

## Eskişehir-Mihalıççık Kaolenlerinin Elektrokinetik Özellikleri

Sedef DİKMEN<sup>1</sup>, Bahri ERSOY<sup>2</sup>, Süleyman AKPINAR<sup>3</sup>, Hasan BİRCAN<sup>4</sup> ve Önder ORHUN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Böl., 26470 Eskişehir

<sup>2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh. Böl., 03100 Afyonkarahisar

<sup>3</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bil. & Müh. Böl., 03100 Afyonkarahisar

<sup>4</sup>Dumlupınar Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Böl., 43100 Kütahya

e-posta: sdikmen@anadolu.edu.tr; bersoy@aku.edu.tr; sakpinar@aku.edu.tr; hasanbircan@anadolu.edu.tr;

oorhun@anadolu.edu.tr

Geliş Tarihi:26 Aralık 2011; Kabul Tarihi:10 Mayıs 2012

### Özet

Bu çalışmada, Eskişehir-Mihalıççık ilçesi Ahırözü ve Üçbaşı köylerindeki kil yataklarından temin edilen kaolen numuneleri karakterize edilerek, su içerisinde elektrokinetik özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda, her iki kaolen numunesinin de pH'ya, tek, çift ve üç değerlikli elektrolit türüne ve bu elektrolitlerin konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyel (ZP) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ahırözü kaoleninin sıfır yük noktası  $\sim$ pH 4,2 iken, Üçbaşı kaoleninin sıfır yük noktası  $\sim$ pH 3,2 olarak belirlenmiştir. Çalışılan 2-11 pH aralığında Üçbaşı kaoleninin, Ahırözü kaolenine göre daha negatif yüke sahip olduğu belirlenmiştir. Bu farklılık kaolen numunelerinin mineralojik ve kimyasal bakımdan farklılığından kaynaklanmaktadır. Ancak her iki yöre nin kaoleni de, farklı elektrolitler varlığında benzer yük davranışı sergilemiştir. NaCl ve KCl gibi tek değerlikli elektrolitler kaolenlerin zeta potansiyelini negatif yönde artırırken, bunun aksine iki (CaCl<sub>2</sub> ve MgCl<sub>2</sub>) ve üç (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) değerlikli elektrolitler zeta potansiyeli (mutlak değer olarak) azaltmıştır. Kaolenlerin yüzey işaretinin negatiften pozitif dönüşebilmesi ise ancak Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> varlığında Al<sup>+3</sup> gibi +3 değerlikli katyonların kaolen tabaka kenar yüzeylerine spesifik adsorplanmasıyla mümkün olabilmektedir.

### Anahtar kelimeler

Kaolen; Kaolinit; Zeta potansiyel; Sıfır yük noktası, Elektrolit.

## Electrokinetic Properties of Kaolins Belong to Eskişehir-Mihalıççık

### Abstract

In this study, two kaolin samples collected from clay deposits in the villages Ahırözü and Üçbaşı of Mihalıççık (Eskişehir) have been characterized and their electrokinetic properties in water were investigated. In this scope, zeta potential measurements have been performed to determine the effect of pH, mono-, di- and trivalent electrolyte type and concentrations of these electrolytes on the zeta potential of the two kaolin samples. Isoelectric point of Ahırözü kaolin was determined as  $\sim$ pH 4.2, while that of Üçbaşı kaolin was determined as  $\sim$ pH 3.2. Üçbaşı kaolin has a more negatively charged surface than Ahırözü kaolin in the pH range of 2-11. This difference probably results from the differences in their mineralogical and chemical contents. However, both of the two kaolin samples showed the similar surface charge behavior against mono-, di- and trivalent electrolytes. Monovalent electrolytes such as NaCl and KCl make the ZP of the kaolins more negative, whereas divalent (CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub>) and trivalent (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) electrolytes decreases the ZP as its absolute value. Change in the surface sign of the kaolins from negative to the positive is only possible in the presence of trivalent electrolytes (Al-nitrate) due to specific adsorption of Al<sup>3+</sup> cations on the edge surface of the kaolin layers.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### Key words

Kaolin; Kaolinite; Zeta potential; Isoelectric point; Electrolyte

### 1. Giriş

Killer demir, alkali (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> vb.) ve toprak alkali (Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup> vb.) metaller gibi elementler içeren, hidrate halde kristalin alüminyum silikatlar olup, en çok bilinen özelliği, su ile karıştırıldığında plastik özellik göstermesidir (Grim, 1968; Meunier, 2005; Murray, 2007). Doğada çok sayıda bulunan kil minerallerini jeolojisine, mineralojisine, kimyasal

kompozisyonuna, özelliklerine ve kullanım alanına göre sınıflandırılabilir. Ancak bütün bu amaçları içine alan tek bir sınıflandırma yoktur (Kingery, 1960). Grim (1968)'e göre killer; i)Montmorillonitler (şişen yapıda 2:1 tabakalı killer), ii)İllitler (şişmeyen yapıda 2:1 tabakalı killer), iii)Kaolinitler (1:1 tabakalı killer), iv)Kloritler, v)Attapulgitler ve vi)Karışık tabakalı killer olarak

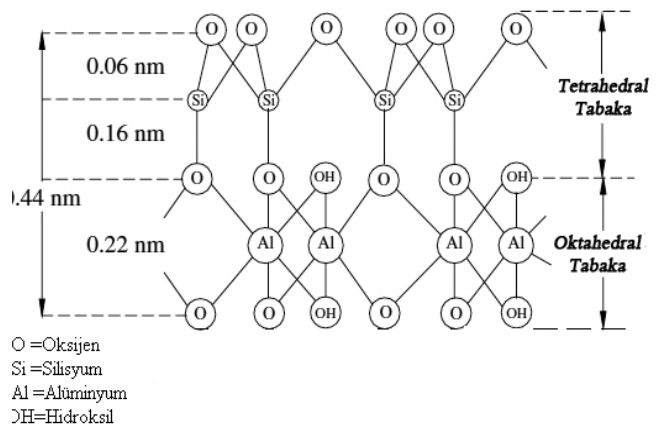
sınıflandırılır. Burada şu hususu da vurgulamak faydalı olacaktır. Literatürde bir kil hammaddesinin adlandırılması sırasında, kaolinit yerine yanlışlıkla kaolen (not: bu kelime bazen kaolin olarak da kullanılır) veyahut bunun tersi kaolen yerine kaolinit terimi kullanılmakta, bu da karışıklığa yol açmaktadır. Yapılan literatür araştırmasına göre kaolinit kelimesi bir mineral ismi olup aynı zamanda 1:1 yapıya sahip kil minerali grubunun da ismidir. Bu gruba ait diğer mineraller ise hallosit (halloysite), dikit (dickite) ve nakrit (nacrite)'dir (Grim, 1968). Doğadaki kaolen (veya kaolin) yataklarının kaolinit olarak adlandırılması kil cevherinin hemen hemen saf kaolinit mineralinden oluşması veya %99 seviyesinde kaolinit içermesi durumunda mümkün olmaktadır. Dolayısıyla %3-5 civarında da olsa safsızlık içeren kaolen cevherlerinin kaolen (veya kaolin) olarak adlandırılmasının daha uygun olduğu ifade edilmiştir (Sjöberg vd., 1999; Murray, 2007).

