

## ADAPAZARI SERDİVAN YÖRESİ KİL MINERALİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİ

Ahmet Alp ve H. Özkan Toplan

**Özet-** Bu çalışmanın amacı, Adapazarının Serdivan bölgesinden elde edilen kil mineralinin termal özelliklerini araştırmaktır. Serdivan yöresi kili asıl olarak kalsit ve kuvars içermekte olup az miktarlarda montmorillonit ve muskovit bulundurmaktadır. Kil mineralinin termal analizinde en büyük ağırlık kaybı, 800°C nin üzerindeki endotermik bir reaksiyon sonucu meydana geldiği tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kil, TG, DTG, DTA

**Abstract-** The aim of this study is to investigate the thermal properties of clay mineral obtained from Serdivan region in Adapazarı. It consists of calcit and quartz dominantly, also muskovite and montmorillonite in small quantities. In thermal analysis of the clay mineral, it is determined that the largest weight loss is due to an endothermic reaction over 800°C.

**Keywords:** Clay, TG, DTG, DTA

### I. GİRİŞ

Killer çok ince taneli, alüminyum içeriği yüksek, amorf yada plastik özellikte olabilen, bünyelerinde kaolin, halloysit, illit ve montmorillonit bulundurabilen minerallerdir [1]. Primer minerallerden olan kuarz, feldspat ve mika volkanik kayaların parçalanması ile oluşur. Artık killer primer minerallerle sedimenter killerden daha fazla birleşmeye eğilimlidir. Kuarz, artık killerde doğal olarak, sedimenter killerde ise nadiren bulunmakta olup, kilin en doğal ve hava şartlarında dahi kolayca parçalanmış mineralidir. Dolomit, kalsit ve gips'in yanında bir miktar organik maddeler de bulunabilir [2]. Fiziksel özelliklerine bağlı olarak killeri kalp kili, tuğla kili, şişe-pota kili, ateşe dayanıklı kil vb.

H.Ö.Toplan, Dept. of Metallurgy and Material Engineering, Sakarya University, Adapazarı, Turkey, toplano@sakarya.edu.tr  
A.Alp, Dept. of Metallurgy and Material Engineering, Sakarya University, Adapazarı, Turkey, alp@sakarya.edu.tr

şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Seramik, döküm, inşaat, refrakter, kimya, kağıt, boya, plastik, arıtma, tekstil, tarım, tıp ve eczacılık gibi çok çeşitli endüstri dallarında kullanım alanı bulan killer, ana bileşenler olarak SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, az miktarda da Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O vb. içerebilirler [1]. Saf kil refrakter özellik gösterir. Safsızlıklar, kil partiküllerini birleştirerek cam yapısına benzer bir bağ oluşturarak ısıya dayanıklı bir kütle meydana getirirler [2]. Refrakterlik kilin kompozisyonu, plastikliği ve camlaşma özelliği ile ilgilidir. Bu tür killerin yoğunluğu 2,6-2,65 olup, genel bileşimi ise % 45-75 SiO<sub>2</sub>, % 20-40 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, maksimum % 5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 2 kadar TiO<sub>2</sub>, alkali ve toprak alkali içeriği % 4 ve % 8-15 kızdırma kaybı şeklindedir [3]. Birçok farklı kil minerallerinin ortalama analiz değeri % 56-60 SiO<sub>2</sub>, % 25-36 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0,8-3,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0,1-0,36 CaO, % 0,22-0,61 MgO, % 0,32-0,54 Na<sub>2</sub>O ve % 9-12 kızdırma kaybı şeklindedir [1].

Çeşitli mineral ve cevherlerin kompozisyonunun belirlenebilmesi, analizinin yapılabilmesi, çeşitli termal prosesleri içeren analiz yöntemlerinin kullanılması ve geliştirilmesi ile mümkün olmaktadır [4]. Termal analizin esası, sıcaklık değişmesine karşı bir katı maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Bütün termal analiz yöntemlerinin çıktısını etkileyen iki değişkenden biri atmosfer diğeri ise termal değişimdir. Cihazların alçak veya yüksek basınç, inert veya reaktif atmosfer şartlarını işleme bağlı olarak sağlayabilmesi gereklidir [5].

