,5/3	1,7697	0,6136	155,224	0,100
CKL 5,0/5	1,9810	0,5951	238,735	0,114
KSL 3,0/1	2,3926	0,6409	242,010	0,070
KSL 3,0/2	2,5264	0,8879	209,402	0,101
KSL 3,0/3	2,3345	0,7691	213,791	0,128

9.2.2 Isıl işlenmiş örneklerde gözeneklilik analizleri

Isıl işlenmiş beş örneğe ilişkin, cıva porozimetri yöntemi ile örneğin belirli ağırlığındaki gevşek toz kütlelerinden elde edilen gözenek (ve boşluk) çapları (D) ile gözeneklere dolan toplam kümülatif cıva hacmi (V) değişimleri, Şekil 9.9-9.11'de verilmiştir. Çizelge 9.4'te Çizelge 9.3'e benzer şekilde, örneklerle sızan cıvanın toplam ve bölgeler arası sınır değerlerindeki miktarları verilmektedir.

Çizelge 9.4 Isıl işlenmiş toz örneklerinde cıva porozimetri genel sonuçları

Örnek	Örnek kütleyle sızan cıvanın doldurduğu;			
	Toplam hacim, ml/g	Tozlar arası hacim, ml/g	Toplam alan, m ² /g	Tozlar arası alan, m ² /g
700°C	1,1910	0,3656	44,374	0,047
850°C	1,2144	0,3851	47,538	0,060
950°C	1,1669	0,3845	23,040	0,055

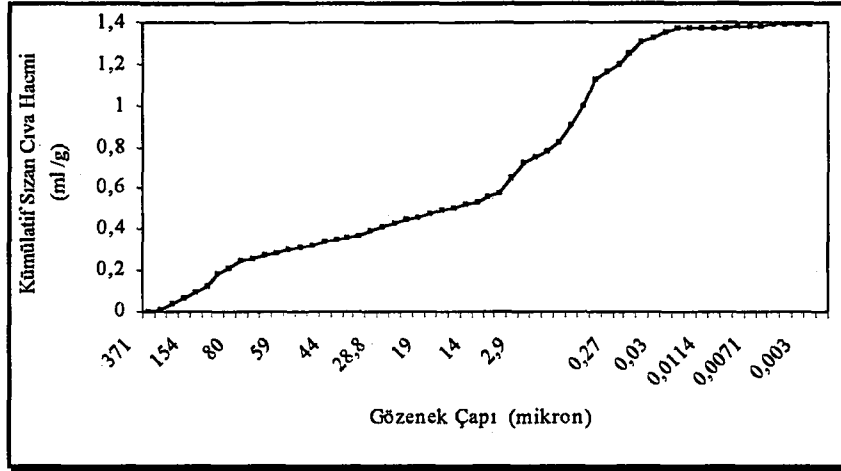
Çizelge 9.3 ve 9.4'te tozlar arası hacim ve doldurduğu alan olarak ayrılan kolonlarda, porozimetri cihazından çizelge ve şekil halde alınan verilerin, bölgeleri birbirinden ayıran gözenek çapı sınır değerlerinde okunan kümülatif hacim ve gözenek alanı değerleridir.

9.2.3 Sıkıştırılmış örneklerde gözeneklilik analizleri

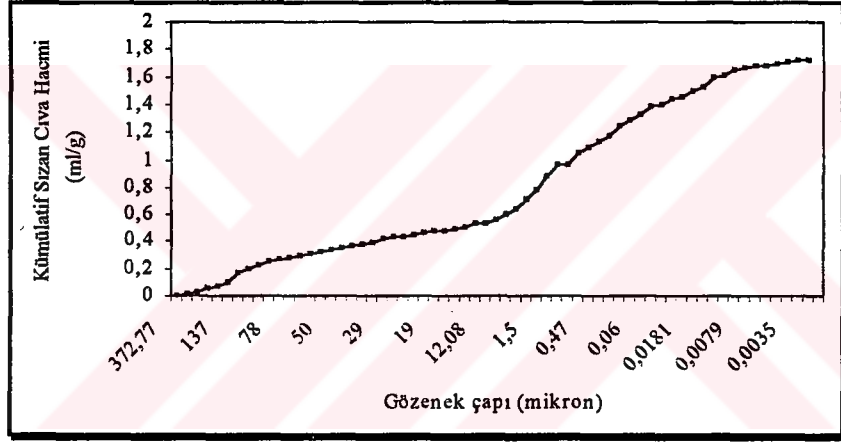
Sıkıştırılmış üç örneğe ilişkin, cıva porozimetri yöntemi ile örneğin belirli ağırlığındaki gevşek toz kütesinden elde edilen gözenek (ve boşluk) çapları (D) ile gözeneklere dolan toplam kümülatif cıva hacmi (V) değişimleri, Çizelge 9.5'te verilmiştir.

Çizelge 9.5 Sıkıştırılmış toz örneklerine ilişkin cıva porozimetri sonuçları

Örnek	Örnek ağırlığı (g)	Sızan Toplam cıva hacmi (ml /g)	Doldurulan gözenek alanı (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı (μm)
10 Mpa	0,3080	1,0223	183,012	0,0223
15 Mpa	0,3140	0,9350	175,906	0,0213
20 Mpa	0,6670	0,4319	82,341	0,0210



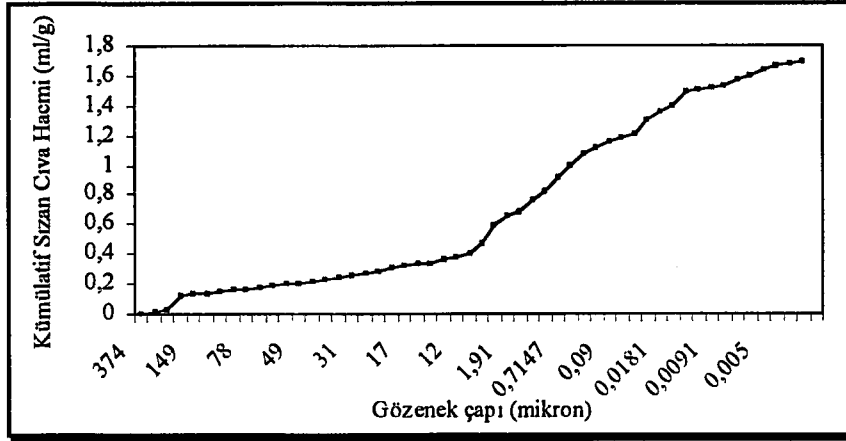
Şekil 9.1 CHL 1,0/1 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim



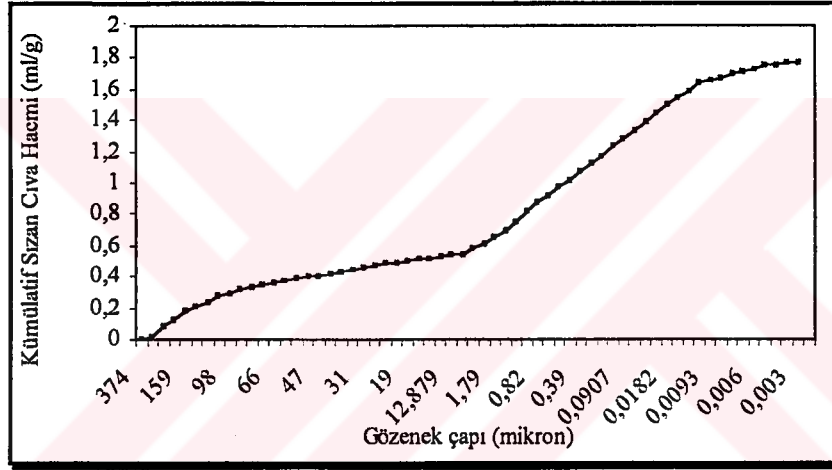
Şekil 9.2 CHL 1,0/5 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim

Çizelge 9.6: Şekil 9.1 ve 9.2'ye ait olarak saptanan gözenek miktarları

Örnek	Örneğin gözeneklik %si	Tozların paketlenme %si	En büyük toz gözeneği çapı, μm	Ort. toz gözeneği çapı, μm
CHL 1,0/1	77	60	4,8739	0,1217
CHL 1,0/5	80	59	3,6276	0,0335