Kaolinit,  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  kimyasal formülüne sahip en yaygın ve en bilinen kil minerallerinden biridir (Grim, 1968; Murray, 2007). Kaolinitin 1:1 tabakalı birim hücresi, bir (gibsite benzer) alümina oktahedral yaprakçık (sheet) ile bir silika tetrahedral yaprakçığın oksijenlerini paylaşarak bağlanması yoluyla oluşur (Şekil 1). Genişlemeyen (veya şişmeyen) özelliğe sahip kaolinit tabakaları ise, bu birim hücrelerin birbirlerine hidrojen bağı ile bağlanması yoluyla oluşur ki bu bağlar silika tetrahedralindeki oksijen ve alümina oktahedralindeki hidroksiller arasındadır (Olphen 1977; Brady vd., 1996). Her kaolinit partikülü yaklaşık olarak 50-70 tane çift tabakalı yaprakçık (birim hücre) yığını içerir (Sjöberg vd., 1999; Kogel vd., 2006).

Tabakalı kaolinit minerali su veya (sıvı) içerisinde heterojen yüzey yüküne sahiptir. Tabakaların bazal düzlemleri, kristal yapı içerisindeki yüksek değerlikli katyonlar yerine düşük katyonların geçmesi sebebiyle bütün pH'larda daima negatif yük sergiler. Bir başka ifadeyle tabaka yüzeyi pH'dan bağımsızdır. Buna mukabil tabakanın kenar yüzeyleri ise içerdiği silanol ( $=Si-OH$ ) ve alüminol ( $=Al-OH$ ) gruplarından dolayı pH'ya bağımlı bir yük davranışına sahip olup, düşük pH'larda pozitif,

yüksek pH'larda negatif yük sergiler (Olphen, 1977; Andrew vd., 1996; Kraepiel vd., 1998). Heterojen yük yapısına rağmen kaolinit taneleri su (sıvı) içerisinde sıfır yük noktası üzerindeki (sıfır yük noktası, syn: tane yüzeyinde zeta potansiyelinin sıfır milivoltu gösterdiği pH değeri) tüm pH'larda her zaman negatif yük (negatif zeta potansiyel) gösterir. Bunun sebebi ise tabaka yüzeyi yüzey alanının tabaka kenarı yüzey alanına oranının yüksek olmasıdır. İçerdiği safsızlıklar ve tane boyutuna bağlı olarak kaolinitin toplam spesifik yüzey alanının yaklaşık %10-30'unun tabaka kenarı yüzey alanlarından oluştuğu ifade edilmektedir (Yariv ve Cross, 1979; Johnson, 2000; Mporfu vd., 2004; Zaman vd., 2002; Tombacz ve Szekeres, 2006).

DPT ve MTA tarafından yapılan çalışmalara göre, Türkiye'nin kaolen rezervi 100 milyon tonun üzerindedir. Ancak işletilebilir rezerv miktarı ~35 milyon tondur. Toplam rezervin %70'i Balıkesir-Sındırgı bölgesindedir (Kibici, 2002). Türkiye'de üretilen kaolenlerin %80'i çimento sektöründe, %20'si seramik, cam, kağıt ve diğer sektörlerde tüketilmektedir (DPT 2001). Türkiye'de bilinen diğer kaolen yatakları, Çanakkale, Bursa-Mustafa Kemal Paşa, Kütahya, Uşak, Eskişehir, Bolu, Sivas-Zara, Niğde-Aksaray, Nevşehir-Avanos'da bulunmaktadır (Bozdoğan, 2006).



Şekil 1. Kaolinitin kristal yapısı (Inyang ve Bae, 2005).

**Çizelge 1.** Kaolinitin genel fiziksel özellikleri (Murray, 2007)

Kimyasal formülü	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Renk	Beyaz, bej, gri, yeşil
Saydamlık	Opağa yakın yarı saydam
Kristal Sistemi	triklinik
Kristal Eksenleri Oranı	a:b:c =0,5755:1:0,8253
Dizilim	{001} mükemmel
Sertlik	2-2,5 mohs
Yoğunluk	2,2-2,6 g/cm <sup>3</sup>
Katyon değiştirme kapasitesi (KDK)	1-10 meq/100 g

Endüstriyel kil minerallerinden birisi olan kaolinit ve/veya kaolin, seramik, kâğıt, ilaç, tuğla, kimya sanayinde ve ayrıca yağ ağartma ve sudan ağır metallerin uzaklaştırılması gibi pek çok alanlarda kullanılmaktadır (Bundy 1993; Greenwood vd. 2007; Sarı vd., 2007; Karaoğlu vd., 2010; Jiang vd., 2010). Bu bahsedilen alanların birçoğunda kaolen, süspansiyon (veya çamur) halinde kullanılmakta olup, bu süspansiyonunun dispersiyon (stabilite) şartları doğrudan nihai ürün özelliğine de etki etmektedir (Dinger, 2002; Reed, 1994; Kogel vd., 2006).

Dispersiyonu sağlayan temel unsurlardan birisi de taneler arasındaki elektrostatik (veya elektriksel çift tabaka) itme kuvvetleridir ki bunun da göstergesi tanelerin zeta potansiyel (ZP) değerleridir (Çelik ve Ersoy, 2004). Özetle zeta potansiyeli (ister pozitif ister negatif yönde olsun) büyük olan koloidal tanelerden oluşan süspansiyonun dispersiyonu da iyi olacaktır. Bir tanenin zeta potansiyel değeri çözeltinin pH'sına, ortamdaki iyonlara (elektrolitlere) ve iyon konsantrasyonuna bağlıdır.

