

KİL-SU KOLLOİDAL SÜSPANSİYONLARININ
ORGANİK VE İNORGANİK DİSPERSANTLAR
VARLIĞINDA REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zehra Bedriye AKDEMİR
Danışman

Doç. Dr. Bahri ERSOY
SERAMİK MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
Mayıs 2006

“Bu tez çalışması “042.MUH.03” numaralı proje olarak A.K.Ü BAPK tarafından desteklenmiştir.”

T.C.
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİL-SU KOLLOİDAL SÜSPANSİYONLARININ ORGANİK VE İNORGANİK
DİSPERSANTLAR VARLIĞINDA REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Zehra Bedriye AKDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman
Doç. Dr. Bahri ERSOY

AFYONKARAHİSAR
2006

Zehra Bedriye AKDEMİR'in yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Kil-Su Kolloidal Süspansiyonlarının Organik Ve İnorganik Dispersantlar Varlığında Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

... / ... /

Jüri Üyesi :
(Başkan)

Jüri Üyesi :
(Danışman)

Jüri Üyesi :

Jüri Üyesi :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nunGün vesayılı kararıyla onaylanmıştır. Enstitü Müdürü
--

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİL-SU KOLLOİDAL SÜSPANSİYONLARININ ORGANİK VE İNORGANİK DİSPERSANTLAR VARLIĞINDA REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zehra Bedriye AKDEMİR

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Bahri ERSOY

Bu çalışmada, inorganik esaslı (STPP ve Sodyum Silikat) ve poliakrilamid esaslı organik (Reotan-L) dispersantlar varlığında kaolinit süspansiyonlarının viskozite ve zeta potansiyel ölçümleri yapılarak akışkanlık davranış incelenmeye çalışılmıştır. Farklı pH'larda, dispersant konsantrasyonuna bağlı olarak kaolinit süspansiyonlarının viskozite ve zeta potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda kaolinit süspansiyonları üzerine dispersant tipinin, konsantrasyonun ve süspansiyon pH'sının etkisi belirlenmiştir. Daha sonra, zeta potansiyel ve viskozite arasındaki ilişki incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan bazıları şunlardır, i) kaolinit süspansiyonunun viskozitesini azaltmada dispersantların etkisi, Reotan-L>STPP>Sodyum silikat şeklinde sıralanmaktadır; ii) dispersantlar ikili kombinasyonlar olarak kullanıldıklarında, Reotan-L+STPP ikili kombinasyonu, Reotan-L+Sodyum Silikat kombinasyonuna göre daha etkilidir, iii) dispersantların ikili kombinasyonlar olarak kullanılması tek kullanılmasına göre daha iyi sonuç (daha düşük viskozite) vermektedir, iv) süspansiyon pH'sı hem zeta potansiyel ve hem de viskozite üzerinde belirleyici rol oynamaktadır; v) kaolinitin zeta potansiyeli, viskozitesini etkilemekte olup viskozite ve zeta potansiyel arasında yakın bir ilişki olduğu söylenebilir.

2006, 95 sayfa

Key Words: Kaolinit, Viskozite, Zeta Potansiyel, Dispersant

ABSTRACT

Ms. Sc.

EXAMINING OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CLAY-WATER COLLOIDAL SUSPENSION IN THE PRESENCE OF ORGANIC AND INORGANIC DISPERSANTS

Zehra Bedriye AKDEMİR

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Ceramic Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bahri ERSOY

In this study, zeta potential and viscosity measurements of kaolinite suspension were carried out in the presence of inorganic (Sodium tripolyphosphate and sodium silicate) and polyacrylamide based organic (Reotan-L) dispersants. The zeta potential and viscosity curves of kaolinite suspension have been obtained depending on dispersant concentration at different suspension pHs. After the experimental measurements the effects of dispersant type, concentration and suspension pH on the zeta potential and viscosity of kaolinite suspension were determined. Afterwards, the relationship between the zeta potential and viscosity data of kaolinite suspension has been examined. Some of the obtained results are as follows; i) the order of effectiveness of the dispersants used on decrease of the suspension's viscosity is Reotan-L > STPP > Sodium silicate; ii) when the dispersants are used as dual, Reotan-L+STPP combination is more effective than Reotan-L+Sodium silicate combination; iii) using dual dispersant combination gives better results (low viscosity) with regard to using of single dispersant; iv) suspension pH plays a determining role on both zeta potential of kaolinite and accordingly viscosity of kaolinite suspension; v) zeta potential of kaolinite particles in suspension affects the viscosity of kaolinite suspension, and also it can be expressed that there is a near relationship between the zeta potential and viscosity.

2006, 95 pages

Key Words: Kaolinite, Viscosity, Zeta Potential, Dispersant

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
FORMÜLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER Ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Killer.....	3
2.1.1 Kıl Minerallerinin Sınıflandırılması.....	3
2.1.1.1 Montmorillonitler (2:1 Tabakalı Killer).....	4
2.1.1.2 İllitlerler (2:1 Tabakalı Killer).....	5
2.1.1.3 Kaolinitler (1:1 Tabakalı Killer).....	6
2.1.1.4 Kloritler (2:1 Tabakalı Killer).....	6
2.1.1.5 Atapulgitler (Palygorskite).....	7
2.1.2 Killerin Kristal Yapısı.....	7
2.1.3 Killerin Jeolojik Oluşumu.....	10
2.2 Kaolinit (1:1 Tabakalı Kıl Minerali).....	10
2.2.1 Kaolinitin Yüzey Şarjı	13
2.2.2 Kaolinitin Kullanım Alanları.....	13
2.2.2.1 Seramik Teknolojisinde Kaolenin Kullanımı.....	14
2.2.2.2 Dolgu Kaplama Olarak Kaolenin Kullanımı.....	15
2.2.3 Dünya’da ve Türkiye’de Kaolen Sektörü.....	15
2.3 Kolloidal Süspansiyonlar.....	16
2.3.1 Kıl-Su Kolloidal Süspansiyonları.....	17
2.3.1.1. Şarj Oluşum Mekanizmaları.....	17
2.3.1.1.1 Yüzey Gruplarının Ayrılması.....	18
2.3.1.1.2 Latis İyonlarının Tercihli Çözünmesi.....	18
2.3.1.1.3 Solüsyondan İyonların Tercihli Adsorpsiyonu	19
2.3.1.1.4 İzomorfik Yerdeğişim.....	19
2.3.1.1.5 Elektronların Taşınması ve Toplanması.....	21
2.3.2 Elektriksel Çift Tabaka Yapısı.....	21
2.3.3 Zeta potansiyel, Zeta Potansiyel Ölçüm Yöntemleri ve Sıfır Yük Noktası Tayini	24
2.3.4 Killerde Meydana Gelen Etkileşim Türleri	27
2.3.5 Kıl-Su Süspansiyonlarının Stabilitesi.....	29
2.4 Kıl-Su Süspansiyonlarının Reolojik Özellikleri.....	34
2.4.1 Reolojik Terimlerin Tanımları.....	35
2.4.1.1 Kayma Gerilimi(Shear Stress).....	35
2.4.1.2 Kayma Oranı(Shear Rate).....	37

2.4.1.3 Akma Gerilimi.....	37
2.4.1.4 Newtonian Akışkanlar.....	38
2.4.1.5 Non-Newtonian (Newtonian olmayan) Akışkanlar.....	39
2.4.1.6 Pseudoplastik Akış.....	40
2.4.1.7 Dilatant Akış.....	41
2.4.1.8 Plastik Akış.....	42
2.4.1.9.Zamana Bağlı Akışkanlar.....	44
2.4.1.10 Viskozite.....	45
2.4.1.10.1 Viskoziteye Sıcaklığın Etkisi.....	47
2.4.1.10.2 Tane Etkileşimlerinin Viskozite Üzerine Etkisi.....	48
2.4.1.10.3 Partikül Paketlenmesinin Viskoziteye Etkisi.....	48
2.4.1.10.4 Katı Hacminin Viskoziteye Etkisi.....	49
2.4.1.10.5 Viskoziteye pH'nın etkisi.....	50
2.4.1.10.6 Viskozite Üzerine Deflokülanların Etkisi.....	51
2.4.1.10.7 Viskozite Zeta Potansiyel İlişkisi.....	53
3. MATERYEL ve METOD.....	56
3.1 Deney Programı.....	56
3.2 Deneyde Kullanılan Hammaddeler.....	56
3.2.1 Organik ve İnorganik Elektrolitler.....	56
3.2.2 Ukrayna Kaoleni ve Karakterizasyonu	57
3.2.2.1 Kimyasal ve Minerolojik Analiz.....	57
3.2.2.2 Tane Boyut Analizi.....	58
3.2.2.3.BET Yüzey Alanı Analizi.....	59
3.2.2.4 DTA Analizi.....	59
3.2.2.5 XRD Analizi.....	60
3.3 Hammaddeye Uygulanan Testler	61
3.3.1 Zeta Potansiyel Ölçümleri	61
3.3.2 Viskozite Ölçümleri	63
3.3.2.1 Hız ve Spindil Seçimi.....	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	68
4.1 pH Profili (Zamana göre pH değişimi).....	68
4.2 pH'ya Göre Zeta Potansiyel Ölçümünde Kullanılan Suyun Etkisi.....	68
4.2.1 Saf su, Çeşme Suyu ve 10^{-3} M NaCl Sabit İyonik Şiddette Saf Su İçerinde pH'ya Göre Zeta Potansiyel Ölçümleri.....	69
4.2.2. 10^{-3} M NaCl Sabit İyonik Şiddette Saf Su İçerinde pH'ya Göre Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi.....	70
4.3 Dispersant Tipinin, Konsantrasyonun ve Süspansiyon pH'sının Zeta Potansiyel ve Viskoziteye Etkisi.....	72
4.3.1 pH 4, 7 ve 10'da STPP Konsantrasyonuna Göre Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi.....	73
4.3.2 pH 4, 7 ve 10'da Sodyum Silikat Konsantrasyonuna Göre Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi.....	76
4.3.3 pH 4, 7 ve 10'da Reotan-L Konsantrasyonuna Göre Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi.....	78
4.3.4 Dispersant Türünün Viskozite ve Zeta Potansiyele Etkisi.....	80

4.3.5 Katı Oranının Viskoziteye Etkisi.....	86
4.4 İkili Elektrolit Kullanımının Viskoziteye ve Zeta Potansiyele Etkisi.....	86
4.4.1 Reotan-L+ STPP ve Reotan-L+ Sodyum Silikatın Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi.....	86
5. SONUÇLAR.....	89
KAYNAKLAR.....	90
TEŞEKKÜR.....	94
ÖZGEÇMİŞ.....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Tedrahedral birim.....	7
2.2 Oktahedral birim	8
2.3 2:1 tabakalı bir mineralin birim hücresinde atomların dizilimi.....	9
2.4 1:1 tabakalı bir mineralin birim hücresinde atomların dizilimi.....	9
2.5 Çeşitli aşınma şartlarında kil oluşumu.....	10
2.6 Kaolinit levhalarının şematik görünüşleri	11
2.7 Kaolinit mineralinin tabakalarının şematik gösterilişi.....	12
2.8 a) Bir hidrate kaolinit kristali yüzeyi b) Kaolinitin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.....	12
2.9 AgI iyonlarının tercihli çözünmesi	18
2.10 Si^{4+} yerine Al^{3+} ’ün yer değişimi	20
2.11 Kil plakalarının yüklenmesi	20
2.12 Stern’e göre çift tabaka yapısı.....	23
2.13 Su’daki bir mineral tanesinin elektriksel çift tabaka yapısı ve zeta potansiyeli....	24
2.14 Mikroelektroforesis hücresi	26
2.15 Tabaka yapıları kil tanecikleri arasındaki muhtemel dizilimler, a) kenar- kenar (KK), b) kenar-yüzey (KY), c) yüzey-yüzey (YY)	27
2.16 Kil süspansiyonlarında ilişkili partikül modelleri.....	28
2.17 Kil taneciklerinin süspansiyon içerisinde düzenlenişleri.....	29
2.18 Aşırı adsorblanmış polimerin yeniden stabilizasyonu(Sterik stabilizasyon).....	33
2.19 Farklı kalınlıkta adsorblanmış tabakalı partiküllerin sterik etkileşimi, minimum enerji derinliğinin üzerindeki etkisi	34
2.20 Basma, çekme ve kayma kuvvetleri	35
2.21 Viskozitenin temel tanımının şematik gösterimi.....	36
2.22 Laminar Akış	38
2.23 Newtoniyen davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.....	39
2.24 Psödoplastik davranışının ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.....	41
2.25 Dilatant davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.....	42
2.26 Bingham plastik ve Herschel-Bulkley modeline ait; (a) akış eğrisi. (b)viskozite eğrisi.....	43

2.27	Tiksotropik süspansiyonların akma eğrisi.....	45
2.28.	Basit iki akışkanın diyagramı.....	46
2.29	Partikül paketlenmesinin viskoziteye etkisi a) Kötü paketlenme(boşluklu yapı), b) Sıkı paketlenme(daha az boşluklu yapı).....	49
2.30	Çamurda disperse edilen toz konsantrasyonu arttığı zaman artan relatif viskozitenin tipik şekli.....	50
2.31	Hacimce 50 % kalsine alümina içeren bir çamurun amonyum poliakrilat deflokulent kullanılarak deflokülasyonu.....	54
2.32	Reaktif alümina tozlarından oluşan slipin viskozitesinin solüsyon pH'sı ile değişimi.....	55
3.1	Kaolinitin DTA-anallizi.....	59
3.2	Ukrayna kaolinitinin XRD analizi.....	60
3.3	Zeta meter 3.0+.....	61
3.4	Zeta potansiyel ölçümlerindeki deney ortamı.....	63
3.5	Brookfield DV II viskozimetre.....	66
3.6	Brookfeeld Viskozimetresinin Ekranı.....	67
4.1	Kaolinitin pH profili.....	68
4.2	Saf su, Çeşme suyu ve $1 \cdot 10^{-3}$ M NaCl Sabit İyonik Şiddette Saf Su İçerinde pH'ya göre zeta potansiyel ölçümleri.....	69
4.3	$1 \cdot 10^{-3}$ M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisinde kaolenin pH'ya göre zeta potansiyeli.....	71
4.4	$1 \cdot 10^{-3}$ M NaCl içerisinde %20 katı oranında kaolenin pH'ya göre zeta potansiyeli.....	71
4.5	$1 \cdot 10^{-3}$ M NaCl içerisinde %20 katı oranında kaolenin pH'ya göre zeta potansiyeli.....	72
4.6	pH 4, 7 ve 10'da STPP konsantrasyonuna bağlı olarak kaolenin zeta potansiyel ölçümleri.....	73
4.7	pH 4, 7 ve 10'da STPP konsantrasyonuna bağlı olarak kaolenin viskozite ölçümleri.....	74
4.8	pH 4, 7 ve 10'da Sodyum silikat konsantrasyonuna bağlı olarak kaolenin zeta potansiyel ölçümleri.....	76
4.9	pH 4, 7 ve 10'da sodyum silikat konsantrasyonuna bağlı olarak kaolenin viskozite ölçümleri.....	77

4.10	pH 4, 7 ve 10'da Reotan-L konsantrasyonuna bağı olarak kaolenin zeta potansiyel ölçümleri.....	78
4.11	pH 4, 7 ve 10'da Reotan -L konsantrasyonuna bağı olarak kaolenin viskozite ölçümleri.....	79
4.12	pH 7'de STTP, Sodyum silikat ve Reoatan-L varlığında artan konsantrasyona bağı zeta potansiyel grafikleri.....	80
4.13	% 20 katı oranında, pH 7'de STTP, Sodyum silikat ve Reoatan-L varlığında artan konsantrasyona bağı viskozite grafikleri.....	82
4.14	% 40 katı oranında, pH 7'de STTP, Sodyum Silikat ve Reoatan-L varlığında artan konsantrasyona bağı viskozite grafikleri.....	83
4.15	% 40 katı oranında, pH 7'de STTP, Sodyum Silikat ve Reoatan-L varlığında artan konsantrasyona bağı olarak lehman kabıyla ölçülen viskozite değışimi....	84
4.16	Katı oranına göre viskozite grafiğı.....	85
4.17	%20 katı oranında pH 7'de 0.2 mg/gr sabit Reotan-L + artan Sodyum Silikat konsantrasyonu varlığında zeta potansiyel grafiğı.....	86
4.18	% 40 katı oranında pH 7'de 0.2 mg/gr sabit Reotan-L + artan Sodyum Silikat konsantrasyonu varlığında viskozite grafiğı.....	87
4.19	%40 katı oranında pH 7'de 0.2 mg/gr sabit Reotan-L + artan Sodyum Silikat konsantrasyonu varlığında lehman kabıyla ölçülen viskozite grafiğı.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Dünya kullanım alanlarına göre kaolen tüketim oranı.....	16
2.2 Türkiye kaolenlerin tüketim alanları.....	16
2.3 Koloidal sistemlerin inıflandırılması.....	16
2.4 Elektrik konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak tipik bir toprak kolloid çift tabakanın yaklaşık kalınlığı.....	23
2.5 Alkollerin ve suyun sıcaklıkla viskozitesindeki (mPa.s) değişimler.....	49
3.1 Deneyde Kullanılan Kimyasallar.....	48
3.2 Ukrayna Kaoleninin Kimyasal Analiz Değerleri.....	57
3.3 Ukrayna Kaoleni Minerolojik Analiz Değerleri.....	58
3.4 Hammaddelerin Tane Dağılım Analizleri.....	58
3.5 Sabit rpm’de farklı spindillerin viskoziteye etkisi.....	58
3.6 %40 katı oranında STPP konsantrasyonuna göre viskozite ölçümleğinde spindil değişimi.....	54
3.7 %40 katı oranında Sodyum silikat konsantrasyonuna göre viskozite ölçümleğinde spindil değişimi.....	55
3.8 %40 katı oranında Reotan–L konsantrasyonuna göre viskozite ölçümleğinde spindil değişimi.....	55
3.9 Reotan-L+ STPP konsantrasyonuna göre yapılan viskozite ölçümleğinde spindil değişimi.....	55
3.10 Reotan-L+ STPP konsantrasyonuna göre yapılan viskozite ölçümleğinde spindil değişimi.....	55

FORMÜLLER DİZİNİ

<u>Formül</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Mobilite	25
2.2 Mobilitenin Zeta Potansiyele Çevrimi.....	25
2.3 Huckel Denklemi.....	25
2.4 Smoluchowski Denklemi.....	25
2.5 Vander Walls Çekme Kuvveti.....	30
2.6 Kayma Gerilimi.....	36
2.7 Kayma Oranı.....	37
2.8 Newtoniye Akışkanlar İçin Kayma Gerilimi ile Viskozite İlişkisi.....	38
2.9 Akma Gerilimi.....	40
2.10 Pseudoplastik Akışa Göre Viskozite.....	40
2.11 Plastik Davranış Gösteren Bir Maddenin Akış Denklemi.....	43
2.12 Plastik Akışkanlar İçin Görünür Viskozite.....	42
2.13 Bingham Akışkan Denklemi.....	43
2.14 Casson Tipi Plastik Akışkanların Denklemi.....	44
2.15 Dinamik Viskozite Denklemi.....	45
2.16 Relatif Viskozite Denklemi.....	46
2.17 Relatif Viskoziteye Disperse Katıların Katkısı.....	47
2.18 Sıcaklığa Bağlı Olarak Viskozite Değişimi.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Ψ_K	Mineralin yüzey potansiyeli,
Ψ_D	Difüze tabakadaki dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü,
EDL	Elektriksel çift tabaka,
U	Mobilite,
V	Hız,
E	Elektriksel alan,
$f(\kappa a)$	Düzeltilme faktörü,
ϵ_r	Ortamın statik dielektrik sabiti veya relatif geçirgenliği,
ϵ_0	Boşluğun (veya vakumlanmış havanın) geçirgenliği,
η	Ortamın viskozitesi,
ζ	Zeta potansiyel,
κ	Debye-Huckel Parametresi,
a	Partikül çapı,
F_A	Van der Waals kuvveti,
A	Hamaker sabiti,
H	Partiküller arası mesafe,
τ_s	Kayma gerilimi,
$\dot{\gamma}$	Kayma oranı,
ΔU	Hızdaki değişim,
ΔY	Mesafe,
n	Akış davranış indeksi,
τ_0	Başlangıç akma gerilim değeri (Yield Stres),
K	Akışkanın kıvamlılık ölçüsü,
η_p	Plastik viskozite,
k_0, k_1	Casson tarafından belirlenen sabitler,
μ	Dinamik viskozite,
η_r	Relativ viskozite,
ϕ	Disperse katıların relative hacmi,
η_i	Relative viskozite artışı,
f_{cr}^v	Akışkanlığın engellendiği zamanda paketlenme faktörü,

Kısaltmalar **Açıklama**

cP	Centi poise,
DLVO	Deryagin and Landau and Verwery and Overbeek,
DTA	Differential Thermal Analysis,
KDK	Kasyon değiştirme kapasitesi,
KK	Kenar-Kenar Etkileşimi,
KY	Kenar-Yüzey Etkileşimi,
Meq	Miliequivalent(miliekivalan),
mPas	Mili Pascal saniye,
Na-PAA	Sodyum poliakrilat,
PAM	Poliakrilamid,
SYN	Sıfır yük noktası,
STPP	Sodyum tripolifosfat,
YY	Yüzey- yüzey Etkileşimi,
XRD	X-Ray Diffraction,

1. GİRİŞ

Reoloji maddenin deformasyonunu ve akışkanlığını inceleyen bir bilim dalıdır. Süspansiyonların reolojik özellikleri; katı madde miktarı, tane boyutu ve tane boyut dağılımı, tane şekli ve tane-tane etkileşimlerini içeren birçok değişkene bağlıdır (Dinger 2002, Van Olphen 1977). Aynı tür tanelerden müteşekkil bir kolloidal süspansiyonda taneler arasındaki etkileşimi belirleyen en önemli iki kuvvet, DLVO (Derjaguin and Landau, 1941; Wevey and Overbeek, 1948) teorisine göre elektrostatik itme (veya duruma göre zıt işaretli iki yüzey arasındaki çekme) ve Van der Waals çekme kuvvetleridir (Gregory 1989, Van Olphen 1977, Erk and Werner 2004). Van der Waals kuvvetleri genellikle değiştirilemezken, süspansiyon pH'sının, iyonik şiddetinin veya çeşitli kimyasal katkıların kullanılmasıyla elektrostatik itme kuvvetleri değiştirilebilir. Süspansiyonun reolojisini kontrol etmek için kullanılabilecek yöntemlerden birisi de, süspansiyonu oluşturan katı tanelerin yüzey elektrokinetik özelliklerini değiştirmek suretiyle, taneler arasındaki kuvvetleri etkilemektir. Taneler arasındaki elektrostatik etkileşimlerin daha doğru ifadeyle etkileşim enerjisinin (elektrostatik itme enerjisi veya zıt yüklü taneler veya yüzeyler için elektrostatik çekim enerjisi) hesaplanması için zeta potansiyel kullanılır (Çelik ve Ersoy, 2004). Zeta potansiyel tanelerin ölçülebilen yüzey potansiyeli olarak bilinir ve deneysel olarak belirlenebilmektedir. Zeta potansiyel ile viskozite arasındaki ilişki genel olarak şöyle ifade edilebilir; bir süspansiyonda tanelerin zeta potansiyeli (mutlak değer olarak) arttıkça o süspansiyonun stabilitesi artar ve dolayısıyla viskozitesi azalır (akışkanlığı artar). Tabakalı yapıya sahip kil minerallerinin taneleri arasında Kenar-Kenar, Kenar-Yüzey ve Yüzey-Yüzey olmak üzere üç farklı etkileşim mevcuttur (Grim 1968, Van Olphen 1977) ki bu üç etkileşimin sebeplerinin izahatında da yine elektrostatik etkileşim ve tabiatıyla zeta potansiyel kavramından yararlanılmaktadır (Siffert and Kim 1992). Sıfır yük noktasının altındaki pH'larda taneler arasında KY etkileşimi görülmektedir. Sıfır yük noktası civarında ise KK etkileşimi meydana gelir ve geniş bir hacme yayılan bu yapı karton ev (Card-hause) olarak adlandırılır. Sıfır yük noktasının üstündeki pH

değerlerin de ise, YY etkileşimi mevcuttur. YY etkileşimlerinde viskozite düşer ve buna bağlı olarak akışkanlık artar(Van Olphen 1977).

Konsantre kaolinit süspansiyonlarının viskozitesinin kontrol edilmesi özellikle seramik, boya, kağıt kaplama, kozmetik sanayinde oldukça önemlidir (Miranda and Coles 2003, Zaman et al. 2002). Kaolinit hidrofilik bir malzemedir ve anyonik inorganik polimerler ve surfaktanlar (yüzey aktif maddeler) kullanılarak su içinde disperse edilebilir (Zaman and Mathur 2004). Kaolinit süspansiyonlarının pH'ya bağlı olarak zeta potansiyelini birçok araştırmacı çalışmıştır(Williams and Williams 1977, Köster et al.1992, Smith and Narimatsu 1993, Hu and Liu 2003. Mpofou et al.2003) ve kaolinitin sıfır yük noktasını pH 2-4 arasında bulmuşlardır. Kaolinit süspansiyonların elektrolitler varlığında viskozitesi üzerine ve zeta potansiyeli üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Yıldız vd. 1998, Chow 1991, Penner and Lagaly 2001, Galassi et al. 2001, Marco et al. 2004, Zaman et al. 2002, Zaman and Mathur 2004, Galassi et al. 2001). Ancak literatürde kaolinit süspansiyonlarının zeta potansiyel-viskozite korelasyonu üzerine çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır(Zaman et al. 2002, Siffert ana Kim 1992). Zaman(2002) kaolinit süspansiyonlarına NaPAA (Sodyum Poliakrilat) ilavesiyle zeta potansiyel ve viskozite değişimini incelemiştir. 5 mg/g konsantrasyona kadar NaPAA ilaveyle zeta potansiyel arttığını ve viskozitenin düştüğünü belirlemiştir. Siffert(1992), STPP konsantrasyonunun artışına bağlı olarak pH 3.5, 5.8 ve 8'de kaolinitin zeta potansiyelini ve viskozitesini incelemiştir ve STPP konsantrasyonunun ve pH'nın artışına bağlı olarak zeta potansiyel attığını, viskozitenin düştüğü belirlemiştir. Bu çalışmada kullanılan STPP, Sodyum silikat ve Reotan-L(Na-poliakrilat esaslı) gibi elektrolitler seramik süspansiyonların disperse edilmesinde en yaygın olarak kullanılan kimyasal katkılarıdır. Literatürde kaolinitin zeta potansiyel viskozite korelasyonunun çok fazla olmamasından ve de özellikle ikili dispersant kullanımından dolayı bu çalışma literatüre bu konuda bir katkı sağlayacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Killer

Kil mineralleri; çok ince tane boyutuna sahip, su ile karıştırıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan sulu alüminyum silikatlardır. Kil minerallerinin ortak özellikleri, tabaka yapılarıdır. Hepsi yumuşaklık, sabunsu his ve kolay ayrılması gibi fiziksel özelliklere sahip, birbiri üzerinde hızlı bir şekilde hareket eden elektriksel olarak nötr alümina silikat tabakalardan oluşur. Tüm kil mineralleri ikincil jeolojik orijinlidir; yani suyun bulunduğu bir çevrede alümina silikat kayaların bir alterasyon ürünü olarak oluşurlar (Kington 1960).

2.1.1 Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Literatürde farklı tiplerde kil minerali sınıflandırılması yapılmıştır. Bunlardan iki tanesi aşağıda verilmiş ancak bu ikisinden Van Olphen'in sınıflandırması dikkate alınarak detaylandırılmıştır.

Grim' e göre kil mineralleri şu şekilde sınıflandırılmıştır (Grim 1968).

1. Amorf olanlar: Allofon grubu

2. Kristal yapıda olanlar:

A. Tabakalı olanlar

A1. Eş boyutlu Kaolinit grubu: Kaolinit, Dikit, Nakrit

A2. Bir yönde uzamış şekiller: Halloysit grubu

B. Üç tabakalı olanlar:

i) Eş boyutlu montmorillonit grubu: montmorillonit, sovkonit, vermikülit.

ii) Bir yönde uzamış montmorillonit grubu: nontronit, saponit, hektorit.

B1. Genişleyen kristal yapıları olanlar: illit grubu

C. Düzenli, karışık tabakalı olanlar

Klorit grubu

D. Zincir yapıları olanlar:

Attapulgit, Sepiolit, Poligorskit şeklindedir.

Van Olphen'e göre kil mineralleri şu şekilde sınıflandırılmaktadır(Van Olphen 1977);

- 1.Montmorillonitler
2. İllitler
- 3.Kaolinitler
- 4.Kloritler
- 5.Atapulgit

2.1.1.1 Montmorillonitler (2:1Tabakalı Killer)

Montmorillonit 2:1 tabakalı kil mineralidir. Şekil 2.3'de görüldüğü gibi kristal yapı, merkezinde bir alümina oktahedral tabaka düzlemi ile 2 silika tedrahedral düzlemden oluşmuştur. Tedrahedronların bütün uçları aynı yönde ve birim merkezine doğrudur. Tedrahedral ve oktahedral düzlemler birleşirler, öyle ki her silika düzleminin tedrahedronlarının ucu ve oktahedral düzlemlerin OH tabakalarının biri, ortak bir tabaka oluşturur. Tedrahedral ve oktahedral tabakalarının her ikisi için ortak atomlar OH yerine O₂' lerdir (Grim 1962).

Yığın yapıda atomların tüm valansları doldurulmuştur. 3 oktahedral pozisyonun iki tanesi 3 valanslı Al tarafından doldurulur (dioktahedral düzen). Alternatif olarak 3 pozisyonun hepsi, 2 valanslı Mg tarafından doldurulabilir (trioktahedral düzen). Montmorillonit grubu kil minerallerinin yapısı, belirli atomların diğer atomlarla yer değiştirmesiyle talk ve profillitden elde edilir (Van Olphen 1977).

Montmorillonit yapısındaki göze çarpan özellik, belirli organik moleküller gibi diğer polar moleküllerin ve suyun birim tabakalar arasına girerek, c yönünde kafesi genişletmesidir.

Silikat tabakaları arasında değişebilir katyonlar vardır ve tamamıyla hidrate olan montmorillonitin c-ekseni boşluğu, tabakalar arası katyonların boyutuna bağlıdır. Silikat birimler arasındaki su tabakasının kalınlığı, verilen bir su-buhar basıncında değişebilir katyonların yapısına bağlıdır. Normal şartlar altında değişebilir katyon

Na^+ olduğunda, montmorillonit bir moleküler su tabakası içerir ve c-ekseni boşluğu yaklaşık $12.5 \text{ \AA}$ 'dır. Fakat değişebilir katyon Ca^{+2} olduğunda ise, montmorillonit 2 molekül su içerir ve c-ekseni boşluğu yaklaşık $15.5 \text{ \AA}$ olur. Eğer tabakalar arasındaki polar moleküllerinin hepsi uzaklaştırıldığında yapı tamamen çökmezse, şişme (genişleme) özelliği geri dönüşümlüdür.

Montmorillonitin teorik formülü $(\text{OH})_4.\text{Si}_8.\text{Al}_4\text{O}_{20}$ olup, tabakalar arası H_2O ve tabakalar arasında malzeme olmaksızın montmorillonitin teorik kompozisyon, %66,7 SiO_2 , %28,3 Al_2O_3 , % 5 H_2O içermektedir.

Alüminyum latisinde iyon değiştirme ve tetrahedral koordinasyondaki silis yerine P'nin yer değişimi ve / veya oktahedral düzlemdeki Alüminyum yerine Fe, Zn, Ni, Li, Mg'un yer değişiminden dolayı montmorillonit yukarıdaki teorik formülden daima farklıdır.

