



**T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU**

**PROJE ADI
İNHİSAR-YAKACIK-ÇALTI-KÜRE (SÖĞÜT-BİLECİK)
BÖLGESİ KAOLİNİNİN MEKANİK AKTİVASYONU**

**PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ: Dr. Öğr. Üyesi Meryem GÖKTAŞ
PROJE NOSU: 2021-01.BŞEÜ.11-05**

**ARAŞTIRMACILAR:
1- Doç. Dr. Ferda MİNDİVAN**

Proje Sözleşmesi BAŞLAMA TARİHİ: 24.09.2021

Proje Sözleşmesi BİTİŞ TARİHİ: 23.09.2022

**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
BİLECİK, 2022**

İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) Bölgesi Kaolininin Mekanik

Aktivasyonu

ÖZET

Bu çalışmada; İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) Bölgesi Kaolin cevheri üzerine mekanik aktivasyonun etkileri incelenmiştir. 10µm tane boyuna sahip örnekler, 400 dev./dk. hızında gezegensel hareketli bilyalı değirmende (Planetary Ball Mill), çeşitli katı/bilya oranlarında (1/10, 1/20, 1/30) ve çeşitli sürelerde (0, 15, 30, 45, 60 dk.) aktive edilmiştir. Mekanik aktive edilen örneklerin yapısal özellikleri üzerine mekanik aktivasyonun etkisi, aktive edilmemiş örnek ile karşılaştırılarak incelenmiştir.

Mekanik aktive edilmemiş örneklerin XRF analiz sonuçlarından en yüksek kimyasal bileşiminin (% oksit) ağırlıkça % 72,64 SiO₂ ve % 17,02 Al₂O₃ içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. XRD analiz sonuçlarında aktivasyondan sonra piklerin şiddetlerinde önemli miktarlarda azalmalar kaydedilmiştir. SEM-EDS analiz sonuçları, aktive edilmemiş kaolinde küçük boyutlu tanelerin daha büyük taneler arasında yığıldığını göstermiştir. 45 dk. süre ile aktive edilmiş kaolin örneklerinde mikron boyutlu tanelere rastlanırken, 60 dk. süre ile aktive edilmiş kaolin örneklerinde ise kaolinin yanında aglomera olmuş tanelere de rastlanmıştır. Tane boyu analiz sonuçları ve BET analiz sonuçlarından, kaolinin spesifik yüzey alanının öğütme süresi arttıkça arttığı görülmüştür. Ancak, 45 dk. öğütme süresinin üzerinde (60 dk.) yüzey alanı değerlerinde meydana gelen düşmelerin (1/30 katı/bilya oranında 60 dk. süre ile mekanik aktive edilmiş kaolin de 6,2164 m²/g) taneler arasında meydana gelen aglomerasyondan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. TGA-DSC analiz sonuçlarında ise mekanik aktive edilmiş örneklerde kütle kaybının daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiğini görülmüştür.

Tüm analiz sonuçları incelendiğinde; öğütme süresinin, katı/bilya oranından daha etkili olduğu tespit edilmiş ve katı/bilya oranının 1/30 ve öğütme süresinin 45 dk. olduğu koşullarda mekanik aktivasyon işleminin daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kaolin, Mekanik Aktivasyon, Karakterizasyon.

Mechanical Activation of Kaolin in İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) Region

ABSTRACT

In this study; the effects of mechanical activation on Kaolin of İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) Region were investigated. Samples of 10 μ m grain size were activated in a planetary ball mill at 400 rpm at various solid/ball ratios (1/10, 1/20, 1/30) and various times(0, 15, 30, 45 , 60 min.). The effect of mechanical activation on the structural properties of the mechanically activated samples produced has been compared with the unactivated sample.

According to the XRF analysis results of the mechanically unactivated samples, it was determined that the highest chemical composition (% oxide) was 72,64% SiO₂ and 17.02% Al₂O₃ by weight. The XRD analysis results showed that significant decreases in the intensity of the peaks after activation. The results of SEM-EDS analysis showed that in unactivated kaolin, micro-size grains were agglomerated between larger grains. Although micron-sized grains were encountered in kaolin samples activated for 45 min., agglomerated grains were also found in addition to kaolin in activated kaolin samples for 60 min. The results of particle size analysis and BET analysis, it was seen that the specific surface area of kaolin increased as the grinding time increased. However, the decreases in surface area values above the 45 min. grinding time (60 min.) was due to the agglomeration that occurs between the grains (1/30 solid/ball ratio, 6,2164 m²/g in mechanically activated kaolin for 60 min.). In the TGA-DSC analysis results, it was observed that the mass loss in mechanically activated samples occurred at lower temperatures.

All analysis results were examined and It was determined that the grinding time was more effective than the solid/ball ratio. It was concluded that the mechanical activation process of kaolin was more successful under the conditions 1/30 of solid/ball ratio and 45 min. of grinding time.

Keywords: Kaolin, Mechanical Activation, Characterization.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
1. GİRİŞ.....	1
2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	2
2.1. Katı Bilya Oranı ve Sürenin Mekanik Aktivasyona Etkisi	2
2.2. Karakterizasyon Yöntemleri.....	4
3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	5
3.1. XRF Analizi ve Sonuçları	5
3.2. XRD Analizi ve Sonuçları.....	7
3.3. SEM-EDS Analizi ve Sonuçları	10
3.4. Tane Boyu Analizi ve Sonuçları	14
3.5. BET Yüzey Alanı Analizi ve Sonuçları	17
3.6. TGA-DSC (Termogravimetrik) Analizi ve Sonuçları.....	20
4. SONUÇLAR.....	25
KAYNAKLAR	27
EKLER.....	30

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Gezegenel değirmen, havan ve bilyaların fotoğrafları.....	3
Şekil 2.2. Deneysel yöntemlerin akım şeması.....	3
Şekil 3.1. İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) SKO örneğine ait yığışlımı elek altı eğrisi.....	6
Şekil 3.2. SKO örneğine ait XRD analiz sonuçları	7
Şekil 3.3. (a)SKO, 1-10-15, 1-10-30, 1-10-45, 1-10-60, (b) SKO, 1-20-15, 1-20-30, 1-20-45,1-10-60, (c) SKO, 1-30-15, 1-30-30, 1-30-45.1-10-60 örneklerine ait XRD analiz sonuçları.....	8
Şekil 3.4. SKO örneğine ait SEM-EDS analiz sonuçları.....	11
Şekil 3.5. 1-10-15, 1-10-30, 1-10-45, 1-10-60, 1-20-15, 1-20-30, 1-20-45,1-20-60, 1-30-15, 1-30-30, 1-30-45, 1-30-60 kodlu örneklere ait SEM analiz sonuçları (1.00 KX).....	12
Şekil 3.6. 1-20-30 kodlu örneğe ait O, Si, Al, K ve Fe elementlerinin dağılımını gösteren EDS elementel haritalama analizi	13
Şekil 3.7. 1-30-60 örneğine ait SEM-EDS analiz sonuçları	14
Şekil 3.8. SKO örneğine ait tane boyutu analizi.....	15
Şekil 3.9. 1-30-60 kodlu mekanik aktive edilmiş kaolinin tane boyutu analizi.....	15
Şekil 3.10. Farklı katı/bilya oranlarında a)1/10, b)1/20 ve c)1/30 ve farklı sürelerde (15, 30, 45, 60 dk.) mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri üzerine öğütme süresinin etkisi.....	16
Şekil 3.11. Farklı katı/bilya oranlarında (1/10, 1/20 ve 1/30) ve farklı sürelerde (15, 30, 45, 60 dk.) mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait BET yüzey alanı üzerine öğütme süresinin etkisi.....	18
Şekil 3.12. SKO örneğine ait a) N_2 adsorpsiyon izoterm eğrisi ve b) BET spesifik yüzey alanı.....	19
Şekil 3.13. 1-10-45 örneğine ait a) N_2 adsorpsiyon izoterm eğrisi ve b) BET spesifik yüzey alanı.....	19
Şekil 3.14. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait TGA Analizi.....	23

Şekil 3.15. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait TGA verilerinin karşılaştırılması.....	24
Şekil 3.16. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait DSC verilerinin karşılaştırılması.....	25

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Mekanik aktive edilmemiş ve edilmiş örneklerin oranları ve kodları	4
Çizelge 3.1. İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) SKO örneğine ait majör oksit bileşenlerinin kimyasal analiz sonuçları.....	5
Çizelge 3.2. İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) SKO örneğine ait fiziksel analiz sonuçları.....	6
Çizelge 3.3. Öğütülmüş cevherdeki kaolinit (K) mineralinin amorflaşma dereceleri.....	10
Çizelge 3.4. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri.....	15
Çizelge 3.5. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait BET analiz sonuçları.....	18
Çizelge 3.6. SKO, 1-10-45,1-10-60 örneklerine ait BET spesifik yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin karşılaştırılması.....	20

1. GİRİŞ

Kil mineralleri yaşantımızın jeoloji, tarım, inşaat, mühendislik, proses endüstrisi ve çevresel uygulamalar gibi birçok alanın da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak; plastik, sondaj sıvıları, dökümhane bağları, kimyasal taşıyıcılar, sıvı bariyerler, renk giderimi, kataliz uygulamaları ve seramik sektöründe de kullanılmaktadırlar. Bu nedenle geleneksel uygulamaları oldukça fazladır. En önemli kil minerallerinden biri olan kaolin ise; kağıt, boya, kaplama, kozmetik, kimya, tarım, beton gibi çeşitli alanlarda yaygın kullanılmasının yanı sıra özellikle seramik sanayisinde ki uygulama alanları nedeniyle ilgi çeken killerden biridir. Bu uygulamaların birçoğunda, yüksek saflıkta, ince parçacık boyutu ve dağılımına sahip, daha beyaz ve parlak renkli, modifiye edilmiş yüzey kimyasına sahip, fiziksel ve kimyasal modifikasyonlarla elde edilmiş killer kullanılmaktadır. Bu nedenle seramik sanayinde ham kaolinin işlenmesi son yıllarda üzerinde çalışılan önemli konulardan biridir [1, 2].

Mekanik aktivasyon ise öğütme sırasında katıların fizikokimyasal değişiklikleri nedeniyle reaktivitelerinde ki değişimi yorumlanmakta ve yeni malzeme eldesin de daha yeşil süreçlerin gelişimi için tercih edilen yöntemlerden biridir [3-8]. Seramik hammaddelerinin hazırlanmasında kilit rol oynayan kaolinin mekanik aktivasyonu ile parçacık boyutunun küçültülmesi ve böylece sinterleme sürecinde sıcaklığın düşürülmesi sağlanır. Öğütme, parçacık özellikleri (morfoloji, parçacık boyutu dağılımı ve yüzey alanı lm (BET)), yapı (kristal boyutu) ve yüzey yükü (zeta potansiyeli) açısından zamana bağlı fizikokimyasal değişikliklere neden olmaktadır [9]. Bunun yanında, daha uzun öğütme süresi, dehidroksilasyon işleminin aktivasyon enerjisini azaltır ve böylece süreç daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir [10, 11]. Öğütme süresinin değişimi yapıdaki davranış üzerinde etkiye neden olmaktadır.

Son olarak, mekanik aktivasyon yöntemi, aynı zamanda çevreci bir yaklaşım olup kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında üstünlük sağlamaktadır [9].

Bu amaçla, proje kapsamında Bilecik İli, Söğüt İlçesi, Has zelik Madencilik San. ve Tic. Ltd. şti'den temin edilen 10µm tane boyutu altına öğütülmüş kaolin cevheri üzerine mekanik aktivasyonun etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Mekanik aktive edilen kaolin cevherinin mekanik aktivasyon etkisi ile yapısal özelliklerinin geliştirmesi üzerinde durulmuştur.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

Proje kapsamında belirtilen amaçların gerçekleştirilebilmesi için proje süresince, literatür sürekli olarak incelenmeye devam edilmiş, optimum koşulların belirlenmesi ve kaolinin mekanik aktivasyonunun gerçekleştirilmesi için seri deneyler ve analizler yapılmıştır.

Projenin ilk üç ayında literatür taraması yapılarak, kaolinin mekanik aktivasyon ile ilgili güncel veriler tekrar araştırılmıştır. Dördüncü ay itibariyle deney koşullarının belirlenmesi ve kaolinin mekanik aktivasyonunun gerçekleştirilmesi amacıyla aşağıda detayları verilen çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, öncelikle ham kaolinin mekanik aktivasyonu için gezegensel değirmende farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde öğütme işlemleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen örneklerin yapısal özellikleri üzerinde mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır.