Bir maddede sıcaklık etkisi ile oluşan bir veya birkaç gazın dışarıya çıkması veya bağlanması, yani ağırlık kaybı veya artışı ile kendini gösteren bir veya birkaç reaksiyonun, ısıtılan numunenin özel bir terazide sürekli olarak tartılması yardımıyla incelenmesi hadisesine "Termogravimetrik analiz (TG)" denir. Bu işlemi yapan cihazlara da "Termobalans" denilmektedir [4]. Bu işlem statik ve dinamik olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Statik metotta, belirli miktarlarda alınan numuneler tespit edilmiş sıcaklıklarda sabit tartıma gelinceye

kadar ısıtılıp tartılmaktadır. Bu ağırlık değişimleri zamana bağlı olarak verilmektedir. Dinamik metotta ise, belirli miktardaki maddede, belirli oranda artan (tercihen doğrusal) sıcaklık etkisiyle meydana gelen ağırlık değişimleri sürekli kaydedilmektedir [6].

Diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi ile katı veya sıvı bir numunenin ısıtılması yada soğutulması sırasında enerjideki bir değişimi içeren prosesler ile tüm reaksiyonlar incelenebilir. DTA ile analiz, deney maddesi ile standart inert bir maddenin ( $Al_2O_3$ ) ısıtılması sırasında aralarındaki ısı farklılığının doğurduğu termo-elektrik akımın değerlendirilmesi sonucu T ve  $\Delta T$  arasında bir grafik çizilmesi esasına dayanmaktadır [7].

Derivatografi (DTG) reaksiyonların başlangıç ve bitiş noktalarını çok daha doğru bir şekilde göstermektedir. Bu metotta, incelenen numunenin asılı olduğu sisteme, hassas şekilde bağlı bir magnet bulunmaktadır. Bu magnet bir bobinle çevrili olup, sistem hareket ettiği zaman magnetin hareket hızına bağlı olarak bir indüksiyon akımı meydana gelmektedir. Bu akım bir kaydedici yardımıyla eğri haline getirilmektedir. Kantitatif tayinler DTG destekli TG eğrisi üzerinden yapılmaktadır [4].

## II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### II.1. Numunelerin temini ve hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan kil numunesi Adapazarının Serdivan bölgesinden temin edilmiştir. Kurutulan numuneler diskli öğütücüde öğütülerek 38, 53 ve

100  $\mu m$ 'luk eleklerden elenmiştir. Böylece -38, -53+38 ve -100+53  $\mu m$  tane boyut aralığına sahip 3 farklı numune elde edilmiştir.

### II.2. X-ışını analiz çalışması

X-ışını çalışması Anadolu Üniversitesinin Seramik Araştırma Merkezi laboratuvarlarındaki Rigaku marka cihazda gerçekleştirilerek, -53+38  $\mu m$  boyutlarındaki numunenin kalitatif analizi temin edilmiştir.

