

ARAŞTIRMA MAKALESİ/RESEARCH ARTICLE

ESKİŞEHİR MİHALIÇCIK KİLLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Tevfik GEDİKBEY¹, Sibel TUNALI^{1,2}

ÖZ

Bu çalışmada, Eskişehir Mihaliçcik ilçesi killerin kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiştir. Kil örneklerinin mineralojik yapısının incelenmesinde X-ray difraksiyon (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri kullanılmıştır. XRD analizi, kilin montmorillonit ve analcim bileşimli olduğunu göstermiştir. Kilin kation değişim kapasitesi ise 80-100 meq./100 g kil olarak bulunmuştur.

Kil örneğinin termal özellikleri dehidratasyon, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile incelenmiştir. Bu yöntemlerle elde edilen verilerin yukarıdaki yöntemler ile bulunan sonuçları desteklediği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kil, İyon değişimi, Termal özellik.

THE DETERMINATION OF PROPERTIES OF ESKİŞEHİR MİHALIÇCIK CLAYS

ABSTRACT

In this study the chemical and mineralogical characteristics of Eskişehir-Mihaliçcik clays were determined. The mineralogical structures of the clay samples were determined by using x-ray diffraction analysis (XRD) and scanning electron microscope (SEM) methods. The XRD results indicated that the clay a composite of montmorillonite and analcime. The cation exchange capacity of clay was found to be 80-100 meq./100 g clay.

Thermal properties of the clay samples were examined by using dehydration, the differential thermal analysis (DTA) and the thermogravimetric analysis (TGA) methods and the obtained results are indicative of the above conclusions.

Key Word: Clay, Ion exchange, Thermal property.

1. GİRİŞ

Killer, günümüzde birçok kullanım alanına sahiptir (Yurdakoç, 1987). Orijinal halde veya farklı işlemlere tabi tutulduktan sonra adsorban, renk giderici, moleküler elek, katalizör, seramik hammaddesi, kağıt, boya ve plastik endüstrileri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ceylan vd., 1993; Murray, 2000).

MTA Enstitüsü'nün Eskişehir ilinde tuğla-kiremit hammaddeleri, killi toprak yatakları ve seramik refrakter sanayiinde kullanılabilecek killer hakkında yaptığı araştırmaların neticesinde bölgede seramik hammaddeleri bakımından zengin ve iyi kalitede kil rezervlerine

rastlanmıştır. Bölgede en önemli killi toprak yataklarını şöyle sıralamak mümkündür;

- 1- Eskişehir (Merkez) killi toprak yatakları,
- 2- Sivrihisar ilçesi Tatarlar Köyü, İlyaspaşa Köyü killi toprak yatakları
- 3- Mihaliçcik ilçesi killik mevki kil yatakları.

Eskişehir bölgesinde killer açık işletme halinde işletilmektedir. Bu killer tuğla ve kiremit hammaddesi olarak kullanılmaya elverişlidir. Mihaliçcik bölgesi killik mevkiinden çıkarılan killer, ev temizliğinde kullanılan sabun, deterjan gibi temizlik maddelerinde de kulla-

¹ Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 26480 Meşelik/ESKİŞEHİR.

² E-posta: sutunali@ogu.edu.tr

Geliş: 30 Haziran 2003; Kabul: 11 Eylül 2003.

nılmaktadır. Mihaliççik bölgesinde killik mevkiinde ilk genel inceleme 1934 yılında Hulusi Emin ve Bedri Hüsnü tarafından yapılmıştır. Bu çalışmayı takiben 1938 yılında Dr. Ziegler tarafından bölgede inceleme yapılmıştır. Daha sonraki incelemeler 1946 yılında B. Alpay, 1964 yılında Dr. G. Brennich, 1967 yılında Augusto Zalocco tarafından yapılmıştır (Bilgin, 1972).

Koyunağılı köyü killik mevkiindeki kil ocaklarında 10 milyon tona yakın muhtemel kil rezervi mevcuttur. Gri-mavi renkli, karbonat içeren, benzidinle renk vermeyen bu killer suda dağılarak orta plastiklikte bir çamur oluşturmaktadır. 1300°C'de sarı-bej renkte pişmekte ve çok fazla küçülerek sinterleşmektedir (Sincan, 1978).