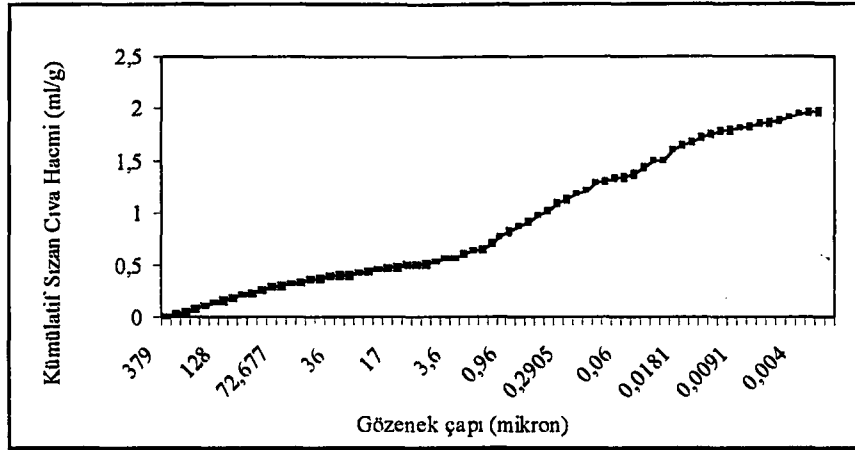
Şekil 9.3 CHL 5,0/1 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim



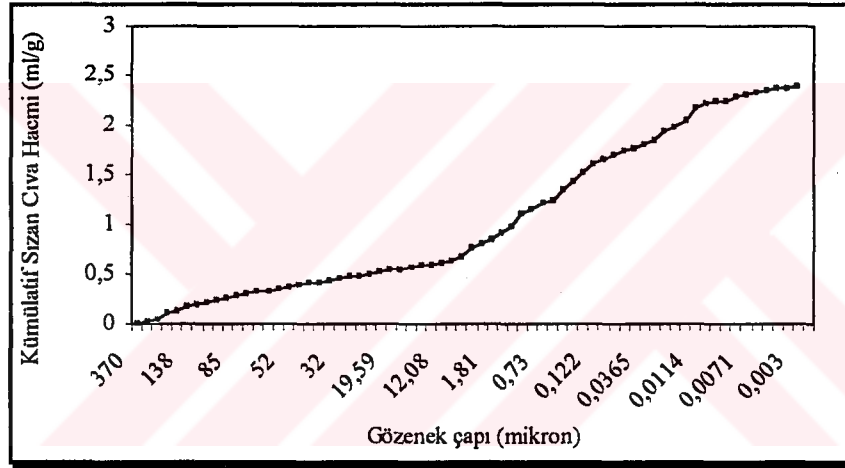
Şekil 9.4 CKL 3,5/3 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim

Çizelge 9.7 Şekil 9.3 ve 9.4'e ait olarak saptanan gözenek miktarları

Örnek	Örneğin gözeneklik %si	Tozların paketlenme %si	En büyük toz gözeneği çapı, μm	Ort. Toz gözeneği çapı, μm
CHL 5,0/1	80	60	4,0685	0,0237
CKL 3,5/3	81	59	2,4799	0,0298



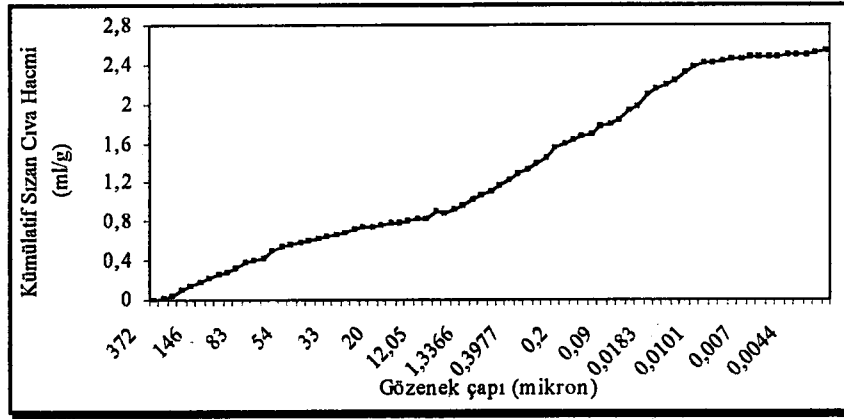
Şekil 9.5 CKL 5,0/5 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim



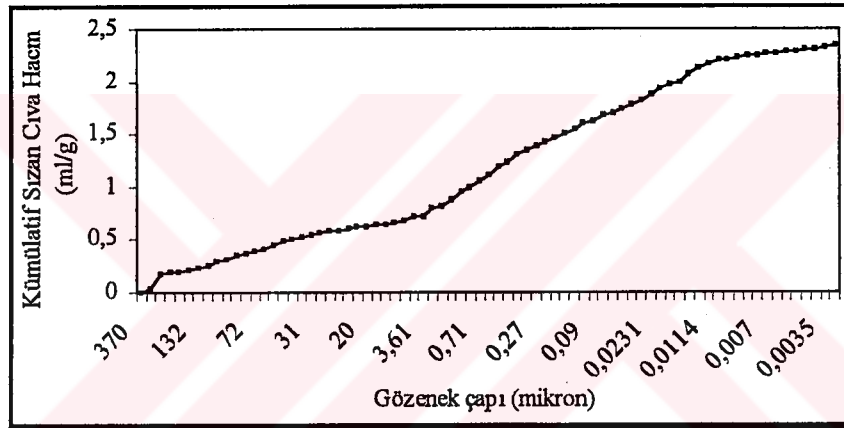
Şekil 9.6 KSL 3,0/1 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim

Çizelge 9.8: Şekil 9.5 ve 9.6'ya ait olarak saptanan gözenek miktarları

Örnek	Örneğin gözeneklik %si	Tozların paketlenme %si	En büyük toz gözeneği çapı, μm	Ort. Toz gözeneği çapı, μm
CKL 5,0/5	76	59	2,5372	0,0232
KSL 3,0/1	85	61	4,7901	0,0289



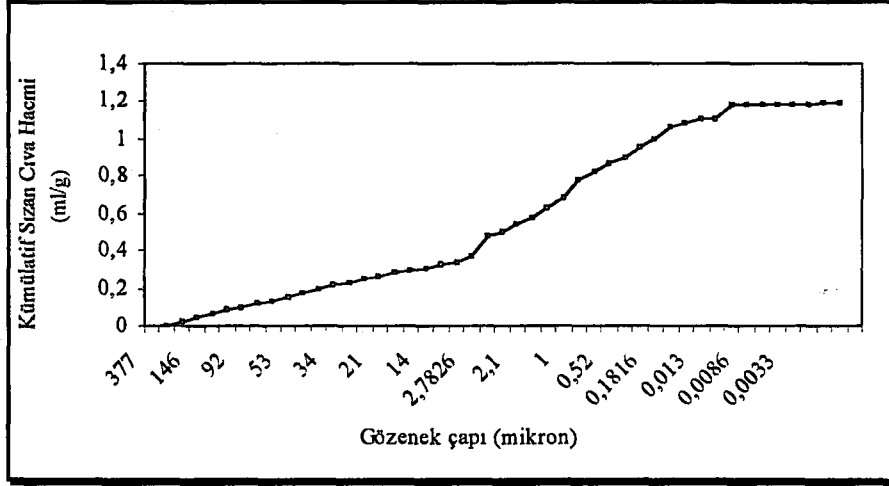
Şekil 9.7 KSL 3,0/2 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim



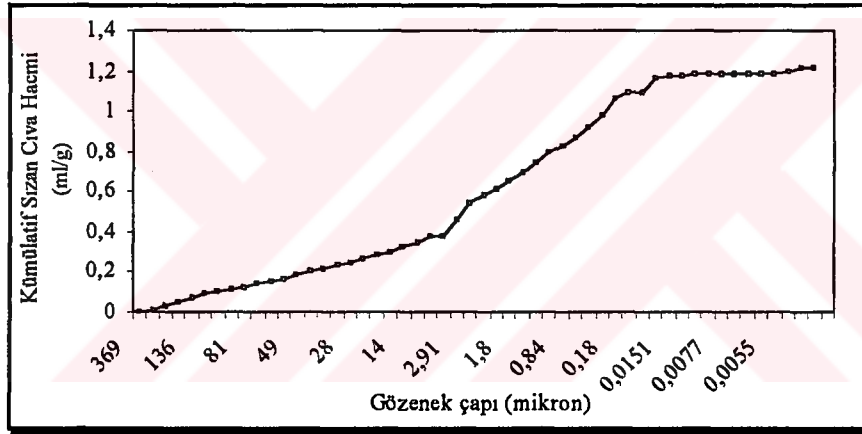
Şekil 9.8 KSL 3,0/3 saflaştırılmış örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim

Çizelge 9.9 Şekil 9.7 ve 9.8'e ait olarak saptanan gözenek miktarları

Örnek	Örneğin gözeneklik %si	Tozların paketlenme %si	En büyük toz gözenegi çapı, μm	Ort. toz gözenegi çapı, μm
KSL 3,0/2	86	61	3,6092	0,0313
KSL 3,0/3	85	68	2,5989	0,0293