2.1. Katı Bilya Oranı ve Sürenin Mekanik Aktivasyona Etkisi

Proje kapsamında, öncelikle kaolin mineralinin mekanik aktivasyonu için Bilecik İli, Söğüt İlçesi, Has Özçelik Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şti'den temin edilen 10µm tane boyutu altına öğütülmüş kaolin cevherinin gezegensel hareketli bilyalı değirmende (Planetary Ball Mill) 400 dev./dk. hızında, çeşitli katı/bilya oranlarında (1/10, 1/20, 1/30) ve çeşitli sürelerde (0, 15, 30, 45, 60 dk.) kuru öğütme işlemi yapılmıştır. Mekanik aktivasyon yöntemi [12, 13] kullanılarak, kaolin mineralinin yapısında amorflaşma sağlanmıştır [14]. Bütün örnekler hassas terazi kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 2.1.'de mekanik aktivasyon işlemlerinin gerçekleştirildiği gezegensel hareketli bilyalı değirmen (Planetary Ball Mill), havan ve tungsten karbür bilyalara ait fotoğraflar verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan bilyalı değirmen (Planetary Ball Mill), Fritsch Pulverisette 5 Bilyalı Değirmen (İki Hazneli Değirmen) ve 80 ml 2 adet Tungsten Karbid Havan Bilecik İli, Söğüt İlçesi. Has Özçelik Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şti.'den temin edilmiştir. Mekanik aktivasyon deneylerinde kullanılan Fritsch Pulverisette 5 darbe/çarpışma kuvveti etkisi ile öğütme yapabilen ve öğütme bilya boyutu 0,5-40 mm, maksimum besleme boyutu 10 mm olan hem ıslak hem kuru

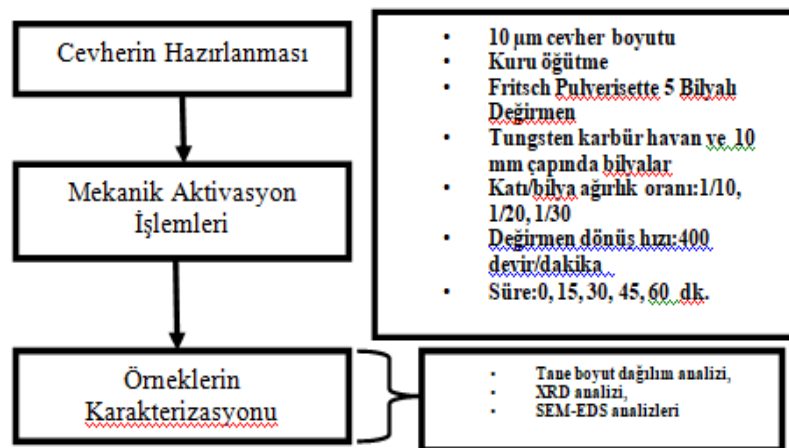
çalışabilen bilyalı bir değirmendir. İnilen son boyut $<1 \mu\text{m}$ olup 50-400 devir/dakika arasında çalışma hızına sahiptir.

Bu çalışmada, hem farklı katı/bilya oranlarında hem de çeşitli öğütme sürelerinde deneyler yapılmıştır. Elde edilen örneklerin yapısal özellikleri üzerinde mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır. Her bir katı/bilya oranının ve öğütme süresinin kaolin mineralinin mekanik aktivasyon sürecine nasıl etkilediği incelenmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.1. Gezegenel değirmen, havan ve bilyaların fotoğrafları

Farklı katı/bilya oranları kullanılarak hazırlanan örnekler 400 dev/dk hızında bilyalı değirmende mekanik aktivasyon işlemine tabii tutulmuşlardır. Farklı katı/bilya oranlarında (1/10, 1/20, 1/30) ve çeşitli sürelerde (0, 15, 30, 45, 60 dk.) kuru öğütme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Böylece hem farklı katı/bilya oranlarında (1/10, 1/20, 1/30) hem de farklı sürelerde mekanik aktivasyon deneyleri yapılarak bir dizi örnek hazırlanmış ve Şekil 2.2’de deneysel yöntemlere ait akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.2. Deneysel yöntemlerin akım şeması

Çizelge 2.1.'de deneysel işlemler sırasında elde edilen mekanik aktive edilmemiş ve edilmiş örneklerin deney koşulları (katı/ bilya oranı ve öğütme süresi) ve kodları verilmiştir.

Çizelge 2.1. Mekanik aktive edilmemiş ve edilmiş örneklerin oranları ve kodları

Örnek sayısı	Örnek kodları	Katı/bilya oranı (Ağırlıkça)	Öğütme süresi (dakika)
1	SKO	-	-
2	1-10-15	1/10	15
3	1-10-30	1/10	30
4	1-10-45	1/10	45
5	1-10-60	1/10	60
6	1-20-15	1/20	15
7	1-20-30	1/20	30
8	1-20-45	1/20	45
9	1-20-60	1/20	60
10	1-30-15	1/30	15
11	1-30-30	1/30	30
12	1-30-45	1/30	45
13	1-30-60	1/30	60

2.2. Karakterizasyon Yöntemleri

İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) öğütülmemiş (ham) kaolin (SKO) örneğine ait majör oksit bileşenlerini belirlemek için Has Özçelik Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şti'nin arge laboratuvarında ham örnekler üzerinde XRF analizi yapılmıştır. Deneysel sonucu elde edilen ve mekanik aktivasyona maruz kalan örneklerin, mekanik aktivasyon öncesi ve sonrası XRD, SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen mekanik aktive edilmemiş ve mekanik aktive edilmiş örnekler X-Işını Kırınımı (XRD, PAN analitik, 5–80° tarama aralığında ve 1°/dk'lık tarama hızında Emphyrean marka cihaz ile) $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.540590 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM analizi, yüzey özelliklerini incelemek için Zeiss Supra 40 VP marka taramalı taramalı elektron mikroskobu (SEM) 5 kV gerilimde gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon sonrasında elde edilen örneklerin karakterizasyonunun yapılabilmesi için Tane Boyu Dağılımı ve Çok Noktalı BET Yüzey Alanı analizleri yapılmıştır. Böylece, elde edilen sonuçlar ile ham kaolinin ve mekanik olarak aktive edilmiş kaolin örneklerinin yapılarında meydana gelen değişimler karşılaştırılmıştır.

Ayrıca, proje süresince sıcaklık değişmesine karşı örneklerin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda özelliklerindeki değişimlerin ölçülmesi ve yorumlanması amacıyla, ham kaolinin (mekanik aktive edilmemiş) ve mekanik olarak aktive edilmiş kaolin örneklerinin Termal analizleri (TGA-DSC) yapılmıştır.

3.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

3.1. XRF Analizi ve Sonuçları

Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2.'de sırasıyla çalışmada kullanılan İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) öğütülmemiş (aktive edilmemiş) kaolinine ait majör oksit bileşenlerine ait XRF analiz sonuçları verilmiştir. Elde edilen öğütülmemiş kaolin (SKO) örneğinin XRF analizlerine bakıldığında, ağırlıkça % 72,64 SiO₂ ve % 17,02 Al₂O₃, % 2,39 K₂O, % 1,70 Fe₂O₃, % 0,72 Na₂O, % 0,68 TiO₂, % 0,44 CaO ve % 0,35 MgO içeriğine sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 3.1.). Geri kalan ağırlıkça % değerleri ise ateşte kayıp oluşturduğu saptanmıştır. Mebrek ve ark. [2] kaolinin SiO₂ (silika) ve Al₂O₃ (alümina) olmak üzere iki ana kimyasal yapıdan oluştuğunu ve ateşte kayıp oranının mineralin bünyesinde bulunan suyun varlığından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Çizelge 3.1.'de verilen SKO örneğine ait XRF analiz sonuçlarından elde edilen % Al₂O₃ içeriği, seramik uygulamaları için uygun bir kil hammaddesi olduğunu göstermektedir. Çizelge 3.2.'de verilen tane boyu dağılım oranları incelendiğinde ise SKO örneğinin %32'sinin +1 mm, %25'inin +3 mm, %25'inin +6 mm tane boyutuna sahip olduğu görülmüştür.

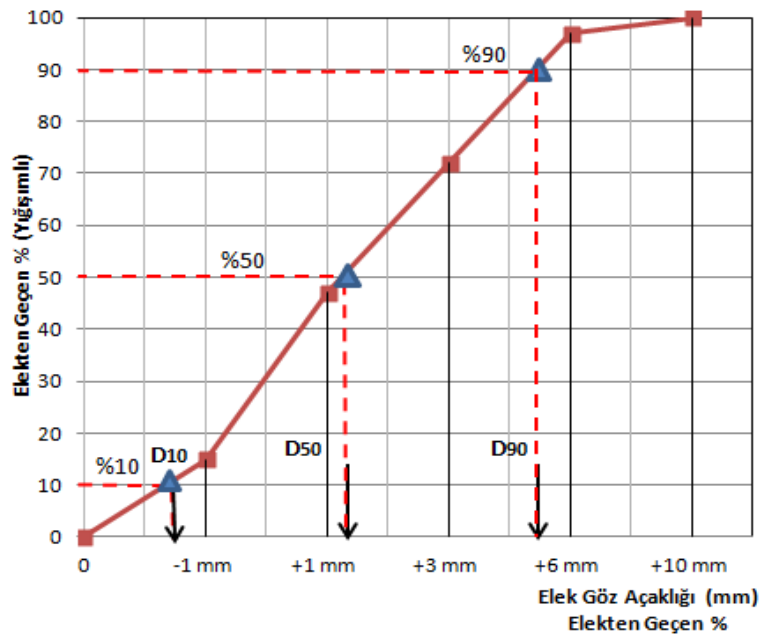
Çizelge 3.1. İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) SKO örneğine ait majör oksit bileşenlerinin kimyasal analiz sonuçları

Kimyasal Analiz	%
Na ₂ O	0.72
K ₂ O	2.39
MgO	0.35
CaO	0.44
Fe ₂ O ₃	1.70
TiO ₂	0.68
Al ₂ O ₃	17.02
SiO ₂	72.64
A.Z	4.06
Toplam	100

Çizelge 3.2. İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) SKO örneğine ait fiziksel analiz sonuçları

Tane Boyu Dağılımı	%
+10 mm	3
+6 mm	25
+3 mm	25
+1 mm	32
-1 mm	15
Nem	% 5-8

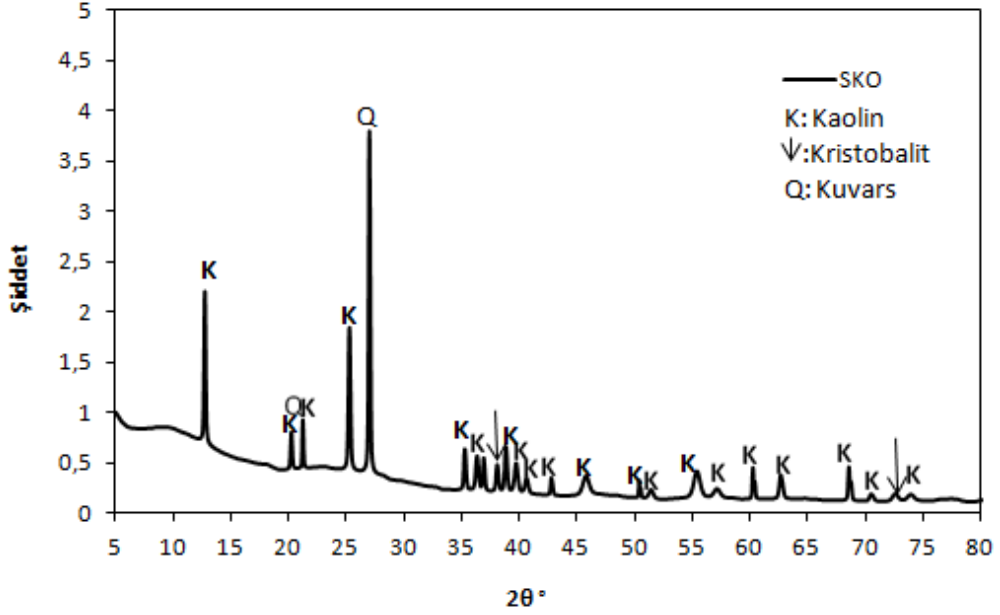
Kaolin örneklerinin tane boyu analizi ve elek fraksiyonlarının analizi, seramik üretimi için önemli özellikler içermektedir[15]. Bu nedenle Şekil 3.1.'de İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) SKO örneğine elek fraksiyon analizi yapılmış ve yığışimli elek altı eğrisi verilmiştir. Şekil 3.1 incelendiğinde %100'ü 10 mm altına öğütülmüş SKO örneğinin d_{90} , d_{50} (ortalama boyutu) ve d_{10} boyutuna denk gelen elek göz açıklığı değerleri belirlenmiş ve 6 mm'den küçük çaplı malzemelerin oranı % 97, 3mm'den küçük çaplı malzemelerin oranı % 72, +1 mm'den küçük çaplı malzemelerin oranı % 47, ve -1mm'den küçük çaplı malzemelerin oranı ise %15 olarak hesaplanmıştır. Bir kil minerali olan SKO örneğinin, fiziksel özellikleri dikkate alındığında 6 mm'nin altında daha küçük boyutlu fraksiyonlarda yoğunlaştığı görülmüştür [16].