Monmorillonitin teorik formülündeki farklılıklarının nedeni latisteki yer değişme ile oluşan dengesizliktir. Bu dengesizlik, tetrahedral, oktahedral veya her ikisinde de farklı valanslı iyonların yer değişimi sonucu olabilir (Grim 1962). Örneğin 4 valanslı Si kısmen 3 valanslı alüminyum ile veya oktahedral tabakadaki Al, 2 valanslı Mg ile yer değiştirebilir. Elektropozitif elementlerin düşük valanslı elementlerle yer değiştirmesi tabakanın yüzeyinde negatif şarjın fazlalığına neden olur. Bu net negatif şarj tabaka yüzeyinde katyonların adsorplanması ile dengelenir. (Van Olphen 1977).

2.1.1.2 İllitler (2:1 Tabakalı Killer)

İllitler, montmorillonitlere benzer yapıya sahip 2:1 tabakalı kil mineralidir (Şekil2.3). Toplam izomorfik yer değiştirme miktarı montmorillonitlerden fazladır. Tetrahedral tabakada Si^{+4} 'un Al^{+3} ile yer değiştirmesi baskındır. Net negatif yükü dengeleyen katyonlar genellikle potasyum iyonlardır. Birim sıkıca K iyonlarıyla bağlanmıştır ve kafes yapısı genişlemez. Çok sayıda K iyonları ve bu

iyonların uygun geometrik yerleşiminden dolayı her kenardaki yüklenmiş iki tabaka ve K iyonları arasındaki güçlü elektrostatik çekimden dolayı tabakalar arası şişme montmorillonitlere göre daha azdır. İllitin genel formülü $(Al_4Fe_4Mg_4Mg_6)O_{20}(OH)_4 K_y(Si_{8-y}Al_y)$. İllitte, y 1.0 ile 1.5 arasındadır.

İllitte tabakalar arası şişmenin olmamasından dolayı montmorillonitlerde olduğu gibi tabakalar arası değişim için katyonlar mevcut değildir. Böylece yığının sadece dış yüzeylerinde katyon değiştirme kapasitesi (KDK) vardır. Bu nedenle KDK, montmorillonitlerden daha düşüktür (100 gr başına yaklaşık 20-40 meq)

2.1.1.3 Kaolinitler(1:1 Tabakalı Killer)

1:1 tabakalı minerallerin içinde atom düzenini alan kaolinitler şekil 2.4’ de görülmektedir. Küçük miktarda izomorfik yer değişim tabaka yığınlarının sadece dış yüzeylerine yerleşen değişebilir katyonlar ile dengelenir. KDK (Katyon Değiştirme Kapasitesi) 100 gr başına 2-10 meq’dir. Alternatif olarak şarjlar silika –alümina bileşenlerinden kaynaklanabilir. Kaolinit 3. bölümde daha ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

2.1.1.4 Kloritlerler (2:1 Tabakalı Killer)

Yapısal olarak 2:1 tabakalı killere benzer kil mineralleridir (Şekil 2.3). Bu minerallerde tabakalar arasındaki şarj dengeleyici katyonlar bir oktahedral magnezyum hidroksil tabaka ile yer değiştirir. Bu hidroksil tabakadaki, Mg^{+2} ile Al^{+3} yer değiştirmesinden dolayı bu tabaka net bir pozitif şarj taşır. Kloritlerin katyon değiştirme kapasitesinin oldukça düşük olmasından dolayı pratik olarak hidroksil tabakadaki pozitif şarj tabakanın net negatif şarjını dengeler. Kloritlerin karakteristik basal boşluğu $14.2\text{\AA}$ ’dır.

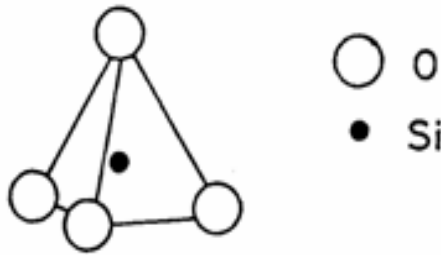
2.1.1.5 Atapulgitler (Palygorskite)

Atapulgit bir sulu magnezyum silikattır ve başlıca bileşeni adsorban killerdir (Kuşçu 2001). Birim hücre içerisinde su molekülleri ve değişebilir katyonların yerleştiği çok dar kanallara sahiptir. Bu kanallar değişimli silika tetrahedral çiftlerinin değişmesi ile meydana gelir. Atapulgitler, uzun, iğnemi yapıda kristalleşirler (Van Olphen 1977).

2.1.2 Killerin Kristal Yapısı

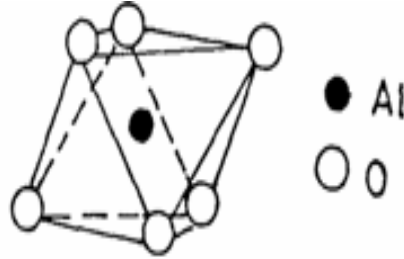
Kil minerallerini oluşturan elementler Si-O tetrahedralin 2 boyutlu dizilimi ve Al-Mg'lu OH oktahedralin 2 boyutlu diziliminden oluşur.

Si-O tabakasında Si atomları, 4 tane O atomu ile bağlıdır. Yani, diğer bir ifadeyle O atomları, merkezinde Si atomu bulunan düzenli bir tetrahedralin dört köşesine yerleşir (Şekil 2.1). Tabakada her tetrahedralin 4 oksijen atomunun 3 tanesi 3 komşu tetrahedral ile paylaşılır. Si-O tabakası, tetrahedral tabaka veya silika tabakası olarak adlandırılır.



Şekil 2.1 Tetrahedral birim

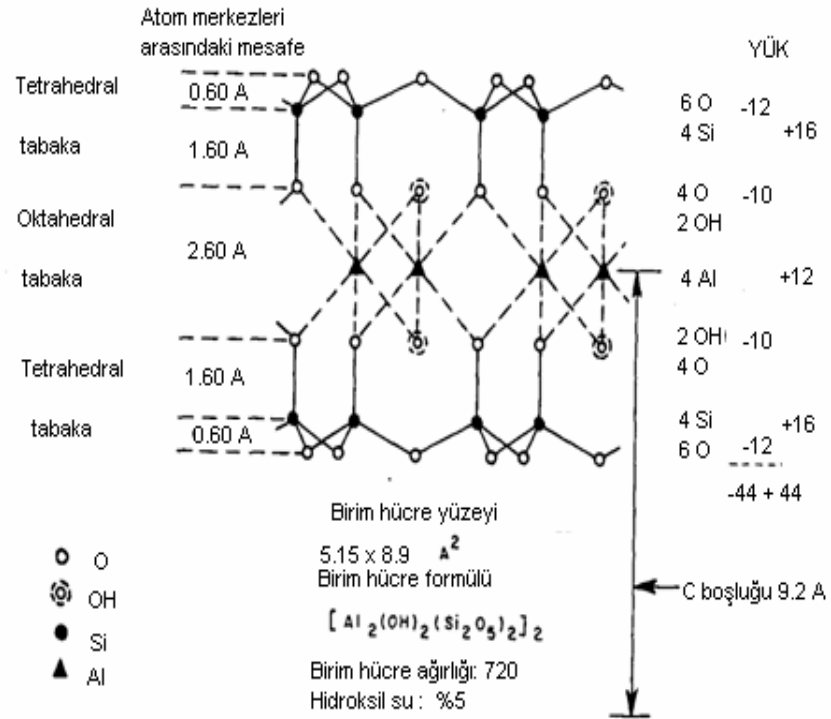
(Al-Mg)-O-OH tabakasında, merkezlerinde Al veya Mg bulunan altı köşeli düzenli bir oktahedral yapıya sahiptir. Bu yapıda Al veya Mg, etrafına yerleşen OH grupları veya 6 tane O atomuyla bağlanmıştır (Şekil 2.2).



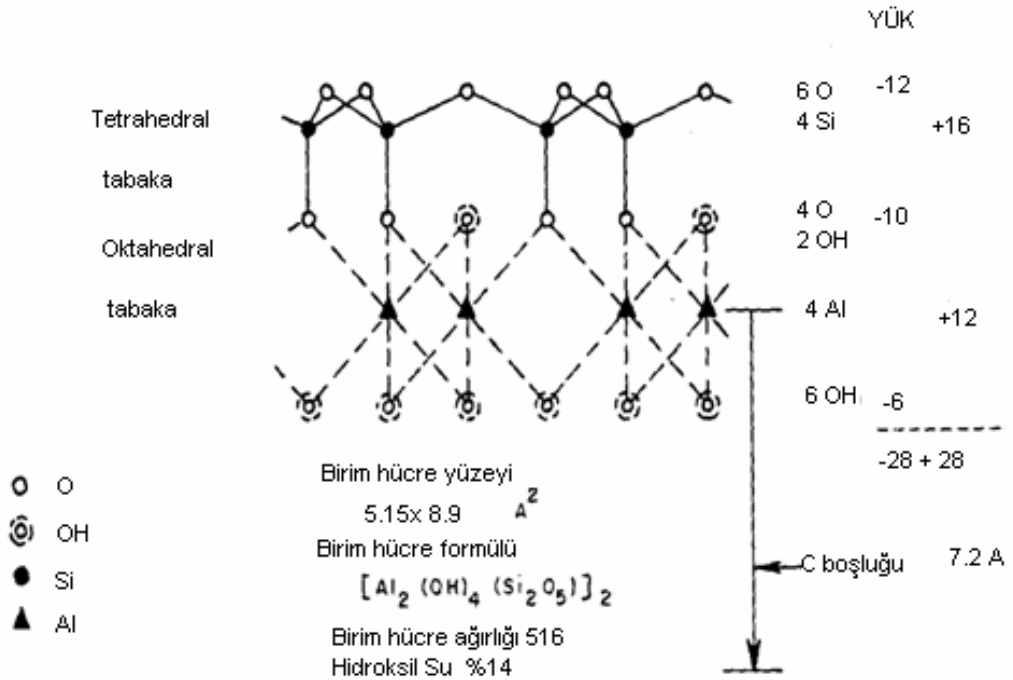
Şekil 2.2 Oktahedral birim

Tetrahedral ve oktahedral tabakaların hemen hemen aynı boyutlar ve benzer simetrilere sahip olması, bu tabakalar arasında oksijen atomlarının paylaşılmasına olanak sağlar. Tetrahedral tabakadan 4 oksijen atomu çıkarken oktahedral tabaka ile paylaşılır. Atomların bu paylaşımı bir silika ve bir alümina tabakası arasında olabilir. Bu durumda 1:1 tabakalı mineraller oluşur. 2:1 tabakalı minerallerde ise, bir Al veya Mg tabakası iki Si tabakası ile O atomlarını paylaşır. Bir oktahedral tabaka ve bir veya iki tetrahedral tabakanın kombinasyonu, bir tabaka olarak adlandırılır. Kil minerallerinin çoğu birbirine paralel dizilmiş tabakalar içerir. Her tabaka içinde belli bir birim, yanal yönde tekrarlanır. Bu birimler birim hücre olarak adlandırılır.

Birim hücrede düzenlenmiş atomların sistematik bir gösterimi, 1:1 tabakalı killer için şekil 2.4’de 2:1 tabakalı killer için şekil 2.3’de belirtilmiştir.



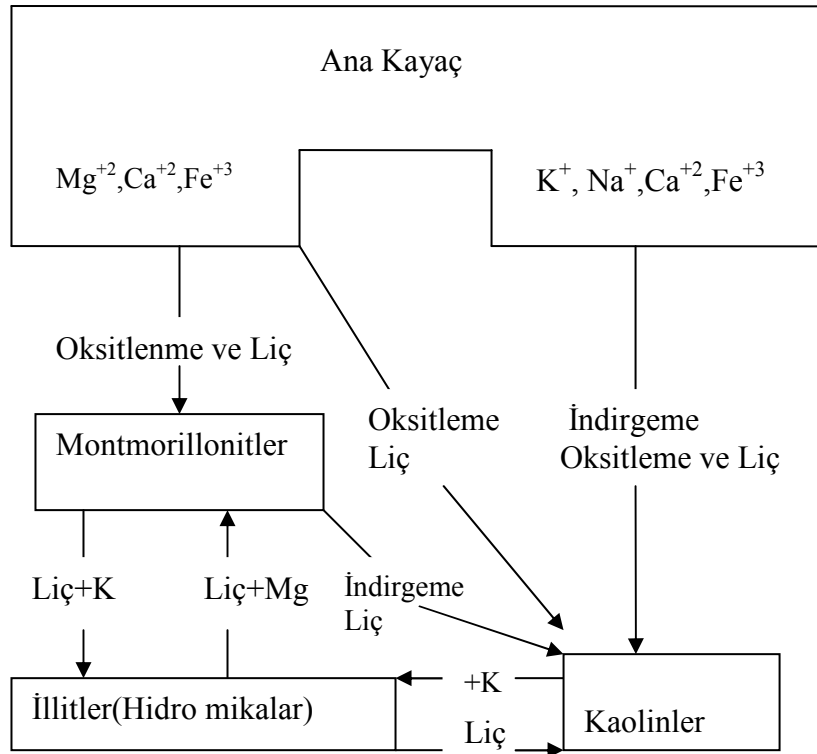
Şekil 2.3. 2:1 tabakalı bir mineralin birim hücresinde atomların dizilimi (Van Olphen 1977)



Şekil 2.4 1:1 tabakalı bir mineralin birim hücresinde atomların dizilimi (Van Olphen 1977).

2.1.3 Killerin Jeolojik Oluşumu

Kilin yapısı, bulunduğu ana kayacın bileşimi ve alterasyonun meydana geldiği fiziksel ve kimyasal çevreyle belirlenir. Alkali feldspatlar kaolinite dönüşmeye eğilimlidir. Ferromagnezya mineraller, klasik feldspatlar ve volkanik kül montmorillonite dönüşürler. montmorillonit, illit ve klorit yapısı özellikle magnezyum ve demir gibi diğer elementleri içerirken, kaolinit sadece silis ve alümina elementlerinden oluşur. Kil minerallerinin oluşumunda ortamın pH'sı önemlidir. Kaolinit, solüsyonda mevcut olan baz eğilimin ortadan kaldırıldığı asidik bir çevrede karakteristik olarak şekillendirilir (Kingery 1960).

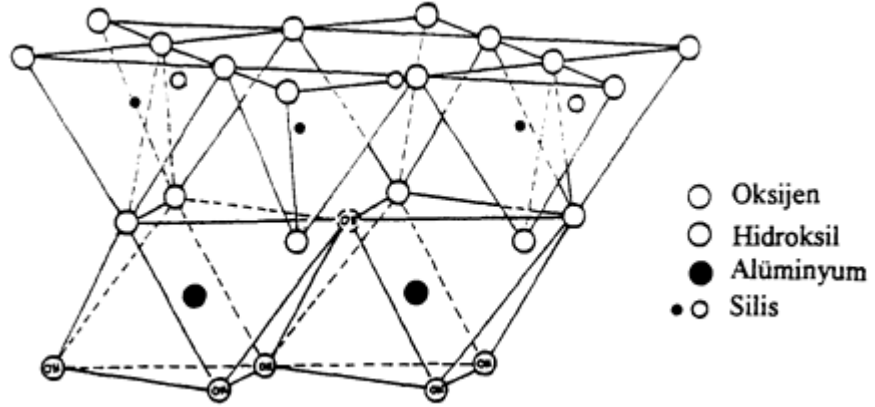


Şekil 2.5 Çeşitli aşınma şartlarında kil oluşumu

2.2. Kaolinit (1:1 Tabakalı Kil Minerali)

Kaolinit, bir birim içerisinde bir alümina oktahedral ve bir tetrahedral tabakanın birleşmesiyle oluşmuş, 1:1 tabaka yapısına sahip kil mineralidir. Genel formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 'dır. Kaolinit grubunun diğer üyeleri, kaolinit, dikit, nakit ve

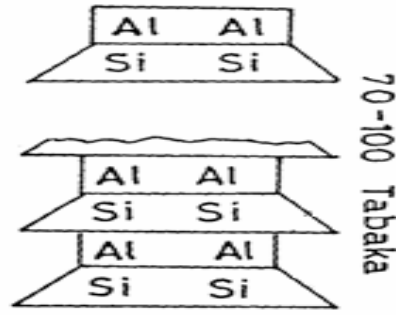
holloysittir (Van Olphen 1977,Grim 1962). Kaolinitin kristal yapısı şekil 2.6’ dan görüldüğü gibi; her birim hücrede tedrahedronların uçları, oktahedron yüzeylerinden birbirine temas ederek birim kristal yapısını oluşturmaktadır. Oktahedral ve tedrahedral düzlemlerinin boyutları a ve b yönünde benzerlik göstermektedir ve sonuç olarak bir oktahedral-tedrahedral tabakalı kompozit yapısı oluşmaktadır.



ŞEKİL 2.6 Kaolinit levhalarının şematik görünümü

Oktahedral ve tedrahedrallerin ortak tabakasında atomların 3 te 2 si Si ve Al tarafından paylaşılır. Paylaşılan bu atomlar O’ ler değil OH’ lerdir. Oktahedral tabakada Al pozisyonlarını sadece 3 te 2 si doludur ve oktahedral tabakanın Al larla doldurulması için 3 olası plan vardır. Al atomlarını yerleşimi öyle bir şekilde gerçekleşmekte ki 2 Al atomu 1 OH tarafından aşağıda ve yukarıda kalacak şekilde ayrılmaktadır. Böylece her bir oktahedral düzlemin merkezindeki tek bir düzlemde hegzogonal bir dağılım oluşturulmaktadır (Grim 1962).

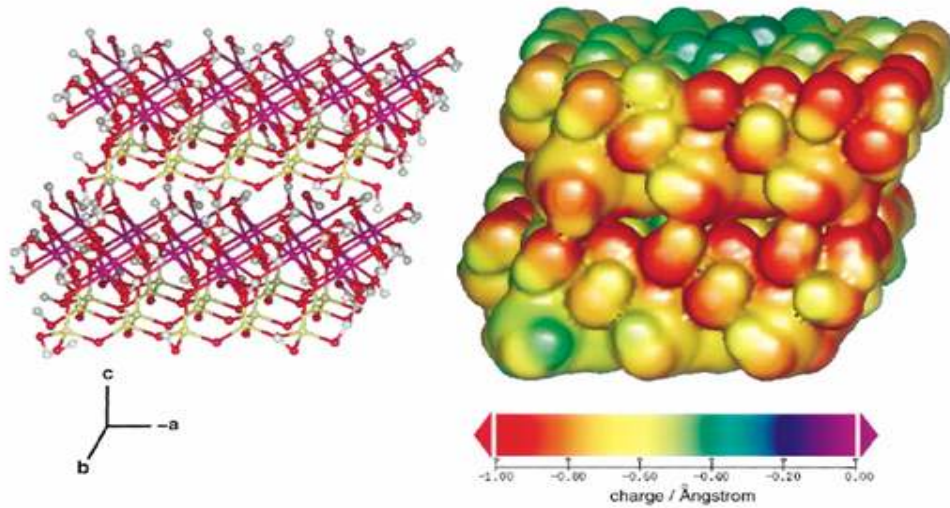
Kaolinitin temel yapısı, gibsit tabakasını ve silis tedrahedral tabakasını kapsayan, a ve b eksen düzlemlerine paralel, sayısız kafes şekilli iki tabakadan meydana gelir. Bu tabakalar bütün yapı boyunca tekrarlanır, bir taraftan Al katından gelen hidroksil, diğer taraftan Si katından gelen oksijenlerle aralarında hidrojen köprüsü bağı yaparak bir arada tutulur. Aralarındaki hidrojen bağının kuvvetli olması sonucu 70-100 tabaka bir arada tutulabilmektedir (Yong 1974).



Şekil 2.7 Kaolinit mineralinin tabakalarının şematik gösterilişi

Kaolinit elektron mikroskobu ile incelendiğinde, ketenimsi partiküllü gibi veya yaklaşık 3.5 μm çapında ve 0.05-2 μm kalınlığında hegzagonal hatlar ile çevrili öz şekilli yassı kristaller olarak görülmüştür (Kuşcu 2001, Karabudak1993).İyi paketlenmiş bir yapıya sahip olmasından dolayı kaolinit partikülleri kolayca bozulmaz ve kaolinit tabakaları kolayca ayrılmaz (Miranda and Coles 2003).

Kaolinitler; basal düzlem ve kenar düzlemleri arasında farklı yüzey yapılarına sahiptirler. (001) düzlemi temel düzlemdir. (110) ve (010) düzlemleri kenar düzlemlerdir. Bu nedenle, kaolinitin heterojen bir yüzey şarjına sahip olduğu bilinir.



Şekil 2.8 a) Bir hidrate kaolinit kristali yüzeyi b) Kaolinitin moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi.

Yeşiller silikayı, kırmızılar oksijeni, beyaz hidrojeni, morumsu renkte alüminyumu temsil etmektedir. Yatık görüntü kaolinitin (010) yüzeyine normaldir. (001) basal(temel) düzlemidir(Brady 1996).

Kaolinit partikülleri düşük pH solisyonlarında düşük bir net pozitif şarj taşıyabilmesine rağmen, yüzey alanının kenar alanına oranının yüksek olmasından dolayı genelde net negatif şarj taşırlar(Hu and Liu 2003).

Ortamda su olduğunda tabaka yüzeyindeki negatif yük fazlalığını karşılayan katyonlar solüsyondaki diğer katyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilirler. Katyon değişimi genellikle Schulze-Hardy kurallarına uyar. Bu katyonların toplam miktarı analitik olarak saptanır. Katyon değiştirme kapasitesi; 100 gr kuru kil tarafından içeren değişebilir katyonların miliekivalenti olarak ifade edilir (Van Olphen 1977).

Kaolinit mineralinin katyon değiştirme kapasitesi oldukça düşüktür ve genellikle 100 gr başına 1-10 meq'dir. Kaolinitin katyon değiştirme kapasitesi izomorfik yer değiştirmeden ziyade bağ kırılmaları sonucu yüzeye adsorplanan katyonlardan kaynaklanır (Grim 1968). Bu sebeple iyon değiştirme kapasitesi montmorillonit türü kil minerallerine göre daha düşüktür (Harland 1994). Değişebilir iyonlar, kaolinit düzlemlerinin kırılan kenarları üzerine yerleşir. Bu değişebilir iyonlar, kırılan bağlardan dolayı oluşan şarj eksikliğini tamamlar. Ayrıca küçük miktarda izomorf yer değiştirme sonucu oluşan net negatif şarjı dengelemek için montmorillonit ve illitlerdeki gibi düz tabaka yüzeylerine yerleşebilirler. Kaolinitin basal boşluğu tabakalar arasına değişebilir katyonların girişi için yeterli değildir. Bu nedenle şarj dengeleyici katyonlar bir taneyi temsil eden yığın tabakanın dış yüzeyine yerleşirler (Van Olphen1977).

2.2.1 Kaolinitin Yüzey Şarjı

Oksit minerallerin üzerinde yüzey şarjı, koordine olarak doymamış bağlar, protonlar, OH'ler ve suyun adsorpsiyonundan kaynaklanır (Brady et al.1996). Ölçülen kaolinit yüzey şarjı heterojendir.

Kaolinit yüzey şarjının oluşumu ve kaynakları aşağıda belirtildiği gibidir (Brady et al. 1996).

1) Si basal düzlemi: Tetrahedral tabakadaki Al^{3+} ve Fe^{3+} 'ün, Si^{+4} ile yer değişimi Si basal düzlemini üzerinde pH'ya bağlı olmayan küçük kalıcı bir negatif şarjın yükselmesine neden olur.

2) Kenarlar: Kaolinit kenarlarındaki OH grubuyla doldurulan açık Al ve Si merkezleri, proton alabilir. Silika mineral yüzeyleri pH 2-3'den düşük olduğunda anyonik iken, alümina yüzeylerinin, genellikle $pH < 8,7$ 'den düşük olduğu durumda pozitif olarak şarj olduğundan dolayı pozitif kenar şarjı gibisiten kenar şarjına uygun olduğu belirtilir. Silanol grupların katkısı ile yüksek pH'larda negatif yüzey şarjı baskınlaşır.

3) Basal düzlem OH⁻ grupları: Oktahedral düzlemdeki OH⁻ grupları, iki alüminyum atomu ile koordine haldedir ve kenar alüminollerden, silonollerden daha az reaktiftir. OH grupları silika tetrahedral tabakada da mevcut olabilir.

2.2.2 Kaolenin Kullanım Alanları

2.2.2.1 Seramik Teknolojisinde Kaolenin Kullanımı

Seramik sanayiinde pişme rengi beyaz olan kaolenler aranmaktadır. Hammadde rengi beyaz olup Fe_2O_3 oranı düşük olan ve bu şarta uygun kaolenler arazide kolay tanınır. Bir kaolenin teknolojik değeri pişme rengini etkileyen oksitlere, yıkanma ile atılan kuvars ve felspat miktarına sıkı sıkıya bağlıdır. Kaolen yataklarının çoğunda kaolinit mineralinin yüzdesi % 50'nin altındadır. Bazı endüstriler bu ham kaoleni olduğu gibi kullanmaktadır. Primer kaolene tabi olarak yıkanmasıyla oluşan sekonder kaolenler, kaolinit killer ve bazı seramik ince killeri çoğu yerde primer kaolen yerine kullanılmaktadır.

2.2.2.2 Dolgu Kaplama Olarak Kaolenin Kullanımı

Kaolenin yıllık üretiminin yarısından çoğu yüksek kaliteli kağıt üretiminde dolgu ve kaplama olarak kullanılır. Kaolenin kâğıt kili yapısında kullanılmasındaki en önemli özellikleri; yumuşaklık, kimyasal reaksiyonlara girmemesi, mürekkep emmesi, suda kolay dağılabilirlik ve doğal parlaklık içermesidir. Kaolen aynı zamanda lastikte yukarıdaki özelliklerin bazılarından dolayı ve düşük fiyatı, kuvvetlendiriciliği, sertleştiriciliğinden dolayı bir dolgu malzemesi olarak kullanılır. Az miktarda kaolen ve diğer killer boyada yayıcı olarak kullanılır (Kuşçu 2001).

2.2.3 Dünyada ve Türkiye’de Kaolen Sektörü

Kaolen rezervi ve üretimi fazla olan ülkeler ABD, İngiltere, Rusya, Hindistan, Almanya, İspanya ve Japonya’dır (Yıldız vd.1998).

Türkiye’de kaolen, hidratermal olarak değiştirilen Andasit, dasit ve tüf gibi volkanik kayalarda bulunur. Toplam rezervi 100 milyon ton olarak hesaplanmıştır. Çalışılabilir kısım 36 milyon tondur. Bu rezervin ancak 1/4 ü seramik, kâğıt ve boya sanayinde kullanılmaktadır.

Türkiye’de toplam rezervin %70’i Balıkesir Sındırgı bölgesindedir. İkinci önemli bölge ise Bilecik Söğüt Küre’dedir. Türkiye’de seramik ve cam endüstrileri için her iki bölgede en iyi özelliktedir. Türkiye dünyadaki sekiz ihraç ülkesinden biridir (Yıldız vd.1998, Kibici 2002).

Çizelge 2.1 Dünya kullanım alanlarına göre kaolen tüketim oranı(DPT 1995).

	Kaolin %
Fayans	Max %20
Yer karosu	-
Porselen	%40-45
Sıhhi Tesisat	%30-40
Kağıt Dolgu	Avrupa %40, Amerika %80
Kaplama	Avrupa %40, Amerika %80
Frit Sır	% 10
Çimento	% 30

Çizelge 2.2 Türkiye kaolenlerin tüketim alanları

Çimento Sektörü	% 60
Seramik ve Cam Sektörü	% 30
Dolgu- Lastik-Boya v.s	% 10

2.3 Kolloidal Süspansiyonlar

Kolloidal tanecikler makromolekül denilen basit moleküller, veya küçük partikül yığınlarından ibarettirler. Süspansiyon, heterojen katı-sıvı karışımından oluşan bir yapıya sahiptir (Sarıkaya 1993). Kolloidal süspansiyonlar için tane çapı alt limiti 1 nm civarında ve üst limiti ise 1 µm civarındadır (Van Olphen 1977).

Kolloidal dispersiyonlarda dispers faz ve dispersiyon ortamı katı, sıvı ya da gaz olabilir. Koloidal sistemlerin bu sınıflandırılması çizelge 2.3.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Kolloidal sistemlerin sınıflandırılması

Dispers faz	Sürekli (ana) Faz	Örnekler
Sıvı	Gaz	Aerosoller, sis, bulut, duman
Katı	Gaz	Aerosoller, toz, duman
Gaz	Sıvı	Formlar
Sıvı	Sıvı	Emülsiyonlar
Katı	Sıvı	Kil- Su süspansiyonu
Gaz	Katı	Katı Formlar
Sıvı	Katı	Katı emülsiyon, katı form

Kolloidal hal, eskiden sanıldığı gibi, maddelerin özel bir hali olmayıp bütün maddeler kolloidal hale geçebilirler. Sodyum klorür suda gerçek çözelti verdiği halde, mesela benzende kolloidal halde bulunur. Kolloidal hali öteki hallerden ayıran en belli başlı husus taneciklerin büyüklüğüdür. Taneciklerin büyüklüğü $0,1\mu$ (onda bir mikron = 10^{-4}cm)’dan büyük olduğunda buna süspansiyon; $0,1\mu$ (10^{-4}cm) ile 1μ (bir milimikron = 10^{-7}cm) arasında ise kolloidal süspansiyon; 1μ ’den daha küçükse gerçek çözelti denir. Görülüyor ki kolloidal süspansiyon ile gerçek çözelti ve süspansiyon arasında kesin bir sınır yoktur.

Demek oluyor ki bir kolloidal sistem iki faz ihtiva eder: Bunlardan biri sürekli olan dağılma fazı olup buna dış faz da denir; Öteki de, süreksiz faz olup 10^{-4}cm ile 10^{-7}cm arasında kolloidal boyutta tanecikler halinde bulunan dağılan fazdır; Buna iç faz da denir. Mesela altın, gümüş, gümüş klorür, demir hidroksidin kolloidal çözeltilerde, kolloidal boyutta dağılan faz altın, gümüş, gümüş klorür ve demir hidroksid; dağılma fazı ise sudur. Aynı şekilde sütte yağ globülleri dağılan faz, su ise dağılma fazıdır (Berkem 1968).

2.3.1 Kil-Su Kolloidal Süspansiyonları

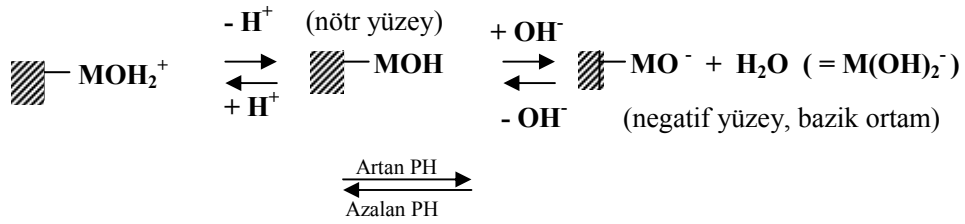
Killer çok ince tane boyutuna sahip olduklarından, oldukça geniş yüzey alanına sahiptirler. Yüzey yüküne ve değişebilir katyonlara sahip olduklarından dolayı kil süspansiyonları sulu ortamda kolloidal davranış gösterirler. Su içerisindeki kil partikülleri birbirleriyle, su molekülleriyle ve içerisine ilave edilen elektrolit gibi katkılarla etkileşim yaparlar.

2.3.3.1 Şarj Oluşum Mekanizmaları

Çoğu malzemeler polar bir sıvı ortam ile (örneğin su) ile temas ettiklerinde yüzeylerinde elektriksel yüklenme meydana gelir. Bir süspansiyon içerisindeki katı taneler için mümkün olabilecek şarj mekanizmaları aşağıda açıklanmaktadır(Çelik ve Ersoy 2004).