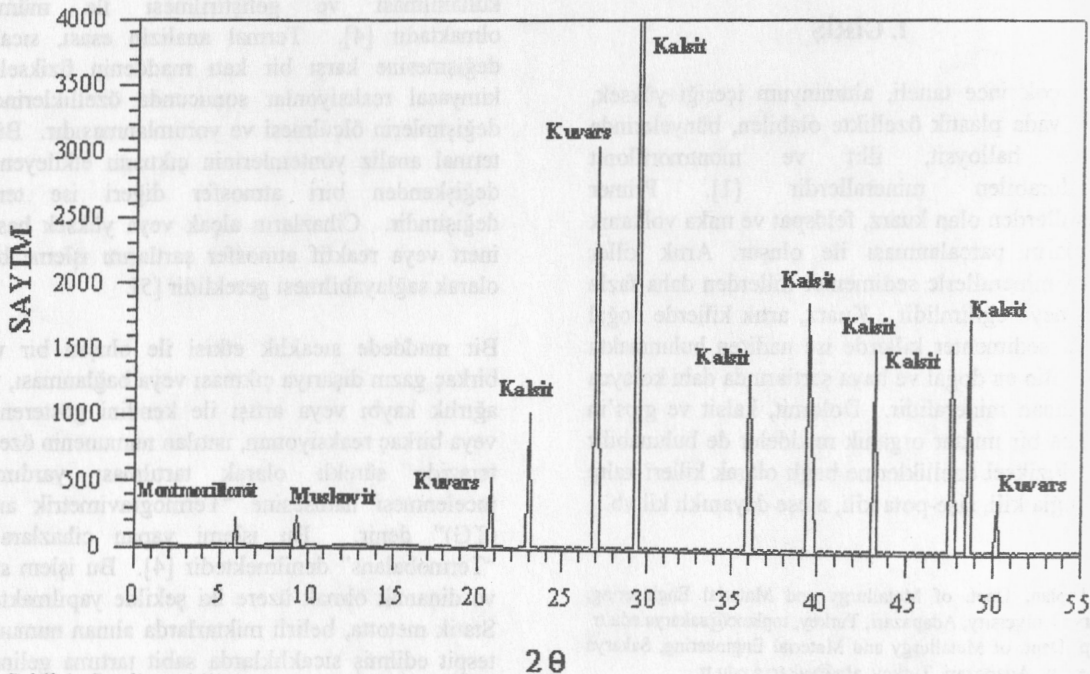
### II.3. Termal analiz çalışmaları

Termal analiz çalışmaları dinamik metotta daha önce belirtilen üç farklı tane boyutundaki numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Dinamik termal analiz çalışmaları, diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetrik analiz (TG) ve derivatografik termogravimetrik analiz (DTG) eğrilerini aynı anda verebilen bir termogram cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar 25-1200  $^{\circ}C$  aralığında, açık atmosferde yapılmış olup, referans olarak  $Al_2O_3$  kullanılmıştır.

## III. BULGULAR VE TARTIŞMA

### III.1. X-ışını analiz çalışması

-58+38  $\mu m$ 'luk numunenin X-ışını analizi sonucunda elde edilen difraktogram aşağıda Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'den görüldüğü gibi yapılan X-ışını analizi sonucunda numunenin temel olarak kalsit ve kuvars, bununla birlikte çok az miktarlarda da muskovit ve montmorillonit içerdiği tespit edilmiştir