Şekil 3.1. İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) SKO örneğine ait yığışimli elek altı eğrisi

3.2.XRD Analizi ve Sonuçları

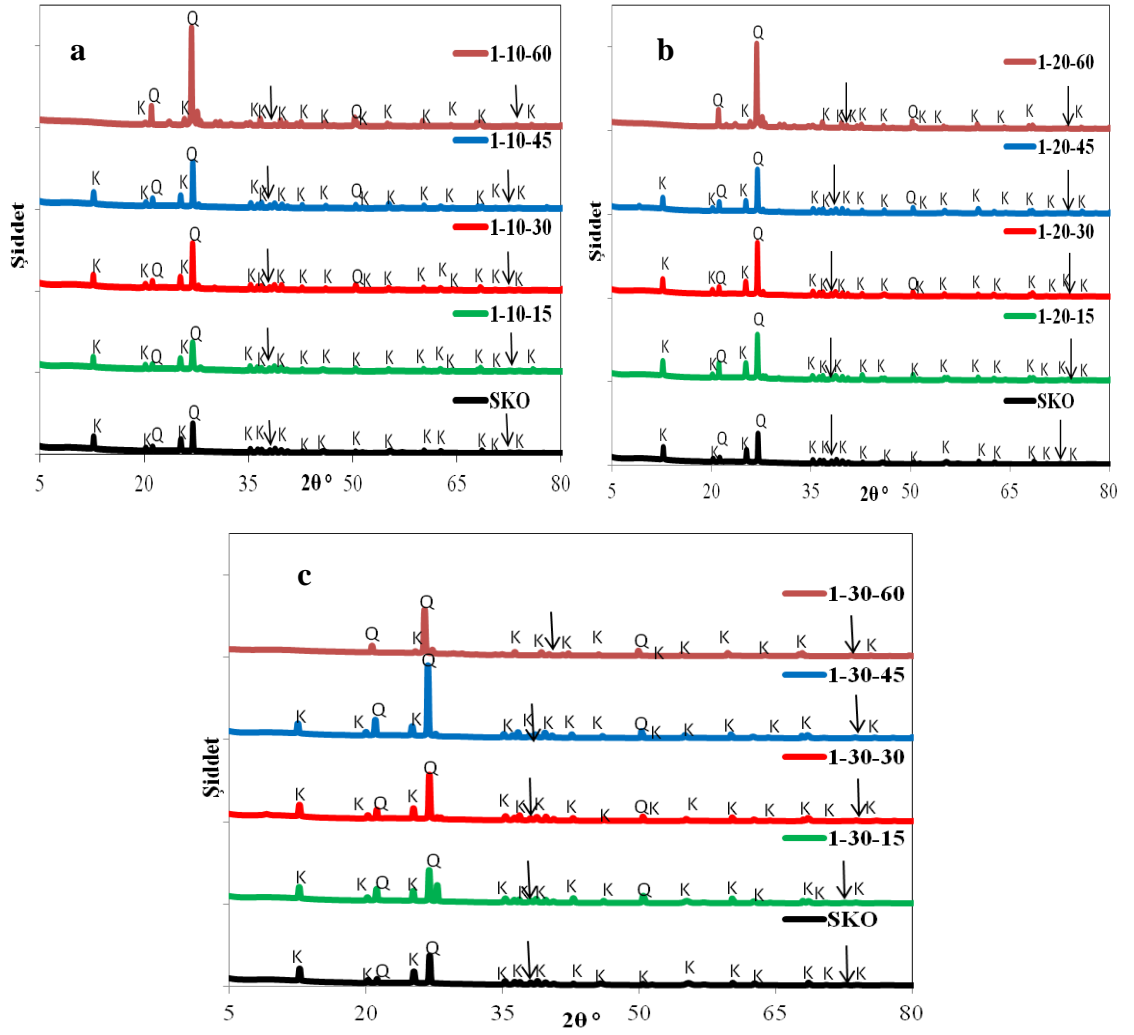
SKO (öğütülmemiş) ve öğütülmüş kaolin örneklerine ait XRD analiz sonuçları, Şekil 3.2.'de verilmiştir. Şekil 3.2. incelendiğinde SKO örneğinin difraksiyon paterninden, K ile gösterilen kaolinite ait pikler açık bir şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.2. SKO örneğine ait XRD analiz sonuçları

Şekil 3.2. incelendiğinde SKO örneğine ait $2\theta^\circ = \sim 12,4^\circ$ de rastlanan belirgin pikinin yanında çok sayıda kaolinit piki tespit edilmiştir [17]. Kaolinit (K) piklerinin yanında kristobalit (∇) ve kuvarsa (Q) ait piklerde belirgin şekilde görülmüştür [18].

Şekil 3.3.(a-c)'de mekanik aktivasyon işlemi ile artan öğütme sürelerinde kaolinit (K) piklerinin şiddetlerinde önemli miktarlarda genişlemeler ve azalmalar kaydedilmiştir. Bunun nedeni, mekanik aktivasyona bağlı olarak yapıda meydana gelen yoğun bozulma ve kısmi amorflaşmanın olmasıdır. Bu azalmaların literatür ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır [17, 19, 20, 21, 22]. Artan öğütme süresi ile kuvars (Q) pikinde ki artış, kaolinitin mekanokimyasal aktivasyonunun hızlanmasına neden olduğunu göstermiştir [23].



Şekil 3.3. (a)SKO, 1-10-15, 1-10-30, 1-10-45, 1-10-60, (b) SKO, 1-20-15, 1-20-30, 1-20-45,1-10-60, (c) SKO, 1-30-15, 1-30-30, 1-30-45,1-10-60 örneklerine ait XRD analiz sonuçları

Bir ön hazırlık işlemi olan mekanik aktivasyonun asıl amacı; sadece mineraldeki suyun uzaklaştırılması değil [23], aynı zamanda kristal kafes yapısını bozarak kafes bağlarının zayıflatılmasıdır [17]. Tamamıyla dehidroksilasyona yol açmayan mekanik aktivasyon; kil mineralinin kristal yapısında X-ışınları difraktometresiyle kolaylıkla saptanabilen belirgin bir bozulma ve amorfleşme meydana getirmektedir [1, 17, 21]. Mekanik aktivasyon işlemi ile kısaca, fiziksel yapısı bozulmuş kil mineralinin yüksek verimle elde edilmesi sağlanmıştır [23].

Değirmen hızı, katı/bilya oranı ve öğütme süresine bağlı olarak öğütülmüş cevherdeki kaolinit (K) mineraline ait amorfleşme dereceleri hesaplanmıştır. Bunun için kaolinitin ve kuvarsın 400 dev./dk. değirmen hızında 1/10, 1/20, 1/30 katı/bilya oranlarında ve 15,

30, 45 ve 60 dk. öğütme sürelerinde XRD analizinden yola çıkılarak yapıdaki amorflaşma yüzdeleri tespit edilmeye çalışılmış ve sonuçlar Çizelge 3.3.'de verilmiştir. Mekanik aktive edilmiş kaolinitin Amorflaşma Derecesi (%A), literatür de belirtildiği gibi [21, 24, 25, 26] kaolinit pikleri göz önüne alınarak aşağıda verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Amorfluk Derecesi} = 100 - [(UoIx/ IoUx) \cdot 100]$$

Burada I_o öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin alanı, I_x öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin alanı, U_o öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri, U_x öğütülmüş(mekanik aktive edilmiş) cevher için difraksiyon pikinin zemin değerleridir.

Çizelge 3.3. incelendiğinde öğütme (mekanik aktivasyon) süresi ve katı/bilya oranı arttıkça % amorflaşma derecelerinin arttığı görülmüştür. 1/30 katı/bilya oranında ve 15, 30, **45** ve 60 dk. mekanik aktivasyon sonrası amorflaşma derecesi sırasıyla % 66,18, % 79,07, % **80,61** ve % 84,49 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.3.). Öğütülmüş kaolinit örneklerinin amorfizasyon derecesinin standart hatası $\pm\%2$ olarak hesaplanmıştır.

45 dk. öğütme sonrası bazı kaolinit pikleri kaybolmuştur. Bu durum, mevcut kristal yapılarda tamamen bozulma durumuna atfedilmiştir [27]. Mekanik aktivasyon işlemiyle 60 dk. öğütme süresine kadar amorfluk derecesinin arttığı görülmüştür(Çizelge 3.3.). Elde edilen amorfluk derecesi (%A) sonuçları ile XRD desenleri birlikte değerlendirilmiş ve özellikle kaolinit mineralinin en fazla, kuvars mineralinin ise en az amorflaştığı öğütme koşullarındaki örneğin **1-30-45** kodlu örnek olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum 45 dk.'lık öğütme süresinin mekanik aktivasyon işlemi için yeterli olduğu sonucunu doğrumuştur. SKO örneğinin yüksek SiO_2 (% 72,64) içeriğine sahip olması, mekanokimyasal sürecini hızlandırmış ve amorflaşma derecesini arttırmıştır [23, 24, 27].

Çizelge 3.3. Ögütülmüş cevherdeki kaolinit (K) mineralinin amorflaşma dereceleri

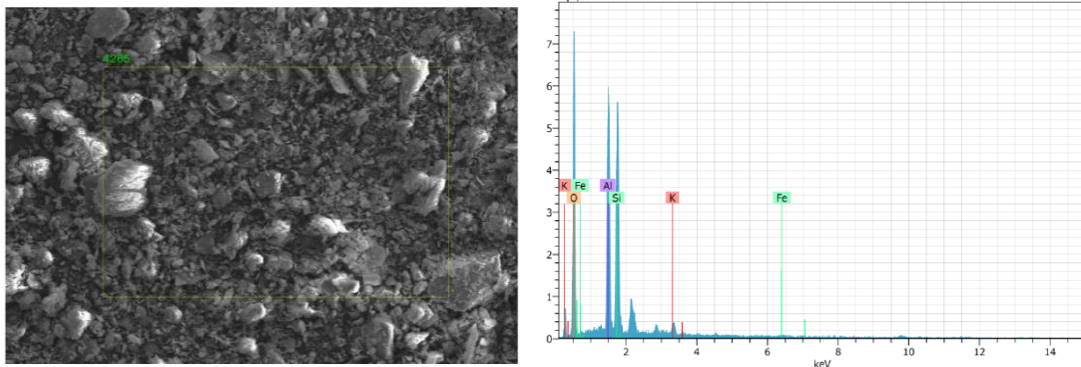
Değirmen Hızı, dev/dk.	Katı/Bilya Oranı	Öğütme Süresi, dk.	Örnek Kodları	% Amorflaşma Dereceleri**
400	1/10	15	1-10-15	57,06
		30	1-10-30	60,22
		45	1-10-45	72,36
		60	1-10-60	77,71
	1/20	15	1-20-15	61,96
		30	1-20-30	65,19
		45	1-20-45	75,35
		60	1-20-60	79,24
	1/30	15	1-30-15	66,18
		30	1-30-30	79,07
		45	1-30-45	80,61
		60	1-30-60	84,49

**Amorfluk Derecesi = $100 - [(UoIx / IoUx) \cdot 100]$

I_o öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin alanı, I_x öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin alanı, U_o öğütülmemiş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri, U_x öğütülmüş cevher için difraksiyon pikinin zemin değeri.

3.3.SEM-EDS Analizi ve Sonuçları

Yapılan analizlere ek olarak Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yapılması planlanmış ve analiz şartlarının belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Şekil 3.4.'de SKO kodlu örneğe ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu verilmiştir. Şekil 3.4.'deki SKO örneğinin 1.00 KX büyütmede SEM görüntüsü incelendiğinde küçük boyutlu tanelerin büyük boyutlu taneler arasında (farklı boyutlarda düzensiz şekillerden oluşan büyük ve küçük taneler) yer aldığı [2] ve bu tanelerin yaprağımsı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür [17].

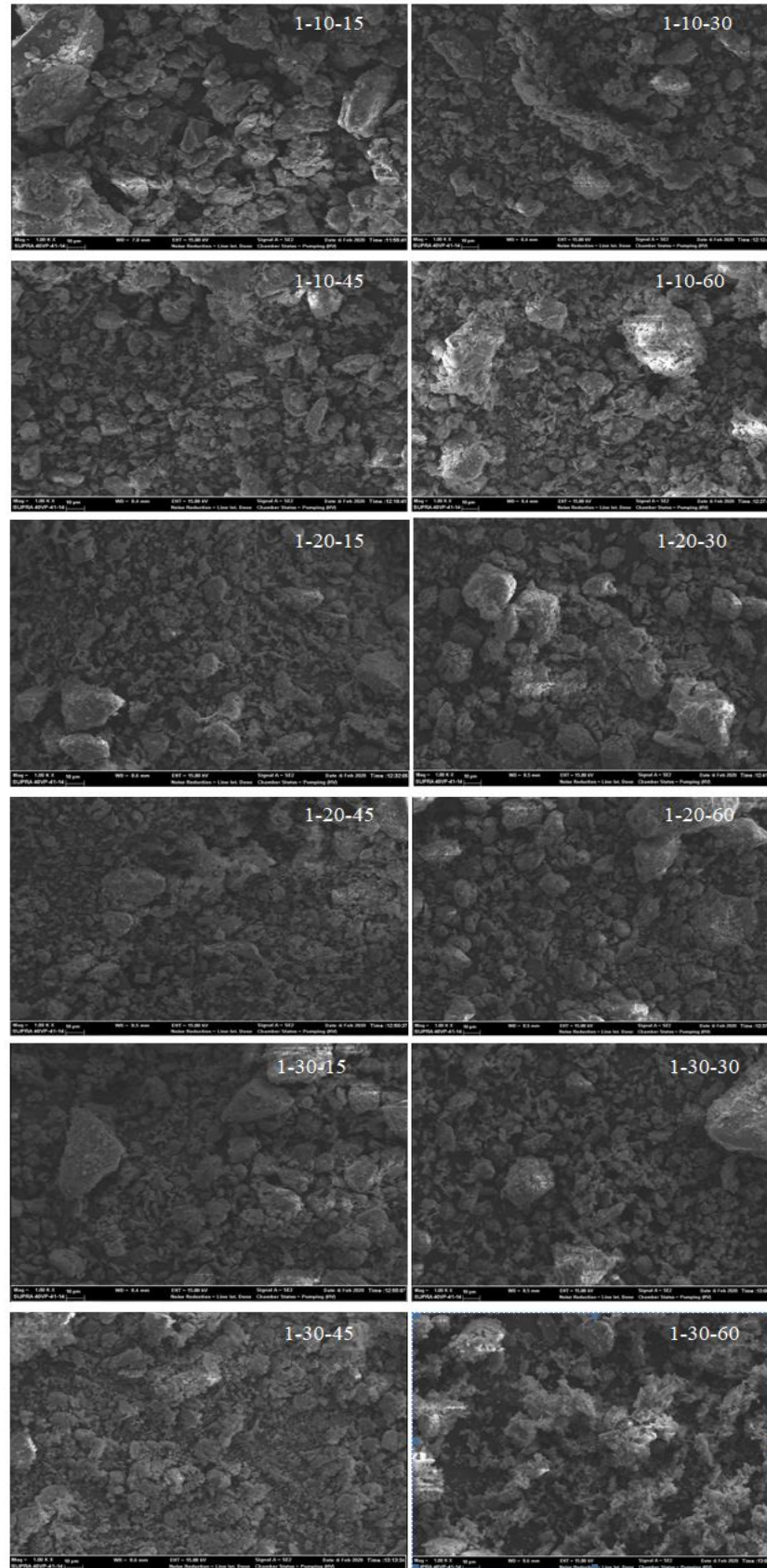


SKO
Spectrum: 4265

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	20.60	49.55	63.32		0.00	9.16
Silicon	10.88	26.16	19.04	SiO2	55.96	1.52
Aluminium	8.93	21.48	16.28	Al2O3	40.59	1.39
Potassium	0.87	2.09	1.09	K2O	2.51	0.23
Iron	0.30	0.73	0.27	FeO	0.94	0.22
Total:	41.58	100.00	100.00			