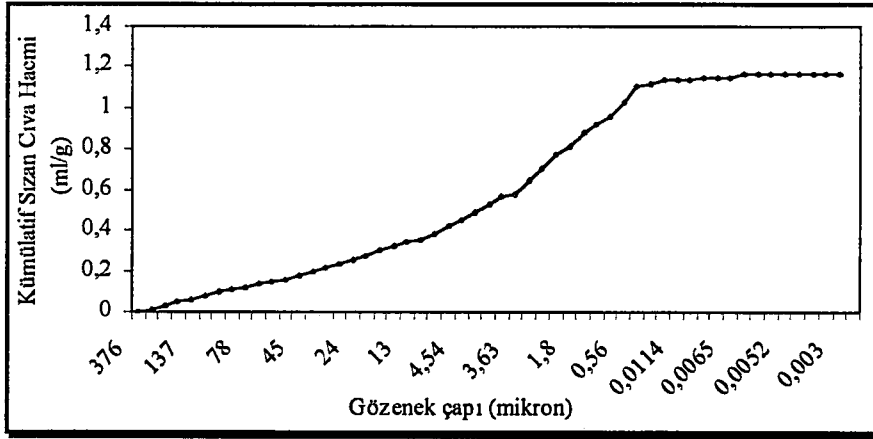
Şekil 9.9 700°C kalsine örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim



Şekil 9.10 850°C kalsine örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim

Çizelge 9.10: Şekil 9.9 ve 9.10'a ait olarak saptanan gözenek miktarları

Örnek	Örneğin gözeneklik %si	Tozların paketlenme %si	En büyük toz gözeneği çapı, μm	Ort. toz gözeneği çapı, μm
700°C	73	49	3,6122	0,0744
850°C	74	47	3,6226	0,0700



Şekil 9.11 950°C kalsine örnekte gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarındaki değişim

Çizelge 9.11 Şekil 9.11'e ait olarak saptanan gözenek miktarları

Örnek	Örneğin gözeneklilik %si	Tozların paketlenme %si	En büyük toz gözeneği çapı, μm	Ort. toz gözeneği çapı, μm
950°C	74	48	5,7179	0,1362

Sıkıştırılmış Örneklerle ilişkin gözenek ve gözeneklere sızan cıva miktarlarındaki değişimleri 8. Bölüm'de gözeneklilik analizleri için cıva porozimetri yönteminde kullanılacak örneklerin tartışılması sırasında, Şekil 8.1 olarak verilmiştir. Örneklerde gözeneklilik yüzdeleri yine aynı şekilde beraber verilmiş olup, ortalama toz gözeneğine ilişkin yorum son bölümde ele alınmıştır.

9.3 Gözenek Boyutlarındaki Değişimin Değerlendirilmesi

9.3.1 Saflaştırılmış örneklerde gözenek değişimlerin değerlendirilmesi

Çizelge 9.12'de, Çizelge 9.1'de giderilen toplam safsızlık yüzdesi verilen saflaştırılmış örneklerden, cıva porozimetri sonuçlarına ilişkin çizelge ve şekil değerlerinden elde edilen ortalama toz parçacığı gözenek çapları beraberce verilmiştir.

Çizelge 9. 12 Saflaştırılmış Örneklerde Ortalama Toz Gözeneği Değerleri

Örnekler	Giderilen Safsızlık %si	Ortalama Toz Gözeneği Çapı, μm
CHL 1,0/1	25,2	0,1217
CHL 1,0/5	32,4	0,0335
CHL 5,0/1	37,2	0,0138
CKL 3,5/3	40	0,0298
CKL 5,0/5	52	0,0232
KSL 3,0/1	90,1	0,0289
KSL 3,0/2	99,21	0,0313
KSL 3,0/3	100*	0,0293

Çizelge 9.12'de göze çarpan en önemli toz gözeneği çapı CHL 1,0/1 örneğine ilişkin olanıdır. Bu örnek saflaştırılmış örnekler arasında, safsızlıkları en düşük oranda giderilen veya parçacık gözeneklerine cıvanın sızmasını engelleyebilir en yüksek safsızlık içeren örnektir. Daha önce de tanımlandığı gibi bir kısım demir ve bazen alüminyum oksitleri, parçacık yüzeylerinde bir örtü film oluşturabilmektedir. Nitekim CHL 1,0/5 örneğinde ani olarak, ortalama toz gözeneği çapının ani düşüşü, HCL asidik çözeltisinde bu bileşenlerin büyük oranda çözünmesi ile açığa çıkan toz gözeneklerinin birer işaretleri durumundadır.

Saflaştırmanın ilerleyen derecelerinde ve sonunda ulaşılan %90-100 silika saf örneklerde görülen gözenek çapları, birbirlerine oldukça yakın değerlerdedir. Bununla beraber, safsızlıkların büyük oranda giderildiği ve hatta alüminanın giderilebildiği örneklerden elde edilen çap değerleri, CHL 5,0/1 ve CKL 5,0/5 değerlerinden büyüktür. Burada dikkati çeken önemli bir nokta, %90 ve üzerinde safsızlıkları giderilen örneklerde, toz gözeneği çapının kısmen CHL 5,0/1 ve CKL 5,0/5'den daha büyük olmasıdır. Bu durum şu şekillerde açıklanabilir:

- Bu değerler eğrilerden yapılan kabulleri içerdiğinden, kabullerden kaynaklanan hatalardan kaynaklanabilir.

- b. Safsızlıkların giderilmesi ile parçacık gözeneklerinin açılması ve yüzey alanını artıran çok küçük parçacıkların tümünden çözünmesi sonucu mevcut gözenek çaplarının artması, dolayısıyla ortalama gözenek çapı değerinin büyük gözenek değerlerine kaymasındandır.
- c. KSL 3,0/1, 52 ve 53'te yüksek paketlenme yüzdeleri toz gözeneklerine sızabailir cıva hacmini azaltabilmekte ve/veya artan basınçla cıvanın sıkıştırılması sonucu, cıvanın artabilir olmasından kaynaklanabilir.
- d. Tüm örneklerde, cıva porozimetri sonuçları, örnek diatomitin gerçek yoğunluğunun sabit olduğu varsayımından hareketle yapılmıştır; oysa saflık derecesi ve ortalama gözenek çapı artan örneklerde gerçek yoğunluğun bir miktar artmış olması, sonuç gözenek çapı değerini düşürmektedir.

Tüm bu olasılıklar, örneklere ilişkin yüzey alanının (BET) düşmesi ile ele alındığında sabit gözenek sayısında varsayılan diatomit örneği parçacıklarında, gözenek çaplarının düşme ihtimalini kuvvetlendirmektedir.

9.3.2 Isıl işlenmiş örneklerin gözenek karakteristiklerindeki değişimler

Çizelge 9.13'te, Çizelge 9.2'de çeşitli sıcaklıklarda ağırlık kaybı yüzdesi verilen kalsinasyon örneklerden, cıva porozimetri sonuçlarına ilişkin çizelge ve şekil değerlerinden elde edilen ortalama toz parçacığı gözenek çapları beraberce verilmiştir.

Çizelge 9.13 Isıl işlenmiş örneklerde ortalama toz gözeneği değerleri

Örnekler; kalsine, °C	Ağırlık kaybı %’si	Ortalama toz gözeneği çapı, µm
700	9,5	0,0745
850	9,6	0,0700
950	10,7	0,1362

Ham örneklerde çeşitli safsızlıkların varlığı ve safsızlıklara ilişkin bir kısım tanımlamalar önceki bölümde yapılmıştır. Kalsine örneklerden, 700, 850 ve 950°C sıcaklıklarında,

toplam ağırlık kaybı göz önüne alındığında, çok önemli yada büyük oranda ağırlık kaybı farkı görülmektedir.

700 ve 850°C'ta kalsine edilmiş örneklerde, parçacık gözenek çapları birbirine oldukça yakinken, 950 °C'da ani bir yükselme ölçülmüştür. Ham örnekte gözenek ortalama çapı 0.21 μm civarında iken, CHL 1,0/1'de yaklaşık 0,1 μm olarak tahmin edilmiştir. 700 ve 850°C'ta kalsine örneklerde, gözenek çapının 0,07 μm 'ye düşmesi önemli sonuçlara götürmektedir.

- a. Ham örnekte cıva porozimetri ile ölçülemeyecek küçüklükte gözenekler bulunmaktadır ve bu gözeneklerden bir kısmı ısı uygulamalarıyla ölçülebilir sınırlara büyümüşlerdir. Küçük gözeneklerin bir araya gelme ve büyük gözeneklere göçleri gözenekler ne kadar küçükse o denli hızlıdır.
- b. 700 ve 850°C'larda örnekte meydana gelen ağırlık kaybı önemli değerdedir. Bu sıcaklıklarda suların ve organiklerin buharlaşarak sistemi terk etmesi ve yine az miktardaki parçalanabilir bileşenler nedeniyle oluşan CO₂'in uzaklaşması ile parçacık bünyesinde bir miktar boşluk oluşmaktadır. Bu çok küçük gözenekler ortalama parçacık gözenekleri değerini azaltmaktadır.
- c. 950°C'ta ortalama parçacık gözeneği çapının iki katına çıkması, gözenek birleşmesi ve büyümesinden kaynaklanmaktadır.