Bu çalışmada, Eskişehir-Mihaliççik-Koyunağılı Köyü killik mevki kil yataklarından alınan kil örneklerinin mineralojik ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, Mihaliççik killilerinin kimyasal, termal ve mineralojik analizleri gerçekleştirilmiş, kil örneklerinin katyon değişim kapasitesi (KDK) belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan kil minerali Eskişehir Mihaliççik ilçesi Koyunağılı köyü Killik mevki kil yataklarının üç farklı yerinden alınmıştır. Bu kil örnekleri 1, 2 ve 3 no'lu kil olarak belirtilmiştir. Mineral kırılıp öğütülerek, boyutu -0,149 mm tane boyutuna düşürülmüştür. Yapılan bütün çalışmalarda, hazırlanan bu stok kil minerali kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan reaktifler ve diğer kimyasal maddeler Merck ticari ürünleridir.

2.2. Metod

2.2.1. Kimyasal Analiz

-0,149 mm tane boyutundaki mineralden alınan analitik tartımlar NaOH eritisi ile çözünürleştirilerek sulu çözeltide klasik yöntemlerle SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi ile de CaO, MgO, K₂O, Na₂O tayinleri yapılmıştır (Gündüz, 1993).

2.2.2. Mineralojik Analiz

Kil mineralinin mineralojik yapısının aydınlatılmasında Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'nde bulunan D/MAX 2200H Rigaku marka XRD cihazı kullanılmıştır. Kil mineralinin elektron mikrografları Osmangazi Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarı'ndaki JEOL SEM 5600 LV marka SEM (taramalı elektron mikroskobu) cihazı ile alınmıştır.

2.2.3. Termal Analiz

Kil mineralinin termal bozunma çalışmaları, klasik yöntem ve termal analiz yöntemleri olan DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.1. Klasik Yöntem

Kil numunelerinin termal bozunmaları için 100 ve 200°C'deki çalışmalar etüvde, 300°C'den itibaren 100°C'lik artışlarla 1000°C'ye kadar olan çalışmalar ise fırında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin her birinden alınan kantitatif üç tartım, sabit tartıma getirilmiş olan üç porselen krozede, belirtilen sıcaklıklarda 3'er saat süreyle termal bozunmaya tabi tutulmuştur. Elde edilen numuneler bir desikatörde 30 dk. süreyle soğutulup tartılmış ve iki tartım arasındaki fark ağırlık azalması olarak tespit edilmiştir.

2.2.3.2. TGA ve DTA Çalışmaları

-0,149 mm tane boyutuna öğütülmüş olan kil örneklerinin TGA ve DTA eğrileri Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'nde bulunan Linseis marka cihazlarda alınmıştır. TGA ve DTA çalışmaları sıcaklık artış hızı 10°C/dk. olacak şekilde, Al₂O₃ referans maddesine karşı, hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

2.2.4. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Kil mineralinin katyon değişim kapasitesi (KDK); değişebilen asitlik (H⁺) ve değişebilen katyonların (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ ve K⁺) toplamından bulunmuştur.

2.2.4.1. Değişebilen Asitlik (H⁺) Miktarının Belirlenmesi

1 gram kil örneği kantitatif olarak tartılmış, üzerine 20 mL 1 N Ba(CH₃COO)₂ çözeltisi ilave edilmiş ve magnetik karıştırıcıda 30 dakika sabit hızda karıştırılmıştır. Karışım Whatmann 42 süzgeç kağıdından süzülmuş ve süzüntü bir erlende toplanmıştır. Kil örneğine 10 mL 1 N Ba(CH₃COO)₂ ilave edilerek karıştırılmış ve süzülmuştür. Elde edilen süzüntü ilk süzüntüye eklenmiş, fenolftalein indikatörü yanında ayarlı 0,1 N NaOH çözeltisiyle titre edilmiştir. Aşağıdaki formülden yararlanılarak değişebilen H⁺ miktarı mek.g/100 gram kil olarak hesaplanmıştır.

$$H^+ (\text{mek.g}/100 \text{ g kil}) = \frac{N \cdot V}{m} \times 100$$

N : Titrasyonda kullanılan NaOH normalitesi (N)

V : Titrasyonda harcanan NaOH miktarı (mL)

m : Kil miktarı (g)