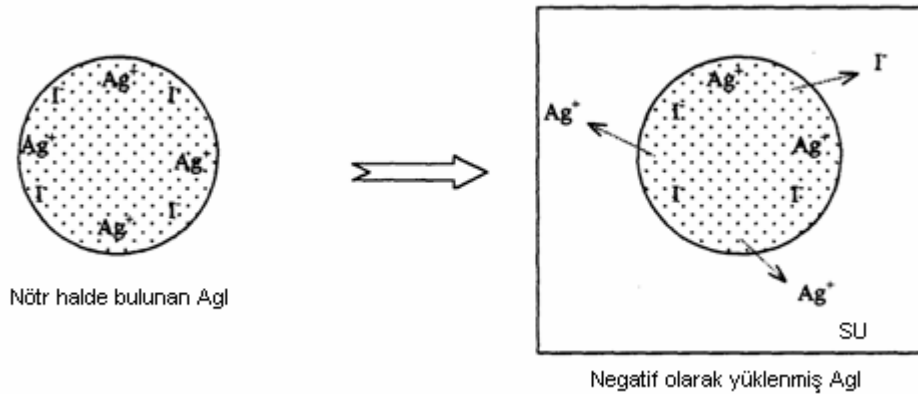
2.3.3.1.1 Yüzey Gruplarının Ayrılması

Çoğu katı minerallerde, karboksil (-COOH) ve (-OH) gibi çözünebilir fonksiyonel yüzey grupları mevcuttur. Bu gruplar, solüsyon pH'sına bağlı olarak iyonize olabilir. Bir yüzey, yüksek pH'da negatif olarak ya da düşük pH'da pozitif olarak şarj olabilir. Aşağıda reaksiyonda verilen M, metal oksitler ve hidroksitler için yüzeydeki bir metal katyonunu temsil etmektedir.



2.3.3.1.2 Latis İyonlarının Tercihli Çözünmesi

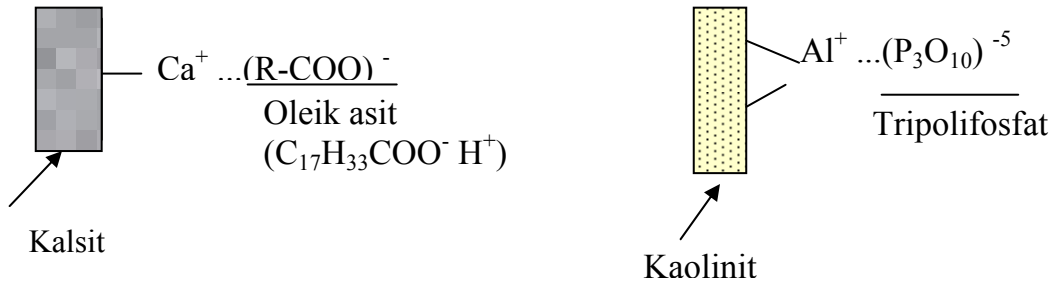
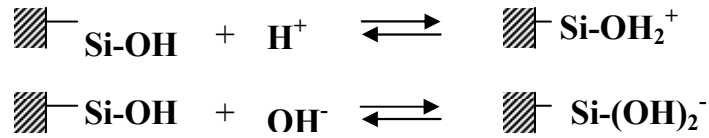
Genel olarak bu tip şarj oluşum mekanizması daha çok sulu süspansiyonlarda çözünebilir veya yarı çözünür olan iyonik katılarda görülür. Örneğin AgI partikülleri için 25 °C' de partikül yüzeyinden çözeltiye geçen Ag^+ miktarı I^- iyonlarından daha fazladır. Bu nedenle AgI partiküllerin yüzeyi daima negatif olarak yüklenir.



Şekil 2.9 AgI iyonlarının tercihli çözünmesi

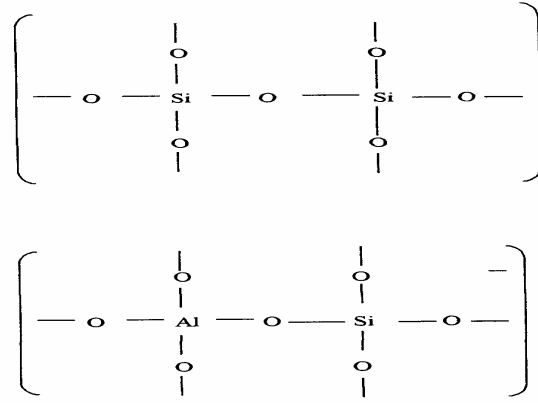
2.3.3.1.3 Solüsyondan İyonların Tercihli Adsorpsiyonu

Bu mekanizma en yaygın olarak gözlenen mekanizmadır ve bazı iyonlar için iki fazın çekimindeki farklılıklardan kaynaklanır. Bazı spesifik iyonlar katı yüzeyine sıkı bir şekilde adsorplanabilir ve partikülü yüklü hale getirebilir veya tam tersine yüklenmiş bir partikül yüksüz hale gelebilir. Örneğin metal oksitler üzerine H^+ ve OH^- adsorpsiyonu, AgI'e Ag^+ ve I^- adsorpsiyonu, klinoptilolit üzerine HDTMA ve Al^{+3} adsorpsiyonu gibi.



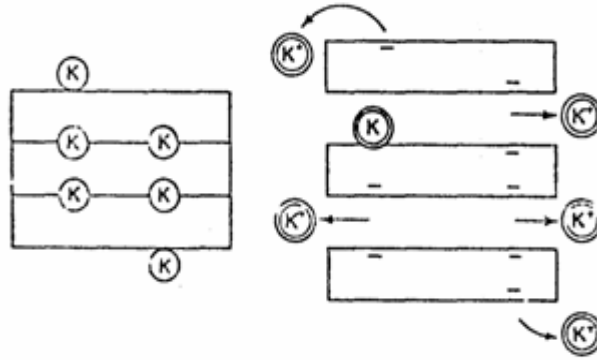
2.3.3.1.4 İzomorfik Yerdeğişim

Genellikle alüminyum silikatlarla karakterize edilen hemen hemen tüm kil ve zeolit mineralleri, kristal kafes içerisindeki Si^{4+} yerine Al^{3+} veya Al^{3+} yerine Mg^{2+} 'nin yer değiştirmesiyle negatif yüke sahip olurlar. Sonuç olarak Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} gibi kristal yapıya giren, değişebilir katyonlar olarak adlandırılan dengeleyici katyonlar negatif yükleri dengelerler. Bazı mineraller su ile etkileşim içine girdiği zaman bu katyonlar iyonlarına ayrışır ve negatif olarak yüklenmiş tane yüzeyinin oluşumuna neden olurlar. Bu mineraller su ile etkileşime girdiklerinde, bu katyonlardan bazıları kolayca çözünürler ve negatif yüklü yüzeylere neden olurlar (Çelik ve Ersoy 2004).



Şekil 2.10 Si^{4+} yerine Al^{3+} 'ün yer değişimi

Kil mineralinde, yer değiştirebilen bu iyonlar birbiri üzerine stoklanmış kil plakalarının oluşturduğu yığın yapılarda plaka ara yüzeylerine adsorbe olurlar. Eğer kil agregatları su içinde dağıtılırsa, alkaliler serbest kalıp suya geçer. Bu da kil tanelerinin yüzeyinin negatif olarak yüklenmesine neden olur. Örneğin kaolinit mineralinde yüzeydeki alkali (Na,K) elementlerin çözünmesi ile kaolinit minerali üzerinde negatif yük oluşturur.



Şekil 2.11 Kil plakalarının yüklenmesi

Bu tür şarjlanma davranışından dolayı kil plakalarının ana yüzeyleri daima pH'dan bağımsız olarak negatif olarak şarj olur. Kenarlar ise pH'a bağlı olarak negatif ya da pozitif yükle yüklenir. Stabilizasyon için kenar ve ana yüzeylerin aynı yüke sahip olması gerekir ki bu da pH'ın kilin ζ potansiyelinin üzerinde olması ile sağlanır (Kingery 1960).

2.3.3.1.5 Elektronların Taşınması ve Toplanması

Yukarıda açıklandığı gibi, iyon transferinin yanı sıra iki fazın elektron çekimleri içinde farklılıklara bağlı olarak katı ve sıvı fazlar arasında elektron transferleri de mümkündür.

Aynı zamanda, dipol karakterdeki bazı moleküller genellikle metal-solüsyon ara yüzeyine yönlendirilebilir, yüklenmiş yüzeye neden olurlar. Bu şarj oluşum mekanizması daha çok metal-su ara yüzeyinde görülen bir yük oluşumudur (Çelik ve Ersoy 2004).

2.3.2 Elektriksel Çift Tabaka Yapısı

Elektriksel çift tabaka yapısını açıklamak için farklı modeller geliştirilmiştir. Bu modeller:

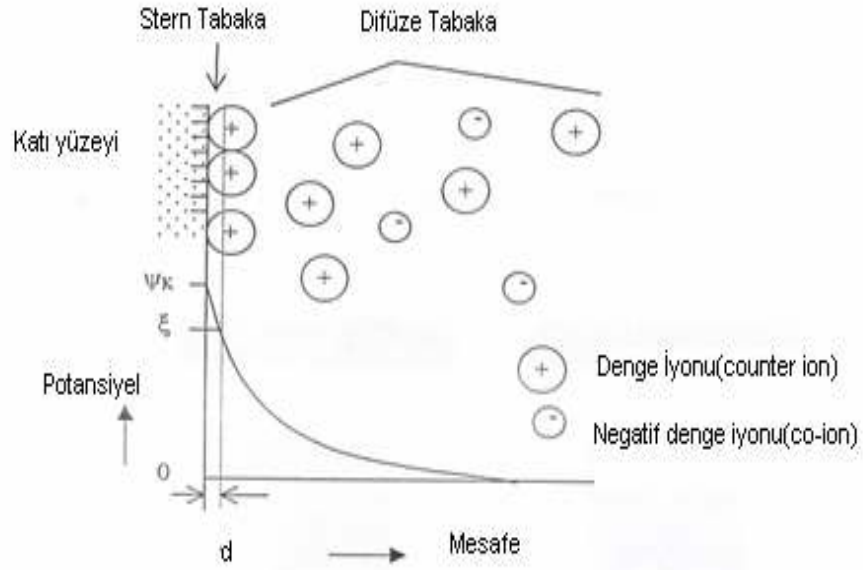
- Helmholtz (1879) Sabit Tabaka Modeli, [Helmholtz Compact Layer Model]
- Gouy (1910)-Chapman(1913) Dağınık Çift Tabaka Modeli[Gouy Chapman Diffuse Double Layer Model]
- Stern (1924) Modeli
- Grahame (1947) Modeli diğer adıyla (Stern-Grahame veya Gouy-Chapman- Stern-Grahame Modeli)

Gouy(1910)-Chapman (1913) dağınık çift tabaka modelinde, yükler noktasal kabul edilmiş ve iyon çapının spesifik etkisi ihmal edilmiştir Ayrıca bu modelde, çözeltinin dielektrik sabiti ve viskozite gibi özellikleri hem bulk hem de elektriksel çift tabaka içerisinde aynı kabul edilmiştir, ama aynı olmayabilir. Bu hususlar bu modelin dezavantajlarını (eksikliğini) göstermektedir (Çelik ve Ersoy 2004). Stern(1924), Gouy-Chapman modelini modifiye etmiştir. Stern modeline göre, pozitif denge iyonlarının partikül yüzeyine yaklaşması bu iyonların boyutlarıyla sınırlıdır (Van Olphen 1977, Polat 1999, Ersoy 2006).

Stern modeline göre, yüzey elektrik şarjına sahip bir katıyı inceleyecek olursak su veya bir çözelti içerisinde konulan bu katı madde yüzeyinin kendisine var olan elektriksel yüklerden kaynaklanan bir elektriksel potansiyeli (Ψ_K) vardır. Çözelti içerisindeki zıt işaretli pozitif denge iyonları (counter-ions) yüzey yakınında toplanarak bir sabit tabaka (Stern tabakası) oluştururlar ve yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar. Denge iyonlarının konsantrasyonları partikül yüzeyde en fazladır ve yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye eriştiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü (Ψ_K) difüze tabakadaki dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü (Ψ_D) ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineralin yüzey potansiyeli (Ψ_K) sıfıra inecektir. Bu durum bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek, elektriksel çift tabaka adını almıştır (Ersoy 2000).

Tane yüzeyinden uzaklaştıkça Stern tabaka içindeki yüzey potansiyeli lineer olarak azalırken, Stern tabakadan sonraki difüze tabaka içerisinde potansiyel üstel (eksponansiyel) olarak azalır.

Solüsyona elektrolit ilavesiyle difüz çift tabaka bastırılır ve pozitif denge iyonları difüze tabakadan Stern tabakaya doğru kayar. Böylece Stern potansiyeli düşer (Van Olphen 1977).



Şekil 2.12 Stern'e göre çift tabaka yapısı

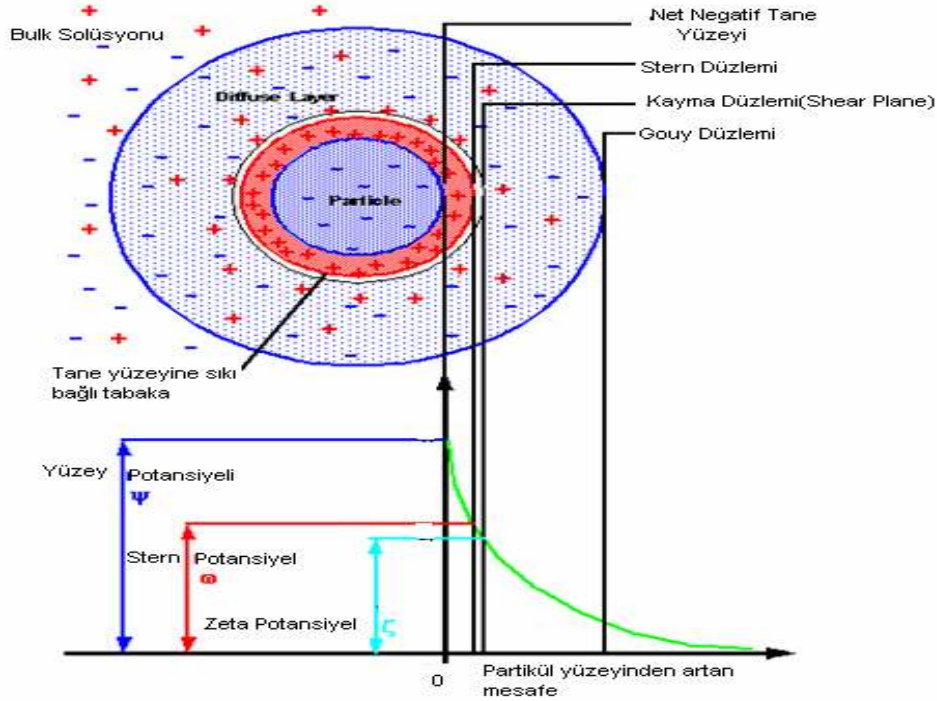
Çizelge 2.4 Elektrik konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tipik bir kolloid çift tabakanın yaklaşık kalınlığı

Kasyonların bulk solüsyon konsantrasyonları (mmole /dm ³)	Çift tabaka kalınlığı (mm)	
	Tek valanslı kasyonlar	İki valanslı kasyonlar
10 ⁻⁵	1000	500
10 ⁻³	100	50
10 ⁻¹	10	5

Aynı molarite ve sabit bir yüzey şarjına sahip solüsyonlar için, kasyon valanslarındaki bir değişim, çift tabaka kalınlığı ve yüzey potansiyelini de etkiler. Kasyon valansı artarsa, çift tabakanın kalınlığı düşer. Dielektrik sabiti artarsa, çift tabaka kalınlığı artar. Sıcaklıktaki artış, çift tabaka kalınlığında bir düşüşe ve sabit bir yüzey şarjı için yüzey potansiyelinde bir düşüşe neden olur. İlave faktörler, iyon boyutu, pH ve anyon adsorpsiyonudur. İyonlar sınırlı boyutludur. Bu nedenle, partikül yüzeyinin hemen yanında gerçek konsantrasyon beklenenden daha az olacaktır. Kasyonların hidrate iyon çapı, mümkün olan maksimum konsantrasyonu belirler (Yükselen 2001).

2.3.3. Zeta potansiyel, Zeta Potansiyel Ölçüm Yöntemleri ve Sıfır Yük Noktası Tayini

Zeta potansiyel, herhangi bir sıvı içerisinde bulunan bir mineral tanesinin en temel özelliklerinden biridir, partiküller arasındaki EDL itme kuvvetlerinin gücünü belirler. Zeta potansiyel, bir partikülün elektriksel çift tabakasından birini oluşturan difüze tabaka içerisinde bulunan kayma düzlemi üzerindeki ölçülebilen yüzey potansiyelidir. Stern tabakadaki potansiyeli (Ψ_d) ve yüzey potansiyeli (Ψ_o)'ni belirlemek için direk olarak deneysel bir metot yoktur ve ancak ölçülebilen yüzey potansiyeli olarak bilinen zeta potansiyeli belirlenebilmektedir. Zeta potansiyel Stern potansiyeline oldukça yakındır ve tanenin yüzey potansiyelinden (Ψ_o) kesinlikle daha düşüktür. Bir süspansiyondaki partiküller, yüzey yüklerinin büyüklüğüne göre değil, sahip oldukları zeta potansiyel değerlerinin büyüklüğüne göre birbirleriyle etkileşirler (Çelik ve Ersoy 2004, Ersoy 2006). Süspansiyondaki bir katı partikülün zeta potansiyelini artırmak veya azaltmak, süspansiyon pH'sının, ortamın iyonik şiddetinin kullanılan dispersant tipinin ve miktarının değiştirilmesiyle mümkün olabilebilmektedir (Vane et al.1997).



Şekil 2.13 Su'daki bir mineral tanesinin elektriksel çift tabaka yapısı ve zeta potansiyeli

Zeta potansiyel matametsiksel olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$U (\text{mobilité}) = \text{Hız} / \text{Elektriksel alan} = V / E = (\text{m/s}) / (\text{volt/m}) \quad (2.1)$$

Bu Elektroforetik Mobilité aşağıda verilen denklem ile Zeta Potansiyele çevrilir ;

$$U = (\zeta \cdot \epsilon / 1.5 \eta) f(\kappa a) = (\zeta \cdot \epsilon_r \epsilon_0 / 1.5 \eta) f(\kappa a) \quad (2.2)$$

$\kappa a \ll 1$ (Elektrolit Konsantr, düşük ve a küçük) $\rightarrow f(\kappa a) = 1$

$$U = (\zeta \cdot \epsilon_r \epsilon_0 / 1.5 \eta) \text{ Huckel Denklemi} \quad (2.3)$$

$\kappa a \gg 1$ (Elektrolit Konsantr. yüksek ve a büyük) $\rightarrow f(\kappa a) = 1.5$

$$U = (\zeta \cdot \epsilon_T \epsilon_n / 1.5 \eta) \text{ Smoluchowski Denklemi} \quad (2.4)$$

Burada;

$f(\kappa a)$: Düzeltme faktörü (Elektroforetik Rötör ile ilgili)

ϵ_r : Ortamın statik dielektrik sabiti veya relatif geçirgenliği (birimsiz)

ϵ_0 : Boşluğun (veya vakumlanmış havanın) geçirgenliği ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$)

η : Ortamın viskozitesi (Poise) ($1 \text{ Poise} = 0.1 \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

ζ : Zeta potansiyel (V), κ : Debye-Huckel Parametresi ($1/\text{m}$),

a : Partikül çapı (m).

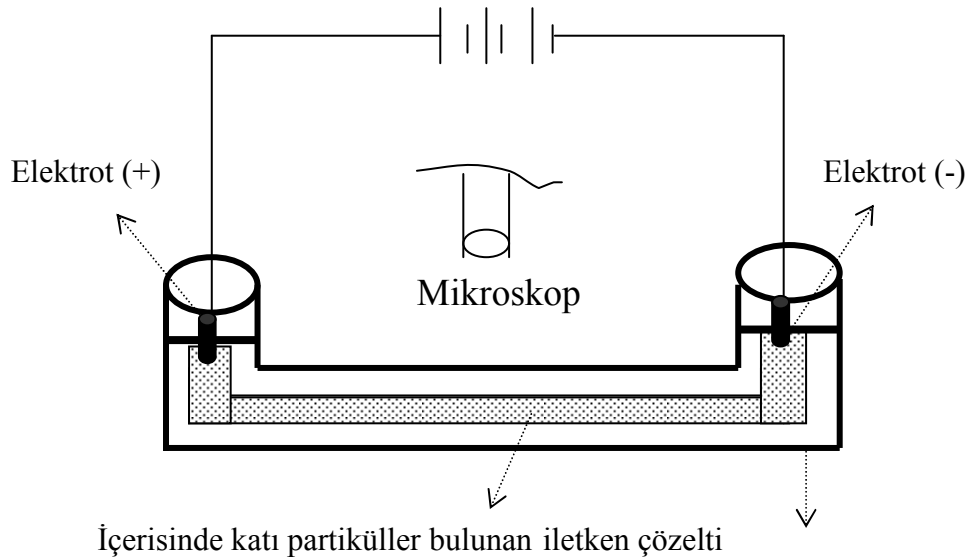
Bu parametreleri kullanarak zeta potansiyel hesaplanabilir.

Çok küçük partiküller için seyreltilmiş solüsyonlar içinde $DL(1/k)$ 'nın kalınlığı geniştir. $Ka \ll 1$ ve $f(Ka) = 1$ Huckel denklemi. Daha çok konsantre solüsyonlar içinde çok büyük partiküller için $Ka \gg 1$ ve $1/k$ küçüktür ve $f(Ka) = 1.5$ 'tir.(Smoluchowski denklemi)

Zeta potansiyel ölçümü için 4 teknik vardır (Çelik ve Ersoy 2004, Arai 1992, Polat 1999). Bu teknikler;

- Elektroforesis,
- Elektroosmosis,
- Streaming potansiyel
- Sedimentasyon potansiyeli olarak bilinir.

Bu tekniklerden elektroforesis, en iyi bilinen ve minerallerin zeta potansiyel ölçümlerinde en yaygın olarak kullanılan tekniktir. Yüklü bir partikül ister nano boyutta (<100 nm) ister kolloidal boyutta (<1 μ m) ve isterse ince boyutta (< 100 mm) olsun, bir hücre içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisinde konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektriksel alan (potansiyel) uygulandığında taneler kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket edecektir. Bu hareketin hızı ise tanenin zeta potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yani tanenin zeta potansiyeli (ve tabii yüzey potansiyeli) ne kadar yüksek ise tanenin hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır.



Şekil 2.14 Mikroelektroforesis hücresi(Zeta Meter System 3.0 Operating Instructions)

Genellikle, elektroforesis metoduyla elde edilen zeta potansiyel, streaming potansiyel metoduyla elde edilen değerden daha düşüktür. Aynı örnek olsa bile, zeta potansiyel, ölçüm yöntemlerinden, kullanılan hücreden ve ölçüm yapandan etkilenir (Aria 1994). Sıfır yük noktası (syn), bir partikülün elektriksel çift tabaka

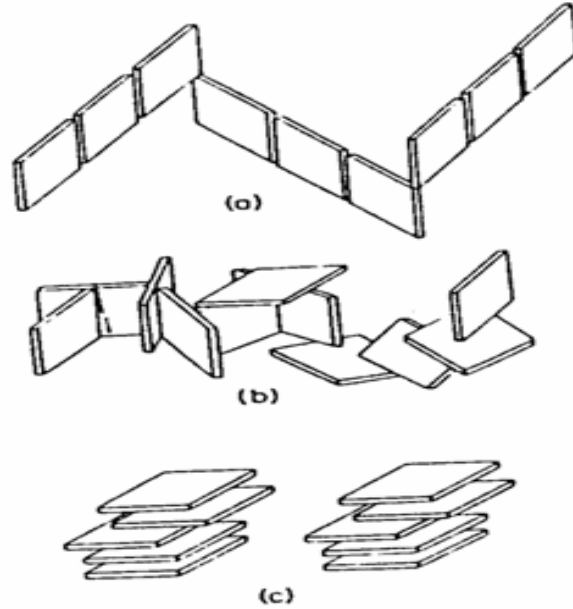
içerisindeki kayma düzlemi üzerinde, negatif ve pozitif yüklerin toplamı olan toplam net yükün sıfır olduğu pH değerini gösterir. Tanelerin syn'si doğrudan zeta potansiyel ile ölçülebilmekte ve tespit edilebilmektedir.

2.3.4 Killerde Meydana Gelen Etkileşim Türleri

Su içinde tabaka yapılı kil patikülleri üç farklı tip partikül etkileşimine sahip olabilir. Bunlar:

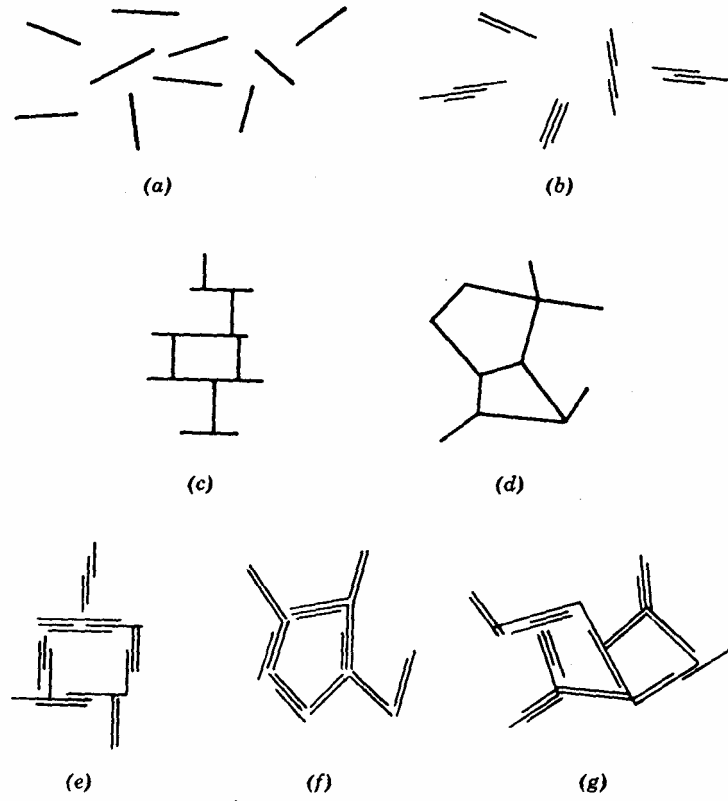
- Yüzey- yüzey Etkileşimi, YY (face to face, FF)
- Kenar-Yüzey Etkileşimi, KY(edge to face, EF)
- Kenar-Kenar Etkileşimi, KK (edge to edge, EE)

Bu üç tip etkileşimin fiziksel sonuçları birbirinden oldukça farklıdır. KKve KY etkileşimi üç boyutlu hacme sahip literatürde karton ev olarak adlandırılan card hause yapı oluşumuna neden olurken, YY etkileşimleri kalın ve büyük ince tabakaların oluşumuna neden olur. Bunlara ilaveten Van der Walls etkileşim enerjisi üç tip etkileşim için farklı olacaktır (Van Olphen 1977).



Şekil 2.15 Tabaka yapılı kil tanecikleri arasındaki muhtemel dizilimler, a) Kenar- Kenar (KK), b) Kenar-Yüzey (KY), c) Yüzey-Yüzey (YY) (Low 1993).

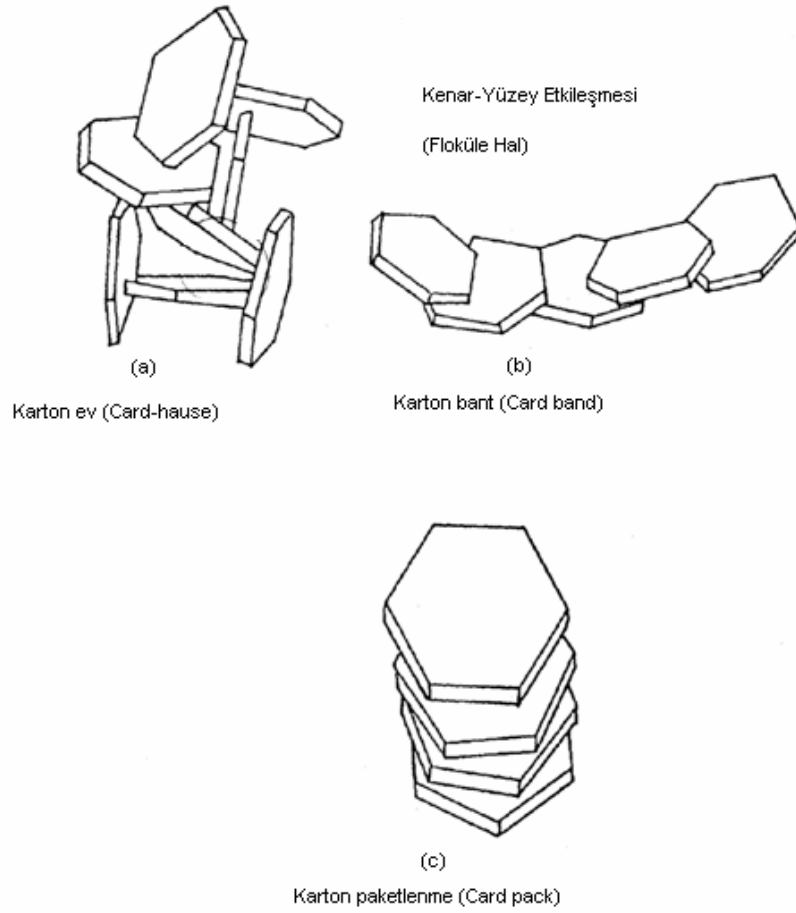
Kil-su sistemlerinde, sıfır yük noktası altındaki pH değerlerinde, kil taneciklerinin pozitif yüklü olan kenarları ile negatif yüklü olan yüzeyler arasında çift tabaka çekme kuvvetleri neticesinde KY birleşmeleri gerçekleşir. Sıfır yük noktası üstündeki pH değerlerinde, kenarlardaki net yük dağılımı negatif olmakta ve itme kuvvetleri ile tanecikler birbirinden uzaklaşarak ayrılmaktadır (Mart 2002).



Şekil 2.16 Kil süspansiyonlarında ilişkili partikül modelleri

a) Disperse ve defloküle, b) Agregate olmuş fakat defloküle (yüzey yüzey ilişkisi veya paralel veya yönlendirilmiş agregasyon), c) Kenar yüzey floküle olmuş fakat disperse, d) Kenar kenar floküle olmuş fakat disperse, e) Kenar yüzey floküle olmuş fakat agregathalde, f) Kenar kenar floküle olmuş ve agregate halde, g) Kenar yüzey ve kenar kenar floküle olmuş agregate halde olduğu görülmektedir (Van Olphen 1977).

KK ve KY etkileşimleri olduğu zaman, sulu süspansiyonların viskozitesi artar. YY etkileşimi ile partiküller kalınlaştığı zaman viskozite düşer. Konsante süspansiyonlarda KK ve YY etkileşimi, karton ev (card-hause) yapının oluşumuna neden olur. Bu yapı toplam mevcut hacme yayılır ve böylece jel bir yapı elde edilir (Van Olphen, 1977).



Şekil 2.17 Kil taneciklerinin süspansiyon içerisinde düzenlenişleri(Williamson 1956).