Sinterleme süreçlerinde, sıkıştırılmış örneklerde gözeneklerin sıcaklık ve çeşitli mekanizmalarla küçük gözeneklerin bir birikimi sonucu büyüdüğü bilinmektedir. Cıva porozimetri gözenek büyüklüğü değerleri, yoğun katı malzemelerin sinterlenmesi mekanizmalarına benzer şekilde, bireysel katı parçacıklar için değerlendirilmektedir. Yüzey alanı ölçümlerinde, 950°C'ta keskin bir düşme görülürken 700°C ve kısmen 850°C'a kadar yüzey alanındaki düşmenin daha küçük olması, gözenek oluşumu, birikimi ve büyümesi olaylarının doğal bir sonucudur.

9.4 Yüzey Alanı Analizleri

Yüzey alanı analizlerinde, toz yüzeylerine tek tabaka halinde azotun adsorbe edildiği BET yöntemi kullanılmıştır. Yüzey alanı analizlerinde, gözeneklilik karakteristiklerine ilişkin cıva porozimetri yönteminde kullanıldığı gibi gevşek ve sıkıştırılmış tozlar kullanılmıştır.

9.4.1 Sıkıştırılmış örneklerde yüzey alanı

Çeşitli sıkıştırma oranlarıyla hazırlanmış örneklerden yapılan yüzey alanı sonuçları Çizelge 9.14’de verilmiştir. Çizelge 9.14 ve daha önce 8. Bölümde adı geçen 10, 15 ve 20 MPa basınçlarda üçer gram örneklerden sıkıştırılmış tabletlerden elde edilen sonuçlara bakıldığında, ham örnek ile sıkıştırılmış örnekler arasında çok ciddi bir yüzey alanı farkı görülmemektedir.

Çizelge 9.14 Sıkıştırılmış örneklerde yüzey alanı değişimleri

Örnek	Yüzey alanı, m ² /g
Ham	202,34
2,5 Mpa	190,26
5,0 Mpa	184,87
10 Mpa	189,35
15 Mpa	186,72
20 Mpa	195,42

9.4.2 Isıl işlenmemiş örneklerde yüzey alanı

Çizelge 9.15’de ham ve çeşitli saflaştırma süreciyle safsızlıkları tümünden veya kısmen giderilmiş örneklerde yapılan yüzey alanı sonuçları verilmiştir.

Çizelge 9. 15 Isıl İşlenmemiş Örneklerde yüzey Alanı Değişimleri

Örnek	Yüzey alanı, m ² /g
CHL 1,0/1	226
CHL 5,0/1	235
CKL 3,5/3	232
CKL 5,0/3	221
KSL 3,0/1	157
KSL 3,0/3	136

9.4.3 Isıl işlenmiş örneklerde yüzey alanı

9.4.3.1 Saflaştırılmamış örneklerde yüzey alanı

Saflaştırma işlemi görmemiş, 400°C'dan başlayan çeşitli sıcaklıklarda 1 ve 3 saat kalsine örneklerde ölçülen yüzey alanı sonuçları Çizelge 9.16'da görülmektedir.

Çizelge 9.16 Isıl işlenmiş ham örneklerde yüzey alanı değişimleri

Isıl süreç, °C	Kalsinasyon süresi	
	1 saat	3 saat
400°C	200,03	197,75
550°C	196,66	188,57
700°C	181,94	173,08
850°C	120,50	96,02
950°C	4,80	1,16
1100°C	0,65	0,50

9.4.3.2 Saflaştırılmış örneklerde yüzey alanı

Saflaştırılmış birer saat ısı işlenmiş örneklere ilişkin yüzey alanı sonuçları Çizelge 9.17'de verilmiştir.

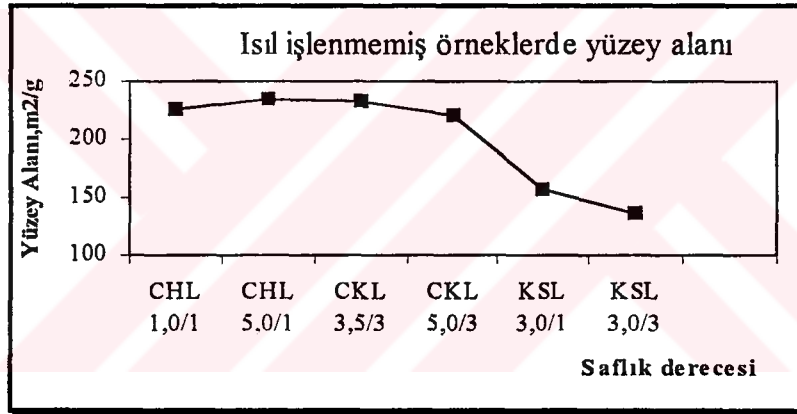
Çizelge 9.17 Saflaştırılmış ve ısı işlem görmüş örneklerde yüzey alanı değişimleri

Örnek	700°C	850°C	1000 °C
CHL 5,0/1	217	86	4,01
CKL 3,5/3	212	87	3,75
CKL 5,0/3	202	89	3,30
KSL 3,0/1	151	147	125
KSL 3,0/3	141	137	120

9.5 Yüzey Alanı Sonuçlarının Değerlendirilmesi

9.5.1 Saflaştırılmış örneklerde yüzey alanı

Saflaştırılmış fakat her hangi bir ısıtma süreci uygulanmamış çeşitli örneklerde Çizelge 9.15’de verilen yüzey alanı ölçümleri Şekil 9.12’de grafik halde verilmiştir. Çizelge 9.15’de saflaştırma soğuk asit ortamında alumina dışındaki safsızlıkların giderildiği saflaştırma örnekleri ile ham örnekler karşılaştırıldığında, saflaştırılan örneklerin yüzey alanında %10-15 oranında bir artış görülmektedir. Bununla beraber, safsızlıkları %90’ın üzerinde giderilen saf örneklerde ani bir yüzey alanı azalması meydana gelmektedir.



Şekil 9.12 Isıl işlenmemiş örneklerde yüzey alanı değişimleri

Örnek diatomitte saf silikaya yaklaşıldıkça meydana gelen bu ani yüzey alanı düşüşü önemlidir. Burada bazı olasılıklar akla gelmektedir.

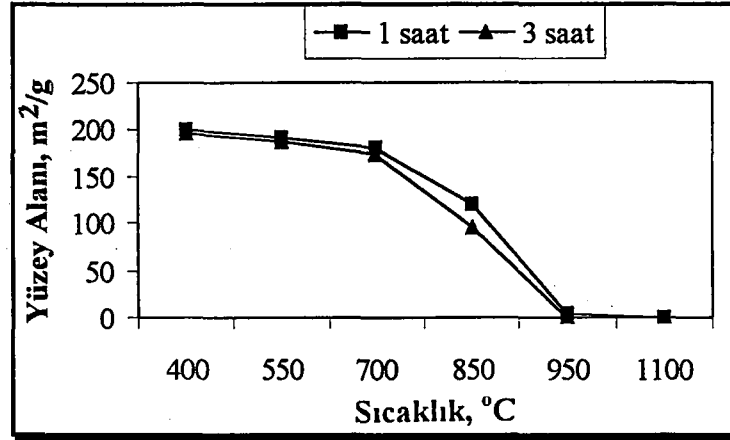
- Alüminanın bir film olarak bulunması ve sıcak asidik ortamda giderilmesinin ardından ölçülen yüzey alanı silikaya ait yüzey alanıdır. Örnek içinde özellikle iri parçacıkların yüzeylerinde film veya sert agregatlar halinde bulunan alüminanın, çözünmesini zorlaştırdığı veya engellediği bileşenlerin kısmi çözünmelerinde neden oldukları yüksek olan yüzey alanları, saf silikaya yaklaşıldıkça silikaya ait yüzeylerin açığa çıkması ile azalmaktadır.

Safsızlıkların çok küçük bir miktarı bile, yüzeye yerleşik halde bulunması durumunda yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. 200m²/g özgül yüzey alanına sahip silikada, 100ppm'lik sodyum safsızlığın yüzeye yerleşik hali 10 nm²'de bir sodyum atomu demektir (İler, 1979).

- b. Örnek içinde alumina ve oda sıcaklığında asidik çözeltilerde çözünmeyen çok küçük serbest parçacıkların çözünmesi sonucu örnek ortalama parçacık boyutunun artması bir diğer olasılıktır.
- c. Sıcak asidik çözeltilerde gözenekleri birbirine bağlayan ağısı veya hücrel çok ince duvarların parçalanması sonucu yüzey alanın azalması mümkündür.
- d. Yüksek safsızlık çözünmeleri sonunda gözenekler arası kanalların açılması, diğer bir tanımla gözenek birleşmeleri nedeniyle yüzey alanı önemli oranda azalmaktadır.