2.2.4.2. Değişebilen Katyonların (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+) Miktarının Belirlenmesi

1 gram kil örneği kantitatif olarak tartılmış, üzerine 20 mL 1 N CH_3COONH_4 çözeltisi ilave edilmiş ve magnetik karıştırıcıda 24 saat sabit hızda karıştırılmıştır. Karışım Whatmann 42 süzgeç kağıdından süzülümüş ve süzüntü bir beherde toplanmıştır. Kil örneğine 10 mL 1 N CH_3COONH_4 ilave edilerek karıştırılmış ve süzülümüşür. Elde edilen süzüntü ilk süzüntüye eklenmiştir. Süzüntü saf suyla 100 mL'ye tamamlanmıştır. Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ ve Na^+ tayinleri Hitachi 180-70 Model Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Aşağıdaki formül yardımıyla süzüntüdeki iyon miktarları hesaplanmıştır.

$$\text{mek.g katyon/100 g kil} = \frac{C \times T_d}{m \times M_A} \times 100$$

C : Süzüntüdeki katyon konsantrasyonu (mg/L)

Td : Katyonun tesir değeri

m : Kil miktarı (g)

MA: Katyonun atom ağırlığı (g/mol)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kil mineralinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Kil örneklerinin XRD desenleri Şekil 1, 2 ve 3'de görülmektedir.

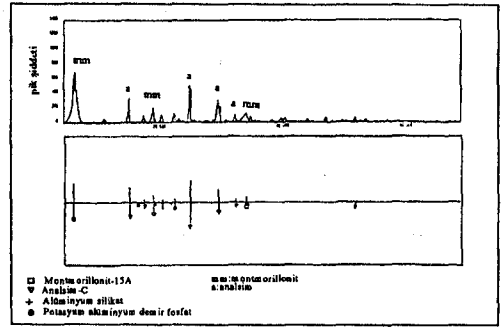
Kil örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 4, 5 ve 6'da verilmiştir.

Kil örneklerinin dehidratasyon, TGA ve DTA eğrileri sırasıyla Şekil 7, 8, 9 ve 10'da görülmektedir.

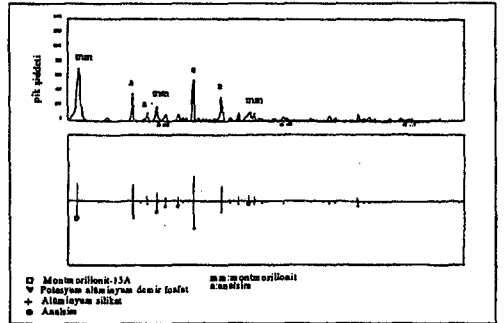
Kil örneklerinin katyon değişim kapasitesi değişebilen asitlik (H^+) ve değişebilen katyonların (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+) toplamı olarak belirlenmiştir. Bu değerler Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 1. Kil Örneğinin Kimyasal Analiz Sonuçları (%).

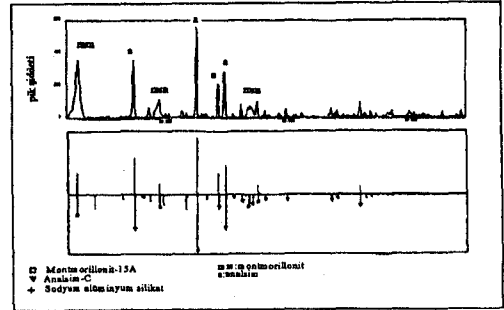
Örnek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl	H ₂ O
Kil 1	52,22	6,98	2,21	1,71	15,50	0,03	0,82	7,71	0,06	0,002	12,77
Kil 2	52,88	7,48	2,41	1,41	14,17	0,03	0,90	8,19	0,09	0,001	12,43
Kil 3	49,86	9,24	4,51	2,52	12,37	0,03	1,93	6,39	0,008	0,001	13,06



Şekil 1. 1 No'lu Kil Örneğinin X-Işını Kırınım Deseni.

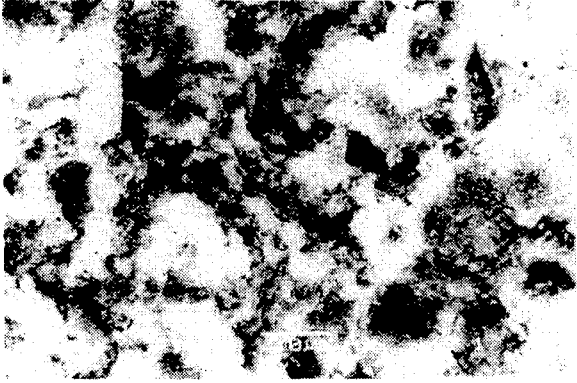


Şekil 2. 2 No'lu Kil Örneğinin X-Işını Kırınım Deseni.