2.3.5 Kil-Su Süspansiyonlarının Stabilitesi

İki partikül birbirine yaklaştığında partiküller arasında farklı etkileşimler olabilir. En çok bilinen iki kolloidal etkileşim Van der Waals çekme ve elektriksel itmedir. Bu etkileşimler Deryagin and Landau and Verwey and Overbeek tarafından bağımsızca geliştirilen kolloid stabilitenin iyi bilinen DLVO teorisine esas olarak şekillenir. Bu kuvvetlerin dışında diğer tip etkileşim türleri de vardır. Başlangıç olarak bu etkileşimler yapısal kuvvetler gibi bazı genel başlıklar altında toplanmıştır. Fakat son gelişmelerle bu etkileşimler, ekstra veya non-DLVO kuvvetlerinin içinde sınıflandırılmıştır. Sulu sistemlerde özellikle partiküllerin birbirlerine oldukça yaklaştığı durumlarda, çeşitli türde hidrasyon etkileri önemli olur. Bunlar genellikle partikül yüzeylerindeki hidrasyon iyonlarıyla ilgilidir ve ekstra bir itme meydana getirir. Taneler arasında hidrofobik etkinin de önemli

olabileceği bilinir, bu etki çoğunlukla partiküller arasında ekstra bir çekim oluşmasına neden olur. Adsorplanmış polimerlerin varlığından kaynaklanan diğer önemli etkiler, partiküller arasında itme meydana getiren sterik etkileşim veya partiküller arasında çekme meydana getiren polimer bağlanmadır.

DLVO Kuvvetleri; Van der Walls Çekme ve Elektriksel İtme olarak 2 bölümde açıklanabilir:

a) Van der Walls Etkileşimi

Atomlar ve moleküller arasındaki evrensel çekim kuvvetleri Van der Waals kuvvetleri olarak bilinir. Ayrıca makroskobik objeler arasında etkilidir ve kolloidal partiküller arasında kısmen önemli bir rol oynar. Makroskobik bünyeler arasındaki etkileşimler ortam içinde elektromagnetik alanda ve aralarındaki boşluklarla bir dalgalanma vererek doğal magnetik ve elektrik polarizasyondan ortaya çıkar. Bu kuvveti hesaplamak için ayrıca mesafe ile elektromagnetik dalga enerjisindeki değişim belirlenmelidir (Gregory 1989).

Yarıçapı a olan benzer iki partikül arasındaki Van der Walls kuvvetleri (2.5) denklemiyle açıklanabilir.

$$F_A = \frac{-aA}{12H^2} \quad (2.5)$$

Burada; A , Hamaker sabiti, H , partiküller arası mesafe a , partikül yarı çapıdır. ($a \gg H$) (Erk and Werner 2002).

3 çeşit vander waals kuvveti vardır (Salager 1994).

- 1) Bir kalıcı dipolün diğer kalıcı dipol ile etkileşimi tarafında üretilen Keesom kuvvetleri
- 2) Bir kalıcı dipolün bir uyarılmış dipol ile etkileşiminden kaynaklanan Debye kuvvetleri

3) Hiçbir spesifik yöne sahip olmayan London veya dispersiyon kuvvetleri, polar olmayan etkileşimler olarak söylenebilir. Dalgalı dipollerin etkileşiminden olduğu düşünülür. İlk iki kuvvet polar moleküller içerir.

b)Çift Tabaka Etkileşimi

Aynı yüzey yüküne sahip taneler arasındaki itme kuvvetleri olup elektriksel çift tabaka itme kuvvetleri olarak da bilinirler. Yük işareti aynı olan bu tanelerin zeta potansiyelleri ne kadar yüksek ise aralarındaki itme kuvvetinin şiddeti de o oranda büyüktür (Ersoy 2006). Bir elektrolit solüsyonu içinde şarj olmuş iki partikül birbirine yaklaştığı zaman onların difüz tabakası üst üste biner benzer partiküllerin bu durumunda aralarında bir itme gözlenir (Gregory 1989).Elektrostatik itme kuvvetleri, pH değişimi, iyonik mukavemet ve kimyasal katkıların kullanılmasıyla kolayca değiştirilebilir (Erk and Werner 2004).

Van der Walls çekme ve elektriksel itmenin dışında sulu sistemlerde aşağıda belirtildiği gibi farklı etkileşimlerde vardır. Bunlar;

a) Hidratasyon Etkileri

Bir partikül yüzeyine yakın suyun yapısı birçok sebepten dolayı bulk sudan oldukça farklıdır. Kolloidal partiküller yakın ilişkili bazı zıt yüklü (counter) iyonlar ile adsorbe edilmiş iyonlar veya yüzeydeki iyonik grupları gösteren bir yüzey yükü ile stabilize edebilirler. Sulu solüsyondaki iyonlar hidrate olmaya eğilimli olduğundan yüzey iyonlarının aynı zamanda belirli bir bağ suyu miktarı ile ilişkili olduğunu farzetmek makuldur. Bir partikül yüzeyindeki hidratasyon, başlıca yaklaşan partiküller arasındaki artan itmeden kaynaklanır. Eğer partiküller arası temas başarlarsa iyonlar hidratasyon suyunu kaybederler. Hidratasyon için bir iş gerekir ve bundan dolayı sistemde serbest enerjide bir artış meydana gelir. Hidratasyon etkilerinin en direk kanıtı çok çeşitli elektrolit solüsyonlarındaki

mika yaprakları arasındaki kuvvetlerin ölçümü ile anlaşılabilir. Düşük iyonik güçlerde itme çift tabakalı etkileşim için beklenen eksponansiyel formu takip eder, fakat ~ 1 mM'nin üzerindeki tuz konsantrasyonlarında çift tabaka itmesine ilave olarak bir monotonik kısa mesafe itme kuvveti görülür ki, bu ekstra kuvvetler($\text{Li}^+ = \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$) hidratasyonun derecesi ile artar. Tuz solüsyonunda bazı killerin şişmesi, yüksek tuz konsantrasyonlarında lateks partiküllerinin anormal stabilitesi ve benzer şartlarda hava kabarcığı birleşmelerinin engellenmesi hidratasyon kuvvetleriyle açıklanabilir (Gregory 1989).

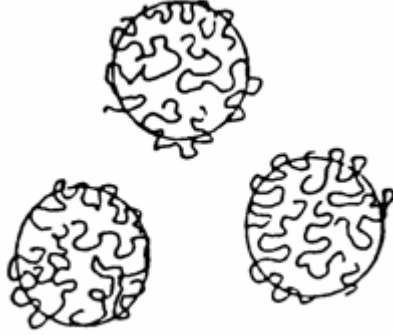
b) Hidrofobik Etkileşim

Bazı durumlarda yüzeyler örneğin düşük yoğunluklu yüzey iyonik gruplu lateks polimer partiküller veya adsorplanmış katyonik surfaktanlar ile negatif partiküller, hidrofobik karakterlere sahip olabilir. Bu kabuller taneler arasında çekim oluşturabilen hidrofobik etkileşim olarak adlandırılan diğer tip etkileşimden kaynaklanır. Hidrofobik bir yüzeyde hidrojen bağlanma veya iyon hidratasyonu görülmez. Bu nedenle bu yüzeyde, su için doğal bir çekim yoktur. Bununla beraber böyle bir yüzeyin varlığı, belirli yönlerde hidrojen bağıni oluşturma ihtimalini düşürmeyle basit su moleküllerinin yapısal eğilimini sınırlar. Sonuç olarak su, bu yüzeylerde etkileşim kurmaktan olabildiğince uzaklaşır. Sulu solüsyonlarda, hidrofobik kısımlı moleküller birbirleriyle etkileşim içine girebilirler öyle ki, su ile hidrofobik bölgeler arasındaki etkileşim minimum seviyeye iner. Bu, hidrofobik bağlanma olarak bilinir ve surfaktant solüsyonları ve proteinler bilinen en iyi örneklerdir (Gregory 1989).

c) Sterik Etkileşim

Özellikle düşük mol ağırlıklı polimerlerle adsoblanmış tabakalar, kolloidal stabilitede önemli rol oynar. Tane yüzeyine fazla miktarda polimer adsorblanırsa taneler arasında köprü oluşumu engellenir. Şekil 2.18'de görüldüğü gibi tanelerin yüzeyinde bir başka tane yüzeyine adsorblanmış polimer zincirinin bir kısmının

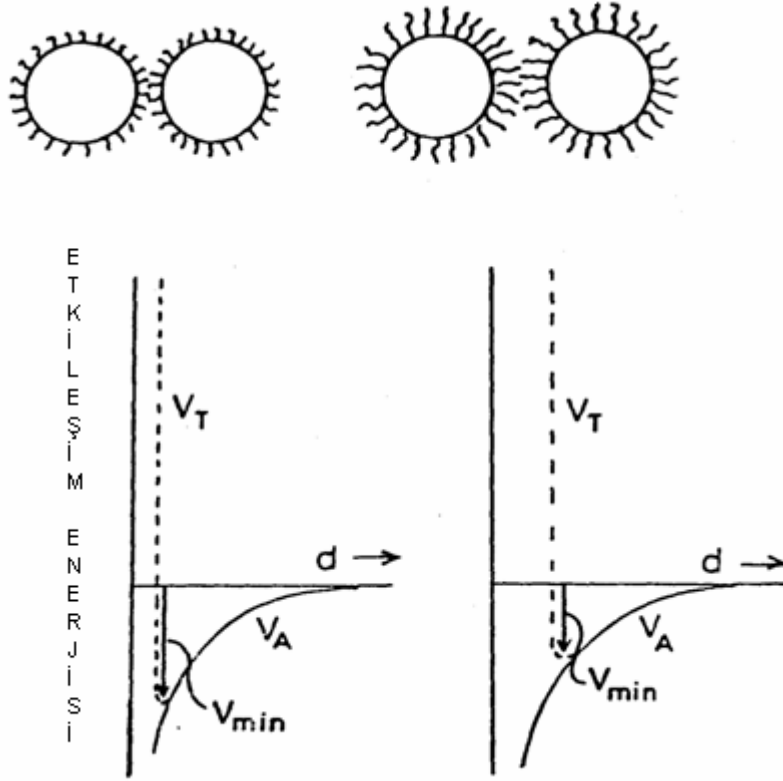
bu tane üzerinde adsorblanabilmesi için yeterince boşluk kalmamakta ve bu da flokülasyonu engellemekte ve stabilizasyonu sağlamaktadır.



Şekil 2.18 Aşırı adsorblanmış polimerin yeniden stabilizasyonu(Sterik stabilizasyon)(Gregory 1989)

Adsorblanmış tabakanın kalınlığı, stabilizasyon etkisini belirlemek için önemli bir rol oynar. Eğer adsorblanmış tabaka kalınlığı oldukça inceyse, partiküller birbirilerine daha çok yaklaşırlar. Öyle ki aralarındaki Van der Waals çekim kuvveti güçlü bir tutunma için yeterli olur. Polimerler daha kalın adsorblandığında ise, taneler arası mesafe daha da artacağı için sterik itme başlar öyle ki taneler arası bağlanmayı sağlamak için Van der Waals çekim kuvveti çok zayıf kalır.

Sterik stabilizasyonda partikül boyutu da önemli bir rol oynar. Çünkü Van der Waals çekim kuvveti ayırma mesafesinin yanı sıra, partikül boyutuna da bağlıdır. Verilen bir ayırma mesafesinde daha büyük partiküller birbirleriyle daha güçlü bağlanırlar ve bu nedenle bu taneleri stabilize etmek için daha kalın stabilize edici tabakalara ihtiyaç vardır (Gregory 1989).



Şekil 2.19 Farklı kalınlıkta adsorblanmış tabakalı partiküllerin sterik etkileşimi, minimum enerji derinliğinin üzerindeki etkisi (Gregory 1989).

2.4 Kıl-Su Süspansiyonlarının Reolojik Özellikleri

Reoloji, maddenin deformasyonunu ve akışkanlığını inceleyen bilim dalıdır. Reoloji kayma oranı ve zamanın bir fonksiyonu olarak süspansiyonların ve sıvıların viskoz davranışlarının bir çalışmasıdır. İlk kez Profesör Bingham tarafından ortaya atılmış ve 1929 yılında Amerikan Reoloji Birliği tarafından bu şekilde kabul edilmiştir. Boya, plastik, kauçuk, yağ ve asfalt gibi çok çeşitli malzemelerle, birbirinden çok farklı alanlarda reoloji çalışmaları yapılmaktadır. Günümüzde reoloji, polimer reolojisi, biyoreoloji ve süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır. (Barnes et al. 1989)

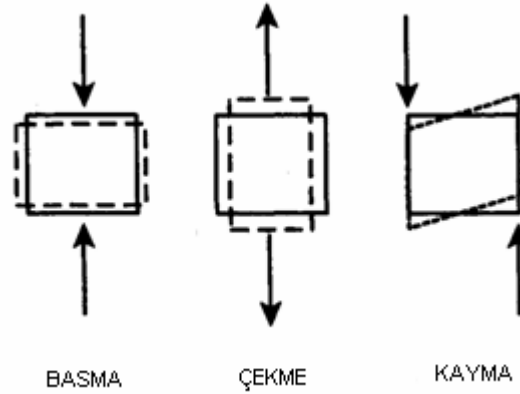
Reoloji konusuna girmeden önce bazı kavramları açıklamak gereklidir.

2.4.1 Reolojik Terimlerin Tanımları

2.4.1.1 Kayma Gerilimi(Shear Stres)

Belirli bir kayma oranında bir sıvının veya süspansiyonun kayması için gerekli olan uygulama alanı başına kayma kuvvetidir. Kayma gerilimi birbirine paralel zıt kuvvetin uygulanmasından kaynaklanan gerilimlerdir ve meydana gelen gerilim objeleri kaydırır (Şekil 2.20).

Bir küp üzerinde bu olayı açıklarsak, basma gerilimleri küpü sıkıştırma, çekme gerilimleri küpü çekme etkisi gösterir. Küpün karşıt sol ve sağ yüzeylerinde düzenli olarak kuvvet uygulandığında ise, bu kuvvetler kayma gerilimleri oluşturur. Gerilimleri küpü kaydırдыğında görüldüğü gibi küpü deforme ederler.

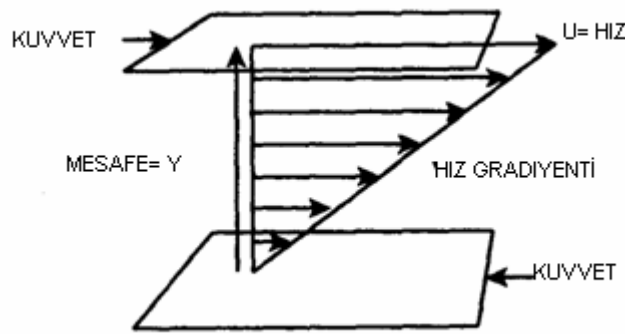


Şekil 2.20. Basma, çekme ve kayma kuvvetleri (Dinger 2002)

Gerilimler elastik katılara uygulandığı zaman katılar bastırılır, çekilir veya kayarlar. Elastik katılardan gerilimler uzaklaştırıldığı zaman elastik deformasyonlar yok olup objeler orijinal şekillerine geri döner. Bununla birlikte kayma gerilimleri sıvılara uygulandığı zaman sıvı moleküllerinin bağımsız tabakaları kısmen bir diğerine taşınır. Kayma gerilimi uzaklaştırıldığı zaman sıvı molekülleri yeni pozisyonlarını alır ve sıvı yeni moleküler düzenlemeler yapar. Kayma gerilimleri uygulandıktan sonra basit sıvılarda akma meydana gelir. Akma gerilimi sergileyen sıvılar sadece uygulanan kayma gerilimi, akma gerilimini aştıktan sonra akmaya başlar. Sıvılar elastik deformasyon altında olabilir, fakat

kayma gerilimi aşıldıktan sonra moleküller yeniden düzenlenir ve akma meydana gelir.

Seramik proseslerindeki süspansiyonlar, viskoelastik malzemeler olarak bilinir. Çünkü elastik ve viskoz özelliklerin her ikisini de sergilerler. Şekil 2.21. kayma gerilimi, kayma oranı ve viskozite terimlerin açıklamak ve tanımlamak için kullanılan temel diyagramdır.



Şekil 2.21 Viskozitenin temel tanımının şematik gösterimi (Dinger 2002)

Newton sıvıları, üst üste binmiş tabakalardan ibaret olarak düşünülmüş ve sıvıların akışını bir deste oyun kağıdının birbiri üzerinden kayarak dağılması hareketine benzetmiştir (Mart 2002).

Şekil 2.21’de paralel iki tabaka arasındaki sıvının akışı göz önüne alınmıştır. En üstteki düzlemde sağ tarafa bir kuvvet uygulandığında zaman ve daha düşük düzlemde sol tarafta zıt ve eşit bir kuvvet uygulandığında iki düzlem arasındaki sıvı kaymaya maruz kalır. Düzlem alanları boyunca uniform uygulanan kuvvetler kayma gerilimi üretir ve sıvı ile etkileşim içindeki düzlemlerden kayma gerilimleri sıvıya iletilir.

$$\text{Kayma gerilimi} = \text{Kuvvet/Alan} = \tau_s = F/A = \text{N/m}^2 = \text{Pa} \quad (2.6)$$

Kayma geriliminin boyutları genellikle basınç birimleri ile ilişkili kuvvet alandır. Mühendislik birimlerinde kayma gerilimi için yaygın birim psi' dir SI biriminde yaygın birim Pascal' dır (Dinger 2002).

2.4.1.2 Kayma Oranı (Shear Rate)

Bir sıvıya bir kayma gerilimi uygulandığında sıvıda sabit bir oranda deformasyon meydana gelir. Bu deformasyon oranı kayma oranı olarak bilinir. Bu kayma oranı moleküllerin hız gradiyentinin değerine eşittir. Şekilde 2.21'de 2 paralel düzlem arasında basit bir sıvının kayması görülmektedir. Bu kayma oranı diyagramda görülen hız gradiyantına eşittir.

Şekil 2.21' de görülen geometri için basit bir sıvıda hız gradiyenti lineerdir. Bu nedenle şekil 2.21'de basit sıvının kayma oranı iki düzlem arasındaki hız gradiyenti Non-Newtonian sıvılar için lineer değildir. Kayma oranı hesaplamak için ilgili noktadaki hız gradiyentinin değerini hesaplamak gereklidir.

$$\text{Kayma oranı} = \text{Hızdaki değişim} / \text{Mesafe} = \frac{\Delta U}{\Delta Y} = \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{cm/sn}{sn} = \frac{1}{sn} = sn^{-1}$$

Δ

2.4.1.3 Akma Gerilimi

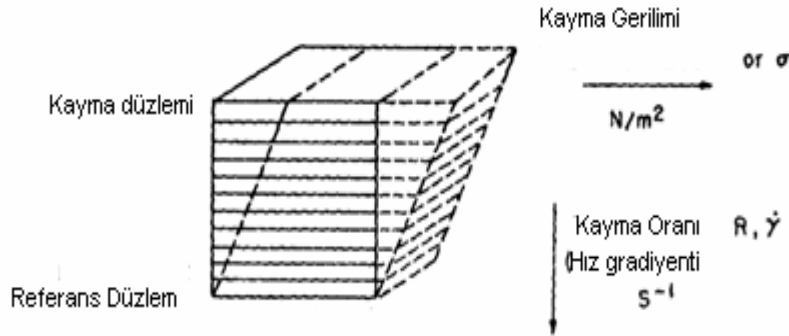
Bir süspansiyonun akmanın gerilmesi akmanın meydana gelmesi için aşılması gereken gerilimdir. Akma başlamadan önce, akma geriliminden daha az uygulanan bir gerilim jel yapı için elastik deformasyona neden olabilir. Akma durduğunda jelleşme yapısı yeniden oluşur. Basit sıvılar akma gerilimi göstermezler, uygulanan herhangi bir küçük gerilimde akarlar. Bir akma gerilimi olmadan şekillenen seramik bir eşya şeklini koruyamaz (Dinger 2002).

2.4.1.4 Newtonian Akışkanlar

Newtoniyen akışkanlar, kayma gerilimi (τ) ile kayma hızı ($\dot{\gamma}$) arasında sabit bir orantının (η) olduğu akışkanlardır.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.8)$$

Newtonian akış şekil 2.22’de gösterildiği gibi bir düzlemi sabit tutarken diğer düzleme yüzeyel bir kuvvet uygulanır. Böylece sıvıda bir kayma gerilimi açığa çıkar. Sıvı tabakalarının birbirine sürtünmeleri sonucunda, uygulanan gerilim birbirine paralel olarak taşınır (laminer akış). Durgun bir hale ulaştığında düzlemler arasında bir hız gradiyenti oluşur. Newtonian akış orjinden başlayarak, kayma oranına karşı lineer kayma gerilimi ile karakterize edilir (Van Olphen 1977).



Şekil 2.22. Laminer Akış (Van Olphen 1977)

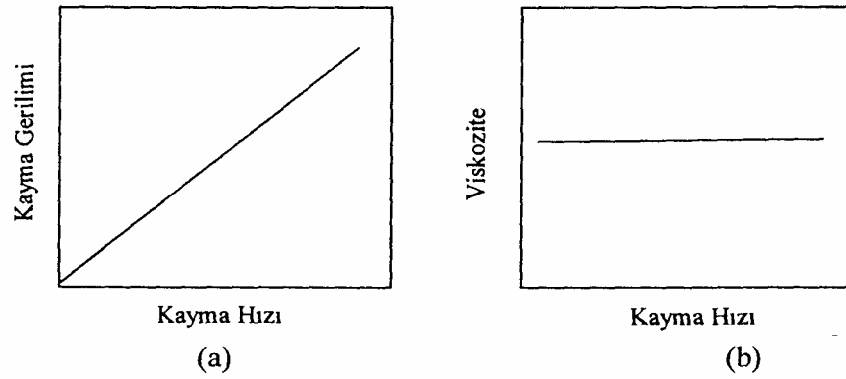
Bu tür akışkanlar, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında şu özelliklere sahiptir (Barnes et al. 1989);

- Basit kayma akışında oluşan gerilim, iki normal gerilim farkının sıfır olduğu kayma gerilimidir.
- Viskozite, kayma hızı ile değişmez.
- Viskozite, kayma işlemi devam ederken sabittir ve sıvıdaki gerilim, kayma işleminin kesilmesi durumunda hemen sıfıra iner. Ölçümün bir zaman aralığından

sonra tekrarlanması durumunda yine aynı değer bulunur; viskozite zamanla değişmez.

- Farklı deformasyon durumlarında ölçülen viskozite değerleri, daima basit bir şekilde birbirleriyle orantılıdır.

Yukarıdaki özelliklerden sapma gösteren herhangi bir akışkan, Newtoniyen davranış göstermez. Saf su ve gliserin bu tür akışkanlara genel bir örnektir.



Şekil 2.23. Newtoniyen davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.

Şekil 2.23'de 1. egride, bir Newtonian sıvı için kayma oranı ve kayma gerilimi arasındaki ilişkiyi görülmektedir. Çizginin düşüşü veya $\cot \alpha$ ile viskozite belirlenir (Van Olphen 1977).

2.4.1.5 Non-Newtonian (Newtonian Olmayan) Akışkanlar

Newtonian reoloji sergilemeyen tüm sıvılar, Newtonian olmayan olarak düşünülebilir. Newtonian olmayan sıvıların görünür viskoziteleri uygulanan kayma oranıyla veya kayma zamanıyla değişir (Dinger 2002).

Akış sadece enerji dağılımı mekanizması olarak ifade edildiği sürece t oranı sabit kalacak ve orantı sabiti olacaktır (Alemdar 2001).

Ancak, enerji, akış sırasında bazı faktörler nedeniyle kaybedilebilir. Örneğin; kil dispersiyonlarında, kil minerali foklarını kırmak ya da aralarında bağlantıları

kurmak için ayrıca enerjiye gereksinim olabilir. Bu durumda, yukarıda sözü edildiği gibi, τ ve $\dot{\gamma}$ arasındaki lineer ilişki bozulur. Akış, kayma gerilmesi ve kayma hızı arasında sabit bir orana sahip olmaz ve viskozite kayma hızı ya da kayma zamanı ile değişir. Bu durumda genel viskozite denklemi yeniden düzenlenerek;

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.9)$$

ifadesi elde edilir.

n: Akış davranış indeksi (efektif viskozitenin kayma hızı ile düşüşünün katsayısı)

τ_0 : Başlangıç akma gerilim değeri (yield stress)

η : Kayma gerilimine bağlı olarak değişen viskozite'dir.

Buna göre; kayma gerilmesi ve kayma hızı arasındaki ilişkiye bağlı olarak çeşitli akış davranışları ve kavramları ortaya atılmıştır.

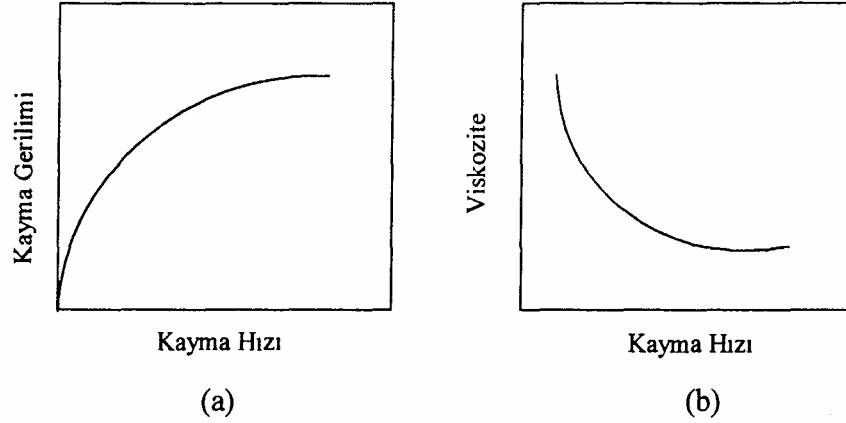
Kayma oranı ve kayma hızı ilişkisine göre çeşitli akış davranışları ortaya çıkmıştır;

2.4.1.6 Pseudoplastik Akış

Kayma oranlarının artışıyla birlikte viskozitede düşme gösteren sıvılar pseudoplastik sıvılar olarak tanımlanır. Pseudoplastik akış, kayma incelmesi, incelen akış(shear thinning) olarak da bilinir (Dinger 2002). En çok rastlanan Newtoniyen olmayan akış çeşididir. Üs yasası (power-law) eşitliği ile ifade edilir;

$$\eta = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.10)$$

Burada, K; akışkanın kıvamlılık ölçüsüdür, n; akış indeksidir. Boyalar, emülsiyonlar, dispersiyonlar ve polimerik çözeltiler bu tür akışkanlara örnek verilebilir. (Barnes et al. 1989, Alemdar 2001)



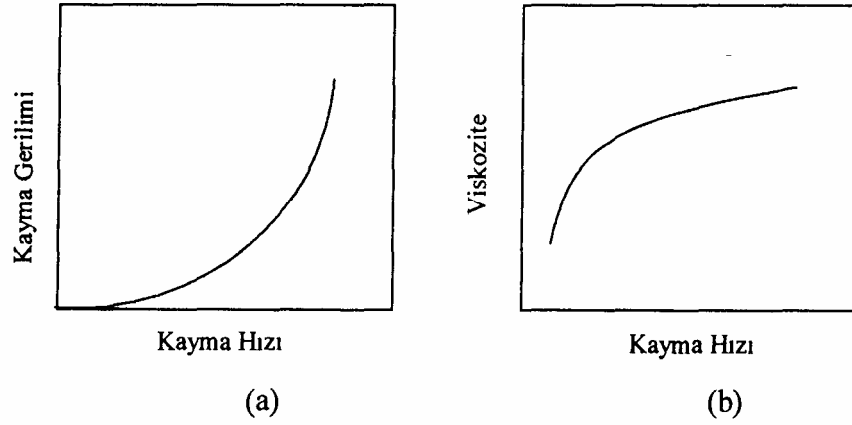
Şekil 2.24 Psödoplastik davranışının ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi

2.4.1.7 Dilatant Akış

Reolojinin bu şekli kayma kalınlaşması (shear-thickening) olarak da bilinir. Dilatant davranıştan dolayı, kayma oranının artışıyla birlikte görünür viskozitede artış meydana gelir (Dinger 2002).

Dilatant akış davranışı, askıda tutulan taneciklerin sıkı dolgulaşmasıyla meydana gelmektedir. yüksek kayma hızlarında, sıvının büyük bir kısmı boşluklarda hapis olmakta ve tanecikler artan kayma hızı ile daha fazla bir direnç göstermektedir (Barnes et al. 1989, Alemdar,2001).

Bu tip akışkanlarda akış davranış indeksi (n) 1'den büyüktür. Örneğin; vinil reçine pastaları, kum-su karışımları dilatant davranış göstermektedirler (Dinger 2002).



Şekil 2.25 Dilatant davranışa ait; (a) akış eğrisi, (b) viskozite eğrisi.

2.4.1.8 Plastik akış

Durgun şartlarda katı gibi bir davranış sergileyen akışkan türüdür. Akmanın başlayabilmesi için etkiyen kayma geriliminin belli bir değere ulaşması gerekir. Bu değer aşıldıktan sonra akış, Newtoniyen, pseudoplastik veya dilatant davranışları gösterebilir.

Plastik davranış gösteren bir maddenin akış denklemi;

$$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (2.11)$$

ile ifade edilir. Burada; η_p ; plastik viskozitedir.

Akma gerilimi değeri aşıldıktan sonra akışkanın akış eğrisi lineer bir görünüm almaktadır. Floküle olma eğilimi gösteren taneciklerden oluşan bir süspansiyon için, akma gerilim değeri daha büyük olmaktadır.

Plastik akışkanlar için görünür viskozite şu şekilde ifade edilir;

$$\eta = \eta_p + \tau_o / \dot{\gamma} \quad (2.12)$$

Plastik akış davranışı gösteren maddeler, kendi içinde de farklı davranışlar gösterebilirler. Genel olarak bunlar; Bingham tipi plastik akışkanlar ve Casson tipi akışkanlar olarak ayrılabilirler;

A. Bingham tipi plastik akışkanlar

Kayma gerilimi ve kayma hızı arasında bir oransallık gösteren plastik akışkanlara Bingham tipi plastik akışkanlar denir. Kayma gerilimi akma gerilim değerini aştıktan sonra kayma gerilimi, kayma oranının lineer bir davranışıyla karakterize edilir. Matematiksel olarak;

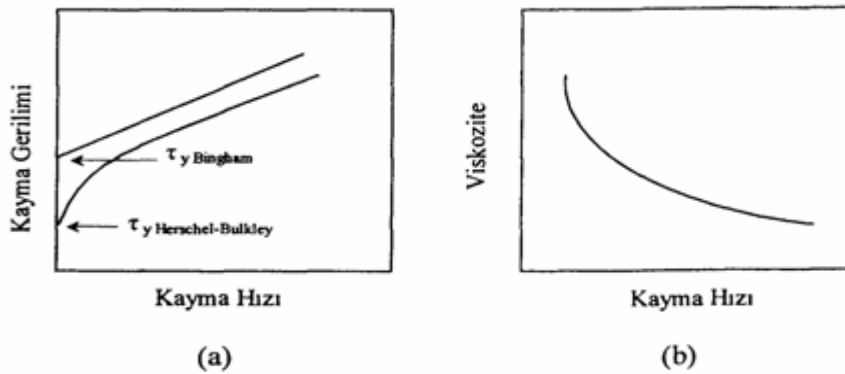
Bingham reoloji = Newtoniye davranış+akma gerilimi'ne eşittir (Dinger 2002).

$$\tau = \tau_y + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (2.11)$$

Denklemi ile ifade edilir. τ_y ; akma gerilimi, η_p ; plastik viskoziteyi tanımlar.

Bazı plastik akış davranımı gösteren sıvılar, üç parametrelili olan Herschel-Bulkley modeline uygun akış davranımı da gösterebilmektedir. Bu model, genelleştirilmiş Bingham akışkan veya yield-psödoplastik akışkan olarak da adlandırılabilir ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir (Mart 2001).

$$\tau = \tau_y + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.13)$$



Şekil 2.26 Bingham plastik ve Herschel-Bulkley modeline ait; (a) akış eğrisi. (b)viskozite eğrisi

B. Casson tipi plastik akışkanlar

Bu tip akışkanlar, kayma hızı ve gerilimi arasında lineer olmayan bir artış gösteren plastik akışkanlardır.

$$\tau^{1/2} = k_0 + k_1 \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (2.14)$$

Denklemleri ile ifade edilir. Burada, k_0 ve k_1 Casson tarafından belirlenen sabitlerdir (Mart 2001).