9.5.2 Isıl işlenmiş ham örneklerde yüzey alanı

Safılaştırma işlemi uygulanmamış, tamamen safsızlıklarını içeren ham diatomit örneğin çeşitli sıcaklıklarda 1 ve 3'er saatlik ısıtıl işlenmiş örneklerinde yüzey alanı çok önemli oranda değişim göstermiştir. Çizelge 9.16 ve altta Şekil 9.13'de görüldüğü gibi ısıtıl sürece ait sıcaklık değeri arttıkça yüzey alanı azalmaktadır. Yüzey alanındaki bu azalma 700°C'a kadar %10-15, 850 °C'a kadar %30 iken, 850 °C'den sonra 950 °C'da ki düşme çok yüksektir ve %95'in üzerindedir. Yüzey alanındaki düşmeye kalsinasyon zamanının etkisi, yine sıcaklıklardaki düşmeye benzerdir ve özellikle 850 °C'tan sonra çok daha yüksektir.



Şekil 9.13 Safılaştırılmış örneklerde yüzey alanının ısı süreçleriyle değişimleri

Sıcak işlem su ve organik maddeleri bünyeden uzaklaştırarak örnekte/parçacıkta yeni yüzeyler meydana getirmektedir. Benzer şekilde karbonatların, sülfat ve çeşitli bileşiklerin parçalanması veya ayrışmaları ile yüzey alanları artmaktadır. Bu olayların yüzey alanında neden oldukları değişimlerin, olayların meydana geldiği andaki sıcaklığın yol açtığı değişimlerle karşılaştırmak çok zor ve özel çalışmalar gerektirmektedir. Özellikle örnek diatomitte, sıcaklık değerleri geniş bir aralıkta tutulmuş ve yüzey alanı değerleri sürekli azalmıştır.

Sıcaklığın çok yüksek değerlerinde, mevcut ve oluşan yeni yüzeylerin bir araya gelmesi, çok küçük gözeneklerin büyük gözeneklere hareketi, gözeneklerin büyümesi ve kapanması, yeni yüzey veya gözeneklerin oluşma hızından daha yüksek olduğundan yüzey alanında neden oldukları artış miktarlarını saptamak zorlaşmaktadır..

Silika yüzeyi ister sulu olsun ister susuz, BET ile yüzey alanı ölçümlerinde benzer sonuçlar elde edilmektedir. Yüzeyin farklı su içeriklerinde yapılan yüzey alanı ölçümlerinde, suyun etkisinin 65'ten daha az olduğu açıklanmıştır. Benzer bir çok çalışmalarda, yüzey sularının 120, 620 ve 810°C'ta giderilenleriyle, 182, 170 ve 141m²/g yüzey alanlarının elde edildiği yazılmıştır (İler, 1979).

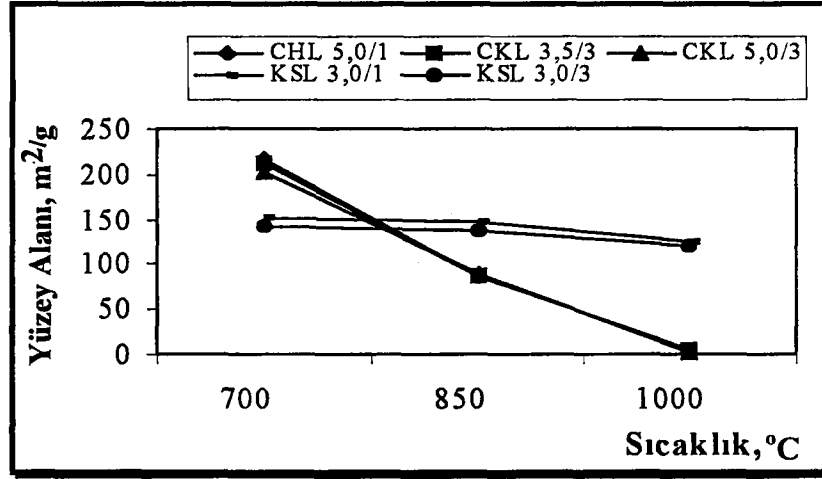
Saflaştırılmış örneklerde, yüzey alanında her hangi bir artış gözlenmediğinden , oluşan çok ince gözeneklerin yüzey alanına etkileri hakkında bilgi almak zorlaşmaktadır. Her hangi sabit sıcaklık ve basınçta, küçük gözeneklere uygulanan basınç daha yüksek olduğundan, küçük gözeneklerin hareket hızları çok daha yüksektir. Küçük gözeneklerin bir araya gelmesi veya koybolma hızı neredeyse gazların uzaklaşmasıyla ortaya çıkan gözeneklerin oluşum hızı kadardır. Bu nedenle, yüzey alanına etkilerinin saptanması çok hassas çalışma süreçlerini gerektirmektedir (Calacal, 1980).

Bu durumda, yüksek sıcaklıklarda ani yüzey alanı düşmelerinin en önemli nedeni gözeneklerin büyümesi ve buna ilişkin değişimlerden kaynaklanmaktadır. Ham diatomitte, silikanın ergime noktasını düşüren pek çok bileşenin olduğu ve bunların etkinliklerine ilişkin değerlendirmeler 6. Bölümde yapılmıştır. 950 °C ve üzerinde başlayan, kompleks oluşumları, diatomların agregatlar oluşturmaları ve 1100 °C'ın üzerinde camsılaşmaların başlaması, yüzey alanındaki azalmaların şiddetini sürekli artırmaktadırlar.

Örnek içinde cam oluşumunu artıran safsızlıkların varlığı önemli bir faktördür. Bu noktada yüksek sıcaklıklara doğru çıkıldıkça orantılı şekilde viskozite düşmektedir. Viskozitenin düşmesi, var olan gözeneklerin kapanma hızlarını artırmaktadır (Calacal, 1980).

9.5.3 Saflaştırılmış ve ısı işlenmiş örneklerde yüzey alanı

Örneklere ilişkin yüzey alanı değerleri (Çizelge 9.17) Şekil 9.14'te verilmiştir. Sıcak HCL asidik çözelti ortamında saflaştırılmış, %90-100 silika içeren örneklerde, sıcaklıkla yüzey alanındaki düşmenin, safsızlık içeren ham örneklerle göre çok düşük olması, safsızlıkların gözeneklerin kapanmasına olan yüksek etkilerini göstermektedir. Saf diatomitin yüzey alanı, ham örneğe göre %20-25 oranında daha düşük olmasına rağmen, sıcaklıkla yüzey alanındaki azalma %15'i geçmemektedir.



Şekil 9.14 Saflaştırılmış ve ısı işleme görmüş örneklerde yüzey alanı değişimleri

10. DEĞERLENDİRME, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

10.1 Genel Değerlendirme Ve Tartışmalar

10.1.1 Kompozisyon içeriğinin değerlendirilmesi

Ham diatomit örneklerine ilişkin karakteristik özellikler 3. Bölümde incelenmiştir. Özelliklerin belirlenmesi amacıyla bir dizi analizler yapılarak, ham diatomitin belirgin özellikleri üzerinde bazı değerlendirmeler, aynı bölümde yapılmıştır. Kompozisyon içerikleri göz önüne alındığında; Afyon (Atamer, 1988), Denizli, Çanakkale, Aydın ve Kütahya (Mete, 1987) yöresi diatomitlere göre daha az silika içeriklerine sahiptir. Bununla beraber, safsızlıklar olarak birinci derecede önemli önemli demir oksit içerikleri açısından tanımlanan bu beş diatomit kompozisyonu ile çok yakın içeriklere sahiptir. Afyon, Denizli, Çanakkale, Aydın ve Kütahya ve Ankara yöresi diatomit hammaddeleri silika ve alumina içerikleri açısından farklılık göstermelerine rağmen, ortak bir özellik olarak neredeyse aynı demir oksit içeriklerine sahiptirler.

Benzer şekilde, yabancı diatomitlerden Danimarka Moler diatomitiyle silika ve alumina içerikleri çok yakın benzerlik göstermektedir. Molerden daha iyi olarak demir içeriği çok düşüktür. Kompozisyon özellikleri açısından ele aldığımız diatomit, 2. Bölümde verilen yerli ve yabancı örnekler göre alumina içeriği açısından çeşitli uygulamalara yönelik olarak önemli üstünlüğe sahiptir. Özellikle silika-alumina bazlı seramik uygulamaları açısından ele alındığında, bu avantajlardan yararlanılabilir.

10.1.2 Saflaştırma süreçlerinin değerlendirilmesi

Saflaştırma süreci ile ilgili çalışmalar, 5. Bölümde elde edilen sonuçlar göz önüne alınarak bölüm içinde değerlendirilmiştir. Burada, saflaştırma süreci için değerlendirmeden daha çok bazı fikir ve önerilerle tartışma ortamı sağlanmaya çalışılmıştır.