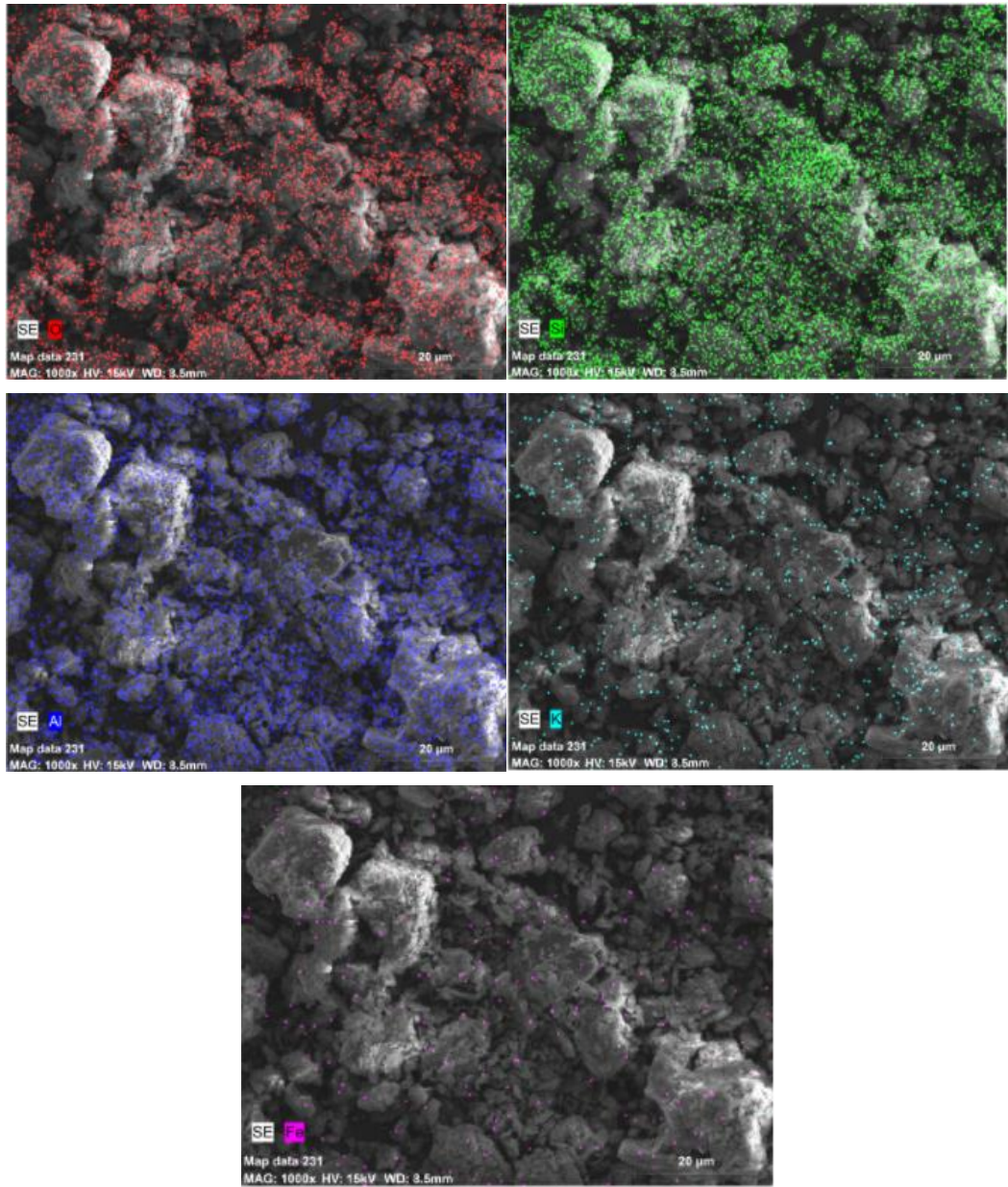
Şekil 3.4. SKO örneğine ait SEM-EDS analiz sonuçları

Şekil 3.5.'de mekanik aktive olmuş örneklerle ait aynı büyütmedeki (1.00KX büyütme) SEM görüntüleri verilmiştir. Öğütme süresinin düşük (15 ve 30 dk.) olduğu örneklerin SEM görüntüleri (Şekil 3.5.) incelendiğinde; öğütmenin etkisi ile tane boyutunda bir azalma gözlemlenmiş ve artan öğütme süresi (45 ve 60 dk.) ile küçük tanelerin daha baskın bir hal aldığı görülmüştür [28]. Tüm örneklerin SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde ise 45 dk. mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş kaolin örneklerinde mikron boyutlu tanelerin daha belirgin olduğu ve tanelerinin gelişigüzel dağıldığı görülmüştür [1, 28]. 60 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş örneklerin SEM resimlerinde ise gelişigüzel dağılmış kaolin taneleri arasında daha küresel şekilli, kaynaşmış tanelerin varlığını kanıtlayan aglomera olmuş taneler görülmüştür [21, 29].

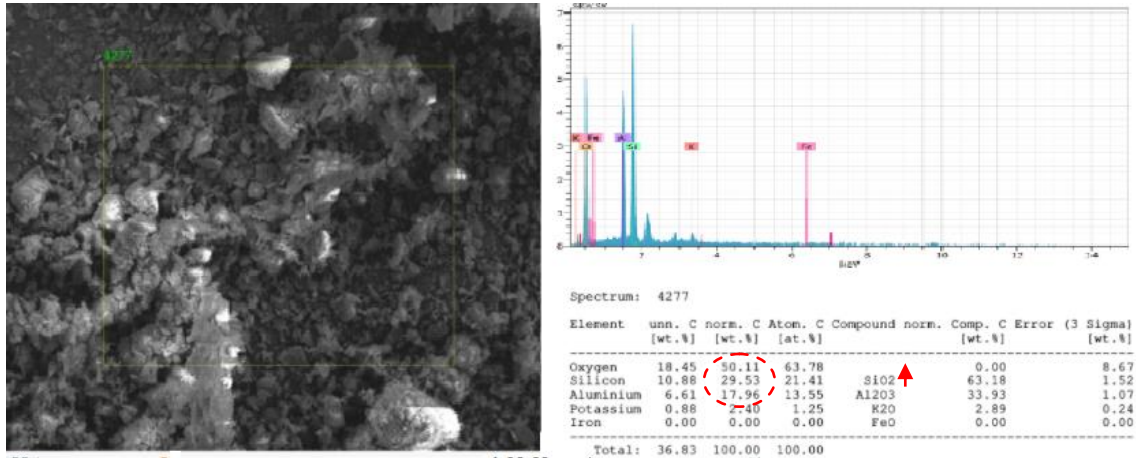


Şekil 3.5. 1-10-15, 1-10-30, 1-10-45, 1-10-60, 1-20-15, 1-20-30, 1-20-45, 1-20-60, 1-30-15, 1-30-30, 1-30-45, 1-30-60 kodlu örneklere ait SEM analiz sonuçları (1.00 KX)

Şekil 3.6.'da verilen 1-20-30 kodlu örneğe ait EDS analizinde görüldüğü gibi tüm örnekler için ana elementler olarak O, Si, Al, K ve Fe seçilmiştir. Şekil 3.6.'daki EDS analizlerinde kırmızı renk ile gösterilen görüntüler O elementinin, yeşil renk ile gösterilen görüntüler Si elementinin, mavi renk ile gösterilen görüntüler Al elementinin ve turkuaz renk ile gösterilen görüntüler K ve pembe renk ile gösterilen görüntüler Fe elementinin matrikste dağılımını göstermiştir. Ayrıca Şekil 3.7.'de verilen 1-30-60 örneğine ait SEM- EDS analizleri incelendiğinde büyük miktarda ağırlıkça % 50,11 O, 29,53 Si ve 17,96 Al içeriğinin sahip olduğu dağılım gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6. 1-20-30 kodlu örneğe ait O, Si, Al, K ve Fe elementlerinin dağılımını gösteren EDS elementel haritalama analizi



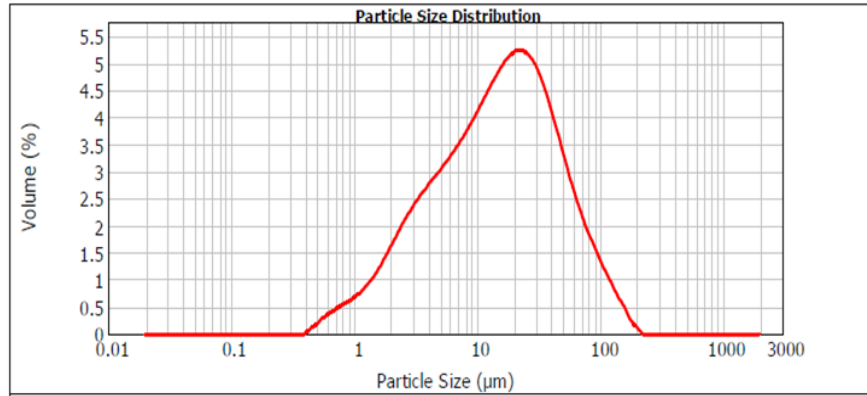
Şekil 3.7. 1-30-60 örneğine ait SEM-EDS analiz sonuçları

Mako ve ark. [23] ve Tang ve ark. [30] yapmış oldukları çalışmada, Mohs sertliği 7 olan kuvars (SiO_2) tanelerinin (Şekil 3.7.'de verilen EDS analiz sonuçlarından) kaolinin, kuru öğütme sırasında öğütücü ortam gibi davranarak mekanik aktivasyonuna katkı sağladığını tespit etmişlerdir. XRD ve SEM-EDS sonuçları, kaolin örneğinin başarılı bir şekilde mekanik aktivasyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.

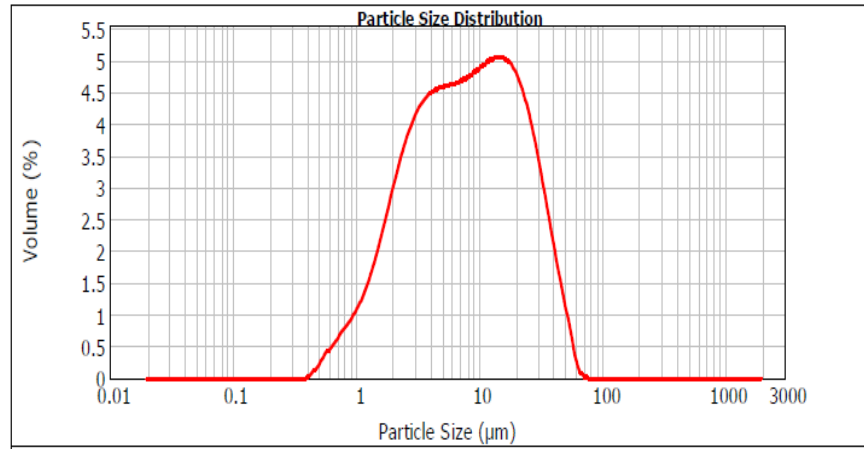
XRD ve SEM sonuçları, kaolinin yapısal özelliklerinin katı/ bilya oranının yanında öğütme süresine bağlı olduğunu ve öğütme süresinin kaolinin mekanik aktivasyonu üzerine katı/bilya oranından daha etkili olduğunu göstermiştir. Analiz sonuçları birlikte incelendiğinde, SEM sonuçlarının XRD analiz sonuçlarını desteklediği görülmüştür (Şekil 3.3. (a-c)). Yapılan analizlere ek olarak, Tane Boyu analizlerinin yapılması planlanmış ve analiz şartlarının belirlenmesi aşamasına geçilmiştir.

3.4.Tane Boyu Analizi ve Sonuçları

Tane Boyu Analizleri 200nm ile 2000µm partikül boyut aralığında ölçüm yapabilen Malvern marka Mastersizer 2000 model partikül boyut ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. SKO ve 1-30-60 kodlu mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait Tane Boyu Analiz sonuçlarından elde edilen tane boyu dağılımını gösteren grafikler sırasıyla Şekil 3.8. ve 3.9.'da verilmiştir. Tane Boyu Analiz sonuçlarından elde edilen veriler incelendiğinde, mekanik aktivasyon işlemi ile (artan öğütme sürelerinde) kaolinin partikül boyutunun azaldığı görülmüştür.