Farklı yataklardan alınan kaolenlerin farklı

pH'larda ve farklı elektrolitler varlığında zeta potansiyel değişimi konusunda literatürde pek çok sayıda çalışma mevcuttur (Rand ve Melton 1977; Williams ve Williams 1978; Ateşok vd., 1988; Siffert ve Kim 1992; Smith ve Narimatsu 1993; Hussain vd. 1996; Johnson vd., 1998; Ma ve Pierre 1999; Johnson vd., 2000; Mpofu vd., 2003; Hu ve Liu 2003; Zaman ve Mathur 2004; Tombacz ve Szekeres, 2006). Bütün bu çalışmalardan da bilindiği üzere doğadan alınan her bir numune hemen hemen aynı mineralojik veya kimyasal yapıya sahip olsa da, gerek ölçüm şartları ve gerekse numunelerin az da olsa içerdiği safsızlıklar farklı zeta potansiyel verilerini ortaya koymaktadır. Bu sebeple farklı ülkelerden ve yörelerden alınan hammaddelerin (minerallerin) zeta potansiyel verilerinin veya daha genel anlamda elektrokinetik özelliklerinin de (sıfır yük noktası, farklı elektrolitler varlığında zeta potansiyel değerleri vb.) ayrı ayrı incelenmesi ve bilinmesi gerekir. Çünkü her bir hammadde, sektörel kullanımdan önce bire bir yerinde uygulama ve denemelerle üretim için uygun olup olmadıkları belirlenmelidir. Bu açıdan, bu çalışmada Eskişehir-Mihalıççık'a bağlı Ahırözü ve Üçbaşı yörelerine ait bu doğal kaolenlerin farklı pH'larda ve farklı elektrolitler varlığında elektrokinetik özellikleri tespit edilmiştir. Bu sayede bu hammaddenin özellikle seramik hammaddesi vb. kullanımı için, hangi şartlarda homojen ve stabil bir çamur hazırlanabileceği veya dispersiyonunun bozulacağı konusunda bir ön bilgi oluşturulmuş olacaktır.

## 2. Malzeme ve yöntem

### 2.1. Kaolen numunelerinin temini ve özelliklerinin belirlenmesi

Bu çalışmada incelenen kaolen numuneleri, Eskişehir'in Mihalıççık ilçesi Ahırözü ve Üçbaşı köylerinde bulunan kil yataklarından temin edilmiştir. Numuneler kırılıp bilyalı değirmende öğütülmüş ve 90 µm'den daha küçük boyuta getirilmiştir. Numunelerin kimyasal bileşimleri XRF (Rigaku ZSX Primus) ile belirlenmiştir. X-ışını kırınım desenleri, 1,54 Å dalga boyuna sahip  $CuK_{\alpha}$

radyasyon kaynağını kullanan Bruker (D8 Advance) X-ışını difraktometresi ile alınmıştır. Kaolen numunelerinin hegzagonal tabaka yapılarını görmek amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM; Carl-Zeiss Ultra-Plus) kullanılmıştır. Numunelerin özgül yüzey alanları, 110 °C'de 6 saat boyunca kurutulduktan sonra BET yöntemi ile çalışan Quantachrome marka NOVA 2200 model yüksek hızlı volumetrik gaz sorpsiyon analizöründe belirlenmiştir.

## 2.2. Zeta potansiyel (ZP) ölçümleri

Kaolen numunelerinin zeta potansiyel ölçümleri Malvern marka (Nano-ZS90 Zetasizer) zetametre ile yapılmıştır. Lazer doppler (4mW He-Ne,  $\lambda=633$  nm) elektroforesiz tekniği ile çalışan bu cihaz, tanelerin hareket hızını (**U**: elektroforetik mobilite) ölçer ve daha sonra otomatik olarak Smoluchowski denklemini (Eş. 1) kullanarak yüksek hassasiyette zeta potansiyeline dönüştürür.

$$\zeta = \frac{U \eta}{\epsilon} \quad (1)$$

Burada, *U*: elektroretik mobilite [tane hareket hızı/uygulanan elektriksel alan= (m/s)/(volt/m)],  $\eta$ : süspansiyonun vizkozitesi,  $\epsilon$ : süspansiyonun dielektrik sabiti'dir.

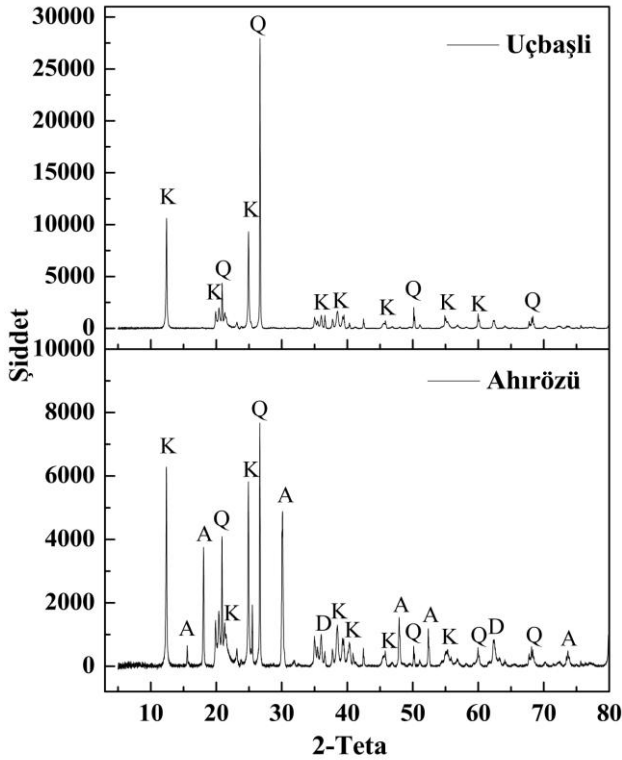
Tüm ZP ölçümleri %1 katı oranında ve oda sıcaklığında (~23 °C) yapılmış olup, çalışmalarda iletkenliği 0,8  $\mu$ S olan deiyonize su kullanılmıştır. Kaolen süspansiyonlarının pH ölçümleri için Sartorius PP50 marka pH metre kullanılmıştır. İlk aşamada her iki kaolen numunesinin sıfır yük noktasını (syn) tayin etmek için pH'ya göre zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. 0,5 g kaolen 50 mL'lik  $1 \times 10^{-3}$  M NaCl (süspansiyonda sabit iyonik şiddeti sağlamak amacıyla) içeren çözeltiye katılmış, manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldıktan sonra 1M HCl ve/veya 1M NaOH çözeltileri kullanılarak pH ayarı yapılmış ve tekrar 15 dakika karıştırıldıktan sonra bir süre bekletilerek süspansiyonun dengeye gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra süspansiyonun üst berrak kısımdan bir şırınga yardımıyla 0,75 mL çekilip zetametre hücresine