Saflaştırma çalışmalarının oda sıcaklığı HCL asidik çözeltilerinde hammaddenin çözündürülmesinde, asit konsantrasyonunun sürekli artırılması beklenen çözünme değerlerinin elde edilememesinden kaynaklanmıştır. Saf silikaya ulaşmak için ham ve kalsine diatomit örnekler için asit konsantrasyonlarında 5 Molar'a kadar çıkılmıştır. 5. Bölüm Çizelge 5.4'te çözünme değerleriyle ilgili değişimler verilmiştir. Saflaştırma süreleri 120 saat gibi çok uzun sürelerde sürdürülmüştür. Uzun süreler ve yüksek asit konsantrasyonlarındaki bu süreçler mühendislik değerleri açısından ele alındığında, ekonomik olmadığı gibi, sıcak asit ortamında çalışmalarda elde edilen yüksek çözünme ile karşılaştırıldığında gereksiz bir çalışma olarak görmek mümkündür. Her ne kadar, amacımız diatomitin çözünme kinetiğini saptamak olmasa da, çözünme hızları ile ilgili oldukça önemli sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, diatomit tozlarının kompleks fiziksel yapıları nedeniyle, HCl'de rahatlıkla çözünebilir bileşenlerin çözünme verimlerinin nasıl ve ne derecede olacağı konusunda bilgiler edinilmesi açısından önemli bir çalışma olarak düşünülmelidir.

Asit konsantrasyonlarının soğuk asidik çözelti ortamında 1M'dan 5 Molara artırıldığı 24 saatlik çözündürme sürelerinde ulaşılan % çözünme değerleri, ham örnekte %84,5, kalsine örnekte %98 olmasına ramen, 72 saatlik çözündürme çalışmalarında ulaşılan değerler, aynı örnekler için sırasıyla %99,1 ve %100 olmaktadır. Bu değerler, diatomitte alumina dışında safsızlıkların giderilmesi çalışmalarına ait olarak değerlendirilmiştir.

Bu noktadan bakıldığında, zamanın çözünmeye etkisi, özellikle düşük asit konsantrasyonlarında, asit miktarındaki artıştaki etkiden çok daha küçüktür (nedenleri ile ilgili tahmini değerlendirmeler 5. Bölümde ele alınmıştır.).

Saflaştırma süreçlerinde görülen önemli bir özellik, alüminanın çözüldüğü soğuk asit ortamı ile, HCL'de çözünürlüğünün olmadığı kabul edilen silikanın kısmen çözünmesidir. Alüminanın, ham örnekte 5M, kalsine örnekte 3,5M konsantrasyonlarda çözüldükleri Çizelge 5.4b ve c'den tahmin edilmektedir. Sıcak asitte silikanın çözünmesi ile ilgili veriler, 3M HCl'de Çizelge 5.4'te, 72 saatlik saflaştırma sonunda elde edilmişse de, 24 saatlik çözündürmelerde bile çözüldükleri tahmin edilmektedir. Bu tahmin saflaştırmanın

bu aşamalarından alınan örneklerdeki cıva porozimetri ve BET analizleri sonuçlarına dayanmaktadır.

Diatomitin saflaştırılmasına yönelik önemli bir çalışma H_2SO_4 asidik çözeltilerinde yapılabilir. Ham örnek diatomitin DTA eğrilerindeki, özellikle $700^\circ C$ 'tan sonra sürekli yükselmesinden, artan sıcaklıkla örnek içinde sürekli bir parçalanmanın meydana geldiği tahmin edilmektedir. K_2O , Na_2O , MgO ve bir kısım Fe_2O_3 'ün $800-900^\circ C$ arası sıcaklıklarda bünyeden ayrışması önemli bir çözünürlük avantajı sağlamaktadır. Hammaddenin $800^\circ C$ 'larda kalsine edilen örneği H_2SO_4 asidik çözeltilerinde daha rahat çözünme sağlayabilir.

10.1.3 Isıl süreçlerin değerlendirilmesi

Gevşek ham toz örneklerin ısı süreçlerinde, $850^\circ C$ ve özellikle $950^\circ C$ 'ın üzerindeki sıcaklıklarda sert agregat oluşturdıkları görülmüştür. Yine çeşitli saflık derecelerindeki örneklerin, kalsinasyon sıcaklıkları ile toz özelliklerini ne derece kaybettikleri, renk ve camı özelliklerinin değişimleri 6. Bölüm Çizelge 6.1'de verilmiştir. Bu bölümde renk ve camı özelliklerin artan sıcaklıklardan etkilenme dereceleri ele alınarak değerlendirilmiştir. Isıl süreçlerde pembe ve kahve rengi oluşumlarının, sıcak asitte saflaştırılan örneklerde görülmemesi ile özellikle bu renk değişimlerine yol açan demir ve diğer safsızlıkların giderildiği, $1300^\circ C$ 'ta bile büyük bir oranda gevşek, beyaz toz yapının görülmesi ile saf diatomit özelliklerinin büyük oranda elde edildiği önemli bir ayrıntı olarak anlaşılmaktadır.

Isıl süreçlerde, CKL 5,0/1 örneğinde, kahve rengin görülüyor olması akla demir oksitlerin çözünmediklerini getirmektedir. Nitekim, demir oksitler, HCl 'de çok rahat çözünebilir kompozisyon olmasına ramen, Çizelge 5.6a ve b'de de görüldüğü gibi zor çözündükleri anlaşılmaktadır. Bununla beraber, silikada safsızlık olarak bulunan kompozisyonlardan sadece demir oksitlerin pembeden kahveye renk dönüşümüne neden olmadığı, CaO 'lerin de bu tür değişime neden olacağı kaydedilmektedir (Searle, 1960). Sırlarda Al_2O_3 'in artması ile orantılı olarak, demirin verdiği sarı tonlar kahverengiye, SrO , CaO ve BaO katkıları ile de sarımtırak kahverengiye dönüşür (Arcasoy, 1983).

Isıl süreçlerin değerlendirilmesinde, önemli bir durum, diatomitin minerolojik tanımı hakkında DTA eğrilerinde, tıpkı X- Işınları gibi net bir fikir vermemesidir. Bununla beraber, diatomit hammaddemiz, tanımlanan minerolojik özellikleri göstermektedir. Hammadde diatomit x-ışınları analizlerinde büyük amorfliktedir ve kristalin silika içermediği anlaşılmaktadır.

DTA analizlerinde karbonatlara ilişkin endotermik reaksiyonların görülmemesi, CaO ve MgO'nun karbonatları halinde değil de, daha çok oksitleri halinde veya silikayla kompleks ürünler şeklinde varlığını düşündürmektedir. Bir diğer olasılık, magnezitin düzensiz parçalanışlarıdır (Smith, 1971). Kalsit ve magnezitte, kalsit ile CO₂ kaybının tersinir olmasıdır. CO₂ atmosferinde kalsit parçalanmasında CaO, CO₂'i absorbe eder ve sıcaklık parçalanma sıcaklığının altına düştüğünde kalsit tekrar şekillenir. Bu durum, karbonatların parçalanması sırasında şekillenen MgO ve CaO arasındaki fiziksel farktan kaynaklanmaktadır.

Tüm bu ayrıntıların sonunda özet olarak Ca ve Mg örnek kompozisyonunda (1) oksitleri olarak, (2) kompleks ürünler olarak ve/veya (3) magnezitte kalsit ile CO₂ kaybının tersinir olması göz önüne alınarak karbonatları şeklinde bulunabilirler. Şiddetli endotermik reaksiyonlar önemli oranda karbonat içeren minerallerde görülmektedir (Sıddıqui, 1971; Smith, 1971). Oysa örnek diatomitte CaO ve MgO'nun tamamen karbonatları halinde bulunmalarında dahi önemli endotermik reaksiyona yol açabilir miktarlarda değildir. Bununla beraber, tüm bu ayrıntılar DTA eğrilerinde pek çok kil yapısında bulunabilen karbonatlara ilişkin endotermik reaksiyonların görülmemesi nedenlerine dayanmaktadır.

Ankara yöresinden elde edilen diatomit örneğinde, her hangi bir ekzotermik reaksiyon meydana gelmemektedir. Örnek içinde ekzotermik reaksiyonlara neden olabilir en önemli içerik organik maddelerdir. Organik maddelerin yanması, örnek içinde ısı harcayan reaksiyonlarla çakışmaktadır. Ayrıca, örnek içinde yeniden şekillenen her hangi bir kristal yapı görülmemektedir.

10.1.4. Gözenek ve yüzey alanın değerlendirilmesi

Diatomit ham, saflaştırılmış ve ısıtılmış örneklerine ait gözenek ve yüzey alanı değerleri çizelge ve şekiller halinde detaylı olarak 9. Bölümde ele alınmış ve değerlendirilmiştir. Bu bölümde yüzey alanı ve gözenek analizlerini etkileyen faktörlerden çok elde edilen analiz sonuçları tartışılmıştır.