Şekil 3.8. SKO örneğine ait tane boyutu analizi

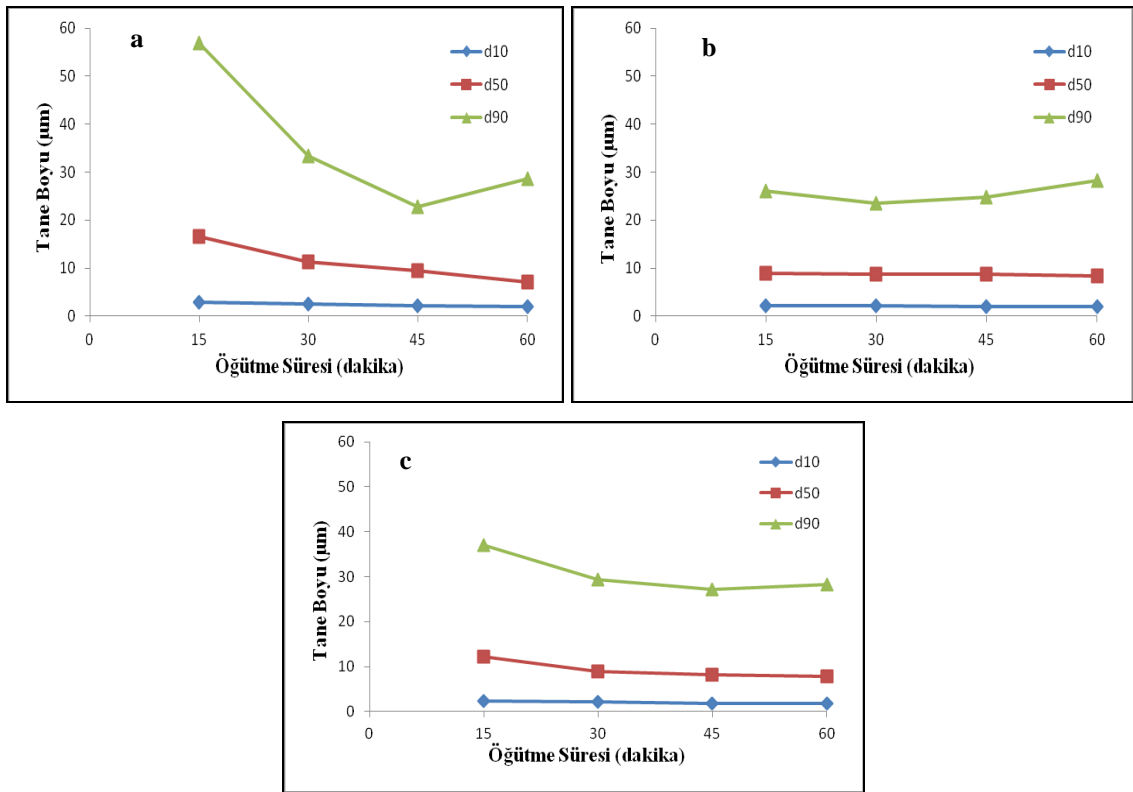


Şekil 3.9. 1-30-60 kodlu mekanik aktive edilmiş kaolinin tane boyutu analizi

Çizelge 3.4. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri

Örnekler	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
SKO	2,526	15,222	58,822
1-10-15	2,916	16,527	56,930
1-10-30	2,532	11,310	33,347
1-10-45	2,186	9,456	22,774
1-10-60	2,068	7,161	28,675
1-20-15	2,230	8,879	26,025
1-20-30	2,140	8,717	23,538
1-20-45	2,071	8,685	24,867
1-20-60	2,018	8,457	28,256
1-30-15	2,351	12,194	37,115
1-30-30	2,103	8,947	29,420
1-30-45	1,826	8,280	27,186
1-30-60	1,815	7,860	28,357

Ayrıca Çizelge 3.4.'de Tane Boyu Analizinden elde edilen SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri verilmiştir. SKO örneğinin Çizelge 3.4.'de verilen d_{50} değerleri ve SEM analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde $15,222\mu\text{m}$ değerine sahip yaprağımsı tanelerden oluştuğu görülmüştür. 60 dk. öğütme işleminden sonra, küresel taneler artmış ve yaprak şeklindeki taneler tamamen kaybolmuştur. Çizelge 3.4. incelendiğinde artan öğütme süresi ile d_{50} değerlerinde düşmeler görülmüştür. Şekil 3.10.' da ise farklı katı/bilya oranında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait d_{10} , d_{50} ve d_{90} tane boyutu üzerine öğütme sürelerinin etkisi karşılaştırılmıştır. Artan öğütme süreleri d_{10} ve d_{50} değerlerinde düşmelere neden olurken, **45 dk. öğütme süresinin üzerinde** d_{90} değerlerinde artışa neden olmuştur (Şekil 3.10.) [29]. Bu durum mekanik aktivasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar; mekanik aktivasyon işlemi ile kaolinin yapısında bozulmalar olduğunun göstergesidir [29, 30]. Tane boyu analiz sonuçları XRD ve SEM-EDS analiz sonuçlarını desteklemektedir.



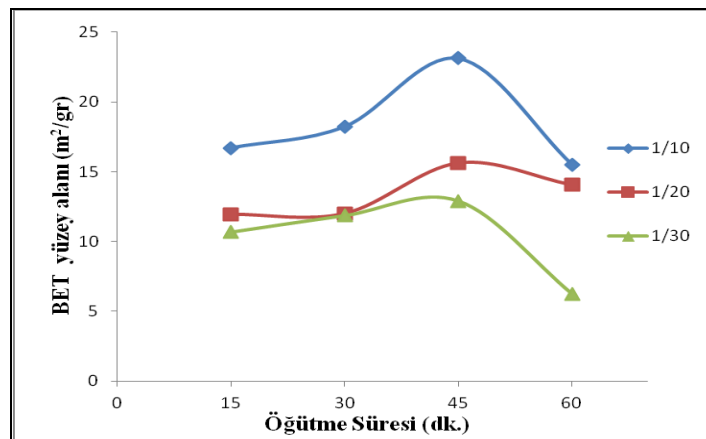
Şekil 3.10. Farklı katı/bilya oranlarında a)1/10, b)1/20 ve c)1/30 ve farklı sürelerde (15, 30, 45, 60 dk.) mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri üzerine öğütme süresinin etkisi

3.5. BET Yüzey Alanı Analizi ve Sonuçları

Katılarda yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan çok noktalı (7 noktalı) BET (Brunauer–Emmet–Teller) Yüzey Analizi yapılarak mekanik aktivasyon işleminin yüzey alanında meydana getirdiği değişimler tespit edilmeye çalışılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM) tarafından yapılan BET Yüzey Analizi, MICROMERITICS GEMINI VII 2390t tipi cihaz kullanılarak, -198°C 'de sıvı azot ortamında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniği ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.5.'de verilmiştir. Çizelge 3.5.'de verilen SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait BET Spesifik Yüzey Alanı dağılım sonuçlarına incelendiğinde, daha küçük tane boylarında olan örneklerin daha büyük yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür [31]. Kaolinin yüzey alanının öğütme süresi arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Çizelge 3. 5.'den görüldüğü gibi 45 dk. öğütülen kaolin örneklerinin yüzey alanı, SKO örneğine kıyasla daha artmıştır. Şekil 3.11. incelendiğinde 45 dk. öğütme süresinde (1-10-45 örneğinde) max. değere ($23,1258 \text{ m}^2/\text{g}$) ulaşıldığı ve 1-10 ağırlıkça katı/bilya oranında 60 dk. öğütme süresinde (1-10-60 örneğinde) $15,4790 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düştüğü tespit edilmiştir. Öğütme süresine bağlı olarak yüzey alanının arttığı ve aktive edilmiş kaolinin aktive edilmemiş kaoline kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür [32]. BET spesifik yüzey alanının SKO örneği için $10,1903 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu, **1/30** katı/bilya oranında **45** dk. süre ile mekanik aktive edilmiş kaolin de ise $12,9001 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu görülmüştür (Çizelge 3.5. ve Şekil 3.11.). Tane Boyu Analiz sonuçlarından elde edilen veriler, Çizelge 3.5.'de verilen BET analizi ile birlikte incelendiğinde; mekanik aktivasyon işlemi ile (artan öğütme sürelerinde) kaolinin tane boyu azalmış ve buna bağlı olarak BET yüzey alanı artmıştır. Artan öğütme süresi ve katı/bilya oranlarında, yüzey alanı değerinde meydana gelen düşmelerin ise (1/30 katı/bilya oranında 60 dk. süre ile mekanik aktive edilmiş kaolin de $6,2164 \text{ m}^2/\text{g}$) taneler arasında meydana gelen aglomerasyondan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [23, 29, 33]. Suraj ve ark. [34] Şekil 3.11. de verilen BET Spesifik Yüzey Alanı analizinde elde edilen sonuçlara benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Çizelge 3.5. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait BET analiz sonuçları

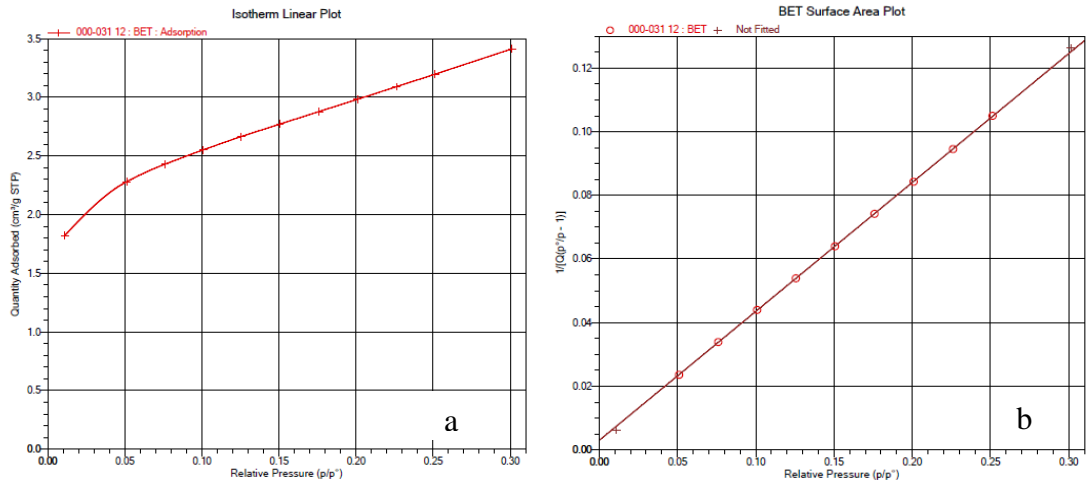
Örnekler	Öğütme Süreleri (dk.)	S _{BET} Yüzey Alanı (m ² /gr)
SKO	0	10,1903
1-10-15	15	16,7013
1-10-30	30	18,2274
1-10-45	45	23,1258
1-10-60	60	15,4790
1-20-15	15	11,9637
1-20-30	30	12,0246
1-20-45	45	15,6357
1-20-60	60	14,0583
1-30-15	15	10,6641
1-30-30	30	11,8524
1-30-45	45	12,9001
1-30-60	60	6,2164



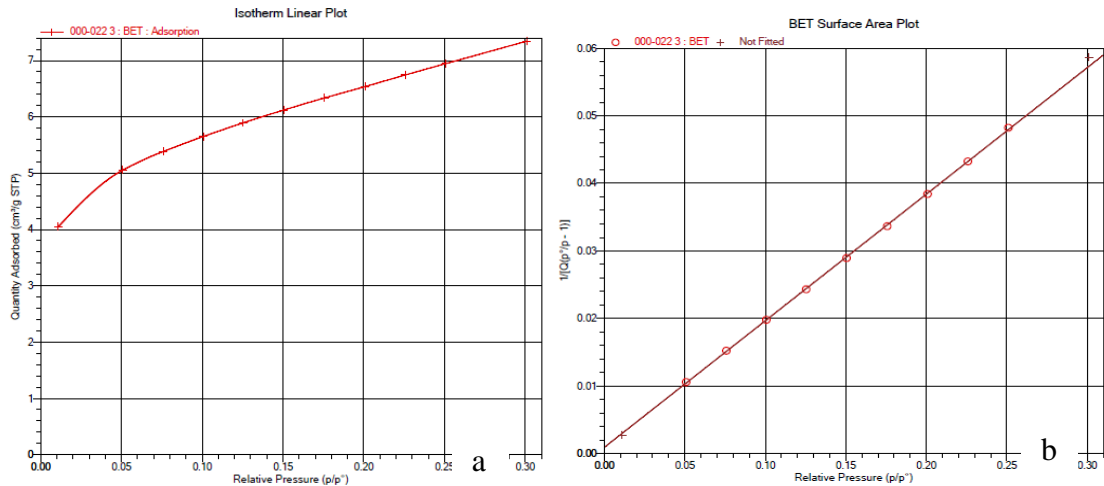
Şekil 3.11. Farklı katı/bilya oranlarında (1/10, 1/20 ve 1/30) ve farklı sürelerde (15, 30, 45, 60 dk.) mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait BET yüzey alanı üzerine öğütme süresinin etkisi

Şekil 3.12. ve 3.13.'de sırasıyla SKO ve 1-10-45 örneklerine ait N₂ adsorpsiyon izoterm eğrisi ve BET spesifik yüzey alanı grafikleri verilmiştir. Şekil 3.12.a) ve Şekil 3.13.a)'da verilen N₂ adsorpsiyon izoterm eğrileri incelendiğinde; adsorbe edilen N₂ gaz miktarının artan nispi basınç (P/P₀) ile kademeli olarak arttığı görülmüştür [35]. Şekil 3.12.b)- Şekil 3.13.b) ve Çizelge 3.6.'da SKO, 1-10-45 ve 1-10-60 örneklerine ait BET spesifik yüzey alanı değerleri ve gözenek hacimleri karşılaştırılmıştır. Çizelge 3.6.'da verilen SKO örneğinin gözenek hacminin 2,4501 cm³/g olduğu ve öğütme süresi arttıkça (1-10-45 örneğinde 5,3131 cm³/g) gözenek hacminin arttığı görülmüştür [36]. Elde edilen örneklere ait BET Yüzey Alanı analiz sonuçları birlikte

değerlendirildiğinde, mikro ve mezo gözenek hacimlerinin yanı sıra toplam gözenek hacminin, 45 dk. öğütme süresine kadar arttığı belirlenmiştir. Ancak, 60 dk. öğütülen numunelerde bu eğilim tersine dönmüş ($3,5563 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve parçacık aglomerasyonunun bir sonucu olarak azaldığı görülmüştür (Çizelge 3.6.) [29]. Bu durum, mekanik aktivasyon işlemi ile tane boyutu düşürülürken, spesifik yüzey alanının ve buna bağlı olarak gözenek hacminin arttığı bir kanıttır [37]. Mekanik aktivasyon sırasında partikül morfolojisi ve boyutundaki değişikliklerin, doğrudan mezo gözenek hacminde artışa neden olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer yandan, mekanik aktivasyon işleminin mikro gözenek hacminde ve dolayısıyla toplam gözeneklilikte bir artışa yol açarak, XRD analiz sonuçlarında da bahsedildiği gibi kaolin mineralinin kristal yapısının bozulmasına yol açtığı belirlenmiştir [37].