kondu ve kabin dip kısmındaki kaolenden bir miktar alınarak üzerine ilave edildi. Hücre elle çalkalandıktan sonra cihazdaki yerine yerleştirilerek ZP ölçümleri yapıldı. İkinci aşamada ise NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gibi farklı elektrolitler varlığında kaolenlerin ZP ölçümleri yapılmıştır. Ölçümü yapılan her bir elektrolit için ZP ölçümlerine geçmeden önce bu elektrolitlerin  $5 \times 10^{-2}$  M stok çözeltileri hazırlanmış ve sonra bu stok çözeltilerden  $1 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-2}$  M aralığında çözeltiler türetilip herhangi bir pH ayarlaması yapmaksızın ölçümler gerçekleştirilmiştir. ZP ölçümü için, istenilen konsantrasyonlarda 50 mL'lik NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tuz çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler içerisine %1 katı oranında olacak şekilde 0,5 g kaolen ilave edildi. Hazırlanan süspansiyon, manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırıldıktan sonra bir süre bekletildi. Daha sonra yukarıda belirtildiği gibi ZP ölçümleri yapıldı. Farklı elektrolitler varlığında ZP ölçümlerinde herhangi bir pH ayarlaması yapılmamış olup, süspansiyonlar doğal pH'larında karıştırılmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Karakterizasyon çalışmaları

Ahırözü ve Üçbaşı yörelerinden alınan kaolen numunelerinin XRD analizlerine (Şekil 2) göre pik alanları hesaplamasıyla (Moore ve Reynolds, 1997) yarı kantitatif mineral bileşenleri şöyledir: Ahırözü numunesi yaklaşık olarak %72-75 kaolinit, %12-15 dikit, %8-10 alunit ve %2-4 kuvars; Üçbaşı numunesi ise %88-90 kaolinit ve %10-12 kuvars bileşenlerini içermektedir. Bu verilere göre her iki kaolen numunesinin de bir hammadde olarak nispeten yüksek oranda kaolinit içerdiği söylenebilir (Çizelge 2).



Şekil 2. Ahırözü ve Üçbaşıl yörelerine ait kaolen numunelerinin XRD spektrumları.

- K: Kaolinit [ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ]  
 D: Dikit [ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ]  
 A: Alunit [ $K(Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ ]  
 Q: Kuvars [ $SiO_2$ ]

Saf bir kaolinit minerali teorik olarak % 46,3  $SiO_2$ ; % 39,8  $Al_2O_3$  ve % 13,9  $H_2O$  (su) içerir.  $SiO_2/Al_2O_3$  oranı 1,16 olmalıdır. Kaolen içindeki  $Al_2O_3$  haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek,  $Al_2O_3$  oranının idealden (%39.50'den) az olması demektir. Bu da mineralin içeriğinde bulunan kaolinit oranının daha düşük olması anlamına gelir (Murray, 2007).  $SiO_2/Al_2O_3$  oranları Ahırözü ve Üçbaşıl kaoleni için sırasıyla 2,42 ve 1,87'dir. Balıkesir-Sındırgı kaolen yataklarından alınan kaolen minerali için bu oran 1,53'dür. (Yıldız vd., 1998). Dünyanın en önemli kaolen üretimini üstlenen Georgia Co. (A.B.D.) için bu değer yaklaşık olarak 1,15 ile 1,30 arasındadır (Pruett ve Webb, 1993).

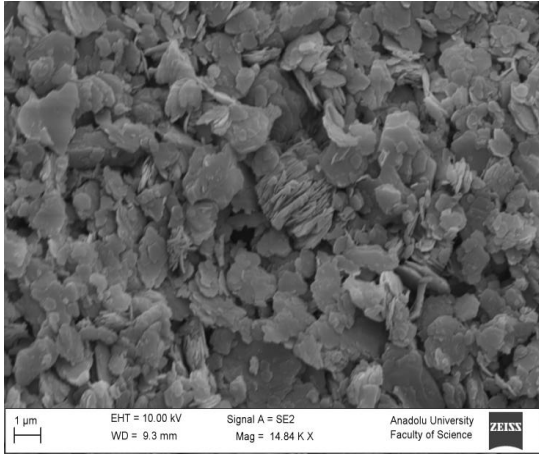
Çizelge 2. Kaolenlere ait kimyasal analiz değerleri ve özgül yüzey alanları.

Kimyasal Bileşim	Kaolen numunesinin alındığı yöre	
	Ahırözü %Ağ.	Üçbaşıl %Ağ.
$SiO_2$	53,03	56,05
$Al_2O_3$	21,91	29,91
$K_2O$	1,11	0,38
$MgO$	0,14	0,26
$Na_2O$	0,94	0,07
$Fe_2O_3$	0,23	0,48
$CaO$	0,28	0,20
$TiO_2$	0,27	0,72
$NiO$	0,017	0,017
$CuO$	0,013	-
$ZrO$	0,001	0,003
$P_2O_5$	0,32	0,08
$SO_3$	6,29	0,03
$Rb_2O$	-	0,04
$Cr_2O_3$	-	0,04
A.Z.*	15,40	11,70
Toplam	99,95	99,98
Özgül yüzey alanı ( $m^2/g$ )	58,2	53,1

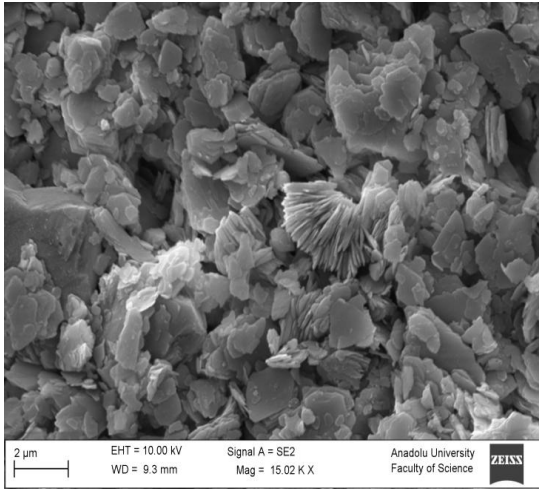
\*A.Z.:Ateş Zayıtı

Saf kaolen için ateş zayıtının %11 ile 13 arasında değiştiği literatürden bilinmektedir (Meunier, 2005). Mineralojik analizler sonucunda alunit içerdiği saptanan Ahırözü kaoleninin ateş zayıtının yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 2'de bu numuneye ait kimyasal bileşimleri incelendiğinde, % 6,29 oranında  $SO_3$  (kükürt) içerdiği göze çarpmaktadır ki bu kükürt içeriği alunitten kaynaklanmaktadır. Kaolenin bileşiminde alunit varsa, ısıl işlem sırasında alunitin termal dekompozisyonuyla  $SO_3$  çıkışı nedeniyle ateş zayıtı da yüksek olmaktadır (Meunier, 2005).