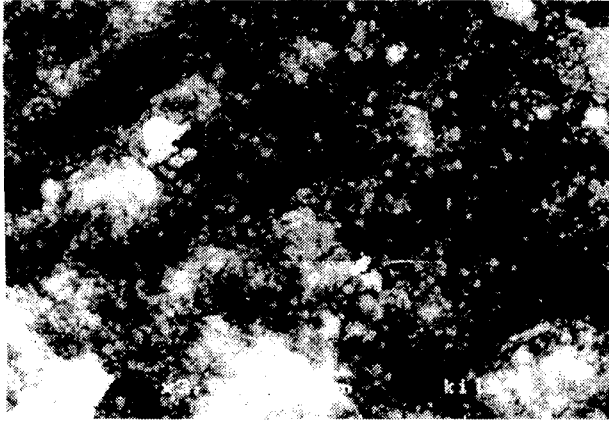


Şekil 3. 3 No'lu Kil Örneğinin X-Işını Kırınım Deseni.

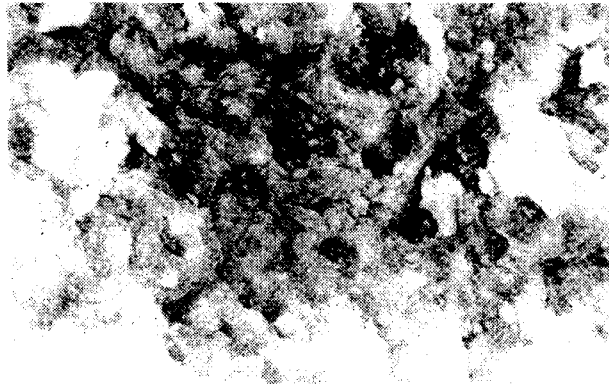
Çalışmalarda kullanılan kil örnekleri suda dağılma özelliği göstermekte olup, 1 ve 2 no'lu kil gri-yeşil, 3 no'lu kil ise yeşil renklidir. Yapılan kimyasal analizler ile bulunan sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi Mihaliçcik kili büyük miktarda SiO₂ içermektedir. 1 ve 2 no'lu kil için bulunan SiO₂ miktarları birbirine yakın iken (sırasıyla % 52,22 ve % 52,88), bu değer 3 no'lu kil için biraz daha düşüktür (% 49,86). Kil yapısında bulunan diğer bileşenlerin miktarları karşılaştırıldığında da 1 ve 2 no'lu kil için birbi-



Şekil 4. 1 No'lu Kil Örneğinin SEM Görüntüsü



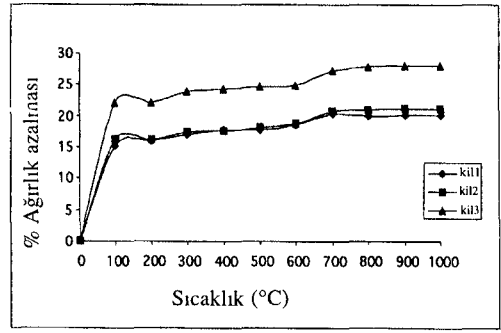
Şekil 5. 2 No'lu Kil Örneğinin SEM Görüntüsü



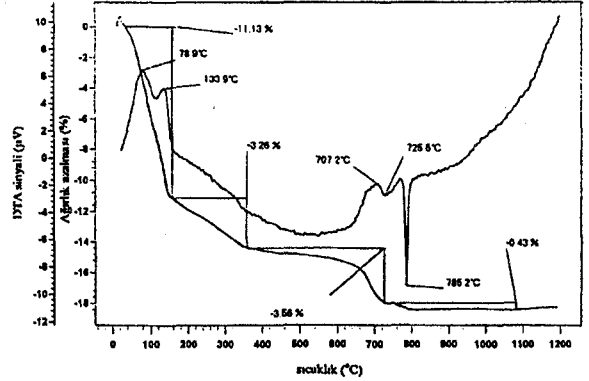
Şekil 6. 3 No'lu Kil Örneğinin SEM Görüntüsü.

rine daha yakın sonuçlar elde edilirken, 3 no'lu kilin diğer bileşenleri daha farklı miktarlarda içerdiği bulunmuştur. Bu sonuçlardan görüleceği üzere, aynı yatağın farklı yerlerinden alınan kil örnekleri bileşim bakımından farklılık göstermektedir.