Şekil 3.12. SKO örneğine ait a)N₂ adsorpsiyon izoterm eğrisi ve b) BET spesifik yüzey alanı



Şekil 3.13. 1-10-45 örneğine ait a)N₂ adsorpsiyon izoterm eğrisi ve b) BET spesifik yüzey alanı

Çizelge 3.6. SKO, 1-10-45,1-10-60 örneklerine ait BET spesifik yüzey alanı ve gözenek hacimlerinin karşılaştırılması

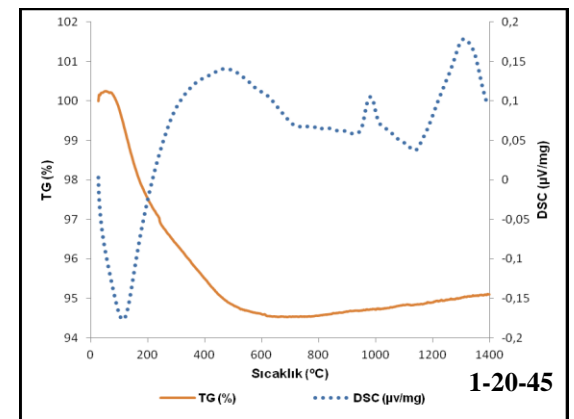
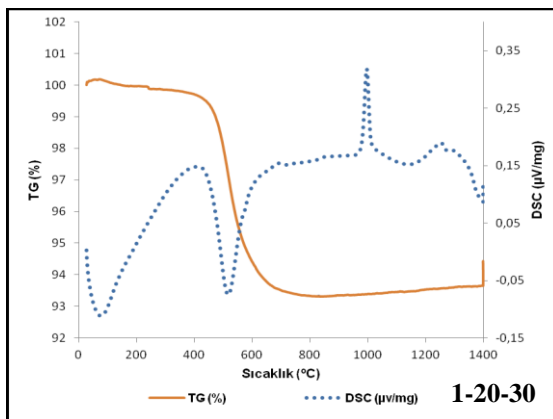
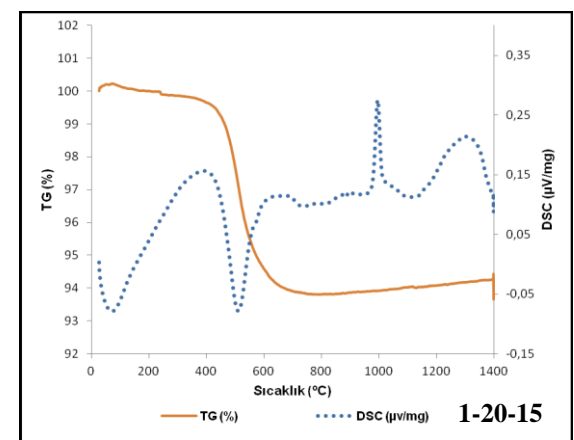
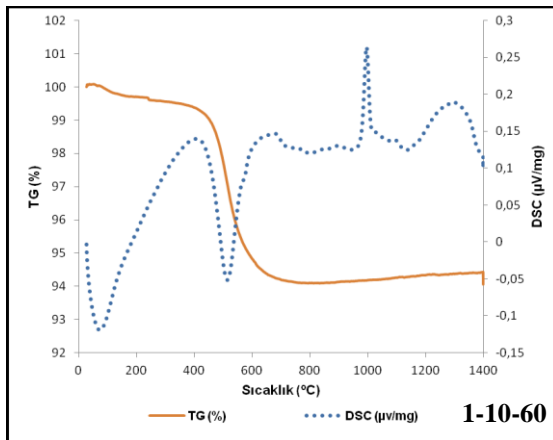
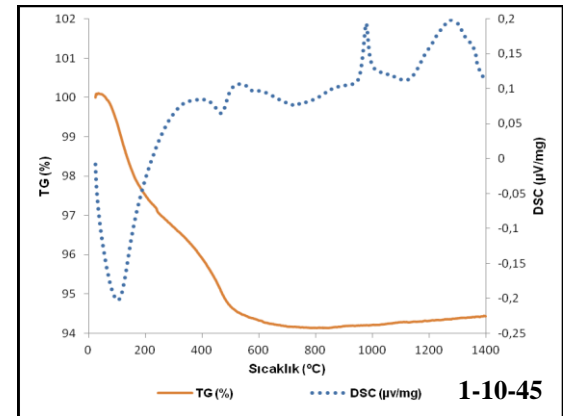
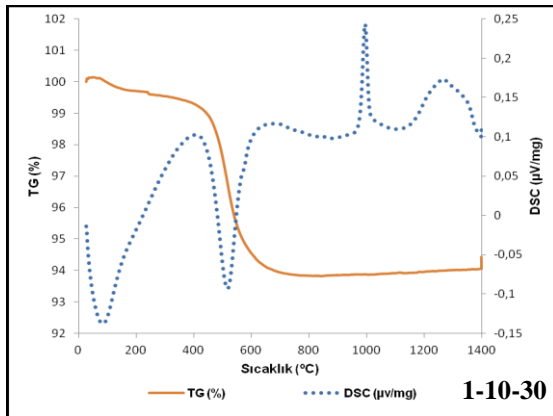
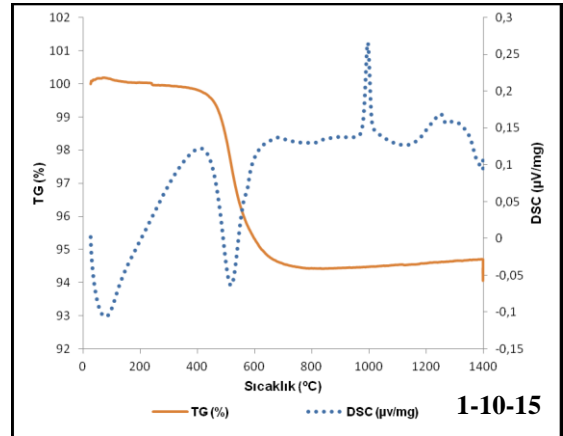
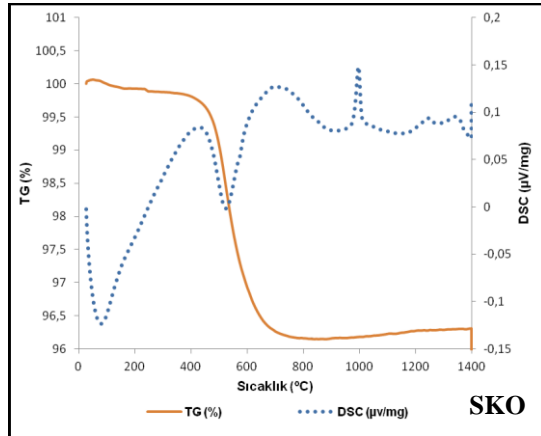
Örnek Kodu	BET spesifik yüzey alanı/ (m²/g)	Gözenek Hacmi/ (cm³/g)
SKO	10,1903	2,4501
1-10-45	23,1258	5,3131
1-10-60	15,4790	3,5563

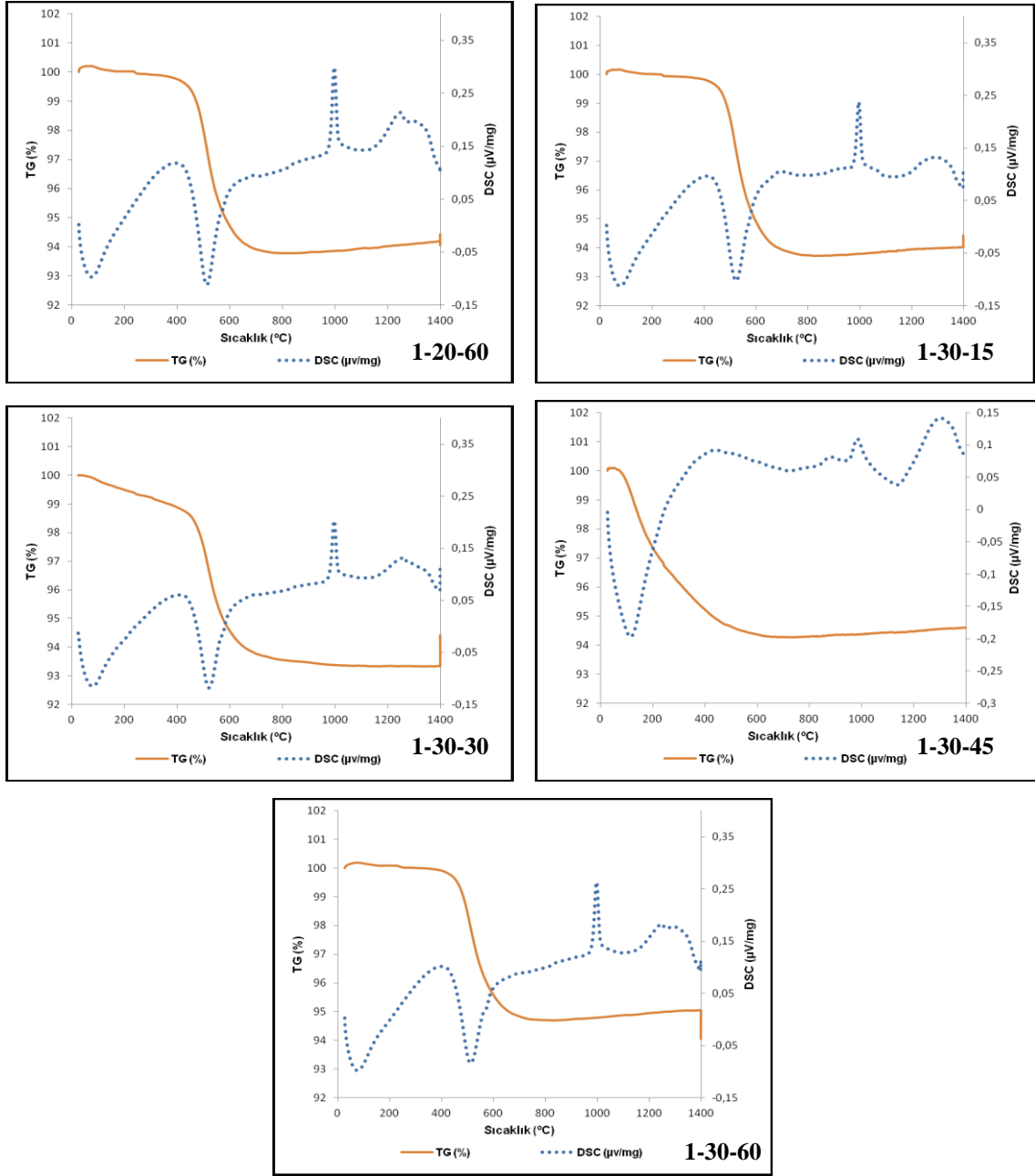
Öğütme işlemi ile taneciklerin yüzeyinde ki küçük gözenek daha da arttırılmış ve böylece reaktif yüzeye karşılık gelen spesifik yüzey alanı da arttırılmıştır. Öğütme süresinin özgül yüzey alanı değişimine ve amorflaşma derecesine etkisi birlikte incelendiğinde, öğütme süresi arttıkça amorflaşma derecesi ve özgül yüzey alanı değerlerinin arttığı görülmüştür. Ancak 60. dk öğütme süresinde aglomerasyona uğrayan kaolinitin öğütme süresi arttıkça yüzey alanı değeri azalmıştır [24]. Aşırı öğütülen minerallerin spesifik yüzey alanlarının artmasının yanında mekanik aktivasyona maruz kalmaları; yapılarında kimyasal veya fizikokimyasal dönüşümler meydana getirerek bir sonraki prosesin de etkilenmesine neden olmaktadır [12, 29]. XRD analiz sonucu, örneklerin başarılı şekilde aktive edildiğini, SEM-EDS analiz sonuçları aktive edilmemiş kaolinde mikro boyut tanelerin daha büyük taneler arasında yığıldığını ve özellikle yaprağımsı yapıya sahip olduğunu göstermiştir. XRD ve SEM sonuçları, kaolinin yapısal özelliklerinin katı/ bilya oranının yanında öğütme süresine bağlı olduğunu göstermiştir. Tane Boyu ve BET Analiz sonuçlarına göre; mekanik aktivasyon işlemi ile kaolinin tane boyu azalmış ve buna bağlı olarak yüzey alanı değeri arttırılmıştır. Elde edilen BET Yüzey Alanı Analiz sonuçlarının XRD, Tane Boyu ve SEM Analizi sonuçlarını desteklediği görülmüştür.