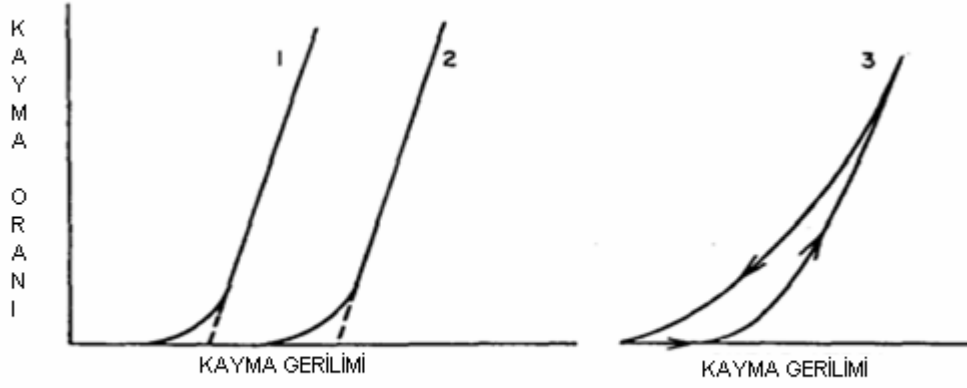
2.4.1.9 Zamana Bağlı Akışkanlar

Zamana bağlı akışkanlar tiksotropi ve reopeksi olarak iki gruba ayrılır. Bunlardan reopeksi davranışı nadiren görülen bir reolojik davranıştır.

Kayma hızının sabit tutulması durumunda, kayma geriliminin sabit kalması her zaman mümkün değildir. Ölçülen kayma gerilimi ve viskozite, kayma işleminin uygulandığı süre ile artabilir veya azalabilir. Uygulanan bir kuvvet altında (karıştırma, pompalama, çalkalama veya kayma gerilimi ile) viskozitenin zamanla düzenli bir şekilde azalma gösterdiği ve kuvvetin kaldırılması durumunda yapının tekrar eski haline geldiği akış türüne “Tiksotropi” adı verilir. Başka bir ifadeyle, süspansiyondaki katı tanelerin çökmeye karşı gösterdikleri direncin, süspansiyonun hareketlenmesiyle azalıp durgun halde iken artması olarak da ifade edilebilir (Mart 2001).

Süspansiyonun koyuluğu karıştırmayla incelirken bekletmeyle tekrar koyulaşır, kıvamdaki bu değişimlerin şekil 2.27’de 1. ve 2. eğrileriyle gösterilen akma gerilimindeki değişimlerden dolayı olabileceği görülmektedir. 2. eğri floküle süspansiyonların orijinal akma davranışlarını temsil eder. Karıştırıldığı zaman incelen süspansiyon 1.eğri ile temsil edilen bir akma davranışı gösterir fakat biraz bekletildikten sonra 2.akma eğrisi tekrar elde edilir. Süspansiyonlar kaymaya karşı oldukça hassas oldukları zaman artan ve azalan kayma oranlarında şekil 2.27’de 3. eğri ile temsil edilen ölçümler bir histeris ilmek elde edilir. Karıştırılan bir sistemde akma geriliminin düşüşü floküle süspansiyonun iskelet yapısında

partikül bağlantıların kırılmasına neden olan kayma gösterir. Brownian hareket partikülleri tekrar bir araya getirdiği zaman bağlantılar yeniden kurulur. Tiksotropik katılaşma işlemi seyreltik bir solde yavaş koagülasyona benzerdir. (Van Olphen 1977).



Şekil 2.27 Tiksotropik süspansiyonların akma eğrisi(Van Olphen 1977)

2.4.1.10 Viskozite

Viskozite; Akışkanların ve süspansiyonların davranışlarını karakterize eder ve kayma oranına karşı kayma geriliminin oranı olarak tanımlanır. Viskozite literatürde, dinamik viskozite, görünür viskozite, relativ viskozite terimleriyle ifade edilmektedir. Centi poise (cP), viskozite için yaygın olarak kullanılan bir birimdir. mPas(mili Pascal .s)' a eş değerdir. 1cp=1mPas

Dinamik viskozite kayma gerilimi ve kayma oranı arasındaki orandır.

$$\text{Dinamik Viskozite} = \mu = \frac{\text{Kayma gerilimi}}{\text{Kayma oranı}} = \frac{\tau_s}{\gamma} \quad (2.15)$$

$$\mu = \frac{\text{Pa}}{\text{s}^{-1}} = \text{Pa.s}$$

Dinamik viskoziteyi ölçmek için geleneksel yol çeşitli kayma oranlarında kayma sıvılarında gerekli kayma gerilimlerini ölçmektir. Şekil 2.28 düşük ve yüksek viskoziteli sıvıların her ikisinin örneklerini göstermektedir. Viskozite orjinden başlayarak lineer davranış sergilediğinden dolayı bunlar Newtonian sıvılardır. Sıvının viskozitesi arttıkça eğim dikleşir, viskozitesi düştükçe eğim azalır (Dinger 2002).



Şekil 2.28 Basit iki akışkanın diyagramı (Dinger 2002)

Görünür viskozite uygulanan kayma oranına karşı ölçülen kayma geriliminin oranıdır. Her farklı kayma şartında, Newtonian olmayan bir süspansiyon farklı görünür viskoziteye sahip olur. Newtonian olmayan sıvıların görünür viskoziteleri, viskoziteyi ölçmek için kullanılan cihazların boyutuna ve tipine bağlıdır. Görünür viskozite kayma oranıyla birlikte verilmelidir. Örneğin, bir süspansiyonun görünür viskozitesi 100 sn^{-1} de 1000 mPa.sn gibi (Dinger 2002, Van Olphen 1977).

Seyreltik sollar ve süspansiyonlar Newtonian sıvılar olarak davranırlar süspansiyonların viskozitesi η , ortaminkinden η_s daha yüksektir; böylece relativ viskozite η_r 1'den daha büyüktür.

Einstein dispersiyonun relativ viskozitesi ve disperse katıların miktarı arasında teorik bir ilişki elde etmiştir.

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi \quad (2.16)$$

Burada; ϕ = disperse katıların relativ hacmi (disperse partiküllerin toplam hacmi, dispersiyonun toplam hacmi ile bölünür). Böylece relativ viskoziteye disperse katıların katkısı

$$2,5\phi = \eta_r - 1 = \eta_i \text{ olarak yazılabilir.} \quad (2.17)$$

η_i = relativ viskozite artışı

Burada sadece partiküllerin toplam hacim önemlidir. Bu formül küresel katılar için geçerlidir. Örneğin çoğu kil süspansiyonlarındaki düzlemler gibi partiküller anizometrik olduğunda, oransal sabitler uygulanan 2,5'dan daha büyük olmalıdır.

Bir sıvının viskozitesi, kayma olduğunda nasıl kolayca akabileceğini karakterize eder. Örneğin su gazyağı ve boya incelticiler düşük viskozitelere sahiptirler. Bu akışkanların her biri eğimli bir yüzeye döküldüğü zaman yüzeye hızlı bir şekilde dökülür. Tam tersine pekmez ve yemek yağları yüksek viskozitelere sahiptir. Benzer eğimli bir yüzeye döküldüğü zaman yüksek viskoziteli akışkanlar düşük viskoziteli akışkanlardan yüzeye daha yavaş akarlar.

Basit bir sıvı olan suyun viskozitesi sabittir, hatta karıştırma ve bir sprej nozulünden optimize etmek gibi çok farklı iki kayma şartları altında bile suyun viskozitesi sabit kalır (Dinger 2002).

Seramik süspansiyonlarının viskozitesine etki eden birçok faktör vardır. Bu faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

2.4.1.10.1 Viskoziteye Sıcaklığın Etkisi:

Seramik proseslerinde kullanılan basit sıvıların viskozitesi Newtonian'dır. Viskozite, moleküler boyutla artar. Çizelge 2.5 görüldüğü gibi ısıtma, spesifik hacmi artırır ve basit sıvıların viskozitesini düşürür. Sınırlı bir sıcaklık aralığında viskozitedeki değişimler aşağıdaki denklemle hesaplanır (Reed 1994).

$$\eta_L = A \exp(Q/RT) \quad (2.18)$$

Burada A ve Q, bir sıvı için özel sabitlerdir.

Su için $A = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mPa.s}$ ve $Q/R = K'$ dir.

Çizelge 2.5 Alkollerin ve suyun sıcaklıkla viskozitesindeki (mPa.s) değişimler

Sıcaklık (°C)				
Sıvı	0	20	30	50
H ₂ O	1.8	1.0	0.8	0.55
CH ₃ OH	0.8	0.6	0.5	0.4
C ₂ H ₅ OH	1.8	1.2	1.0	0.7
C ₃ H ₇ OH	3.9	2.3	1.7	1.1
C ₄ H ₉ OH	5.2	3.0	2.3	1.4

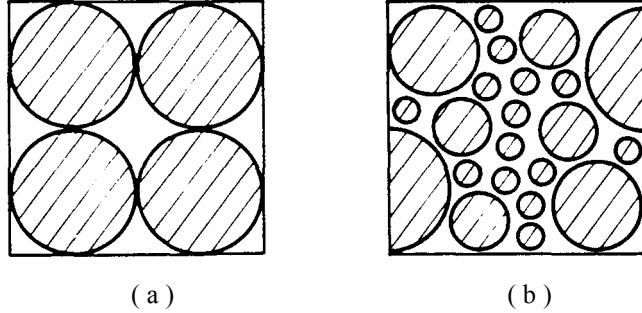
2.4.1.10.2 Tane Etkileşimlerinin Viskozite Üzerine Etkisi

Kenar-yüzey etkileşimiyle heterokoagülasyon flok olarak adlandırılan büyük poroziteli aglomeratlar oluştuğunda, bir kil süspansiyonunda maksimum viskozite meydana gelir. Kil yeteri kadar konsantre edildiğinde, floküle bir yapı oluşur. pH'nın artması flok boyutunu düşürür ve sonuç olarak negatif kenarlı ve negatif yüzeyli kil tabakalarının bir dispersiyonu oluşur ve görünür viskozite kısmen düşer. Düşük pH'larda, tabaka kenarları pozitif olur. Fakat yüzeyler negatif kalır. Koagüle olan bir çamur disperse olmaz ve viskozite kısmen yüksek olarak kalır.

2.4.1.10.3 Partikül Paketlenmesinin Viskoziteye Etkisi

Daha etkili bir partikül paketlenme, partiküller arasındaki boşlukların maksimum boyutunu düşürür (şekil 2.29-b). Bu da, tanelerin aynı boyutlarda değil, farklı boyutlara sahip tanelerin homojen bir şekilde dağıtılması ile olur. İyi bir homojenizasyon sonucunda taneler arasındaki geniş boşluklarda daha az sıvı kalır ve şekil 2.29'de gösterildiği gibi akmada daha fazla sıvı etkili olur. Fakat Şekil 2.29-a'da ise tanelerin aynı boyuta sahip olmalarından dolayı taneler arasındaki

boşluk maksimum olur ve sıvılar bu boşlukları doldurur. Böylece akmada daha az sıvı etkili olur.



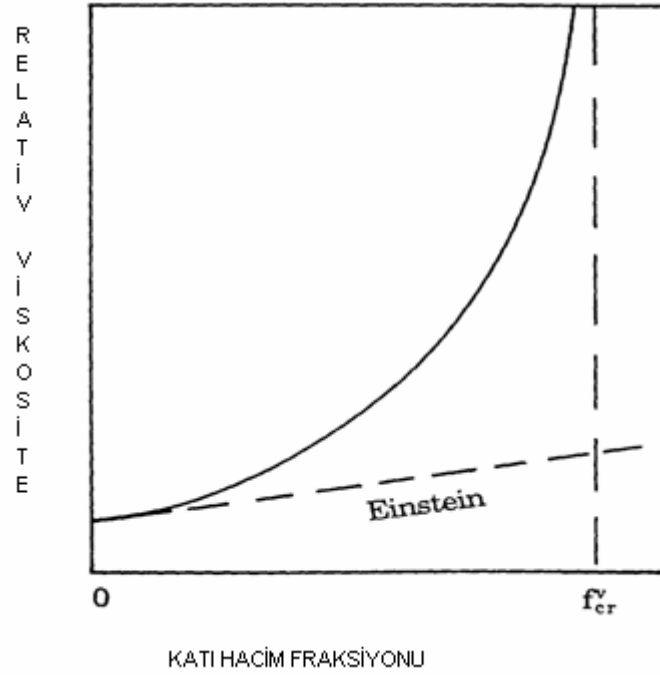
Şekil 2.29 Partikül paketlenmesinin viskoziteye etkisi a) Kötü paketlenme (boşluklu yapı), b) Sıkı paketlenme (daha az boşluklu yapı) (Reed 1994).

Katı yüklemesi artarsa genellikle kayma gerilimi de artar. Tüm tane dağılımı aynı boyutta ise, paketlenme zayıf olabilecektir. Tane boyut dağılımı iyi paketlenmezse, istenilen süspansiyon viskozitesine ulaşmak için katı içeriği oldukça düşük kalmalıdır. Süspansiyon iyi paketlenmiş tane boyut dağılımlı tozlardan oluşursa daha yüksek katı içeriğinde istenilen viskoziteler elde edilebilir.

Tipik olarak iyi paketlenmeyen partikül boyut dağılımları, düşük katı içeriklerinde bile dilatant reolojik özellikli süspansiyonlar üretir. Bu süspansiyonlara mümkün olan en yüksek katı içeriği yüklemek ve minimum viskozite elde etmek için yüksek seviyede deflokülan gerekir.

2.4.1.10.4 Katı Hacminin Viskoziteye etkisi

Partiküllerin hacim fraksiyonu hacimce %5-10'un üzerinde artarsa, akma boyunca partiküller arasındaki etkileşim şekil 2.30'da gösterildiği oranda viskozitede artışa neden olur.



Şekil 2.30 Çamurda disperse edilen toz konsantrasyonu arttığı zaman artan relativ viskozitenin tipik şekli.(Reed 1994).

Burada f_{cr}^v akışkanlığın engellendiği zamanda paketlenme faktörüdür. Yüksek katı içerikli süspansiyonlarda hedeflenen viskoziteye ulaşmak için deflokülan gereklidir. Yüksek katı içerikli oldukça defloküle süspansiyonlar, daha fazla dilatant davranış gösterebilir. Düşük katı içerikli, düşük viskoziteli süspansiyonlarda hedeflenen viskoziteye ulaşmak için flokülant gerekli olabilir. Bu süspansiyonlarda kayma incelmesi davranış görülür.

2.4.1.10.5 Viskoziteye pH'nın Etkisi

Süspansiyon pH'sı viskozite üzerinde oldukça etkilidir. Çünkü her özel toz malzeme, tozların kompozisyonuyla kontrol edilen bir pH'da bir sıfır yük noktası nokta (syn)'na sahip olur. Syn toz yüzeyleri ile üzerindeki elektrostatik yüzey şarjlarının sıfır olduğu haldeki pH değeridir. Syn'de tozlar tipik olarak flokül haldedir ve pH'nın artarak veya azalarak bu noktadan uzaklaşmasıyla tozlar defloküle olur.

Tozlarla birlikte hareket eden safsızlıkların doğasına ve konsantrasyonuna bağlı olarak süspansiyon pH'sı yığından yığına artıp azalacaktır. Süspansiyon reolojisini kontrol etmek için partiküller arasındaki sıvı kimyasının başlıca özelliklerinden biri, pH'dır. Çoğu deflokülanlar yüksek pH'larda daha etkili olur ve çoğu deflokülan yüksek pH'larda yüklenir. Bu deflokülanların ilavesi süspansiyon pH'sında kaymaya neden olur. Eğer bir proseste kullanılabilecek katkılar, özel bir pH'da daha ekiliyşe, deflokülan katılmadan önce süspansiyonun pH'sını ayarlamak gerekli olabilir.

PH ayarlamak için kullanılan kimyasallar çoğu flokülan ve deflokülanndan daha ucuzdur. pH'yı ayarlamak için kullanılan NaOH ilavesinden sonra küçük yüzdelerde deflokülan ilavesi, NaOH ilavesi olmadan daha yüksek konsantrasyonlarda deflokülan ilave edilmesinden daha etkilidir (Dinger 2002).

2.4.1.10.6 Viskozite Üzerine Deflokülanların Etkisi

Deflokülanlar seramik prosesler için oldukça önmelidir. Defloküle edici çoğu kimyasallar organik polimerlerdir. Tozlar üzerinde elektrostatik yüzey şarjlarını artırmayla süspansiyonu defloküle etmek için dizayn edilirler. Tane/tane çarpışması boyunca kayganlık sağlayarak ve/veya flokülasyonu engellemek için sterik tabaka sağlayarak süspansiyonu defloküle ederler(Reed 1994, Dinger 2002).

Süspansiyonlara organik deflokülanlar katıldığı zaman polimerler genellikle hidrofobik etki ile partikül yüzeylerine adsorblanırlar. Organik katkıların karakteri genellikle su sevmeyen yani hidrofobiktir. Su, organik kimyasalları solüsyondan dışarı çıkarma eğilimindedir. Yani solüsyon yüzeyi veya bir partikül yüzeyi gibi bir arayüzeye organik sıvıları iterek onların uzaklaşmasını sağlar. Anyonik deflokülanlar elektrostatik olarak pozitif yüzeylere adsorblandığı zaman, net pozitif yüzey şarjları hızla geciktirilir ve yüzeyler elektrostatik olarak negatif olur. Deflokülasyonların kompozisyonuna ve yüzeyine bağlı olarak, bu hidrofobik etki

anyonik deflokülanların elektrostatik olarak negatif yüzeylere adsorblanmasına neden olur ve onların negatif şarj yoğunluğunu artırır.

İnorganik deflokülan olarak bilinen deflokülan kategorisinin başlıca üyesi sodyum silikattır. Sodyum silikat, yüksek yoğunluklu kil ve kaolen içeren seramik süspansiyonlarının elde edilmesinde oldukça yaygın olarak kullanılır (Uz 2006). Sodyum silikat çözünabilir bir inorganik katkıdır. Mg^{2+} , Ca^{2+} ve Al^{3+} gibi çözünabilir floküle edici katkıları çekmeyle öncelikli bir deflokülan olarak işlev yapar.

Organik ve inorganik flokülanlar farklı şekilde etki gösterirler ve farklı süspansiyon özellikleri üretirler. Süspansiyonda yüksek seviyede floküle edici katyonlar mevcutsa çözünmeyen silikatlar üretmek için sodyum silikat bu katkılarla birleşebilir. Öncelikle çözünmeyen katyonlar, çözünmeyen silikatlar olarak çökeltmiştir ve onlar süspansiyonun elektrostatik özelliklerini etkilemek için uzun süre mevcut kalmaz (Dinger 2002).

Organik deflokülanlar floküle edici katyonları çekemezler, Organik deflokülanlar bu katyonlara bağlanabilir veya onları kaplayarak etkileşimlerini maskeleyebilirler. Fakat yüksek yoğunluklu dispersiyonların etkisi altında, floküle edici katyonlar ve defloküle edici polimerler partiküller arasındaki temel elamanların karışımı içinde bir kez daha serbest kalabilirler. Partiküller arası temel elemanların karışımında onlar, partikül yüzeylerine adsorblanmak için tekrar serbest kalır ve genellikle yüksek yoğunluklu dispersiyon şartlarına ulaşıldığı zaman süspansiyon özellikleri dengeye doğru taşınır.

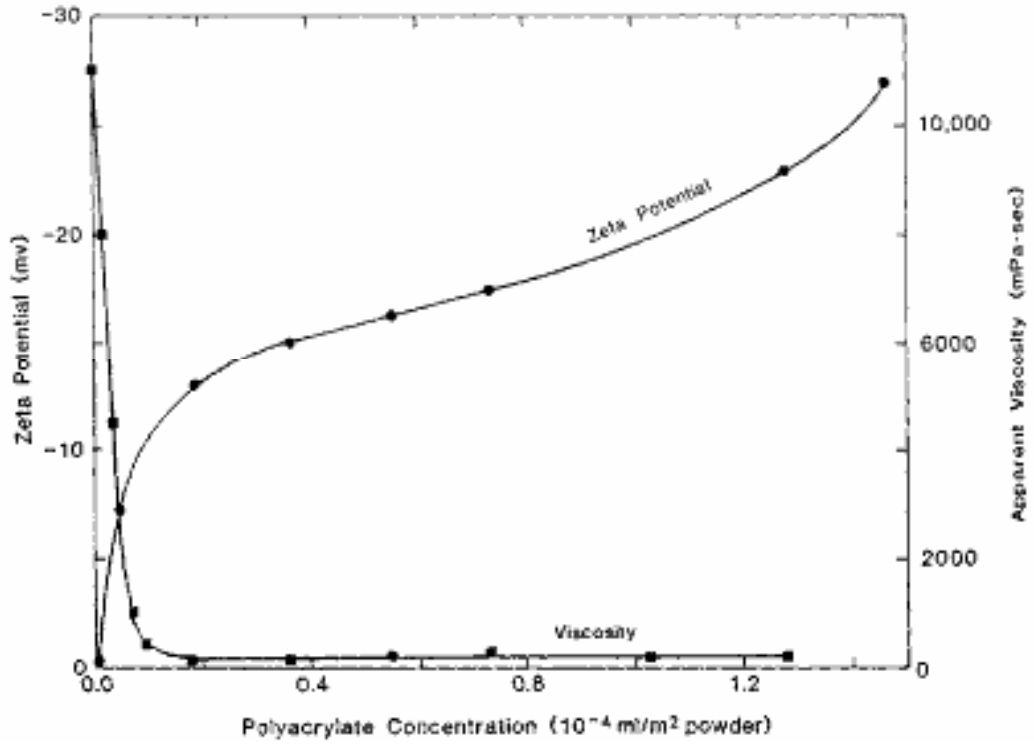
Floküle edici katyonlar, çözünmeyen silikatlar olarak çökeltildiğinde, yüksek yoğunluklu dispersiyonlar onları yeniden çözemezler. İnorganik deflokülanlar ile floküle edici katyonlar uzaklaştırıldığı zaman, onlar partiküller arasındaki şarj dengesini etkilemek için daha uzun süre mevcut kalmazlar. Çökeltme ile uzaklaştıramadıklarından geri dönmezler. Bu karakteristik yapı, organik ve inorganik katkılar arasındaki önemli bir farklılıktır. Farklı iki tipte deflokülan

farlı yollarla davranır. Nispeten hareketsiz sistemlerde asla bu farlılıklar görülmeyebilir. Fakat süspansiyon yüksek yoğunluklu kayma şartlarına maruz kaldığında bu etkiyle hızlı bir şekilde görülebilir.

Proses boyunca yüksek yoğunluklu dispersiyonlar kullanıldığı zaman, diğer etki uzun zincirli organik polimerik deflokülanların daha kısa zincirlere kırılabilmesidir. Organik deflokülanların çoğu, iyonize olabilen polimerlerdir. Bu organik deflokülanların çoğu çeşitli zincir uzunluklarında üretilir. Bu deflokülanları kullanan her proses genellikle optimum deflokülan etkisi için ortalama spesifik zincir genişliği gerektirir. Organik deflokülanlar seçildiği zaman yüksek yoğunluklu dispersiyon şartları, zincirleri kırabilir, onların ortalama uzunluğunu değiştirir ve deflokülanları daha az etkili kılar (Dinger 2002, Van Olphen 1977).

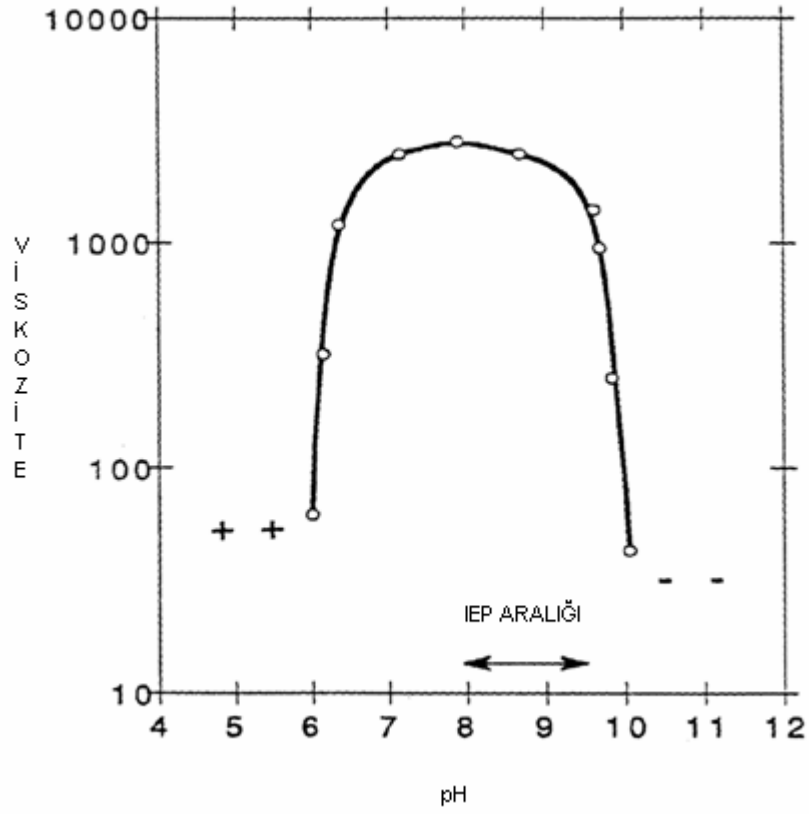
2.4.1.10.7 Viskozite –Zeta Potansiyel İlişkisi

Zeta potansiyel ile viskozite arasında zıt bir ilişki olduğu bilinir. Şekil 2.31’da görüldüğü gibi bir polielektrolit deflokülan katılmasıyla çamurun viskozitesi zeta potansiyel ile ters orantılı olarak değişir. Basit elektrolitler kullanılarak defloküle edilen oksitlerin süspansiyonlarında viskozite zeta potansiyel ile dolaylı olarak değişir. pH, partiküllerin syn’sine uygun olursa, katı içeriği yeteri kadar yüksek olduğunda koagülasyon kuvvetleri sürekli bir jel yapı oluşturmak için kısmen gözenekli büyük agregatlar üretebilir. Syn’den daha yüksek ve daha düşük pH’lara karşılık ortada zeta potansiyelde daha az poroz aglomeratlar oluşur (Reed 1994).



Şekil 2.31 Hacimce 50 % kalsine alümina içeren bir çamurun amonyum poliakrilat deflokulent kullanılarak deflokülasyonu(Reed 1994).

Bir çamurun viskozitesi, koagülasyon güçlerine ve koagüle yapısına oldukça duyarlıdır.(Şekil 2.31) Koagüle yapıların viskozitesi kısmen yüksektir ve genel olarak kayma incelmeye ve tiksotropik davranış gösterir. Zeta potansiyel yüksek olduğu zaman minimum viskozite oluşur ve aglomeratlar disperse olur ve zeta potansiyeli düştüğünde viskozitede bir artış meydana gelir. Çünkü aglomeratlar oluşur (Reed 1994).



Şekil 2.32 Reaktif alümina tozlarından oluşan slipin viskozitesinin solüsyon pH'sı ile değişimi

Şekil 2.32'de, alüminanın pH 'nin yakınında zayıf bir şekilde şarj olmuş partiküllerin koagülasyonları görülmektedir (Reed 1994).

3.MATERYAL ve METOD

3.1. Deney Programı

Zeta potansiyel ölçümü için yapılan çalışmalar;

- Kaolinitin pH 2, 7 ve 12' de zamana göre pH değişimi(pH profili),
- Saf su, çeşme suyu ve 1.10^{-3} M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisinde kaolinitin pH'ya göre zeta potansiyel ölçümleri,
- pH 4,7 ve 10'da kaolinitin inorganik elektrolit olarak STPP, sodyum silikat ve organik elektrolit olarak sodyum poliakrilat esaslı Reotan-L ilavesiyle zeta potansiyel ölçümü,
- pH 7'de Reotan-L+STPP, Reotan-L+Sodyum Silikat ikili elektrolit konsantrasyonunda zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır.

Viskozite ölçümlerinde yapılan çalışmalar;

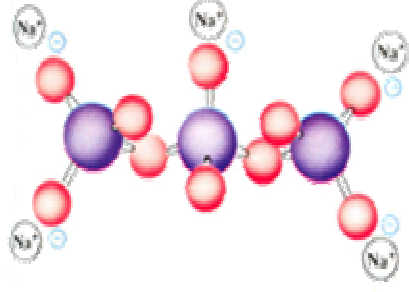
- Katı oranına göre viskozite ölçümü,
- %20 ve %40 katı oranında pH'ya göre viskozite ölçümü,
- pH 4,7 ve 10'da kaolinitin inorganik elektrolit olarak STPP, Sodyum Silikat ve organik elektrolit olarak sodyum poliakrilat esaslı (NaPAA) Reotan-L ilavesiyle viskozite ölçümü,
- %40 katı oranında, pH 7'de Reotan-L+STPP, Reotan-L+ Sodyum Silikat ikili elektrolit konsantrasyonunda viskozite ölçümleri yapılmıştır.

3.2 Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

3.2.1 Organik ve İnorganik Elektrolitler

Deneylerde inorganik dispersant olarak STPP ve Sodyum silikat, organik dispersant olarak poliakrilamid esaslı Reotan-L kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Deneyde Kullanılan Kimyasallar

Dispersant adı	Molekül yapısı ve formülü	Bazı özellikleri
Sodyum tripolifosfat(STPP)	 Molekül formülü= $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Oxtoby 1990)	Molekül Ağırlığı;367,86 gr $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{O}=0,6$ $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{-5}$ (Fosfat iyonu) Saflık derecesi=%85
Sodyum Silikat	Molekül formülü= Na_2SiO_3	Molekül ağırlığı;122 gr $\text{Na}_2\text{O} \text{ \%}=22,5-24$ $\text{SiO}_2 \text{ \%}=75-76,5$
Reotan-L (Sodyum Poliakrilat, NaPAA)	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_2-\text{CH})_x \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} (\text{CH}_2-\text{CH})_y \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Na}^+ \end{array} \right]_n$	Spesifik Ağırlığı;1.29-1.31 kg/L Aktif İçeriği:%44-46 pH: 7-9 Brookfield Viskozimetresi(RTV)20 rpm, 20 °C’de; 700-1300 cP

3.2.2 Ukrayna Kaoleni ve Karakterizasyonu

Yapılan çalışmada kullanılan Ukrayna kaoleni, Ankara Seramik Fabrika’sından temin edilmiştir.

3.2.2.1 Kimyasal ve Minerolojik Analiz

Çalışmada kullanılan Ukrayna kaoleninin kimyasal ve minerolojik analizleri sırasıyla şekil 3.1’ ve 3.2’de görülmektedir.

Çizelge 3.2 Ukrayna Kaoleni Kimyasal Analiz Değerleri

Kimyasal Bileşim	%
SiO ₂	47,591
Al ₂ O ₃	35,775
Fe ₂ O ₃	1,541
TiO ₂	1,050
CaO	0,197
MnO	0,034
Na ₂ O	0,031
K ₂ O	0,181
SO ₃	0,010
Cr ₂ O ₃ (ppm)	134,000
K:K	13,590
Toplam	100,000

Çizelge 3.3 Ukrayna Kaoleni Minerolojik Analiz Değerleri

Kaolin	% 83,5- 91,5
Kuvarz	% 4- 2
Mika (Muskovit)	% 3

3.2.2.2 Tane Boyut Analizi

Kullanılan Ukrayna Kaoleninin tane dağılım analizleri Porland Porselen'in bünyesinde bulunan. Malvern Mastersizer 2000 G marka tane dağılım cihazı ile yapılmıştır. Hammaddelerin tane dağılım analiz sonuçları aşağıda belirtildiği gibidir. D(10) değeri o hammadde için %10'nunun çıkan değere eşit veya daha küçük olduğunu, D(50) değeri %50' sinin çıkan değere eşit ya da küçük olduğunu, D(90) ise %90'nının çıkan değere eşit ya da küçük olduğunu ifade etmektedir. Kullanılan hammaddelerin tane dağılım analiz sonuçları çizelge 3.4'de verilmiştir.