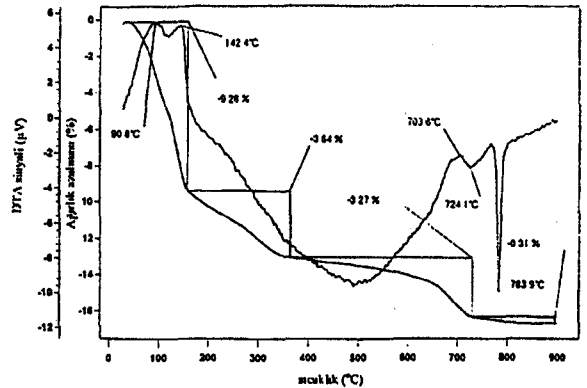
Kil örneklerinin mineralojik yapısının incelenmesinde XRD ve SEM yöntemleri kullanılmıştır. XRD analizi sonucunda mineralin montmorillonit ve analsim içerdiği, ana bileşenin montmorillonit olduğu bulunmuştur (Şekil 1, 2 ve 3).



Şekil 7. Kil Örneklerinin Dehidratasyon Eğrileri.



Şekil 8. 1 No'lu Kil Örneğinin TGA ve DTA Eğrileri.



Şekil 9. 2 No'lu Kil Örneğinin TGA ve DTA Eğrileri.

Kil örneklerinin yüzey yapısının incelenmesi amacıyla yapılan SEM incelemesi sonucu elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 4, 5 ve 6'da verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde, kil yüzeyinde homojen bir dağılım olmadığı görülmektedir. Ayrıca kil yapısında farklı büyüklüklere sahip gelişigüzel dağılmış gözenekler bulunmaktadır. Yüzey görüntülerindeki koyu gri bölgeler bu gözenekleri göstermektedir.

Çalışmamızda kullanılan kil örneklerinin yüzey görüntüleri ile literatürde montmorillonitler için verilen görüntüler benzerlik göstermektedir (Grim, 1968). Yapılan XRD analizi ile yapıda montmorillonit bulunduğu tespit edilmiş ve yüzey görüntülerinin montmorillonite

Tablo 2. Kil Örneklerinin Katyon Değişim Kapasitesi (mek.g/100 g kil).

Değişebilen iyon (mek.g/100 g kil)	Kil 1	Kil 2	Kil 3
H ⁺	1,62	1,84	1,53
Ca ⁺²	5,37	1,48	1,11
Mg ⁺	12,03	12,37	6,28
Na ⁺	57,03	69,4	90,27
K ⁺	4,31	2,65	2,99
Toplam KDK	80,36	87,79	102,18

uygun olması ile de bu sonuç desteklenmiştir. Ayrıca XRD kırınım desenlerinden her üç numunenin kristalleşme derecesinin iyi olduğu görülmektedir.

Kil mineralinin termal özellikleri klasik yöntem, TGA ve DTA yöntemleri ile incelenmiştir. Şekil 7'de klasik yöntemle elde edilen dehidratasyon eğrileri görülmektedir. Her üç kil için de 100-150°C'ye kadar büyük miktarda su kaybı söz konusudur. Bu su kaybı kildeki tabakalar arasındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 500-800°C arasındaki su kaybının nedeni ise yapı suyunun uzaklaşmasıdır. Yapı suyu uzaklaşması 500°C civarında başlayıp, yaklaşık 800°C'de sona ermektedir.

1, 2 ve 3 no'lu kilin TGA eğrilerinde yaklaşık 150°C'ye kadar büyük miktarda suyun kil yapısından hızlı bir şekilde uzaklaştığı görülmektedir. Yaklaşık 150-350°C arasında, yapıda kalan tabakalar arası suyun uzaklaşmasından kaynaklanan sürekli bir ağırlık azalması söz konusudur. Her üç kil için de yapı suyunun uzaklaşmasından kaynaklanan ağırlık azalması iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada yaklaşık 650°C'de yapı suyunun büyük bir kısmı uzaklaşırken, kalan yapı suyunun ikinci aşamada yaklaşık 800°C'de uzaklaştığı gözlenmektedir.

1 ve 2 no'lu kil örneklerinin DTA eğrileri incelendiğinde, yaklaşık 150°C'de tabakalar arası suyun uzaklaşmasına ait endotermik pik görülmektedir. 3 no'lu kilin DTA eğrisinde ise bu pik daha düşük sıcaklıkta ortaya çıkmakta ve pik alanının daha küçük olduğu gözlenmektedir. Kil örneklerinin DTA eğrilerinde, 700-800°C civarında ikinci bir endotermik reaksiyon görülmektedir. Yapı suyunun uzaklaşmasından kaynaklanan bu endotermik reaksiyona ait ikili pikten biri TGA eğrileri ile uyumlu olarak yaklaşık 700-750°C arasında yayvan, ikinci endotermik pik ise yaklaşık 780-790°C'de daha keskin olarak gözlenmektedir.