3.6.TGA-DSC (Termogravimetrik) Analizi ve Sonuçları

Şekil 3.14.' de SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait TGA-DSC Analizi (Termogravimetri analizi) sonuçları verilmiştir. TGA-DSC Analiz sonuçları incelendiğinde aşağıdaki termal olaylar gözlemlenmiştir: 1) ~100 °C'de kaolinitin bünye suyunu kaybetmesinden kaynaklanan

kütle kaybı gerçekleşmiş ve bu durum örneklerin dehidrasyonu nedeniyle yaklaşık ~350 °C ye kadar sürmüştür [1], 450° nin üzerindeki sıcaklıklarda kaolinitin termal dehidroksilasyonundan (kristal fazdan amorf faza dönüşümünden) kaynaklanan kütle kaybı görülmüştür [38]. 2) Endotermik bir tepe ile karakterize edilen DSC eğrisinde gösterilen ~514 °C' de kaolinit dehidroksilasyonu sonucu yapıları metakaolinite dönüşmüştür [39]. Dehidroksilasyon sıcaklığındaki değişimler öğütme süresine ve kütle kaybına bağlı olarak değişmiştir [10]. 3) ~990 °C'de gözlemlenen ekzotermik tepe noktası yeni bir kristal faz olan mullitin oluşumunu göstermiştir (Şekil 3.14.)[21, 40]. SKO örneğinde ~1005 °C'de gözlemlenen ekzotermik pik birincil müllit oluşumuna atfedilmiştir. Mekanik aktive edilmiş örneklerde aynı oluşum ~990°C' de gerçekleşmiştir. Bu durum kaolinitin artan öğütme süresi ile dehidroksilasyonun arttığını göstermiştir [10]. Chen ve ark. [39] yapmış oldukları çalışmada, 1300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ikincil mullit fazının oluştuğunu ve katı oranı (alumina) ilavesi ile ikincil mullit fazının kristallenmesinin arttığını ifade etmişlerdir. SKO örneğinde ~1327°C' de ikincil müllit oluşumunu gösteren ekzotermik pik gözlemlenirken aynı pik mekanik aktive edilmiş 1-30-45 örneğinde ~1260 °C' de görülmüştür [25]. 1150-1200°C arasında görülen tepe noktaları amorf SiO₂'den kristobalitin kristalizasyonuna atfedilmiştir [41]. 1200 °C'nin üzerinde yeni fazların oluşumundan kaynaklanan küçük bir ekzotermik tepe noktası oluşumu görülmüş ve bu tepe noktası mekanik aktivasyon sırasında açığa çıkan Si-O-Al bağlarının deformasyonu nedeniyle aglomerasyona bağlı olarak, daha düşük sıcaklıklara kaymıştır [24, 42].





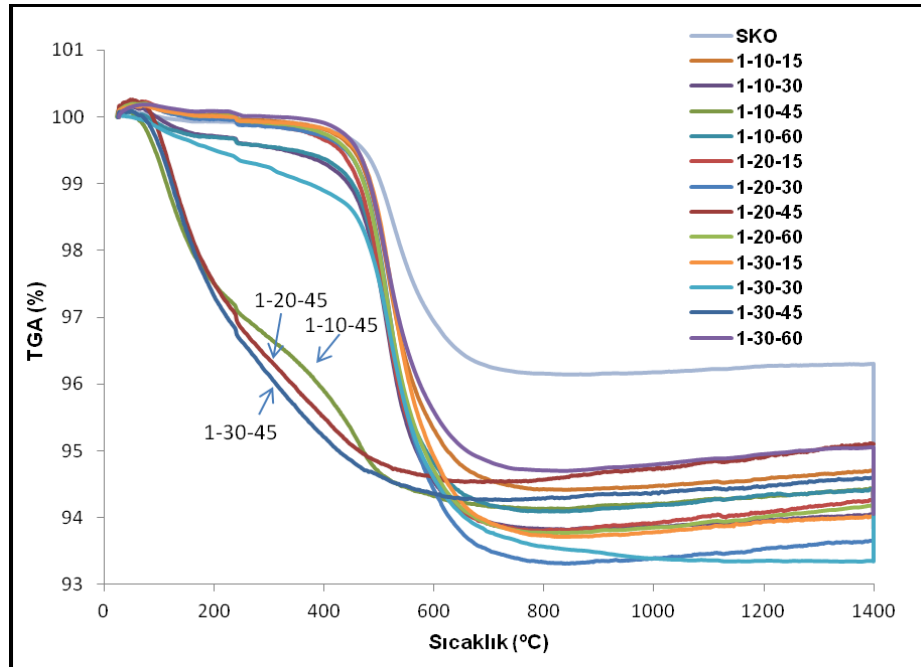
Şekil 3.14. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait TGA Analizi

Şekil 3.15. ve 3.16.'da ise sırasıyla SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait TGA ve DSC verileri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekil 3.15.' de SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait TGA verileri incelendiğinde absorbe edilen suyun buharlaşmasından kaynaklanan ve ilk endotermik tepe noktasına karşılık gelen $\sim\%$ 0,8'lik bir kütle kaybı hesaplanmıştır. İkincil kütle

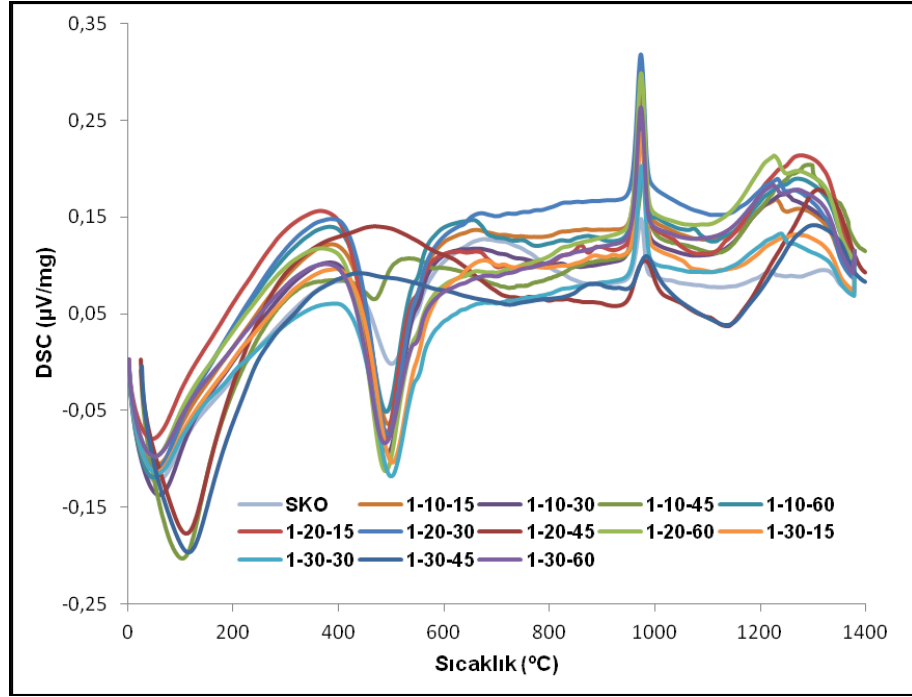
kaybı ~ 514 °C'de ikincil endotermik tepe noktası ile ilişkili, 450 °C ile 750 °C sıcaklık aralığında meydana gelmiş ($\sim 6\%$) ve kaolinitin dehidroksilasyonundan kaynaklanmıştır [2, 14]. Şekil 3.15.' de ki TGA eğrilerinin daha düşük sıcaklıklara kaymasının, artan öğütme süreleri ile orantılı olduğu görülmüş ve aynı eğilim Şekil 3.16.'da ki DSC eğrilerindeki kaymalar için de gözlemlenmiştir.

TGA ve DSC Analizi sonuçlarının verildiği Şekil 3.14., 3.15. ve 3.16. birlikte incelendiğinde; mekanik aktive edilmiş örneklerde aşırı öğütmenin etkisiyle kütle kaybının (en fazla 1-30-45 kodlu örnekte) daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği görülmüştür. Bu durum, yeni bir kristal faz olan mullit oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine mekanik aktivasyonun neden olduğunu göstermiştir [19, 20, 43].

Sonuç olarak; mekanik aktivasyon işleminin kaolinitin yapısında bozulmalara neden olduğunu göstermiştir. Elde edilen bu sonuçlar ile mekanik aktivasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür. Farklı katı/bilya ve öğütme sürelerinin aktive edilen kaolin örneklerinin yapısal ve yüzey özellikleri üzerinde etkili olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 3.15. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait TGA verilerinin karşılaştırılması



Şekil 3.16. SKO ve farklı katı/bilya oranlarında ve farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş kaolin örneklerine ait DSC verilerinin karşılaştırılması

4. SONUÇLAR

SKO ve mekanik aktive edilmiş örnekler üzerinde XRD, SEM-EDS, Tane Boyu Dağılımı, BET analizleri ve TGA-DSC analizleri yapılarak farklı katı/bilya oranlarının ve öğütme sürelerinin mekanik aktivasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- XRD analiz sonuçlarına göre; aktivasyondan sonra piklerin şiddetlerinde önemli miktarlarda azalmalar kaydedilmiştir. Bunun nedeni, mekanik aktivasyona bağlı olarak yapıda meydana gelen yoğun bozulma ve kısmi amorflaşmanın olmasından kaynaklanmıştır.
- SEM-EDS analizi; aktive edilmemiş kaolinde mikron boyutlu tanelerin daha büyük taneler arasında yığıldığı ve özellikle yaprağımsı yapılardan oluştuğunu göstermiştir. 45 dk. Mekanik aktivasyona maruz kalan kaolinin SEM resimlerinde mikron boyutlu tanelere rastlanırken, 60 dk. mekanik aktivasyona tabi tutulmuş kaolin örneklerinin SEM resimlerinde ise gelişi güzel dağılmış kaolin taneleri arasında aglomera olmuş tanelere rastlanmıştır. XRD ve SEM

sonuçları, kaolinin yapısal özelliklerinin katı/bilya oranının yanında öğütme süresine bağlı olduğunu ancak, öğütme süresinin kaolinin mekanik aktivasyonu üzerine katı/bilya oranından daha etkili olduğunu göstermiştir.

- Tane boyu dağılım analizinden farklı katı/bilya oranında d_{10} , d_{50} ve d_{90} tane boyutu üzerine öğütme sürelerinin etkisi karşılaştırılmıştır. Elde edilen örneklerin d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleri incelendiğinde artan öğütme süresi ile d_{10} ve d_{50} değerlerinde düşmelere neden olurken, 45 dk. öğütme süresinin üzerinde aglomerasyondan kaynaklı (60 dk.) d_{90} değerlerinde artışa neden olduğu görülmüştür.
- Öğütülmemiş ve öğütülmüş tüm örneklerin BET Yüzey Alanı sonuçları birlikte değerlendirildiğinde daha küçük tane boylarında olan örneklerin daha büyük yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Tane boyu analiz sonuçları ve BET analiz sonuçları birlikte incelendiğinde; kaolinin spesifik yüzey alanının öğütme süresi arttıkça arttığını gözlemlemişlerdir. Ancak, 45. dk öğütme süresinin üzerinde (60 dk.) yüzey alanı değerlerinde meydana gelen düşmelerin ($1/30$ katı/bilya oranında 60 dk. süre ile mekanik aktive edilmiş kaolin de $6,2164\text{m}^2/\text{g}$) taneler arasında meydana gelen aglomerasyondan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. BET Yüzey Alanı ve Tane Boyu Analiz sonuçlarına göre; mekanik aktivasyon işlemi ile kaolinin yüzey alanı artırılmıştır. Böylece; mekanik aktivasyon işlemi ile fiziksel yapısı bozulmuş kaolin elde edilmiştir.
- Tüm örneklerin kütle değişimi ve termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla yapılan TGA-DSC (Termogravimetrik) Analizleri sonuçlarına göre mekanik aktive edilmiş örneklerde artan öğütme süresinin etkisiyle kütle kaybının daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiğini görülmüştür. Bu durum, yeni bir kristal faz olan mullitin daha düşük sıcaklıklarda görülmesine mekanik aktivasyonun neden olduğunu göstermiştir.