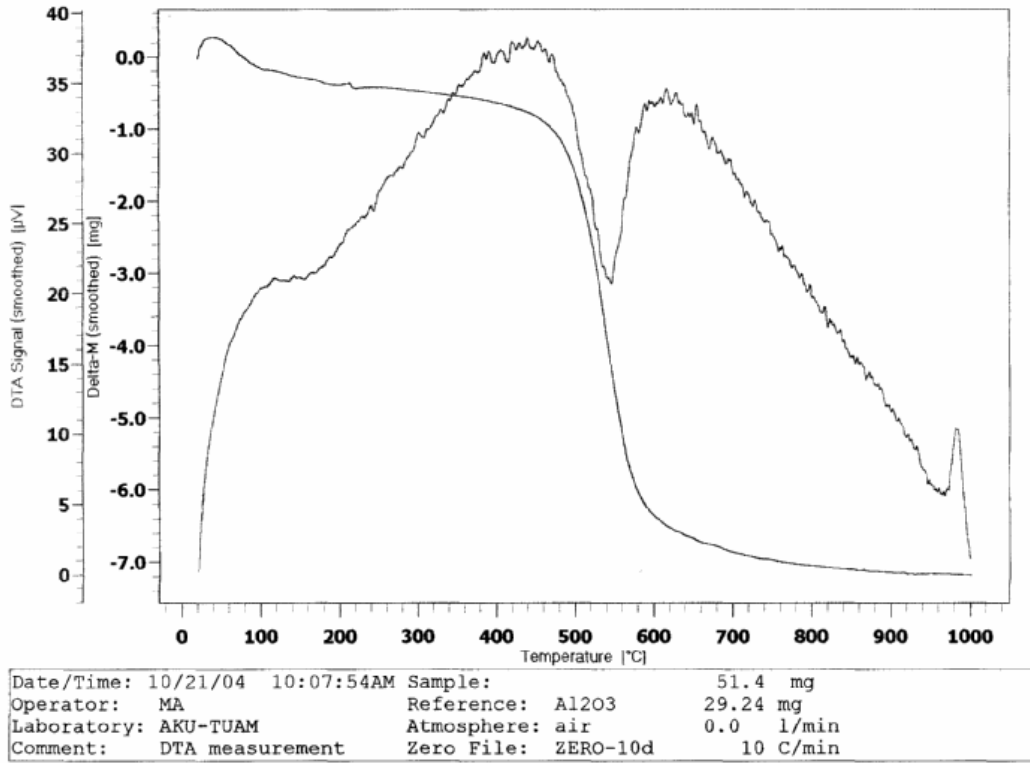
Çizelge 3.4 Hammaddelerin Tane Dağılım Analizleri

HAMMADDE ADI	D (10)µm	D (50) µm	D(90) µm
UKRAYNA KAOLENİ	2,649	8,596	30,044

3.2.2.3 BET Yüzey Alanı Analizi

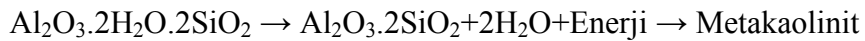
Kaolinitin yüzey alanı, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji ve Araştırma Merkezi'nde Micromeritic Gemini-2360 model yüzey alanı ölçüm cihazıyla gerçekleştirilmiş ve ölçüm yapılmadan önce kaolinit 2 saat ısıtılma işleminden geçirilmiştir. Kaolinitin yüzey alanı 20,21 m²/gr olarak bulunmuştur.

3.2.2.4 DTA Analizi

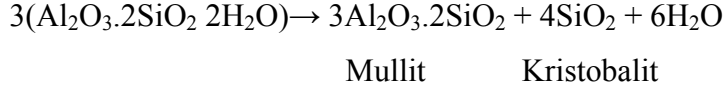


Şekil 3.1 Kaolinitin DTA analizi

Kaolinit minerali, seramik yapımında ısıtıldığında 200°C'nin altında higroskopik suyunu bırakır. Numune 500-600°C arasında ağırlık kaybetmiştir. Aynı sıcaklıkta endotermik bir pik görülmektedir. Bu pikin nedeni, kaolinitin 500-600°C'de kimyasal formüldeki bağıl suyunu bırakarak metakaolinite dönüşmesidir.

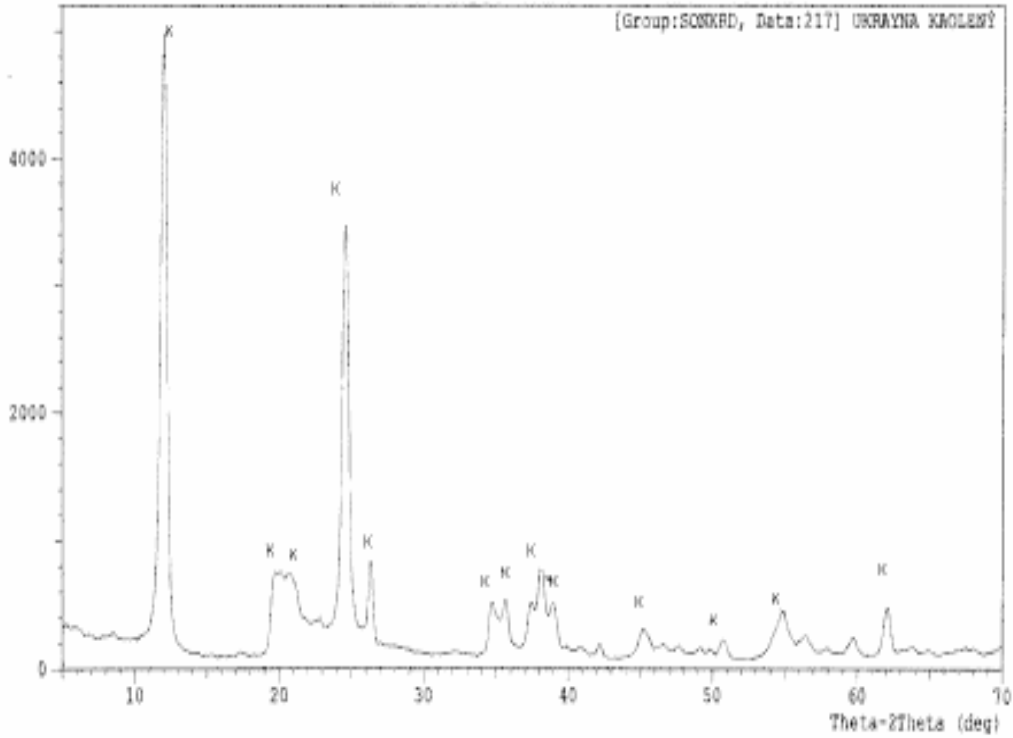


1000°C’de bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu ekzotermik pik faz dönüşümünden kaynaklanmaktadır.1000 °C’de metakaolinit mullit ve silise (kristobalit) dönüşür (DPT 1995).



3.2.2.5 XRD Analizi

Kaolinitin mineralojik analizi Cu-K α ışması kullanılarak Shimadzu 6000 marka XRD cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD pikleri şekil 3.2’ de verilmiş olup, piklerin çoğunluğunun kaolinite ait olduğu görülmektedir.



Şekil 3.2 Ukrayna Kaolinitinin XRD Analizi

3.3 Hammaddede Uygulanan Testler

Yapılan çalışmada Ankara Seramik Fabrika'sından temin edilen, Ukrayna kaolinitli porselen bilyalı değirmende 2 saat süre ile öğütüldü, 110°C'de Venticell marka etüvde kurutuldu ve homojenizasyon sağlanması için 500 µm'lik elekten elendi.

3.3.1 Zeta Potansiyel Ölçümleri

Zeta potansiyel ölçümleri bir mikroskop ünitesi Zeta Meter 3.0 + ile yapılmıştır. Cihaz elektroforesis tekniği ile ölçüm yapmakta olup zeta potansiyeli otomatik olarak hesaplar. Ölçümler için numune koyulacak bir hücre mevcuttur ve bu hücreler molibden ve platinyum iki elektrod ile kapatılır. Zeta potansiyel ölçümü için kullanılan mikroskop fokusu birkaç tipte bölmelere sahiptir. Zeta potansiyel, zeta metre ile bu bölmelerden geçen tane hızından hesaplanır. Bu cihaz ile, herhangi bir çözelti içerisindeki 1,5-100 mm boyutundaki katı partüküllerin -125 ile +125 milivolt arasındaki yüzey potansiyelleri, +20 ile -20 mikron –sn/volt-cm arasındaki elektroforetik mobiliteleri ve ayrıca 0-60,000 micrombos/ cm arasındaki çözeltinin spesifik iletkenlikleri ölçülebilmektedir.



Şekil3.3 Zeta meter 3.0+

Zeta potansiyel ölçümleri sırasında aşağıdaki sıra takip edilmiştir:

*Elektrolitsiz pH'ya göre yapılan ölçümlerde; 50 ml, 1.10^{-3} M'lık NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisine % 0,05 katı oranında kaolinit ilave edildikten sonra 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılıp daha sonra ölçüm yapıldı.

*Organik ve inorganik dispersantlar kullanarak, dispersant konsantrasyonuna göre pH 4,7 ve 10'da Zeta potansiyel ölçümleri için, % 0.05 katı oranında kaolinit, 1.10^{-3} M'lık NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisine ilave edildi. Süspansiyon hazırlarken ilk önce katı bazda mg/gr olarak hesaplanan elektrolit ilavesi yapıldı, pH ayarlandı, sonra 15 dakika Velp Scientifica marka manyetik karıştırıcıda karıştırılıp zeta potansiyel ölçümleri yapıldı. Elektrolitler stok olarak hazırlandı ve bu stokların hazırlanmasında elektrolitlerin çözünürlükleri dikkate alındı.

*İkili elektrolit kullanılarak yapılan ölçümlerde 0.2 mg/g olarak Reotan-L miktarı sabit alındı ve bunu ilave olarak 0.1 mg/gr artışlarla STPP ilave edildi. Süspansiyon hazırlanırken 1.10^{-3} M'lık NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisine ilk öce Reotan-L ilave edildi, sonra hesaplanan miktarda STPP ilave edildi, pH ayarlandı, katı katılıp 5 dakika karıştırıldıktan sonra ölçüm yapıldı. Reotan+Sodyum silikat ölçümlerinde de aynı şartlar uygulandı.

*Hazırlanan süspansiyon zeta potansiyel hücrelerine dolduruldu ve ölçüm yapıldı. pH ayarlamak için 1 M NaOH ve 1 M HNO₃ kullanıldı.



Şekil 3.4. Zeta potansiyel ölçümlerindeki deney ortamı

3.3.2 Viskozite Ölçümleri

Brookfield viskozimetresinde bir disk bir silindir etrafında dönerken, harekete karşı koyan viskoz direnci yenecek tork ölçülür. Cihazda verilerin toplanması ve değerlendirilmesi için, Brookfield Engineering tarafından geliştirilen Wingather V1.1 adlı bilgisayar programı kullanılmıştır.

3.3.2.1 Hız ve Spındıl Seçimi

Bilinmeyen sıvıların, hız ve spındıl seçimi deneme yanılma ile belirlenir. Uygun bir hız ve spındıl seçimi yapıldığında, tork skalası %10-100 arasında olması gerekmektedir (Brookfield DV-II+ Operating Instructions).

Deneme yanılma işlemlerinde iki kural geçerlidir;

- 1) Viskozite, spındıl boyutuna ters orantılıdır.
- 2) Viskozite, dönme hızına ters orantılıdır.

Yüksek viskoziteli bir sıvıyı ölçmek için, küçük bir spindil veya/ve daha yavaş hız seçilmelidir. Eğer tork % 100'den fazla ise; hız düşürülmeli veya daha küçük spindil seçilmelidir. Uygun hız/spindil seçimi yapıldığında, tork %10-100 arasında olacaktır. Tork %10 ile 100 arasında olduğunda herhangi bir spindil seçilebilir (Brookfield DV-II+ Operating Instructions).

Deneysel çalışmalara başlamadan önce uygun hız ve spindil seçimi için ön çalışmalar yapıldı. Yapılan denemeler sonucunda yukarıdaki parametrelere belirtilmiş olduğu gibi sabit spindil'da (1 numaralı spindil), hız düştükçe viskozitenin arttığı görüldü. Ayrıca spindil belirlemek için sabit hızda viskozite ölçümü yapılmıştır.

Çizelge 3.5 Sabit rpm'de farklı spindillerin viskoziteye etkisi

Viskozite(cP=mPa.s)	Tork (10^7 dyne-cm=1 Newton/m ₂)	RPM(devir/dk)	Spindil numarası
32,0	8,0	100	2
29,3	29,3	100	1

Görüldüğü gibi sabit hızda ve farklı spindiller kullanılarak yapılan viskozite denemelerinde 2 numaralı spindil kullanıldığında tork %10'un altında olduğu için 1 numaralı spindil kullanıldı.

% 20 katı oranında tekli elektrolitler kullanıldığında 100 rpm sabit hızda ve 1 numaralı spindil ile çalışıldı. Fakat katı oranı % 40' çıkarıldığında 100 rpm hızında fakat torkun %10-100 arasında kalması koşuluyla elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak kullanılan spindiller değiştirilmiştir. STPP, Sodyum silikat, Reotan-L varlığında konsantrasyona bağlı olarak viskozite ölçümlerinde kullanılan spindiller sırasıyla aşağıdaki çizelgelerde belirtilmiştir.

Çizelge 3.6 %40 katı oranında STPP konsantrasyonuna göre viskozite ölçümlerinde spindil değişimi

Konsantrasyon (mg/g)	0-1	1	2-6
Spindil numarası	4	2	1

Çizelge 3.7 %40 katı oranında Sodyum silikat konsantrasyonuna göre viskozite ölçümlerinde spindil değişimi

Konsantrasyon (mg/g)	0-2	2-3	4-6
Spindil numarası	4	3	2

Çizelge 3.8 %40 katı oranında Reotan-L konsantrasyonuna göre viskozite ölçümlerinde spindil değişimi

Konsantrasyon (mg/g)	0-2	2-6
Spindil numarası	4	1

%40 katı oranında ikili elektrolitler kullanıldığında, 0,2 mg/g sabit Reotan-L'ye 0,1 mg/g artan konsantrasyonlarda STPP ilave edildiğinde konsantrasyona bağlı olarak spindil seçimi aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.9 Reotan-L+ STPP konsantrasyonuna göre yapılan viskozite ölçümlerinde spindil değişimi

Konsantrasyon (mg/g)	0-1	1	1,2	1,4-2,2
Spindil numarası	4	3	2	1

%40 katı oranında ikili elektrolit kombinasyonlarında, 0,2 mg/g sabit Reotan-L'ye 0,1 mg/g artan konsantrasyonlarda Sodyum silikat ilave edildiğinde konsantrasyona bağlı olarak spindil seçimi aşağıdaki gibidir;

Çizelge 3.10 Reotan-L+ STPP konsantrasyonuna göre yapılan viskozite ölçümlerinde spindil değişimi

Konsantrasyon (mg/g)	-0,4	0,4-0,5	0,6-1
Spindil numarası	4	2	1



Şekil 3.5 Brookfield DV- II+ Viskozimetre

Viskozite ölçümleri aşağıdaki sırayla yapılmıştır

*İlk olarak dispersant kullanmadan kaolenin pH'ya göre %20 ve %40 katı oranında viskozite ölçülümü yapıldı. Dispersant katılmadan pH'ya göre viskozite ölçümleri için, %20 ve %40 katı oranlarında 500 ml süspansiyon hazırlandı. Ölçümler 1.10^{-3} M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisinde yapıldı. 1.10^{-3} M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisine kaolinit ilave edildi 10 dakika karıştırdıktan sonra, pH ayarlandı ve 5 dakika karıştırdıktan sonra viskozitesi ölçüldü.

*Ph 4,7, ve 10'da STPP, Sodyum silikat ve Reotan-L varlığında konsantrasyona bağlı viskozite ölçümlerinde, 1.10^{-3} M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisine Kaolinit ilave edildi 10 dakika karıştırıldı, pH ayarlandıktan sonra 5 dakika karıştırıldı ve gerekli olan dispersant mg/gr olarak ilave edildi, 10 dakika daha karıştırıldıktan sonra ölçümler yapıldı. Bu ölçümlerde her dispersant ilavesi için aynı şartlarda tek tek numune hazırlandı.

*Karıştırma için; Laboratuar tipi, dakikada 700 devirde çalıştırılan pervaneli karıştırıcıda kullanıldı. Bütün ölçümler için 600 ml'lik beher kullanıldı.

*Brookfield viskozimetresinde %20 katı oranında viskozite ölçümlerinde 1 numaralı spindil ile, 100 rpm'de çalışıldı. % 40 katı oranında yapılan ölçümlerde ise, 100 rpm'de çalışıldı fakat, torkun %10-100 arasında kalması koşuluyla spindiller değiştirildi.

*İkili elektrolit ilavesinde ise; %40 oranında 500ml süspansiyon hazırlandı, Viskozite ölçümlerinde de 10^{-3} M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisine ilk olarak kaolinit ilavesi yapıldı 10 dakika karıştırılıp, pH ayarlandı 5 dakika daha karıştırıldı ve ölçüm yapıldı. Aynı süspansiyon üzerine her 5 dakikada bir 0,1 mg/gr deflokülan ilavesi yapıp viskozitesi ölçüldü.

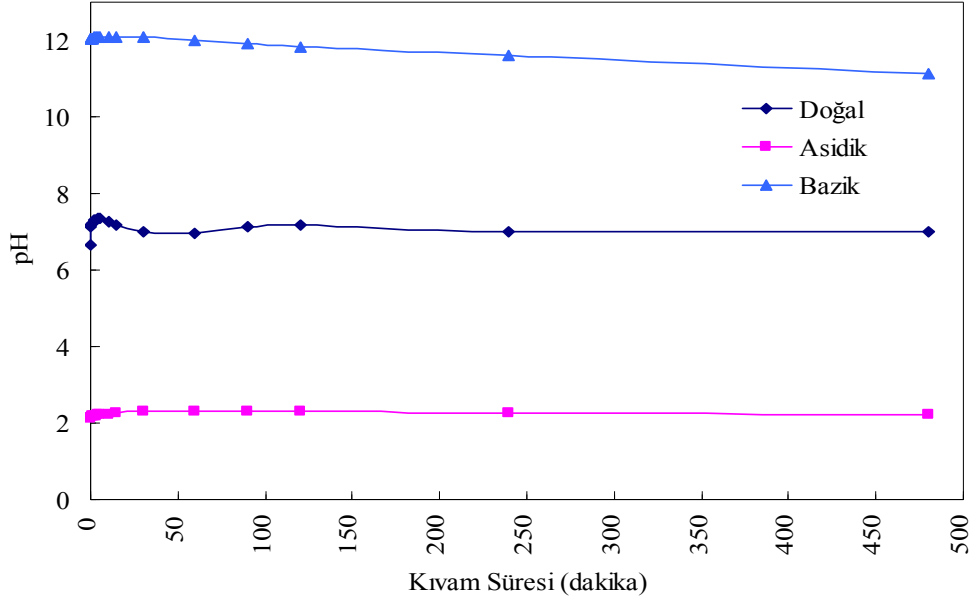
*Viskozite ölçümleri 100 rpm'de ve 5sn'lik okuma sürelerinde yapıldı.



Şekil 3.6 Brookfield Viskozimetresinin Ekranı

4.BULGULAR Ve TARTIŞMA

4.1 pH Profili (Zamana Göre pH Değişimi)



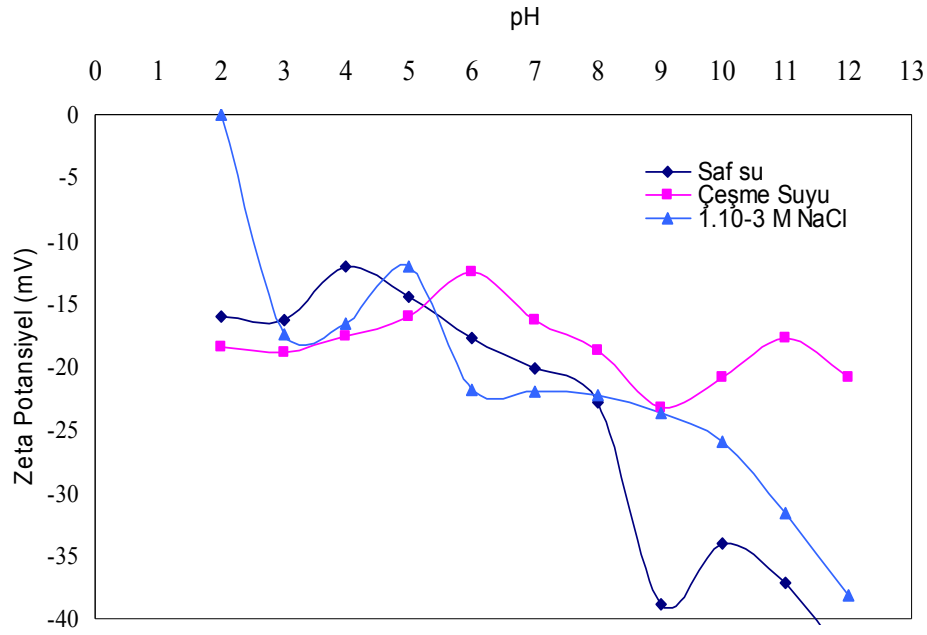
Şekil 4.1. Kaolinitin pH profili

pH profilinde asidik (pH 2), bazik (pH 4) ve nötr (pH 7) pH'larda kaolinitin zamana göre pH değişimi incelenmiştir. HNO₃ kullanılarak 2,12'ye ayarlanan saf suyun pH değeri kaolinit ilavesinden 480 dakika sonra 2,16 olmuştur. Zamanla pH değişmemiştir. Kullanılan saf suyun pH'sı 6,7'dir. 5 dakika içinde 7,35 olan pH, daha fazla artmamış 480 dakika sonra 7,10'a düşmüştür. Bazik pH profilinde ise, NaOH ile ilk olarak 12,02'ye ayarlanan pH kaolinit katkısından 120 dakika sonra 11,84'e düşmüştür. 480 dakika sonra ise pH 11,15'e düşmüştür.

4.2 pH'ya Göre Zeta Potansiyel Ölçümünde Kullanılan Suyun Etkisi

4.2.1 Saf Su, Çeşme suyu ve 1 10⁻³ M NaCl Sabit İyonik Şiddette Saf Su İçerinde pH'ya göre zeta potansiyel ölçümleri

pH'ya göre zeta potansiyeli incelemek için 3 farklı su kullanılmıştır.



Şekil 4.2 Saf su, Çeşme suyu ve $1 \cdot 10^{-3}$ M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisinde pH'ya göre zeta potansiyel ölçümleri

% 0.05 katı oranında 50 ml saf su kullanılarak kaolinitin pH'ya göre zeta potansiyeli incelendi. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere, pH 2 civarında -15 mV olan zeta potansiyel pH 4' de -10 mV'a azaldığı görüldü. Daha sonra artan pH ile zeta potansiyel arttı ve pH 9'da zeta potansiyel değeri -40mV, pH 12'de ise -45 mV'luk maksimum zeta potansiyel değeri elde edildi.

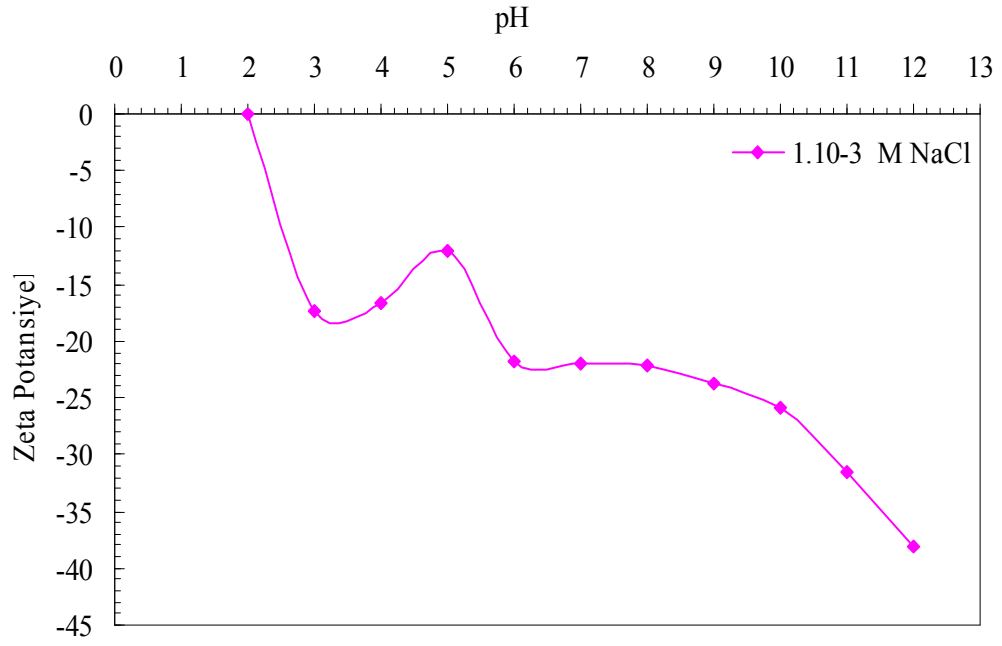
Çeşme suyunda pH'ya göre zeta potansiyel değerlerinde ise, pH 2'de -28 mV olan zeta potansiyel değeri pH 6'da -12 mV'a düştüğü görüldü. pH 9'da ise -23 mV'luk maksimum bir zeta potansiyel değeri elde edildi.

Zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan çeşme suyunun özellikleri; pH 7.3-7.5 bulanıklığı 0.3 NTU, spesifik iletkenliğe 1380-1350 $\mu\text{mhos/cm}$, içerdiği anyon ve katyonlar mg/L olarak Cl^- 114, F^- 0.4, $\text{NO}_2^- < 0.1$, $\text{PO}_4^{3-} < 0.1$, SO_4^{2-} 144, $\text{CO}_3^{2-} < 10$, HCO_3^- 439, K^+ 9.6, Na^+ 93.6, $\text{NH}_4^+ < 0.1$, Ca^{+2} 112, Mg^{+2} 33.5 olarak bulunmuştur. İyonik şiddet (I), $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ denkleminden 0.02 mol iyon/L olarak bulunmuştur (Ersoy 2004). Denklemdeki C_i bir i iyonunun mol/L olarak konsantrasyonu ve Z_i i iyonunun valans sayısıdır. Denklemden hesaplanan iyonik şiddet (I) fazla olduğu

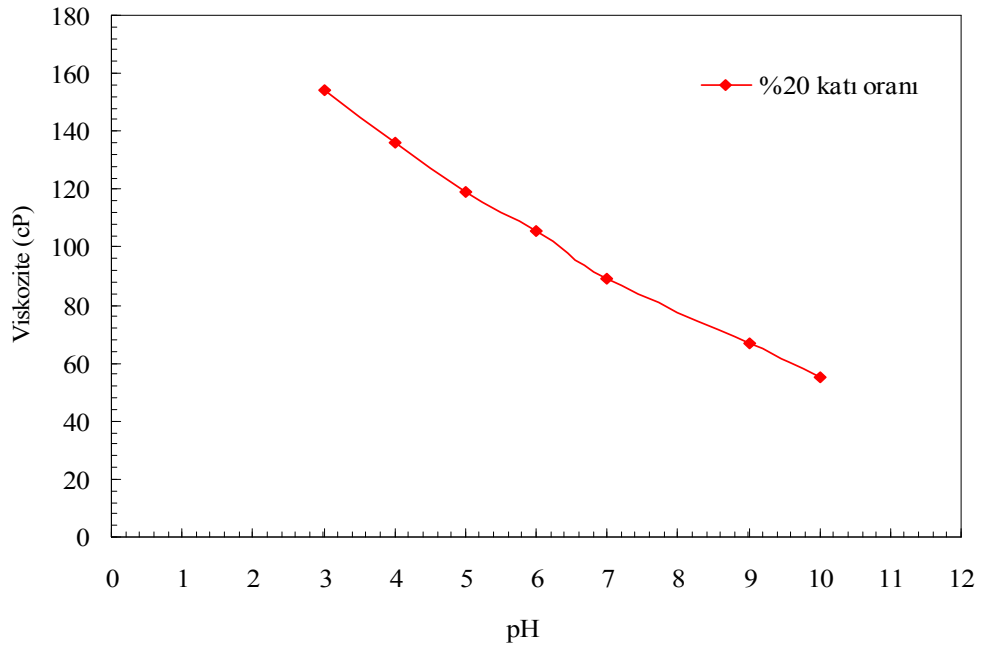
için elektriksel çift tabaka bastırılır ve zeta potansiyel düşer. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi saf suyun iyonik şiddeti daha düşük olduğu için zeta potansiyeli çeşme suyuna göre daha yüksektir.

4.2.2 1.10^{-3} M NaCl Sabit İyonik Şiddette Saf Su İçerinde pH'ya Göre Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi

Litaretürde, kaolinitin pH'ya bağlı zeta potansiyelini birçok araştırmacı çalışmıştır. Zeta potansiyel ölçümlerinden elde edilen sıfır yük noktasına pH 2-4 arasında olduğunu bulmuşlardır(Köster 1992, Williams 1977, Smith 1993, Hu and Liu 2003) Sıfır yük noktasında tane üzerinde toplam yük sıfırdır. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, 1.10^{-3} M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisinde pH 2'de sıfır yük noktası vardır. İlk önce artan pH ile zeta potansiyel arttığı ve pH 5'de -12 mV'a düştüğü görüldü. Daha sonra artan pH'ya bağlı olarak zeta potansiyel arttı pH 12'de -40 mV'luk bir zeta potansiyel değeri elde edildi.

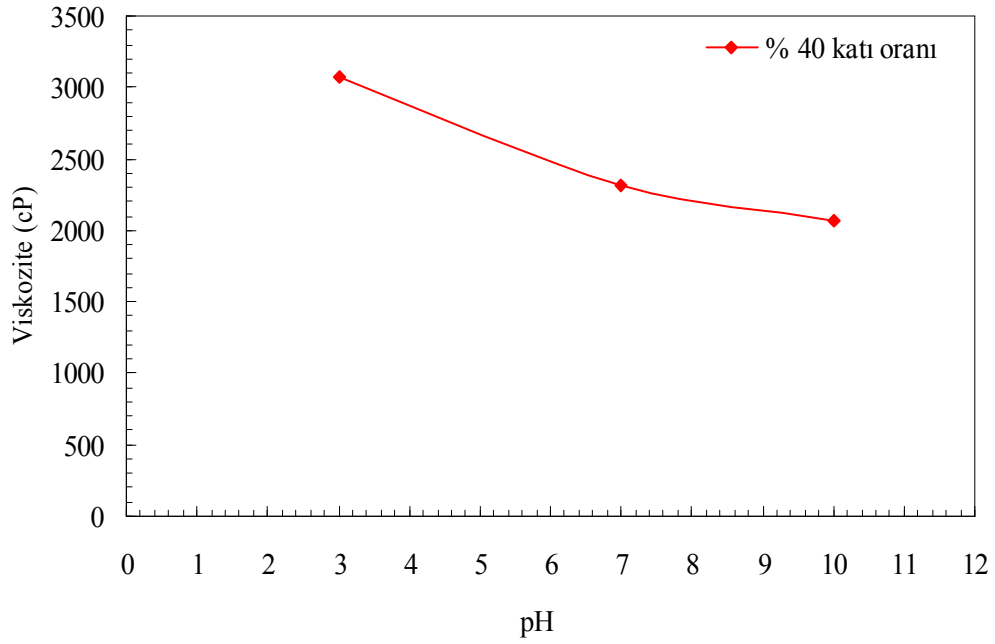


Şekil 4.3. 1.10⁻³ M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisinde kaolenin pH'ya göre zeta potansiyeli



Şekil 4.4. 1.10⁻³ M NaCl sabit iyonik şiddette saf su içerisinde %20 katı oranında kaolenin pH'ya göre zeta potansiyeli

% 20 katı oranında pH'ya göre yapılan viskozite ölçümlerinde artan pH'ya karşılık viskozite lineer olarak düştü. pH 3'de 154.4 cP olan viskozite değerinin pH 10'da 55.1'e düştüğü görüldü. Yani viskozitenin düşüşüne bağlı olarak akışkanlık arttı.