(a)



(b)

**Şekil 3.** (a) Ahırözü ve (b) Üçbaşı yörelerine ait kaolenlerin SEM görüntüleri

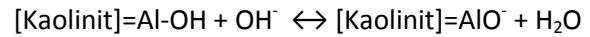
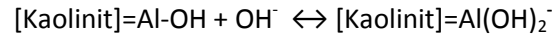
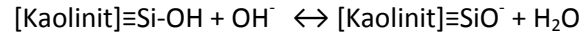
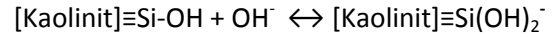
Numunelerin SEM fotoğraflarına bakıldığında (Şekil 3), tipik hegzagonal yapıda yassı tabakalı kaolinit kristalleri açık şekilde görülmektedir. Bu görüntülerdeki kaolinit kristallerinin yoğun olarak bulunuşu da yine Çizelge 2' de verilen mineralojik analiz sonuçlarını desteklemektedir.

### 3.2. Sıfır yük noktası (syn) tayini (pH'ya göre ZP eğrisi)

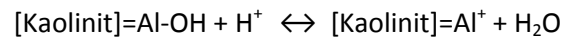
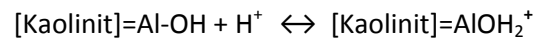
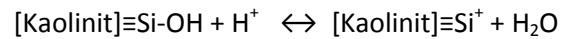
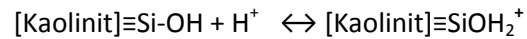
Şekil 4'te, Ahırözü yöresine ait kaolenin syn değerinin ~ pH 4,2 civarında olup, artan pH ile zeta potansiyelin azaldığı ve pH 11'de -35 mV'a düştüğü görülmektedir. Üçbaşı kaoleninin syn değeri ise pH 3,2 civarındadır. Literatürden kaolenin syn değerinin pH 2-4,5 aralığında değiştiği

bilinmektedir (Cases vd., 1971; Williams ve Williams 1978; Smith ve Narimatsu 1993; Braggs vd., 1994; Hussain vd., 1996; Yuan ve Pruett, 1998; Ma ve Pierre 1999; Mporfu vd., 2004; Zaman ve Mathur 2004; Çelik 2004; Alkan vd., 2005). pH 3,5-4 aralığında bir düşme (ya da mutlak değer olarak hızlı bir artış) ile -21 mV'a ulaşmakta ve bundan sonra pH 5-11 aralığında daha yavaş şekilde düşerek, pH 11 değerinde -42 mV'a ulaşmaktadır. pH'nın artması ile tanelerin zeta potansiyelinin negatifliğinin artması, ortamdaki OH<sup>-</sup> iyonlarının kaolinit tabaka kenarlarındaki silanol (Si-OH) ve aluminol (Al-OH) gibi polar gruplar üzerine adsorpsiyonu ile veyahutta bu grupların iyonlaşarak H<sup>+</sup> iyonunun suya geçmesiyle izah edilebilir. Çok düşük pH'larda zeta potansiyelin artmasını ise, bu silanol veya aluminol grupları üzerine H<sup>+</sup> adsorpsiyonu veya hidroksil iyonlarının bu gruplardan iyonize olarak suya geçmesiyle açıklamak mümkündür. Kaolinitin pH'ya bağlı yük oluşumunu sağlayan reaksiyonlar temsili olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

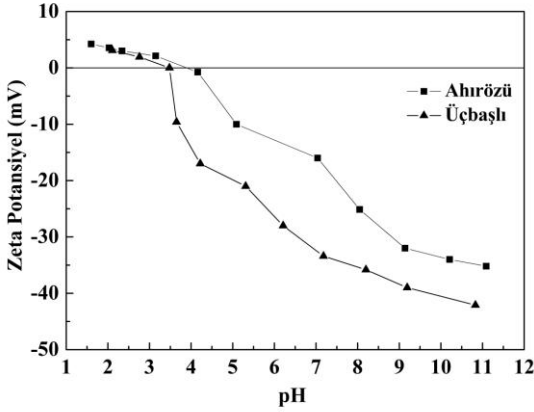
#### Kaolinitin negatif yük kazanması:



#### Kaolinitin pozitif yük kazanması:



Bu reaksiyonlardan da görüldüğü üzere, diğer silikat ve kil minerallerinde olduğu gibi H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonları kaolinit için de potansiyel tayin eden iyonlardır (Chow 1991; Siffert ve Kim 1992; Kraepiel vd., 1998; Hunter 1981; Çelik ve Ersoy, 2004; Rodriguez ve Araujo 2006; Tombacz vd., 2006).



**Şekil 4.** Ahırözü ve Üçbaşı kaolenlerinin pH'ya göre zeta potansiyel eğrileri (iyonik şiddet=1mM NaCl, T≈23 °C)

Her iki eğri birlikte değerlendirildiğinde, Ahırözü ile Üçbaşı kaolenlerinin syn arasında 1 pH birimi kadar bir fark olduğu görülmektedir. Ayrıca Üçbaşı kaoleninin bütün pH'larda daha negatif bir yüzey yüküne sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi Üçbaşı kaoleninin Ahırözüne göre nisbeten daha saf yani kaolinit içeriğinin daha yüksek olması olabilir. Ahırözü numunesinde safsızlık olarak kuvars, dikit ve alunit bulunurken Üçbaşı numunesinde sadece kuvars bulunmaktadır. Kimyasal analizlerdeki verilere göre de Üçbaşı kaoleninde SiO<sub>2</sub> oranı daha yüksek ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı daha düşüktür (Çizelge 2). Literatürden de bilindiği gibi kaolinitin tabaka yüzeyi sadece silika'dakine benzer yük merkezlerine sahip iken, tabaka kenar yüzeyi hem silika ve hem de alümina'dakine benzer yük merkezlerine sahiptir. Kaolinit kenar yüzeyinin ZP'nin, silika ve alümina tozlarının ZP değerlerinin toplamının yarısına eşit olduğu hesaplanmıştır (Williams ve Williams 1978). Yani;

$$\text{Kenar Yüzey ZP} = \frac{1}{2} [\text{ZP}_{\text{Silika}} + \text{ZP}_{\text{Alümina}}] \text{ dir.}$$

Bilindiği üzere silika (veya kuvars) alüminaya göre çok daha negatif bir yüzey yük karakterine sahip olup, silikanın ve alüminanın syn değerleri sırasıyla yaklaşık olarak pH 2 ve 9 civarındadır (Parks, 1965). Dolayısıyla kimyasal analizlere bakıldığında Üçbaşı kaoleninin silika oranının Ahırözü kaolenine göre daha yüksek olduğu ve bu sebeple Üçbaşı yöresine ait kaolenin daha negatif bir yük karakterine sahip olduğu söylenebilir.