Elde edilen tüm analiz sonuçları birlikte incelendiğinde; katı/bilya oranının $1/30$ ve öğütme süresinin 45 dk. olduğu öğütme koşullarında elde edilen örneğin mekanik aktivasyon işleminin daha başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak, mekanik aktivasyon işleminin, farklı katı/bilya oranları ve öğütme sürelerinde aktive edilen kaolin örneklerinin yapısal ve yüzey özellikleri üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] J. Ondruška, Š. Csáki, V. Trnovcová, I. Štubňa, F. Lukáč, J. Pokorný, L. Vozár and P. Dobroň, Influence of Mechanical Activation on DC Conductivity of Kaolin, *Applied Clay Science*, 154, 2018, 36–42. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.038.
- [2] A. Mebrek, H. Rezzag, S. Benayache, A. Azzi, Y. Taïbi, S. Ladjama, N. Touati, A. Grid, S. Bouchoucha, Effect of Chamotte on the Structural and Microstructural Characteristics of Mullite Elaborated via Reaction Sintering of Algerian Kaolin, *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 2019, 4010–4018. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.07.009.
- [3] T.C. Alex, R. Kumar, S.K. Roy, S.P. Mehrotra, Towards Ambient Pressure Leaching of Boehmite Through Mechanical Activation, *Hydrometallurgy*, 144–145, 2014, 99–106. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.01.017.
- [4] P. Balaz, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, ISBN: 978-3-540-74854-0, Institute of Geotechnics Slovak Academy of Sciences Watsonova 45043 Kosice, Slovakia, 2008, Springer.
- [5] P. Balaz, M. Achimovicova, M. Balaz, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskiikl, K. Wieczorek-Ciurowam, Hallmarks of Mechanochemistry: From Nanoparticles to Technology, *Chemical Society Reviews*, 42, 2013, 7571. DOI: 10.1039/c3cs35468g.
- [6] S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay, Innovative Methodologies for The Utilisation of Wastes from Metallurgical and Allied Industries, *Resources, Conservation and Recycling*, 48, 2006, 301–314. DOI:10.1016/j.resconrec.2006.03.003.
- [7] R. Kumar, S. Kumar, S.P. Mehrotra, Towards Sustainable Solutions for Fly Ash Through Mechanical Activation, *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 2007, 157–179. DOI:10.1016/j.resconrec.2007.06.007.
- [8] L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chemical Society Reviews*, 2013, 1-11. DOI: 10.1039/c2cs35442j.
- [9] R. Singla, T. C. Alex, R. Kumar, On Mechanical Activation of Glauconite: Physicochemical Changes, Alterations in Cation Exchange Capacity and Mechanisms, *Powder Technology*, 360, 2020, 337–351. DOI:10.1016/j.powtec.2019.10.035.
- [10] E. Horváth, R. L. Frost, É. Makó, J. Kristóf and T. Cseh, Thermal Treatment of Mechanochemically Activated Kaolinite, *Thermochimica Acta*, 404, 2003, 227–234. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00184-9.
- [11] P. Ptáček, T. Opravil, F. Soukal, J. Wasserbauer, J. Másilko, J. Baráček, The Influence of Structure Order on The Kinetics of Dehydroxylation of Kaolinite, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2013, 2793–2799. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.04.033.
- [12] P. Baláz, *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, (2000), Elsevier.
- [13] M. Şener, M. Erdemoğlu, Effect of Mechanical Activation on Thermal Behavior of Gypsum, *Mining*, 53, 2014, 3-4, 19-26.
- [14] M. Gökteş, Mechanical Activation Applications in Mineral Processing, *Mining*, 57, 2018, 1, 57-66. DOI: 10.30797/madencilik.422881.

- [15] Z. Ekmekçi, Ö. Gülsoy, S. Ersayın, İ. Bayraktar, Desulphurisation Of İvrindi Alunitic Kaolin, *Yerbilimleri*, 23, 2001, 53-60..
- [16] P.J. Sánchez-Soto, D. Eliche-Quesada, S. Martínez-Martínez, L. Pérez-Villarejo, E. Garzón, Study of a Waste Kaolin as Raw Material for Mullite Ceramics and Mullite Refractories by Reaction Sintering, *Materials*, 13, 2022, 15(2):583. DOI: 10.3390/ma15020583.
- [17] E. C. Leonel, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi, M. J. dos Reis, P. S. Calefi, Effect of High-Energy Ball Milling in The Structural and Textural Properties of Kaolinite, *Cerâmica*, 60, 2014, 267-272. DOI: 10.1590/S0366-69132014000200016.
- [18] F. Kart, Geology, Mineralogy, Geochemistry and Genesis of Kaolin Deposits in Pegmatitic and Aplitic Granite and Granodiorite Complex and Overlained Sedimentary Units of the İnhisar-Yakacık-Çaltı-Küre (Söğüt-Bilecik) Region, *Master of Science Thesis*, Eskişehir Osmangazi University, Department of Geological Engineering, August, 2007.
- [19] R. Hamzaoui, F. Muslim, S. Guessasma, A. Bennabi, J. Guillin, Structural and Thermal Behavior of Proclay Kaolinite Using High Energy Ball Milling Process, *Powder Technology*, 2015, 271, 228–237. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.11.018.
- [20] A. Mitrović, M. Zdujčić, Mechanochemical Treatment of Serbian Kaolin Clay to Obtain a Highly Reactive Pozzolana, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78, 2013, 4, 579–590. DOI: 10.2298/JSC120829107M.
- [21] S. Yürüyen, Talk-Kaolen-Alumina Seramik Sisteminde Kordiyerit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2011.
- [22] M. Göktaş, Mermer sanayi atıklarından yapay kalsiyum silikat üretiminde aşırı öğütmenin etkilerinin seramik malzemeler üzerinde araştırılması, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kasım, 2013.
- [23] E. Mako, R. L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, The Effect of Quartz Content on the Mechanochemical Activation of Kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 244, 2001, 359–364. DOI: 10.1006/jcis.2001.7953.
- [24] T. Uysal, M. Erdemoğlu, M. Birinci, Pirofillit Cevherinden Asit Liçi Yöntemiyle Alüminyum Kazanımına Aktivasyonun Etkisi, *Mining*, 58(2), 2019, 111-120. DOI:10.30797/madencilik.580142.
- [25] S. Yürüyen, Talk-Kaolen-Alumina Seramik Sisteminde Kordiyerit Oluşumuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2011.
- [26] M. Akçay, F. Apaydın, Malahit Cevherinin Amonyum Nitrat ile Liç Edilmesine Mekanik Aktivasyonun Etkisinin İncelenmesi, *Afyon Kocatepe University Journal of Science And Engineering*, 17, 2017, 717-726. DOI: 10.5578/fmbd.60766.
- [27] É. Makó, C. Öze, The effects of silica fume and diatomaceous earth on the mechanochemical activation and pozzolanic activity of kaolin, *Applied Clay Science*, 228, 2022, 106636, 0169-1317. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106636.
- [28] E.F. Aglietti, J.M. Porto Lopez, E. Pereira, Mechanochemical Effects in Kaolinite Grinding.I. Textural and Physicochemical Aspects, *International Journal of Mineral Processing*, 16, 1986, 125—133. DOI:10.1016/0301-7516(86)90080-3.
- [29] A. Mitrović, M. Zdujčić, Preparation of Pozzolanic Addition by Mechanical Treatment of Kaolin Clay, *International Journal of Mineral Processing*, 132, 2014, 59–66. DOI: 10.1016/j.minpro.2014.09.004.

- [30] A. Tang, L. Su, C. Li, W. Wei, Effect of Mechanical Activation on Acid-Leaching of Kaolin Residue, *Applied Clay Science*, 48, 2010, 296–299. DOI:10.1016/j.clay.2010.01.019.
- [31] A. A. Ayalew, Development of Kaolin Clay as a Cost-Effective Technology for Defluoridation of Groundwater, *Hindawi International Journal of Chemical Engineering*, 2020, 8820727, 1-10. DOI:10.1155/2020/8820727.
- [32] N. Salahudeen, A. S. Ahmed, A. H. Al-Muhtaseb, M. Dauda, S. M. Waziri, B. Y. Jibril, J. Al-Sabahi, Synthesis, Characterization and Adsorption Study of Nano-sized Activated Alumina Synthesized from Kaolin Using Novel Method, *Powder Technology*, 280, 2015, 266–272. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.04.024.
- [33] P.J. Sanchez-Soto, M.C.J. Haro, L. A. Perez-Maqueda, I. Varona, J. L. Perez-Rodriguez, Effects of Dry Grinding on The Structural Changes of Kaolinite Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 2000,7, 1649–57. DOI:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01444.x.
- [34] G. Suraj, C.S.P. Iyer, S. Rugmini, M. Lalithambika, The Effect of Micronization on Kaolinites and Their Sorption Behaviour, *Applied Clay Science*, 12, 1997, 111-130. DOI:10.1016/S0169-1317(96)00044-0.
- [35] S. Mustapha, J. O. Tijani, M. M. Ndamitso, S. A. Abdulkareem, D. T. Shuaib, A. K. Mohammed, A. Sumaila, The Role of Kaolin and Kaolin/ZnO Nano Adsorbents in Adsorption Studies for Tannery Wastewater Treatment, *Scientific Reports*, 10, 2020, 13068, 1-22. DOI:10.1038/s41598-020-69808-z.
- [36] J. Temuujin, G. Burmaa, J. Amgalan, K. Okada, Ts. Jadambaa, K.J.D. Mackenzie, Preparation of Porous Silica from Mechanically Activated Kaolinite, *Journal of Porous Materials*, 8, 2001, 233–238. DOI:10.1023/A:1012244924490.
- [37] B. Ilić, V. Radonjanin, M. Malešev, M. Zdujić, A. Mitrović, Effects of Mechanical and Thermal Activation on Pozzolanic Activity of Kaolin Containing Mica, *Applied Clay Science*, 123, 2016, 173–181. DOI:10.1016/j.clay.2016.01.029.
- [38] A. Shvarzman, K. Kovler, G.S. Grader, G.E. Shter, The Effect Of Dehydroxylation/Amorphization Degree On Pozzolanic Activity Of Kaolinite, *Cement and Concrete Research*, 33, 2003, 405–416. DOI:10.1016/s0008-8846(02)00975-4.
- [39] Y.F. Chen, M.C. Wang, M.H. Hon, Phase Transformation and Growth of Mullite in Kaolin Ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2004, 2389-2397. DOI:10.1016/S0955-2219(03)00631-9.
- [40] D.R. Pinheiro, L.R. Gonçalves, R.L. Pacheco de Sena, M. Cruz Martelli, R. Freitas Neves, N. Fernando da Paixão Ribeiro, Industrial Kaolin Waste as Raw Material in the Synthesis of the SAPO-34 Molecular Sieve, *Materials Research*, 23, 2020, 1980-5373. DOI:10.1590/1980-5373-MR-2020-0043.
- [41] T. Uysal, Asit Liç Yöntemi ile Pirofillit Cevherinden Alümina Üretiminde Aktifleştirme Koşullarının Araştırılması, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, 2018.
- [42] Fitos, M., Badogiannis, E. G., Tsvivilis, S. G., Perraki, M. (2015). Pozzolanic activity of thermally and mechanically treated kaolins of hydrothermal origin. *Applied Clay Science*, 116-117, 182–192. DOI:10.1016/j.clay.2015.08.028.
- [43] T. Uysal, M. Erdemoğlu, Profillit Cevherinden Alüminyum Titanat Üretimi, *Journal of Polytechnic*, 25, 2022, 313-319. DOI:10.2339/politeknik.773466. DOI:10.2339/politeknik.773466.

EKLER

Projenin ilk ve ikinci altı aylık kısmı hiçbir aksilik olmadan, planlanan şekilde tamamlanmış ve proje önerisinde ifade edilen hedeflere ulaşılmıştır. Projenin verilen bütçesi kullanılarak, gerekli tüm analizler yapılmıştır.

Proje sonucundan elde edilen verilerden uluslararası hakemli bir dergide makale çalışması yapılması planlanmaktadır. Böylece gerçekleştirilen bilimsel etkinliklerle, projenin uygulama boyutu akademik çıktıya dönüştürülecektir.

Proje başlama Tarihi:24-09-2021, Önerilen ve Kabul Edilen Süre:12 AY, Önerilen Bütçe: **29.729,92 TL**, Ek bütçe: **0TL**, Kabul Edilen Bütçe **29.729,92TL**'dir. 1.Ara rapor döneminde 06-12-2021 tarihinde talep edilen **23.580,00 TL** tutarında 6 kalem ve 14-01-2022 tarihinde **2.684,50 TL** tutarında 1 kalem olmak üzere toplam 7 kalem Hizmet Alımı gerçekleşmiştir. 2. Ara rapor döneminde 12-04-2022 tarihinde talep edilen - **2.761,20 TL** tutarında toplam 1 kalem Hizmet Alımı gerçekleşmiştir. Toplam Harcanan Tutar: **29.025,70 TL**, **Kalan Tutar:704,22 TL**'dir.

Bunlar:

- [1] XRD analizi 20 Adet 120,00 TL 2.400,00 TL
- [2] XRD analizi 55 Adet 120,00 TL 6.600,00 TL
- [3] SEM analizi 20 Adet 180,00 TL 3.340,00 TL
- [4] SEM analizi 35 Adet 180,00 TL 6.300,00 TL
- [5] Partikül Boyut Ölçümü 20Adet 72,00 TL 1.440,00 TL
- [6] Partikül Boyut Ölçümü 45Adet 72,00 TL 3.240,00 TL tutarında toplam **23.580,00 TL** lik Hizmet Alımı kalemi ve
- [7] Çok Noktalı BET Analizi ve gözenek boyutu analizi 13 Adet 175,00 TL(%18 KDV dahil) 2.684,50 TL yapmıştır.
- [8] TGA-DSC Analizi (0-1 saat) 13 Adet 2.340,00 TL(%18 KDV dahil) 2.761,20 TL yapmıştır.

2021-01.BŞEÜ.11-05 nolu proje kapsamında Önerilen Bütçe, Ek bütçe, Kabul Edilen Bütçe ve harcanan mal ve malzeme alımında kullanılan toplam bütçe tutarları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Proje Kasaları

Hesap Kodu	Hesap Adı	Bütçe	Harcanan	Kalan
830.03.02.09.90	Diğer Tüketim Mal ve Malzemesi Alımları	0,00	0,00	0,00
830.03.05.09.90	dDiğer Hizmet Alımları	29.729,92	29.025,70	704,22
Toplam :		29.729,92	29.025,70	704,22

Harcama Bilgileri

Tarih	Belge No	Ödeme Yapılan	Ödeme miktarı	Ödenek	Avans
19-04-2022	202200045	AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ DÖNER SERMAYE İŞLETME MÜDÜRLÜĞÜ	2.761	-2.761,20	
18-01-2022	202200003	AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ DÖNER SERMAYE İŞLETME MÜDÜRLÜĞÜ	2.685	-2.684,50	
03-12-2021	202100128	BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ DÖNER SERMAYE İŞLETME MÜDÜRLÜĞÜ	23.580	-23.580,00	
Toplam Harcanan :				29.025,70	0,00
Toplam Kalan :				704,22	704,22