Şekil 4.5 1.10^{-3} M NaCl içerisinde %40 katı oranında kaolenin pH'ya göre zeta potansiyeli

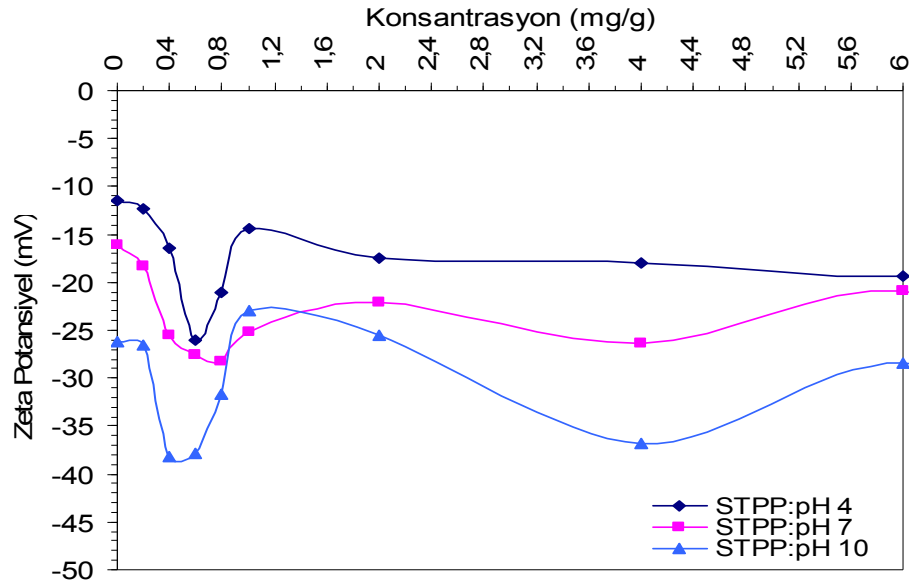
% 40 katı oranında pH'ya göre yapılan viskozite ölçümlerinde ise, pH 3'deki viskozite değeri 3072 cP iken artan pH'ya karşılık pH 7'de viskozite değerinin 2320'ye düştüğü görüldü. Daha sonra artan pH'ya bağlı olarak pH 10'da viskozite 2072 cP'e düştü.

4.3 Dispersant Tipinin, Konsantrasyonun ve Süspansiyon pH'sının Zeta Potansiyel ve Viskoziteye Etkisi

Bu çalışmada, seramik süspansiyonlarında önemli bir yere sahip olan kaolinitin dispersantlar varlığında reolojik özelliklerini tespit etmek amacıyla 3 farklı

dispersant kullanıldı ve dispersant tipine bağı olarak 4,7 ve 10 olmak üzere seçilen üç farklı pH'da zeta potansiyel ve viskozite verileri arasında korelasyon kuruldu.

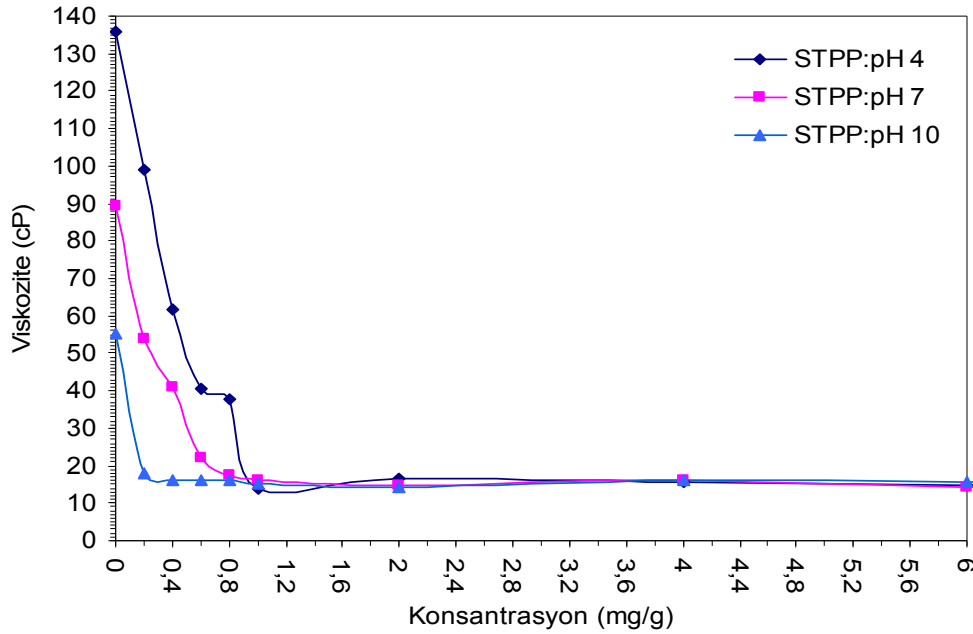
4.3.1 pH 4, 7 ve 10'da STPP Konsantrasyonuna Göre Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi



Şekil 4.6. pH 4, 7 ve 10'da artan STPP konsantrasyonuna bağı olarak kaolenin zeta potansiyel ölçümleri

Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere STPP varlığında pH 4'te yapılan zeta potansiyel ölçümlerine göre elektrolit katılmadan (0 konsantrasyon) ölçülen zeta potansiyel değeri -11,5 mV iken, artan STPP ilavesine bağı olarak zeta potansiyelin arttığı (negatif yönde) görüldü. 0.6 mg/g konsantrasyonda -21.1 mV'luk maksimum zeta potansiyel değeri elde edildi ve 0.8 mg/g konsantrasyonda zeta potansiyel değeri -14.3 mV'a düştü. Daha sonra artan 2 mg/g konsantrasyonda -17.5 mV'luk zeta potansiyel değerinden sonra grafik sabitlendi. STPP varlığında pH 7'de yapılan zeta potansiyel ölçümlerine göre, elektrolit katılmadan (0 konsantrasyon) ölçülen zeta potansiyel değeri -16,1 mV iken, artan STPP ilavesine bağı olarak zeta potansiyel arttığı gözlenmiştir. 0.8 mg/g konsantrasyonda -28.2 mV'luk maksimum zeta potansiyel değeri elde edilirken ve 1 mg/g konsantrasyonda zeta

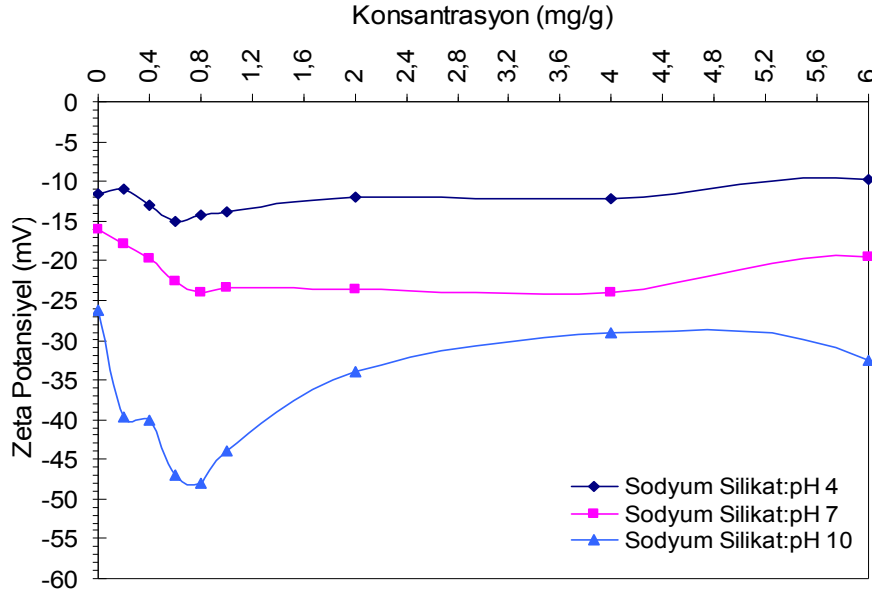
potansiyel değeri -25,2 mV'a düşmektedir. Daha sonra artan konsantrasyona bağlı olarak 2 mg/gr konsantrasyonda -22.1 mV'luk bir zeta potansiyel değeri elde edilmiş ve bu değerden sonra grafik hemen hemen sabitlenmiştir. STPP varlığında pH 10'da yapılan zeta potansiyel ölçümlerine göre elektrolit katılmadan (0 konsantrasyon) ölçülen zeta potansiyel değeri -26.2 mV iken, artan STPP ilavesine bağlı olarak zeta potansiyel artmış (mutlak değerce) ve 0.4 mg/g konsantrasyonda -38.1 mV'luk maksimum zeta potansiyel değeri elde edilmiştir. Daha sonra artan konsantrasyona bağlı olarak 1 mg/g konsantrasyonda zeta potansiyel değeri -23,0 mV'a düşmüştür. 2 mg/gr konsantrasyonda zeta potansiyel -25.5 mV'a çıkmış ve bu değerden sonra hemen hemen sabitlenmiştir. pH arttıkça zeta potansiyelin arttığı görülmektedir. STPP varlığında, kaolinitin Al^{+3} yüzey iyonları ve fosfat grupları arasında güçlü çekimler mevcuttur ve TPP iyonları kil yüzeylerine adsorplanır. Böylece süspansiyonda elektrostatik bir stabilizasyon sağlanır (Papo et al.2002).



Şekil 4.7. pH 4, 7 ve 10'da artan STPP konsantrasyonuna bağlı olarak kaolenin viskozite ölçümleri

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi STPP varlığında pH 4’te viskozite ölçümlerinde, hiç elektrolit katılmadan (0 konsantrasyonda) 135.9 cP olarak elde edilen viskozite değeri, STPP konsantrasyonunu artışına bağlı olarak azalmıştır. 1 mg/gr konsantrasyonda 14 cP’lik optimum bir viskozite elde edilmiştir ve bu değerden sonra artan elektrolit konsantrasyonun bağlı olarak viskozite sabitlenmiştir. pH 7’de viskozite ölçümlerinde, hiç elektrolit katılmadan (0 Konsantrasyonda) 89.4 cP olarak elde edilen viskozite değeri, STPP konsantrasyonunu artışına bağlı olarak azalmış ve. 1 mg/gr konsantrasyonda 16 cP’lik optimum bir viskozite elde edilmiştir. Bu değerden sonra artan elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite sabitlenmiştir. pH 10’da yapılan yapılan viskozite ölçümlerinde ise, viskozite değeri hiç elektrolit katılmadan 55.1 mV iken, konsantrasyon 1 mg/g ulaştığında 15 mV’ düşmüş ve bu optimum değerden sonra viskozite sabitlenmiştir. pH artışına bağlı olarak viskozite değeri azaldı. pH’nın artması optimum noktaya daha erken ulaşılmasını sağlamıştır. Fosfatlar viskoziteyi çok hızlı bir şekilde düşürürler. Böylece süspansiyondaki psedoplastik akış, Newtonian akışa dönüşür ve çamur akışkanlaşır (Penner and Lagaly 2001). TPP konsantrasyonunun artışına bağlı olarak, akma viskozitesi düşer ve karton ev (card-hause) yapı bozulur. TPP konsantrasyonunun artışıyla birlikte alüminyum gruplarından bir proton çıkarılmasıyla TPP anyonlarının spesifik adsorpsiyonu meydana gelir. Bu proton çıkarma partiküllerin negatif şarjını artırır ve sonuçta süspansiyonun viskozitesinde düşme meydana gelir (Siffert and Kim1992)).

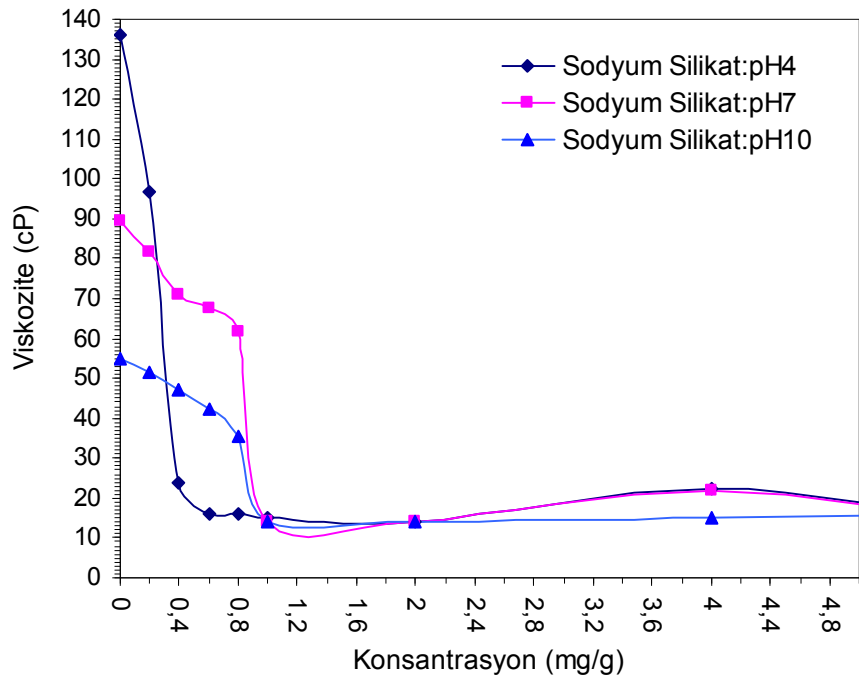
4.3.2 pH 4, 7 ve 10'da Sodyum Silikat Konsantrasyonuna Göre Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi



Şekil 4.8. pH 4, 7 ve 10'da artan Sodyum silikat konsantrasyonuna bağlı olarak kaolinitin zeta potansiyel ölçümleri

Şekil 4.8'de belirtildiği gibi, Sodyum silikat varlığında pH 4'te yapılan zeta potansiyel ölçümlerine göre elektrolit katılmadan (0 konsantrasyon) ölçülen zeta potansiyel değeri -11,5 mV iken, artan sodyum silikat ilavesine bağlı olarak zeta potansiyel artmıştır (negatif yönde). 0,6 mg/g konsantrasyonda -15,1 mV'luk maksimum zeta potansiyel değeri elde edilmiş ve 1 mg/g konsantrasyonda zeta potansiyel değeri -13,7 mV'a düşmüştür. Daha sonra 2 mg/g konsantrasyonda -11,9 mV'luk zeta potansiyel değeri elde edildikten sonra grafik sabitlenmiştir. Sodyum silikat varlığında pH 7'de yapılan zeta potansiyel ölçümlerine göre elektrolit katılmadan (0 konsantrasyon) ölçülen zeta potansiyel değeri -16,1 mV iken, artan sodyum silikat ilavesine bağlı olarak zeta potansiyel artmış (negatif yönde). 0,8 mg/g konsantrasyonda -24,0 mV'luk maksimum zeta potansiyel değeri elde edilmiş ve 1 mg/g konsantrasyonda zeta potansiyel değerinin -23,5 mV'a düştüğü görülmüştür. Daha sonra artan konsantrasyona bağlı olarak grafik hemen hemen sabitlenmiştir. Sodyum silikat varlığında pH 10'da yapılan zeta potansiyel ölçümlerine göre elektrolit katılmadan (0 konsantrasyon) ölçülen zeta potansiyel değeri -26,2 mV iken, artan STPP ilavesine bağlı olarak zeta potansiyel artmıştır (negatif yönde). 0,6 mg/g konsantrasyonda -47,0 mV'luk maksimum zeta

potansiyel değeri elde edilmiş ve 1 mg/g konsantrasyonda zeta potansiyel değeri -44,0 mV'a düştüğü görülmüştür. Daha sonra artan konsantrasyona bağlı olarak 2 mg/gr konsantrasyonda, zeta potansiyel -34.0 mV'a düşmüş ve bu değerden sonra hemen hemen sabitlenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pH arttıkça zeta potansiyelin arttığı görülmektedir. Sodyum silikat miktarının artmasına bağlı olarak SO_3^- iyonları artarken sodyum iyonları da yapıya girecektir. Çapı büyük olan bu iyonlar Stern tabaka kalınlığını artırarak sistemin elektriksel potansiyelini (zeta potansiyelini) yükseltecektir. Buna bağlı olarak kil-su sistemi defloküle olur, tiksotropi ve viskozite azalma eğilimi gösterir (Kaya ve Yaman 1995).



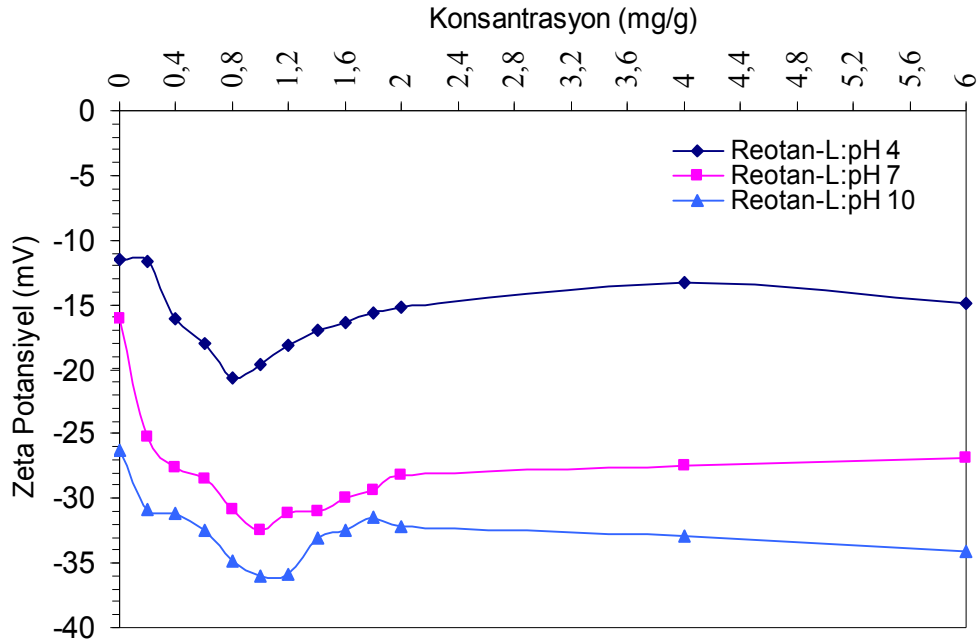
Şekil 4.9. pH 4, 7 ve 10'da artan sodyum silikat konsantrasyonuna bağlı olarak kaolinitin viskozite ölçümleri

Şekilde görüldüğü Sodyum silikat konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite ölçümünde pH 4'te viskozite eğrisinde çok hızlı bir düşüş olmuştur ve 0,6 mg/g konsantrasyonunda 16,1 cP'lik optimum bir viskozite değeri elde edilmiştir. Bu değerden sonra sodyum silikat konsantrasyonu artmasına rağmen viskozite sabitlenmiştir. pH 7'de elektrolit katılmadan 89,4 cP olan viskozite değeri

elektrolit artışına bağlı olarak artmış ve 1 mg/g konsantrasyonunda 14.3 cP'lik optimum bir viskozite değeri elde edilmiştir. pH 10'da ise; elektrolit katılmadan 55.1 cP olan viskozite değeri elektrolit artışına bağlı olarak artmış ve 1 mg/g konsantrasyonunda 14.0 cP'lik optimum bir viskozite değerinden sonra viskozite sabitlenmiştir.

Litaretürde kaolinite elektrolit olarak ilave edilen Sodyum Silikat katkısıyla viskozitenin düştüğü görülmüştür. Deflokülan olarak Na_2SiO_3 ilave edildiğinde killer arasında meydana gelen yüzey-yüzey etkileşimleri akma noktasını düşürdüğünden dolayı viskoziteyi düşürmektedir.(Yıldız vd.1998, Kretser et al.1997).

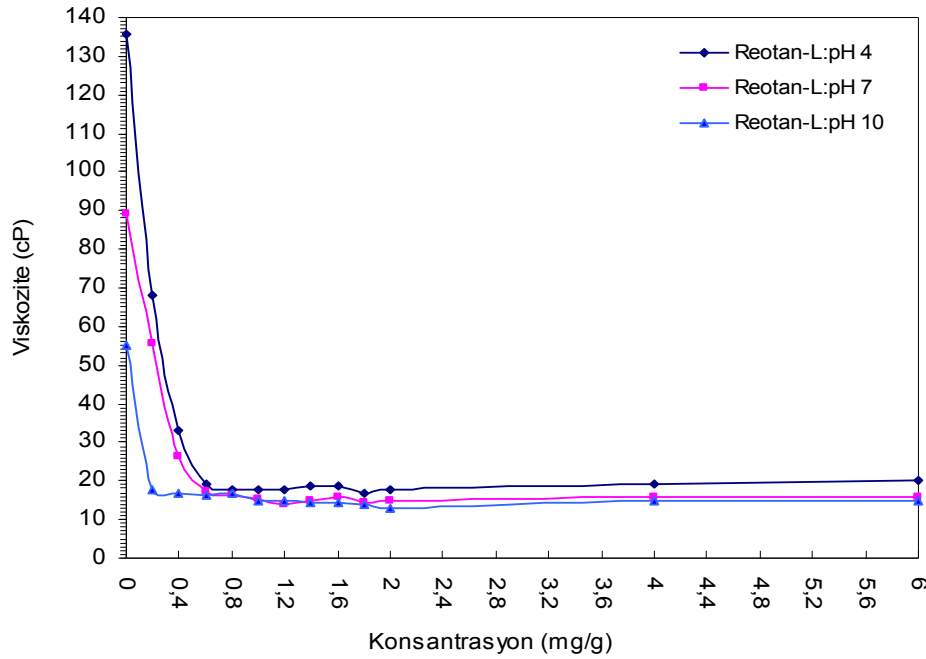
4.3.3 pH 4, 7 ve 10'da Reotan-L Konsantrasyonuna Göre Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi



Şekil 4.10 pH 4, 7 ve 10'da artan Reotan-L konsantrasyonuna bağlı olarak kaolenin zeta potansiyel ölçümleri

Şekil 4.10'da görüldüğü üzere Reotan-L konsantrasyonuna bağlı olarak, elektrolit katılmadan pH 4'te -11.5 mV olan zeta potansiyel değeri, artan elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak 0.8 mg/g konsantrasyonda -20.6mV'luk maksimum değere ulaşmıştır. Daha sonra konsantrasyona bağlı olarak zeta

potansiyel değeri düşmüş, 2 mg/g konsantrasyonda -15.2 mV'luk zeta potansiyel değerinden sonra grafik sabitlenmiştir. pH 7'de hiç elektrolit katılmadan ölçülen zeta potansiyel değeri -16.1 mV iken, konsantrasyonun artışına bağlı olarak 1 mg/g konsantrasyonda -32.5 mV'luk maksimum zeta potansiyel edilmiştir. Konsantrasyon 2 mg/g'a ulaştığında ise zeta potansiyel -28.2'ye azalmış ve bu noktadan sonra grafikte değişim gözlenmemiştir. pH 10'da ise elektrolit katılmadan önce -26.2 olan zeta potansiyel değeri, elektrolit konsantrasyonunun artışına bağlı olarak 1mg/g'da -36 mV'a ulaşmıştır. Bu noktadan sonra konsantrasyonun artışına bağlı olarak zeta potansiyel düşmüş ve 2 mg/g konsantrasyonda -32.2 mV olarak bulunan zeta potansiyel değerinden sonra grafik sabitlenmiştir. pH'nın artışına bağlı olarak zeta potansiyel artmaktadır.

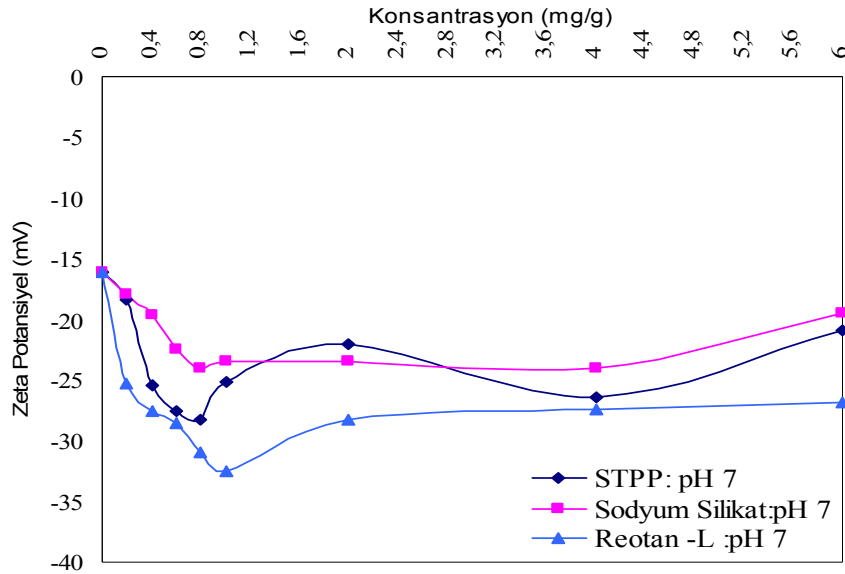


Şekil 4.11 pH 4, 7 ve 10'da artan Reotan -L konsantrasyonuna bağlı olarak kaolenin viskozite ölçümleri

Şekil 4.11'de gösterildiği gibi, Na poliakrilat esaslı Reotan-L konsantrasyonuna göre viskozite ölçümlerinde pH 4'te hiç elektrolitsiz 135.9 cP olan viskozite değeri konsantrasyonun artışına bağlı olarak azalmış ve 0.6 mg/g konsantrasyonda -19.2 mV'luk optimum bir değer elde edilmiştir. Daha sonra konsantrasyonunun artmasına rağmen viskozitede değişim görülmemiştir. pH 7'deki viskozite ölçümlerinde ise, elektrolit katılmadan ölçülen viskozite değeri 89.4 cP iken,

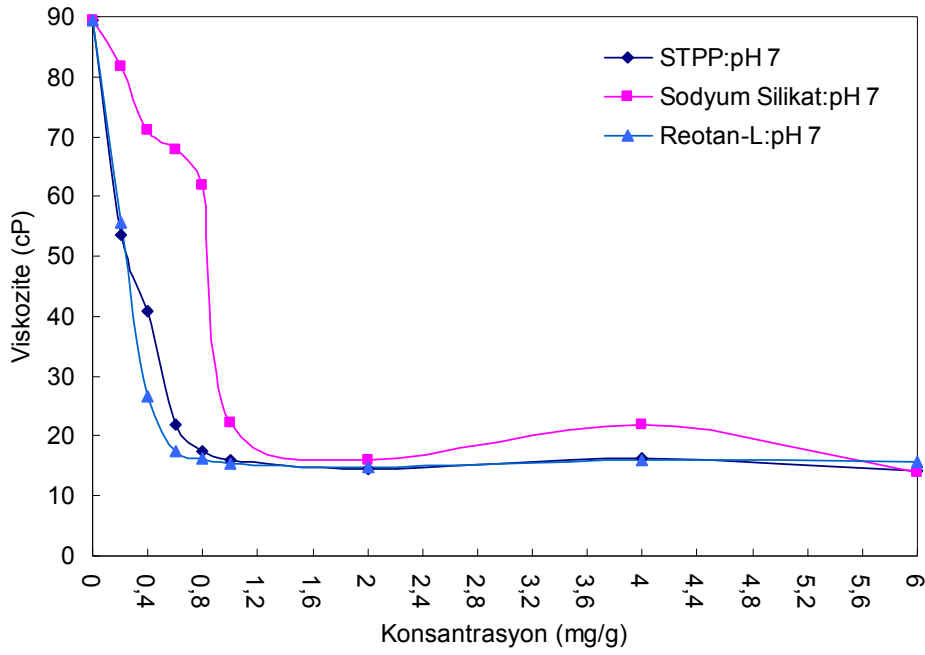
konsantrasyonun artmasıyla birlikte 0.6 mg/g konsantrasyonda 17.5 cP'lik optimum viskozite elde edilmiştir ve bu noktadan sonra konsantrasyonun artmasına bağlı olarak viskozite değişmemiştir. pH 10'da elektrolit katılmadan viskozite 55.1 cP iken, elektrolit konsantrasyonunun artışıyla viskozite hızlı bir şekilde düşmüş ve 0.2 mg/gr konsantrasyonda 17.6 cP'lik optimum viskozite elde edilmiştir. Bu noktadan sonra viskozite değerleri sabitlenmiştir. Killeri disperse etmek için kullanılan anyonik polimerler killeri için etkili flokülant veya deflokülantlar olarak bilinirler. Polimerler OH⁻, NH₂ gibi iyonik olmayan polar gruplar içerdiklerinde veya anyon eğer COO⁻ ise su içerisinde negatif şarj taşırlar. PAM (poliakrilamid) anyonik yapıya sahip bir polimerdir, suda çözünür. Hidrolizi arttığında daha çok anyonik bir yapı gösterir. PAM'ın yapısı ve kalitesi, moleküler ağırlığı ve hidroliz derecesiyle belirlenebilir. Literatür Na- Bentonit üzerine PAM ilave edildiğinde artan PAM ile viskozitenin azaldığı görülmüştür. Proton almış kenarlar ve negatif yüzeyler arasında etkileşimler mevcuttur. PAM kullanıldığında karton ev (card-house) yapının oluşumu önemli değildir. Viskozitenin düşmesi partiküller arası elektrostatik etkileşim düşmesiyle açıklanabilir. Sonuç olarak sistemde mekanik bağlanma ve viskozite düşer. Bu etki PAM artmasıyla artar (Güngör ve Karaoğlu 2000).

4.3.4 Dispersant Türünün Viskozite ve Zeta Potansiyel Etkisi



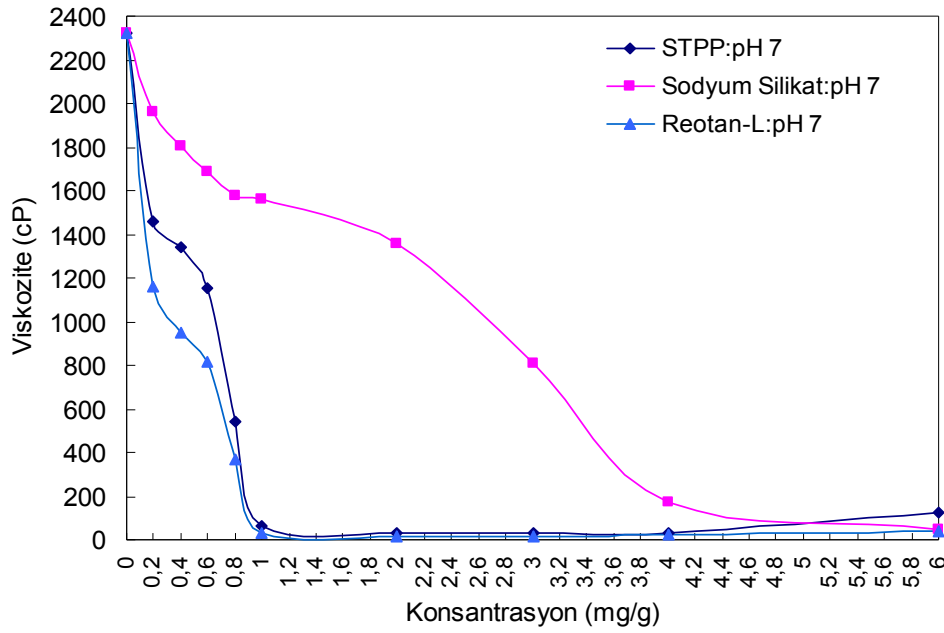
Şekil 4.12 pH 7'de STTP, Sodyum silikat ve Reotan-L varlığında artan konsantrasyona bağlı zeta potansiyel grafikleri

Her üç elektrolit etkisini görmek için pH 7’de zeta potansiyel ölçümleri yapılmış ve pH artışıyla zeta potansiyelin arttığı gözlenmiştir. Her üç elektrolit katılmadan önce (0 konsantrasyonda) pH 7’de zeta potansiyel -16.1 mV’dur. STPP konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak zeta potansiyel artmış (negatif yönde) ve 0.8 mg/g konsantrasyonda -24 mV’luk maksimum değer elde edilmiştir. Bu değerden sonra zeta potansiyelde bariz değişme gözlenmemiştir. Sodyum silikat konsantrasyonunun artışına bağlı olarak zeta potansiyel artmış ve 0.8 mg/g konsantrasyonda -28 mV’luk maksimum zeta potansiyel elde edildi. Bu noktadan sonra viskozite değişmemiştir. Reotan-L artışına bağlı olarak zeta potansiyel artmış ve 1 mg/gr -32.5 cP’luk maksimum zeta potansiyel elde edildi ve bu değerden sonra zeta potansiyel çok fazla değişmemiştir. Her üç elektrolit karşılaştırıldığında zeta potansiyeli düşürmede en etkili olan elektrolit, Reotan-L, daha sonra sırasıyla STPP ve sodyum silikattır. Reotan-L’nin daha etkili olmasının nedeni, sahip olduğu molekül yapısı nedeniyle hem elektrostatik ve hem de sterik stabilizasyonu bir arada sağlamasından kaynaklandığı söylenebilir. Bunun yanında sadece elektrostatik etkileşim açısından bakıldığında dahi diğer iki inorganik elektrolite göre kaolinit üzerinde daha fazla negatif şarj sağlamasından dolayı (Şekil 4.12) süspansiyonu stabilizasyonunu sağlamada daha kuvvetli bir rol oynadığı söylenebilir. Organik zincir molekülleri sayesinde, fazla miktarda Reotan-L ilavesiyle tanelerin bir araya gelmesi engellenir. Bu durum sterik stabilizasyon oluşumunu sağlar (Gergory 1989).