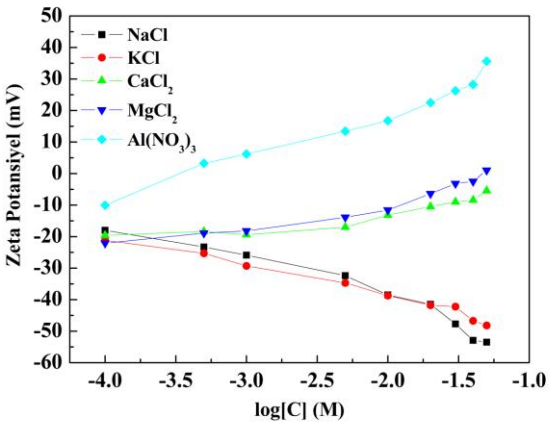
### 3.3. Farklı değerlikli elektrolitlerin varlığında zeta potansiyel değişimi

Şekil 5a ve 5b sırasıyla, Ahırözü ve Üçbaşı yöresi kaolenlerinin tek, çift ve üç değerlikli [NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] metal tuzu çözeltileri varlığında, konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak zeta potansiyel değişimlerini göstermektedir. Şekil 5a ve b'den de görüldüğü gibi tek değerlikli katyonlar her iki numunenin de zeta potansiyelini gittikçe daha negatif yapmaktadır. Bu durum az miktarda da olsa değişebilir katyon içeren kaolenin (Çelik, 2004) kristal yapısında bulunan olası çift değerlikli (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> gibi) katyonlarla çözeltideki tek değerlikli (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> gibi) katyonların yer değiştirmesi ile yüzeyde meydana gelen pozitif yük eksikliği olabilir. İyon değişimi işlemi esasen stokiyometrik bir reaksiyon olduğundan, mineral/su ara yüzeyindeki toplam elektronötrallitenin korunması için katyonların eşdeğer miktarları ile yer değiştirmesi gerekir. Yani mesela, yapıdan Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> gibi 2 değerlikli bir katyon çıkmışsa çözeltiden de yapıya 2 tane, mesela tek değerlikli Na<sup>+</sup> iyonunun girmesi gerekir. Ancak bunun tam olarak gerçekleşmemesi de mümkün olabilmekte ve bu da kil yüzeyini daha negatif yapabilmektedir. Wyoming bentoniti ile yapılan bir çalışmada da benzer sonuç elde edilmiştir (Çelik, 2004).

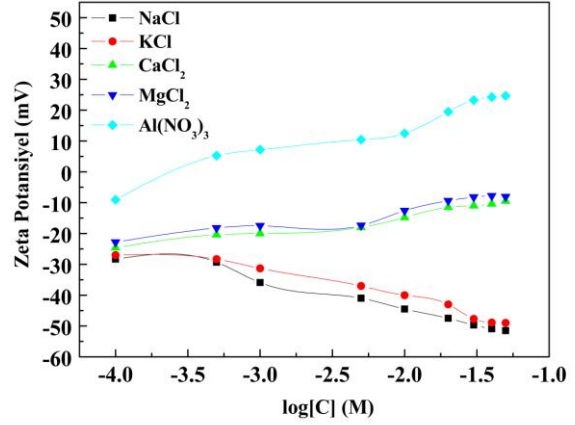
Her iki kaolen numunesinin zeta potansiyeline çift değerlikli Ca<sup>2+</sup> ve Mg<sup>2+</sup> iyonlarının etkisi ise 10<sup>-4</sup> ile 10<sup>-2</sup> M konsantrasyon aralığında düşük seviyede iken, daha yüksek konsantrasyonlarda biraz daha fazla etki göstermektedir. Mesela 10<sup>-4</sup> M CaCl<sub>2</sub> varlığında Ahırözü ve Üçbaşı kaolenlerinin zeta potansiyeli sırasıyla -20 ve -25 mV iken 0,016 M konsantrasyonda sırasıyla -6 ve -12 mV'a yükselmektedir. Çalışılan konsantrasyon aralığında her iki katyonun da kaolenin yüzey işaretini değiştirememektedir. Benzer sonuçlar diğer yörelere ait kaolenler ve ayrıca klinoptilolit için de elde edilmiştir (Ersoy ve Çelik, 2002; Alkan vd., 2005; Chassagne vd., 2009).

Al<sup>3+</sup> katyonlarının zeta potansiyellerini artırmada çift değerlikli katyonlardan daha etkin olduğunu açıkça görülmektedir. Ahırözü kaoleni için ZP

değerleri  $10^{-4}$  M konsantrasyonda -10 mV iken,  $5 \times 10^{-3}$  M konsantrasyon değerinde zeta potansiyeli pozitif değer almış (3,2 mV) ve  $5 \times 10^{-2}$  M konsantrasyonda 35 mV'a ulaşmıştır. Üçbaşı kaoleni için ise, ZP değerleri  $10^{-4}$  M konsantrasyonda -9 mV,  $5 \times 10^{-3}$  M konsantrasyon değerinde 5,1 mV ve  $5 \times 10^{-2}$  M konsantrasyonda 24 mV olmuştur. Her iki numune için de, tanelerin yüzey yükünü negatiften pozitive değiştiren  $Al^{+3}$  iyonları kulombik ve nonkulombik kuvvetler yardımıyla kaolinit kenar yüzeylerindeki negatif yük merkezleri üzerine spesifik olarak adsorplanabilmekte, yani EÇT içerisindeki sabit tabaka içerisine kadar difüze olabilmekte ve dolayısıyla yüzeyin işaretini negatiften pozitive çevirmektedir.  $Al^{+3}$  iyonlarının genel anlamda zeolit, kil gibi silikat mineralleri ve silika içeren diğer pek çok mineral veya amorf katılar üzerine spesifik adsorplanma yapabildiği literatürden de bilinmektedir (Ersoy ve Çelik 2002; Çelik, 2004; Ersoy vd., 2010).