Saflaştırma sürecinden elde edilen örneklerden öncelikle toz gözenekliliğinde ve yüzey alanında artış beklenirken, ısıtılmış örneklerde tersine doğal olarak azalmalar beklenmiştir. Ham örnekte yüzey alanı değeri yaklaşık $204 \text{ m}^2/\text{g}$ dır. Alumina dışında safsızlıkların giderildiği örneklerde yapılan yüzey alanı ölçümlerinde, safsızlıkların giderilmesiyle beraber artışlar ölçülmüştür. Bununla beraber, sıcak asit ortamında çözündürülen ve saf silikaya ulaşılan örneklerde yapılan yüzey alanı ölçümlerinde, yüzey alanındaki artıştan daha büyük oranda azalmalar görülmüştür. Yüzey alanındaki artış %15-20 arasında iken azalma %25 dolayındadır.

Isıtılmış örneklerde görülen yüzey alanı azalmalarından çok, azalma miktarındaki değer önemlidir. Yüzey alanındaki azalmaya safsızlıkların etkisi oldukça yüksektir. (1) Safsızlık miktarı azaldıkça yüzey alanındaki azalma şiddeti azalmaktadır, (2). Yüzey alanındaki azalmanın sıcaklıkla değişen değeri iki bölümde ele alınabilir: (a). 950°C 'a kadar ki azalma değerleri (b). 950°C 'ın üzerindeki azalma değerinden çok daha azdır, (3) Saf diatomitin yüzey alanı düşük olmasına ramen 1000°C 'lara kadar, yüzey alanındaki düşme çok azdır.

Safsızlıkların yüzey alanına etkileri genelde; gözeneklerin büyümesi ve toz parçacıkların sinterlenmesi cinsinden açıklanmaktadır. Diatomit yüksek oranda küçük gözeneklere sahiptir ve ele aldığımız örnek ilave olarak yüksek safsızlık içermektedir. Bu yüzden yüzey alanındaki azalmayı bu iki faktörle ele almak gerekmektedir.

Sinterleme süreçlerinde, (a) küçük gözenekler daha büyük gözeneklere doğru hareket ederler, (b) birbirleriyle birleşirler ve (c) kapanmalarla sona eren yüksek hareketliliklere

sahiptirler. Gözeneklerdeki hareketlilik, boyutlarının azalmasıyla artmaktadır. Hareketlilikleriyle ilgi bağıntı aşağıdaki gibi verilmiştir (German, 1996).

$$M_p = K.D_s / T.r_p^4 \quad (10.1)$$

Burada M_p , gözenek hareketliliğini, D_s yüzey yayınımları, T sıcaklığı ve r_p gözenek çapını vermektedir. Bağıntıdan, diatomitteki cıva porozimetri ile saptanan $0,003\mu m$ boyutlu (bu değer cıva porozimetri ile ölçülebilir en küçük gözenek çapıdır) ve daha küçük gözeneklerde, hareketliliğin ve dolayısı ile yüzey alanındaki azalma şiddeti anlaşılmaktadır.

Bununla beraber, gözeneklerin birleşip büyümesi, r_p değerini artıracığından, yüzey alanındaki azalma şiddetinin zamanla düşmesi gerekmektedir. Bu açıdan bakıldığında, gözeneklerin yüzey alanındaki düşüşlere aşırı katkısı $900^\circ C$ 'a kadar yüksekken, bu sıcaklığın üzerindeki düşüşe katkısı azdır. Saf diatom örneğiyle, safsızlık içeren diatom örneği karşılaştırıldığında bu durum daha iyi anlaşılmaktadır.

Yüzey alanındaki azalma, yüksek safsızlık içerenlerden daha düşük safsızlık içeren örneklerle, saf örneklerle göre viskoz akışın etkinliğinde gerçekleşmektedir.

Cıva porozimetri ile yapılan parçacık gözeneginin saptanması çalışmalarından, safsızlık azaldıkça yeni gözeneklerin açığa çıkmadığı yada safsızlıkların parçacık gözenekliliğini etkilemediği sonucu çıkarılabilir. Bu sonuç Çizelge 9.12'ye dayanılarak yapılabilir. Bununla beraber, CHL 1,0/1 örneğindeki ortalama toz gözenegi çapının saflaştırılmış örneklerden çok daha büyük olması safsızlığın giderilmesiyle azalmasından hareketle, aslında yüksek saflık değerlerine çıkıldığında daha küçük gözenek çaplarına ulaşılma olasılığı tartışılabilir.

Bu amaçla, gözenek analizleri yapılan saflaştırma süreci örneklerinde $0,005\mu m$ ile $0,003\mu m$ arasındaki gözeneklere sızan toplam cıva hacmi değerleri ele alınmıştır. Analiz değerleri Çizelge 10.1'de verilmiştir.

Çizelge 10.1 Parçacıkları 0,005 – 0,003µm gözeneklerine sızan cıva hacmi miktarı

CHL 1,1/1	CHL 1,0/5	CHL 5,0/1	CKL 5,0/5	KSL 3,0/1	KSL 3,0/2	KSL 3,0/3
0,0079	0,0221	0,0583	0,0648	0,0491	0,0334	0,0375

Çizelge 10.1'den, soğuk asit ortamında safsızlıkları giderilen örneklerde belirtilen boyut aralığındaki gözeneklere sızan cıva miktarı artarken, sıcak asit ortamında çözündürülen diatomit örneklerinde aynı değerler azalmaktadır. Bu sonuçlar, yüzey alanı değerleriyle de karşılaştırıldığında; (1) sıcak asitte silika kısmen çözünmekte veya erozyona uğramakta, (2) ortalama gözenek çapları büyümekte ve (3) gözenekler arası bağlantılar oluşmaktadır.

10.2 Öneriler

Diatomit yüksek silika içermektedir ve silika kaynağı olarak değerlendirilebilir. Ham örnek olarak diatomit, 800°C'lara kadar yalıtkan tuğlalar olarak kullanılabilir. Bu sıcaklığın üzerinde, kullanılması aşırı büzülme ve safsızlıkların ergime sıcaklığını düşürmesinden kaynaklanan olumsuzluklarından dolayı mümkün değildir. Safsızlıklarıyla birlikte diatomit, düşük sıcaklık yalıtkan malzemelerdir ve 600 °C'a kadar rahatlıkla kullanılması önerilebilir. Safsızlıklarından arındırılmış diatomit silika veya silika-alumina malzeme olarak yüksek sıcaklık yalıtkanları olarak değerlendirilebilir.

1000 kg/cm² basınçla sıkıştırılmış ham örnek 700 °C'a kadar %0,3 oranında büzülme göstermişken, bu sıcaklıkta kalsine edilen tozlardan sıkıştırılan örneklerde 850 °C'a kadar önemli bir büzülme göstermemiştir. Ham örneğin yine aynı basınçta sıkıştırılan örneği, 950 °C'ta %30 büzülme göstermiştir.

Silika-alumina kompozisyonları hazırlanarak, silika-alumina bazlı seramik ürünler şekillendirilebilir. Bir miktar silika katkısıyla, SiALON üretimine elverişli kompozisyon elde edilebilir.

Benzer şekilde, silika-alumina bazlı malzemeler olarak silisyum nitrür üretimine çalışılabilir. %82,5 silika içeren diatomitlerden N₂ ve NH₃ altında silisyum nitrür üretimine ilişkin çeşitli örnekler bulunmaktadır (Mizuhara, 1991).

Kompozisyon cam seramik ürünlere uygunluk göstermektedir. Bu amaçla 5. Bölümde ele alınan saflaştırma işlemleri veya ürünlerinden uygun kompozisyon seçilebileceği gibi, örnek diatomitin H₂SO₄ veya çeşitli çözücülerde daha yüksek sıcaklıklarda kalsine örneklerinin saflaştırılması ile uygun kompozisyonlar elde edilebilir. Demir oksit içeriğinin çok önemli bir olumsuzluk oluşturmadığı kompozisyonlar için CaCO₃ ve Na₂CO₃ ilaveleri ile demir içerikler bağlanarak beyaz ürünler şekillendirilebilir.

Literatürde çok daha az silika (%64,5) kompozisyonunda duvar malzemeleri üretilmiştir (Qian, 1994). Bu amaçla örnek diatomit, kireç, çimento ve cam kırığı, polimer gibi çeşitli bağlayıcılarla karışım hazırlanıp hafif ağırlıklı yüksek mukavemette duvar malzemesi üretilir.

Çimento bileşeni olarak kullanılabilir. Portland çimentosu gibi bir çimento ve silisli toz olarak diatomit karışımı hazırlanarak pozzolanik çimento üretimine elverişliliği araştırılabilir. Diğer silisli malzemelerle hazırlanan çimentolara alternatifliği araştırılabilir.