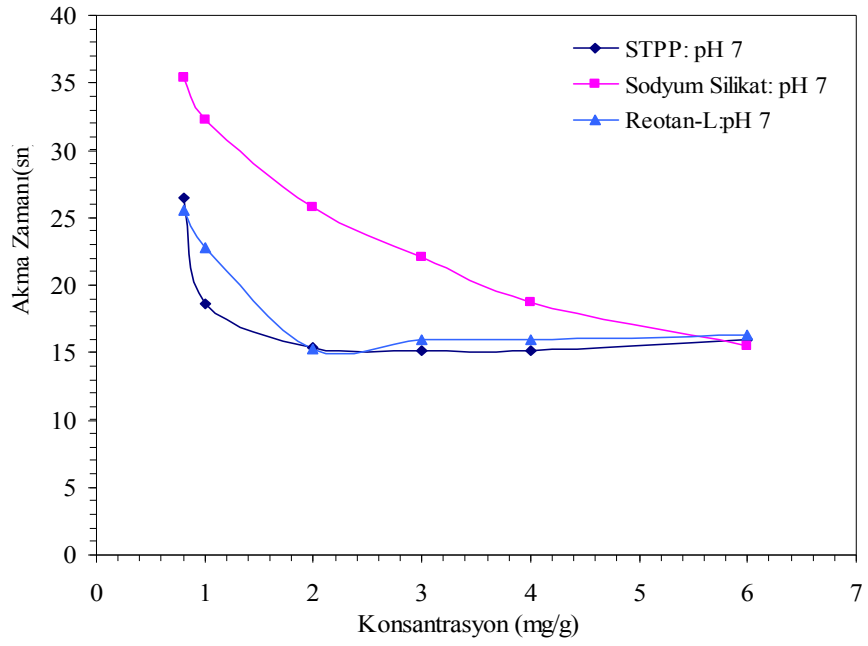
Şekil 4.13 % 20 katı oranında, pH 7’de STTP, Sodyum silikat ve Reotan-L varlığında artan konsantrasyona bağlı viskozite grafikleri

Her üç elektrolit katılmadan önce pH 7’de viskozite 89.4 cP’dir. STTP ve Reotan-L artışına bağlı olarak viskozite hızlı bir şekilde azalmıştır ve 1 mg/g konsantrasyonda optimum değer elde edilmiştir. Sodyum silikat konsantrasyonunun artışına bağlı olarak ise, 2 mg/g konsantrasyonda optimum değer elde edilmiştir. Her üç elektrolit varlığın da optimum değer elde edildikten sonra viskozite değerlerinde çok fazla değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.14 % 40 katı oranında, pH 7’de STTP, Sodyum Silikat ve Reoatan-L varlığında artan konsantrasyona bağlı viskozite grafikleri

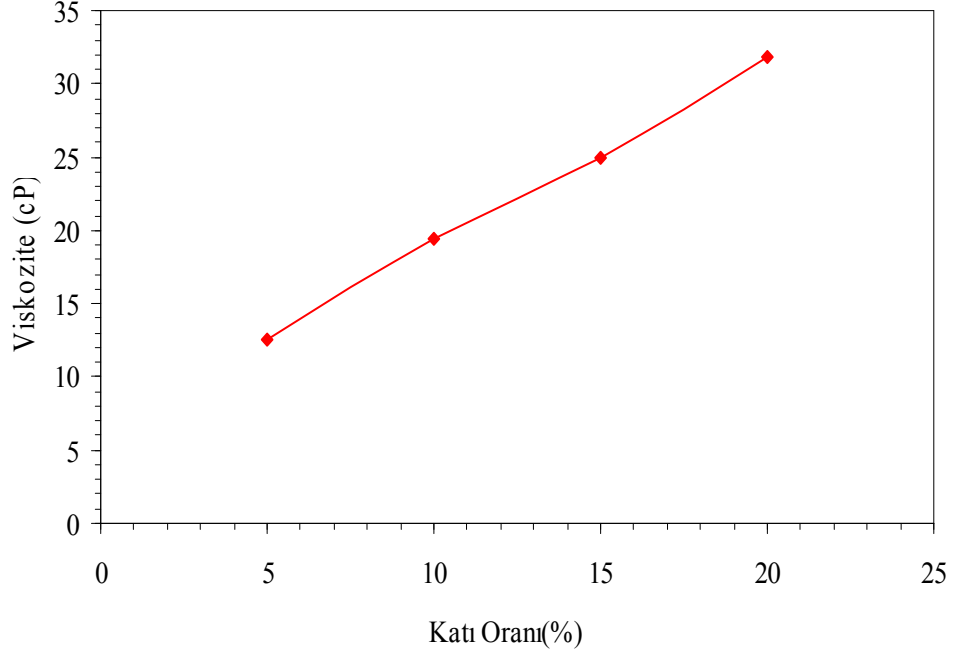
Viskozitede ölçümleri için katı oranı %40’çıkartıldığında hiç elektrolit ilave edilmeden viskozite pH 7’de 2320 cp’dır. STPP ve Reotan-L konsantrasyonun artmasıyla viskozite hızlı bir şekilde azalmış ve 2 mg/gr değerinde optimum değere ulaşmıştır. Sodyum silikat konsantrasyonun artmasıyla ise viskozite daha yavaş azalmıştır ve 4 mg/gr konsantrasyonda optimum değer elde edilmiştir. Her üç elektrolit varlığında da optimum değerlerden sonra viskozite hemen hemen sabitlenmiştir. Viskoziteyi düşürmede en etkin elektrolit Reotan-L’dir. STPP’nin de Reotan-L kadar etkili olduğu gözlenmiştir. Fakat Sodyum silikatın viskoziteyi daha yavaş düşürdüğü belirlenmiştir. Katı oranı arttıkça optimum viskozite değerini elde etmek için süspansiyona daha fazla elektrolit ilave edildiği belirlenmiştir. Yüksek katı içerikli süspansiyonların viskozitesini düşürmek için gerekli olan Na_2SiO_3 miktarı, düşük katı içerikli süspansiyonlardan daha fazladır (Yıldız vd.1998). Çalışmamızda Şekil 4.13 ve 4.14’de görüldüğü gibi %20 ve % 40 katı oranlarında pH 7’de yapılan viskozite ölçümlerinde katı oranını artmasıyla viskoziteyi düşürmek için süspansiyona verilen Na_2SiO_3 miktarı artmıştır.



Şekil 4.15 % 40 katı oranında, pH 7'de STTP, Sodyum Silikat ve Reoatan-L varlığında artan konsantrasyona bağlı olarak lehman kabıyla ölçülen viskozite değişimi

Şekil 4.14'te görülen % 40 katı oranında Brookfield viskozimetresiyle ölçülen viskozite değerlerini karşılaştırma yapmak amacıyla aynı şartlarda Ford-cup ile viskozite tekrar ölçülmüş ve her iki cihazdaki ölçümün birbirini desteklediği görülmüştür (şekil 4.15).

4.3.5 Katı Oranın Viskozite Etkisi

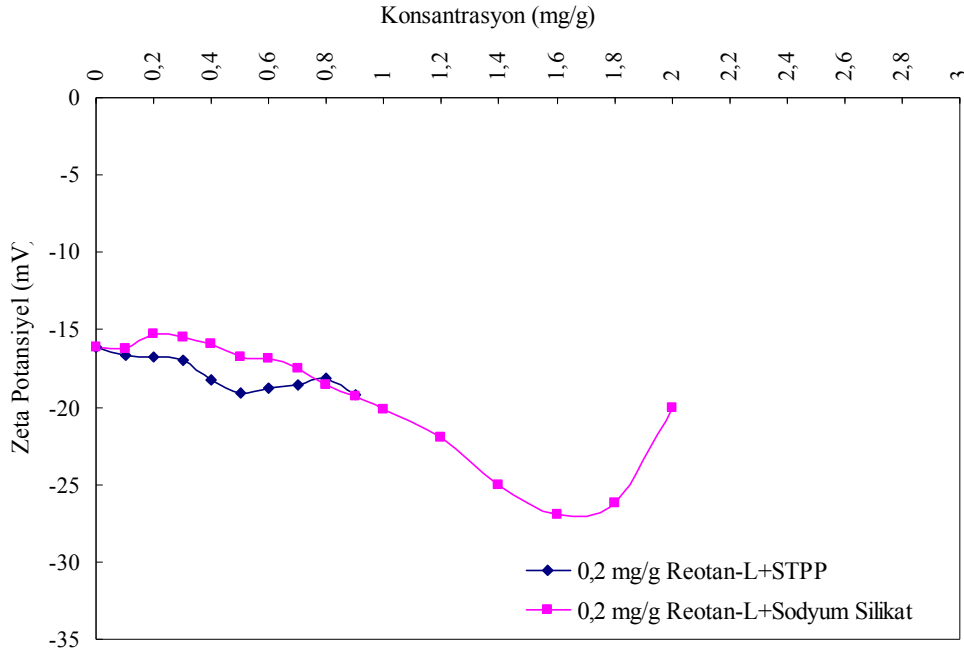


Şekil 4.16 pH 7’de(doğal pH’da) Katı oranına göre viskozite grafiği

% 5 katı oranında 12.5 cP olan viskozite değeri katı oranı artışına paralel olarak artmakta ve % 20 katı oranında 31.8cP olmaktadır. Katı oranının artışına bağlı olarak taneler arasında ağ yapı oluşumu artmakta ve KK etkileşimlerinin oluşma ihtimalinin artması nedeniyle viskozite artmaktadır (Van Olphen 1977).

4.4 İkili Elektrolit Kullanımının Viskoziteye ve Zeta Potansiyele Etkisi

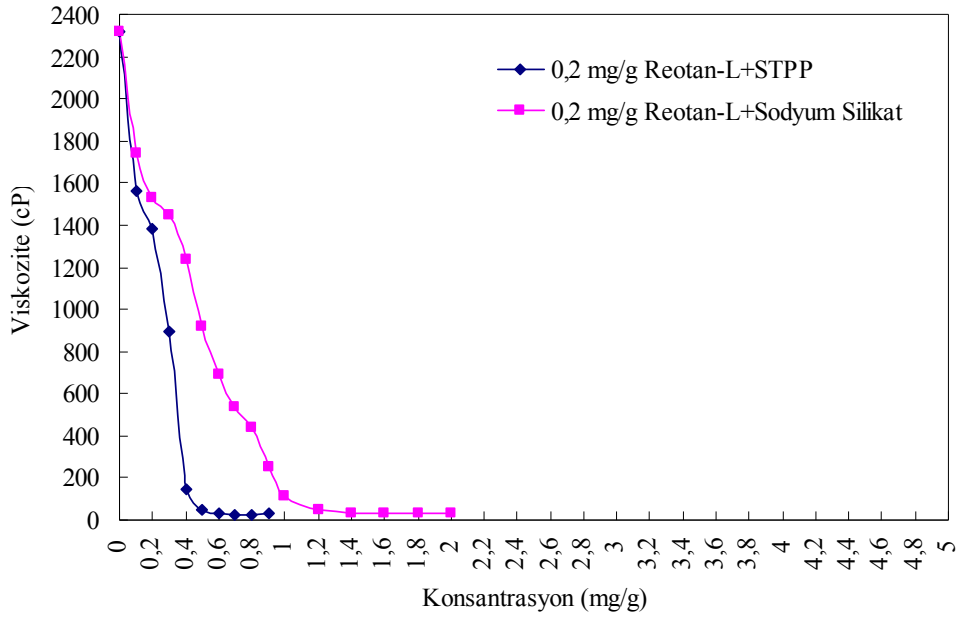
4.4.1 Reotan-L+ STPP ve Reotan-L + Sodyum Silikatın Zeta Potansiyel ve Viskozite Değişimi



Şekil 4.17 %20 katı oranında pH 7’de 0.2 mg/gr sabit Reotan-L + artan Sodyum Silikat konsantrasyonu varlığında zeta potansiyel grafiği

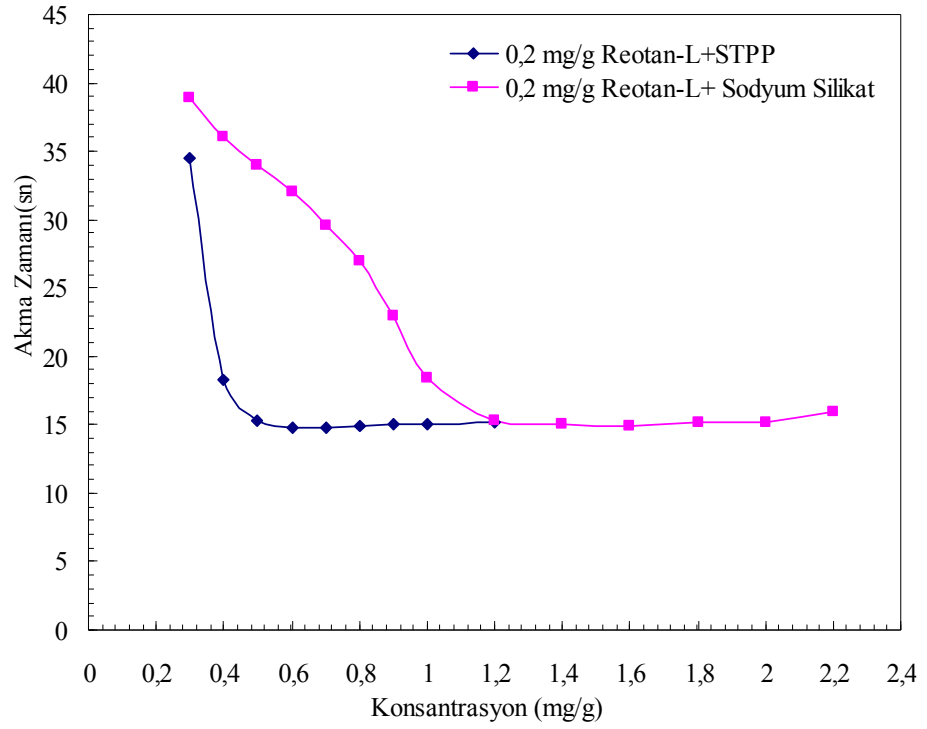
İkili elektrolit kullanılarak yapılan ölçümlerde, Reotan-L konsantrasyonu 0.2 mg/g olarak sabit tutulmuş ve bu miktara 0.1 mg/g artan konsantrasyonlarda STPP veya sodyum silikat ilave edilmiştir. Şekil 4.17’de görüldüğü gibi elektrolit ilave edilmeden önce pH 7’de zeta potansiyel -16.1 mV iken, Reotan-L + STPP ikili dispersantlar kullanıldığında 0.5 mg/gr konsantrasyonda -19.1 mV maksimum zeta potansiyel değeri elde edilmiştir. Bu değerden sonra konsantrasyonun artmasına bağlı olarak zeta potansiyelde biraz düşme gözlenmiştir. Reotan-L + sodyum silikat ikili dispersant kullanıldığında ise konsantrasyonun artmasıyla zeta potansiyel artmış ve 1.6 mg/g konsantrasyonda -26.9 mV’a yükselmiştir. Bu noktadan sonra zeta potansiyelde düşme gözlenmiş ve 2 mg/g konsantrasyonda zeta potansiyel -20 mV’a kadar azalmıştır. Reotan-L + STPP ikili elektrolit kullanılması daha düşük konsantrasyonlarda zeta potansiyeli artırmada Reotan-L

+ Sodyum silikat kullanılmasına göre daha etkilidir. Şekil 7.17 ve 7.18’de verildiği gibi Reotan-L ve STPP kombinasyonu Reotan-L ve sodyum silikat kombinasyonuna göre daha etkili olmuştur. Aynı zamanda ikili elektrolit kombinasyonlarının kullanılması tek olarak kullanılmalarına göre viskoziteyi düşürmede ve zeta potansiyeli artırmada daha etkili olmuştur. Bunun nedeni, polielektrolitler tarafından yaratılan elektrostatik ve sterik enerji bariyerleri olabilir. Çünkü polielektrolitler katı-sıvı ara yüzeyine adsorblanır ve partikülleri iyi disperse halde tutabilen bir itme kuvveti oluştururlar (Marco et al. 2004).



Şekil 4.18. % 40 katı oranında pH 7’de 0.2 mg/gr sabit Reotan-L + artan Sodyum Silikat konsantrasyonu varlığında viskozite grafiği

Reotan-L + STPP ikili elektrolit kullanımıyla yapılan viskozite ölçümlerinde 0,7 mg/gr konsantrasyonda 27.1 cP optimum viskozite değeri elde edilmiş ve bu değerden sonra viskozite değeri değişmemiştir. Reotan-L + Sodyum silikat ilavesinde ise optimum viskozite değeri 1,6 mg/g konsantrasyonda elde edilmiştir. Yani Reotan-L + STPP ikili elektrolit kullanımı viskoziteyi düşürmede Reotan-L + Sodyum silikat kullanılmasına göre daha etkilidir. Bunun nedeni STPP’in Sodyum silikata göre yapısında daha fazla negatif yüke sahip olmasıyla açıklanabilir. Yani STPP ($P_3O_{10}^{-5}$) 5 valanslı negatif yüke sahiptir.



Şekil 4.19. %40 katı oranında pH 7’de 0.2 mg/gr sabit Reotan-L + artan Sodyum Silikat konsantrasyonu varlığında lehma kabıyla ölçülen viskozite grafiği

Şekil 4.19’den da görüldüğü gibi, Reotan-L + STPP ve Reotan-L + sodyum silikat ikili elektrolitlerle yapılan viskozite ölçümü Ford cup’ta da tekrarlanmıştır. Brookfield ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ford-Cup ölçümlerinde kullanılan süspansiyon Brookfield ile aynı şartlarda hazırlanmış ve Lehman kabına dökülen süspansiyonun zamana bağlı olarak akış hızına göre viskozite değerleri elde edilmiştir. Artan elektrolit konsantrasyonu süspansiyon daha hızlı akma göstermektedir ve konsantrasyonun daha da artmasıyla akışkanlık biraz kötüleşmekte ve akma süresi artmaktadır. Düşük elektrolit konsantrasyonlarında viskozitenin azalması, itme kuvvetlerinin daha etkili olması sonucu mevcut ağ yapının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Konsantrasyonun artmasıyla birlikte Debye mesafesi kısalarak elektrostatik itme kuvvetleri etkinliğini yitirip, Van der Walls çekim kuvvetleri daha etkili olmaktadır. Bu sayede tanecikler bir araya gelerek ağ yapısını tekrar kurmaktadır. Böylece viskozitede artış meydana gelmektedir (Mart vd.2003).

5. SONUÇLAR

• pH 7’de yapılan ölçümlere göre organik esaslı dispersant killerin akışkanlığını artırmada(viskozitesini azaltmada) daha etkilidir. Viskoziteyi azaltmada etkinlik sıralaması Reotan-L> STPP>Sodyum Silikat şeklindedir.

• Dispersant konsantrasyonunun artmasıyla her üç elektrolit için zeta potansiyel artmakta ve belli bir konsantrasyondan sonra sabitlenmektedir. Buna benzer şekilde dispersant konsantrasyonunun artmasıyla viskozite azalmakta ve belirli bir konsantrasyonda sabitlenmektedir.

• Süspansiyon pH’sı arttığında zeta potansiyel artmakta ve viskozite düşmektedir. pH 4, 7 ve 10’da her üç dispersant karşılaştırıldığında, Reotan-L ve STPP için pH 10’da en yüksek zeta potansiyel ve buna uygun olarak da minimum viskozite değeri vermektedir. Sodyum silikat için; pH 10’da en yüksek zeta potansiyel değeri verirken en düşük viskozite pH 4’te elde edilmiştir.

• Reotan-L+ STPP ikili dispersant kullanımı, Reotan-L+Sodyum Silikat ikili dispersant kullanımına göre daha etkili olmuştur. Dispersantların ikili kullanılması bu dispersantların tek başına kullanılmasından daha etkili bir dispersiyon sağlamak ve akışkanlığı artırmaktadır. Zeta potansiyel sonuçlarına göre; Reotan-L+STPP kullanımı, Reotan-L+Sodyum silikat kullanıma göre belirli bir konsantrasyona kadar daha etkili olmuştur. Bu konsantrasyondan sonra Reotan-L+Sodyum Silikat daha etkin hale gelmiştir.

• Genel olarak bakıldığında zeta potansiyel ile viskozite değişimi arasındaki “Zeta potansiyel arttıkça viskozite azalır” şeklinde ifade edilen literatür bilgisinin desteklendiği ancak bunun her deney şartı için mutlak manada geçerli olmadığı görülmektedir. Bu durum ise kaolinit süspansiyonlarının stabilizasyonu (ve dolayısıyla akışkanlığı) izahatında elektrostatik etkileşimlerden başka diğer hidrasyon mekanizmalarının (sterik stabilizasyon ve hidrasyon kuvvetleri gibi) da düşünülmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

- Alemdar A., 2001, “Bentonit ve Montmorillonit Dirpersiyonlarının Reolojik Viskoelastik, Kollidal özellikleri Üzerine Organik ve İnorganik Tuzların Etkisi”, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arai Y.,1994, “Chemistry of Powder Production” Chapman Hall, Tokyo, Japon, 265
- Barnes H.A., Hutten J.F., Walters K., 1989, “An Introduction to Rheology”, Rheology Series-3, Elsevier Science, Amsterdam.
- Berkem A.R.,1968” Fizikokimya”, Şirketi Mürettebiye Basımevi, İstanbul, 496.
- Brady P.V, Cygan R. T. and Nagy K. L.,1996, “Molecular Charge Controls on Kaolinite Surface”, Journal of Colloid and Interface Science,183,356 –364
- Brookfield DV-II+ Operating Instructions
- Carty W. M., 1999, “The Colloidal Nature of Kaolinite”, American Ceramic Society Bulletin; Aug.
- Chow R.S., 1991, “The Stability of Kaolinite in Water Dispersions”, Colloids and Surfaces, 61,241-253.
- Çelik M.S., Ersoy B.,2004, “Electrokinetics of Mineral Particles”, Encyclopedia of Nanoscience and Nonotechnology,1991-2005
- Dinger D.R., 2002, “Rheology for Ceramist”,Morris publissing.
- DPT Report: Seramik-Refrakter-Cam Hammaddeleri, 1995, Cilt 1.7. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK raporu, Yay. No. DPT: 2418-ÖİK:477. DPT: The State Planning Organization, Ankara
- Ergün Y.,2000, “Yer ve Duvar Karolarına Çeşitli Deflokülanların Etkileri ve Katı Konsantrasyonunun Artırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erk A., Werner S., 2004, “Rheology and Surface Chemistry Effects During Solid/liquid Separation of Fine Particulate Mineral Suspensions”, Proceedings of Xth International Mineral Processing Symposium, Çeşme,Turkey, 317-327.
- Ersoy B., 2000, “Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerinin Klinoptilolit [Doğal Zeolit] Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvılardaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitü, İstanbul.

- Ersoy B., 2005, "Effect of pH and Polymer Charge Density on Settling Rate and Turbidity of Natural Stone Suspension", *Int J. Mineral Processing*, 75, 207-216.
- Ersoy, B., 2006, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü "Minerallerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi" Ders Notları.
- Ersoy B.,Çelik M.S., 2002, "Electrokinetic Properties of Clinoptilolite with Mono- and Multivalent Electrolytes", *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 305-312.
- Galassi C., Conta A.L., Pozzi P., 2001, "Influence of Ionic Environment and pH on The Electrokinetic Properties of Ball Clays, Clays and Clay Minerals", 49(3), 263-269.
- Gregory j., 1989, "Fundamentals of Flocculation". *Critical Reviews in Environmental Controls*, 19(3),185-230.
- Grim R.E., 1968, "Clay Mineralogy", Graw-Hill Book Company, New York.
- Grim R.E., 1962, "Applied Clay Mineralogy", Graw-Hill Book Company, New York.
- Güngör N., Karaoğlu S., 2001., "Interactions of Polyacrilamide Polymer with Bentonite in Aqueous Systems", *Materials Letters*, 48,168-175.
- Harland C.E., 1994, "Ion Exchange Theory and Practise" The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Hu Y., Liu X., 2003, "Chemical Composition and Surface Property of Kaolins", *Minerals Engineering*, 16,1279-1284.
- Karabudak N.,1993, "Kil-Su Elektrolit Süspansiyonlarına Elektrolit İlavesinin Viskozite ve Tanecik Dizilimine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kaya C., Yaman C., 1995, "Seramik Dökümde Et kalınlığının Zamana Bağlı değişimi", 8. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, Türkiye.
- Kibici Yaşar., 2002, "Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri", Afyon.
- Kingery W.D., 1960, "Introduction to Ceramics" J. Willey and Sons, New York.
- Köster R., Screck W., Rybinski V., Dobias B., 1992, "New Reagent Systems For The Flotation of Kaolinite" *Minerals Engineering*, 5, 445-456.

- Kretser R.D., Scales P.J., Boyer D.V., 1997, "Surface Chemistry-Rheology Inter-Relationships in Clay Suspensions", *Colloids and Surfaces*, 137, 307-318.
- Kuşçu M., 2001, "Endüstriyel Kayaçlar ve Mineraller", Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Isparta.
- Marco P., Labanda J., Llorens J., 2004, "The Effects of Some Polyelectrolyte Chemical Compositions on The Rheological Behaviour of Kaolin Suspensions", *Powder Technology*, 148, 43-47.
- Mart U., 2002, "İnorganik Elektrolitler Varlığında Sepiyolit Reolojik Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Mart U., Çınar M., Ersoy B., Çelik M.S., 2003, "Sepiyolit Reolojik Özellikleri Üzerine İnorganik Elektrolitlerin Etkisi", XI Ulusal Kil Sempozyumu, 3-6 Eylül, İzmir, Türkiye.
- Miranda J.C., Coles C. A., 2003, "Kaolinite Properties, Structure and Influence of Metal Retention on pH", *Applied Clay Science*, 23, 133-139.
- Mpofu P., Mensah J.A., Ralston J., 2003, "Influence of Hydrolyzable Metal Ions on The Interfacial Chemistry, Particle Interactions, and Dewatering Behaviour of Kaolinite Dispersions", *Journal of Colloidal and Interface Science*, 261, 349-359.
- Oxtoby D.W., 1990, "Principles of Modern Chemistry", Saunders College Publishing, Second Edition.
- Papo A., Piani L., Ricceri R., 2001, "Sodium Tripolyphosphate and Polyphosphate as Dispersing Agents for Kaolin Suspensions: Rheological Characterization", *Colloids and Surfaces*, 201, 219-230.
- Pekin B., 1964, "Modern Fizikokimyaya Giriş", Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi.
- Penner D., Lagaly G., 2001, "Influence of Anions on the Rheological Properties of Clay Mineral Dispersions", *Applied Clay Science*, 19, 131-142.
- Polat M., 1999, "A Review of the Theory of Interactions Between Particles Dispersed in Aqueous Media, I. The Electrical Double Layer", *The Journal of Ore Dressing* 2, 7-35
- Reed J.S., 1994 "Principles of Ceramics Processing" J. Willey and Sons, New York.
- Sarıkaya Y., 1993, "Fizikokimya", Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 659

- Siffert B., Kim K.B., 1992, “ Study of Surface Ionization of Kaolinite in Water by Zetameter-Influence on the Rheological Properties of Kaolinite Sspansion”, Applied Clay Science, 6,369-382.
- Smith R.W., Narimatsu Y., 1993, “Electrokinetic Behaviour of Kaolinite in Surfactant Solutions as Mesured by Both The Microelectrophoresis and Streaming Potential Methotds”, Minerals Engineering, 6(7),753-763.
- Uz V., Iık İ., zdağ H., 2006, “Na₂SO₄ İlavelerinin seramik Endstrisinde Kullanılan Laolenin zelliklerine Etkisi”, Kil Bilimi ve Teknolojisi dergisi, 1,17-25.
- Van Olphen H.,1977, “Clay Colloid Chemistry”, J. Willey and Sons, New York.
- Vane M.L., Zang G.M., 1997, “Effect of Aqueous Phase Properties on Clay Particle Zeta Potential and Electro-Osmotic Permeability: Implications for Electro- Kinetic Soil Remediation Processes”, Journal of Hazardous Materials, 55,1-22
- Williamson W.O., 1956, Clay Minerals Bull., 26(3)
- Williams D.J.A., Williams K.P., 1977, “Electrophoresis and Zeta Potantial of Kaolinite”, Journal of Colloidal and Interface Science, 65, 79-87.
- Yong B.N., Warkentin B.P., 1975,”Soil Properties and Behaviours”, Elsevier, New York, 26-32.
- Ykselen Y., 2001, “A Study of Zeta Potantial of Clay Minerals in The Presence of Various Chemical Solution”, The Degree of Master of Science in Civil Engineering, Dokuz Eylül University.
- Zaman A.A., Tsuchiya R., Moudgil B.M., 2002, “Adsoption of a Low Molecular-Weight Poliacrylic Acid on Silica, Alumina and Kaolin”, Journal of Colloidal and Interface Science, 256, 73-78.
- Zaman A.A., Mathur S.,2004, “Influence of Disperisng Agents and Solution Conditions on the Solubility of Crude Kaolin”, Journal of Colloidal and Interface Science, 271, 124-130.
- Zeta Meter System 3.0. 1999., Operating Instructions
- Yıldız N., Erol M., Baran B., Sarıkaya Y., alımlı A., 1998, “Modification of Rheology and Permeability of Turkish Ceramic Clays Using Sodium Silicate”, Applied Clay Science,13, 65–77.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince göstermiş olduğu yardımlarından dolayı danışman hocam Doç. Dr. Bahri Ersoy'a, önerilerini aldığım Prof. Dr. Ömer Faruk Emrulloğlu'na, her zaman yanımda olan eşime, aileme ve çalışmamda emeği geçen herkese teşekkür ederim.

ÖZGEÇMİŞ

Zehra Bedriye Akdemir 1977 yılında Afyon/Bolvadin’de doğmuştur. İlkokul, ortaokul ve lise eğitimini Bolvadin’de tamamlamıştır. Lisans eğitimin Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümünde yapmıştır. 2003 yılında Afyon Kocatepe Üniversite’sinde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır. Halen aynı üniversitede Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.