**Şekil 5a.** Ahırözü yöresi kaoleninin tek, çift ve üç değerlikli elektrolit çözeltileri içinde konsantrasyona bağlı ZP değişimleri ( $\sim 23$  °C ve doğal pH) [Not: Kaolen süspansiyonlarının kendi tabii pH değerleri  $10^{-4}$  -  $5 \times 10^{-2}$  M aralığında NaCl için 7,6-6,8; KCl için 7,4-6,6; CaCl<sub>2</sub> için 6,1-3,6; MgCl<sub>2</sub> için 5,8-3,8 ve Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> için 6,7-4,2 pH arasında değişmiştir].



**Şekil 5b.** Üçbaşı yöresi kaoleninin tek, çift ve üç değerlikli elektrolit çözeltileri içinde konsantrasyona bağlı ZP değişimleri ( $\sim 23$  °C ve doğal pH) [Not: Kaolen Süspansiyonlarının kendi tabii pH değerleri  $10^{-4}$ - $5 \times 10^{-2}$  M aralığında NaCl için 7,6-6,8, KCl için: 7,4-6,7, CaCl<sub>2</sub> için 6,5-4,2, MgCl<sub>2</sub> için 6,3-4,3 ve Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> için 7,2-3,8 pH arasında değişmiştir].

## 5. Sonuçlar

Her ikisi de Eskişehir-Mihalıççık bölgesi içerisinde olmasına rağmen Ahırözü kaoleninin sıfır yük noktası  $\sim$ pH 4,2 iken, Üçbaşı kaoleninin sıfır yük noktası  $\sim$ pH 3,2'dir. Benzer şekilde, çalışılan geniş bir pH aralığında Üçbaşı kaoleninin diğerine göre daha negatif bir yüzey yükü davranışı sergilediği görülmektedir. Bu durum Ahırözü numunesinin, Üçbaşı numunesine göre saflığının daha düşük olması ile açıklanabilir. Bu sonuca göre, Üçbaşı kaoleni ile hazırlanacak seramik çamurunun (veya süspansiyonunun) stabilitesi aynı şartlar içerisinde Ahırözü kaoleniyle hazırlanacak seramik çamur veya süspansiyonuna göre nisbeten daha stabil olacağı ve buna bağlı olarak da homojenizasyonunun nisbeten daha iyi olacağı söylenebilir. Öte yandan ortama katılacak  $Na^+$  ve  $K^+$  gibi tek değerlikli iyonlar kaolen yüzey işaretini ve zeta potansiyelini daha da negatifleştirici etki göstermekte yani stabilizeyi artırıcı etki yapmaktadır. Buna mukabil  $Ca^{+2}$  ve  $Mg^{+2}$  gibi iki değerlikli iyonlar ise zeta potansiyelini mutlak değerce azaltmakta, ancak yüzey işaretini değiştirebilecek bir etki gösterememektedirler.  $Al^{+3}$  iyonları ise beklenildiği gibi her iki kaolen numunesinin yüzey işaretini negatiften pozitive



çevirebilmekte ve bunu çok dar bir konsantrasyon aralığında yapabilmektedir. Bu husus alüminyum iyonlarının kaolinit yüzeylerindeki negatif yük merkezleri ile çok kuvvetli elektrostatik etkileşime girdiği ve böylece spesifik adsorpsiyon yapabildiğini göstermektedir.

## Teşekkür

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenen 041061No'lu BAP projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

## Kaynaklar

- Alkan, M., Demirbaş, Ö. ve Doğan, M., 2005. Electrokinetic Properties of Kaolinite in Mono- and Multivalent Electrolyte Solutions, *Micropor. Mesopor. Mat.* 83, 51-59.
- Andrew S., John P. LaFemina, *Structure of Mineral Surfaces*, 1996. (Brady, P.V., 1996. *Physics and chemistry of Mineral Surfaces*) Ed.: P.V. Brady, CRC Press, Albuquerque, USA.
- Ateşok, G., Somasundaran, P. ve Morgan, L.J., 1988. Charge Effects in the Adsorption of Polyacrylamides on Sodium Kaolinite and Its Flocculation, *Powder Technol.* 54, 77-83.
- Bozdoğan, İ., 2006. Türkiye Kaolin Sektörünün Analizi: Güncel Durum ve Sorunlar, *Kibited* 1(2), 73-80.
- Brady, P.V., Cygan, R.T. ve Nagy, K.L., 1996. Molecular Controls of Kaolinite Surface Charge, *J. Coll. Inter. Sci.* 183, 356-364.
- Braggs, B., Fornasiero, D., Ralston, J. ve Smart, R. St., 1994. The Effect of Surface Modification by an Organosilane on the Electrochemical Properties of Kaolinite, *Clay Clay Miner.* 42 (2), 123-136.
- Bundy, W.M., 1993. The Diverse Industrial Application of Kaolin, *Special Publication No.1, Clay Minerals Society, Boulder*, 43-73.
- Cases, J.M., Touret-Poinsignon, C. ve Vestier, D., 1971. *Acad. Sci. Ser. C*, 272, pp. 728.
- Chassagne, C., Mietta, F., Winterwerp, J.C., 2009. Electrokinetic Study of Kaolinite Suspensions, *J. Colloid Interface Sci.* 336, 352-359.
- Chow, R.S., 1991. The Stability of Kaolinite-in- Water Dispersions: *Colloids and Surfaces* 61, 241-253.
- Çelik, M.S., 2004. Elektrokinetic Behavior of Clay Surfaces, in *Clay Surfaces (Fundamentals and Applications)* eds: F.Wypych, K.G.Satyanarayana, Elsevier Academic Press, Amsterdam, pp.57-89.
- Çelik, M.S. ve Ersoy, B. 2004. Mineral Nanoparticles: Electrokinetics, in: J.A. Schwarz, C.I. Contescu, K. Putyera (Eds.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel-Dekker, New York, USA, 1991-2005.
- Dinger, D.R. 2002. *Rheology for Ceramics*, Dinger Ceramic Consulting Service, Clemson, p.213.
- DPT, 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri I (Seramik Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofillit-Wollastonit-Talk) Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- Ersoy, B. ve Çelik, M.S., 2002. Electrokinetic Properties of Clinoptilolite with Mono- and Multivalent Electrolytes, *Micropor. Mesopor. Mat.* 55, 305-312.
- Ersoy, B., Sarıışık, A., Dikmen, S. ve Sarıışık, G., 2010. Characterization of Acidic Pumice and Determination of its Electrokinetic Properties in Water, *Powder Technol.* 197, 129-135.
- Greenwood, R., Lapcikova, B., Surynek, M., Waters, K. ve Lapcik, L., 2007. The Zeta Potential of Kaolin Suspensions Measured by Electroacoustics, *Chem. Papers*, 61(2), 83-92.
- Grim, R.E., 1968. *Clay Mineralogy* (second edition), McGraw-Hill Book Comp., New York.
- Hu, Y., Jiang, H. ve Wang, D., 2003. Electrokinetic Behaviour and Flotation of Kaolinite in CTAB Solution, *Miner. Eng.* 16, 1221-1223.
- Hu, Y. ve Liu, X., 2003. Chemical Composition and Surface Property of Kaolins, *Miner. Eng.*, 16, 1279-1284.
- Hunter, R.J., 1981. *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press Inc., San Diego.
- Hussain, S. A., Demirci, Ş. ve Özbayoğlu, G., 1996. Zeta Potential Measurements on Three Clays from Turkey and Effects of Clays on Coal Flotation, *J. Colloid Interf. Sci.*, 184, 535-541.
- Inyang, H.I. ve Bae, S. 2005. Polyacrylamide Sorption Opportunity on Interlayer and External Pore Surfaces of Contaminant Barrier Clays, *Chemosphere*, 58, 19-31.
- Jiang, M., Jin, X., Lu, X. ve Chen, Z., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto Natural Kaolinite Clay, *Desalination*, 252, 33-39.
- Johnson, S.B., Russel, A.S. ve Scales, P.J., 1998. Volume Fraction Effects in Shear Rheology and Electroacoustic Studies of Concentrated Alumina and Kaolin Suspensions, *Coll. Surf. A.*, 141, 119-130.
- Johnson, S.B., Franks, G.V., Scales, P.J., Boger, D.V. ve Healy, T.W., 2000. Surface chemistry-rheology relationships in concentrated mineral suspensions,