Ham örnek olarak çeşitli safsızlık ve özellikle illitik kil içerikleri nedeniyle, ileri sanayi süzme endüstrileri için uygun değildir. Bununla beraber, ince toz yapılarından dolayı sentetik silikatların üretimi mümkün görünmektedir. Hafiflikleri nedeniyle, hafif ağırlıklı yapı malzemesi olarak kullanılabilir.

Yüksek gözeneklilik ve 7. Bölümde SEM analizlerinde görüldüğü gibi yüksek tortuziteli gözenek yapılarından dolayı, saflaştırılmış örnekleri, saflık derecelerine göre (Çizelge 5.1) 1000°C'in üzerindeki sıcaklıklarda yalıtkan malzemeler olarak kullanılabilir. Yine benzer şekilde, gözenek karakteristikleri nedeniyle ses yalıtkanları olarak kullanımları muhtemeldir. Bu açıdan bakıldığında örnek diatomit ses ve ısı yalıtımının aynı amaçlı kullanımına uygun bir malzemedir.

KAYNAKLAR

Allen, T., (1970), "Determination of Pore Size Distribution", Particle Size Measurement, pp.:227-237.

Anderson, W. A., (1990), "Adsorption of Streptococcus Faecalis on Diatomite Carriers for Use in Biotransformations", J. Chem. Tech. Biotechnol., Vol.47, pp:93-100.

Anon, (1987), "Diatomite. No Skeletons in The Cupboard", Ind. Miner., (236), pp:22-39.

Arcasoy, A., (1983), Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Yayın No: 457, Güzel Sanatlar Fakültesi Yayın No: 2, İstanbul

Armitage, M., and Lumsden, R.D., (1998), "Microgenetic Design of Diatoms: Jewels of the Sea", <http://www.yahoo.com>, Keyword: Diatomite.

Ashurst, A., (1990), "Surface Area, Density and Porosity of Metal Powders: Mercury Porosimetry", PM. Vol.:7, pp:263-271.

Atamer, N., (1988), "Diatomit", Bor Dışı Endüstriyel Maddeler DPT Raporu 2. Bölüm.

Benda, L., (1993), Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23.

Brock, T.D., (1975), Biology of Microorganisms, 3rd Edition.

Calacal, E. L and Whittemore, O.J., (1987), "The Sintering of Diatomite", Ceramic Bulletin, Vol.66, No:5, pp:790-792.

Calacal, E.L., (1980), Sintering Characteristic of Diatomites, PhD.Thesis, University of Washington.

Clark, G.L., (1963), The Encyclopedia of X-Rays and Gamma Rays, Chapman & Hall Ltd., London

De Bussy, J.H., (1971), Materials and Technology, Non-Metallic Minerals and Rocks, Longman, Vol. 2.

Deutschman, J.E., (1982), "A Process for Obtaining Alumina from Anorthosite by Acidic Digestion", Light Metal, (Edited by J.E.Andersen), February, pp:14-18.

Dietrich, R.V. and Skinner, B.J.,(1979), Rocks and Rock Minerals, Jon Wiley&Sons Inc., New York.

Eitel, W., (1966), Hydrothermal Silicate Systems, V.IV, Academic Press, New York.

- Eureka, (1998), "Diatoms Nature's Marble", <http://www.yahoo.com>, Keyword: Diatomite.
- Franks, P.C. and Swineford, A., (1959), "Character and Genesis of Massive Opal in Kimball Member, Ogallala Formation, Scot County, Kansas", *J.of Sedimentary Petrology*, Vol.29, No.2, pp:186-196.
- Ganguli, D., (1982), *Elements of Ceramic Science*, Indian Institute of Ceramics, Calcutta, Vol.:1.
- German, R., (1996), *Sintering Theory and Practice*, A Wiley-Interscience Publications, John Willey & Sons, New York.
- Ghosh, B., (1994), "Synthesis of Zeolite-A from Calcined Diatomaceous – Optimization Study", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.33, Iss 9, pp:2107-2110.
- Grayson, M. and Kirk-Othmer, (1979), *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 3rd Edition, A Wiley-Interscience Publication, Vol. 7, New York.
- Greenwood, R., (1973), "Cristobalite:Its Relations to Chert Formation in Selected Samples from The Deep Sea Drilling Project", *J.of Sedimentary Petrology*, Vol.43, No.3, pp:700-708.
- Habashi, F., (1983), *A Testbook of Hydrometallurgy*, Imprimerie d'Edition Morquis Limitee, Quebec, Canada.
- Howard, J.J., (1991), "Porosimetri Measurement of Shale Fabric and Its Relations to Illite/Smectite Diagenesis", *Clays and Clay Minerals*, Vol.:39, No.:4, pp:355-361.
- Iler, R.K., (1979), *The Chemistry of Silica; Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Judd, S.M. and Eaton, D.L., (1990), "Controlled-Pore Diatomite Ceramics for Biotechnology", *Ceramic Bulletin*, Vol. 69, No. 4, pp. 674.
- Laskin, A.I. and Lechevalier, H.A.,(1978), *Handbook of Microbiology*, CRC Press, 2nd Edition, Vol.II.
- Lee, W. E. and Rainforth, W.M., (1994), *Ceramic Microstructures; property control by processing*, Chapman & Hall, London, 1st Edition.
- Lim, N.W. and Sabaa, B.A., (1991), "The Pozzolanic Activity of Calcined Diatomite as a Factor of Temperature and Time", *Key Engineering Materials*, Vols. 53-55, pp.530-535.
- Mazzoni-AD and Aglietti-EF, (1994), " Study of Carbonitriding from Diatomaceous-Earth", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.37, Iss 4, pp:344-348.

Mete, Z. (1987), "Batı Anadolu Diatomit Yataklarının Özellikleri Üzerine Çalışmalar", Bildiriler Kitabı Proceedings

Mizuhara, Y., (1991), "Preparation of Fiberlike Silicon Nitride from D.E.", J. of American Ceramic Soc., Vol. 74, No. 4, pp. 846-848.

Namy, J.N., (1974), "Early Diagenetic Chert in the Marble Falls Group (Pennsylvanian) of Central Texas", J. of Sedimentary Petrology, Vol. 44, No. 4, pp. 1262-1268.

Onoda, G.Y and Henrich, L.L.,(1978), Ceramic Processing Before Firing, A Wiley-Interscience Publications, John Willey & Sons, New York.

Pollard, C.O. and Weaver, C.E., (1973), Opaline Spheres:Loosely-packed Agregates from Silica Nodule in Diatomaceous Miocene Fuller's Earth", J.of Sedimentary Petrology, Vol.43, No.4, pp:1072-1076.

Reed, J.S., (1988), Introduction to The Principles of Ceramic Processing, A Wiley-Interscience Publications, John Willey & Sons, New York.

Rosenqvist, T., (1974), , Principles of Extractive Metallurgy, Materials Science and Engineering Series, Mc-Graw Hill.

Searle, A.B. and Grimshaw, R.W., (1960), The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials, Ernest Benn Ltd., London.

Shroeder, H.,(1968), Mineral Facts and Problems

Siddiqui, M.K.H.,(1971), "DTA in The Characterization of Adsorbent Clays", Thermal Analysis, Vol.3, Proceedings Third ICTA Davos, pp.649.

Smale, D., (1973), "Silcretes and Associated Silica Diagenesis In Southern Africa and Australia", J. of Sedimentary Petrology, Vol. 43, No. 4, pp. 1077-1089.

Smith, J.W., (1971), "Thermal Analysis in Earth Science", Thermal Analysis, Vol.3, Proceedings Third ICTA Davos, pp.605.

Smykatz, W.K., (1974), Mineral and Rock. Differential Thermal Analysis, Application and Results in Mineralogy, Spring-Verlag Berlin, New York, Vol.11.

Sohn, H.Y., (1979), Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum Press, New York.

Tazaki, K.,(1992), "Structural Water in Volcanic Glass", Clays and Clay Minerals, Volo.:40, No.:1, pp:122-127.

Vasconcelos, P.V., (1998), "Processing of Diatomite from Aqueous Colloidal Suspensions: Slip Casting", British Ceramic Transaction, Vol. 97, No. 1, pp. 24-28.

Wadsworth, M.E.,(1979), Rate Processes of Extractive Metallurgy, Plenum Press, New York.

WHO (World Health Organization), (1987), IARC Monographs On the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans; Silica and Some Silicates, V.42, Lyon, France.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	10.08.1968	
Doğum yeri	Ünye	
Lisans	1988-1992	İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fak. Metalurji Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1993-1995	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Programı
Doktora	1995-1999	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enst. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programı
Çalıştığı kurum	1994-Devam ediyor	SAÜ Teknik Eğitim Fak. Araştırma Görevlisi

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**