Şekil 1. Serdivan kilinin X-ışını diyagramı

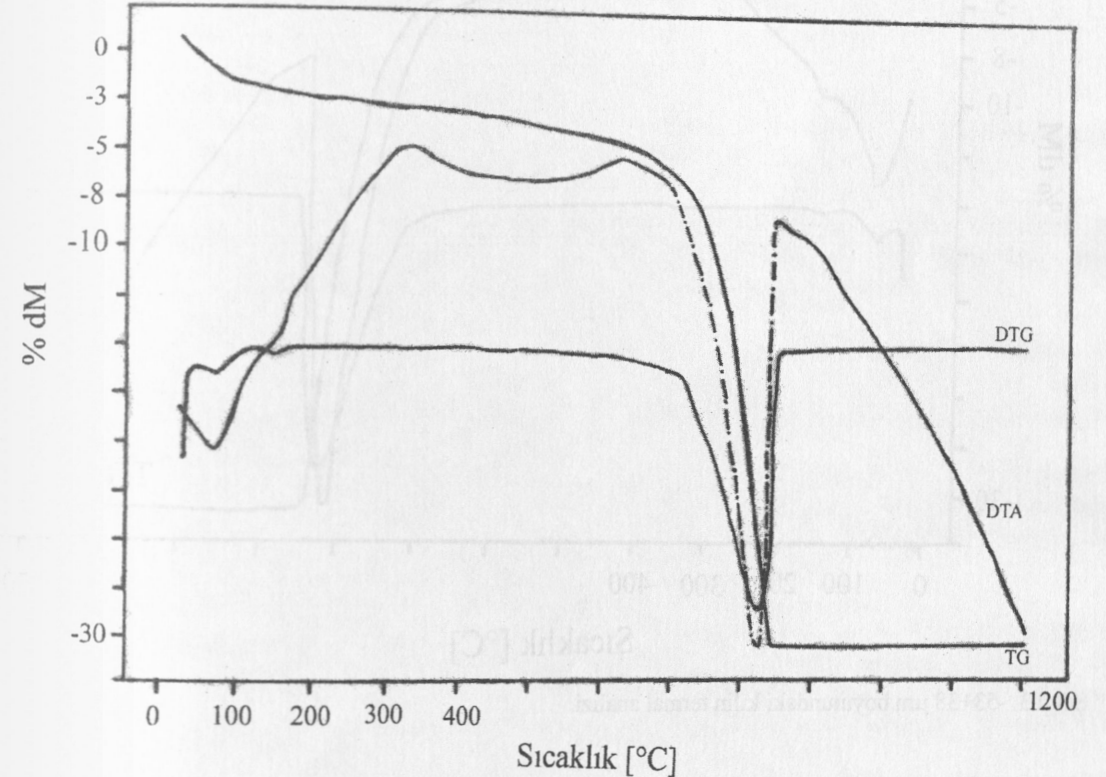
## III.2. Termal analiz çalışmaları

-100+53  $\mu m$  tane boyut aralığına sahip numunenin termal eğrilerini (TG, DTG ve DTA) gösteren grafik Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2'den görüldüğü gibi toplam ağırlık kaybı %31,22 olarak gerçekleşmiştir. DTA eğrisinden görüldüğü kadarıyla bu ağırlık kaybının asıl dört adımda meydana geldiği anlaşılmaktadır. İlk termal etki 71,7  $^{\circ}C$ 'de oluşan endotermik pik sonucu meydana gelmekte olup, numunedeki muskovitin suyunun çıkışını simgelemektedir[8]. TG eğrisinde yaklaşık 100  $^{\circ}C$ 'ye kadar süren termal etki numunede % 2,26'lık bir ağırlık kaybı meydana getirmiştir. İkinci adımda numunede % 0,58'lik bir ağırlık azalmasının meydana geldiği TG eğrisinden anlaşılmaktadır. Bu olay DTA'da 147,9  $^{\circ}C$ 'de maksimum vermiştir. DTG'de ise 103,2-165,6  $^{\circ}C$ 'ler arasında görülen hadisenin montmorillonite bağlı suyun çıkışından kaynaklandığını göstermektedir. Bu mineralin suyunu 100-250  $^{\circ}C$ 'ler arasında endotermik etki sonucu kaybettiği belirtilmektedir[9]. Şekil 1'de verilen X-ışını grafiği numunede az miktarda montmorillonitin

olduğunu doğrulamaktadır. DTG eğrisinde görülmemesine rağmen, DTA'da 329,6-631,3  $^{\circ}C$ 'ler arasında meydana gelen yayvan bir endotermik pikin montmorillonitin dehidratasyonundan kaynaklandığı ortaya çıkmaktadır. Montmorillonitin 700  $^{\circ}C$  civarında dehidratasyonu sonucu geniş endotermik bir pikin oluşacağı belirtilmiştir [8]. Burada daha düşük sıcaklıkta çıkması, numunedeki oranının az olduğundanır. Montmorillonitin dehidratasyonu numunede % 2,44'lük bir ağırlık kaybı meydana getirmekte olup, toplam kaybın % 7,82'sine tekabül etmektedir.

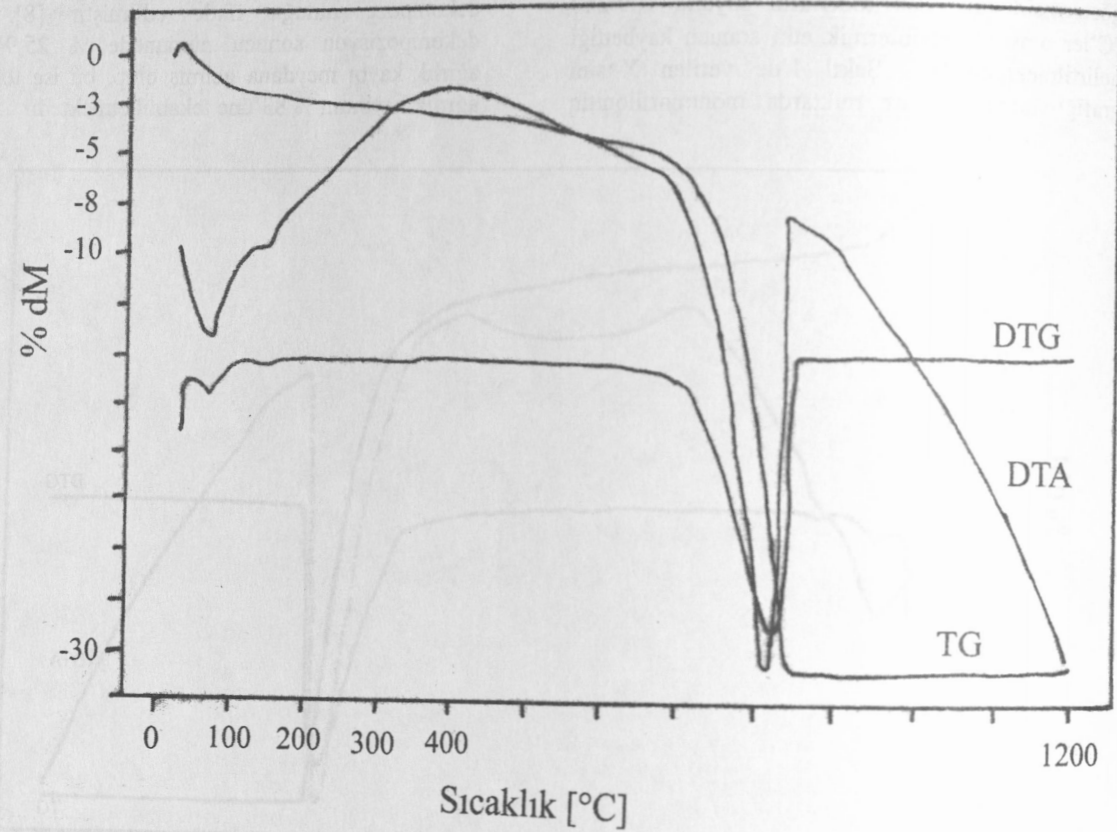
DTA eğrisinde 826,2  $^{\circ}C$ 'de görülen büyük endotermik pik, numunede varlığı X-ışını eğrisinde de görülen kalsitin ve muskovitin dekompozisyonu sonucu açığa çıkmıştır. Kalsitin 930-940  $^{\circ}C$ 'lerde maksimum verdiği, ancak karışımdaki oranı az ise endotermik pikin 800  $^{\circ}C$ 'lerde oluşacağı bildirilmiştir [9]. Muskovitin ise 887  $^{\circ}C$  civarında dekompoze olduğu ifade edilmiştir [8]. Bu dekompozisyon sonucu numunede % 25,94'lük ağırlık kaybı meydana gelmiş olup, bu ise toplam ağırlık kaybının % 83'üne tekabül etmektedir