- Int. J. Miner. Process., 58, 267-304.
- Karaoğlu, M. H., Doğan M., Alkan, M., 2010. Kinetic Analysis of Reactive Blue 221 Adsorption on Kaolinite, Desalination, 256(1-3), 154-165.
- Kibici, Y., 2002. Seramik Hamaddeleri ve Teknolojik Özellikleri, Afyonkarahisar.
- Kingery, W.D., 1960. Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. ve Krukowski, S.T. 2006. Industrial Minerals&Rocks, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Colorado, USA, pp. 1548.
- Kraepiel, A.M., Keller, K., Morel, F.M.M., 1998. On the acid-base chemistry of permanently charged minerals, Environ. Sci. Technol., 32, 2829-2838.
- Ma, K. ve Pierre, A.C., 1999. Clay Sediment-Structure Formation in Aqueous Kaolinite Suspensions, Clay Clay Min., 47 (4), 522-526.
- Mpofu, P., Addai-Mensah, J., Ralston, J., 2004. Investigation of the effect of polymer structure type on flocculation, rheology and dewatering behaviour of kaolinite dispersions, Int. J. Miner. Process. 17, 411-423.
- Meunier, A., 2005. Clays, Springer, Berlin, pp. 470.
- Moore, D.M. ve Reynolds, R.C., 1997, X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 378s.
- Murray, H.H., 2007. Applied Clay Mineralogy, Elsevier, UK, pp. 179.
- Olphen, V., 1977. Clay Colloid Chemistry, J. Willey and Sons, New York, USA.
- Parks, G.A., 1965. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. Chem. Reviews 65, 177-198.
- Pruett, R.J. ve Webb, H.L. 1993. Sampling and Analysis of KGa-1B Well Crystallized Kaolin Source Clay. Clay Clay Miner., 41, 514-519.
- Rand, B. ve Melton, J.E., 1977. Particle Interactions in Aqueous Kaolinite Suspensions I. Effect of pH and Electrolyte upon the Mode of Particle Interaction in Homoionic Sodium Kaolinite Suspension, J. Coll. Inter. Sci. 60(2), 308-320.
- Reed, J.S. 1994. Principles of Ceramics Processing (second edition), John Wiley & Sons Inc., New York, USA, p. 658.
- Rodriguez, K. ve Araujo, M., 2006. Temperature and Pressure Effects on Zeta Potential Values of Reservoir Minerals, J. Colloid Interf. Sci., 300, 788-794.
- Sarı, A., Tüzen, M., Çıtak, D. ve Soylak, M., 2007. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solutions onto Turkish Kaolinite Clay, J. Hazard Mater., 149, 283-291.
- Siffert, B. ve Kim, K.B., 1992. Study of the Surface Ionization of Kaolinite in Water by Zetametry-Influence on the Rheological Properties of Kaolinite Suspension, Appl. Clay Sci., 6, 369-382.
- Sjöberg, M., Bergström, L., Larsson, A. ve Sjöström, E., 1999. The Effect of Polymer and Surfactant Adsorption on the Colloidal Stability and Rheology of Kaolin Dispersions, Coll. Surf., A., 159, 197-208.
- Smith, R.W. ve Narimatsu, Y., 1993. Electrokinetic Behavior of Kaolinite in Surfactant Solutions as Measured by Both the Microelectrophoresis and Streaming Potential Methods, Miner. Eng. 6(7), 753-763.
- Tombacz, E. ve Szekeres, M., 2006. Surface Charge Heterogeneity of Kaolinite in Aqueous Suspension in Comparison with Montmorillonite. Appl. Clay Sci. 34, 105-124.
- Williams, D.J.A. ve Williams, K.P., 1978. Electrophoresis and Zeta Potential of Kaolinite, J. Coll. Inter. Sci. 65 (1), 80-87.
- Yariv, S. ve Cross, H. 1979. Geochemistry of Colloid Systems. Springer, Berlin.
- Yıldız, N., Erol, M., Baran, B., Sarıkaya, Y. ve Çalimli, A., 1998. Modification of Rheology and Permeability of Turkish Ceramic Clays Using Sodium Silicate, Appl. Clay Sci., 13(1), 65-77.
- Yuan, J. ve Pruet, R.J., 1998. Zeta Potential and Related Properties of Kaolin Clays from Georgia, Miner. Metall. Process., (2), 50-52.
- Zaman, A.A., Tsuchiya, R. ve Moudgil, B.M., 2002. Adsorption of Low-Molecular-Weight Polyacrylic Acid on Silica, Alumina, and Kaolin, J. Coll. Inter. Sci., 256, 73-78.
- Zaman, A.A. ve Mathur, S., 2004. Influence of Dispersing Agents and Solution Conditions on the Solubility of Crude Kaolin, J. Coll. Inter. Sci., 271, 124-130.