Çalışmalarda kullandığımız mineralin XRD analizi sonucunda yapısında montmorillonit içerdiği bulunmuştur. Daha önce yapılan bir çalışmada montmorillonitlerin dehidratasyon ve DTA eğrilerinde 100-200°C arasında büyük miktarda su kaybı ve bu sıcaklık aralığında DTA eğrilerinde bir endotermik pik gözlenmiştir. (Grim and Bradley, 1940). Çalışmamızda kullandığımız Mihaliççik kilinin termal özelliklerinin literatürdeki bu sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Kil örneklerinin KDK'si, değişebilen asitlik ve değişebilen katyonların toplamı olarak belirlenmiştir. Tablo 2'de görüldüğü gibi, çalışmada kullanılan kil örneklerinin KDK değerleri sırasıyla 80,36; 87,79 ve 102,18 mek.g/100 g olarak bulunmuştur. Literatürde montmorillonitler için KDK'nin 80-150 mek.g/100 g olduğu belirtilmiştir (Grim, 1968). Çalışmalarımızda bulmuş olduğumuz değerler bu değerler ile uyum içerisindedir. Görüleceği üzere, Mihaliççik kilinin KDK'si oldukça yüksektir. Yüksek KDK'si ve gözenekli bir yapıya sahip olması nedeniyle, bu kilin değişik katyonları adsorplama kapasitesinin yüksek olabileceği düşünülmektedir (Tunalı, 2003).

KAYNAKÇA

- Bilgin, H. (1972). *Eskişehir ili kil imkanlarının genel ekonomik prospeksiyon raporu*, MTA Enst. Yay., Rapor No: 4708.
- Brennich, G. (1964). *Çukürören'deki Valkerde Zuhuru (Bir kil minerali) Mihaliççik Kazası Eskişehir Vilayeti*, MTA Enst. Yay.
- Ceylan, H. Yıldız, A. ve Sarıkaya, Y. (1993). Investigation of the Adsorption of Fatty Acids on Two Different Clays Using IR, DTA and TGA Techniques. *Doğa-Turkish Journal of Chemistry*. 17, 267-272.
- Emin, H. ve Hüsnü, B. (1934). *Kil madeni hakkında rapor*, MTA Enst. Yay., Rapor No: 575.
- Grim, R.E. ve Bradley, W.F. (1940). Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. *J. Am. Ceram. Soc* 23, 242-248.
- Grim, R.E. (1968). *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, 2nd Edition, 596 p.
- Gündüz, T. (1993). *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*, Ankara, 310 s.
- Murray, H.H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*. 17, 5-6, 207-221.

Sincan, M. (1978). *Eskişehir-Mihalıççık Kaolen etüd raporu*, MTA Enst. Yay. Rapor No: 6129.

Tunalı, S. (2003). *Mihalıççık Yöresi Killerinin Özelliklerinin Belirlenmesi ve Su Arıtımında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 104 s.



Tefrik Gedikbey, 1949 yılında Kütahya-Şaphane'de doğdu. 1971 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya-Fizik Bölümü'nden mezun oldu. 1974 yılında KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nde asistan olarak göreve başladı.

1979 yılında aynı üniversitede Anorganik Kimya bilim dalında Fen Doktoru ünvanını aldı. 1982 yılında Anadolu Üniversitesi Müh.-Mim. Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Y. Doçent olarak göreve başladı. 1987 yılında Anorganik Kimyasal Teknolojiler bilim dalında Doçent ve 1993 yılında Niğde Üniversitesi Fen-Ed. Fakültesi Kimya Bölümü'nde Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda Profesör olarak göreve başladı. 1996 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Analitik Kimya Ana Bilim Dalında Profesör olarak atandı ve halen bu görevi devam etmektedir. Evli ve üç çocuk babasıdır.



Sibel Tunalı, 1976 yılında Eskişehir'de doğdu. 1997 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 1997 yılında aynı üniversitede Analitik Kimya bilim dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı.

1999 yılında Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans'ını, 2003 yılında aynı enstitüde doktorasını tamamladı. Halen Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.