Şekil 2. -100+53  $\mu m$  tane boyutundaki kilin termal analizi.



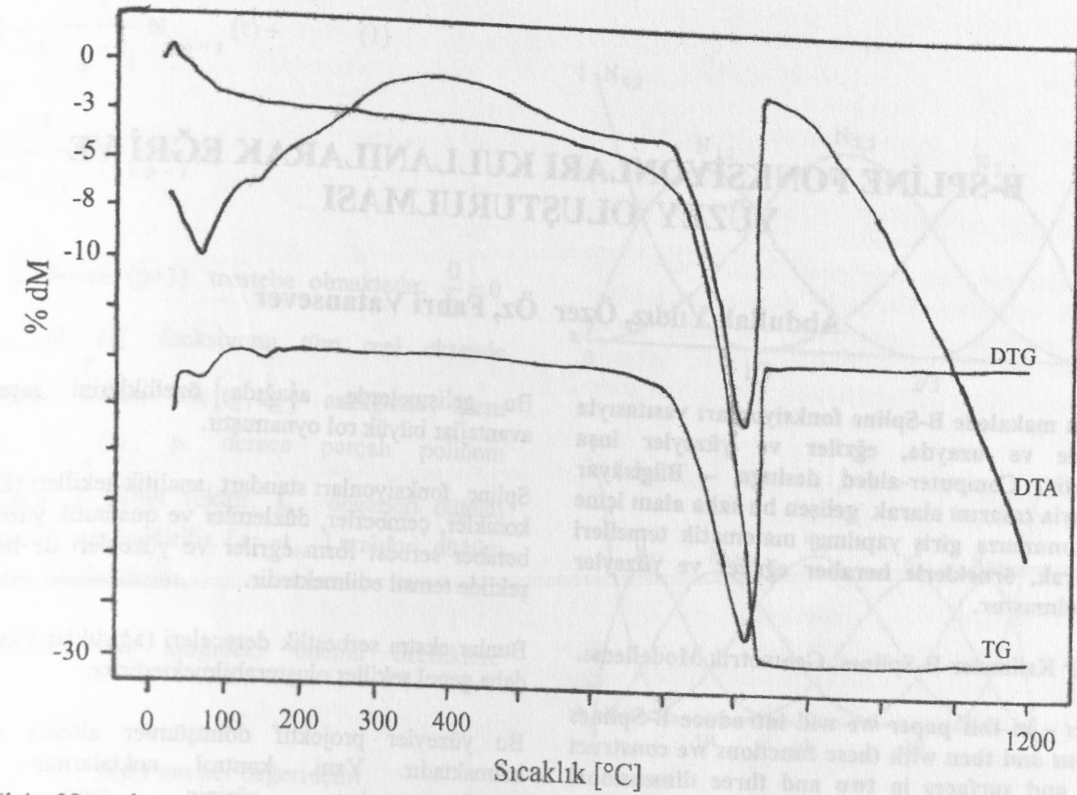
-53+38 µm boyutundaki numunenin termal eğrileri (TG, DTG ve DTA) aşağıda Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'den görüldüğü gibi toplam ağırlık kaybı % 30,21 olarak gerçekleşmiştir. DTA eğrisinde 71,5 °C'de görülen endotermik pik muskovitin suyunun çıkışına ait olup, numunede % 2,46'lık bir ağırlık kaybına neden olmuştur. DTA eğrisinde 148,6 °C'de oluşan ve numunede % 0,53'lük ağırlık kaybına neden olan ikinci endotermik pik, numunede varlığı Şekil 1'deki X-ışını analizinde de açıkça görülen montmorillonitin suyunun çıkışından ileri gelmiştir. TG eğrisinde 246,9 °C'den başlayıp 636,3 °C'ye kadar süren, önce yavaş sonra hızlı seyreden belirgin bir ağırlık kaybı sonucu numunede % 1,54'lük azalma meydana gelmiştir. Bu kayıp DTA eğrisinde çok net olmamakla birlikte 400-650 °C'ler arasında geniş yayvan bir endotermik pik şeklinde gözükmemektedir. Hadisenin montmorillonitin dehidratasyonundan ileri geldiği



Şekil 3. -53+38 µm boyutundaki kilin termal analizi.

ifade edilmektedir [8]. TG eğrisinde en büyük kayba (% 22,69) tekabül eden, DTA eğrisinde 823,8 °C'de maksimum veren endotermik pik, kalsit ve muskovitin dekompozisyonundan kaynaklanmıştır.

38 µm elek altı boyutuna sahip numunenin termal eğrileri Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4'den görüldüğü gibi % 30,65'lik toplam ağırlık kaybı daha önceki örneklerdeki gibi dört adımda meydana gelmektedir. DTA'daki piklerin ilki tane boyutunun küçülmesinden dolayı azalarak 65,7 °C'de gözükmiştir. DTA eğrisinde 148,2 °C'deki pik montmorillonitin suyunun çıkışından, 426-692 °C'ler arasındaki yayvan endotermik pik ise montmorillonitin kristal yapısındaki hidratların dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır [9]. Kalsitin ve muskovitin dekompozisyonu ise 814,7 °C'de maksimum veren bir endotermik pik sonucu oluşmuştur.



Şekil 4. -38 µm boyutundaki kilin termal analizi.

#### IV. SONUÇLAR

- 1- Serdivan yöresi kil asıl kalsit ve kuvarsit, az miktarda da muskovit ve montmorillonit içermektedir.
- 2- En çok ağırlık kaybı % 31,22 ile -100+53 µm'luk numunede meydana gelmiştir.
- 3- Tane boyutu küçüldükçe numunenin bileşimindeki montmorillonit ve muskovite bağlı suyun çıkışı temsil eden pik sıcaklığı ile kalsitin ve muskovitin dekompozisyonunu simgeleyen pik sıcaklığı düşmektedir.
- 4- Ağırlık kaybının çok büyük bir kısmının DTA'da 800 °C'nin üzerinde meydana gelen büyük bir endotermik reaksiyon sonucu oluştuğu tespit edilmiştir.

#### KAYNAKLAR

- [1].Kırıkoğlu, M.S., 1990, Endüstriyel Hammaddeler, İTÜ Matbaası, Sayı:1418.
- [2].Şenel, Ş., 1987, Killerin Kimyasal Analizine Katkıları, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

[3].Nandi, D.N., 1987, Handbook on Refractories, Mc-GrawHill Company, New-Delhi.

[4].Alp, A., Yıldız, K., Aydın, A.O., 1997, Termal analiz yöntemleri ve uygulamaları, Metalurji Dergisi, Cilt:21, Sayı:108, 11-17.

[5].Alp, A., 1999, Zonguldak boksitinin termal özelliklerine tane boyutunun etkisi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü dergisi, Cilt:3, Sayı:2, 27-36.

[6].Alp, A., Aydın, A.O., 1997a, Muğla-Milas diasporitik boksitlerin termal özelliklerinin incelenmesi, SAÜ Fen-Edebiyat Dergisi, Sayı:1, Seri:A-B, 202-210.

[7].Alp, A., Goral, M.S., Yıldız, K., Aydın, A.O., 2000, Seydişehir kırmızı çamurunun termal özelliklerine soda katkısının etkisi, 10.Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Cilt:3,1513-1520.

[8].Symkatz-Kloss, W., 1974, Differential Thermal Analysis, Germany.

[9].Todor, D.N., 1976, Thermal Analysis of Minerals, Abacus Pres, Romania.